HAL
open science

Epitaxie de nouvelles hétérostructures pour la filière GaAs : puits/boîtes quantiques GaInAs sur surfaces structurées et alliages GaAsBi

Hajer Makhloufi

To cite this version:

Hajer Makhloufi. Epitaxie de nouvelles hétérostructures pour la filière GaAs : puits/boîtes quantiques GaInAs sur surfaces structurées et alliages GaAsBi. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2013. Français. NNT : . tel-00932237

HAL Id: tel-00932237

https://theses.hal.science/tel-00932237

Submitted on 16 Jan 2014

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

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

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

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

Spécialité : *Micro-ondes, Electromagnétisme et Optoélectronique*

Présentée et soutenue par

Hajer Makhloufi

Le 06 décembre 2013

Epitaxie de nouvelles hétérostructures pour la filière GaAs : puits/boîtes quantiques GaInAs sur surfaces structurées et alliages GaAsBi

Directeurs de thèse

Mme. Chantal Fontaine, directrice de recherche, LAAS-CNRS
Mr. Olivier Gauthier-Lafaye, chargé de recherche (HDR), LAAS-CNRS

Jury

Mr. Adnen Mlayah, Président
Mme. Isabelle Berbézier, Rapporteure
Mr. Jean-Pierre Landesman, Rapporteur
Mme. Paola Atkinson, Examinatrice
Mme. Hélène Carrere, Examinatrice

“If we had no winter, the spring would not be so pleasant: if we did not sometimes taste of adversity, prosperity would not be so welcome.”

“S’il n’y avait pas d’hiver, le printemps ne serait pas si agréable: Si nous ne goûtions pas à l’adversité, la réussite ne serait pas tant appréciée. “

Anne Bradstreet

Remerciements

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

Je tiens à remercier très sincèrement Madame Isabelle Berbezier, directrice de recherche au CNRS, de l'Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence de Marseille et Monsieur Jean-Pierre Landesman, Professeur à l'Université de Rennes, de l'Institut de Physique de Rennes, d'avoir accepté, en tant que rapporteurs de cette thèse, de juger mon travail.

Je suis aussi honorée de la présence dans le jury de Mesdames Hélène Carrere, Maître de Conférences, de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse et Paola Atkinson, chargée de recherche au CNRS, de l'Institut des NanoSciences de Paris. Tous mes remerciements vont également à Monsieur Adnen Mlayah, Professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse, du Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales de Toulouse, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma thèse.

Un grand merci à ma directrice de thèse Madame Chantal Fontaine, directrice de recherche CNRS, pour sa confiance, sa patience et pour m'avoir soutenue tout au long des trois années qu'a duré cette thèse. C'est l'occasion de lui adresser ma gratitude et ma reconnaissance pour sa disponibilité et pour son aide. Je suis également reconnaissante à mon co-directeur, Monsieur Olivier Gauthier-Lafaye, chargé de recherche au CNRS, pour ses remarques et suggestions pertinentes. Je leur sais gré de leurs encouragements et les discussions riches en idées que nous avons partagées.

Je remercie également Alexandre Larrue, chercheur contractuel de l'équipe Photonique d'avoir donné de son temps pour la réalisation de mes matrices de lignes nanométriques par lithographie électronique, pour son enthousiasme scientifique communicatif, ainsi que pour son soutien et son positivisme lorsque les péripéties survenaient. De même, je voudrais dire merci aussi à Monsieur Stéphane Calvez pour l'analyse de mes échantillons par micro-photoluminescence.

Je n'oublie pas tous les membres du service TEAM, qui assurent le fonctionnement de la salle blanche. Je remercie Alexandre Arnoult et Guy Lacoste pour leur soutien compétent et aussi parce qu'ils ont permis la réalisation de ces travaux en assurant la maintenance et le développement des bâtis d'épitaxie que j'ai utilisés. Je souhaite exprimer ma profonde gratitude spécialement à Madame Emmanuelle Daran et Monsieur Jean-Baptiste Doucet qui m'ont beaucoup aidé pour développer mon procédé de Nanoimpression. Ils m'ont fait bénéficier de leur savoir-faire, de leurs précieux conseils et de leur constante gentillesse.

Je tiens à remercier aussi Madame Françoise Lozes-Dupuy, Monsieur Guilhem Almuneau pour leur convivialité et leurs encouragements.

Je remercie Madame Claude Laffore, qui a été secrétaire de l'équipe photonique pendant la majeure partie de ma thèse, pour sa disponibilité et sa gentillesse.

Je remercie Madame Hélène Carrere et Monsieur Simone Mazzucato pour les nombreuses interactions que nous avons eues, pour la caractérisation des propriétés optiques des échantillons GaAsBi qu'ils ont menée, ainsi que pour l'étude de leurs propriétés de spi, même si ces résultats ne sont pas décrits dans ce manuscrit.

Les mesures SIMS ont été réalisées successivment par Monsieur Claude Armand et Madame Teresa Hungria, du Service Analyseur Ionique l'INSA de Toulouse. Je les remercie pour leur implication dans ces caractérisations.

Les observations par Microscopie Electronique en Transmission d'un échantillon GaAsBi ont été effectuées par Madame Anne Ponchet et Messieurs Julien Nicolai et Cristophe Gatel du CEMES-CNRS à Toulouse. Je les remercie pour m'avoir ainsi fourni des informations fines sur les propriétés structurales de ces alliages.

Je tiens à remercier Poonyasiri Boonpeng, un post-doctorant venant de l'Université Chulalongkorn de Bangkok pour sa contribution préliminaire pour la réalisation des couches de GaAsBi et leur caractérisation par photoluminescence.

Je souhaite remercier encore une fois, Madame Hélène Carrere pour m'avoir permis d'effectuer mon service de moniteur au sein des modules d'enseignement de l'INSAT.

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

J'adresse tous mes vœux de réussite à tous les collègues avec qui j'ai partagé de bons moments et avec lesquels j'ai eu des échanges très enrichissants ; je veux parler de : Youness Laaroussi, Fares Chouchane, Brice Adelin, Romain Laberdesque, Gael Lafleur, Ksenia Sharshavina, Giovanni Magno, Youssef ElBasri, Youssouf Guerfi, Abdelilah ElKhadiry, Pattamon Teerapanich, Bertrand Courivaud, Benjamin Reig, Sami Abada, Mohamed Siala, Mohamed Amine Hannachi, Aymen Kammoun, Tonio Idda, Serge Karboyan et Salah Khaldoun.

Pour conclure, je remercie énormément mes parents et mes sœurs pour leur confiance, leur amour et leur indéfectible soutien tout au long de mes études.

Et enfin, je ne saurai terminer sans remercier mon fiancé pour ses encouragements et la patience dont il a su faire preuve..

Table des Matière

Table des Matière ..... **VII**

Introduction Générale **1**

Chapitre 1 : Structuration de surface par nanoimpression **7**

1.1 Introduction 7

1.2 Lithographie par nanoimpression assistée par UV (UV-NIL) 8

1.2.1 Nanoimpression : Généralités 8

1.2.2 Nanoimpression assistée par UV 11

1.2.3 Nanoimpression douce assistée par UV 13

1.2.4 Difficultés de la nanoimpression 14

1.3 Développement du Soft UV-NIL au LAAS 18

1.3.1 Equipement d'impression du LAAS 19

1.3.2 Fabrication des moules 22

1.3.2.1. Moules rigides 22

1.3.2.2. Moules souples 25

1.3.3 Impression et transfert des motifs 34

1.3.3.1. Résines UV-NIL 34

1.3.3.2. Impression 37

1.3.3.3. Transfert 39

1.4 Conclusion 42

Références Bibliographiques **44**

Chapitre 2 : Préparation de surface et reprise d'épitaxie sur surface de GaAs nanostructurée **48**

2.1 Introduction 48

2.2 Préparation de surface 49

2.2.1 Préparation « ex-situ » 49

2.2.1.1. Traitement UV-Ozone 49

2.2.1.2. Traitement par plasma O_2:SF_6 50

2.2.2 Préparation « in-situ » 51

2.2.2.1. Désorption thermique de l'oxyde 51

2.2.2.2. Désoxydation sous un flux d'hydrogène atomique 53

2.2.2.3. Désoxydation sous flux de gallium 54

2.2.3 Résultats expérimentaux 55

2.2.3.1. Désoxydation sous un flux d'hydrogène atomique 56

2.2.3.2. Désoxydation sous un flux de gallium 58

2.3 Reprise d'épitaxie sur surfaces de GaAs nanostructurées 64

2.3.1 Etat de l'art de l'épitaxie sur surfaces de GaAs nanostructurées 64

2.3.2 Contexte de l'étude 75

2.3.3 Echantillons étudiés 75

2.3.4 Croissance de puits quantiques de GaInAs sur surfaces nanostructurées 77

2.3.4.1. Elaboration des puits 77

2.3.4.2. Etude de la morphologie des puits 77

2.3.4.3. Propriétés optiques des puits 79

2.3.5 Localisation des boîtes quantiques sur surfaces nanostructurées 83
2.4 Conclusion 89

Références Bibliographiques 90

Chapitre 3 : Elaboration et étude des propriétés physiques des alliages GaAsBi sur GaAs 95

3.1 Introduction 95
3.2 Contexte et intérêt des alliages semiconducteurs GaAsBi 96
3.3 Etat de l'art des alliages GaAsBi 97
3.3.1 Etude de l'incorporation du Bi dans la matrice GaAs 97
3.3.1.1. Histoire du GaAsBi 97
3.3.1.2. Difficultés de l'épitaxie du GaAsBi 99
3.3.1.3. Propriétés physiques et optiques de GaAsBi 100
3.3.2 Effet surfactant du Bi sur l'épitaxie des alliages III-V 104
3.4 Propriétés des couches épaisses de GaAsBi et effet du recuit rapide 105
3.4.1 Conditions de croissance 105
3.4.2 Propriétés structurales 109
3.4.2.1. Morphologie de la surface 109
3.4.2.2. Evaluation de la composition en bismuth et de la cristallinité du GaAsBi 110
3.4.3 Propriétés optiques 112
3.4.4 Effet du recuit rapide (RTA) sur les propriétés optiques des couches de GaAsBi 114
3.4.4.1. Contexte de l'étude 114
3.4.4.2. Caractérisation optique du GaAsBi après RTA 115
3.5 Etude des propriétés des puits quantiques de GaAsBi 118
3.5.1 Croissance des puits quantiques GaAsBi 119
3.5.2 Propriétés structurales 120
3.5.3 Propriétés optiques 124
3.5.4 Stabilité thermique des puits 125
3.6 Conclusions 129

Références Bibliographiques 130

Conclusion Générale 136

Annexes 139

Annexe 1 : Liste des acronymes 139

Annexe 2 : Epitaxie par jet moléculaire (MBE) 140

Introduction Générale

Introduction Générale

Appuyée par les besoins croissants du marché, l'évolution de l'optoélectronique au cours des dernières décennies a été exceptionnelle. Ce domaine de recherche se base sur les matériaux semiconducteurs, dont beaucoup présentent une bande interdite directe, ce qui leur confère un rendement d'émission de lumière important par pompage optique ou électrique. En particulier, la filière GaAs a atteint un haut degré de maturité depuis les années 1980 où les lasers à base de GaAs sont devenus des éléments essentiels pour les télécommunications optiques, les lecteurs CD pour le stockage de données et bien d'autres systèmes optoélectroniques.

Une des forces des semiconducteurs composés et de leurs alliages est de permettre une ingénierie très flexible de leur structure de bande et de couvrir une large bande spectrale intéressant de nombreuses applications optoélectroniques, spintroniques et photovoltaiques. De plus, il est possible de les réaliser sous forme de puits et de boîtes quantiques, qui constituent des émetteurs efficaces pour les diodes laser. Les recherches actuelles sur ces matériaux visent d'une part au développement de nouveaux alliages qui couvrent une gamme spectrale non accessible à ces matériaux ou à une filière particulière, ou apportent des propriétés électroniques singulières. On peut citer par exemple les recherches actuelles sur les alliages (Ga,In)N qui couvriraient une gamme spectrale extra-large [1][2], stratégiques par exemple pour le Photovoltaique, ou les alliages GaAsBi qui offrent la possibilité d'étendre la gamme spectrale de la filière GaAs vers l'infra-rouge, et présentent des propriétés électroniques originales. Les recherches actuelles visent d'autre part au développement de nouvelles nanostructures III-V qui améliorent ou apportent de nouvelles propriétés exploitables pour les nano-composants. On peut par exemple citer les nombreux travaux menés sur les nano-fils [3][4], ou sur la localisation spatiale des boîtes quantiques qui répondrait aux exigences technologiques et ouvrirait de nouvelles applications [5].

Dans ce cadre, mes travaux de thèse s'inscrivent dans le contexte du développement de nouvelles hétérostructures quantiques pour la filière GaAs interéssant les diodes laser avancées. Ces hétérostructures sont des puits quantiques de GaInAs/GaAs et des boîtes quantiques d'InAs épitaxiés sur surfaces nanostructurées de GaAs et des puits quantiques de GaAsBi épitaxiés sur GaAs. Deux grands volets seront donc étudiés :

La première partie de ce mémoire concerne la reprise d'épitaxie par jet moléculaire de puits quantiques de GaInAs-GaAs et la croissance dirigée des boîtes quantiques d'InAs sur des surfaces

nanostructurées de GaAs. La reprise d'épitaxie seule est déjà une étape-clé de la réalisation de nombreux (nano) composants III-V et le LAAS compte l'exploiter pour le développement de nouvelles structures-laser, en vue de favoriser le couplage entre composants, réaliser des miroirs à réseaux diffractants, homogénéiser l'injection électrique dans les VCSELs, ... La reprise d'épitaxie sur surfaces nanostructurées vise quant à elle la localisation de boîtes quantiques, en vue par exemple de leur exploitation dans des nano-émetteurs à photons uniques, à photons intriqués, ou pour des diodes-laser à gain couplé, application dont le LAAS vise la démonstration. La nanostructuration et les propriétés des objets quantiques doivent répondre au cahier des charges imposé lors de la conception des (nano-) composants visés. Ils devront permettre de localiser des boîtes uniques dans des réseaux de nano-trous espacés pour les deux premières applications citées, et de localiser les boîtes le long de nano-tranchées périodiques à pas nanométriques (200-300nm) pour la dernière qui nous intéresse. Les travaux de P. Gallo (2006) [6][7] et d' Olivier Desplats (2008) [8][9] ont conduit aux premières démonstrations de structurations de surfaces GaAs par nano-impression et à la reprise d'épitaxie de nanostructures sur des surfaces structurées de GaAs au LAAS. Le premier volet de ma thèse est la continuité de l'étude d'Olivier Desplats. Deux chapitres regroupent les travaux que j'ai menés sur ce sujet :

- Dans le premier chapitre, nous présenterons le procédé de lithographie par nano-impression douce assistée par ultra-violets (Soft UV-NIL) que nous avons développé afin de réaliser des réseaux de nano-tranchées de largeurs nanométriques (100nm) et de pas submicroniques sur GaAs (200-300nm). Nous décrirons d'abord le premier procédé de la nano-impression qui a été inventé [10] appelé « hot embossing » et l'évolution de cette approche jusqu'à la nano-impression par ultra-violets. Nous préciserons ensuite les problèmes généraux rencontrés en nano-impression et les solutions qui y ont été apportées. Dans une seconde partie, nous détaillerons la méthode de lithographie par nano-impression douce développée au LAAS, en nous intéressant à la fabrication des moules rigides et souples, à l'impression UV et au transfert des motifs dans les substrats de GaAs. Nous montrerons que cette méthode permet de structurer leur surface avec les motifs visés.
- Le deuxième chapitre est consacré tout d'abord à l'étude des préparations de surface inévitables avant la reprise d'épitaxie. Pour cela, après avoir fait un état de l'art des préparations de surface, nous détaillerons les techniques de désoxydation que nous avons utilisées, en particulier la méthode que nous avons contribué à mettre au point au LAAS, basée sur la désoxydation des surfaces sous flux de gallium. L'efficacité des traitements sera validée par microscopie à force atomique (AFM) et par spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS). Les résultats obtenus sont en agrément avec la littérature. La seconde partie de ce

chapitre sera centrée sur la reprise d'épitaxie sur surfaces de GaAs nanostructurées. L'étude bibliographique sera présentée et le choix des deux directions cristallographiques préférentielles à la diffusion des atomes, [110] et [1-10], pour l'alignement des motifs sera justifié par l'influence de l'anisotropie de la diffusion surfacique des espèces sur leur incorporation dans les sites sélectionnés. Par la suite, nous présenterons les résultats que nous avons obtenus sur la croissance de puits quantiques de GaInAs/GaAs sur des surfaces de GaAs nanostructurées qui valident l'efficacité des préparations de surfaces appliquées. Enfin, nous décrirons les résultats auxquels nous avons abouti sur les conditions d'alignement des boîtes quantiques InAs-GaAs dans et sur des motifs à nano-tranchées, sur l'effet de la géométrie des motifs et l'influence de la contrainte, apportée par l'insertion d'un puits contraint avant la réalisation des boîtes.

Le second volet de mon travail de thèse traite des conditions de croissance d'alliages GaAsBi (x_{Bi}<7%) sous forme de couches minces et de puits quantiques auxquels nous nous sommes intéressés dans le cadre du COST européen dans lequel notre groupe est intégré et qui affiche comme un de ses thèmes les alliages III-V à Bi dilué [11]. Un effort de recherche a été consenti au niveau international ces dernières années pour mieux comprendre et exploiter ce type d'alliages, dont l'étude a été lancée au début des années 2000. L'intérêt pour ces alliages se justifie par leurs propriétés électroniques singulières : l'ajout de Bi aux arseniures permet en effet de modifier leur bande de valence et ainsi d'abaisser leur énergie de bande interdite [12][13]. De plus, compte-tenu du décalage des bandes valence/spin-orbite, on s'attend à observer une modification des propriétés de spin des porteurs [14] ; cette propriété devrait diminuer les recombinaisons parasites des porteurs par effet Auger, ce qui serait favorable pour les diodes laser. Enfin, ces alliages pourraient jouer le rôle de matériaux « à gap intermédiaire » pour les applications en photovoltaïque. Dans ce cadre, il s'agit pour nous d'une part d'obtenir des alliages GaAsBi/GaAs de bonne qualité et d'autre part de préciser leurs propriétés optiques, en vue de mieux cerner leur potentialité comme zones de gain de diodes laser émettant dans l'infra-rouge. Cette étude a été effectuée en étroite collaboration avec le Laboratoire de Physique et Chimie de Nano-Objets (LPCNO) de Toulouse qui a étudié les propriétés optiques de ces alliages par spectroscopie de photoluminescence résolue en temps (TRPL) (Hélène Carrere et al). Par ailleurs, certains de nos échantillons ont également été caractérisés par spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS) (Teresa Hungria, service ionique de L'INSAT) et par microscopie électronique en transmission au Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurale de Toulouse (Anne Ponchet et al). Des interactions avec l'Université d'Istanbul (A. Erol et al) sur ce sujet ont aussi été établies. La démonstration de l'incorporation du bismuth dans GaAs en concentration notable par épitaxie par jet

moléculaire, qui a véritablement lancé le sujet, a été publiée par le groupe de T. Tiedje à l'Université de Colombie Britannique de Vancouver (Canada), en 2002 [15] et les résultats obtenus ont ouvert la voie à des études expérimentales et théoriques de plus en plus nombreuses aux Etats-Unis [16], au Japon [17], en Algérie [18] [19], en Tunisie [20][21]. et plus récemment dans certains pays européens : Grande-Bretagne [22] , Irlande [23], Lithuanie [24], et Allemagne [25]. A notre connaissance, notre équipe est la seule en France qui élabore ces nouveaux alliages.

- Le troisième chapitre de ce manuscrit sera donc consacré à l'épitaxie et aux propriétés de ces alliages GaAsBi/GaAs. Après un état de l'art sur ces alliages, nous détaillerons tout d'abord les conditions optimales annoncées dans la littérature et leur recherche, puis en deuxième lieu, nous discuterons la croissance des couches épaisses de GaAsBi menée au LAAS. Par la suite, nous nous focaliserons sur l'élaboration des puits quantiques en GaAsBi/GaAs que nous avons effectuée, et nous décrirons leurs propriétés structurales et optiques. Nous discuterons également la stabilité thermique de ces puits après un recuit thermique rapide (RTA) à partir de l'évolution de leurs propriétés structurales et optiques.

[1] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. A. Iii, E. E. Haller, H. Lu, et W. J. Schaff, « Small band gap bowing in $In_{1-x}Ga_xN$ alloys », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, n° 25, p. 4741‑4743, juin 2002.

[2] V. Y. Davydov, A. a. Klochikhin, R. p. Seisyan, V. v. Emtsev, S. v. Ivanov, F. Bechstedt, J. Furthmüller, H. Harima, A. v. Mudryi, J. Aderhold, O. Semchinova, et J. Graul, « Absorption and Emission of Hexagonal InN. Evidence of Narrow Fundamental Band Gap », *Phys. Status Solidi B*, vol. 229, n° 3, p. r1–r3, 2002.

[3] P. Caroff, K. A. Dick, J. Johansson, M. E. Messing, K. Deppert, et L. Samuelson, « Controlled polytypic and twin-plane superlattices in iii–v nanowires », *Nat. Nanotechnol.*, vol. 4, n° 1, p. 50‑55, janv. 2009.

[4] V. G. Dubrovskii, N. V. Sibirev, J. C. Harmand, et F. Glas, « Growth kinetics and crystal structure of semiconductor nanowires », *Phys. Rev. B*, vol. 78, n° 23, p. 235301, déc. 2008.

[5] M. K. Yakes, L. Yang, A. S. Bracker, T. M. Sweeney, P. G. Brereton, M. Kim, C. S. Kim, P. M. Vora, D. Park, S. G. Carter, et D. Gammon, « Leveraging Crystal Anisotropy for Deterministic Growth of InAs Quantum Dots with Narrow Optical Linewidths », *Nano Lett.*, vol. 13, n° 10, p. 4870‑4875, oct. 2013.

[6] P. Gallo, « Nanostructure III-V pour l'électronique de spin »,phd, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2006.

[7] B. Viallet, P. Gallo, et E. Daran, « Nanoimprint process using epoxy-siloxane low-viscosity prepolymer », *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 23, n° 1, p. 72‑75, déc. 2004.

[8] P. Gallo, B. Viallet, E. Daran, et C. Fontaine, « Efficient aminosilane adhesion promoter for soft nanoimprint on GaAs », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, n° 18, p. 183111‑183111‑2, 2005.

[9] O. Desplats, « Préparation de surfaces structurées et reprise d'épitaxie par jets moléculaires - Réalisation de micro et nano structures sur GaAs », phd, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2008.

[10] S. Y. Chou, P. R. Krauss, et P. J. Renstrom, « Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, n° 21, p. 3114, 1995.

[11] « COST MP0805- Novel gain materials and devices based on III-V-N compounds ». [En ligne]. Disponible sur: http://csee.essex.ac.uk/Research/COST_MP805/.

[12] S. Francoeur, M.-J. Seong, A. Mascarenhas, S. Tixier, M. Adamcyk, et T. Tiedje, « Band gap of GaAs1-xBix, 0<x<3.6% », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, n° 22, p. 3874‑3876.

[13] X. Lu, D. A. Beaton, R. B. Lewis, T. Tiedje, et Y. Zhang, « Composition dependence of photoluminescence of GaAs1–xBix alloys », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, n° 4, p. 041903, juill. 2009.

[14] Y. Zhang, A. Mascarenhas, et L.-W. Wang, « Similar and dissimilar aspects of III-V semiconductors containing Bi versus N », *Phys. Rev. B*, vol. 71, n° 15, p. 155201, avr. 2005.

[15] S. Tixier, M. Adamcyk, E. C. Young, J. H. Schmid, et T. Tiedje, « Surfactant enhanced growth of GaNAs and InGaNAs using bismuth », *J. Cryst. Growth*, vol. 251, n° 1‑4, p. 449‑454, avr. 2003.

[16] K. Alberi, J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, O. D. Dubon, S. P. Watkins, C. X. Wang, X. Liu, Y.-J. Cho, et J. Furdyna, « Valence-band anticrossing in mismatched III-V semiconductor alloys », *Phys. Rev. B*, vol. 75, n° 4, p. 045203, janv. 2007.

[17] J. Yoshida, T. Kita, O. Wada, et K. Oe, « Temperature dependence of GaAs1-xBix band gap studied by photoreflectance spectroscopy », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 42, n° 2A, p. 371‑374.

[18] H. Achour, S. Louhibi, B. Amrani, A. Tebboune, et N. Sekkal, « Structural and electronic properties of GaAsBi », *Superlattices Microstruct.*, vol. 44, n° 2, p. 223‑229, août 2008.

[19] A. Abdiche, H. Abid, R. Riane, et A. Bouaza, « Structural and electronic properties of zinc blend GaAs1−xBix solid solutions », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 405, n° 9, p. 2311‑2316, mai 2010.

[20] H. Fitouri, I. Moussa, A. Rebey, A. Fouzri, et B. El Jani, « AP-MOVPE of thin $GaAs_{1-x}Bi_x$ alloys », *J. Cryst. Growth*, vol. 295, n° 2, p. 114‑118, oct. 2006.

[21] I. Moussa, H. Fitouri, Z. Chine, A. Rebey, et B. E. Jani, « Effect of thermal annealing on structural and optical properties of the $GaAs_{0.963}Bi_{0.037}$ alloy », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 23, n° 12, p. 125034, déc. 2008.

[22] A. R. Mohmad, F. Bastiman, C. J. Hunter, J. S. Ng, S. J. Sweeney, et J. P. R. David, « The effect of Bi composition to the optical quality of $GaAs_{1-x}Bi_x$ », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, n° 4, p. 042107‑042107‑3, 2011.

[23] M. Usman, C. A. Broderick, A. Lindsay, et E. P. O'Reilly, « Tight-binding analysis of the electronic structure of dilute bismide alloys of GaP and GaAs », *Phys. Rev. B84*, p. 245202, 2011.

[24] B. Čechavičius, R. Adomavičius, A. Koroliov, et A. Krotkus, « Thermal annealing effect on photoexcited carrier dynamics in $GaBi_xAs_{1-x}$ », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 26, n° 8, p. 085033, août 2011.

[25] S. Imhof, A. Thränhardt, A. Chernikov, M. Koch, N. S. Köster, K. Kolata, S. Chatterjee, S. W. Koch, X. Lu, S. R. Johnson, D. A. Beaton, T. Tiedje, et O. Rubel, « Clustering effects in Ga(AsBi) », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, n° 13, p. 131115, avr. 2010.

Structuration de surface par nanoimpression

Chapitre 1 : Structuration de surface par nanoimpression

1.1. Introduction
1.2. Lithographie par nanoimpression assistée par UV (UV-NIL)
1.3. Développement du Soft UV-NIL au LAAS
1.4. Conclusion

1.1 Introduction

La nanostructuration de surface est une étape technologique clé pour le développement de dispositifs optoélectroniques avancés. Des démonstrations ont été faites à l'aide de différentes techniques de lithographie de haute résolution telles que le microscope à force atomique (AFM), le microscope à effet tunnel (STM), les faisceaux d'ions focalisés (FIB) ou la lithographie électronique (EBL). Toutefois, l'inconvénient majeur de ces techniques réside dans leur principe d'écriture séquentielle des motifs. En effet, le nombre de motifs réalisables est limité sous peine d'une durée de fabrication prohibitive. Il existe des techniques, basées sur un traitement massivement parallèle, qui permettent la réalisation simultanée d'un grand nombre de motifs. On peut citer essentiellement, la lithographie optique par projection et ses extensions (la lithographie extrême UV (EUV)) ainsi que la lithographie par immersion. Toutefois, bien que ces dernières techniques permettent de résoudre la limitation du pouvoir de résolution de la photolithographie, elles sont extrêmement coûteuses avec des systèmes optiques complexes et aussi très peu accessibles pour des besoins en dehors de la microélectronique et en recherche et développement (R&D). Par conséquent, il apparait nécessaire de développer et d'introduire de nouvelles techniques de lithographie qui, à la fois, aient une forte résolution et soient rapides et peu coûteuses, comme la lithographie par nanoimpression (NIL) et ses variantes qui ont séduit la communauté scientifique.

L'objectif de ce chapitre est centré sur la réalisation de réseaux de nano-lignes (NL) de pas submicronique (200-300nm) sur GaAs, par lithographie par nanoimpression douce assistée par

rayonnements ultra-violets (soft UV-NIL) que nous avons mise au point. Pour ce faire, nous allons présenter, en première partie, le principe et le contexte de la nanoimpression. Nous décrirons le premier procédé « hot embossing » qui a été développé et l'évolution de cette approche jusqu'à la nanoimpression par ultra-violets que nous avons utilisée. Nous rappellerons quels sont les points importants. Nous préciserons les problèmes généraux rencontrés en nano-impression et les solutions qui y ont été apportées. Dans une seconde partie, nous détaillerons la méthode de lithographie par nanoimpression douce développée au LAAS, en nous intéressant à la fabrication des moules rigides et souples, à l'impression UV et au transfert des motifs dans le substrat de GaAs. Notons que, durant cette étude, nous avons utilisé la lithographie électronique (EBL) pour fabriquer les moules mère de silicium et silicium-sur-isolant SOI (Silicon On Insulator).

1.2 Lithographie par nanoimpression assistée par UV (UV-NIL)

1.2.1 Nanoimpression : Généralités

Le premier procédé de nanoimpression a été proposé par Chou et Krauss [1]. Ce procédé nommé « hot embossing » a rapidement suscité un intérêt croissant grâce à sa très grande résolution et son pouvoir de production en masse à faible coût [2]. L'idée de base de cette technique est simplement de reproduire par pressage les motifs en relief d'un moule, définis généralement par EBL, dans une couche fine de résine déposée sur un substrat. Une fois la couche de polymère structurée, les motifs sont transférés dans le substrat par gravure RIE (Reactive Ion Etching) (figure 1.1). La résolution en nanoimpression n'est plus donc limitée par les phénomènes de diffraction, comme en photolithographie par rayonnements UV, mais par la résolution des motifs présents sur le moule. Cette technique parait très attractive puisque les coûts des équipements sont en général réduits et les procédés sont rapides. La nanoimpression a été introduite en 2003 dans la feuille de route des futures technologies de la microélectronique, définie par l'association ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) [3]. Elle a été considérée comme un candidat possible pour l'étape lithographique utilisée pour le nœud technologique 32 nm visé pour 2013. Ensuite, elle apparaît dans le Roadmap de 2011 pour le nœud à 16 nm en 2018 [4]. Plusieurs variantes de la nanoimpression ont été proposées [5]. Nous discuterons de deux d'entre elles qui ont été utilisées dans cette thèse. Tout d'abord, nous présenterons la première version de la nanoimpression thermique (T-NIL), « hot embossing », proposée par S.Y. Chou, puis nous détaillerons la nanoimpression assistée par UV (UV-NIL). Notons que la nanoimpression thermique se compose de deux types de procédés : le « hot embossing » (utilisant des résines thermoplastiques) que nous détaillerons et l'impression avec des résines thermoréticulables (résines fluides).

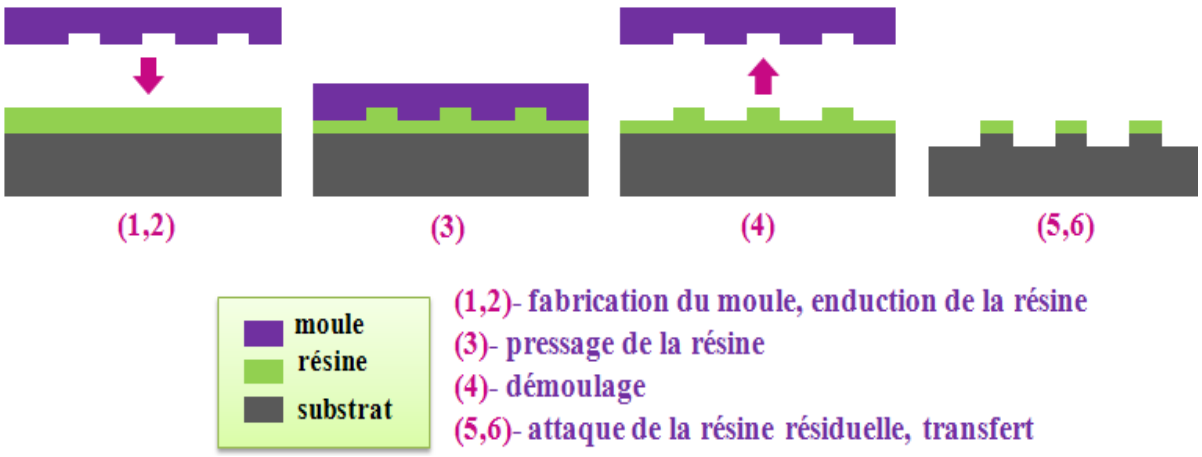


Figure 1.1 : Schématisation du principe de la nanoimpression.

La première version de la nanoimpression thermique a été présentée comme étant une technique de lithographie potentielle pour la fabrication de nanostructures. Son principe, comme schématisé dans la figure 1.2, consiste à déposer tout d'abord une couche fine de polymère thermoplastique sur un substrat. Après chauffage du substrat et du moule rigide (Hard Mold), typiquement en silicium (ou nickel, quartz, SiO_2…) jusqu'à une température supérieure à celle de la transition vitreuse du polymère (T_g), le moule est pressé contre la couche de polymère avec une pression maintenue suffisamment grande (environ 50-100 bars ≈ 510^6- 10^7Pa). Ensuite, le système est refroidi et la pression est relâchée. Après séparation du moule, la couche de résine est structurée avec les motifs inverses du moule mère.

Au fond des motifs existe toujours une couche de résine résiduelle. Cette dernière doit être retirée pour réaliser le transfert des motifs de la résine à l'échantillon sous-jacent. L'élimination de la couche de résine résiduelle est en général obtenue par gravure plasma, un amincissement global de la couche de résine en résultant. Il est donc préférable que l'épaisseur de la couche résiduelle soit faible. L'optimisation des paramètres du procédé comprend la minimisation de cette couche. Une fois cette étape réalisée, le transfert des motifs dans le matériau sous-jacent peut être réalisé. Sauf si les motifs doivent aussi être inversés. Dans ce cas-là, la technique dite « lift-off » est utilisée (figure 1.3). Elle consiste à déposer une couche métallique sur la résine structurée (par des motifs déjà imprimés). La dissolution de cette résine permet d'éliminer la couche métallique à sa surface pour ne laisser que le métal au fond des motifs initiaux, en contact avec le substrat. On dispose ainsi de motifs métalliques de très haute résolution sur le substrat, qui présente une structuration inverse de la précédente dans la résine.

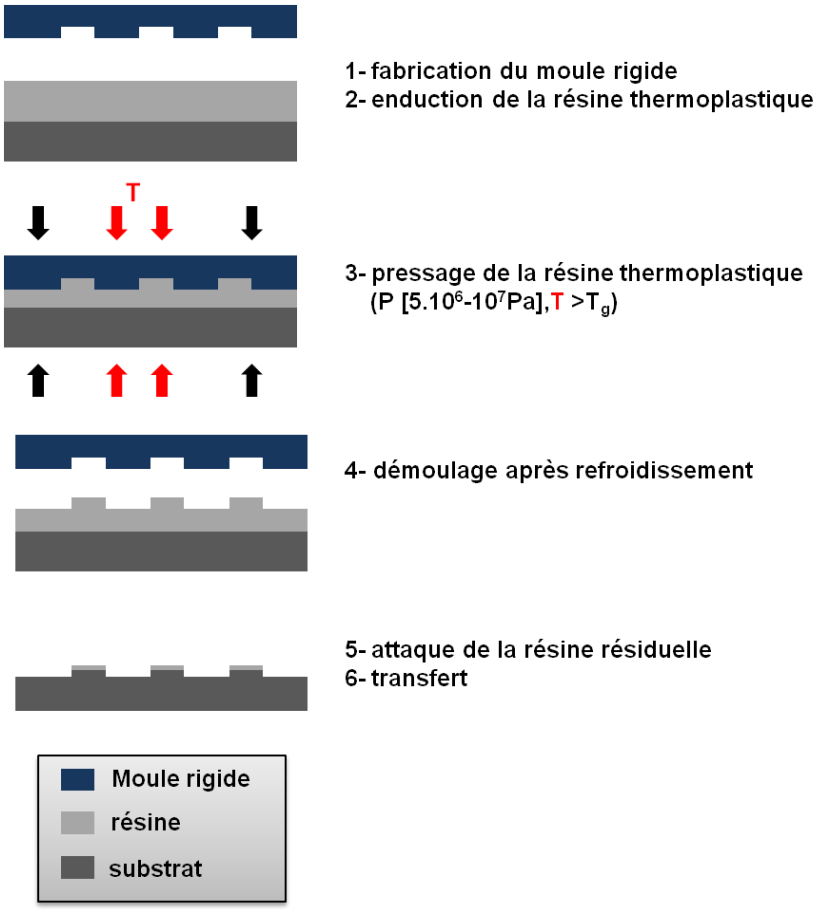


Figure 1.2 : Schématisation du principe du « hot embossing ».

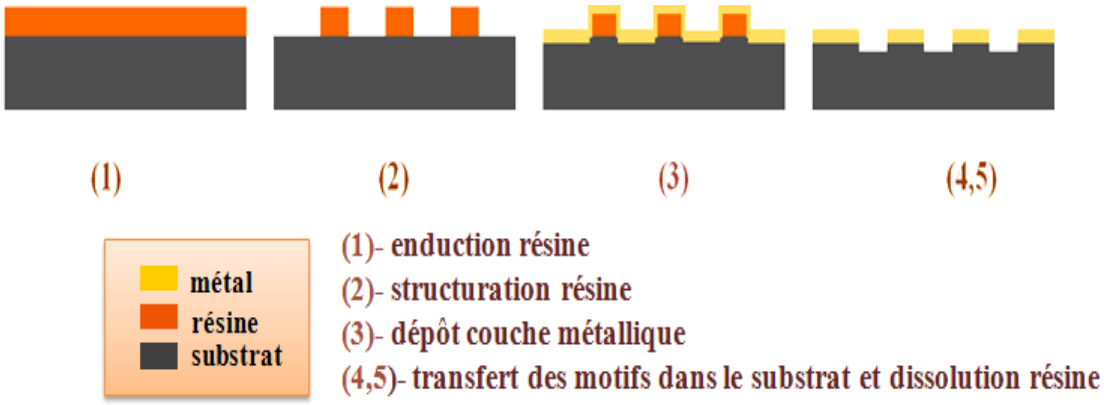


Figure 1.3 : Schématisation du principe du lift-off.

En 1997, le « hot embossing » a permis de reproduire des motifs de très petites dimensions. En effet, Chou et al. [6] ont démontré la reproduction fidèle de piliers de 10 nm de diamètre en combinant hot embossing et lift-off (figure 1.4). Son rendement est potentiellement élevé puisqu'il s'agit d'un procédé effectué "en parallèle". Cependant, du fait du chauffage, la différence des coefficients de dilatation thermique du moule et du substrat peut rendre difficile le respect des côtes. Les pressions

appliquées peuvent surtout empêcher l'utilisation de matériaux sous-jacents fragiles comme les semiconducteurs III-V qui nous concernent. En plus, du fait de l'utilisation de masques non transparents, généralement en silicium, le problème de l'alignement demeure un obstacle majeur pour certaines applications envisagées. Il reste encore des efforts à fournir pour parvenir à surmonter ces problèmes inhérents au procédé.

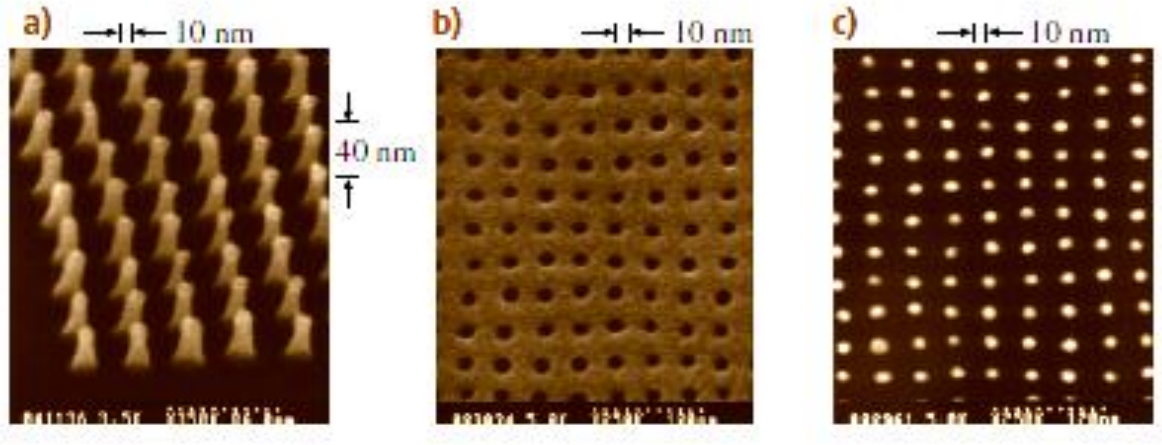


Figure 1.4 : (a) Réseaux de plots (10 nm de diamètre, 40 nm de période et 60 nm de haut) sur un moule en silice (b) Résultat de l'impression dans du PMMA, (c) lift-off de 10nm de métal [6].

Afin de résoudre les problèmes rencontrés en "hot embossing", l'utilisation de pré-polymères de faible viscosité à la place des résines thermoplastiques a été démontrée. Ils ont permis de diminuer notablement la pression appliquée (< 5bar ≈ 5.10^5 Pa) à une valeur bien inférieure à celle utilisée en hot embossing (P= [5.10^6-10^7 Pa]) pour la duplication du moule. Il est ainsi devenu possible de réaliser une nanoimpression thermique dans le cas de substrats fragiles. Ainsi, par exemple, ce type de NIL a été utilisé au LAAS pour le GaAs avant l'arrivée de l'équipement actuel Nanonex [7]. L'autre avantage d'utiliser des prépolymères très fluides est que la couche résiduelle en fond de motifs, bien que toujours présente, devrait avoir une épaisseur plus faible que pour le « hot embossing » ; toutefois, ce n'est pas toujours le cas.

1.2.2 Nanoimpression assistée par UV

En 1996, Haisma et al [8] ont proposé une autre évolution de la technique : la lithographie par nanoimpression assistée par ultra-violets (UV-NIL). L'UV-NIL est réalisée à l'aide d'un moule transparent, alors rigide et en quartz, mais qui peut être souple comme nous le verrons, et le pré-polymère, photosensible, est réticulé sous UV à température ambiante sous une pression faible. Après

insolation, l'ensemble moule / substrat sont séparés ; la couche résiduelle, de faible épaisseur, est retirée par gravure plasma (figure 1.5).

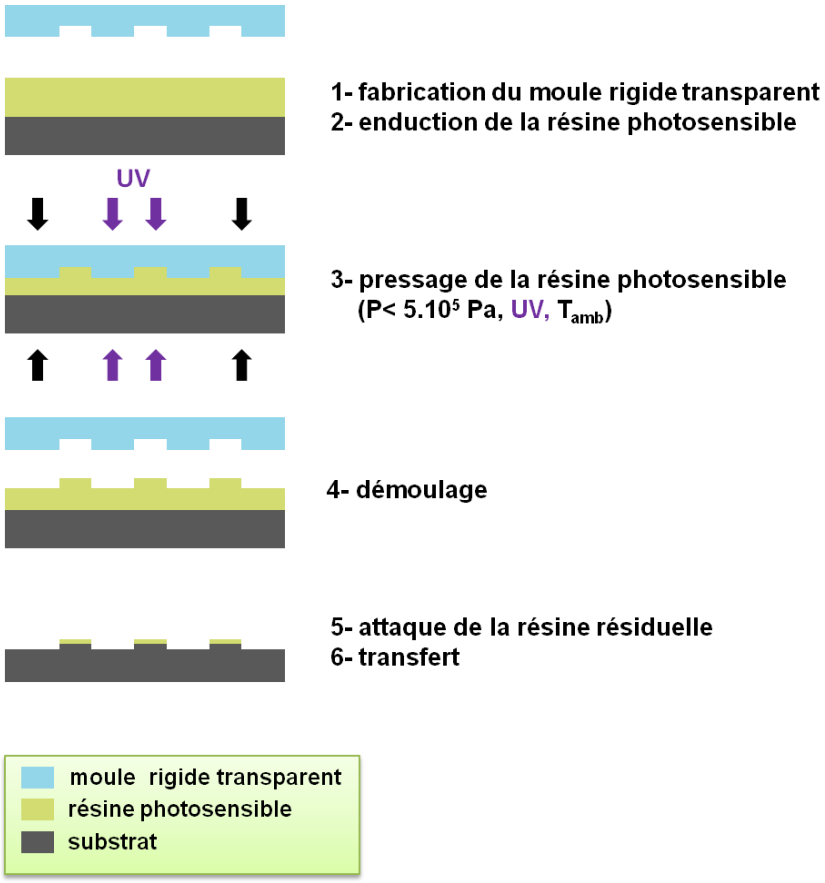


Figure 1.5 : Schématisation du principe de la nanoimpression assistée par UV.

La première expérience de l'UV-NIL montrant une résolution nanométrique et la faisabilité du transfert dans un substrat a été proposée à la communauté scientifique par une équipe de recherche de Philips [8]. Cette technique a été ensuite largement étudiée par de nombreux groupes de recherche [9][10][11][12]et plusieurs variantes ont été proposées. Nous nous sommes intéressés à une seule de ces variantes qui est le procédé «Soft UV-NIL» que nous avons utilisé dans le cadre de cette thèse et que nous détaillerons par la suite.

Une approche consiste à dupliquer directement un moule entier. C'est l'approche que nous avons utilisée. Parce que ce type de nanoimpression a conduit, sous certaines conditions que nous discuterons par la suite, à des défauts dus à l'inhomogénéité de pressage, C. G. Wilson [9] en a proposé un autre type, appelé « step and repeat », dans lequel le moule est de petite dimension (entre 1 cm et 5 cm de coté). L'étape d'impression est répétée un certain nombre de fois pour recouvrir la totalité de la surface du substrat, comme illustré dans la figure 1.6. Pour plus de détails, le lecteur peut se référer aux publications : [9][13].

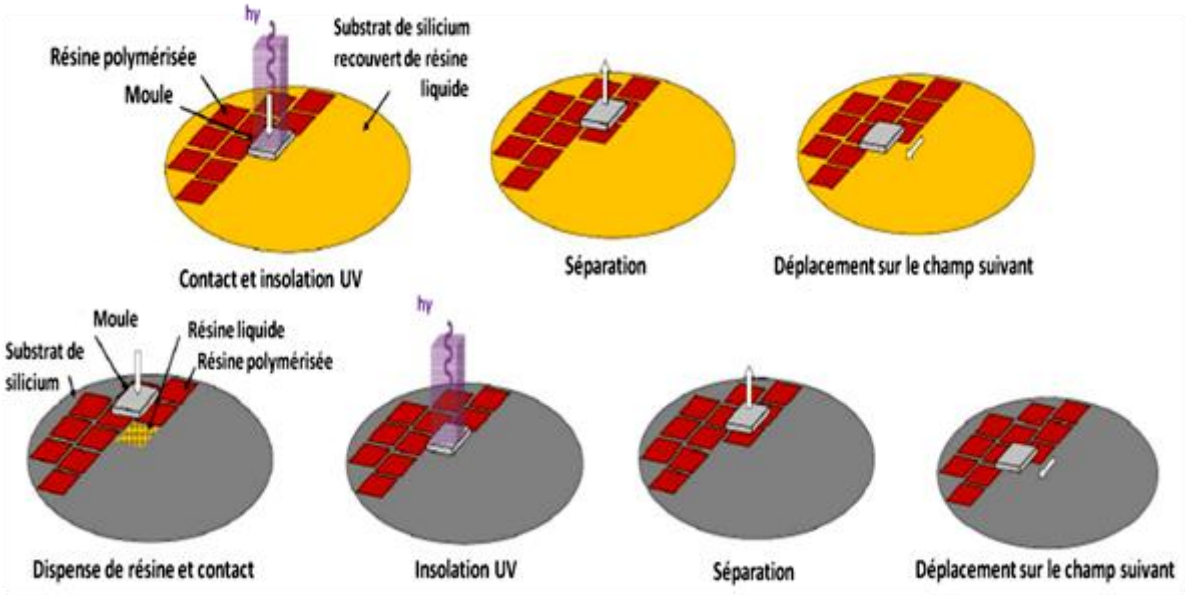


Figure 1.6 : Schéma de principe de l'UV-NIL « step and repeat » selon l'approche de dépôt de résine par centrifugation (première ligne) ou par dispense de gouttes (deuxième ligne) [14].

1.2.3 Nanoimpression douce assistée par UV

Le Soft UV-NIL est une variante de la nanoimpression UV qui s'est inspirée des avantages des «timbres» souples de la technique de « micro-contact printing » qui a été développée par l'équipe de G.M.Whitsides. Pour plus de détails sur cette technique, le lecteur peut se référer aux publications : [15][16][17]. Ces timbres flexibles permettent, essentiellement, d'enduire d'encres des surfaces non planes selon un procédé de "step and repeat".

Le principe du Soft UV-NIL est schématisé sur la figure 1.7 : (a) une couche de résine photosensible est déposée sur le substrat ; (b) puis le moule souple et la résine sont mis en contact et une pression ($<10^5$ Pas) est appliquée ; (c) la résine est ensuite exposée à un rayonnement UV à travers le moule transparent, ce qui entraîne sa photopolymérisation ; (d) l'ensemble moule/substrat est, par la suite, séparé et la couche de résine résiduelle est retirée à la fin par une étape de gravure plasma.

En Soft UV-NIL les moules souples sont généralement fabriqués par impression d'élastomères. De nombreux types ont été utilisés : des PC (polycarbonates) [19], de l'ETFE (ethylene tetrafluoroethylene) [20] du perfluorinated polyether PFPE [21][22],etc.. Toutefois, le plus utilisé d'entre eux, est le PDMS (polydimethylsiloxane) qui possède des propriétés très bien adaptées à cette application, comme sa transparence élevée, sa bonne stabilité chimique, et sa faible énergie de surface (≈21.6 dyn/cm). Par contre, et comme la plupart des élastomères souples, le PDMS possède un faible module d'Young (≈ 750 KPa) [23], ce qui limitera la résolution et la fidélité de la reproduction des

nanostructures réalisées en nanoimpression avec ce type de moule. Pour lever cette difficulté, des chercheurs ont employé des bi-couches ou des tri-couches de PDMS [24] [25] de duretés différentes qui conduisent à une meilleure résolution de duplication. Toutefois, la préparation de ces couches est plus longue, surtout parce qu'il est nécessaire de recuire le PDMS (>1h).

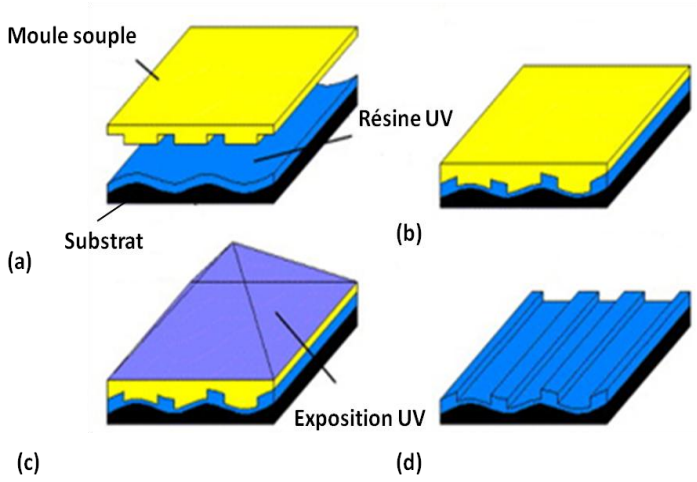


Figure 1.7 : Principe général de la lithographie douce par naoimpression assistée par UV appliquée sur une surface ondulée (soft UV-NIL) [18].

Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié la possibilité de fabriquer des moules souples pour la nanoimpression UV en une seule étape de fabrication par «hot embossing» sans nécessité de les recuire postérieurement à leur nanoimpression ni de traiter leur surface " anti-adhésion". Pour cela, nous avons utilisé des films de polymère commercialisés sous le nom de Zeonor®. Ces derniers appartiennent à la famille des polymères COP (Cyclic Olefin Polymers) [26] et ont été conçus par l'industriel « Zeon Chemical ».

1.2.4 Difficultés de la nanoimpression

Avant de décrire nos travaux dans la suite de ce chapitre, nous allons d'abord évoquer quels problèmes généraux peuvent être rencontrés quels que soient les types de nanoimpression.

- **Problème d'adhérence moule/substrat**

Très tôt, pour éviter l'arrachage des motifs au moment du démoulage de l'ensemble moule/substrat, des équipes de recherche ont proposé de traiter le moule en déposant des couches anti-adhésives par voie chimique ou en phase vapeur [27]. Ces couches sont généralement formées par une monocouche de molécules (au départ, des molécules fluorées) qui confèrent la propriété anti-adhésive au moule en diminuant son énergie de surface. Cependant, une dégradation rapide (après 15 pressages) de cette

couche se produit et est expliquée par le fait que la surface du moule est attaquée chimiquement par les produits réactionnels issus de la photo-polymérisation [27] [28]. Une solution a été proposée par Bender et al [29] qui ajoutent un agent surfactant dans la résine. D'autres groupes travaillent avec des moules conçus par nanoimpression, par exemple, à base de fluoropolymères [30]. Dans le cadre de cette thèse, nous avons eu recours à la méthode de greffage de molécules d'octadécyltrichlorosinate (OTS) proposée initialement par Zhao [31]. Cette méthode consiste d'abord en l'adsorption d'un film d'eau à la surface du substrat de silicium, puis en l'adsorption physique d'une monocouche de monomères. Une hydrolyse des groupements $SiCl_3$ forme ensuite des groupements $Si(OH)_3$. Enfin, une réaction chimique permet la formation de liaisons Si-O-Si entre les brins d'OTS et la surface, mais aussi entre les brins eux-mêmes.

Par ailleurs, il est quelquefois également nécessaire de traiter le substrat pour éviter que les motifs ne s'arrachent de ce dernier. Ainsi, on utilise classiquement la hexaméthyldisilazane (HMDS) pour le silicium. Quelquefois, selon les matériaux et la résine à associer, il est nécessaire de développer un adhérent particulier, comme il a été fait par exemple au LAAS par Benoit Viallet et al [32][33] pour la nano-impression thermique sur GaAs avec de l'époxy-siloxane fluide. Ce traitement n'est toutefois pas toujours nécessaire pour certains moules, et ne l'a pas été pour ceux que nous avons utilisés dans le cadre de cette étude.

- **Uniformité de pressage**

Afin de garantir un transfert de motifs conformes, la pression appliquée doit être uniforme sur toute la plaquette. Cela conduit à une épaisseur uniforme de la couche de résine résiduelle après lithographie. En effet, comme le montre le schéma de la figure 1.8, une épaisseur de résine résiduelle non uniforme peut entraîner soit une perte des motifs lors du transfert (figure 1.8 (a)), ou bien, des modifications des dimensions dans le cas où une couche d'arrêt est déposée sur le substrat (figure 1.8 (b)).

L'uniformité du pressage est étroitement liée à la planéité des plateaux de presse et à la planéité de l'ensemble moule/substrat. Afin d'assurer cette planéité, de nombreux efforts ont été réalisés. De nouveaux modes d'impression ont ainsi été développés. Citons par exemple l'ACP (Air Cushion Press). Cette dernière méthode consiste à mettre sous pression le moule et le substrat à l'aide d'une pression d'air, ce qui permet d'améliorer la distribution de la pression sur le moule, de s'affranchir du manque de planéité des plateaux de la presse et d'éviter les problèmes d'alignement dus aux glissements entre le moule et le substrat. Nous détaillerons dans le paragraphe 2.3.1 cette méthode exploitée au LAAS.

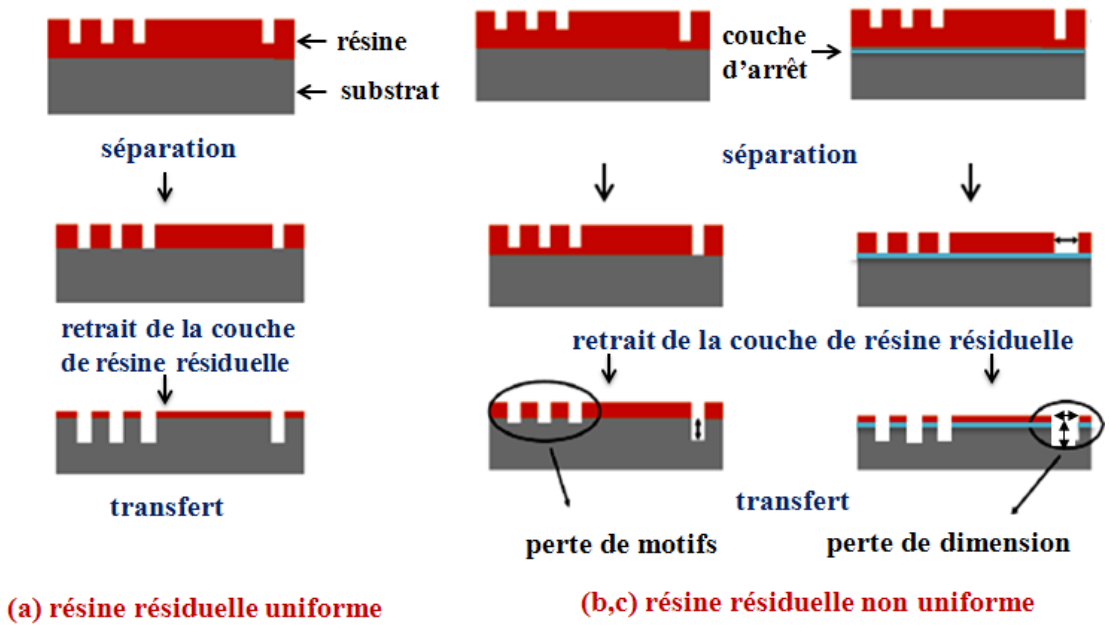


Figure 1.8 : Impact de l'uniformité de l'épaisseur de résine résiduelle en fond de motifs sur le transfert par gravure.

- **Défauts liés au pressage**

Lors du pressage, des défauts micrométriques nommés « ponts capillaires » sont souvent observés (figure 1.9). Différentes études sur la compréhension de ces phénomènes ont été réalisées et ont abouti à des conclusions convergentes. En effet, Schäffer el al [34] attribuent les instabilités à l'interface des films polymères en nanoimpression qui résultent en un démouillage et à la formation de ponts capillaires, aux forces de Van der Waals [35], à la nucléation du polymère [36] ou aux forces électrostatiques [37], [38][39] et élastiques [40]. Dans une autre étude des défauts générés lors du remplissage des cavités du moule, Shift et al [41] ont émis l'hypothèse que, pour les zones sans motifs, les défauts de type fleur « flower-like » (figure 1.9 (a)) sont dus essentiellement à des différences locales de pression (déformation du moule). Quant aux zones imprimées (présentant des motifs), les défauts de type « Saffman-Taylor finger » (figure 1.9 (b)) sont dus à l'air piégé entre le moule et le substrat au moment où la pression est appliquée sur ceux-ci. Ce résultat est en accord avec les observations faites par Roos et al [42]. D'autres études concernant l'influence de la profondeur du moule, de la masse moléculaire du polymère (Mw) et des conditions de pressage ont été menées [43][44] ; elles montrent d'une part que les défauts capillaires (figure 1.9 (c), (d) et (e)) augmenteraient avec la diminution de la distance entre le polymère et le moule quelle que soit l'épaisseur de polymère. D'autre part, l'effet de la température sur la croissance de ces défauts est négligeable par rapport à l'impact de la profondeur du moule alors que plus on augmente le temps d'impression, plus la diminution des défauts, qui sont alors de forme circulaire, est faible. Dans le cas du hot embossing où

les polymères sont visqueux, Chaix et al [44] ont montré que l'évolution de ces défauts est plus rapide pour des masses moléculaires plus faibles. Par contre, si on augmente la température de pressage, la viscosité diminue et donc l'influence de la masse moléculaire est atténuée.

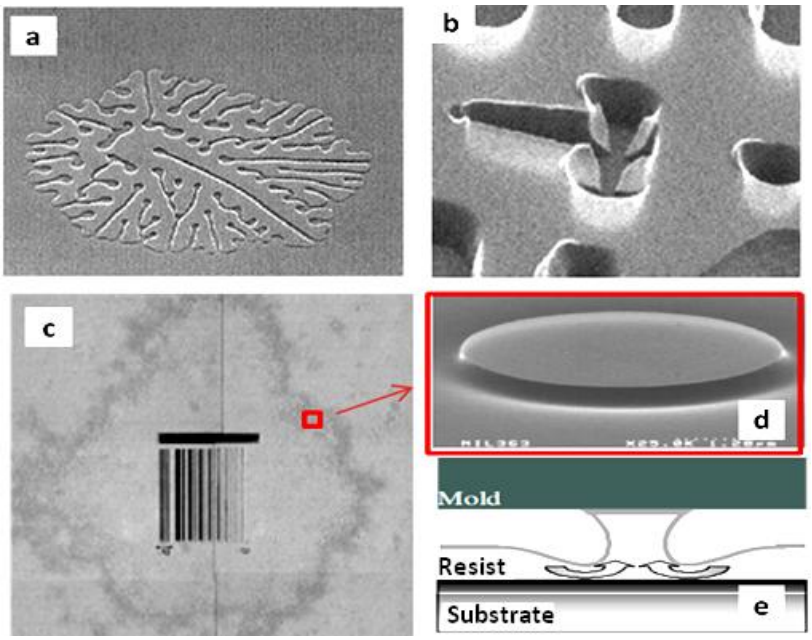


Figure 1.9 : (a) et (b) Observations MEB des défauts de types « flower-like » et « Saffman-Taylor fingers » observés par Shift et al, (c) zone de défauts de type « pont capillaire » observée autour des motifs, (d) observation MEB d'un pont capillaire et (e) schéma de son mécanisme de croissance [44],[45].

- **Alignement**

Le problème de l'alignement demeure un obstacle majeur pour le hot embossing et la nanoimpression thermique à base de prépolymères fluides pour certaines applications envisagées. Il est en effet difficile de réaliser un alignement de précision à température élevée et sous haute pression (hot embossing). Ce problème dépendra de nombreux facteurs comme de la différence d'expansion thermique entre le moule et le substrat, de la courbure de l'ensemble moule/subtrat ainsi que de leur taille. Au contraire, il sera envisageable d'aligner le moule et le substrat en utilisant l'UV-NIL puisqu'elle s'effectue à la température ambiante et à très basse pression et utilise des moules transparents. Plusieurs types d'aligneurs existent. Certains sont localisés directement dans la chambre de pressage, ce qui est le plus favorable puisqu'un alignement fin peut être réalisé juste avant la polymérisation. Dans le cas de l'équipement Nanonex que nous avons utilisé, l'aligneur est extérieur.

- **Propreté de l'environnement**

S'assurer de la propreté de l'atmosphère est un des pré-requis pour cette technique. En effet, la présence de poussières sera rédhibitoire pour ce type de lithographie basée sur la mise en contact de deux surfaces. Les poussières affecteront la nano-impression en conduisant à une modification locale du pressage, qui pourra avoir des répercussions très négatives surtout dans le cas du hot embossing, voire même dans le cas de l'UV-NIL comme nous le verrons. Pour éviter ce problème, un filtrage de classe 10 est imposé dans la partie de la salle blanche du LAAS où est localisé l'équipement de nanoimpression.

- **Stabilité du procédé**

Enfin, cette technique est récente et toujours en évolution. Il est donc nécessaire d'acquérir tout un savoir-faire pour identifier les problèmes et être capable d'y remédier. Par exemple, chaque fournisseur produit et fait évoluer ses propres résines, dont la formulation chimique n'est pas divulguée. Dans notre cas, nous avons rencontré un problème lors du changement de résine. Il était impossible de faire adhérer la résine malgré tous les efforts que nous avons prodigués. Au vu de ces difficultés, une résine propre au LAAS a été développée et est en cours de test. C'est un moyen efficace pour s'assurer du suivi des produits, comprendre l'origine des problèmes rencontrés et réduire le coût des procédés.

1.3 Développement du Soft UV-NIL au LAAS

L'objectif final de l'étude de ce chapitre est de pouvoir structurer des réseaux de nano-lignes selon deux directions cristallographiques bien précises ([110] et [1-10]) dans des substrats fragiles de GaAs pouvant servir par la suite à une reprise d'épitaxie. Pour assurer un alignement assez précis selon une direction cristallographique particulière repérable (dans notre cas par le méplat, ou un plan de clivage), un moule transparent est exigé. La fabrication de moules en verre n'était pas encore possible au LAAS, et nous avons choisi d'utiliser des films souples de polymère pour la structuration. Ces moules souples sont fabriqués à partir d'un moule rigide en silicium qu'on appelle «moule mère».

L'enjeu a donc été de faire une étude de faisabilité de la nanoimpression avec ce type de moule dans la machine d'impression récemment achetée au LAAS. Notons que, à notre connaissance, un seul groupe de recherche [46] a publié une étude de nanoimpression avec ce type de film mais pour des applications en microfluidique et à l'échelle micrométrique.

Le procédé de fabrication a été composé de deux parties successives :

(1) un « hot embossing » pour la fabrication du moule souple à partir d'un moule rigide en silicium préparé par EBL, gravé par RIE et traité par un OTS ;

(2) puis, une lithographie par nanoimpression douce assistée par UV pour dupliquer les motifs dans une résine photosensible et les transférer dans un substrat GaAs après gravure.

1.3.1 Equipement d'impression du LAAS

Comme nous venons de le mentionner, le pressage uniforme sur toute la plaquette est un facteur clé pour une reproduction fidèle des motifs après gravure. Cet impératif a fait partie des critères de sélection de l'équipement du LAAS. Cette uniformité est étroitement liée à la planéité des plateaux de presse et à l'état de surface du moule et du substrat. En effet, la figure 1.10 montre quelques difficultés rencontrées lors de l'impression avec une presse classique à plateaux rigides et parallèles (SPP). En réalité, la surface des plateaux n'est pas lisse, ce qui mène souvent à une dégradation du moule et du substrat. Et parfois, ils ne sont pas parfaitement parallèles, d'où le décalage de l'ensemble moule/substrat. Par ailleurs, les moindres poussières déposées sur la surface de l'échantillon sont très néfastes pour la distribution de la pression qui devient non uniforme.

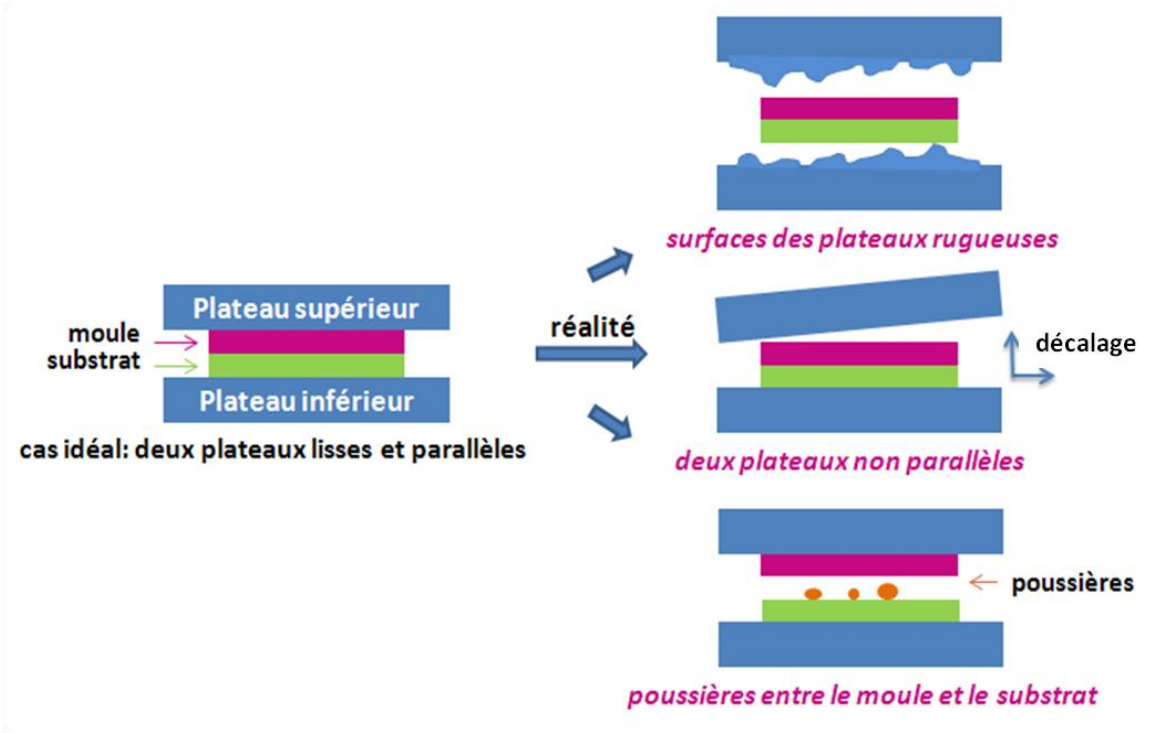


Figure 1.10 : Schématisation des divers problèmes inhérents à la presse à plateaux parallèles SPP.

Pour contourner ces difficultés, la machine d'impression Nanonex disponible au LAAS est équipée par un système à double membrane ACP (brevet « Air Cushion Press ») qui permet d'obtenir une pression homogène et non locale sur les deux faces. Notons que des études comparatives ont été réalisées sur cet équipement par l'équipe de Chou. Ils ont constaté que la distribution de la pression sur une plaquette de 100 mm de diamètre est uniforme dans le cas de l'utilisation de l'ACP (figure 1.11). Quand il s'agit d'une poussière déposée sur le moule, cette dernière n'aura aucun effet sur l'homogénéité de pressage (figure 1.12 (a) et (b)) et dans le cas où la poussière est piégée entre le moule et le substrat, les membranes la contournent pour garder l'homogénéité de la pression tout autour de la poussière (figure 1.12 (c) et (d)). Finalement, ils ont observé que l'utilisation de l'ACP réduit la dégradation du moule du fait de la minimisation du décalage entre le moule et le substrat.

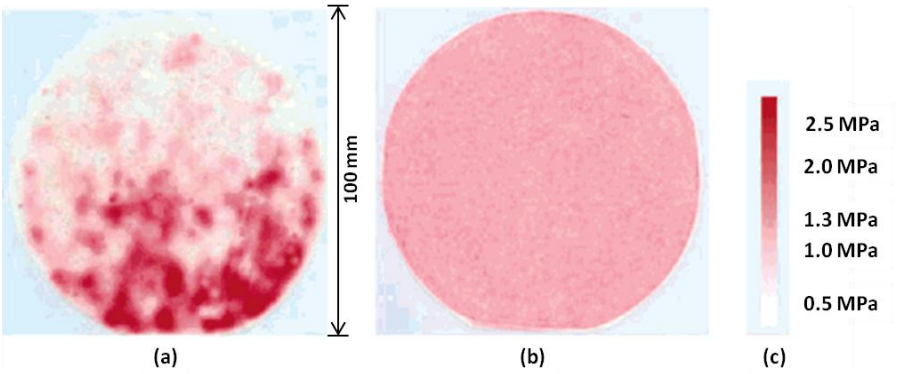


Figure 1.11 : Comparaison de l'uniformité de pression pour la presse à plateaux parallèles (a) et la presse à double membrane ACP de Nanonex (b). Echelle d'intensité de la pression (c) [47].

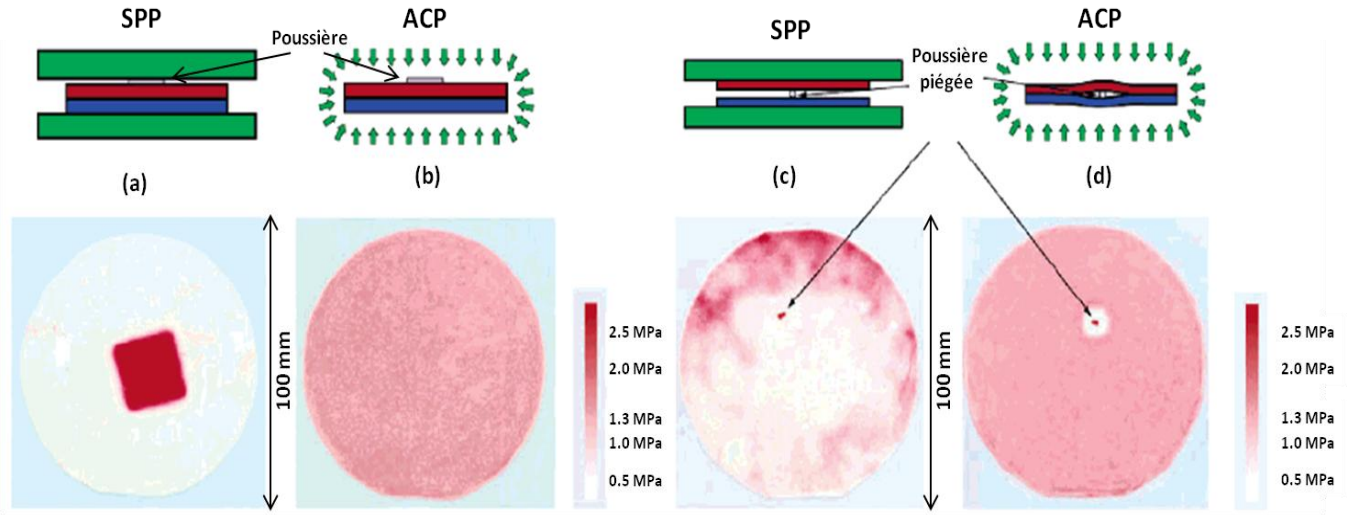


Figure 1.12 : Comparaison de l'effet d'une poussière (a,b) déposée sur la surface postérieure du moule/substrat et (c,d) piégée entre le moule et le substrat, sur la distribution de la pression par ACP et SPP [47].

La machine d'impression Nanonex est équipée principalement de (figure 1.13) :

- Une source UV émettant dans une bande spectrale étroite, 320-390 nm, avec une puissance de 200 W.
- Une gamme de pression allant de 0 à 4 MPa (0- 580 PSI), dans la gamme de températures utiles pour les thermoplastiques, de l'ambiante à 300°C. La vitesse de chauffage ainsi que le refroidissement est supérieure à 300°C/min et le cycle d'impression est inférieur à 60 secondes.
- Un module d'alignement équipé par des supports pour substrats de 3 et 4 pouces de diamètre, des supports pour moules de 4 et 5 pouces de côté et des optiques d'alignement permettant d'avoir une précision inférieure à 1 µm dans le cas des substrats de 4 pouces. Ce module présente un avantage majeur qui réside dans l'utilisation d'une pression par gaz pour presser très doucement le moule et la résine déposée après avoir maintenu l'ensemble par la tension de surface de la résine liquide. Il s'ensuit qu'aucun mouvement mécanique n'est appliqué après alignement et jusqu'à la fin du procédé d'impression.
- Un système de démoulage pour des substrats et des moules de 4 pouces avec une aiguille et une lame de rasoir utilisées pour l'injection d'azote et la séparation de l'ensemble moule/substrat pour les autres dimensions. Généralement, le démoulage se fait manuellement vu que sa force est supérieure à celle exercée par le vide appliqué à l'intérieur de la chambre.

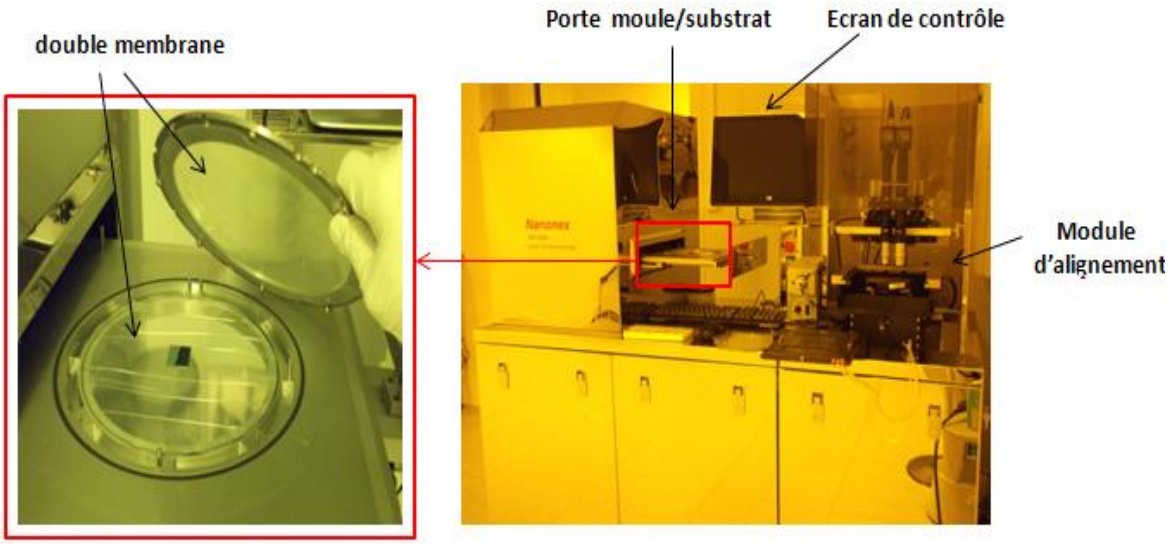


Figure 1.13 : Photographies de la machine d'impression Nanonex NX-2500 installée en zone nanoimpression de la salle blanche du LAAS.

Cet équipement présente par ailleurs l'avantage de pouvoir réaliser des nano-impressions thermiques et par UV, ce dont nous avons tiré parti pour notre étude.

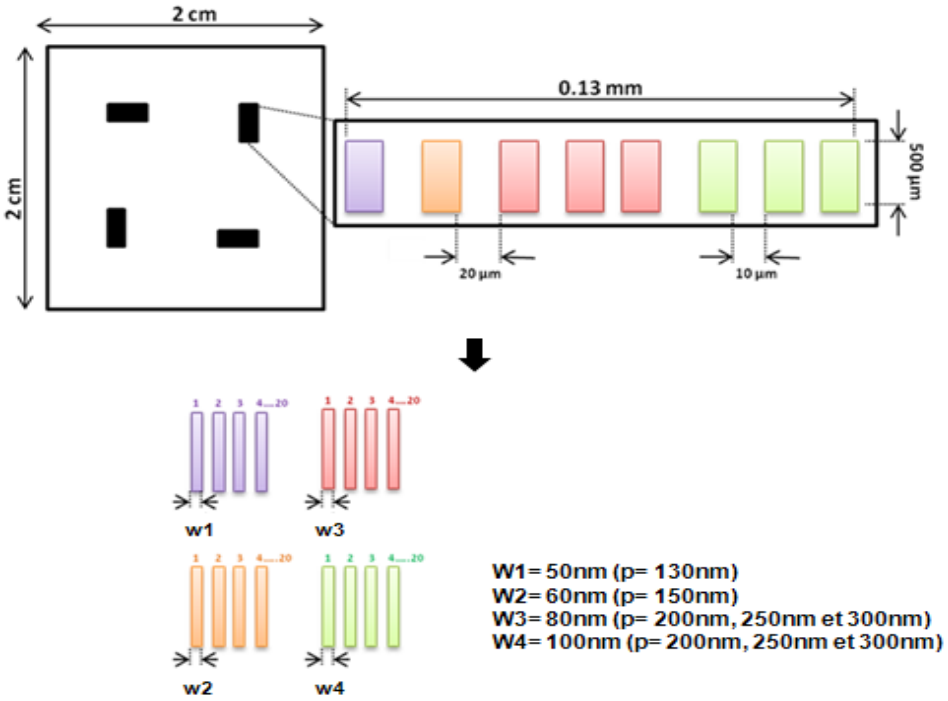
1.3.2 Fabrication des moules

1.3.2.1. Moules rigides

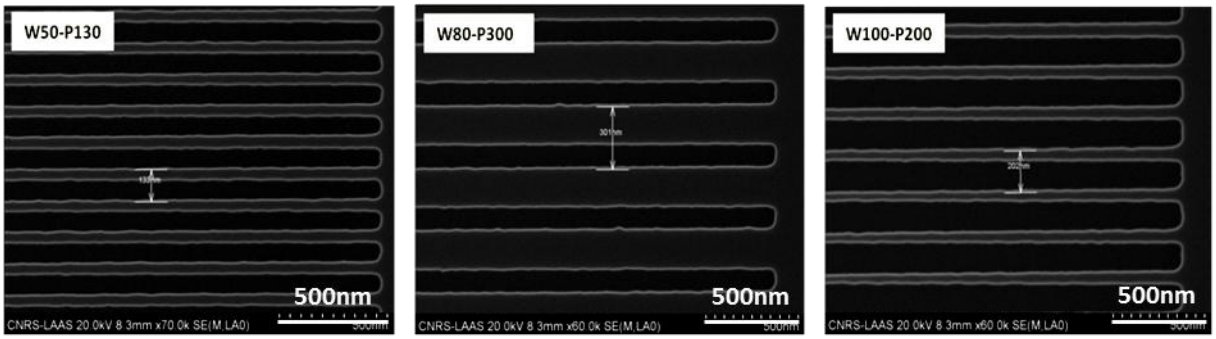
a. Moule en Silicium

La mise en point de notre procédé a été faite en utilisant un moule « mère » en silicium. Ce dernier est fabriqué avec des motifs en copie négative des motifs désirés en moule souple. Les motifs sur le dessin d'insolation sont des réseaux de nano-lignes (NL) de différentes largeurs et différents pas, déterminés selon notre besoin pour la reprise d'épitaxie. En effet, le choix de ces motifs doit tenir compte de la périodicité adaptée à la mise en œuvre des effets optiques liés à la période optique, dépendant de la longueur d'onde et de l'indice optique du GaAs, et des exigences de l'auto-assemblage dirigé des boîtes quantique étroitement liées à la longueur de diffusion des espèces sur la surface. Le pas des motifs est alors fixé entre 120 et 300 nm et les largeurs (w) varient de 50 nm à 100 nm (figure 1.14). Nous avons utilisé la lithographie électronique (masqueur RAITH 150) à 20 KeV pour la structuration du moule. Au début, une couche de PMMA (polyméthylméthacrylate), d'approximativement 135 nm d'épaisseur, est déposée sur un substrat de silicium de 2x2 cm^2 et recuite à 170°C pendant 1 min. Par la suite, l'échantillon est mis dans le masqueur électronique RAITH 150, où, après réglages, un faisceau d'électrons insole localement le PMMA avec des motifs que l'on a dessinés préalablement. Après exposition, les motifs sont développés par le mélange Methyl Isobutyl Ketone (MIBK)/Isopropanol (IPA) à température ambiante pendant environ 40 secondes (durée étalonnée en fonction de l'épaisseur de résine effective) puis rincés par de l'isopropanol (IPA) pendant 40s et immédiatement séchés sous flux d'azote. Ensuite, les motifs sont transférés dans le substrat de silicium par gravure RIE-ICP utilisant le CHF_3 comme gaz réactant. Les conditions de gravure ont été optimisées en ajustant les paramètres : la puissance (ICP et Bias), la pression et le débit du gaz. Après avoir enlevé le PMMA avec de l'acétone, l'avoir rincé et soigneusement séché sous flux d'azote, l'échantillon est traité avec un plasma micro-ondes d'oxygène pour le débarrasser des contaminants résiduels et pour préparer la surface pour le traitement préliminaire d'anti-adhérence OTS (octadecytrichlorosilane). On plonge donc le moule de silicium dans un bain d'OTS dilué dans du xylène (1%). La molécule d'OTS se greffe à la surface du silicium par la formation d'une liaison covalente entre la tête réactive de la chaine aliphatique de la molécule et la surface. On vérifie la qualité du traitement en mesurant l'angle de contact d'une goutte d'eau sur la surface. Typiquement un angle mesuré à 107° permet d'obtenir la propriété anti-adhésive souhaitée. La valeur de la rugosité mesurée par AFM est d'environ 0.45 nm.

Des mesures de largeur des motifs après fabrication du moule et avant le traitement OTS montrent que les dimensions des motifs obtenus sont légèrement supérieures aux dimensions sur le dessin d'insolation alors que le pas est conforme. Ceci est dû aux effets de proximité lors de l'étape d'insolation entraînant un phénomène d'élargissement des motifs et d'autre part à l'étape de gravure plasma.



(a)



(b)

Figure 1.14 : (a) Schéma présentant l'organisation des motifs de différentes largeurs (w) et de différents pas (P) sur le moule Si, (b) photos MEB de quelques motifs du moule Si.

La profondeur de gravure, mesurée pour différents motifs, n'est pas homogène. En effet, pour les lignes de largeur codée à 80 nm (NL1), la profondeur est d'environ 90 nm alors que pour les lignes codées à 100 nm (NL2), la profondeur est d'environ 94 nm. Cette variation était attendue. En effet,

à cette échelle, la vitesse d'attaque est plus grande pour les motifs les plus larges. Cette légère variation ne peut être supprimée que si on ne réalise sur le motif que des motifs de même largeur, ce qui est très contraignant, ou si on utilise des substrats SOI (silicon on insulator). Cette dernière solution permet de bloquer la gravure lorsque l'interface silicium/oxyde est atteinte. Notons qu'alors un léger élargissement des motifs les plus larges sera obtenu. Leur vitesse d'attaque étant toujours plus grande, l'interface sera atteinte plus vite que pour les motifs plus étroits, et l'excès de gravure conduira à une surgravure latérale. Il faudra tenir compte de ce phénomène lors de la conception du masque.

b. Moule en SOI

Afin d'améliorer l'uniformité de la profondeur des motifs gravés par sur Si et par la suite minimiser les pertes de dimension des motifs transférés dans le substrat GaAs, un moule en SOI a été réalisé en fin de notre étude. La technique de lithographie électronique conventionnelle a été utilisée comme précédemment pour dessiner les motifs dans la résine. Ce substrat SOI est constitué d'un empilement de trois matériaux : un substrat en silicium de quelques centaines de microns, une couche de dioxyde de silicium (200 nm) et une autre couche de silicium d'environ 100 nm.

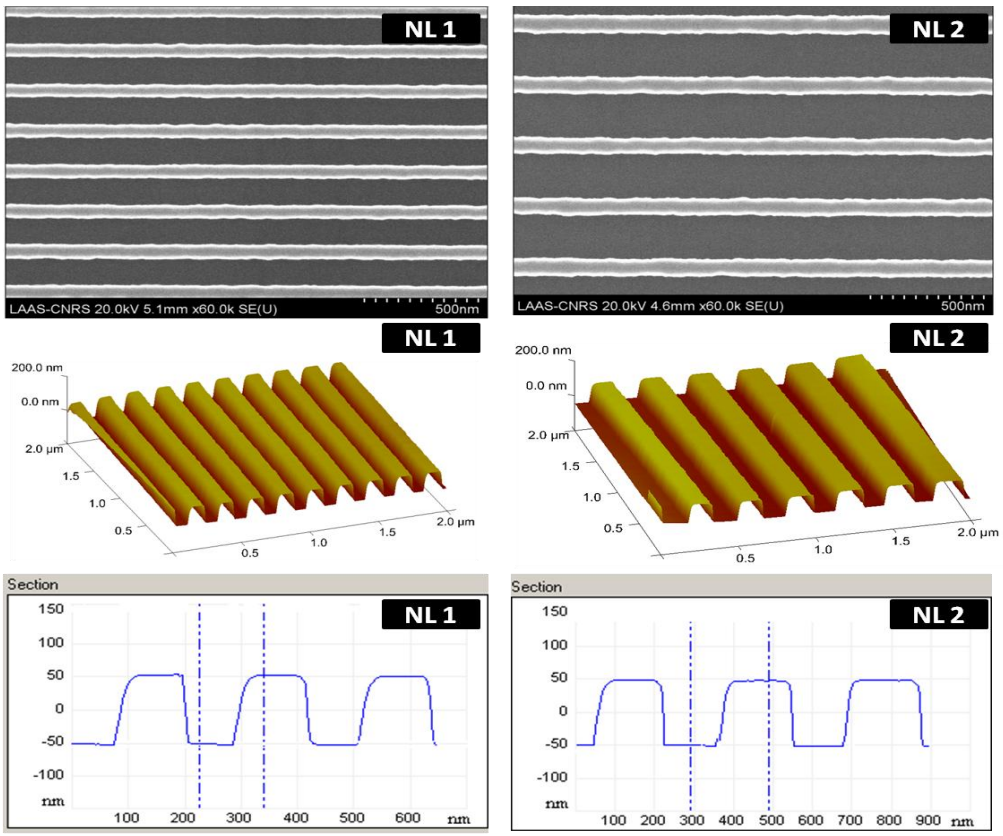


Figure 1.15 : Observation MEB des motifs NL1 (80nm) et NL2 (100nm) du moule SOI (en haut) et photographies AFM avec les profils associés des mêmes motifs du même moule SOI.

Ne disposant que de substrats SOI avec une épaisseur de silicium plus importante (350nm), l'épaisseur de silicium a été ajustée en réalisant un oxyde d'épaisseur adaptée (≈ 250 nm vérifiée par ellipsométrie) par oxydation thermique du substrat SOI, et en enlevant par attaque chimique (HF tamponné) cette couche d'oxyde SiO_2. Après transfert des motifs par gravure de la couche de silicium superficielle par ICP, la profondeur des motifs codés 80 nm (NL1) et 100 nm (NL2) mesurée par AFM montre la bonne uniformité de gravure (figure 1.15) par rapport à celle du moule Si initial. En effet, pour les lignes NL1, la profondeur vaut environ 100 nm équivalente à celle des lignes NL2. Les profondeurs des lignes NL1 et NL2 sont maintenant similaires, correspondant à l'épaisseur de la couche de silicium recouvrant l'oxyde enterré comme attendu (100 nm).

Nous avons donc démontré que l'utilisation d'un moule SOI permet effectivement de supprimer le problème des différences d'attaque mesurées dans le cas de moules de silicium simples.

1.3.2.2. Moules souples

a. Propriétés du Zeonor®

Les Polymères d'Oléfine Cyclique (COP) sont des polymères composés des monomères d'oléfine cyclique et de l'éthène. Ils sont commercialisés sous divers noms : TOPAS® (Topas Advanced Polymers GmbH, 2009), APPEL® (Mitsui Chemical America Inc, 2009), ARTON® (Japon Synthetic Rubber Ca, 2009) et ZEONEX® et ZEONOR® (Zeon Chemical L.P, 2009). La différence entre ces polymères réside dans la différence du monomère cyclique et du procédé de polymérisation utilisé pour leur synthèse [26]. En effet, deux différents procédés de polymérisation sont utilisés comme le montre le schéma de la figure 1.16 ; pour le TOPAS® et l'APPEL®, il s'agit d'une copolymérisation d'une chaîne cyclique de monomères avec l'éthène (a). Quant aux ARTON®, ZEONEX® et ZEONOR®, la polymérisation est obtenue par ouverture du cycle méthathèse suivie d'une hydrogénation (b). Lorsque le polymère est synthétisé à partir de plus d'un type de monomère, il est nommé Copolymère d'Oléfine Cyclique (COC).

Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi le film de Zeonor® afin de dupliquer les motifs nanométriques que nous visions. Ce choix repose essentiellement sur la simplicité de sa mise en forme, son coût très faible et la courte durée de son procédé d'impression. Quelques propriétés physico-chimiques, répertoriées dans le tableau 1.1, indiquent que ce type de film souple est un candidat favorable pour la nanoimpression thermique et nanoimpression assistée par UV.

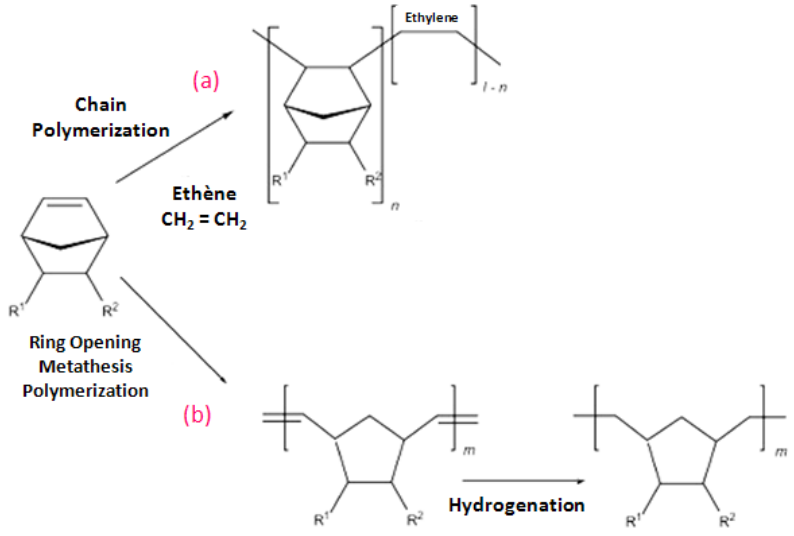


Figure 1.16: Schéma de polymérisation d'un Polymère d'Oléfine Cyclique [26].

En effet, ce film thermoplastique possède une température de transition vitreuse faible, légèrement plus élevée néanmoins par rapport aux PET (Tg = 61°C), PS (Tg = 100°C) et PMMA (T_g = 105°C) à cause de la masse volumique un peu élevée de l'oléfine cyclique, ce qui implique la possibilité d'utiliser ce film dans des applications sous une température élevée en ayant un risque plus faible de le déformer. D'autre part, le film Zeonor® est rigide comme le PMMA et le PC (polycarbonate).

Notons également que, même dans des conditions d'humidité élevées, ce film possède un taux d'absorption d'eau très faible (<0.01%), respectivement quatre et dix fois plus faible que ceux du PC et du PMMA.

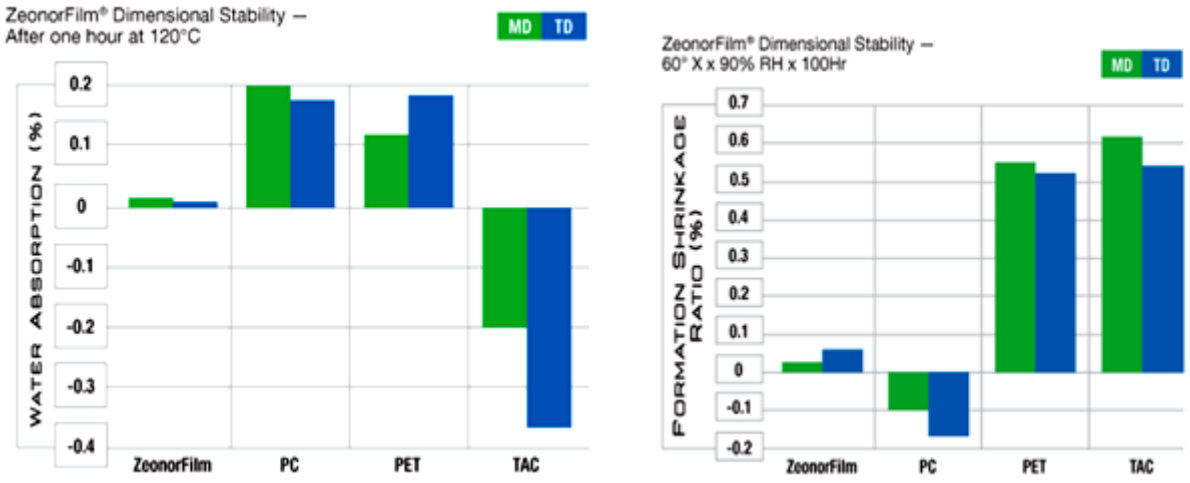


Figure 1.17 : Stabilité dimensionnelle du Zeonor® exposé à des températures et des conditions d'humidité élevées [48].

Ceci implique une bonne stabilité des dimensions à des conditions environnementales différentes. D'où l'avantage pour des applications optiques. Finalement, le Zeonor® possède une transmittance élevée (92% pour λ > 350nm) adaptée à son utilisation comme moule transparent pour l'UV-NIL (figures 1.17, 1.18).

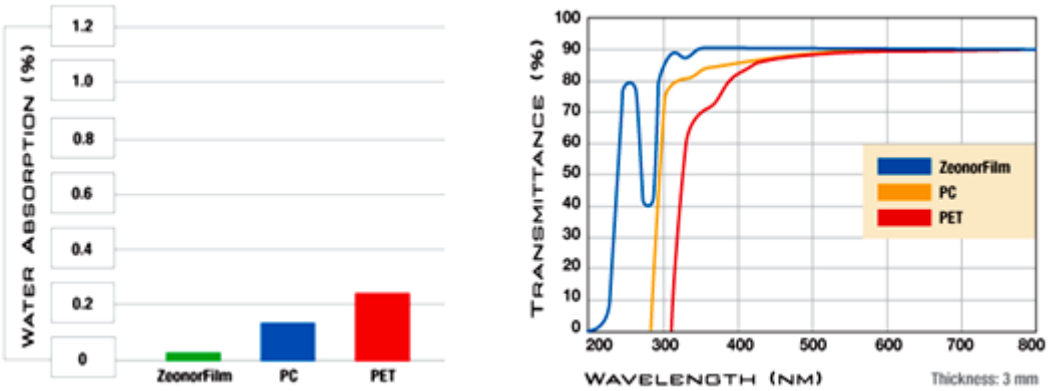


Figure 1.18 : Taux d'absorption de l'eau (à gauche) et transmittance de la lumière (à droite) du Zeonor® comparés au PC (polycarbonate) et au PET (polyméthacrylate de méthyle) [48].

Propriétés		Unités	Zeonor®
Physique	**Densité**	g /cm^3	1.01
	absorptivité (eau)	%	<0.01
Optique	**Indice de réfraction**	--	1.53 à 25°C
	Transmittance	%	92 pour 100 µm d'épaisseur
Thermique	**Température de transition vitreuse**	**°C**	136
	coefficient d'expansion linéaire	cm/cm°C	7*10^{-5}
Mécanique	**Résistance à la traction**	MPa	45-71
	Module de flexion	MPa	1600-3100

Tableau 1.1 : Propriétés du film Zeonor® utilisé [48].

b. Mise en forme du moule souple

Les étapes de préparation d'un moule souple en Zeonor® à partir du moule rigide de silicium « moule mère » sont schématisées dans la figure 1.19. Il s'agit de découper un film de 2x2 cm^2 (même dimension que le moule mère) et de le mettre en contact avec le moule mère. L'ensemble est porté entre les deux membranes souples de la chambre d'impression à une température T_{imp} légèrement supérieure à la température de transition vitreuse T_g du film. Le moule de silicium est alors appuyé sur

le film par l'application d'une pression P_{imp} pendant une durée déterminée t_{imp}. Lors de l'impression, le film ramolli flue vers les creux bordant les aspérités du moule Si et sa surface prend une nouvelle forme qui correspond au négatif de celle du moule Si. Par la suite, pendant le refroidissement, la pression est alors relâchée tandis que l'ensemble moule/film est maintenu en contact jusqu'à une température inférieure à T_g pour permettre au film de se figer. Après refroidissement, le moule et le film sont ensuite séparés laissant au film la forme imposée par l'impression. Les deux graphes de la figure 1.20 montrent l'évolution au cours du temps de la température du substrat et de la pression appliquées lors d'une impression.

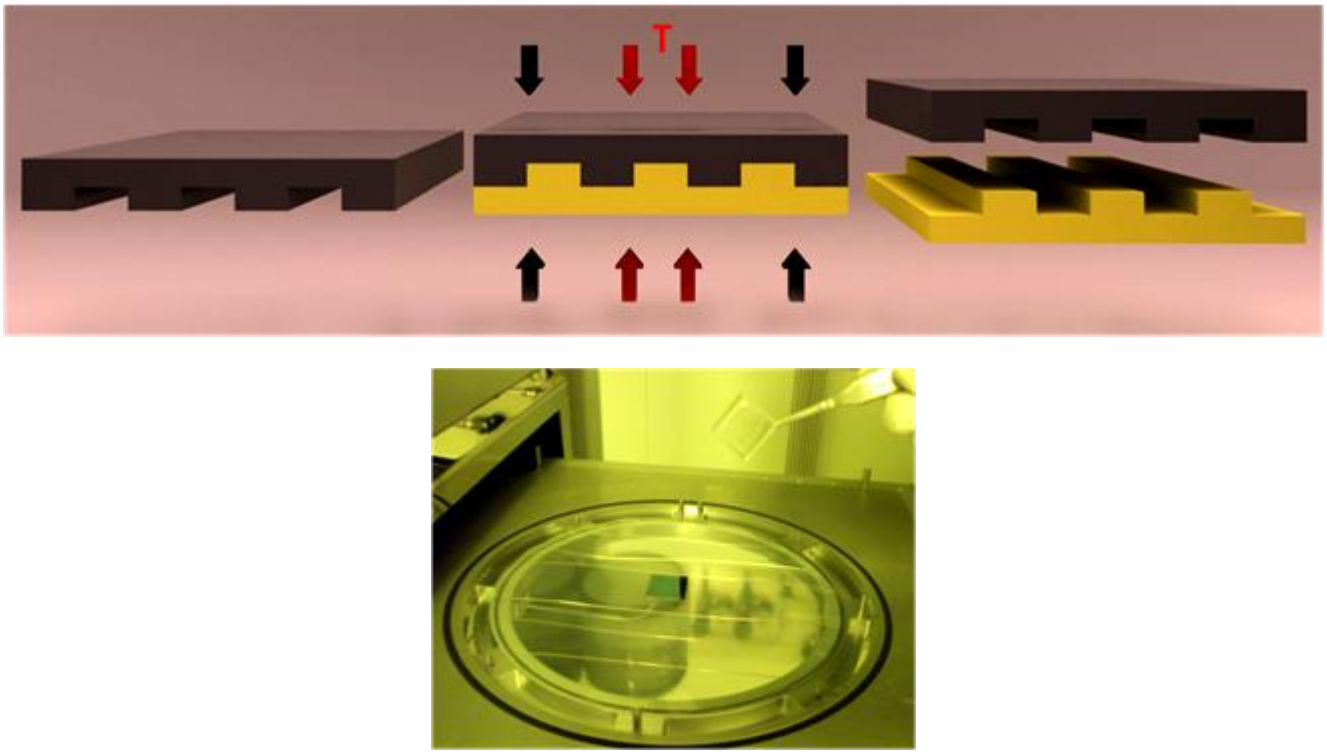


Figure 1.19 : Schéma de préparation d'un moule souple en Zeonor® (en haut) et photographie de l'ensemble moules souple et rigide positionnés sur la membrane souple inférieure transparente de la chambre d'impression de la machine Nanonex (en bas).

Il est important de noter que les paramètres d'impression (pression, température, durée…) influencent directement le comportement du film et par la suite la géométrie des motifs finaux (figure 1.21). Une série d'expériences a été donc menée pour optimiser ces paramètres. Ces derniers sont répertoriés dans le tableau suivant (Tableau 1.2).

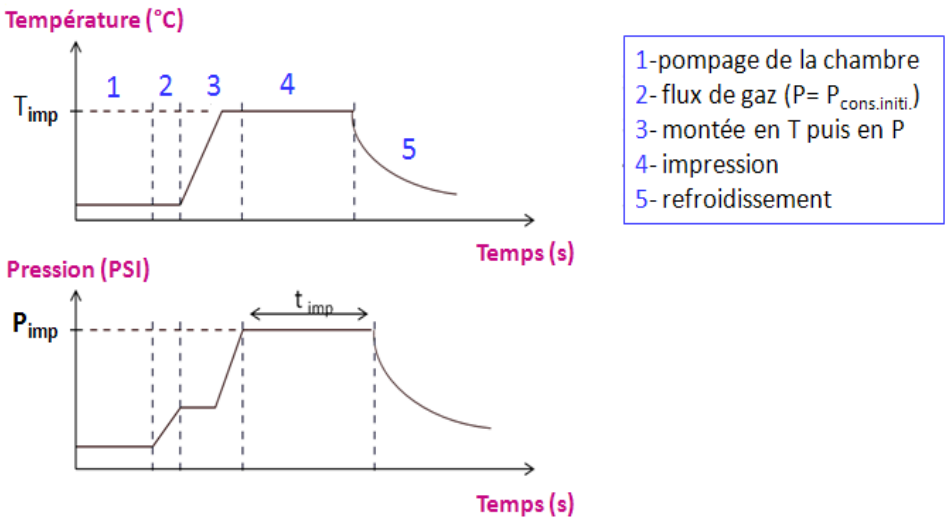


Figure 1.20 : Evolution de la température et de la pression d'impression au cours du procédé T-NIL.

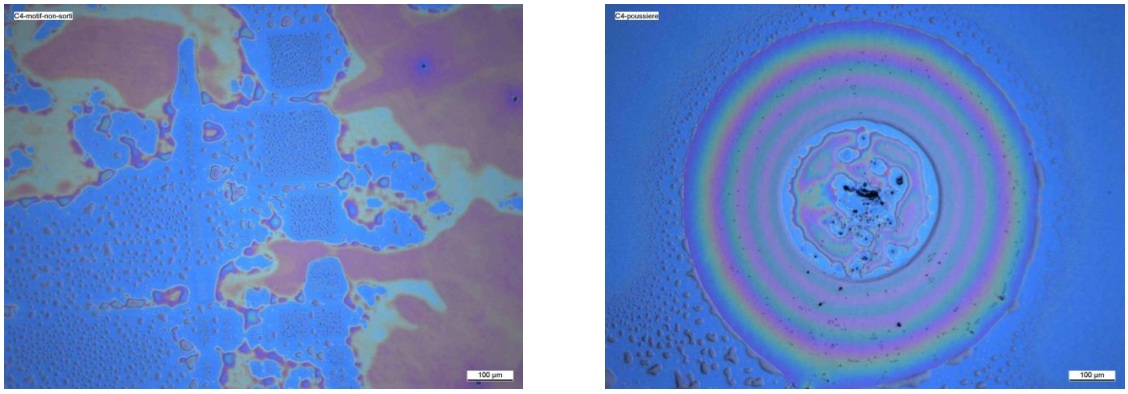


Figure 1.21 : Exemple de défauts liés à une non-optimisation de la pression.

	Unité	T-NIL
Pression d'impression (P_{imp})	Psi	450
Température d'impression (T_{imp})	°C	145
durée de pompage (t_{pump})	min	4
durée d'impression ($t_{process}$)	s	3

Tableau 1.2 : Paramètres optimisés du procédé T-NIL.

Une observation préliminaire en microscopie optique (figure 1.22) met clairement en évidence l'absence de défauts micrométriques type « ponts capillaires » dans les zones sans motifs ainsi que dans les zones imprimées. La forme générale des motifs est maintenue et on ne constate aucun arrachage lors de la séparation de l'ensemble moule/film.

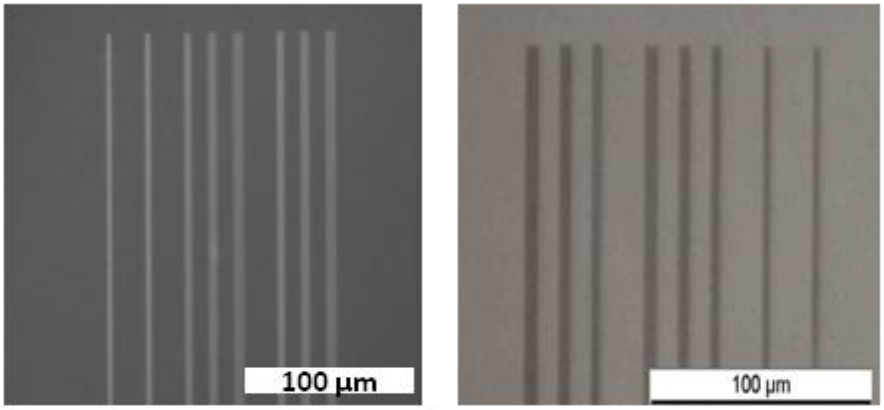


Figure 1.22 : Observation microscopique de la même « puce » de réseaux de motifs sur moule « mère » en Si (à gauche) et sur Zeonor® (à droite).

Des mesures comparatives de la hauteur de deux motifs différents sur le moule Si et sur le film Zeonor® ont été faites (figure 1.23) : sur le moule Si, la hauteur de ces deux motifs NL1 et NL2, mesurée par AFM, vaut respectivement environ 90 nm et 94 nm. Une image obtenue en MEB montre la forme des lignes obtenues, qui sont légèrement rugueuses. Cette rugosité est liée à la lithographie électronique de la résine, accentuée par la suite lors du transfert des motifs dans le silicium par gravure sèche. Quant au film de Zeonor®, la mesure des largeurs au MEB était difficile à cause des charges accumulées à sa surface isolante. Son recouvrement par une mince couche métallique n'a pas résolu le problème. Aussi, les observations ont-elles seulement été effectuées par AFM. La hauteur des motifs mesurée vaut également respectivement environ 90 nm et 94 nm. Ces valeurs confirment le bon contact de l'ensemble moule/film et le remplissage des cavités. Pour le Zeonor®, on observe que la forme des motifs est asymétrique. Ce résultat n'est toutefois pas significatif. Le balayage de la pointe nanométrique utilisée pour l'AFM ne peut pas en effet reproduire fidèlement le profil de la surface (on n'utilise l'AFM que pour mesurer la profondeur des motifs). On note enfin que tous les réseaux de motifs sont bien résolus, quel qu'en soit le pas (130nm à 300nm).

Le film est alors prêt pour l'étape du soft UV-NIL. En effet, aucune contamination n'est observée sur sa surface, dont la rugosité est très faible (de 0.37 nm comparée à 0.31 avant T-NIL). De plus, l'énergie de surface du moule est faible ; son angle de contact mesuré vaut 104°. Ce film peut donc être utilisé directement comme moule sans aucun traitement de surface, ce qui est un grand avantage pour ce type de moule.

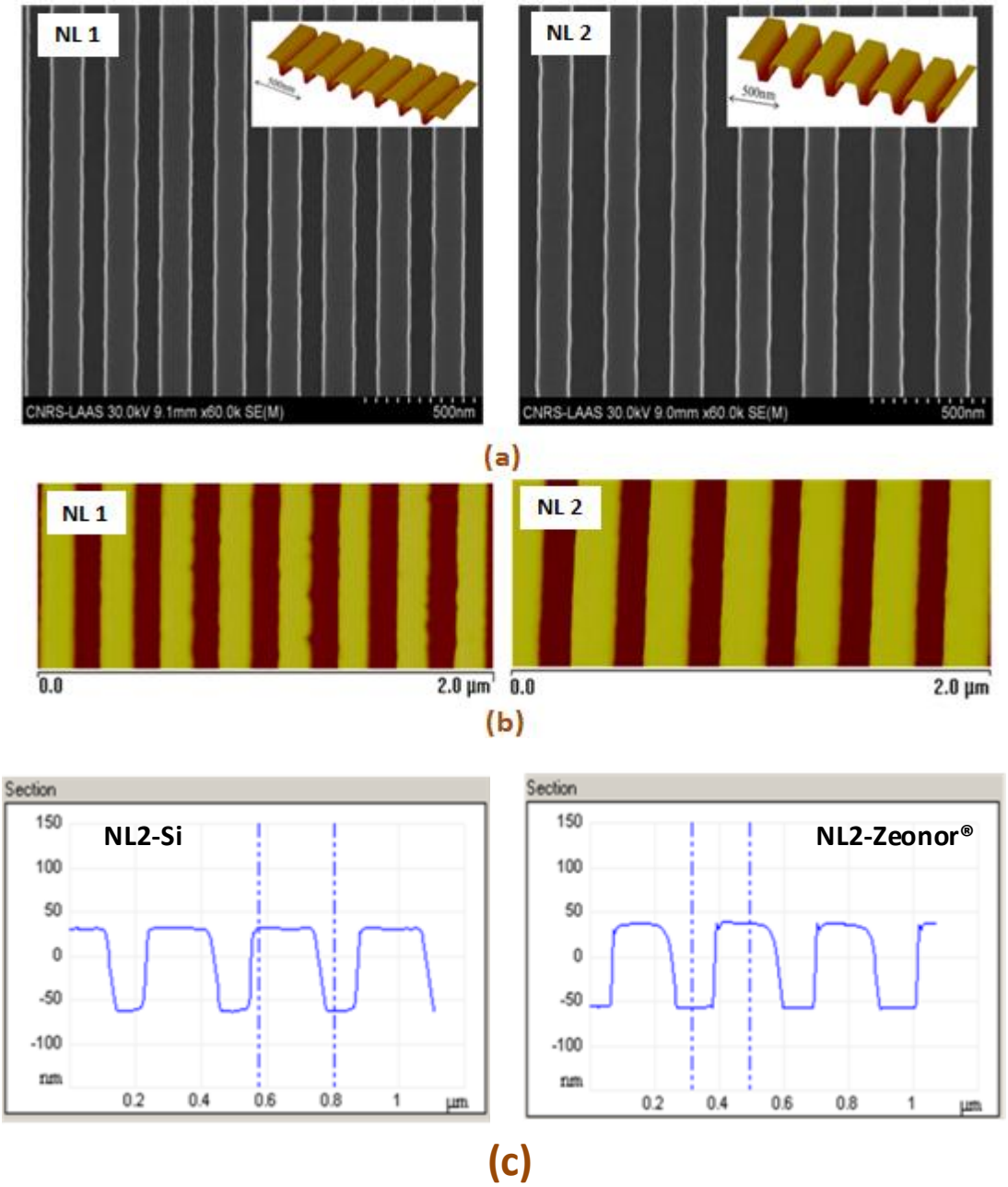


Figure 1.23 : Photographies MEB des motifs NL1 (80nm) et NL2 (100nm) sur le moule Si (a), photographie AFM des mêmes motifs sur le moule souple Zeonor® (b) et profil AFM du motif NL2 sur silicim et Zeonor® (c).

	NL1	NL 2
Profondeur des motifs (nm) du moule Si	90 ± 3	94 ± 3
Profondeur des motifs (nm) du moule souple en Zeonor®	90 ± 4	94 ± 4

Tableau 1.3 : Mesures AFM de la hauteur des motifs NL1 (80nm) et NL2 (100nm) sur le moule Si et le moule Zeonor®.

Un autre paramètre clé permettant l'évaluation de la qualité d'impression a été étudié lors d'un stage de Master dont j'ai participé à l'encadrement (Victor Boureau, Master 3N-U.P.S.). Il s'agissait de déterminer la contraction du film induite par l'impression thermique pour quantifier la fidélité de reproduction des motifs du moule dans le film. Ce paramètre a été étudié dans le cadre de la qualification de la précision d'alignement entre les motifs imprimés et les directions cristallographiques du substrat GaAs inhérente au procédé UV-NIL, utilisant le module d'alignement de la machine Nanonex. En effet, les réseaux de lignes doivent être orientés le plus parallèlement possible aux directions <110> du substrat, afin de minimiser le nombre de marches atomiques présentes sur les flancs de gravure [49]. Pour cela a été fabriqué un moule « mère » sur une plaquette de diamètre 4 pouces de silicium (001). Ce moule comporte deux marques d'alignement, fabriquées par photolithographie, et diamétralement opposées, dont le centre est séparé de 5,4 cm, ainsi que des verniers en *x* et *y* permettant de qualifier un désalignement inférieur à 5 µm et une règle en *x* afin d'observer de plus amples mouvements à une précision de 5 µm. Des mires d'alignement ainsi que des verniers, marques complémentaires aux précédents, sont aussi réalisés par la même technique sur une plaquette de diamètre 3 pouces de silicium (001) (Figure 1.24). Cette plaquette sera utilisée comme substrat par la suite. La hauteur des motifs gravés par RIE-ICP, en utilisant un plasma de Cl_2, est de 60 nm sur le substrat et de 74 nm sur le moule.

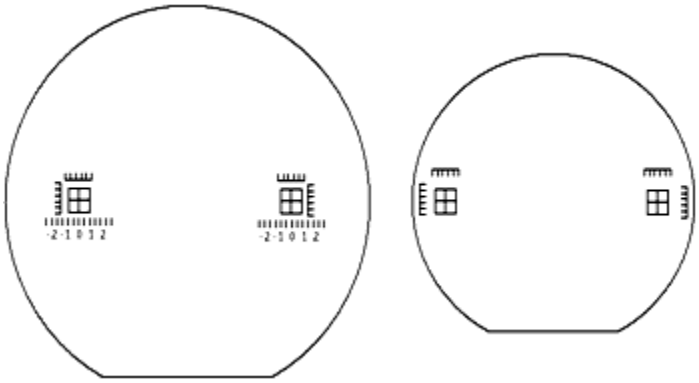


Figure 1.24 : Moule mère (plaquette 4'' de Si (001)), à gauche, et substrat (plaquette 3'' Si (001)), à droite.

La première étape consiste alors en la fabrication du moule « fille » transparent en Zeonor® par T-NIL à partir du moule « mère » en silicium. Puis on procède à la phase d'alignement pour superposer deux à deux les mires du substrat et du moule « fille » transparent. Le déroulement de l'alignement sur le module qui lui est dédié se passe de la façon suivante (figure 1.25) : le substrat 3'' est posé sur le support adapté auquel il est fixé par le vide. Le moule « fille » 4'' est de la même manière fixé par le vide sur le porte-moule, puis celui-ci est solidarisé au module d'alignement, de façon que le moule « fille » soit positionné au dessus du substrat. Un moteur à pas micrométrique situé sous le porte-

substrat fait monter ce dernier à proximité de la surface du moule, et réalise dans un même temps le parallélisme du moule et du substrat par un système de cales rétractables. Arrivé à ce stade, le travail manuel de l'alignement commence. Deux optiques de visée reliées à des caméras CCD (Charge-Coupled Device) permettent de visualiser les mires d'alignement du moule en Zeonor® sur l'ordinateur. Un premier point positif est que les motifs du moule d'une épaisseur de seulement 74 nm sont visibles. Il faut alors régler la hauteur du substrat afin que celui-ci apparaisse dans le champ des optiques de visée, puis superposer deux à deux les mires d'alignement du moule et du substrat. Cet alignement est réalisé par des vis permettant le déplacement micrométrique du porte-substrat en x, y et θ.

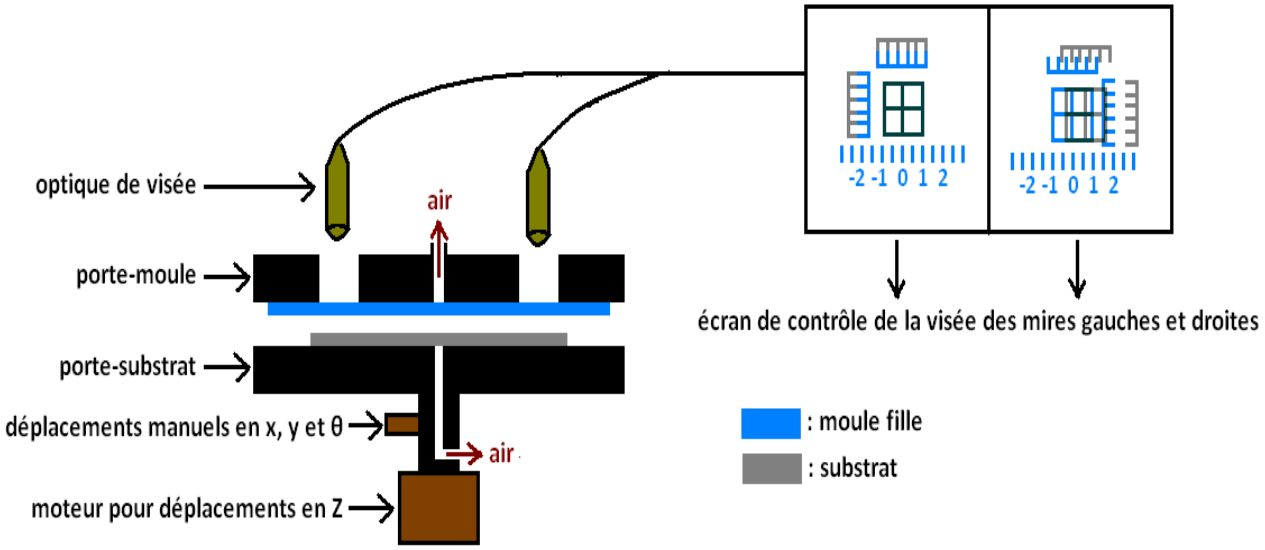


Figure 1.25 : Schéma de principe du module d'alignement de la machine de nano-impression et repérage de la superposition des mires l'alignement, pour un système aligné (à gauche) et désaligné en x (à droite).

Nous nous apercevons que l'écart en x des mires d'alignement du moule « fille » en Zeonor® diminue de 335±5 µm, soit de 0,62 %. Nous l'expliquons par la dilatation que subit le film Zeonor® durant son procédé de fabrication par T-NIL sur le moule « mère», lors de la mise en température à 145 °C. Le Zeonor® une fois dilaté, les motifs sont imprimés sur sa surface. Le film se rétracte ensuite pour revenir à sa taille initiale lors du refroidissement après impression. Cependant nous observons une contraction inférieure à celle pouvant être calculée en tenant compte de son coefficient de dilatation (7.10^{-5} K^{-1}), et de celui du moule mère de silicium ($2.5.10^{-5}$ K^{-1}), qui vaudrait 452 µm. L'origine de cette différence est, à notre avis, liée au fait que la dilatation du moule « fille » est contrainte par les frottements sur les membranes dans lesquelles est enfermée la structure à imprimer.

Nous concluons que l'utilisation d'un moule « fille » en Zeonor®, lorsque des alignements sont nécessaires lors de l'UV-NIL, n'est pas envisageable. Ceci même en créant un moule « mère » tenant

compte d'un facteur de grandissement de 0,62 %, car une précision typique de 1 µm est recherchée par ce procédé. Celle-ci ne peut pas être garantie par le procédé de fabrication du moule « fille » en Zeonor®, qui donne une reproductibilité que nous avons estimée de l'ordre de ±5 µm.

Pour finir cette étude, nous avons vérifié si un procédé recherchant un alignement uniquement en θ, comme dans notre cas, est réalisable avec l'équipement Nanonex dont nous disposons. Un désalignement proviendrait d'un glissement du moule « fille » sur le substrat survenant lors de l'UV-NIL. Le test est obtenu par le même procédé d'alignement que précédemment, mis à part que le substrat est d'abord enduit des deux couches de résine UV de Nanonex. Une fois l'alignement effectué en x et y grâce aux mires de gauche et en θ grâce aux mires de droite, des pistons situés sous le substrat, dans le porte-substrat, mettent en contact le moule et le substrat ainsi solidarisés par les tensions superficielles entre la résine et le moule. La structure est ensuite transportée et imprimée par UV-NIL, avant d'observer le désalignement engendré par cette manipulation. De cette façon, nous avons pu qualifier le désalignement en x et y comme étant inférieur à 5 µm, et par conséquent le désalignement en θ comme étant inférieur à 0,01°. Cette méthode, avec l'équipement dont nous disposons et le Zeonor® comme moule fille, est donc tout à fait utilisable pour un alignement en θ.

Notons enfin que ce moule souple peut être répliqué un grand nombre de fois sans être endommagé. Avec les conditions expérimentales utilisées, aucune dégradation n'a été observée après 20 impressions.

1.3.3 Impression et transfert des motifs

1.3.3.1. Résines UV-NIL

a. Propriétés

La résolution en nanoimpression assistée par UV est limitée d'une part par la résolution des motifs présents sur le moule et d'autre part par la résine photo-sensible utilisée. Cette résine doit en effet posséder impérativement certaines propriétés pour répondre aux critères imposés par la nanoimpression. Parmi les principales propriétés requises, on cite :

- une faible viscosité à température ambiante (< 1Pa.s) de manière à remplir les cavités du moule et avoir un film uniforme sur toute la plaquette avec un temps de remplissage court (compris entre 1 et 100 s) et une pression faible (< 1bar ≈ 105 Pa),
- de bonnes propriétés filmogènes car la résine est déposée par centrifugation,

- une transparence aux longueurs d'onde de travail la plus élevée possible pour polymériser le film de résine sut toute son épaisseur,
- une photo-sensibilité élevée pour réduire les durées d'exposition,
- un retrait (contraction) minimal lors de la photo-polymérisation afin de conserver les dimensions de moule (en largeur et en hauteur),
- une forte adhérence au substrat et une faible adhérence avec le moule après photo-polymérisation afin d'éviter des phénomènes d'arrachage lors de la séparation. Ceci impliquant que la résine doit posséder aussi des propriétés mécaniques suffisantes pour ne pas dégrader les motifs,
- de bonnes propriétés de résistance à la gravure pour la résine polymérisée (bonne sélectivité de gravure avec le matériau attaqué dans les motifs). Ce qui demande l'utilisation des résines composées par des monomères avec des longueurs de chaîne assez importantes (groupement encombrant) qui ne s'évaporent pas rapidement. Cela signifie donc qu'il faudrait utiliser une résine qui ne répondrait pas à la première propriété énoncée. En effet, la nanoimpression assistée par UV exige l'utilisation des résines de faible viscosité, propriété rencontrée pour les monomères de faible longueur de chaîne. Il faudra trouver un compromis.
- un retrait facile de la résine polymérisée par voie chimique.

Le choix de la résine UV-NIL qui doit satisfaire à ces propriétés repose sur la compréhension du rôle de ses constituants. En effet, les résines UV-NIL sont constituées :

- de monomères : l'élément principal des résines qui se composent généralement de chaînes carbonées. Son ajout doit être modéré puisqu'il assure des fonctions « contradictoires ». En effet, l'augmentation des monomères permet de réduire ou ajuster la viscosité du polymère, accroître la volatilité de certaines espèces quand il s'agit de monomères à faible poids moléculaire, diminuer la vitesse de polymérisation et augmenter la durée de conservation du polymère. En contre-partie, réduire la quantité des monomères assure un faible volume de retrait et une diminution des contraintes à la surface.
- d'un photo-initiateur : un constituant sensible aux longueurs d'onde d'exposition qui réagit avec le monomère afin d'assurer sa polymérisation. On peut en distinguer deux types : les photo-initiateurs anioniques qui génèrent des radicaux libres réactifs sensibles à l'oxygène. Et des photo-initiateurs cationiques qui produisent des acides qui agissent en tant que catalyseur et ne sont pas sensibles à l'oxygène.

- d'un solvant : sa présence est facultative, elle dépend de la viscosité initiale du monomère. Sa quantité est ajustée de telle sorte qu'une large gamme d'épaisseurs soit accessible. Le solvant est évaporé lors de l'étape de recuit effectué avant la nano-impression ; il n'intervient donc pas dans l'étape de pressage.
- d'additifs : permettant principalement de contrôler les propriétés finales de la résine UV. Cette dernière peut contenir jusqu'à 50 % d'additifs. Ils comprennent généralement des tensioactifs, des dispersants, des stabilisants…

b. Résine UV-NIL utilisée

Nous avons utilisé une résine UV commerciale de Nanonex qui nous a été fournie avec l'équipement. Appelée NXR-2010, cette résine appartient à la série NXR-2000 des résines Nanonex photosensibles. Selon le fabricant, NXR-2010 peut être déposée par centrifugation, et les épaisseurs obtenues peuvent aller jusqu'à des centaines de nanomètres. La courbe des épaisseurs en fonction des accélérations est donnée dans la figure 1.26 suivante.

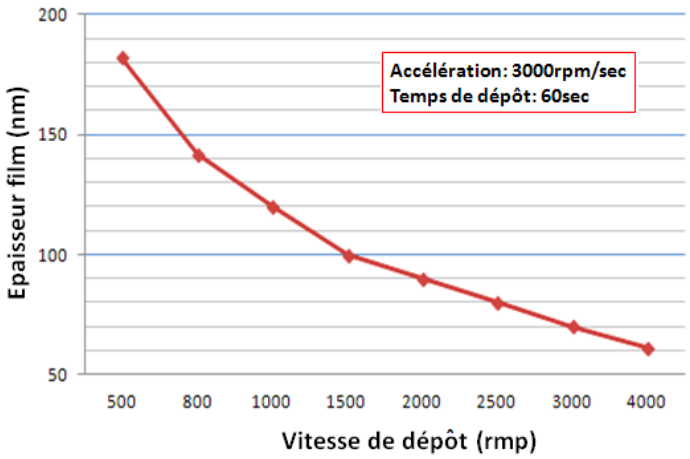


Figure 1.26 : Courbe d'évolution de l'épaisseur de la résine UV NXR-2010 en fonction de la vitesse de dépôt par centrifugation.

L'inconvénient de cette résine est qu'elle doit être utilisée avec une sous-couche NXR-3020 (appartenant à la famille NXR-3000) afin d'assurer son adhérence sur le substrat de GaAs ou sur SiO_2/GaAs. Il faudra donc attaquer successivement les deux couches de résine pour opérer le transfert des motifs dans le GaAs, et cela rajoutera donc une étape d'attaque supplémentaire. La résine NXR-2010 peut être attaquée, par plasma fluoré et sa sélectivité lors de l'attaque plasma oxygène qui attaquera la sous-couche NXR-3020 est supérieure à 10. De plus, cette sous-couche présente le gros inconvénient, dans le cadre de l'application visée, d'être soluble dans les solutions aqueuses. Cela nous empêchera en effet de l'utiliser directement sur GaAs, quand nous souhaiterons y transférer les motifs

par attaque chimique. Nous devrons obligatoirement utiliser une couche de SiO_2 intermédiaire dans laquelle les motifs devront être transférés par gravure sèche, et qui servira de masque pour le transfert des motifs dans GaAs par gravure chimique.

Les résultats obtenus avec cette résine et sa sous-couche, présentés dans les paragraphes qui suivent, ont démontré l'optimisation du procédé de réalisation par NIL de nanorubans dans GaAs.

1.3.3.2. Impression

Avant de commencer l'impression, une étude préliminaire à été réalisée pour savoir la dimension adéquate du substrat sachant qu'on utilise des moules de 2x2 cm^2. Pour cela, nous avons fait deux tests de nano-impression thermique en utilisant deux substrats de 1x1 cm^2 et 2x2 cm^2. On a pu constater que, pour les paramètres d'impression déjà optimisés, la dimension joue un rôle très important sur la qualité de l'impression. En effet, les cavités des motifs ne sont pas parfaitement remplies dans le cas d'un substrat de 1x1 cm^2 alors que, dans le cas d'un substrat de 2x2 cm^2, on a un bon remplissage et une meilleure impression (figure 1.27). Cela peut être expliqué par le fait qu'on a un effet de bord de la résine très important quand le substrat est plus petit que le moule, ce qui implique une non-homogénéité de la pression. Pour la suite de notre étude, nous avons donc choisi des substrats de 2x2 cm^2.

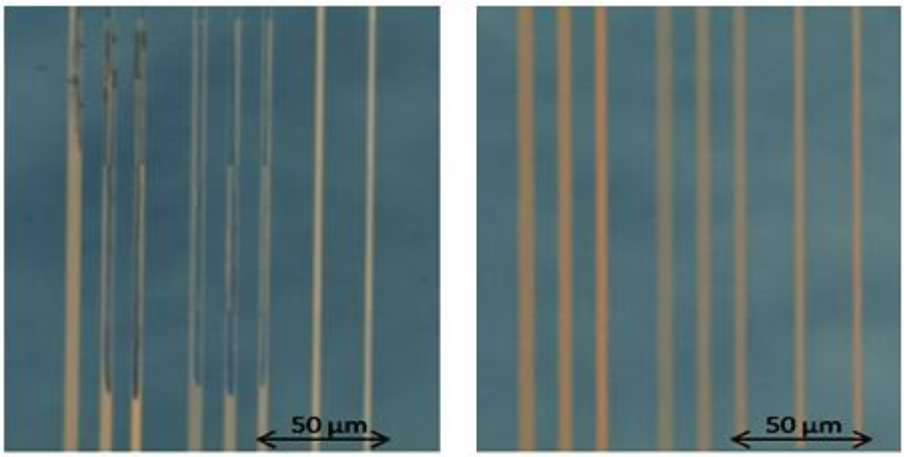


Figure 1.27 : Illustration de l'effet de la dimension de l'ensemble moule Si/substrat sur la qualité de l'impression (à gauche) 1x1 cm^2 ; (à droite) 2x2 cm^2.

Dans une première étude, on dépose au départ une couche de 50 nm de dioxyde de silicium sur un substrat de GaAs (2x2 cm^2). Cette couche joue le rôle de masque de gravure. Elle est nécessaire comme la sous-couche d'adhérence est soluble dans les solutions aqueuses. Elle servira aussi à protéger la surface du GaAs contre toute contamination pouvant venir tout au long du procédé d'impression (même si nous n'avons jamais rencontré de tels problèmes). Cette couche est déposée par

un dépôt chimique en phase vapeur (ICPECVD) à basse température (100°C). La contrainte mesurée après dépôt vaut $\sigma \approx -25$ MPa inférieure à la contrainte d'un dépôt fait à T = 300 °C (≈ -70 MPa) ; cette condition est favorable car la contrainte conduit à une courbure de l'échantillon SiO_2/GaAs préjudiciable. Par la suite, on dépose par centrifugation une sous-couche de résine (NXR-3020) d'environ 156 nm d'épaisseur (mesurée par AFM) pour assurer l'adhérence de la résine UV sur le dioxyde de silicium. Après un recuit à une température de 160°C pour 10 min, on dépose la couche de résine UV (NXR-2010). L'épaisseur de cette dernière est d'environ 118 nm. Immédiatement après dépôt de cette résine photosensible, le moule souple est mis en contact avec le substrat en appliquant une faible pression de 200 PSI (≈14 bars) à température ambiante. Le mélange est solidifié à travers le moule, par photo-polymérisation sous irradiation UV. Cette impression est très courte (environ 2 min) ce qui est l'un des avantages de cette technique. Après insolation, les motifs sont imprimés et le moule se détache facilement de la couche solidifiée (figure 1.28, 1.29). L'épaisseur de la résine résiduelle, mesurée en fond de quelques motifs par AFM est très faible (≈ 18nm) et uniforme sur tout le champ pressé.

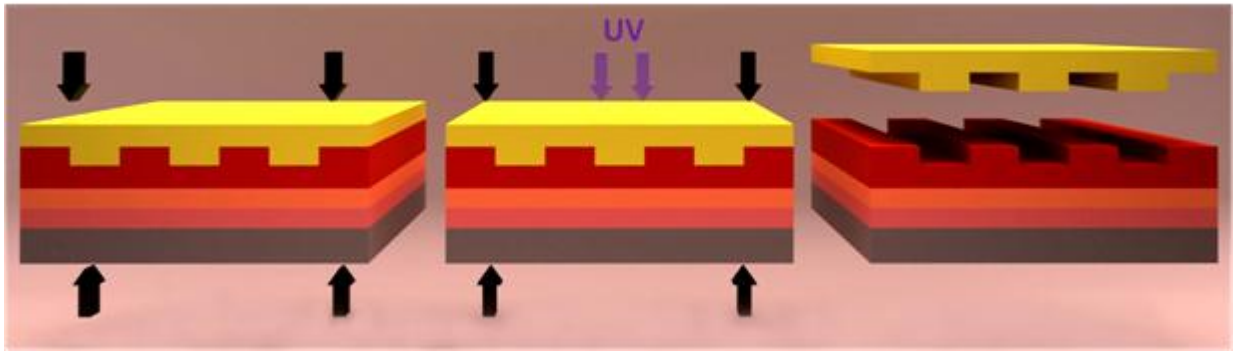


Figure 1.28 : Schéma des étapes du procédé Soft UV-NIL.

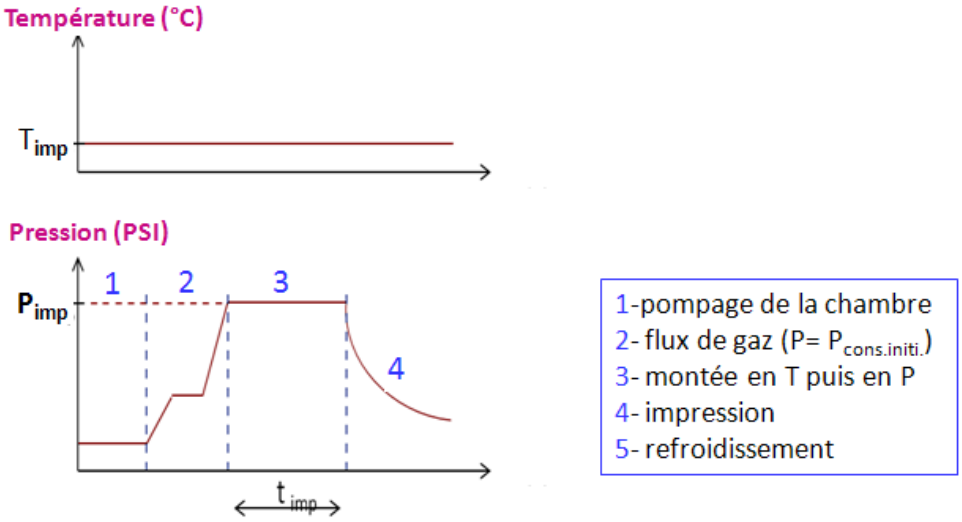


Figure 1.29 : Evolution de la température et de la pression d'impression au cours d'un essai d'UV-NIL.

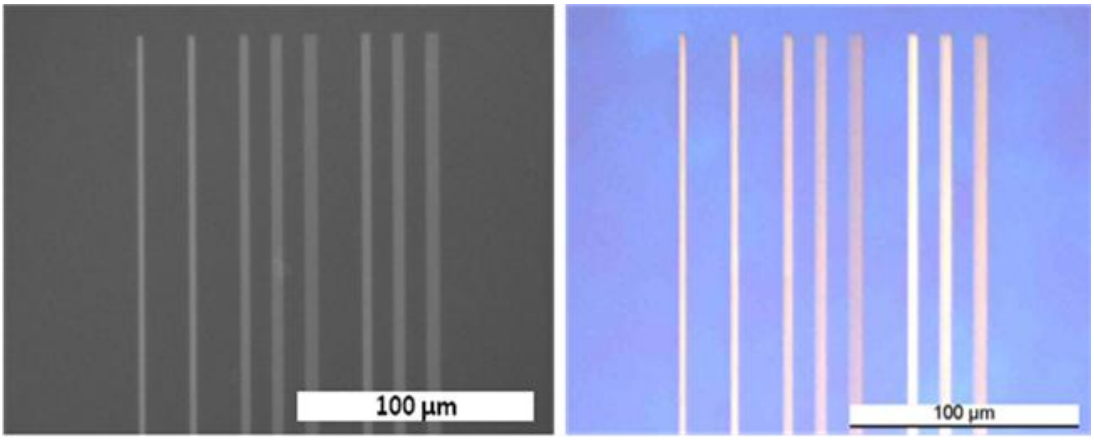


Figure 1.30 : Observation microscopique de la même « puce » de groupes de motifs sur moule « mère » en Si original (à gauche) et sur substrat (à droite) après la nanoimpression à l'aide du moule de Zeonor® intermédiaire.

L'observation microscopique image aisément les groupes de motifs, composés de lignes périodiques de pas différents (figure 1.30) qui diffractent. Tous les réseaux de motifs sont bien visibles, quel qu'en soit le pas (130nm à 300nm). Elle montre l'absence de tout défaut micrométrique avec une forme générale bien maintenue. Les cavités des motifs sont remplies correctement et on vérifie que ce type de film souple est capable de reproduire fidèlement des motifs nanométriques.

1.3.3.3. Transfert

Des étapes de gravure ICP critiques ont été menées pour transférer successivement les motifs dans les trois couches empilées et arriver jusqu'au GaAs. Nous avons utilisé pour cela un équipement Omega Trikon à température ambiante. Les étapes de gravure sont les suivantes : une gravure de la couche de résine résiduelle par un plasma CHF_3-O_2 (1), suivie de la gravure de la sous-couche par plasma O_2 (2), puis le transfert dans le dioxyde de silicium par plasma CHF_3 (3), et enfin le transfert dans le GaAs opéré par attaque chimique dans un mélange d'acide phosphorique, de péroxyde d'hydrogène et d'eau (4). La profondeur de gravure est d'environ 15 nm. Le dioxyde de silicium est alors retiré grâce à une solution d'acide fluorhydrique tamponnée (5). Un traitement par plasma micro-ondes d'O_2 est mené pour un nettoyage final du GaAs (figure 1.31).

Bien entendu, ces différentes étapes ont dû être optimisées une à une pour trouver les meilleures conditions de gravure. Pour cette étude, nous nous sommes toutefois seulement focalisés sur les motifs présentant des pas de 200nm - 300nm, ayant constaté que les motifs à pas plus faibles étaient mal transférés et auraient nécessité une optimisation particulière.

Des mesures AFM de la largeur des motifs dans GaAs ont été menées à la fin de ces étapes de gravure. Seules les lignes avec des largeurs les plus grandes, codées à 80 et 100nm, donnent des motifs

bien définis et ce pour tous les pas étudiés. On constate un élargissement d'environ 23 nm pour les motifs codés à 80 nm (NL1) et de 12 nm pour les motifs les plus grands, codés à 100 nm (NL2) (figure 1.32). Cet élargissement est dû principalement aux gravures successives et aussi à la non-uniformité du fond des motifs sachant que, dans cette étude nous avons utilisé le moule « mère » de silicium et non le moule de SOI.

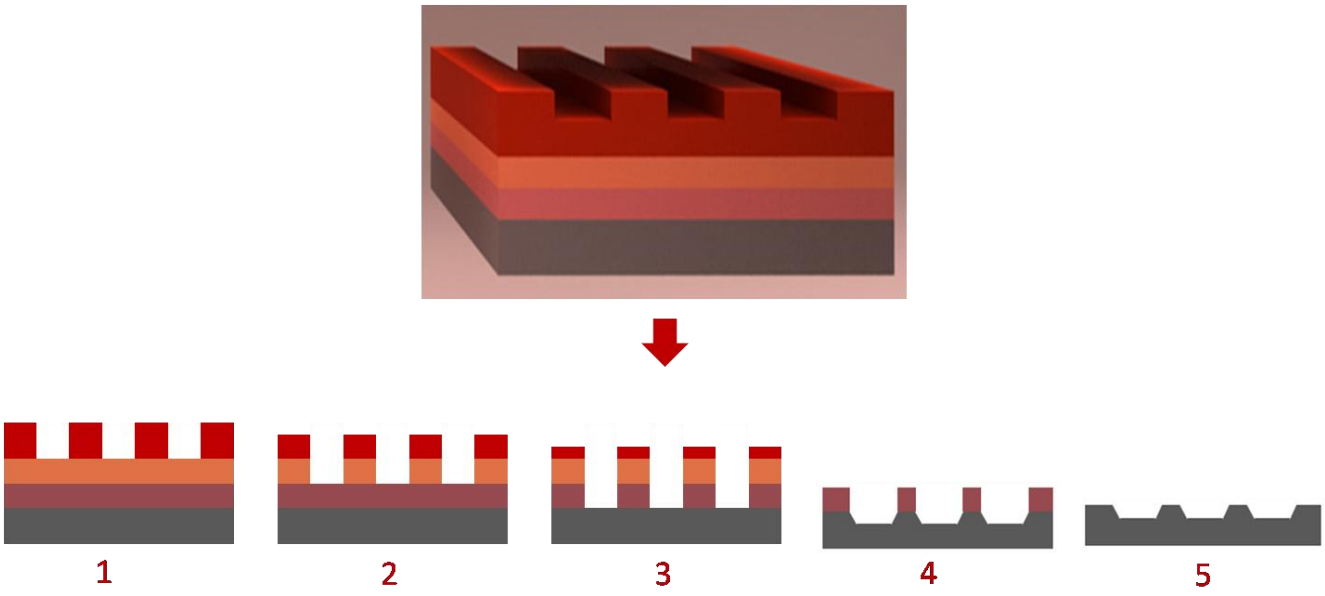


Figure 1.31 : Schéma des étapes de gravure : gravure (1) fond de motifs, (2) sous couche, (3) SiO_2, (4) GaAs et (5) attaque SiO_2.

	NL1	NL2
Largeur motif (nm) du moule Si	90 ± 2	130 ± 2
Largeur motif (nm) du GaAs	120 ± 2	147 ± 4

Tableau 1.4 : Mesures AFM de la largeur des motifs NL1 (80nm) et NL2 (100nm) sur le moule Si et sur GaAs.

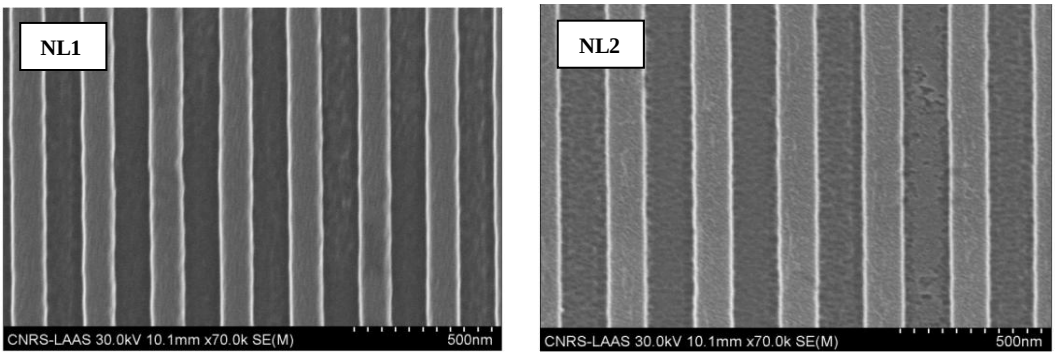


Figure 1.32 : Photos MEB du GaAs nanostructuré NL1 (pas 250nm) et NL2 (pas 300nm).

Un procédé a donc été mis au point, qui permet de réaliser des surfaces nanostructurées en GaAs qui répondent au cahier des charges fixé pour notre étude. Hélas, nous n'avons pas pu l'appliquer, ayant rencontré des problèmes avec la résine présentant une nouvelle formulation, qui a remplacé celle qui a permis cette démonstration quand elle a été périmée. Nous avons rencontré beaucoup de difficultés pour faire adhérer la nouvelle résine sur le SiO_2 malgré la présence de la couche d'adhérence et en dépit des diverses tentatives d'optimisation que nous avons menées. Il a été finalement conclu que le problème incombait à la résine, qui n'a pas encore été remplacée par le fournisseur.

Aussi, en vue d'éviter ce type de problème, le développement d'une formulation de résine UV-NIL a été lancée au laboratoire. Son étude est toujours en cours. J'ai d'ores et déjà obtenu des résultats préliminaires positifs. Notons que, si cette résine "faite maison" s'avère satisfaisante, cela conduira de plus à diminuer les coûts (les résines commerciales sont très chères) et permettra de mener des études plus fondamentales concernant les modifications chimiques des résines lors de certaines étapes du procédé (exposition, gravure…) pour optimiser au mieux le procédé. Cette résine nous a permis de simplifier le procédé. En effet, ce dernier devient un procédé monocouche qui évite l'insertion de la sous-couche d'adhérence et de la couche de dioxyde de silicium, et donc les pertes en dimension des motifs liées aux gravures successives. Nous avons essayé de mener des premiers tests avec cette résine afin d'optimiser les paramètres de la nano-impression. L'optimisation a été faite en premier lieu sur des motifs submicroniques. La figure 1.33 montre les premiers résultats de l'optimisation de la nanoimpression. Les motifs présentés sont des carrés de différentes tailles (750nm, 550nm et 300nm) et différents pas (2µm, 1.5 µm et 700 nm respectivement). La profondeur des motifs est de 100nm, similaire à la profondeur des motifs du moule « mère » initial. On constate une bonne fidélité de reproduction sans défauts ni arrachage de motifs. Nous nous sommes intéressés ensuite à la réalisation des motifs carrés de 200nm de côté pour étudier la gravure de la résine résiduelle ainsi que la gravure du GaAs. Nous avons pour cela utilisé comme premier test ces paramètres pour graver le fond des motifs : 10sccm (O_2), P = 5mT, ICP : Bias = 5W : 20W, T= 18°C pendant 20s. Quant aux paramètres utilisés pour graver le GaAs, ils sont les suivants : 20sccm (CF_4), P= 10mT, ICP : Bias = 25W : 50W, T= 18°C pendant 1min15s. La figure 1.34 présente le premier résultat de gravure du GaAs, obtenu sans enlever complètement la résine. En effet, après gravure du GaAs, il restait une fine couche résiduelle de résine seulement d'environ 10nm.

Ces résultats préliminaires que nous avons obtenus doivent toutefois être complétés.

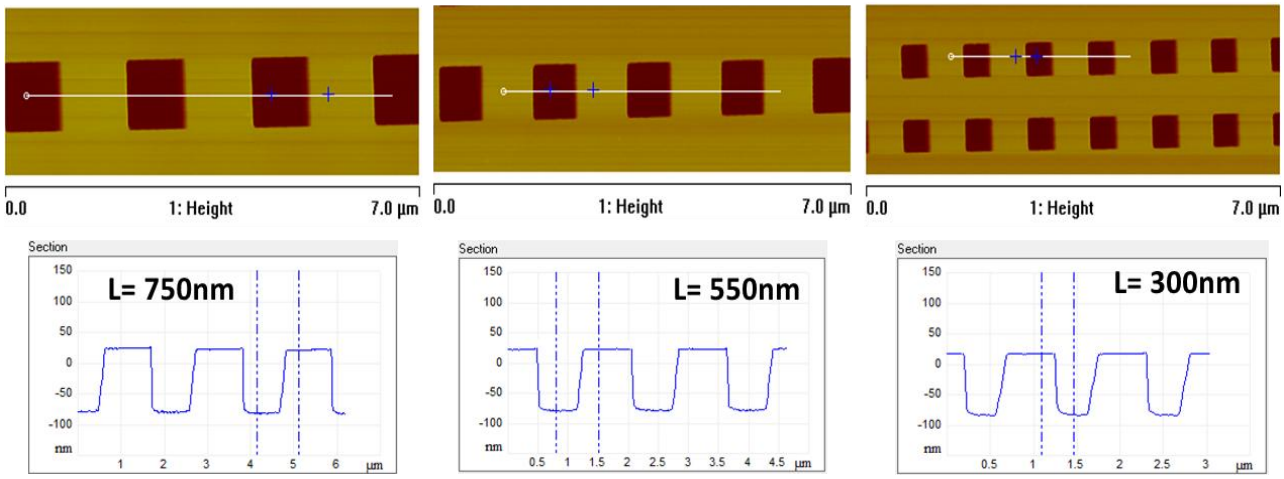


Figure 1.33 : Images et profils AFM de différents motifs imprimés sur la résine « maison ».

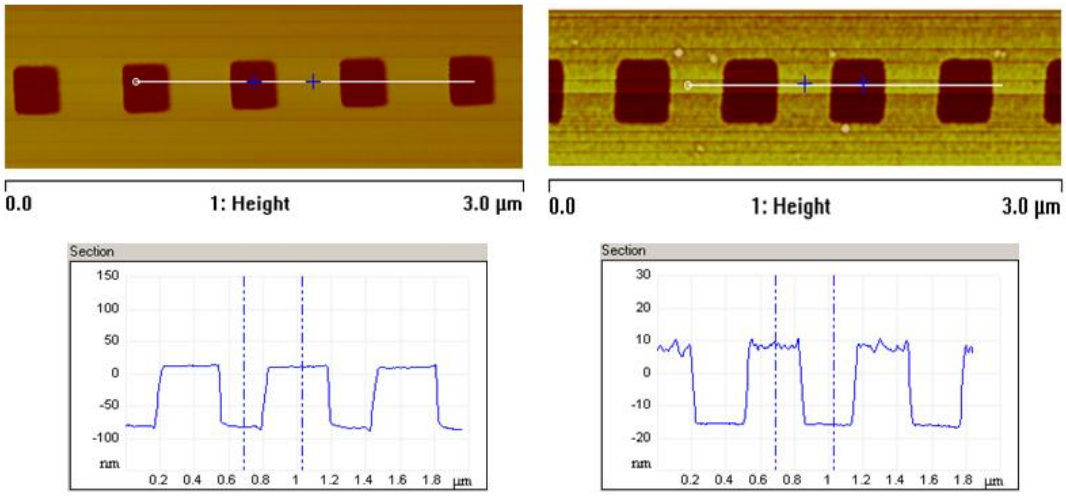


Figure 1.34 : Images et profils AFM d'un champ de carrés de 300nm de côté après impression sur la résine « maison » (à gauche) et après transfert dans GaAs (à droite).

1.4 Conclusion

Nous avons développé un procédé de lithographie douce par nano-impression assistée par ultra-violets (Soft UV-NIL) en complément de celui de lithographie par faisceau électronique que nous utilisons classiquement. Il exploite des films souples thermoplastiques et nous avons étudié leur capacité à satisfaire aux exigences pour la nano-impression de motifs nanométriques qui soient transférables dans le GaAs. Ces films transparents sont considérés comme des matériaux de moulage prometteurs compte-tenu de leur faible coût, la simplicité et la rapidité de leur utilisation. Les analyses par microscopie à force atomique et microscopie électronique à balayage confirment que ce moule souple a une bonne fidélité de structuration et une haute performance lithographique en termes de résolution, de taux de production et d'alignement. En plus, ce moule est fabriqué en une seule étape. Il ne nécessite aucun traitement de surface particulier au cours du processus et est réutilisable plusieurs

fois avant sa duplication par nano-impression, ce qui garantit encore le faible coût de cette technique. Des motifs de 120 nm et 147 nm de largeur et de pas de 200 à 300 nm ont été obtenus sur GaAs.

Bien que cette approche soit très séduisante, toutefois, les résines ne sont en effet pas complètement stabilisées ce qui pose de gros problèmes aux utilisateurs, à moins de disposer d'une résine maison, ce qui est en cours de réalisation au LAAS. Par ailleurs, la maîtrise de l'étape de gravure ICP des différents matériaux déposés pour transférer les motifs dans le GaAs est un autre défi à surmonter. En effet, les résines utilisées sont peu sélectives.

Dans le chapitre suivant, nous allons présenter nos résultats sur la reprise d'épitaxie sur surfaces de GaAs nanostructurées après avoir discuté les préparations de surface préalables.

Les substrats de GaAs utilisés pour cette étude ont été toujours structurés par lithographie électronique compte-tenu des problèmes de fourniture de résine que nous avons rencontrés en fin d'étude.

Références Bibliographiques

[1] S. Y. Chou, P. R. Krauss, et P. J. Renstrom, « Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, n° 21, p. 3114, 1995.

[2] S. Y. Chou, P. R. Krauss, et P. J. Renstrom, « Imprint Lithography with 25-Nanometer Resolution », *Science*, vol. 272, n° 5258, p. 85‑87, mai 1996.

[3] « ITRS Home », *International Technology Roadmap for Semiconductors 2003*, 2003. [En ligne]. Disponible sur: http://public.itrs.net/Links/2003ITRS/Home2003.htm.

[4] « ITRS Home », *International Technology Roadmap for Semiconductors 2011*, 2011. [En ligne]. Disponible sur: http://public.itrs.net/Links/2011ITRS/Home2011.htm.

[5] L. J. Guo, « Recent progress in nanoimprint technology and its applications », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 37, n° 11, p. R123, juin 2004.

[6] S. Y. Chou, P. R. Krauss, W. Zhang, L. Guo, et L. Zhuang, « Sub-10 nm imprint lithography and applications », *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 15, n° 6, p. 2897‑2904, 1997.

[7] P. Gallo, B. Viallet, E. Daran, et C. Fontaine, « Efficient aminosilane adhesion promoter for soft nanoimprint on GaAs », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, n° 18, p. 183111‑183111‑2, 2005.

[8] J. Haisma, M. Verheijen, K. van den Heuvel, et J. van den Berg, « Mold-assisted nanolithography: A process for reliable pattern replication », *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 14, n° 6, p. 4124‑4128, nov. 1996.

[9] M. Colburn, S. C. Johnson, M. D. Stewart, S. Damle, T. C. Bailey, B. Choi, M. Wedlake, T. B. Michaelson, S. V. Sreenivasan, J. G. Ekerdt, et C. G. Willson, « Step and flash imprint lithography: a new approach to high-resolution patterning », 1999, vol. 3676, p. 379‑389.

[10] M. Bender, M. Otto, B. Hadam, B. Vratzov, B. Spangenberg, et H. Kurz, « Fabrication of nanostructures using a UV-based imprint technique », *Microelectron. Eng.*, vol. 53, n° 1‑4, p. 233‑236, juin 2000.

[11] Y. Hirai, « Polymer Science in Nanoimprint Lithography », *J. Photopolym. Sci. Technol.*, vol. 18, n° 4, p. 551‑558, 2005.

[12] J. Jeong, Y. Sim, H. Sohn, et E. Lee, « Step and repeat UV-nanoimprint lithography using a large area stamp », 2005, vol. 5751, p. 227‑235.

[13] Y. Chen, F. Carcenac, C. Ecoffet, D. J. Lougnot, et H. Launois, « Mold-assisted near-field optical lithography », *Microelectron. Eng.*, vol. 46, n° 1‑4, p. 69‑72, mai 1999.

[14] P. Voisin, « Lithographie de nouvelle génération par nanoimpression assistée par UV: étude et développement de matériaux et procédés pour l'application microélectronique », phd, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007.

[15] N. L. Jeon, J. Hu, G. Whitesides, M. K. Erhardt, et R. G. Nuzzo, « Fabrication of Silicon MOSFETs Using Soft Lithography », *Adv. Mater.*, vol. 10, n° 17, p. 1466–1469, 1998.

[16] Y. Xia et G. M. Whitesides, « Soft Lithography », *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 28, n° 1, p. 153‑184, 1998.

[17] Y. Xia, J. A. Rogers, K. E. Paul, et G. M. Whitesides, « Unconventional Methods for Fabricating and Patterning Nanostructures », *Chem. Rev.*, vol. 99, n° 7, p. 1823‑1848, juill. 1999.

[18] J. Chen, « Soft UV nanoimprint lithography: a versatile technique for the fabrication of plasmonic biosensors », phd, Université Paris Sud - Paris XI, Northwestern Polytechnical University (Chine), 2011.

[19] K. Pfeiffer, M. Fink, G. Ahrens, G. Gruetzner, F. Reuther, J. Seekamp, S. Zankovych, C. M. Sotomayor Torres, I. Maximov, M. Beck, M. Graczyk, L. Montelius, H. Schulz, H.-C. Scheer, et F. Steingrueber, « Polymer stamps for nanoimprinting », *Microelectron. Eng.*, vol. 61‑62, p. 393‑398, juill. 2002.

[20] S. H. Ahn et L. J. Guo, « Large-Area Roll-to-Roll and Roll-to-Plate Nanoimprint Lithography: A Step toward High-Throughput Application of Continuous Nanoimprinting », *ACS Nano*, vol. 3, n° 8, p. 2304‑2310, août 2009.

[21] J. P. Rolland, E. C. Hagberg, G. M. Denison, K. R. Carter, et J. M. De Simone, « High-Resolution Soft Lithography: Enabling Materials for Nanotechnologies », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 43, n° 43, p. 5796–5799, 2004.

[22] J. Perumal, D.-P. Kim, et J.-J. Lee, « Fluoropolymer synthesis and its application as a mold material in UV-nano-imprint lithography process », *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 8, n° 10, p. 5341‑5346, oct. 2008.

[23] M. A. Unger, H.-P. Chou, T. Thorsen, A. Scherer, et S. R. Quake, « Monolithic Microfabricated Valves and Pumps by Multilayer Soft Lithography », *Science*, vol. 288, n° 5463, p. 113‑116, juill. 2000.

[24] H. Schmid et B. Michel, « Siloxane Polymers for High-Resolution, High-Accuracy Soft Lithography », *Macromolecules*, vol. 33, n° 8, p. 3042‑3049, avr. 2000.

[25] K. Choi et J. Rogers, « A Photocurable Poly(dimethylsiloxane) Chemistry Designed for Soft Lithographic Molding and Printing in the Nanometer Regime », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, n° 14, p. 4060‑4061, avr. 2003.

[26] J. Y. Shin, J. Y. Park, C. Liu, J. He, et S. C. Kim, « Chemical structure and physical properties of cyclic olefin copolymers: (IUPAC technical report) », *Pure Appl. Chem.*, vol. 77, n° 5, p. 801‑814.

[27] S. Garidel, M. Zelsmann, P. Voisin, N. Rochat, et P. Michallon, « Structure and stability characterization of anti-adhesion self-assembled monolayers formed by vapour deposition for NIL use », 2007, vol. 6517, p. 65172C‑65172C‑9.

[28] F. A. Houle, E. Guyer, D. C. Miller, et R. Dauskardt, « Adhesion between template materials and UV-cured nanoimprint resists », *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 25, n° 4, p. 1179‑1185, 2007.

[29] M. Bender, M. Otto, B. Hadam, B. Spangenberg, et H. Kurz, « Multiple imprinting in UV-based nanoimprint lithography: related material issues », *Microelectron. Eng.*, vol. 61‑62, p. 407‑413, juill. 2002.

[30] D.-Y. Khang et H. H. Lee, « Sub-100 nm Patterning with an Amorphous Fluoropolymer Mold », *Langmuir*, vol. 20, n° 6, p. 2445‑2448, mars 2004.

[31] X. Zhao et R. Kopelman, « Mechanism of Organosilane Self-Assembled Monolayer Formation on Silica Studied by Second-Harmonic Generation », *J. Phys. Chem.*, vol. 100, n° 26, p. 11014‑11018, janv. 1996.

[32] B. Viallet, P. Gallo, et E. Daran, « Nanoimprint process using epoxy-siloxane low-viscosity prepolymer », *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 23, n° 1, p. 72‑75, déc. 2004.

[33] B. Viallet, « Conception d'un amplificateur optique à 1,3 micron : spectroscopie de couches minces de LaF3 dopé Nd3+ et développement de procédés technologiques innovants », phd, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2004.

[34] E. Schäffer, S. Harkema, R. Blossey, et U. Steiner, « Temperature-gradient–induced instability in polymer films », *EPL Eur. Lett.*, vol. 60, n° 2, p. 255, oct. 2002.

[35] R. Seemann, S. Herminghaus, et K. Jacobs, « Gaining control of pattern formation of dewetting liquid films », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 13, n° 21, p. 4925, mai 2001.

[36] K. Jacobs, S. Herminghaus, et K. R. Mecke, « Thin Liquid Polymer Films Rupture via Defects », *Langmuir*, vol. 14, n° 4, p. 965‑969, févr. 1998.

[37] E. Schäffer, T. Thurn-Albrecht, T. P. Russell, et U. Steiner, « Electrohydrodynamic instabilities in polymer films », *EPL Eur. Lett.*, vol. 53, n° 4, p. 518, févr. 2001.

[38] E. Schäffer, T. Thurn-Albrecht, T. P. Russell, et U. Steiner, « Electrically induced structure formation and pattern transfer », *Nature*, vol. 403, n° 6772, p. 874‑877, févr. 2000.

[39] S. Herminghaus, « Dynamical Instability of Thin Liquid Films Between Conducting Media », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 83, n° 12, p. 2359‑2361, sept. 1999.

[40] W. Mönch et S. Herminghaus, « Elastic instability of rubber films between solid bodies », *EPL Eur. Lett.*, vol. 53, n° 4, p. 525, févr. 2001.

[41] H. Schift, L. J. Heyderman, M. A. der Maur, et J. Gobrecht, « Pattern formation in hot embossing of thin polymer films », *Nanotechnology*, vol. 12, n° 2, p. 173, juin 2001.

[42] N. Roos, M. Wissen, T. Glinsner, et H.-C. Scheer, « Impact of vacuum environment on the hot embossing process », 2003, vol. 5037, p. 211‑218.

[43] S. Landis, N. Chaix, D. Hermelin, T. Leveder, et C. Gourgon, « Investigation of capillary bridges growth in NIL process », *Microelectron. Eng.*, vol. 84, n° 5‑8, p. 940‑944, mai 2007.

[44] N. Chaix, C. Gourgon, S. Landis, C. Perret, M. Fink, F. Reuther, et D. Mecerreyes, « Influence of the molecular weight and imprint conditions on the formation of capillary bridges in nanoimprint lithography », *Nanotechnology*, vol. 17, n° 16, p. 4082, août 2006.

[45] C. Perret, C. Gourgon, F. Lazzarino, J. Tallal, S. Landis, et R. Pelzer, « Characterization of 8-in. wafers printed by nanoimprint lithography », *Microelectron. Eng.*, vol. 73‑74, p. 172‑177, juin 2004.

[46] N. S. Cameron, H. Roberge, T. Veres, S. C. Jakeway, et H. J. Crabtree, « High fidelity, high yield production of microfluidic devices by hot embossing lithography: rheology and stiction », *Lab. Chip*, vol. 6, n° 7, p. 936‑941, juin 2006.

[47] H. Gao, H. Tan, W. Zhang, K. Morton, et S. Y. Chou, « Air Cushion Press for Excellent Uniformity, High Yield, and Fast Nanoimprint Across a 100 mm Field », *Nano Lett.*, vol. 6, n° 11, p. 2438‑2441, nov. 2006.

[48] « Zeonex®/Zeonor® Cyclo Olefin Polymer (COP) Engineering Thermoplastics: », *Zeonex®/Zeonor® Cyclo Olefin Polymer (COP) Engineering Thermoplastics:* [En ligne]. Disponible sur: http://www.zeonex.com/.

[49] T.-W. Lee, Y.-B. Moon, J.-H. Choi, D.-Y. Kim, et E. Yoon, « Asymmetric growth behavior of selectively grown InP on vicinal (1 0 0) surfaces by low-pressure metal-organic chemical vapor deposition », *J. Cryst. Growth*, vol. 182, n° 3‑4, p. 299‑308, déc. 1997.

Préparation de surface et reprise d'épitaxie sur surface de GaAs nanostructurée

Chapitre 2 : Préparation de surface et reprise d'épitaxie sur surface de GaAs nanostructurée

2.1. Introduction
2.2. Préparation de surface
2.3. Reprise d'épitaxie sur surface nanostructurée
2.4. Conclusion

2.1 Introduction

Ce chapitre est centré sur l'étude que nous avons conduite sur les conditions de réalisation de puits et boîtes quantiques sur surfaces nanostructurées. Il est composé de deux principaux volets.

Tout d'abord, nous nous intéresserons à la préparation de surface avant la reprise d'épitaxie qui est une étape-clé pour réussir la croissance et éviter de contaminer le bâti d'épitaxie. En effet, les résidus organiques provenant essentiellement de l'enduction de résine organique peuvent lors de la reprise être à l'origine de défauts cristallins qui nuiront à la luminescence de l'échantillon. Ils risquent d'entraîner, surtout, une pollution durable du bâti. De ce fait, les surfaces sont toujours traitées avant épitaxie. Pour le GaAs, deux étapes successives sont appliquées : la formation « ex-situ » d'un oxyde ou d'un passivant qui les protègera pendant la phase de transfert dans le bâti ; ensuite, « in-situ », dans la chambre de croissance, la décomposition de cette couche d'oxyde. Nous détaillerons les méthodes que nous avons sélectionnées.

Ensuite, nous validerons ces préparations de surface sur la reprise de puits quantiques GaInAs/GaAs. Nous détaillerons alors nos résultats sur la reprise d'épitaxie des boîtes quantiques InAs sur surfaces nanostructurées de GaAs en relation avec les résultats publiés. Nous discuterons en particulier l'influence de l'orientation des motifs obtenus, l'effet de la géométrie des motifs (largeur de nano-rubans, et pas des motifs) et de la présence d'une contrainte provoquée en ajoutant un puits quantique contraint GaInAs/GaAs intermédiaire.

Pour des raisons de clarté, nous avons noté tranchée la partie creuse des nano-motifs réalisés dans le GaAs. Ces tranchées correspondent aux « lignes» qui ont été initialement insolées par lithographie électronique.

2.2 Préparation de surface

Plusieurs méthodes de nettoyage en solutions liquides ou sous forme de plasma ont été proposées dans la littérature. Dans notre cas, nous ne nous intéresserons qu'aux traitements par plasma. Mais citons à titre d'exemple quelques méthodes de nettoyage par voie humide qui ont été exploitées pour le GaAs. Nous trouvons les solutions chimiques oxydantes basées sur un mélange d'acide sulfurique, d'eau oxygénée et d'eau désionisée (H_2SO_4 :H_2O_2 :H_2O). Ces solutions ont été utilisées avant que les substrats « epi-ready » ne soient disponibles sur le marché [1] .Nous pouvons également citer les solutions chimiques passivantes qui créent des couches protectrices par réaction avec des composés fluorés [2][3][4], azotés [5][6][7], chlorés [8][9] ou soufrés [10][11][12]. Récemment, le groupe de M. Guina à l'ORC (Finlande) [13] a utilisé un tel traitement en cycle de trois boucles : HCl:IPA, NH_4OH:H_2O, et HCl:IPA (IPA : Isopropanol). Ces auteurs ont constaté par spectroscopie de luminescence que l'émission du matériau GaAs obtenu sur la surface ainsi traitée après sa désoxydation thermique est augmentée d'un facteur 7 par rapport à un nettoyage HCl simple.

Nous présenterons dans ce paragraphe les préparations qui sont utilisées au laboratoire. Dans la première partie, nous discuterons le traitement UV-Ozone et le traitement par plasma O_2:SF_6 appliqués pour la préparation « ex-situ ». Dans une seconde partie, nous décrirons les trois techniques de désoxydation « in-situ » différentes disponibles, à savoir la désorption thermique qui est la méthode standard utilisée en épitaxie par jet moléculaire, la désoxydation sous flux d'hydrogène mise au point dans le cadre de thèse d'Olivier Desplats [14] et, enfin, la désoxydation sous flux de gallium que nous avons mise au point. La troisième partie sera consacrée aux résultats expérimentaux de ces trois techniques de désoxydation.

2.2.1 Préparation « ex-situ »

2.2.1.1. Traitement UV-Ozone

L'UVOC's (Ultra Violet-Ozone Cleaning of Surface) [15] est un traitement d'oxydation et de décontamination par UV en atmosphère riche en oxygène. Il consiste en une photo-excitation du gaz O_2 introduit dans l'enceinte par deux types de rayons ultra-violets (λ_1 = 184.9 nm et λ_2 = 253.7 nm) produits grâce à des lampes à vapeur de mercure à basse pression. Ces photons UV (λ_1) permettent de former en premier lieu l'oxygène singulet (espèce très oxydante) et l'ozone :

$$O_2 + hv\,(184{,}9\,nm) \rightarrow 2O^0\,(3^p) \tag{2.1}$$

$$O_2 + O^0 \rightarrow O_3 \tag{2.2}$$

$$O_3 + O \rightarrow 2O_2 \tag{2.3}$$

L'ozone sera par la suite décomposé par absorption des photons (λ_2). On obtient donc l'oxygène atomique, ainsi qu'un régime stationnaire.

$$O_3 + hv\,(253{,}7\,nm) \rightarrow O^0 + O_2 \tag{2.4}$$

Cette technique crée simultanément une couche d'oxyde qui croît avec la durée d'exposition jusqu'à saturation de son épaisseur. La durée d'exposition optimale pour l'appareillage utilisé au LAAS a été déterminée comme la durée conduisant à la saturation (13 min). Elle mène à la formation d'une couche d'oxyde de l'ordre de 4 nm [16]. Ce qui est relativement élevé comparé à l'oxyde naturel formé sur une surface non traitée (1.5nm) [17]. De ce fait, la rugosité de la surface désoxydée par désorption thermique sera par la suite un peu plus élevée que pour l'utilisation d'une couche d'oxyde naturel [18]. Il a été montré que cette couche ainsi formée présente un rapport de concentration Ga/As proche de la stœchiométrie et constant dans son épaisseur [19]. Ce traitement par voie sèche est très utilisé au LAAS pour préparer les surfaces et éventuellement protéger la surface des couches épitaxiées par une couche propre d'oxyde dès leur sortie du bâti d'épitaxie.

2.2.1.2. Traitement par plasma O_2:SF_6

Le traitement par plasma micro-ondes d'oxygène a été étudié de manière intense par le passé. Il s'est avéré efficace après une lithographie optique standard, mais devient moins performant dans des procédés de nano-impression où des résines riches en silicium sont utilisées. A cet égard et dans le cadre de la thèse de Pascal Gallo [20] et d'Olivier Desplats [14], une technique originale a été développée. Le traitement des surfaces de GaAs a été réalisé par un plasma micro-onde O_2 :SF_6. Ce plasma sera très décontaminant, grâce à l'attaque radicalaire des polluants (résine, molécules carbonées, …) par les ions oxygène. Les atomes de fluor et soufre, quant à eux, y participent indirectement en créant des sites d'activation où les atomes d'oxygène auront plus de facilité d'un point de vue énergétique. L'influence des paramètres du plasma tels que sa composition, sa puissance et la durée d'exposition a été démontrée sur des couches de GaAs différemment traitées au LAAS par spectroscopie de photoémission (XPS) par Guillaume Monier et al du LASMEA (Clermont-Ferrand) dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe [21]. L'ajout de SF_6 dans le plasma micro-ondes d'O_2 augmente le pouvoir oxydant de l'oxygène et épaissit ainsi la couche d'oxyde. De plus, la quantité relative des différentes espèces oxydantes et passivantes ne limite pas le mécanisme d'oxydation dans

la gamme O_2:SF_6 allant de 80/20 à 40 /60. L'augmentation de la puissance du plasma conduit à un changement dans la composition de la région superficielle de la couche d'oxyde avec une augmentation de sa teneur en gallium vers la surface, et à une augmentation légère de l'épaisseur de la couche d'oxyde. Egalement, le temps d'exposition au plasma augmente ces deux phénomènes, mais surtout il est le seul paramètre accessible permettant de faire varier l'épaisseur de l'oxyde ainsi formé à volonté. Dans notre cas, nous nous sommes servis de ce traitement pour oxyder nos échantillons. Nous avons utilisé pour cela l'équipement de marque TEPLA disponible en salle blanche. Celui-ci est constitué d'une chambre cylindrique de quartz alimentée par trois gaz (O_2, CF_4, SF_6) afin de réaliser des plasmas constitués de différentes espèces chimiques. Ces plasmas sont amorcés par des micro-ondes à 2.45GHz, avec une puissance maximale de 1000W. Pour minimiser les effets physiques des ions à la surface des échantillons, nous utilisons une cage de Faraday. L'épaisseur de l'oxyde est d'environ 4.4 nm pour une durée du traitement de 3 minutes, obtenue dans les conditions : 800W; O_2:SF_6 = 800:200 sccm; 1.6-1.7 mbar. Ce traitement sera noté par la suite « traitement standard ». De même que le traitement UV-Ozone, du fait de l'épaisseur de l'oxyde, la température nécessaire pour sa désorption thermique est élevée (620°C) et entraîne une rugosification de la surface désoxydée (4.98nm [14]). Cependant, ce traitement est très pratique, car il s'agit également d'un traitement par voie sèche et il peut être appliqué sans problème à des hétérostructures de GaAs qui contiennent des couches d'AlAs comme dans notre cas, comme d'ailleurs l'UVOC's.

2.2.2 Préparation « in-situ »

2.2.2.1. Désorption thermique de l'oxyde

La surface de GaAs est donc recouverte d'une couche d'un oxyde naturel, *epi-ready*, ou formé par traitement ex-situ (O_2:SF_6 ou UVOC's). La décomposition de cette couche avant la croissance épitaxiale est impérative pour garantir la bonne qualité cristalline des matériaux épitaxiés. Le traitement typique et le plus simple pour l'éliminer consiste à la décomposer à haute température (>580°C) sous un flux d'arsenic. Ce traitement a été largement utilisé en raison de la reproductibilité de la température de désorption de l'oxyde, qui est facilement repérée par la diffraction des électrons de haute énergie en réflexion (RHEED) (Annexe B). Cependant, du point de vue de la morphologie de surface, il a été signalé que ce traitement provoque une rugosité de surface du fait de la présence de nano-trous [22]. Ces derniers ont généralement une largeur de 20 à 200 nm et une profondeur de 5 à 20nm avec une densité élevée de 10^8 à 10^9 cm^{-2} [23][24]. Cette couche d'oxyde est composée principalement d'oxyde d'arsenic (As_2O_3) et d'oxyde de gallium (Ga_2O_3). En raison de la différence de stabilité thermique de chacun de ces oxydes, le procédé de désorption se fait en plusieurs étapes. Dans

le cas d'un oxyde naturel, la première étape est la désorption de l'oxyde d'arsenic volatil qui intervient à une température de 370°C selon la réaction suivante:

$$2GaAs + As2O3 \rightarrow 4As\ (As\uparrow) + Ga2O3 \qquad (2.5)$$

Le Ga_2O se désorbe en une seconde étape à une température comprise entre 400 et 500°C. Quant à l'oxyde de gallium Ga_2O_3, il se décompose complètement à environ 580°C ($T_{dés}$) dans le cas d'un oxyde naturel. Ce dernier est le composé le plus stable parmi les oxydes de Ga formés sur GaAs. Si des oxydes différents sont formés, la différence portera sur la décomposition de l'oxyde final de Ga_2O_3.qui sera plus difficile et qui nécessitera une température $T_{dés}$ supérieure pour son élimination. Notons que les nano-trous apparaissent uniquement pendant l'étape finale 500°C-$T_{dés}$ [18][25]. Il en ressort que le mécanisme de leur formation est associé au processus de réaction chimique entre la couche d'oxyde Ga_2O_3 inhomogène (les oxydes d'arsenic ayant été éliminés) et le GaAs massif, afin de générer l'oxyde volatil Ga_2O. La réaction de désoxydation intrinsèque est la suivante :

$$Ga2O3 + 4GaAs(massif) \rightarrow 3Ga2O + 2As2(ou\ As4)\ \uparrow \qquad (2.6)$$

On s'aperçoit que la désorption du Ga_2O_3 nécessite une consommation du gallium du substrat massif sous-jacent (figure 2.1). Compte tenu de la non-uniformité de la couche d'oxyde, cela signifie que la désoxydation thermique déclenche intrinsèquement la formation de nano-trous profonds sur la surface de GaAs, entraînant la dégradation inévitable de la morphologie de la surface qui devient parsemée de nano-trous. Ce mécanisme intervient à partir de 500°C [14]. Aussi, pour éviter cet inconvénient, des approches différentes pour éliminer l'oxyde ont été développées. Elles utilisent des températures inférieures à 500°C. Détaillons les deux approches référencées, que nous avons mises au point au LAAS : la désoxydation sous un flux d'hydrogène atomique et la désoxydation par flux de gallium.

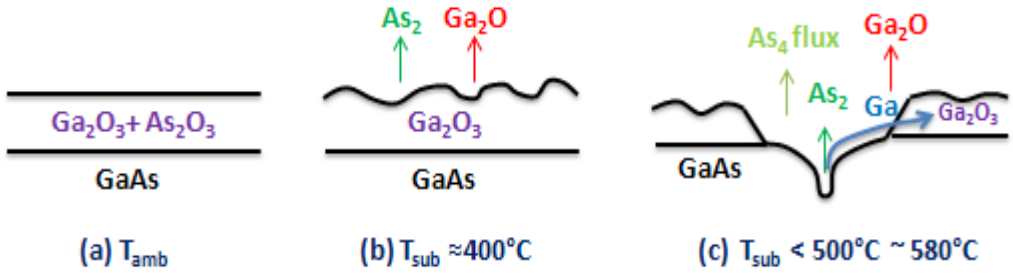


Figure 2.1 : Schéma des étapes de la désoxydation thermique conventionnelle : a) oxyde uniforme ; b) oxyde rugosifié par la décomposition des oxydes d'As et c) surface partiellement désoxydée.

2.2.2.2. Désoxydation sous un flux d'hydrogène atomique

Afin d'éviter la consommation du GaAs massif, le traitement de désoxydation sous flux d'hydrogène atomique proposé par Chang et al [26], est l'une des méthodes les plus utilisées. Elle se réalise à des températures entre 400°C à 450°C [27]. Son principe se base sur la décomposition de l'oxyde de gallium pour former des composés volatils selon la réaction suivante :

$$Ga_2O_3 + 4H \rightarrow 2H_2O\uparrow + Ga_2O\uparrow^{400^\circ C} \qquad (2.7)$$

Des études comparatives par spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS) montrent une diminution de la concentration en carbone à l'interface de reprise d'épitaxie dans le cas d'une désoxydation sous un flux d'hydrogène atomique comparé à la désorption thermique [28]. Il est observé que le départ d'oxyde ne rugosifie pas la surface. D'autre part, Burke et al [28] ont constaté par SIMS une meilleure décontamination obtenue en utilisant ce type de traitement, et par conséquent une amélioration des performances d'une diode à effet tunnel résonnant réalisée par reprise d'épitaxie. Toutefois, certains auteurs indiquent une dégradation de la surface si l'application d'un flux d' hydrogène sur la surface désoxydée est poursuivi après sa désoxydation [14].

Au LAAS, ce traitement, effectué à 475°C (±10°C), a été optimisé (débit d'hydrogène, puissance d'excitation et déflexion des ions) dans le cadre de la thèse d'Olivier Desplats [14]. L'hydrogène atomique est créé par craquage de la molécule de H_2 grâce à une cellule plasma RF (13.56 MHz) intégré dans le bâti d'épitaxie. Olivier Desplats a étudié également la rugosité de surfaces GaAs différemment oxydées (epiready, traitées UVOC'S et traitées O_2:SF_6) qu'il a désoxydées par cette technique. De très faibles valeurs de rugosité par rapport à celles obtenues par désorption thermique ont été mesurées par microscopie à force atomique (AFM). Elles correspondent respectivement à 0,26 nm, 0,35 nm et 0,38 nm (comparées à 3,27 nm, 3,88nm et 4,98nm respectivement en désoxydation thermique) [14]. Elles sont au moins d'un ordre de grandeur plus faible. Ces valeurs indiquent aussi que la rugosité de la surface dépend légèrement de l'épaisseur de l'oxyde initial. Pour valider le bon état de surface avec cette approche, Olivier a étudié par SIMS la décontamination de l'interface correspondant à une surface ainsi désoxydée après une reprise d'épitaxie. Il a montré que les contaminants présents à l'interface ont une concentration du même ordre que celle mesurée à l'interface avec un substrat « epiready ».

Cette méthode permet donc d'obtenir des surfaces désoxydées propres et lisses après optimisation. Cependant, l'inconvénient, au LAAS, est sa durée qui varie entre une et trois heures pour la cellule plasma dont nous disposons compte-tenu de la géométrie du diffuseur à son entrée. C'est peut-être

aussi un avantage puisqu'Olivier Desplats a montré que la qualité de surface est conservée même si le flux d'hydrogène est appliqué longtemps (2 heures) sur une surface désoxydée dans ces conditions, contrairement à certains résultats de la littérature [29].

2.2.2.3. Désoxydation sous flux de gallium

Une autre approche de désoxydation « in situ » à basse température a été étudiée en 1980 pour des procédés de silicium [30] Il s'agissait d'une irradiation directe d'un faisceau de Ga sur la surface de la couche d'oxyde du silicium à 800°C pour former l'oxyde de gallium au dépens de l'oxyde du silicium qui est ainsi progressivement consommé [30]. Le LAAS a également démontré qu'il était possible de réaliser cette désoxydation en exploitant le silicium de la cellule de dopant des bâtis utilisés pour les matériaux III-V [31]. Par la suite, le groupe d'Asaoka [22] a reporté cette technique pour les substrats de GaAs. Cette dernière a permis de contrôler et réduire la formation des nano-trous en fournissant l'espèce réductrice Ga par l'intermédiaire d'un flux incident à une température d'environ 440°C en absence d'arsenic. La réaction est prévue similaire à la précédente :

$$Ga2O3 + 4\ Ga\ (fourni) \rightarrow 3Ga2O \uparrow \qquad (2.8)$$

La formation du Ga_2O volatil à cette température (440°C) prévient toute consommation du Ga massif du matériau GaAs sous-jacent par la décomposition du Ga_2O_3 en Ga_2O. Pour garantir la désoxydation complète, une montée en température à ~ 580 °C est ensuite menée, température à laquelle la décomposition par voie thermique est effectuée, sous flux arsenic. En effet, dans la mesure où la surface est exempte de tout oxyde, aucune rugosification n'interviendra.

Contrairement au cas des surfaces de silicium où la température utilisée pour ce procédé garantissait la désorption du gallium non consommé par la désoxydation, une optimisation précise du flux de gallium et de la durée d'exposition est nécessaire pour le GaAs. C'est l'inconvénient par rapport à la méthode de désoxydation par plasma hydrogène. Si le flux utilisé est supérieur au flux consommé dans la réaction, il conduira à la formation de gouttelettes en surface de l'oxyde. Ces gouttelettes conduiront à désoxyder le GaAs à leur interface avec ce dernier pouvant même provoquer une attaque du GaAs sous-jacent [32] et à leur proximité. Il est donc nécessaire d'utiliser un faible flux pour ce procédé, de l'ordre de la MC/mn (MC : monocouche). Une fois partiellement désoxydée, la surface présentera une reconstruction (4x2) Ga. Si le dépôt est poursuivi, des gouttelettes de gallium se formeront également. Il est donc nécessaire d'arrêter l'envoi du flux de Ga dès l'obtention de la reconstruction. Un exemple de surface de GaAs (001) atomiquement lisse après désoxydation à basse température est présenté dans la figure 2.2. Il s'agit d'une surface de GaAs « epi-ready » avec un oxyde naturel d'environ 2.3nm

d'épaisseur [22] désoxydé à 440°C sous flux de $5.5x10^{15}cm^{-2}$ (~ 8MC) de Ga. Après désoxydation, la surface a subi un recuit à 600°C pendant 20 min sous flux d'arsenic. La rugosité mesurée sur cette surface était de 0.2 nm (figure 2.2 (b)) inférieure à celle obtenue par désoxydation thermique (figure 2.2 (a)).

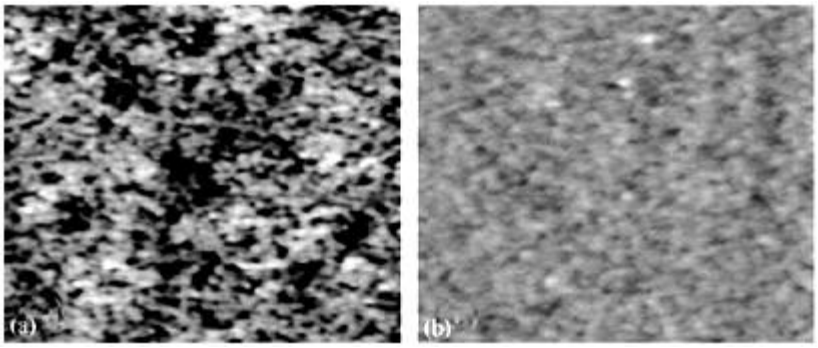


Figure 2.2 : Images AFM (4µm x 4µm) de deux surfaces de GaAs désoxydées respectivement (a) thermiquement à 600°C et (b) sous flux de Ga à 440°C après recuit à 600°C [22].

De nombreux groupes [33] ont utilisé avec succès cette technique qui est pratique dans la mesure où elle ne nécessite pas l'achat d'un équipement (comme pour l'hydrogène), puisqu'elle utilise le Ga émis de la cellule d'effusion dédiée à cet élément présente dans tout bâti de la filière GaAs.

2.2.3 Résultats expérimentaux

Compte tenu du fait que la désorption thermique produit une surface rugueuse et trouée, une couche tampon est généralement requise avant reprise d'épitaxie. Cependant, dans notre cas où les surfaces de GaAs sont nanostructurées, il est nécessaire d'épitaxier le matériau gain (puits/boîtes quantiques) à proximité (quelques nm) de l'interface de reprise pour tirer bénéfice de la structuration et ne pas boucher les motifs. La rugosité après désorption thermique correspondait à 25-38% de la profondeur de nos structures (quelques dizaines de nm ~12-14 nm). Cette rugosité superficielle dégraderait significativement les motifs présentant une géométrie prédéterminée. Nous avons donc laissé de côté cette méthode et utilisé tout d'abord la technique de désoxydation sous flux d'hydrogène. Puis, pour des raisons de non disponibilité du bâti qui en est équipé, nous avons mis au point la désoxydation assistée par flux de gallium. Nous détaillerons dans les deux paragraphes suivants ces deux techniques qui ont conduit à de très bons résultats, compatibles avec les reprises d'épitaxie que nous souhaitions effectuer.

2.2.3.1. Désoxydation sous un flux d'hydrogène atomique

La désoxydation sous flux d'hydrogène atomique avait été mise au point au LAAS avant mon arrivée. Toutefois, nous avons dû à nouveau optimiser le procédé comme les conditions d'opération du bâti et de la cellule avaient été modifiées. Nous avons d'abord dû calibrer la température du porte-substrat. Ne disposant plus de thermocouple dans ce bâti pour sa mesure, nous nous référons à deux points particuliers : la désoxydation thermique d'une surface epi-ready (590°C) et le changement de reconstruction (2x4) / c(4x4) que nous considérons se produire à 505°C pour un flux d'arsenic particulier, correspondant à un rapport V/III de 2 pour une vitesse de croissance de GaAs de 1µm/h [34]. Ensuite, nous avons suivi par RHEED un échantillon de GaAs oxydé par plasma micro-ondes O_2:SF_6 (conditions standards). La température de substrat a été fixée à environ 500°C. Le contrôle in-situ de la désoxydation consiste au suivi de l'évolution de l'intensité de la tache spéculaire. Au début, à basse température, l'oxyde amorphe est encore trop épais et la tache spéculaire est absente. Dès qu'elle commence à apparaître, nous constatons une augmentation progressive de son intensité. L'oxyde s'amincit progressivement et se décompose plus vite en fin d'oxydation. A ce moment critique, les autres taches associées à la diffraction des électrons par la surface cristalline de GaAs apparaissent progressivement.

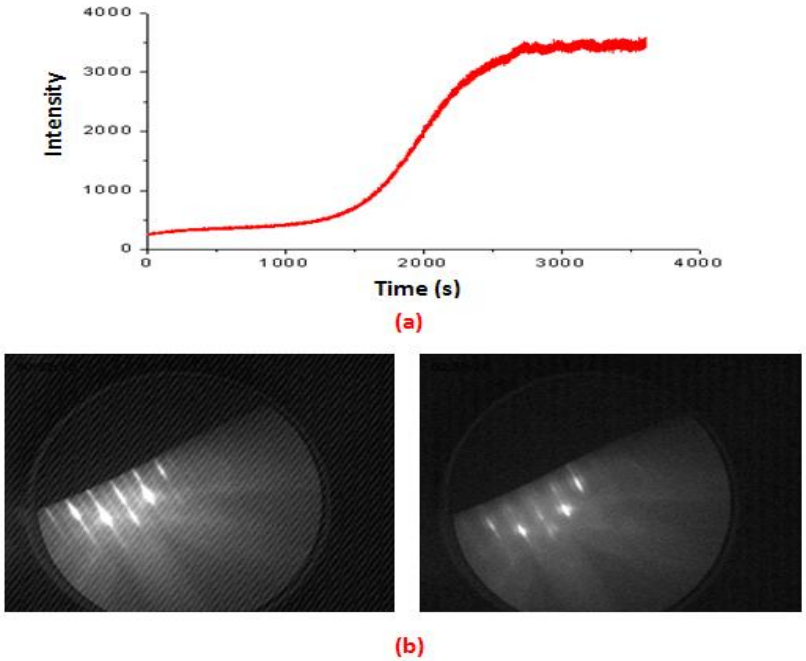


Figure 2.3 : (a) variation de l'intensité de la tache spéculaire du diagramme RHEED lors de la désoxydation sous H et (b) reconstruction RHEED (4x2) d'une surface de GaAs (100) après le départ de l'oxyde sous flux d'hydrogène atomique selon les directions [110] et [1-10].

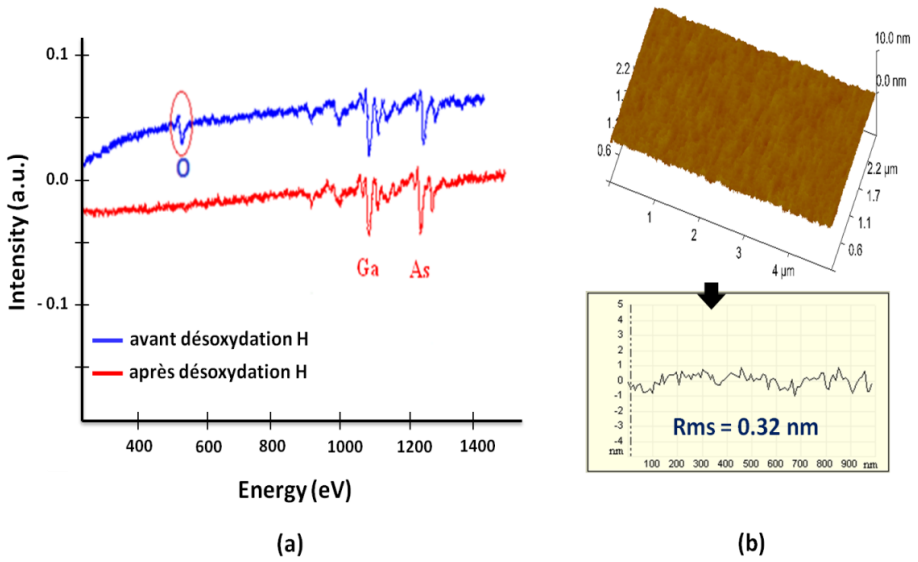


Figure 2.4 : (a) Spectres d'électrons Auger d'une surface GaAs (100) avant et après désoxydation sous flux H et (b) ses image et profil AFM après désoxydation.

L'intensité de la tache spéculaire commence à se stabiliser lentement jusqu'à saturer (figure 2.3 (a)). Dans les directions [110] et [1-10], on voit apparaitre des lignes x2 et x4 de la reconstruction (2x4) (figure 2.3 (b)). Nous avons vérifié par la suite que l'orientation où les directions x2 et x4 sont observées correspondent aux directions x2 et x4 quand la surface est exposée au flux d'arsenic à plus haute température (>520°C). Ceci est bien cohérent avec les résultats rapportés dans la littérature [35].

Outre le contrôle par RHEED, nous avons vérifié par spectroscopie d'électrons Auger la désoxydation totale de la surface par l'absence du pic d'oxygène de son spectre (figure 2.4(a)). Puis nous avons mesuré sa rugosité de surface par AFM (figure 2.4 (b)). La valeur obtenue est très faible (rms = 0.32 nm) témoignant de la planéité atomique de la surface.

Après avoir optimisé le procédé sur surface plane, nous avons utilisé les mêmes paramètres de désoxydation sur une surface de GaAs nanostructurée préparée comme l'échantillon précédent. Le même résultat a été obtenu. Nous avons obtenu une reconstruction sur la surface désoxydée. Par la suite, nous avons croître un puits quantique de GaInAs (x_{In}=18%, 8nm) à 15 nm de l'interface sur ce même échantillon. La figure 2.5 présente un exemple de motifs de cet échantillon (tranchées de 100 nm de large et de 250 nm de pas) observés par AFM. On constate l'absence de tout défaut cristallin dans la couche, qui serait dû à un problème de contamination de la surface de reprise d'épitaxie.

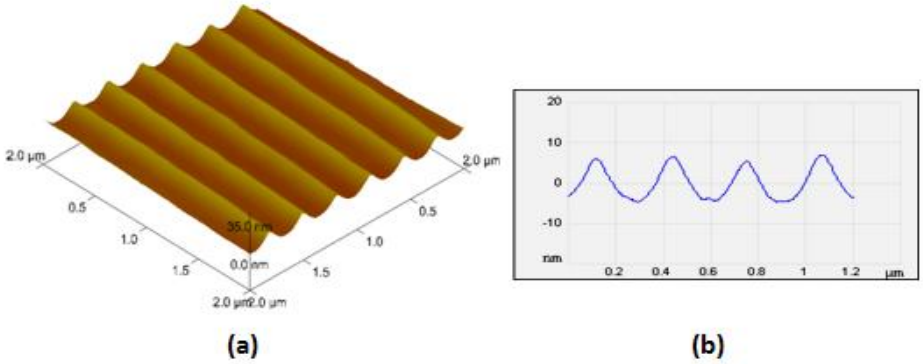


Figure 2.5 : Image AFM d'un réseau de motifs alignés selon [1-10] de 250 nm de pas (a) et son profil (b) de la surface GaAs après croissance d'un puits quantique.

Nous avons exploité cet échantillon après la croissance de puits pour étudier la décontamination de l'interface de reprise par SIMS. Nous avons obtenu le résultat présenté dans la figure suivante (figure 2.6) (avec le signal d'arsenic /10). Nous constatons que les profils des éléments contaminants se situent dans la même gamme que ceux mesurés à l'interface couche tampon / substrat "epi-ready" (désoxydation thermique). Ce traitement est donc tout à fait approprié à la reprise d'épitaxie.

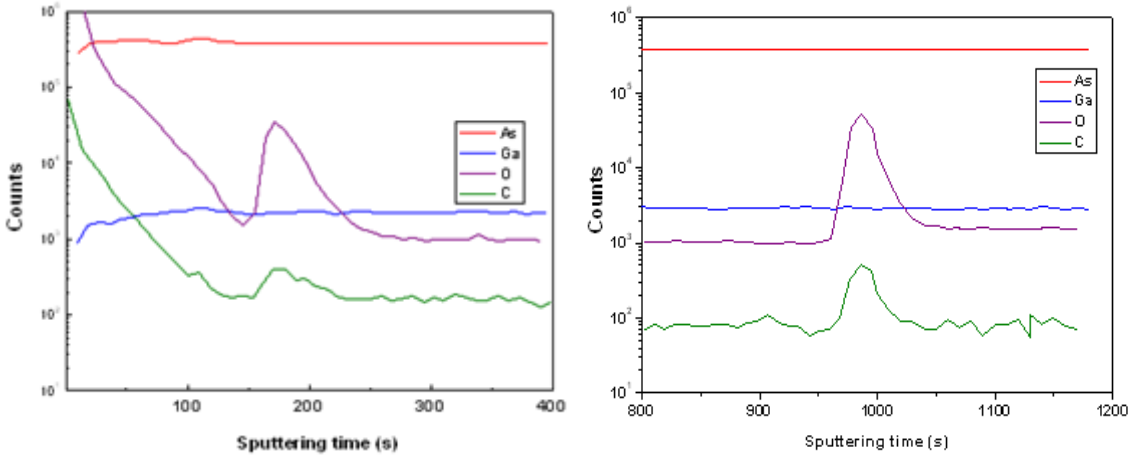


Figure 2.6 : Analyses SIMS de l'échantillon étudié après reprise d'épitaxie (désoxydation H) (à gauche) et d'une interface couche tampon GaAs/ substrat (désoxydation thermique) (à droite).

2.2.3.2. Désoxydation sous un flux de gallium

Dans un premier temps, nous avons réalisé une série d'échantillons afin d'optimiser le temps d'exposition nécessaire pour désoxyder la surface sous flux de gallium et donc le nombre de monocouches déposées et puis nous avons étudié la morphologie de la surface en fonction de la durée d'exposition. Pour ce faire, nous avons tout d'abord recherché le temps limite « t_{limite} » nécessaire pour former la reconstruction (4x2) riche Ga. Les substrats GaAs (100) utilisés au départ ont été oxydés ex situ par O_2 :SF_6 pendant 3 min (conditions standards) avant leur introduction dans le bâti d'épitaxie. La

température de désoxydation a été fixée à 460°C. Cette dernière a été choisie étant donné qu'elle est supérieure à celle nécessaire pour la désorption du Ga_2O [36] et inférieure à celle à laquelle une rugosification de la surface apparait (500°C). À cette température, la surface est directement exposée au flux de gallium (bien sûr en l'absence d'arsenic pour éviter la formation de GaAs). Un faible flux de gallium a été choisi. Il a été fixé à 0.016 MC/s. En effet, il est impératif que le flux soit complètement consommé lors la formation des molécules Ga_2O recherchées. L'évolution de la morphologie de la surface en fonction de la durée d'exposition a été suivie par RHEED et AFM. Comme dans le cas de la désoxydation sous plasma hydrogène, une fois que le cache de gallium est ouvert, les anneaux diffus observés pour l'oxyde amorphe commencent à s'atténuer et se transforment progressivement en taches associées à la diffraction des électrons au fur et à mesure que l'oxyde est consommé par le Ga incident. La quantité limite (équivalente à 13 MC dans le cas d'une épitaxie de GaAs (appelé par la suite MC équivalentes), et qui correspond à un temps d'exposition de 14min) a été atteinte avec l'observation de la reconstruction (4x2).

L'observation de cette reconstruction signifie que la surface désoxydée est riche en gallium. Le risque encouru est de former des gouttes de gallium. Aussi, connaissant cette durée limite, nous avons vérifié l'effet de la durée d'exposition ($t < t_{limite}$ et $t > t_{limite}$) en suivant l'évolution de la morphologie de la surface telle qu'elle est avant épitaxie, c'est-à dire après avoir subi la désoxydation par le Ga et un recuit à 580°C pendant 3 minutes. La figure suivante montre qu'à 50 % de la désoxydation sous flux de Ga (~ 7MC équivalentes) suivie d'un traitement thermique à 580°C qui termine la désoxydation, la surface de GaAs présente une rugosité élevée (rms = 2.3 nm) avec des nano-trous profonds (profondeur moyenne Δ_{moy} = 20 nm) (figure 2.7 (a)). La figure 2.7 (b) montre la morphologie d'une surface désoxydée à 70% (~ 10 MC équivalentes) sous flux de Ga puis désoxydée thermiquement à 580°C. On remarque, malgré l'existence des nano-trous sur la surface, une amélioration de la morphologie. En effet, la densité et la profondeur des nano-trous est diminuée (Δ_{moy} =15 nm) ainsi que la rugosité moyenne (rms = 0.64 nm). Une bonne morphologie est atteinte à 95% (~12 MC équivalente) de désoxydation sous flux de Ga (figure 2.7 (c)). Les nano-trous sont quasiment absents et la valeur de la rugosité vaut 0.25 nm. L'ajout de deux monocouches équivalentes à la valeur limite (+ 14% ~ 16 MC équivalentes) provoque le début de la formation des gouttelettes de gallium, ce qui augmente la valeur de la rugosité après recuit à environ 0.62 nm. Une faible densité de nano-trous (Δ_{moy} = 8 nm) est aussi observée (figure 2.7 (d)).

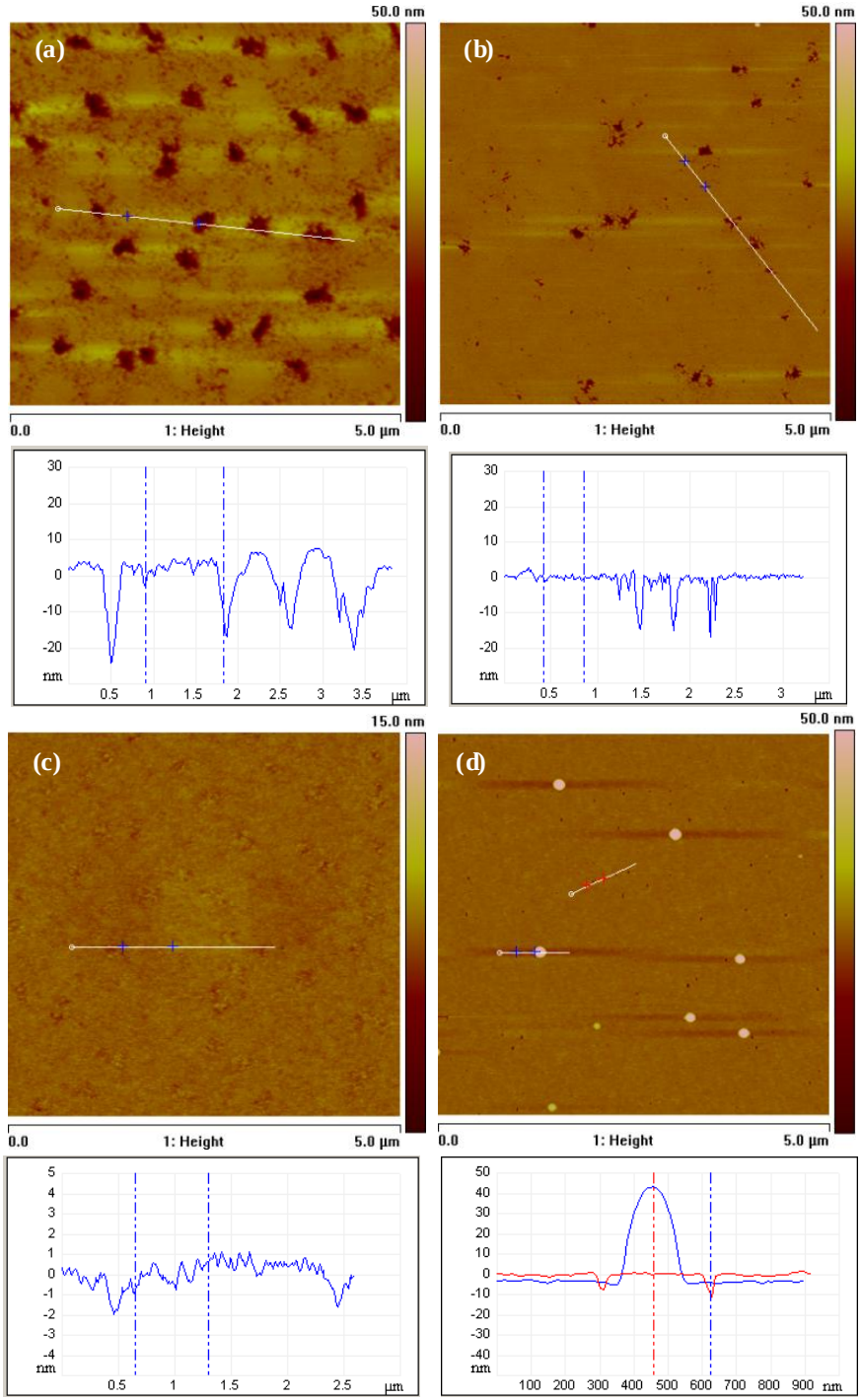


Figure 2.7 : Images et profils AFM de l'évolution de la morphologie de la surface GaAs (100) oxydée sous flux de Ga à 460°C en fonction du temps d'exposition : a) 50%, b) 70%, c) 95%, et d) 115% de la durée t_{limite}.

L'explication de la dynamique des réactions qui ont lieu en surface en fonction du nombre des monocouches équivalentes déposées est la suivante : au départ, la couche d'oxyde de Ga_2O_3 initiale (figure 2.8 (a)) commence à se désorber en générant le Ga_2O volatil. La réduction de cette couche se fait de manière homogène au fur et à mesure qu'on envoie des atomes de Ga distribués sur toute la surface (figure 2.8 (b) et (c)). À environ la moitié de cette couche (figure 2.8 (c)), un traitement

thermique à 580°C sous flux d'arsenic provoque des nano-trous (figure 2.7 (a)) profonds avec une densité élevée par la mise en œuvre du mécanisme expliqué au paragraphe 2.2.2.1. Plus l'épaisseur de cet oxyde diminue (figure 2.8 (d)), plus la densité de nano-trous se réduit (figure 2.7 (b) jusqu'à la disparition quasi-totale (figure 2.7 (c)). À partir de ce moment (95% de la valeur limite de la durée d'exposition) (figure 2.8 (e)), après la fermeture du cache de gallium, l'augmentation en température sous As va finir de décomposer l'oxyde de Ga_2O_3 résiduel. Ce qui mène à une désoxydation optimale se traduisant par une surface partiellement désoxydée (figure 2.7 (c)). Dans le cas où le cache de Ga n'est pas fermé et où la surface est encore exposée au flux de Ga (figure 2.8 (f)), la formation des gouttelettes de Ga est responsable de la morphologie de surface (figure 2.7 (d)). Le gallium déposé se condense et forme des gouttelettes sur la surface presque nue du GaAs.

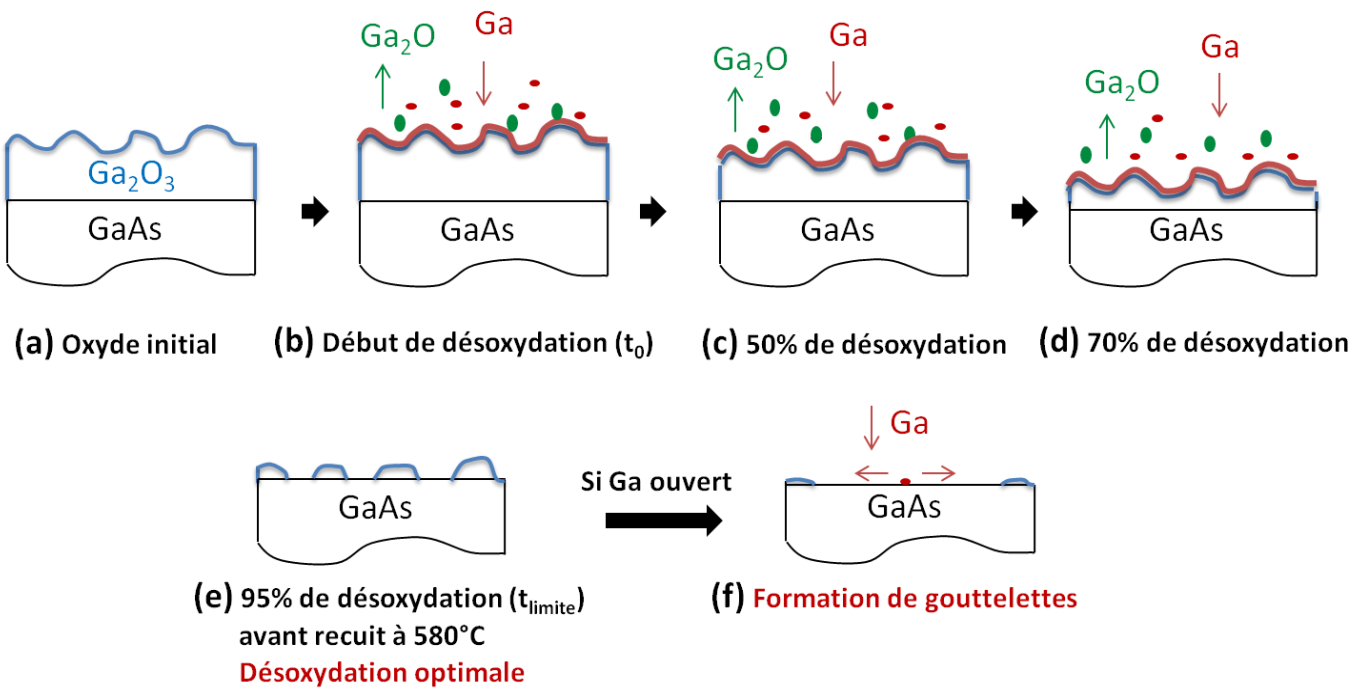


Figure 2.8: Schéma des étapes de l'oxydation sous flux de gallium.

Notons que l'épaisseur de l'oxyde initial modifie la quantité de Ga nécessaire à la désoxydation de la surface. En effet, dans la littérature, la quantité limite de Ga est de 8MC alors que, dans notre cas, elle est de 14MC. Ceci est dû au fait que l'oxyde formé par O_2:SF_6 est plus épais que celui obtenu en oxydant la surface par un oxyde naturel (1.4 nm). Nous avons également observé que, du fait de cette épaisseur, la durée optimale n'est pas toujours reproductible, car nous observons quelquefois des gouttes résiduelles de Ga. Aussi, dans une seconde étape de l'étude, nous avons modifié le traitement initial de surface avant d'introduire l'échantillon dans le bâti en appliquant le traitement indiqué dans la littérature. Pour ce faire, nous avons réalisé une désoxydation sous flux de gallium d'une surface

de GaAs oxydée au départ par plasma O_2 (conditions standards), puis désoxydée ex-situ par une solution d'HCl diluée (50 :50) pendant 1min puis re-oxydée lors du rinçage final dans de l'eau désonisée. L'épaisseur de la couche d'oxyde naturel ainsi formé est plus faible (~ 1.4 nm) par rapport à celle obtenue après oxydation par plasma O_2:SF_6 (~ 4.4 nm). La durée limite de désoxydation mesurée avec la même vitesse (0,016 MC/s) a été effectivement plus faible. Elle correspond aux données de la littérature : 8MC sont suffisantes pour décomposer un tel oxyde [22]. Nous avons fixé une vitesse plus faible (0.01 MC/s) pour mieux contrôler le processus de désoxydation. La figure 2.9 (a) présente un exemple de surface de GaAs désoxydée sous flux de Ga dans ces conditions. La rugosité mesurée est d'environ 0.28 nm.

Dans le cas spécifique des surfaces structurées, ces surfaces exposent plusieurs plans d'orientations différentes. Leur oxydation ne sera pas équivalente. Les plans de type As (B) (voir § 2.3.1) s'oxyderont plus fortement que les plans de type Ga (A) [1]. Ainsi, le groupe de G.J. Salamo [37] a montré, pour des substrats orientés différemment, que la désoxydation par gallium de ces différentes surfaces se produisait, mais avec des durées de traitement différentes. Dans le cas de surfaces nanostructurées, la situation est un peu différente dans le sens où la longueur de diffusion de Ga sur la surface oxydée sera très grande, avec une mise en compétition des différentes facettes, mais il y a tout de même un risque plus grand de formation de gouttes de Gallium.

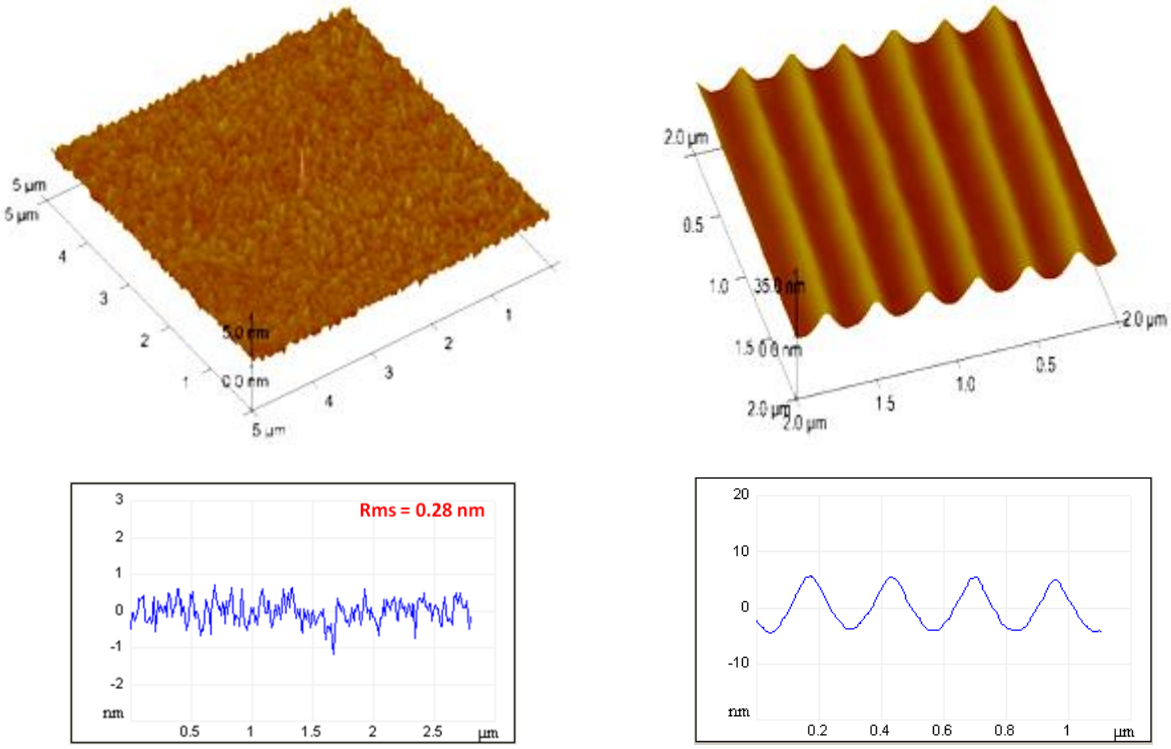


Figure 2.9 : Images et profils AFM d'une surface plane (à gauche) après désoxydation sous flux de Ga et d'un motif orienté [1-10] de 200 nm de pas après reprise d'épitaxie (à gauche).

C'est pour cela que la technique de désoxydation partielle assistée par le flux de gallium (90%) suivie d'un recuit thermique à 580°C qui garantit la complétion de la désoxydation est préférable. C'est celle que nous avons utilisée dans cette étude. La figure 2.9 (b) montre un exemple de motifs de 100 nm de large et de 200 nm de pas de la surface de GaAs désoxydée sous flux de Ga avant et après croissance de 8 nm d'un puits quantique de GaInAs à 15 nm de l'interface de reprise. Un bon état de surface est observé. Nous remarquons l'absence de tout défaut de surface (gouttelettes de Ga, trous, défauts ovales…). Ce qui prouve la réussite de cette technique de désoxydation rapide mais qui nécessite un contrôle permanent de son bon déroulement compte-tenu de l'évolution éventuelle du flux de Ga et de la température effective du substrat.

Nous avons par la suite effectué des analyses SIMS sur des structures-test qui ont permis d'étudier la décontamination de l'interface de reprise quand les surfaces ont préalablement été désoxydées par HCl puis rincées dans de l'eau désionisée. La figure 2.10 montre les profils des éléments (avec le signal d'arsenic /10) pour une surface ainsi traitée ex situ et désoxydée in situ sous flux de Ga (à gauche) ou thermiquement (à droite). La concentration en carbone est dans les deux cas plus élevée que quand les surfaces étaient protégées par une couche d'oxyde (figure 2.6). La désoxydation par HCl conduit à une légère contamination de la surface, même si un oxyde naturel se forme pendant le rinçage. En revanche, la concentration en oxygène est très faible pour la désoxydation in-situ sous flux de Ga (figure 2.10 (à gauche)).

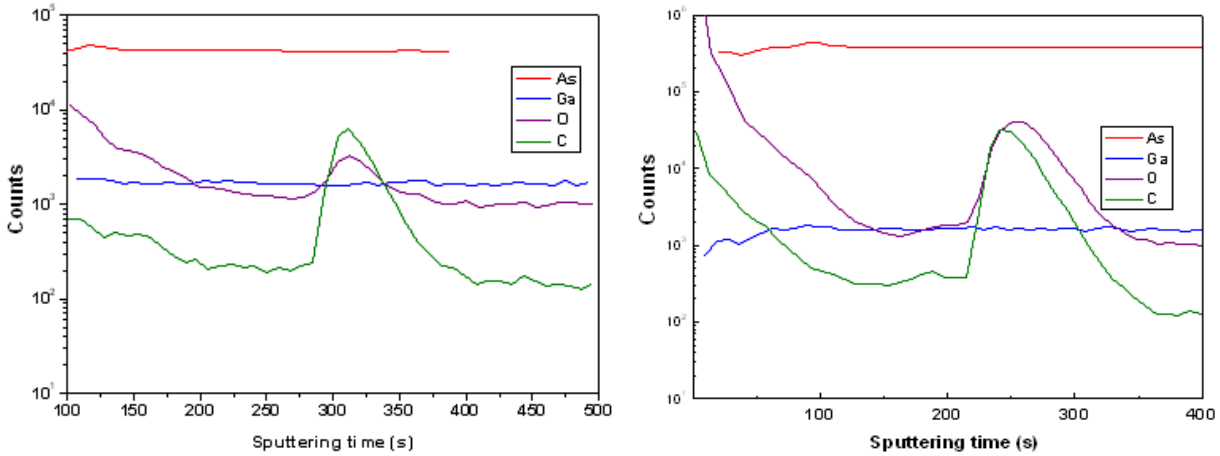


Figure 2.10 : Analyse SIMS après reprise d'épitaxie d'une couche de GaAs sur une surface désoxydée par flux de Ga (à gauche) et sur une surface désoxydée thermiquement (à droite).

Les concentrations des contaminants restent toutefois dans la gamme de celles observées à l'interface couche/substrat "epi-ready" (désoxydée thermiquement) (figure 2.6). Comme le traitement par plasma

hydrogène, la désoxydation « in-situ » par flux de Ga conduit à un taux d'impuretés acceptable pour la reprise d'épitaxie.

Notons enfin que l'efficacité de cette méthode de désoxydation dépend de l'épaisseur de l'oxyde, mais aussi de sa composition et de sa nature. En effet, au LAAS, dans le cadre de sa thèse, Fares Chouchane [38] a observé que l'oxyde formé par UVOC'S, possédant un rapport Ga-As stœchiométrique, est plus difficile à désoxyder par cette technique, alors qu'il est légèrement plus fin que celui formé par plasma O_2:SF_6. De plus, il a aussi montré que l'oxyde formé lors d'un recuit AlOx (recuit effectué pour oxyder une couche enterrée d'AlAs : 420°C sous atmosphère riche H_2O) ne peut pas être décomposé par cette méthode. Ce problème pourrait être dû à une épaisseur et densité plus fortes de l'oxyde après recuit. En revanche, ces différents oxydes peuvent être désoxydés par plasma hydrogène. C'est donc un avantage de cette dernière technique, de posséder un plus fort pouvoir désoxydant. De plus, son autre avantage, au moins dans notre cas, est de ne pas devoir être limitée en durée. A la fin de la désoxydation par plasma hydrogène, aucun défaut ne sera formé, contrairement à celle assistée par flux de gallium qui pourra provoquer la formation de gouttes si elle est mal contrôlée. Toutefois, dans les conditions que nous avons utilisées, les deux types de traitements se sont avérés très performants.

2.3 Reprise d'épitaxie sur surfaces de GaAs nanostructurées

En vue d'utiliser des boîtes quantiques (BQs) uniformes et localisées pour améliorer le fonctionnement des composants et plus particulièrement les diodes laser [39], il est nécessaire d'étudier et optimiser leurs conditions de croissance pour obtenir les propriétés de luminescence recherchées. Cela a été le but de notre étude sur la reprise d'épitaxie sur surfaces nanostructurées. Nous présenterons tout d'abord le principe et l'état de l'art sur l'épitaxie de BQs sur surfaces nanostructurées. Nous détaillerons ensuite l'étude que nous avons menée sur la croissance des puits quantiques de GaInAs, qui nous ont servi pour valider notre méthode de préparation de surface. Nous discuterons les résultats que nous avons obtenus sur l'influence du pas des motifs, et de l'effet de contrainte apporté par un puits sous-jacent sur la croissance de ces boîtes sur surfaces nanostructurées.

2.3.1 Etat de l'art de l'épitaxie sur surfaces de GaAs nanostructurées

Les premiers travaux sur la reprise d'épitaxie III-V sur surfaces structurées par EJM ont été menés depuis 1990 sur surfaces microstructurées. Des résultats intéressants concernant l'influence de la structuration et de l'orientation des motifs sur l'évolution de la croissance ont été démontrés

[40][41][42][43][44]. Pour plus de détails sur ces travaux, le lecteur pourra se référer à la thèse d'Olivier Desplats [14].

Les résultats de ces travaux sur la croissance sur surfaces microstructurées aident à la compréhension des mécanismes de surface mis en jeu lorsque l'on met en compétition plusieurs surfaces d'orientations différentes et sont donc utiles même si l'on change d'échelle.

Les motifs sont généralement réalisés sur des surfaces planes (001) selon les deux directions [110] et [1-10]. Ces directions correspondent à la projection sur le plan (001) des directions <111> des liaisons des espèces III et V pour un matériau de structure blende de zinc tel que le GaAs. Sur la surface (001) du GaAs, la direction projetée des liaisons insaturées du Ga correspond à la direction [110], et à [1-10] pour les liaisons insaturées d'As. Ce seront les directions préférentielles de diffusion des adatomes pendant l'épitaxie d'un matériau III-V. De plus, les marches atomiques présentes sur les surfaces (001) des semiconducteurs III-V de structure blende de zinc correspondront aussi à ces deux directions. Ces deux types de marches n'ont pas la même nature chimique. Les marches parallèles à [1-10] présentent des liaisons pendantes d'éléments III (appelées marche A) et les marches parallèles à [110] présentent des liaisons pendantes d'éléments V (appelées marche B) (figure 2.11).

En conséquence, compte-tenu de l'anisotropie de l'arrangement en surface et de la différence de nature chimique des marches, les longueurs de diffusion en surface des espèces III adsorbées dans ces deux directions perpendiculaires <110> sont très différentes. La diffusion dans la direction [110] est beaucoup plus faible que dans la direction [1-10].

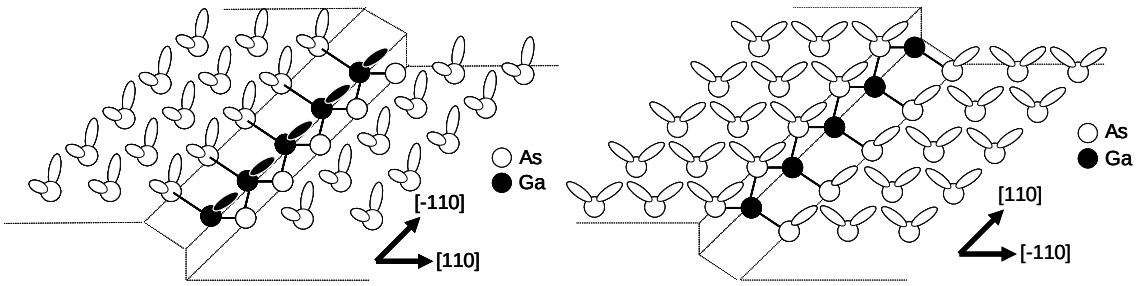


Figure 2.11 : schéma des deux types de marches rencontrés sur une surface de GaAs plane : marches de type A, Ga, dont le nez est orienté selon la direction [1-10] et marche de type B (As) dont le nez est orienté selon [110] [45].

Les groupes travaillant sur l'épitaxie sur surfaces structurées ont majoritairement utilisé ces orientations pour structurer les surfaces. En effet, pour les gravures chimiques telles que celle que nous

utiliserons par la suite, les plans formés seront des plans bien identifiés cristallographiquement et de faible énergie qui possèdent des plans d'indice de Miller élevés, type [11h] (h entier). Les flancs obtenus sont plus au moins inclinés suivant la solution d'attaque choisie [14]. Les plans peuvent aller des plans {111} et {110} à des plans formant un angle plus faible avec le plan initial de surface (001), de type {113} ou {114} (respectivement égal à 25.2° et 19.5°), qui sont des plans de faible énergie pour GaAs. Leurs surfaces sont décrites comme des surfaces vicinales (100), constituées de terrasses (001) avec des marches biatomiques stables équidistantes d'arêtes <110>. Les terrasses ont seulement respectivement de 6 nm et 8 nm de longueur pour les surfaces {113} et {114}. La stabilité de ces surfaces a été expliquée par la formation de reconstructions de surface particulières [46]. Lors de la gravure chimique d'une surface (001) structurée, on peut aussi obtenir des flancs d'inclinaison intermédiaire qui ne correspondent à aucun plan cristallin de faibles indices de Miller, mais qui peuvent se décomposer en deux ou plusieurs de ces plans.

Lors de l'épitaxie sur de telles surfaces, l'évolution de la morphologie de la surface sera liée à l'orientation initiale des flancs des motifs. Elle dépend de la géométrie des motifs (longueurs relatives des différentes surfaces et pas des motifs), et des taux d'incorporation sur les différentes surfaces (terrasse et flancs) adjacentes explorées par les espèces avant leur incorporation.

Je reprends ci-dessous, sur la figure 2.12, des résultats de la thèse d'Olivier Desplats [14] qui illustrent cette différence dans le cas d'une structuration à l'échelle microscopique. La solution qu'il a utilisée pour graver les surfaces sera la même que celle que j'emploierai. Elle a été sélectionnée car elle conduit à l'obtention de flancs d'angle faible, mesurés de 20-25°, donc proche de l'angle formé par les plans (001) et {114}-{113}. De ce fait, la morphologie de croissance conduit à une évolution au profit de terrasses (001), comme la surface de départ, et de flancs {114}-{113}. (On les notera seulement {113} dans la suite).

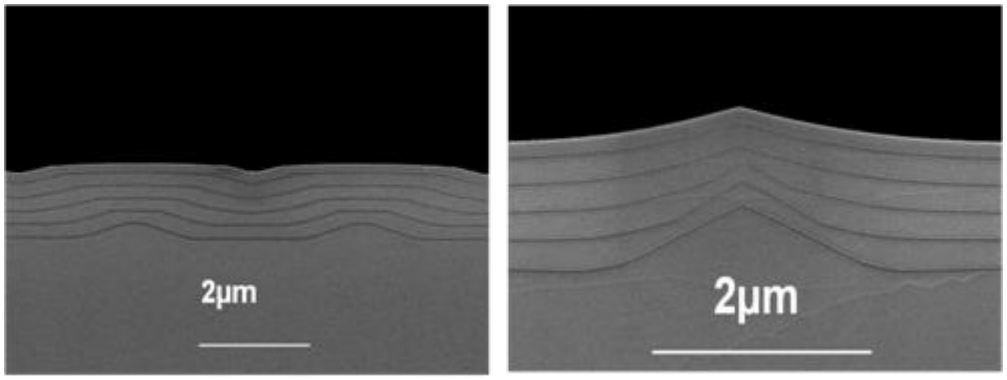


Figure 2.12 : Coupes MEB montrant l'évolution de la forme des motifs orientés selon la direction [110] (**à gauche**) et [1-10] (**à droite**) [14].

Suivant l'orientation de la structuration, les flancs seront de différents types. Pour les motifs alignés selon [110] et [1-10], les flancs seront respectivement de type {113}B, riche As et de type {113}A, riche Ga. Sur ces surfaces, le taux d'incorporation des espèces est très différent : $\tau(113A < \tau(001) < \tau(113)B$.

Cela permet de comprendre l'évolution de la morphologie des surfaces de la figure 2.12. Pour les motifs alignés selon [110], on observera un remplissage préférentiel des trous, et un élargissement des terrasses supérieures, maintenues planes. Le remplissage des motifs se fera plus rapidement par avancée des flancs {113}B. Alors que pour les motifs [1-10] la croissance se fera au profit des terrasses (haut et bas), conduisant à une forme en pointe, et à un évasement des flancs qui se transformeront en plans vicinaux de faibles angles. Le remplissage de ces motifs sera plus long que pour les précédents.

Ces résultats obtenus sur des surfaces structurées à l'échelle micrométriques ont encouragé les chercheurs à se lancer dans des études sur la croissance sur surfaces nanostructurées, dès le début des années 2000, dans le but d'organiser spatialement et homogénéiser les boîtes quantiques. De cette date jusqu'à aujourd'hui, un certain nombre de travaux ont été rapportés qui concernent l'épitaxie de semiconducteurs III-V sur surfaces nanostructurées. Bien que d'autres techniques aient aussi été utilisées, telles que FIB, STM, billes colloïdales [14], les motifs sont généralement réalisés par lithographie électronique ou par lithographie par nanoimpression, et formés dans la résine (électrosensible, thermique ou sensible à l'UV). Ils sont ensuite transférés dans le semiconducteur par attaque chimique, précédée quelquefois par une gravure sèche, de type RIE (dans le cas des nano-trous). Les motifs sont généralement des réseaux de nano-trous, nano-mesas ou de nano-rubans orienté(e)s selon les directions [110] et [1-10].

A notre connaissance, le groupe de Petroff de l'université de Californie à Santa Barbara a mené la première étude sur la reprise d'épitaxie III-V par EJM sur surfaces nanostructurées [47][48][49]. Ils ont étudié le contrôle de la localisation des boîtes quantiques en utilisant des nano-mesas, recouvertes d'une couche « stresseur » (figure 2.13) contrainte en compression, qui servira comme site privilégié de nucléation. Leurs résultats concernent l'organisation des BQs InAs/GaAs (001) sur des nano-mesas (pas de 250 nm, hauteur de 25 nm) obtenus par lithographie holographique puis par attaque chimique (H_3PO_4 :H_2O_2 :H_2O = 3 :1 :75). Ils ont observé que, bien que la longueur de diffusion des atomes soit plus grande que le pas du réseau, les BQs ne sont pas nucléées dans les mêmes sites suivant la forme du réseau de nano-mesas [47]. Les BQs sont alignées selon la direction [1-10] quelle que soit l'orientation de la mesa [48] (figure 2.14 (a)). Ils ont pu aussi montrer que le positionnement des BQs

dépend de l'épaisseur du film contraint d'$In_{0.2}Ga_{0.8}As$ déposé. En effet, pour des épaisseurs inférieures à 5nm, toutes les boîtes se positionnent entre les mésas. Tandis que pour une épaisseur égale à 20 nm, les boîtes se positionnent sur le haut des mésas [48] (figure 2.14 (b)).

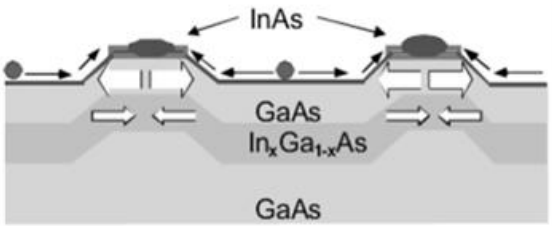


Figure 2.13 : Schéma explicatif de l'épitaxie de boîtes quantiques InAs sur couche « stresseur » GaInAs [49].

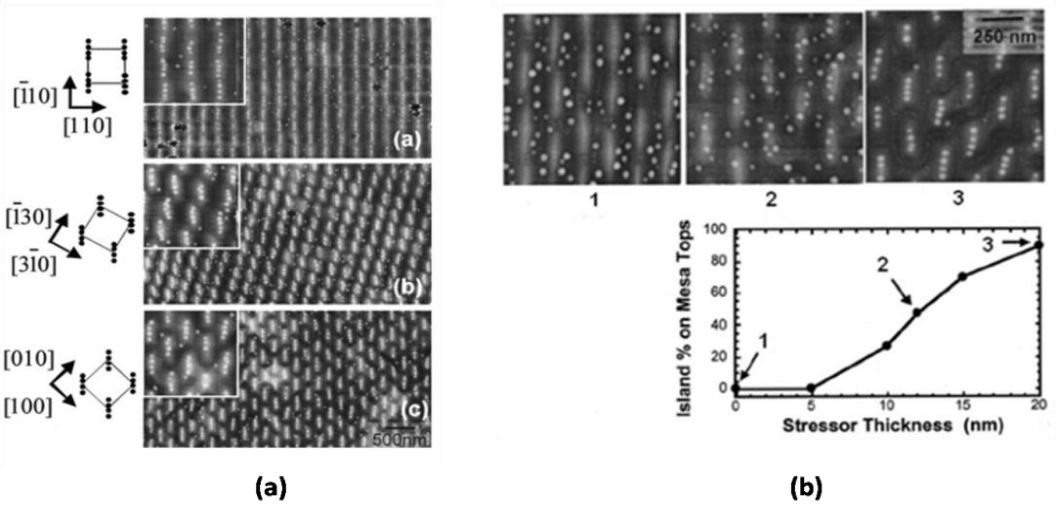


Figure 2.14 : Orientation des boîtes quantiques InAs sur une couche de GaInAs (a) et leur évolution en fonction de l'épaisseur de GaInAs (b) [48].

La couche de GaInAs joue le rôle d'un « stresseur» permettant aux atomes d'indium de choisir leurs sites de croissance préférentiels où leur contrainte sera moins forte. Une telle épaisseur conduirait à la relaxation plastique du puits sur une surface plane, mais cette possibilité n'est pas traitée dans le cas de ces surfaces nanostructurées.

Atkinson et al [Atkinson 2006 A, Atkinson 2006 B] se sont intéressés au contrôle de la nucléation des boîtes quantiques uniques (BQUs) InAs sur des nano-trous de 60 à 150 nm de largeur et d'environ 13 nm de profondeur, en étudiant l'influence de l'épaisseur de la couche tampon de GaAs et de la quantité d'InAs déposé sur l'occupation des sites de nucléation préférentiels. Les nano-trous ont été obtenus par lithographie électronique puis par attaque chimique (H_2SO_4 :H_2O_2 :H_2O = 1 :8 :700). Après la croissance d'une faible couche de GaAs (10nm) assurant l'observation de la luminescence des BQs [50], les dimensions des nano-trous ont changé. En effet, ils deviennent moins profonds, allongés dans la direction [110] et étroits dans la direction [1-10] (figure 2.15). Ces derniers agissent comme

sites de nucléation préférentiels pour la croissance des BQs grâce à une réduction locale de l'épaisseur de transition 2D → 3D au niveau des trous. Cette réduction dépend de la dimension initiale des trous et de l'épaisseur du GaAs déposée.

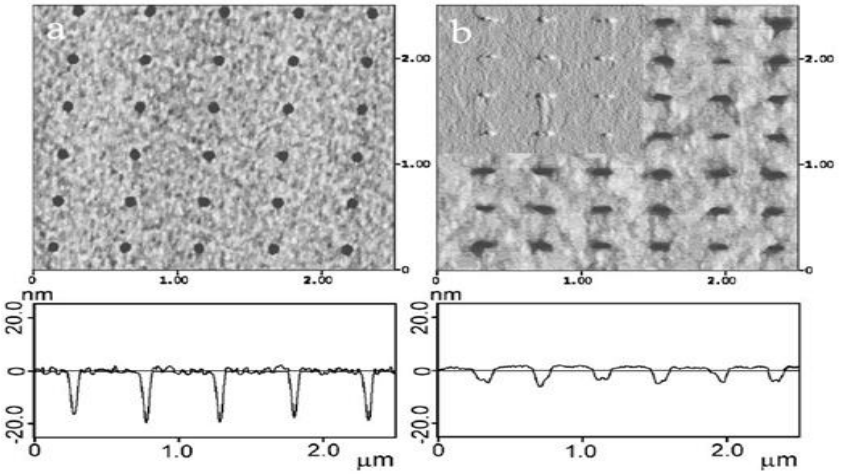


Figure 2.15 : Photographies AFM et profils des nano-trous de 60nm de largeur et 35 nm de profondeur sur GaAs après désoxydation par flux d'hydrogène (a) et après la croissance d'une couche tampon de 10 nm de GaAs [33].

Une étude récente publiée par Tommila et al [13] traite l'influence de la dimension des motifs initiaux sur la morphologie des BQUs InAs. Des trous de différentes dimensions ont été fabriqués par NIL. Ces auteurs montrent comment la variation des dimensions des trous fait varier les dimensions des BQs. L'augmentation du diamètre et de la profondeur des trous entraînent la formation de BQs plus larges. La diminution d'énergie de surface provoquée par la courbure concave au fond des trous assiste la migration d'indium vers leur fond. Ainsi, ils trouvent une quantité totale de l'indium formant les BQs proportionnelle à la taille des trous. La probabilité d'avoir une BQU dans un trou est de 39%, 70% et 22% pour 80nm, 100nm et 120 nm de diamètre respectivement. Les trous de diamètre de 80nm, sont principalement occupés par une BQU. Alors que ceux de diamètres de 120 nm sont remplis par des doublets de boîtes. Ceci est conforme aux résultats obtenus par lithographie électronique [33][51].

Une autre étude faite par Biasiol et al [52] précise encore ces résultats, en caractérisant la morphologie et la composition des BQs obtenues sur des nano-trous. 1.45 MC d'InAs a été déposée après croissance d'une couche de 10 nm de GaAs. Les trous sont alors allongés selon [110]. Ce qui est en accord avec l'observation précédente d'Atkinson [50]. Biasiol et al ont obtenu un remplissage incomplet des trous, et ce par une BQU ou par une paire de BQs. Pour des quantités de 1.55 MC d'InAs, le remplissage devient complet et la majorité des trous contiennent seulement des paires de BQs. Aucune BQ n'est observée entre les trous ni en dehors des motifs de trous. La dimension des BQs formant des paires est environ 20% plus petite que ceux simples, mais avec une composition similaire.

Cette plus faible taille peut s'expliquer en termes de contrainte. En effet, le champ de contrainte s'étend sur quelques dizaines de nanomètres, distance sur laquelle deux zones contraintes peuvent subir une modification de leur champ de contrainte du fait de leur interaction, et distance inférieure à celle des BQs dans les paires.

Par ailleurs, ces auteurs ont montré que la composition et la hauteur des boîtes sont plus uniformes sur une surface structurée que sur une surface plane. En plus, une période allant de 250 à 600 nm n'influence pas la dimension et la composition des boîtes. Ceci est conforme avec le résultat d'Atkinson et al [33] qui ont observé que le nombre et la dimension de chaque boîte formée par trou dépendent de la dimension initiale des trous et non pas des pas s'ils sont supérieurs à 400 nm. Cela peut s'interpréter en considérant que, dans les conditions de croissance utilisées, la longueur de diffusion des espèces avant leur incorporation est inférieure à 200nm. Cette valeur de diffusion parait faible, mais les conditions de croissance des BQs sont très particulières. Un rapport V/III très important est utilisé (V/III (atomique) = 100-700). En croissance standard d'épitaxie, V/III est de l'ordre de 1.5-2, donc cet excès d'arsenic peut limiter la longueur surfacique de diffusion des espèces.

Se basant sur les travaux de [53] [54] concernant l'effet du recuit sur les BQs non recouvertes épitaxiées sur des surfaces non structurées, Helfrich et al [55] ont étudié l'influence du recuit in-situ et de la préparation de surface sur la dimension des BQs, leur distribution et le nombre d'occupation par site. Les motifs étudiés sont des trous de diamètres de 50 à 70 nm et de profondeur de 30 nm. Une couche tampon de 16 nm de GaAs a été déposée et suivie par la croissance de 1.7 MC d'InAs.

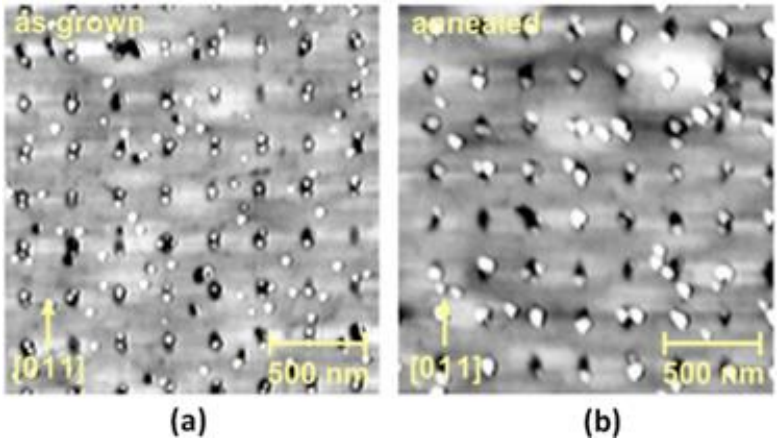


Figure 2.16 : Photographie AFM des boîtes quantiques InAs (1.7MC) obtenues dans des motifs à nanotrous avant (a) et après recuit (b) de 2min 30s [55].

Les boîtes ont été par la suite recuites in situ puis refroidies rapidement. Pour un échantillon non recuit, la nucléation d'un doublet de boîtes par site (figure 2.16 (a)) a été obtenue. Ils l'ont expliqué par

le fait que les trous changent de morphologie pendant la croissance de la couche tampon comme l'ont montré Kiravittaya et al [56] dans leur étude.

En plus, ces auteursont montré que les BQs qui nucléent entre les trous sont dues à l'ajout d'une quantité d'InAs supérieure à l'épaisseur critique correspondant à la formation des BQs sur surface structurée. Après un recuit de 2min 30s, le nombre de BQs observées entre les motifs est réduit par rapport à celui observé avant traitement thermique. La morphologie des boîtes a été modifiée (figure 2.16 (b)). En effet, les paires de boîtes se sont fusionnées en des boîtes uniques plus larges. Le recuit permet donc de redistribuer le matériau en facilitant la migration des adatomes d'In.

Hakkarainen et al ont discuté l'influence de la température de croissance et l'épaisseur de la couche tampon de GaAs sur la densité et les propriétés optiques des BQs [57] épitaxiées sur des réseaux de nano-tranchées de 90 nm de largeur, 30 nm de profondeur et 180 nm de pas. La quantité d'InAs déposée est de 2.2 MC. Ils ont constaté qu'un choix judicieux des conditions de croissance et d'épaisseur de GaAs permet de parvenir à une densité égale des BQs orientées selon les directions [001], [01-1], [011] et [001] (figure 2.17) et à une bonne photoluminescence. En outre, les plans (411)A obtenus selon la direction [01-1] entraînent une réduction de la densité des BQs ainsi que de la rugosité des flancs. Ce résultat est surprenant car il ne démontre aucun effet d'anisotropie selon les directions [110], [1-10] et [010] utilisées pour aligner les BQs.

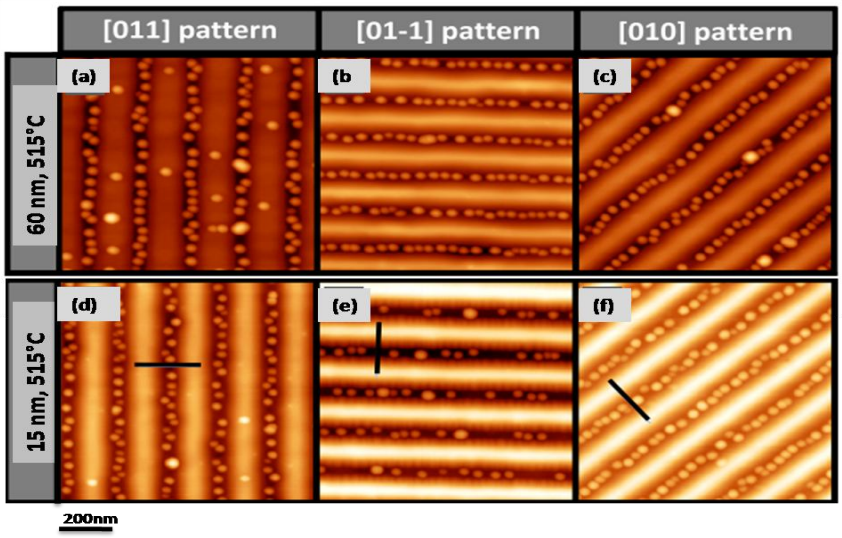


Figure 2.17 : Photographies AFM des boîtes quantiques InAs obtenues selon différentes orientations à une température de 515°C et une épaisseur de la couche tampon de 60nm (a, b et c) et 15 nm (d, e et f) [55].

Récemment, une étude publiée par Yakes el al [58] confirme les résultats de Lee, Atkinson et Helfrich sur l'anisotopie de la croissance épitaxiale des BQs sur surfaces structurées en donnant

une magnifique illustration des possibilités offertes par l'épitaxie de BQs sur surface structurée. Ils ont décrit les conditions de la formation de BQUs et de BQs, alignées en chaînes, contrôlée d'une part par l'épaisseur de la couche tampon GaAs pour des motifs de trous et d'autre part par la période pour les motifs de tranchées. Les motifs de trous de différentes largeurs [60-90nm] sont fabriqués par lithographie électronique. La profondeur est de 30nm. Yakes et al ont constaté tout d'abord qu'après la croissance de la couche tampon, les trous s'allongent selon [110]. Ce qui est conforme avec le résultat de P.Atkinson et al [50]. La figure suivante montre un exemple de croissance des paires de BQs sur des trous couverts par 12nm de GaAs (figure 2.18 (a)), et une chaîne de BQs obtenue sur des trous devenus plus allongés après le dépôt de 30 nm de GaAs (figure 2.18 (b)). La possibilité d'avoir des BQUs, selon Yakes et al, dépend essentiellement des conditions de croissance et du dépôt d'une couche tampon de GaAs fine (< 20nm). Cette figure montre bien l'anisotropie de la croissance qui résulte du type des facettes obtenues après structuration de la surface.

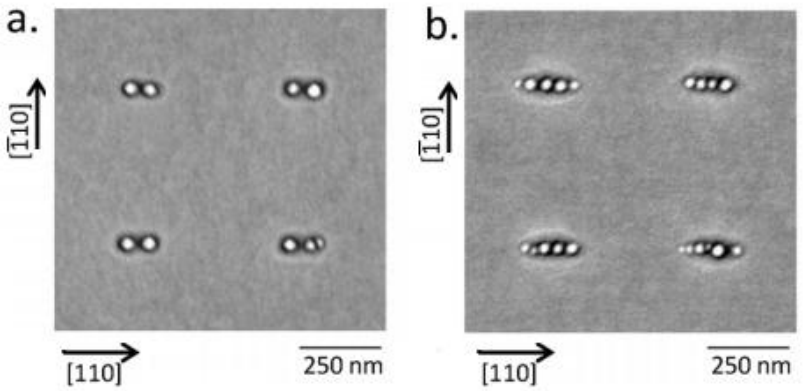


Figure 2.18 : Images MEB des boîtes quantiques InAs obtenues sur des trous après la croissance d'une couche tampon de 12nm (a) et 30nm (b) [58].

La figure 2.19 affirme encore cette anisotropie obtenue sur surface structurée en réseaux de tranchées de 80nm de largeur et de différentes périodes, sur lesquelles ont été réalisés des trous périodiques. L'épaisseur de la couche tampon est de 90nm. On constate que plus la période augmente, plus le nombre de BQs dans les trous augmente. On observe que les BQ sont strictement localisées dans les trous, conduisant à une périodicité dans la direction des tranchées, perpendiculaire à la prériodicité déjà imposée par le pas des tranchées.

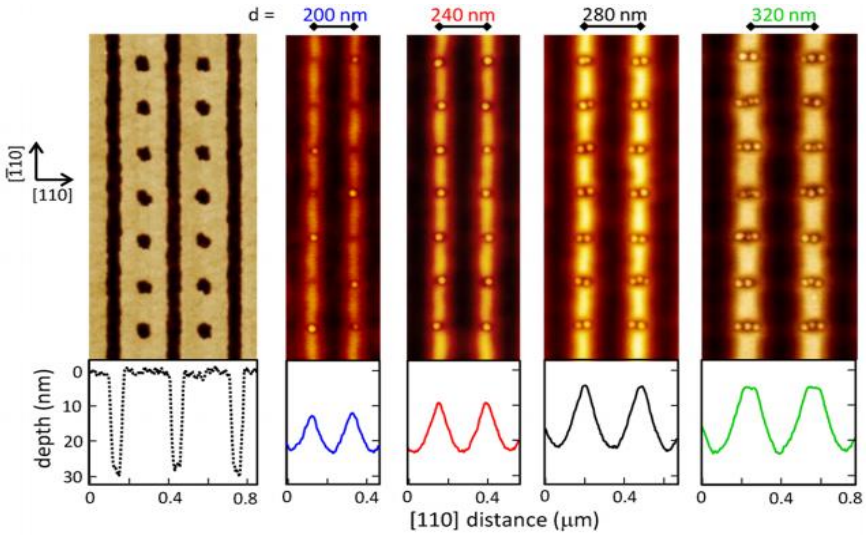


Figure 2.19 : Photographies AFM et profils des boîtes quantiques InAs obtenues sur 90nm de couche tampon GaAs déposée sur des nano-rubans orientés [1-10] de 80nm de largeur, 30nm de profondeur et de périodes différentes. Des nanotrous ont été réalisés périodiquement en haut des motifs. Les rubans à gauche sont obtenus avant la croissance de GaAs [58].

Cette liste de travaux sur la reprise d'épitaxie de BQs InAs sur surfaces nanostructurées n'est pas exhaustive. Notons que les travaux réalisés ont, pour certains, été obtenus pendant ma thèse. Ces résultats sont éclairés par les modélisations qui ont été développées pour prédire les mécanismes mis en jeu. En effet, la migration des espèces sur une surface a pour force motrice toute variation du potentiel chimique de la surface. On peut donc influencer la migration atomique en modifiant ce dernier. En particulier, le modèle de Srolowitz [59] a été très largement sollicité pour rendre compte des résultats expérimentaux [55] [60]. Ainsi, la différence de potentiel chimique par rapport à une surface plane s'exprime à travers l'ajout de deux termes qui mettent en jeu les courbures des motifs :

- Un terme relatif au changement de l'énergie de surface. Ce terme est plus faible pour les courbures concaves, favorisant la diffusion des espèces vers le fond des trous (effet de capillarité) où se produira la nucléation ;
- Un terme relatif au changement de l'énergie de contrainte, favorisant la nucléation dans la partie convexe des motifs, sur les bords extérieurs des trous ou des tranchées, qui peuvent se déformer plus facilement.

On peut donc a priori modifier le poids relatif de ces deux contributions en changeant la géométrie des motifs, leur environnement et la cinétique des espèces.

Cette dernière dépend de la température, puisque les mécanismes de surface suivent une loi d'Arrhénius, et, dans le cas des matériaux III-V, dépend aussi des directions de migration. Karmous et

al [60] ont montré qu'on pouvait jouer sur la température et favoriser la nucléation de BQs de Ge/Si en bas ou en bord des trous, par inhibition ou renforcement de la cinétique de surface. Les résultats de Helrich et al [55], décrits ci-dessus, s'inscrivent à notre avis dans cette approche. On peut aussi jouer sur les directions de migration. C'est ce que nous pensons qui se produit lors de la croissance des motifs à trous ou dans des tranchées orientées [110]. En effet, dans les deux cas, les motifs sont alimentés par les espèces diffusant dans la direction préférentielle [1-10]. Un flux d'atomes importants alimente ainsi les motifs et la nucléation se fait préférentiellement sur les flancs [110], de type B (As) (figure 2.12). De ce fait, la nucléation des boîtes quantiques se produit bien avant qu'elle n'ait lieu sur les plateaux (001) car l"épaisseur de transition 2D → 3D y est atteinte plus rapidement. On remarque dans les publications que nous avons décrites, qu'il suffit de 1,4 à 1,55MC pour former les boîtes quantiques tandis que 2,1MC sont nécessaires sur la surface (001). On comprend aussi pourquoi les trous s'allongent dans la direction [110], les espèces diffusantes favorisant la croissance sur les flancs de type B, qui lui sont alignés, et dont le taux d'incorporation est plus fort, au détriment des flancs de type A. En revanche, dans le cas où l'on dispose de motifs de nano-tranchées orientées selon [1-10], la situation est différente. Le flux des espèces arrivant des plateaux (001) est plus faible car la longueur de diffusion des espèces dans la direction perpendiculaire [110] l'est, d'autant plus que le taux d'incorporation est favorable dans ce cas aux plateaux (001), au détriment des flancs, de type A. Le principal flux atomique se fera parallèlement aux motifs, et on s'attend que la formation des BQs se fasse pour une quantité d'espèces déposées plus grande que pour les tranchées alignées perpendiculairement, selon [110]. Olivier Desplats [14] a montré que les BQs s'aligneront préférentiellement le long des motifs [1-10], tandis qu'elles se positionneront perpendiculairement si les tranchées sont orientées [110] comme Lee l'avait remarqué [48]. L'article de Yakes et al [58] est dans cet esprit exemplaire puisque ces auteurs tirent parti des deux effets : guidage préférentiel des espèces dans la direction [1-10] vers les nanotrous, où la nucléation se fera prématurément : les nanotrous s'allongeront selon [110], et les boîtes s'y formeront en premier.

Enfin, pour forcer le positionnement des BQs en haut des motifs, on peut, comme l'a fait Lee [48], insérer une couche contrainte sous-jacente. Cela augmentera le second terme du potentiel chimique lié à la contrainte, et devrait donc privilégier la nucléation des BQs sur le bord supérieur des motifs. Cela amplifiera l'effet que produit la couche de mouillage dans le cas de BQs seules [55]

En vue de privilégier cet effet, nous avons inséré un puits quantique sous les BQs.

2.3.2 Contexte de l'étude

Organiser les boîtes quantiques d'InAs sur surfaces de GaAs nanostructurées est notre objectif final. Alors qu'Olivier Desplats qui nous avait précédé avait clarifié l'influence de l'orientation des motifs, nous nous sommes intéressés au rôle joué par le pas et la largeur des tranchées, et la contrainte apportée par un puits GaInAs/GaAs sous-jacent. Dans une première partie, nous avons réalisé la croissance de puits pour qualifier la qualité de la reprise par spectroscopie de micro-photoluminescence, et les avons par la suite exploités pour forcer la localisation des boîtes quantiques le long des tranchées.

2.3.3 Echantillons étudiés

Nous avons structuré les surfaces GaAs (001) par lithographie électronique pour obtenir des réseaux de tranchées de pas variable [p=200-250-300 nm] et de différentes largeurs [L= 80-120 nm] orientées selon [1-10] et selon [110] (figure 2.20) afin d'étudier l'influence de l'anisotropie de la surface du GaAs selon ces directions dans le cas des puits quantiques. D'abord les motifs ont été obtenus dans de la résine PMMA électrosensible par lithographie électronique et révélation dans MIBK:IPA. Ensuite, ils ont été transférés par attaque chimique dans le GaAs. Les profondeurs d'attaque que nous avons réalisées sont d'environ 12nm-18nm.

La solution d'attaque utilisée est une solution chimique d' H_3PO_4 :H_2O_2 :H_2O (3 :1 :75) qui forme des flancs dont l'orientation fait un angle d'environ 25° avec la surface des terrasses (001) [48] (§3.3.1).

La première série de ces surfaces nanostructurées est destinée à la croissance de puits quantiques GaInAs/GaAs. Elle a été préparée à l'aide de la technique qu'Olivier Desplats [14] a mise au point et que nous avons ajustée selon nos besoins : une oxydation décontaminante a été réalisée *ex-situ* à l'aide d'un plasma O_2:SF_6, suivie d'une désoxydation par plasma d'hydrogène à l'intérieur de la chambre d'épitaxie. Quant à la deuxième série pour la croissance des boîtes quantiques InAs/GaAs, elle a été oxydée «ex-situ» par plasma O_2, puis désoxydée par HCl dilué. La méthode de désoxydation sous flux de Ga que nous avons mise au point a été ensuite appliquée.

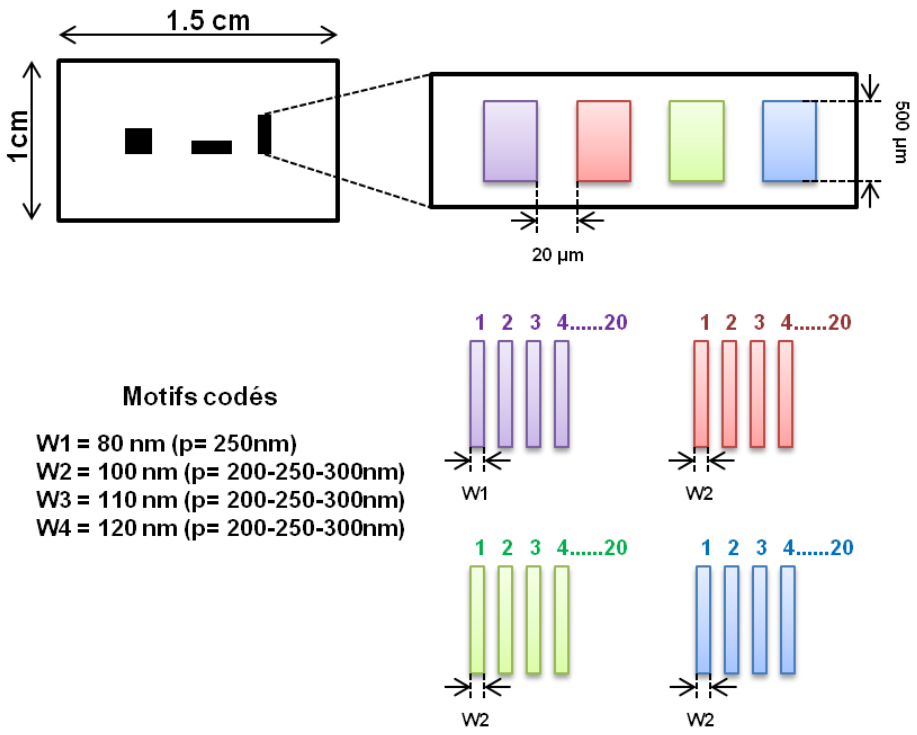


Figure 2.20 : Schéma des motifs nanostructurés sur substrat GaAs utilisés dans l'étude de la croissance des puits/boîtes quantiques.

L'étude sera articulée autour de deux grands axes :

- Optimisation de la croissance des puits quantiques avec différentes températures de croissance, composition en indium et épaisseur de puits.
- Localisation des boîtes quantiques : rôle des motifs et des puits sous-jacents.

Les différentes étapes de croissance de la structure finale visée sont schématisées dans la figure suivante (figure 2.21):

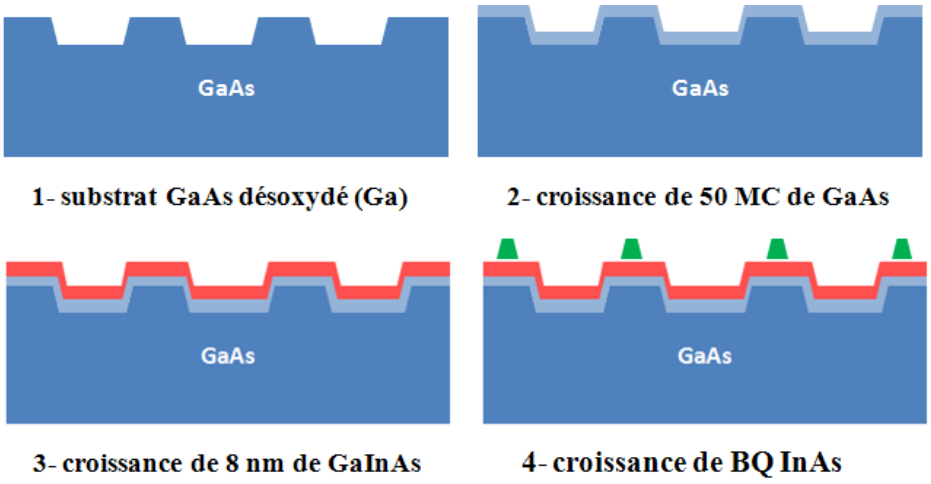


Figure 2.21 : Schéma des étapes de la structure finale visée.

2.3.4 Croissance de puits quantiques de GaInAs sur surfaces nanostructurées

2.3.4.1. Elaboration des puits

Nous avons étudié en premier lieu l'influence de la température de croissance surtout sur les propriétés de luminescence de ces puits (lot d'échantillons n°1). Ensuite, nous avons varié la composition en indium ainsi que l'épaisseur du puits afin d'améliorer son émission en photoluminescence (lot d'échantillon n°2). La géométrie utilisée est celle déjà schématisée (§ 2.3.3). Le tableau 2.1 résume les différentes conditions de croissance considérées pour cette étude de croissance des puits.

	Epaisseur du puits (nm)	**% In**
Lot d'échantillons n°1	8	16
Lot d'échantillons n°2	8	16
	6	20
	5	22
	6	19

Tableau 2.1: Résumé des paramètres de croissance utilisés pour l'étude des puits quantiques GaInAs/GaAs nanostructurée.

2.3.4.2. Etude de la morphologie des puits

Avant de faire croître les puits de GaInAs, une couche de 50 MC (14nm) de GaAs a été déposée pour tous les substrats désoxydés du lot n°1 et n° 2. La figure 2.22 montre des images AFM après reprise d'épitaxie du GaAs. Deux morphologies différentes selon les deux directions cristallines [110] et [1-10] ont été obtenues. Pour les motifs orientés selon [110], la compétition entre les différentes surfaces en croissance favorise une expansion de la terrasse (001) en haut des motifs. Alors que dans la direction orthogonale, selon [1-10], on obtient des motifs en forme de pointes. Cette anisotropie est conforme à ce qui est observé dans le cas de la croissance sur surface microstructurée. Pour les conditions que nous utilisons, contrairement à d'autres auteurs [57], le facteur d'échelle ne joue pas sur les mécanismes mis en jeu. C'était que nous prévoyions.

Ces deux morphologies témoignant de l'anisotropie de l'incorporation des espèces sur des surfaces (001) nanostructurées de GaAs ont été observées pour tous les échantillons étudiés quelles que soient la température de croissance, la composition en indium et l'épaisseur du puits. Même si l'interprétation des profils AFM est critique pour l'étude de la forme de motifs, ici le rapport de forme est faible et

nous pouvons remarquer que les flancs des motifs sont encore proches des plans initiaux après attaques, {113}.

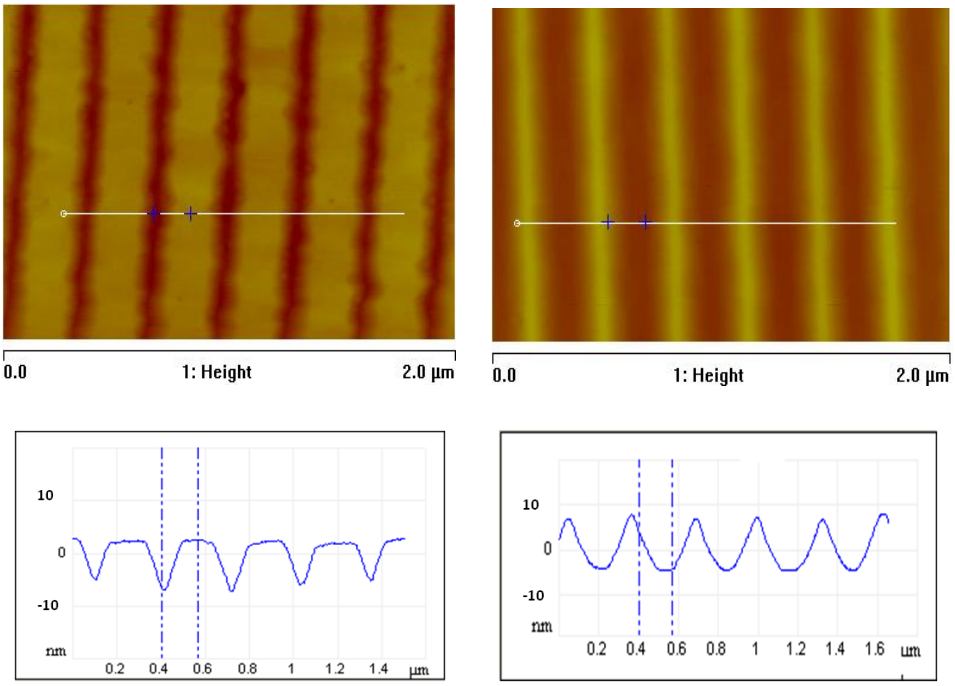


Figure 2.22: Images AFM d'un exemple d'une surface obtenue après reprise d'épitaxie de 50MC de GaAs pour des motifs orientés selon [110] (à gauche) et [1-10] (à droite) de pas de 200 nm.

Après cette reprise, nous avons fait croître des puits de GaInAs pour les deux lots d'échantillons recouverts d'une couche de 100 nm de GaAs, 30 nm de $Ga_{0.8}Al_{0.2}As$ et 5 nm GaAs pour étudier leurs propriétés de photoluminescences. Dans ce cas aussi, les mêmes tendances pour les morphologies telles que celles que nous avions prédites à la lumière des résultats sur la croissance sur surfaces microstructurées ont été obtenues. La figure 2.23 présente un exemple de la croissance d'un puits sur des réseaux de tranchées de pas de 250nm du lot d'échantillon n°1 selon les deux directions cristallographiques orthogonales <110>. La croissance a reproduit les motifs parallèles à [1-10] qui deviennent moins profonds (≈ 6 nm) alors qu'elle a recouvert la structuration selon [110]. La matière déposée a permis de boucher les motifs.

Compte-tenu de l'épaisseur importante déposée sur les motifs, environ 140nm, on note que les motifs selon [1-10] se perpétuent, bien qu'avec un facteur de forme plus faible qu'initialement, L'angle des flancs avec le plan (001) vaut de l'ordre de 3-4°. Un plan vicinal s'est donc développé et est préservé le long de la croissance.

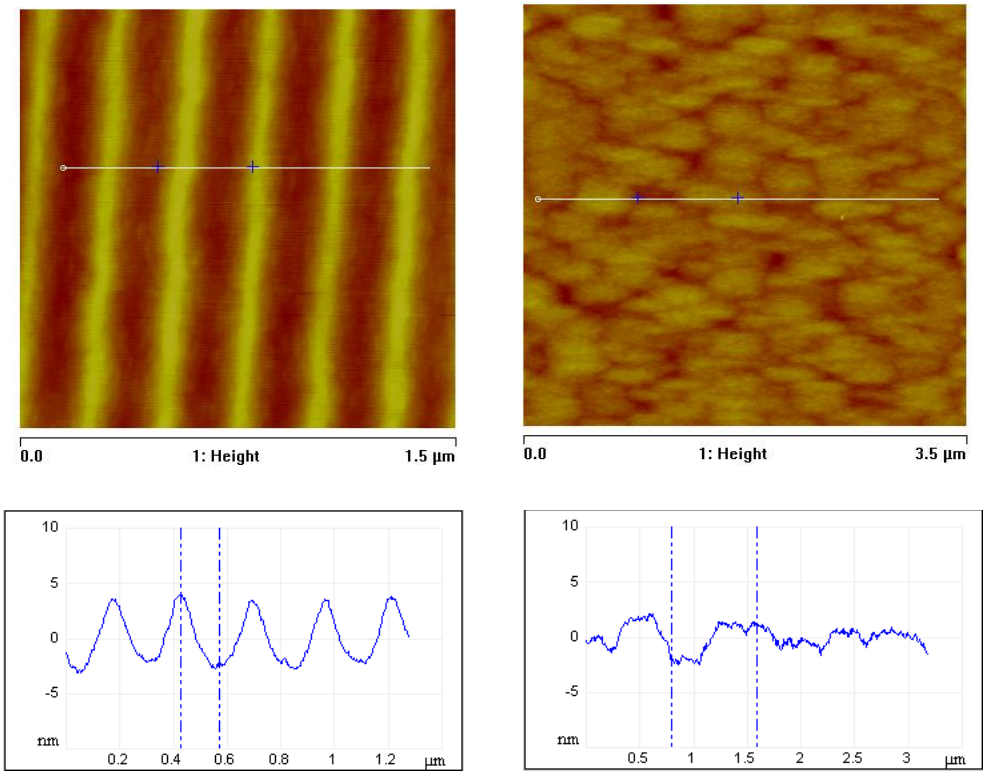


Figure 2.23 : Images AFM vue de dessus et profils associés, des motifs nanostructurés selon [1-10] (à gauche) et [110] (à droite) de pas de 250nm des structures à puits quantiques du lot d'échantillons n°1.

2.3.4.3. Propriétés optiques des puits

La qualité optique des puits quantiques a été étudiée par spectroscopie de micro-photoluminescence (µPL) à 300K. Le dispositif expérimental a utilisé est équipé d'une source d'excitation laser CW, d'un relais optique permettant de faire varier la taille du faisceau d'excitation sur l'échantillon, et d'un spectro-imageur à fente d'entrée verticale. Un laser émettant à 532 nm (correspondant à 2.33 eV) est utilisée, apportant une puissance d'excitation de 40 mW et une taille de spot de 30 µm de diamètre permettant d'éclairer une zone importante de l'échantillon (figure 2.24). La lumière collectée de luminescence de l'échantillon est filtrée pour éliminer toute raie parasite du laser et relayée jusqu'au spectromètre à l'aide d'un télescope dont la dernière lentille (F3) est mobile. Chaque image acquise par la caméra correspond à la décomposition spectrale d'une bande verticale sur l'échantillon (image confocale de la fente d'entrée du spectromètre). Les images spatiales présentées sont donc recomposées en enregistrant une succession de lignes de spectres (par déplacement de la lentille (F3). La résolution spatiale est d'environ 1 µm. La caméra est refroidie à -80°C pour en limiter le bruit. L'échantillon peut être étudié à température ambiante ou placé dans un cryostat refroidi à l'azote liquide (77K).

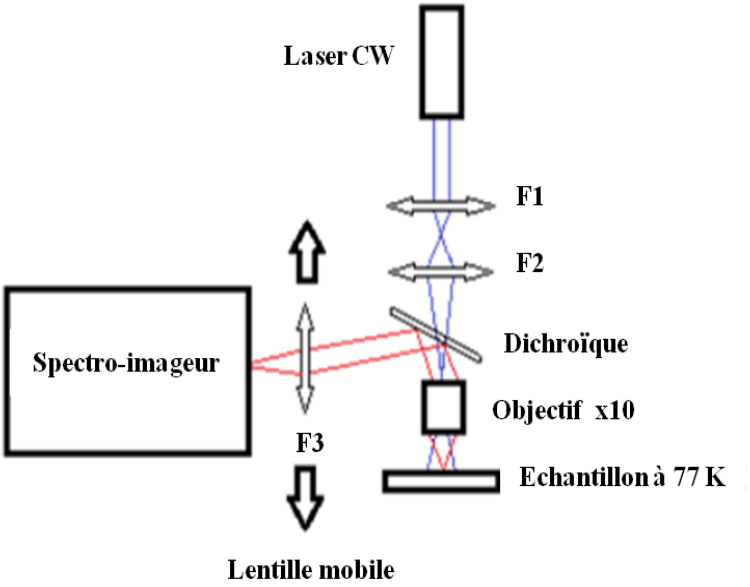


Figure 2.24: Schéma simplifié du montage de la micro-photoluminescence du LAAS.

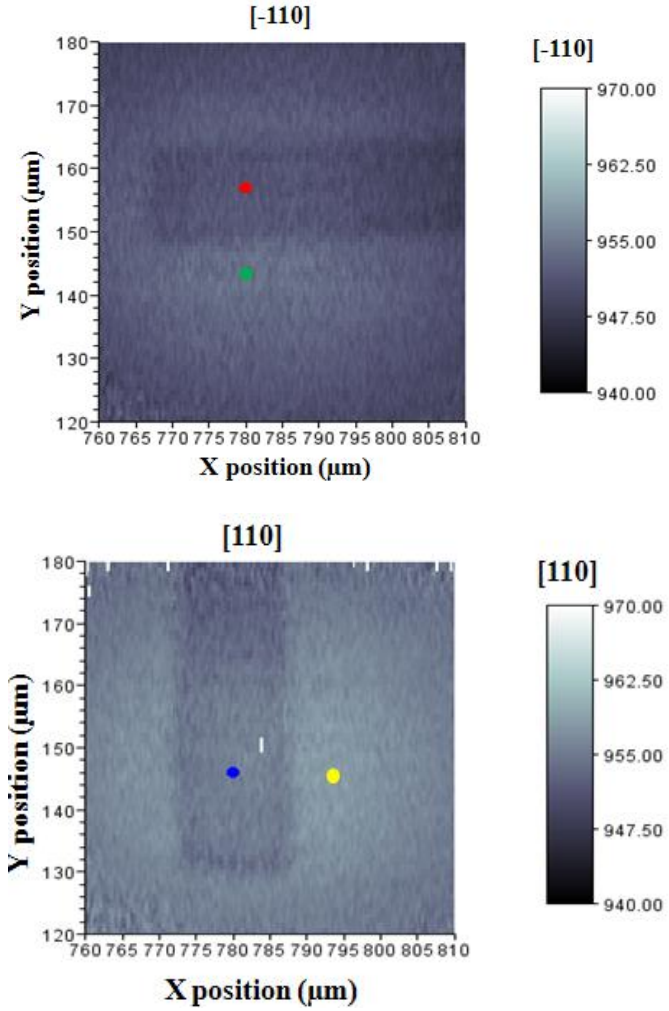


Figure 2.25 : Exemple de cartographies d'émission PL du puits du $Ga_{0,82}In_{0,18}As$ (T= 520°C) sur 4 zones: sur un motif orienté [1-10] (rouge), un autre orienté [110] (bleu) de pas de 250nm et deux références hors motifs (vert et jaune).

Pour le premier lot d'échantillons, des cartographies 2D de l'intensité de photoluminescence des puits de $Ga_{0,84}In_{0,16}As$ épitaxiés à différentes températures ont été effectuées. Dans la figure 2.25 nous présentons un exemple de cartographie d'un puits épitaxié à 520°C. Nous avons pris quatre endroits différents sur la cartographie : un premier point (rouge) sur un motif de pas de 250 nm orienté selon [1-10], avec un point de référence hors motif (vert) et un troisième point sur un motif de pas de 250 nm orienté selon [110], avec un point de référence (jaune). Les spectres d'émission des différents puits de ce premier lot pris sur ces 4 zones sont présentés dans la figure 2.26.

Nous avons obtenu une émission des puits de [958-960 nm] et ce, quelle que soit la température de croissance. Les caractéristiques de photoluminescence de ces puits quantiques (longueur d'onde d'émission, largeur à mi-hauteur) sont du même ordre sur les motifs orientés [1-10], [110] et sur la surface plane (hors motifs). Une légère variation de température de croissance ne modifie donc pas les caractéristiques des puits. De même la structuration de surface n'a pas modifié significativement les propriétés optiques des puits. Pourtant, nous nous attendions à une modulation de son épaisseur et de sa contrainte, perpendiculairement aux arêtes de motifs, mise en œuvre pour minimiser les contraintes sur les reliefs qui aurait dû modifier ces caractéristiques d'émission. On s'attendait à remarquer une déformation du pic d'émission, l'ensemble des motifs (plusieurs plateaux et flancs) participant à l'émission. Il semble qu'un décalage très faible soit visible entre l'émission du puits sur les motifs alignés [110] et leur référence, ce qui serait attendu puisque les espèces III tendent à migrer préférentiellement perpendiculairement à cette orientation. Le contenu en indium du puits (16%) est peut-être trop faible pour conduire à une modulation significative, pouvant être mesurée. Notons que la même tendance d'émission a été obtenue pour les motifs de pas de 200 et 300 nm pour tous les puits (on ne les a pas présentés).

L'étude des propriétés optiques des puits après reprise a aussi été effectuée sur les échantillons du deuxième lot (différentes concentrations en In), mais en utilisant la spectroscopie de photoluminescence à température ambiante. La figure 2.27 présente deux exemples de spectres PL de deux puits contenant respectivement 16 et 20% d'indium sur trois zones : un champ de motifs horizontaux, un autre champ de motifs verticaux et une zone hors motifs. On constate comme précédemment que la luminescence des puits ne change pas dans les deux directions cristallographiques, quelle que soit leur composition en indium, et est similaire à celle du puits situé sur la zone plane de l'échantillon. Remarquons que, comme le faisceau est ici très large (diam. 300µm), l'effet des motifs est trop faible pour être repérable.

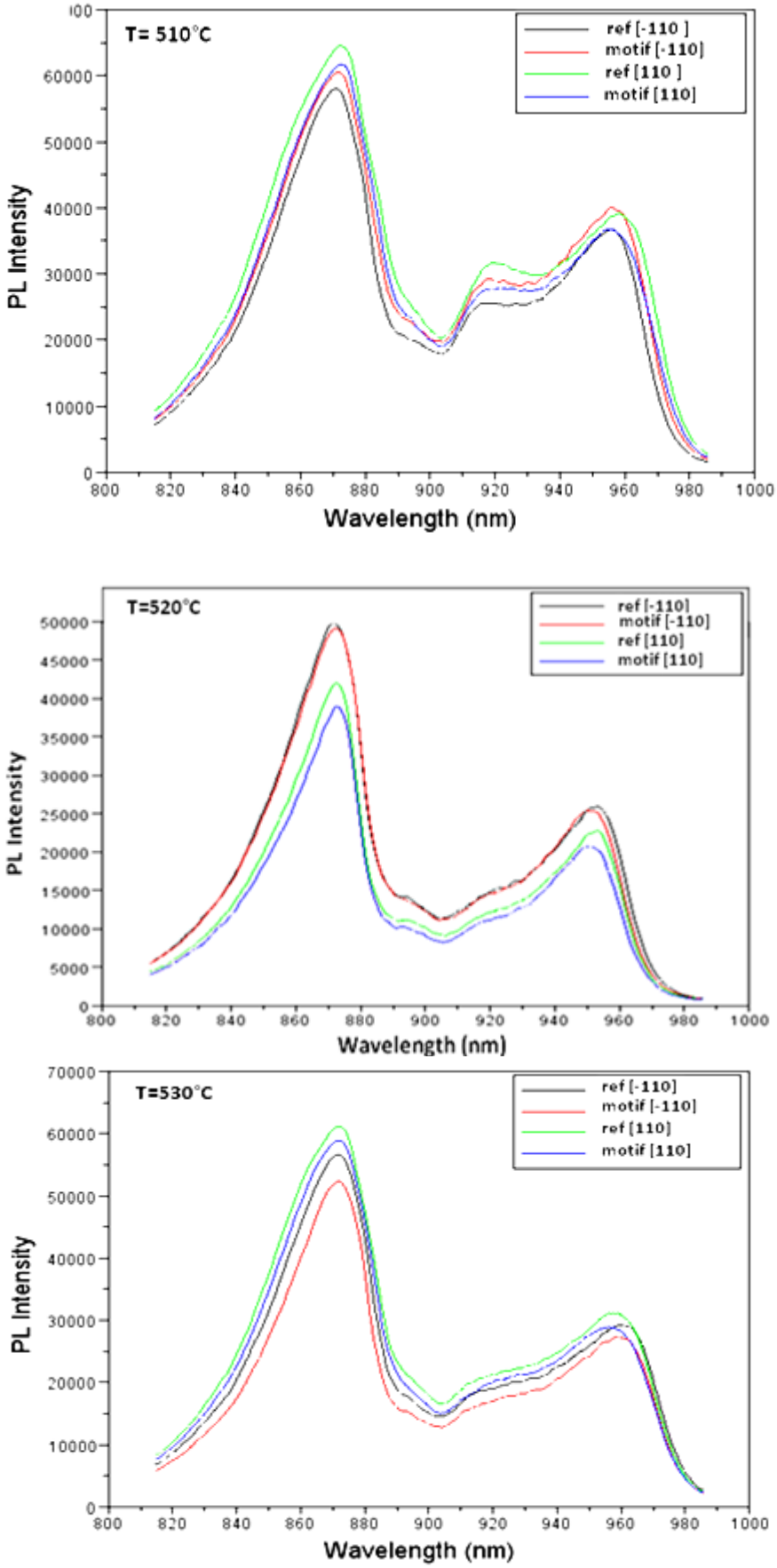


Figure 2.26 : Spectres PL à 77K des puits de $Ga_{0,84}In_{0,16}As$ du lot n°1 étudiés dans les 4 zones.

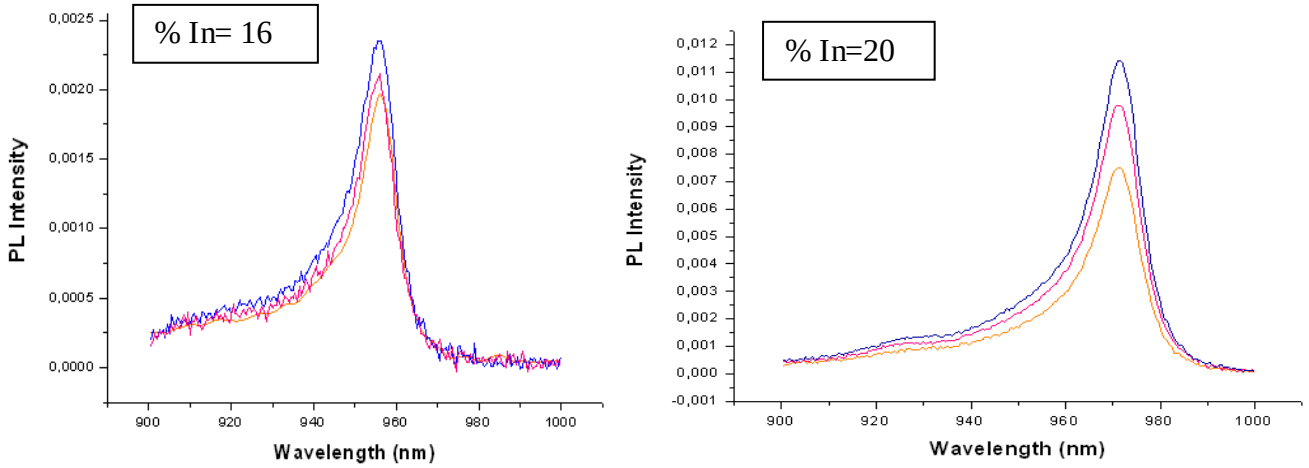


Figure 2.27 : Spectres PL à 300K des puits de $Ga_{1-x}In_xAs$ de différentes compositions en indium du lot n°2 étudiés dans trois zones : sur champ de motifs orientés [1-10] (bleu), un champ de motifs orientés [110] (orange) et hors motif (rose).

Cette mesure de luminescence à température ambiante valide toutefois la qualité de la reprise d'épitaxie, les puits étant seulement situés à 15nm des interfaces de reprise pour tous les échantillons mesurés.

2.3.5 Localisation des boîtes quantiques sur surfaces nanostructurées

La dernière partie de notre étude a consisté à faire croître et diriger des boîtes quantiques sur les surfaces structurées. Nous nous sommes intéressés à la seule direction cristallographique [1-10]. Elle nous est apparue plus propice à l'alignement des BQs puisque c'est la direction de migration surfacique préférentielle des espèces III. Tout d'abord, nous avons mené une croissance de BQs sur surface structurée sans puits. La température a été fixée à 520°C. Après l'épitaxie d'une couche tampon de 25nm de GaAs, la croissance des BQs a été réalisée. Remarquons que, tout au long de l'étude que nous avons menée, nous avons constaté que la formation des BQs hors motifs et sur les motifs alignés selon [1-10] se produisait pour la même quantité d'InAs. En effet, les boîtes ont des tailles similaires dans les deux régions ; Aussi, nous nous sommes appliqués pour ces expériences à arrêter la croissance dès l'observation de la formation des BQs, facilement repérable par RHEED par la transition « 2D-3D » , c'est-à-dire par la transformation d'un diagramme 2D (composé de lignes) à un diagramme 3D (composé de taches). Cette transition appaissait dans le cas de la croissance de BQs sur surface plane de GaAs au bout de 1mn, pour une vitesse de croissance d'InAs de 0.03MC/s et un flux d'arsenic très élevé (rapport atomique V/III=70). Par ailleurs, nous avons appliqué un recuit de deux minutes in-situ sous flux d'As, à la même température que la croissance, avant de la réduire rapidement. La figure de 2.28 présente l'image AFM d'un exemple de croissance de BQs sur surface structurée. Les tranchées avaient initialement une largeur de 120nm. On observe une organisation de

BQs en colonnes parallèles et en bas des motifs. Ceci est le cas pour les autres largeurs de tranchées et autres pas, que nous avons étudiés. En effet les boîtes ont systématiquement nucléé au bas des motifs, sur les surfaces vicinales qui se sont formées au cours de la croissance du mince tampon GaAs. Nous sommes parvenus à localiser des boîtes dans les tranchées, mais pas à les aligner en chaînes. Nous pensons que cela vient de la géométrie de nos motifs, qui sont trop peu profonds, et ne fournissent pas des courbures de rayons suffisamment petits pour forcer les boîtes à s'y aligner.

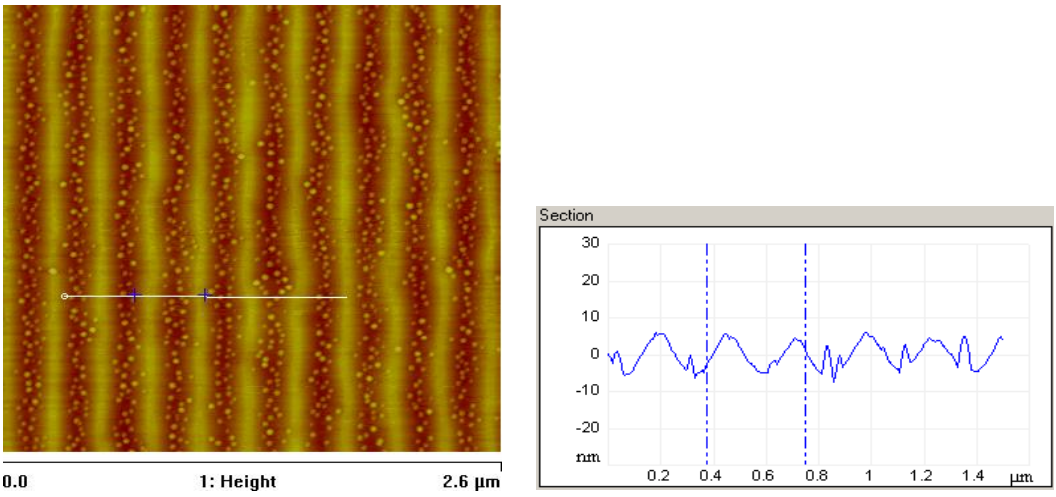


Figure 2.28 : Images AFM (profil associé) de localisation des boîtes quantiques d'InAs sur un réseau de tranchées orientées [1-10] de 120nm de largeur dans GaAs.

Nous avons tout d'abord décidé d'explorer la possibilité d'amplifier l'effet de relaxation élastique de contrainte offert par les bords supérieurs des tranchées en réalisant au préalable de la croissance des BQs un puits quantique, comme l'avait fait Lee et al [37]. Pour cela, Nous avons fait croître des BQs sur des puits GaInAs/GaAs de 8 nm (X_{In}= 0.18). La transition 2D → 3D a, dans ce cas, été observée dès le dépôt d'environ 1.4 MC. Cette épaisseur n'a pas la même signification que dans les études de P. Atkinson et al [50] et de Biasol et al [52]. En effet, elle traduisait dans leur cas la formation prématurée des BQs dans les nano-trous. Dans notre cas, lors de la croissance du puits de GaInAs/GaAs, le puits est déjà contraint ; par ailleurs, le phénomène de ségrégation d'indium est mis en œuvre, conduisant à la présence d'atomes d'In flottant en surface. Lors de la croissance d'InAs qui résulte en la formation des boîtes sur cette surface enrichie en indium, les atomes flottants participent à la croissance du binaire, conduisant la transition à se produire pour une quantité d'atomes d'In qui parait plus faible. Enfin, la présence du puits modifie la position des sites d'incorporation préférentiels de l'indium.

Les images AFM de la figure 2.29 témoignent tout d'abord de morphologies différentes de celles rencontrées précédemment, alors qu'il n'y avait pas de puits quantiques. L'évolution est très positive. L'effet de la contrainte imposée par la présence des puits GaInAs est déterminant. En effet, quelques

BQs sont organisées en colonnes parallèles sur les bords supérieurs des tranchées et ce, pour les différents pas (200-250 et 300nm). D'autres BQs alignées sont formées en bas des flancs. Nous avons expliqué ce résultat par le manque de profondeur des motifs (~ 12nm pour 15s), et de leurs courbures.

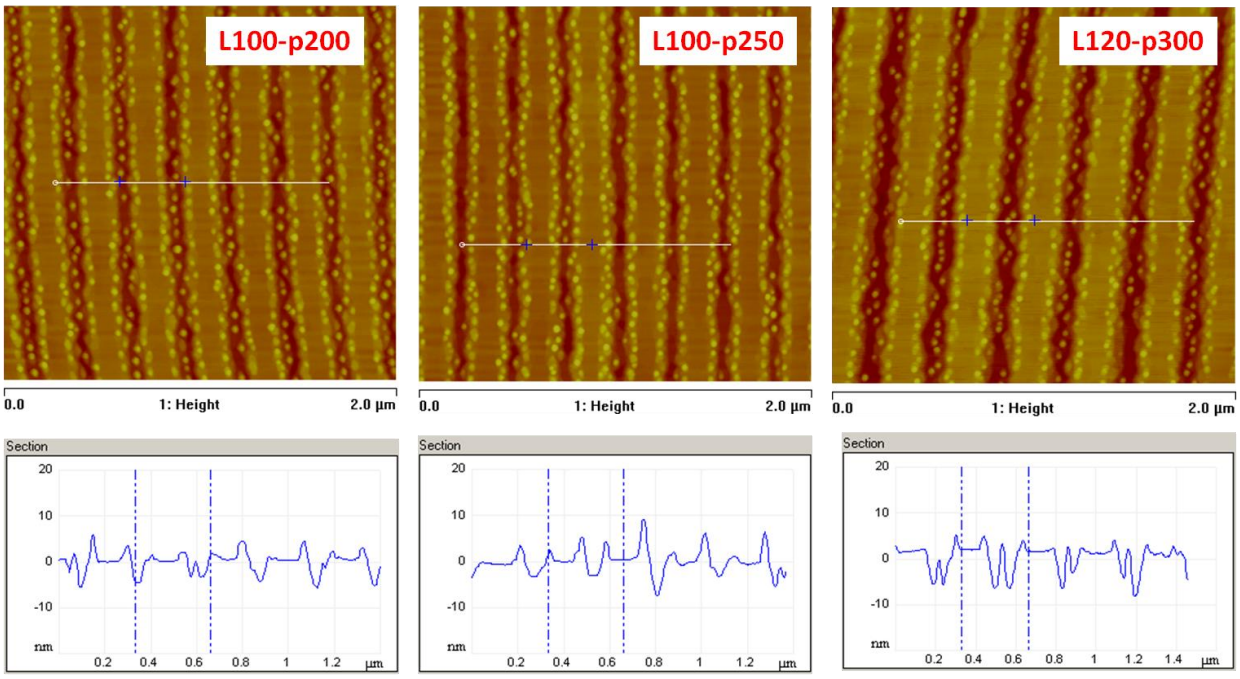


Figure 2.29 : Images AFM et profils associés de localisation des boîtes quantiques d'InAs sur différents réseaux de nano-tranchées (largeur (L), pas (p), profondeur :12nm) orientées [1-10] avec un puits $Ga_{0.82}In_{0.18}As/GaAs$ (8nm) sous-jacent.

Pour confirmer cette hypothèse nous avons augmenté le temps d'attaque chimique des motifs à 20s. Notons que nous n'avons pas réussi à les graver plus que 20s car les réseaux étaient surgravés lors d'une attaque plus longue. La figure 2.30 présente les profils des tranchées, initialement de 100, 110 et 120 nm de largeurs obtenues après attaque chimique de 20s. Les profondeurs mesurées sont d'environ 17, 16.5 et 14 nm respectivement. On note d'autre part, que les tranchées ont également des largeurs différentes.

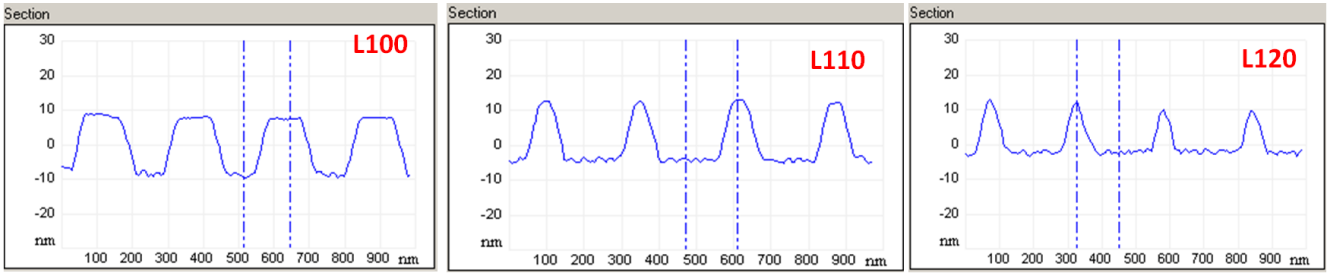


Figure 2.30 : Profils AFM de motifs de tranchées orientées [1-10] initialement de largeur 100,110 et 120nm après une attaque chimique de 20s.

Nous avons, ensuite, fait croître des BQs sur ces motifs plus profonds et avec les mêmes conditions que celles de la série précédente. Nous avons obtenu la même morphologie de surface mais avec une augmentation de la densité de BQs pour les différentes largeurs (figure 2.31). La diffusion des adatomes est toujours plus forte en direction du bas des motifs qui reste leur site préférentiel de croissance. On observe cependant toujours la présence de chaînes de BQs sur les bords supérieurs des tranchées. L'influence de la profondeur des motifs n'est pas validée pour cette gamme de profondeur. Toutefois, on peut observer une augmentation de la densité des BQs, ce qui est très favorable.

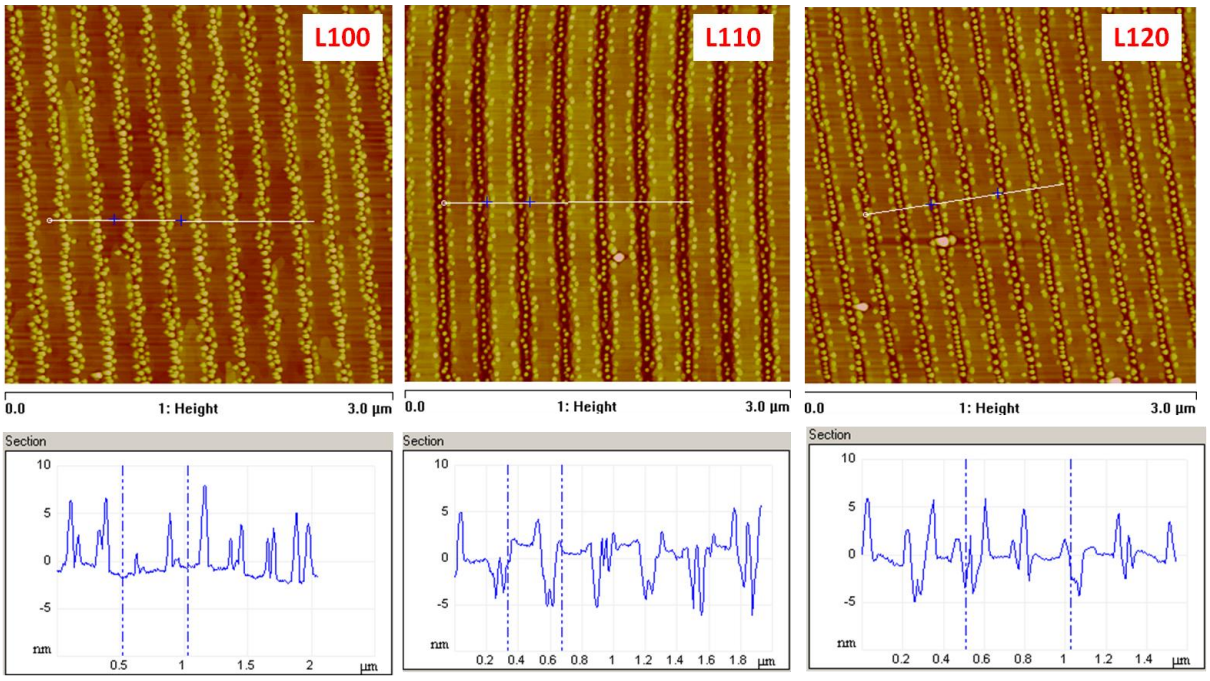


Figure 2.31 : Images AFM et profils associés de localisation des boîtes quantiques d'InAs sur différents motifs nanostructurés orientés [1-10] plus profonds avec un puits $Ga_{0.82}In_{0.18}As$/GaAs (8nm) sous-jacent.

Compte-tenu du peu de jeu que nous avons sur la géométrie des motifs, nous avons choisi de modifier le positionnement des BQs en augmentant l'effet de contrainte. Pour ce faire, nous avons exploré deux possibilités : d'une part augmenter la composition en indium du puits (18% → 20%) en préservant son épaisseur initiale (8nm) et, d'autre part, augmenter son épaisseur (8nm → 10nm) en préservant sa composition initiale (18%).

Dans le premier cas, comme le montre la figure 2.32, quand nous utilisons un puits de GainAs (x = 20%, 8nm), un alignement des motifs est effectivement obtenu en haut des terrasses, avec un effet évident lié à la largeur des tranchées. Les nano-tranchées les plus fines (L100), conduisent à une perte des motifs avant la formation des boîtes et en résultent de grosses BQs coalescées et désordonnées. En revanche, plus les tranchées sont larges, plus la contrainte les localise sur le haut des motifs ; la densité

de BDs diminue, alors qu'elles restent alignées. L'effet de contrainte est donc très fort, certainement trop fort pour pouvoir le maîtriser reproductiblement.

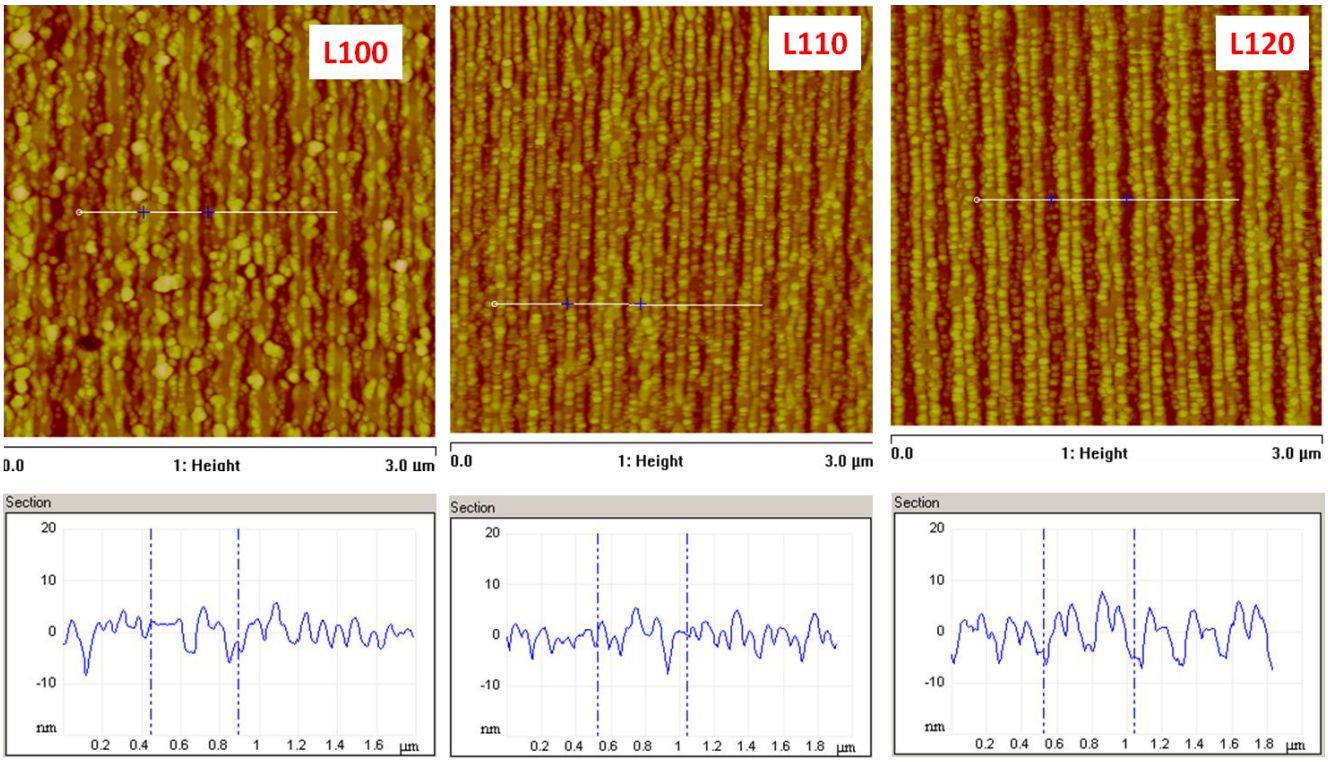


Figure 2.32 : Images AFM et profils associés de localisation de boîtes quantiques d'InAs sur différents motifs nanostructurés orientés [1-10] avec un puits $Ga_{0.8}In_{0.2}As/GaAs$ (8nm) sous-jacent de composition en indium plus élevée.

Nous avons ensuite exploré la deuxième possibibilité qui permet d'augmenter l'effet de contrainte : nous avons épaissi le puits (8nm → 10nm) en conservant sa composition initiale (18%In), comme déjà étudié Lee et [48] pour la croissance sur des nano-mesas. Entre-temps, l'équipement de plasma O_2 était tombé en panne, et nous avons utilisé en remplacement l'UVOC'S.

Les résultats obtenus indiquent que cette méthode est moins performante que la précédente pour la décontamination des surfaces : elle a un moins fort pouvoir décontaminant et un plus fort pouvoir oxydant, ce qui n'est pas favorable pour l'étude menée. Néanmoins, nous avons mis en évidence l'effet escompté.

On observe que les trous ont été comblés, et que cependant existe en surface une modulation de la contrainte qui organise les boîtes en réseaux de lignes. Nous comprenons maintenant que le contrôle des BQs en réseaux alignés de simples BQs dans les conditions que nous avons étudiées impose un aplanissement de la surface et un maintien de la modulation de la contrainte du puits sous-jacent (figure 2.33).

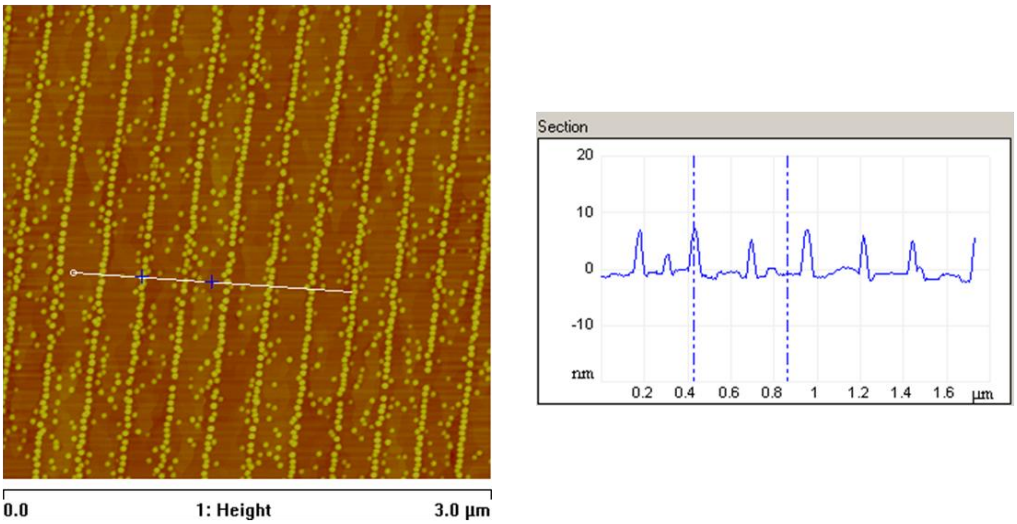


Figure 2.33 : Image AFM et profil associé de localisation de boîtes quantiques d'InAs sur un motif nanostructuré orienté [1-10] avec un puits $Ga_{0.82}In_{0.18}As$/GaAs (10nm) sous-jacent plus épais.

Sur un échantillon du même type que celui de la figure 2.29, mais que nous avons recouvert d'une barrière GaAs (100nm)/GaAlAs (30nm)/GaAs (5nm), nous avons démontré l'émission des BQs par spectroscopie de photoluminescence « classique » à température ambiante. Ces BQs, réalisées sur un puits de 8nm situé à seulement 15nm de l'interface de reprise, luminescent à température ambiante. Leur longueur d'onde d'émission est proche de 1,1 µm comme l'illustre la figure 2.34. La largeur à mi-hauteur est de 60meV. On ne remarque aucun effet bénéfique d'homogénéisation de lur taille, qui pourrait être apporté par l'utilisation de surfaces structurées. Toutefois, la contribution des BQs réalisées sur les motifs n'est qu'une faible part de celle donnant lieu à l'émission observée. Leur étude par micro-photoluminescence, et à basse température, devrait donner des informations plus précises sur leurs caractéristiques de luminescence.

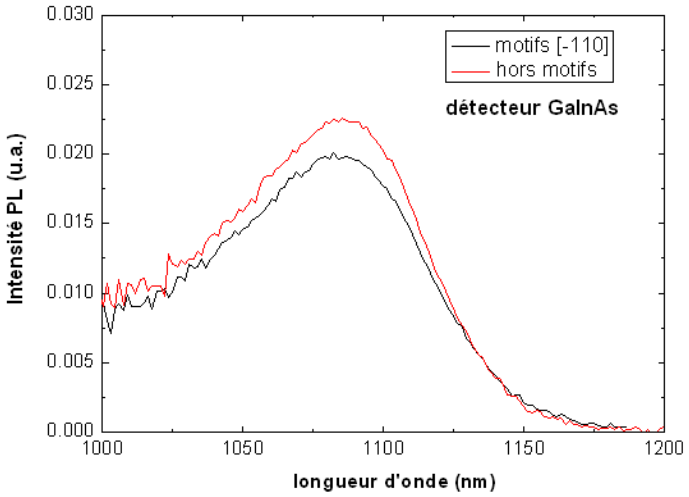


Figure 2.34 : Spectre de photoluminescence à 300K des boîtes quantiques d'InAs épitaxiées sur une surface de GaAs avec des motifs orientés selon [1-10] après 8 nm d'un puits quantiques de $Ga_{0,82}In_{0.18}As$.

2.4 Conclusion

Nous avons présenté les techniques de désoxydation du GaAs adaptées à la reprise d'épitaxie. Nous avons précisé leurs conditions d'utilisation et discuté leur capacité à remplir les critères imposés pour l'élaboration de matériaux de haute qualité sous-ultra-vide. Nous avons présenté les méthodes ex-situ, qui visent la décontamination des surfaces processées et la formation d'une couche d'oxyde protectrice pour leur transfert sous vide. Nous avons détaillé l'optimisation des méthodes de désoxydation sous-ultra-vide, par plasma d'hydrogène et assistée par flux de gallium et les avons comparées. Nous les avons sollicitées dans le cadre de cette étude.

Nous avons validé les choix opérés sur la préparation des surfaces en démontrant la luminescence de puits quantiques réalisés à 15nm de l'interface de reprise sur des surfaces structurées selon [110] et [1-10]. Nous n'avons pas observé d'effet significatif lié à la structuration. Nous avons donné un état de l'art bibliographique sur l'obtention de l'épitaxie de BQs dont la localisation est dirigée par la présence de motifs, nano-trous et nano-tranchées. En nous appuyant sur la littérature et les enseignements apportés par les études pionnières de la croissance sur surfaces microstructurées, nous avons expliqué le rôle de l'anisotropie de la diffusion surfacique des espèces sur les surfaces (001) qu'il convient de maîtriser pour localiser les BQs, dans les trous/tranchées, ou au bord des motifs.

Les puits quantiques que nous avons épitaxié à grande proximité de l'interface de reprise d'épitaxie (15nm), étudiés par sectroscopie de photoluminesence, présentent une émission à température ambiante, ce qui valide les préparations de surface que nous avons appliquées. Nous avons alors présenté les résultats que nous avons obtenus sur le contrôle de la localisation de BQs dans des réseaux de nano-tranchées. Nous n'avons pas obtenu l'alignement des BQs dans les motifs peu profonds (12-18nm) que nous avons formés, orientés dans la direction [1-10] après croissance de GaAs, même si les boîtes sont localisées dans les nano-tranchées. Nous avons amélioré cette situation en exploitant l'amplification du rôle de la contrainte en rajoutant un puits de GaInAs sous-jacent. En jouant sur les caractéristiques du puits (composition, épaisseur), nous avons montré que l'alignement peut être obtenu. Il reste aujourd'hui à étudier exhaustivement les propriétés optiques des nanostructures originales auxquelles nous avons abouti.

Références Bibliographiques

[1] A. Munoz-Yague, J. Piqueras, et N. Fabre, « Preparation of Carbon-Free GaAs Surfaces: AES and RHEED Analysis », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 128, n° 1, p. 149‑153, janv. 1981.

[2] P. R. Varekamp, W. C. Simpson, D. K. Shuh, T. D. Durbin, V. Chakarian, et J. A. Yarmoff, « Electronic structure of GaF_{3} films grown on GaAs via exposure to XeF_{2} », *Phys. Rev. B*, vol. 50, n° 19, p. 14267‑14276, nov. 1994.

[3] M. Iida, H. T. Kaibe, et T. Okumura, « Low-Temperature Fluorination of GaAs Surface by CF_4 Plasma », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 30, n° Part 1, No. 7, p. 1581‑1584, 1991.

[4] A. S. Barrière, B. Desbat, H. Guégan, L. Lozano, T. Séguelong, A. Tressaud, et P. Alnot, « Physico-chemical characterization of thin films obtained by fluorination of GaAs under 5 bar of fluorine », *Thin Solid Films*, vol. 170, n° 2, p. 259‑271, mars 1989.

[5] M. Losurdo, P. Capezzuto, G. Bruno, G. Perna, et V. Capozzi, « N2-H2 remote plasma nitridation for GaAs surface passivation », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, n° 1, p. 16‑18, 2002.

[6] L. Bideux, G. Monier, V. Matolin, C. Robert-Goumet, et B. Gruzza, « XPS study of the formation of ultrathin GaN film on GaAs(1 0 0) », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, n° 13, p. 4150‑4153, avr. 2008.

[7] V. L. Berkovits, V. P. Ulin, M. Losurdo, P. Capezzuto, G. Bruno, G. Perna, et V. Capozzi, « Wet chemical nitridation of GaAs (100) by hydrazine solution for surface passivation », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, n° 20, p. 3739‑3741, mai 2002.

[8] V. L. Alperovich, O. E. Tereshchenko, N. S. Rudaya, D. V. Sheglov, A. V. Latyshev, et A. S. Terekhov, « Surface passivation and morphology of GaAs(1 0 0) treated in HCl-isopropanol solution », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 235, n° 3, p. 249‑259, août 2004.

[9] K. K. Ko et S. W. Pang, « Plasma passivation of etch-induced surface damage on GaAs », *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 13, n° 6, p. 2376‑2380, nov. 1995.

[10] E. Yablonovitch, B. J. Skromme, R. Bhat, J. P. Harbison, et T. J. Gmitter, « Band bending, Fermi level pinning, and surface fixed charge on chemically prepared GaAs surfaces », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 54, n° 6, p. 555‑557, févr. 1989.

[11] J. Lloyd-Hughes, S. K. E. Merchant, L. Fu, H. H. Tan, C. Jagadish, E. Castro-Camus, et M. B. Johnston, « Influence of surface passivation on ultrafast carrier dynamics and terahertz radiation generation in GaAs », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, n° 23, p. 232102, déc. 2006.

[12] J. Shin, K. M. Geib, et C. W. Wilmsen, « Sulfur bonding to GaAs », *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 9, n° 4, p. 2337‑2341, 1991.

[13] J. Tommila, A. Tukiainen, J. Viheriälä, A. Schramm, T. Hakkarainen, A. Aho, P. Stenberg, M. Dumitrescu, et M. Guina, « Nanoimprint lithography patterned GaAs templates for site-controlled InAs quantum dots », *J. Cryst. Growth*, vol. 323, n° 1, p. 183‑186, mai 2011.

[14] O. Desplats, « Préparation de surfaces structurées et reprise d'épitaxie par jets moléculaires - Réalisation de micro et nano structures sur GaAs », phd, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2008.

[15] J. R. Vig, « UV/ozone cleaning of surfaces », *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 3, n° 3, p. 1027‑1034, mai 1985.

[16] E. Bedel, A. Munoz-Yague, C. Fontaine, et C. Vieu, « Improved method for GaAs-(Ga,Al) As epitaxial regrowth », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 21, n° 2‑3, p. 157‑160, nov. 1993.

[17] A. J. SpringThorpe, S. J. Ingrey, B. Emmerstorfer, P. Mandeville, et W. T. Moore, « Measurement of GaAs surface oxide desorption temperatures », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 50, n° 2, p. 77‑79, janv. 1987.

[18] A. Guillen-Cervantes, Z. Rivera-Alvarez, M. Lopez-Lopez, E. Lopez-Luna, et I. Hernandez-Calderon, « GaAs surface oxide desorption by annealing in ultra high vacuum », in *Thin solid films*, vol. 373, p. 159‑163.

[19] S. Ingrey, W. M. Lau, et N. S. McIntyre, « An x-ray photoelectron spectroscopy study on ozone treated GaAs surfaces », *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 4, n° 3, p. 984‑988, mai 1986.

[20] P. Gallo, « Nanostructure III-V pour l'électronique de spin », phd, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2006.

[21] G. Monier, « Nanostructuration de surfaces de GaAs : oxydation et nitruration », phd, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2011.

[22] Y. Asaoka, « Desorption process of GaAs surface native oxide controlled by direct Ga-beam irradiation », *J. Cryst. Growth*, vol. 251, n° 1‑4, p. 40‑45, avr. 2003.

[23] G. W. Smith, A. J. Pidduck, C. R. Whitehouse, J. L. Glasper, A. M. Keir, et C. Pickering, « Surface topography changes during the growth of GaAs by molecular beam epitaxy », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 59, n° 25, p. 3282‑3284, déc. 1991.

[24] M. Adamcyk, T. Pinnington, A. Ballestad, et T. Tiedje, « Effect of the starting surface on the morphology of MBE-grown GaAs », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 75, n° 2‑3, p. 153‑156, juin 2000.

[25] M. Yamada et Y. Ide, « Anomalous behaviors observed in the isothermal desorption of GaAs surface oxides », *Surf. Sci.*, vol. 339, n° 3, p. L914‑L918, oct. 1995.

[26] R. P. H. Chang et S. Darack, « Hydrogen plasma etching of GaAs oxide », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 38, n° 11, p. 898‑899, juin 1981.

[27] M. Yamada, Y. Ide, et K. Tone, « Effect of Atomic Hydrogen on GaAs (001) Surface Oxide Studied by Temperature-Programmed Desorption », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 31, n° Part 2, No. 8B, p. L1157‑L1160, 1992.

[28] S. Ritchie, S. R. Johnson, C. Lavoie, J. A. Mackenzie, T. Tiedje, et R. Streater, « Semiconductor substrate cleaning and surface morphology in molecular beam epitaxy », *Surf. Sci.*, vol. 374, n° 1‑3, p. 418‑426, mars 1997.

[29] P. Tomkiewicz, A. Winkler, et J. Szuber, « Comparative study of the GaAs(1 0 0) surface cleaned by atomic hydrogen », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, n° 21, p. 7647‑7658, août 2006.

[30] S. Wright et H. Kroemer, « Reduction of oxides on silicon by heating in a gallium molecular beam at 800 °Ca) », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 36, n° 3, p. 210‑211, juill. 2008.

[31] J. Castagne, C. Fontaine, E. Bedel, et A. Munoz-Yague, « Two dimensional like nucleation of GaAs on Si by room temperature deposition », *J. Appl. Phys.*, vol. 64, n° 5, p. 2372‑2374, 1988.

[32] D. Sonnenberg, A. Graf, V. Paulava, W. Hansen, et C. Heyn, « Highly versatile ultra-low density GaAs quantum dots fabricated by filling of self-assembled nanoholes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, n° 14, p. 143106‑143106‑4, 2012.

[33] P. Atkinson, O. G. Schmidt, S. P. Bremner, et D. A. Ritchie, « Formation and ordering of epitaxial quantum dots », *Comptes Rendus Phys.*, vol. 9, n° 8, p. 788‑803, oct. 2008.

[34] M. Fahy, P. Vaccaro, K. Fujia, M. Takahash, B. A. Joyce, T. Watanabe, et X. M. Zhang, « The growth of (InGa)As quantum wells on GaAs(111)A, (211)A and (311)A substrates », *Microelectron. J.*, vol. 28, n° 8‑10, p. 1011‑1018, oct. 1997.

[35] Y. Okada et J. S. Harris, « Basic analysis of atomic #x2010;scale growth mechanisms for molecular beam epitaxy of GaAs using atomic hydrogen as a surfactant », *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 14, n° 3, p. 1725‑1728, 1996.

[36] Y. Ide et M. Yamada, « Role of Ga2O in the removal of GaAs surface oxides induced by atomic hydrogen », *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 12, n° 4, p. 1858‑1863, juill. 1994.

[37] J. H. Lee, Z. M. Wang, et G. J. Salamo, « Ga-triggered oxide desorption from GaAs(100) and non-(100) substrates », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, n° 25, p. 252108‑252108‑3, 2006.

[38] Fares Chouchane, « Confinement électrique et optique dans la filière GaAs: ingénierie libre par oxydation sélective et reprise d'épitaxie ». phd, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2012.

[39] Y. Arakawa et H. Sakaki, « Multidimensional quantum well laser and temperature dependence of its threshold current », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 40, n° 11, p. 939‑941, juin 1982.

[40] P. Atkinson et D. A. Ritchie, « GaAs facet formation and progression during MBE overgrowth of patterned mesas », *J. Cryst. Growth*, vol. 278, n° 1‑4, p. 482‑487, mai 2005.

[41] M. Hata, T. Isu, A. Watanabe, et Y. Katayama, « Real-time observation of molecular beam epitaxy growth on mesa-etched GaAs substrates by scanning microprobe reflection high-energy electron diffraction », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 56, n° 25, p. 2542‑2544, juin 1990.

[42] M. López et Y. Nomura, « Surface diffusion length of Ga adatoms in molecular-beam epitaxy on GaAs(100)–(110) facet structures », *J. Cryst. Growth*, vol. 150, Part 1, p. 68‑72, mai 1995.

[43] S. Guha et A. Madhukar, « An explanation for the directionality of interfacet migration during molecular beam epitaxical growth on patterned substrates », *J. Appl. Phys.*, vol. 73, n° 12, p. 8662‑8664.

[44] X.-Q. Shen, D. Kishimoto, et T. Nishinaga, « Arsenic Pressure Dependence of Surface Diffusion of Ga on Nonplanar GaAs Substrates », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 33, n° Part 1, No.1A, p. 11‑17, 1994.

[45] C. Deparis, « Etude de la rugosité aux interfaces d'hétérostructures GaAs-(Al,Ga)As épitaxiées sous jets moléculaires», phd, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1991.

[46] R. D. Smardon et G. P. Srivastava, « Electronic structure of the GaAs(114)A-(2×1) and GaAs(114)B-(2×1) surfaces », *Phys. Rev. B*, vol. 72, n° 3, p. 035317, juill. 2005.

[47] H. Lee, J. A. Johnson, J. S. Speck, et P. M. Petroff, « Controlled ordering and positioning of InAs self-assembled quantum dots », *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 18, n° 4, p. 2193‑2196, juill. 2000.

[48] H. Lee, J. A. Johnson, M. Y. He, J. S. Speck, et P. M. Petroff, « Strain-engineered self-assembled semiconductor quantum dot lattices », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, n° 1, p. 105‑107, 2001.

[49] B. C. Lee, S. D. Lin, C. P. Lee, H. M. Lee, J. C. Wu, et K. W. Sun, « Selective growth of single InAs quantum dots using strain engineering », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, n° 2, p. 326‑328, 2002.

[50] P. Atkinson, S. P. Bremner, D. Anderson, G. A. C. Jones, et D. A. Ritchie, « Size evolution of site-controlled InAs quantum dots grown by molecular beam epitaxy on prepatterned GaAs substrates », *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 24, n° 3, p. 1523–1526, 2006.

[51] C. Schneider, T. Heindel, A. Huggenberger, T. A. Niederstrasser, S. Reitzenstein, A. Forchel, S. Hofling, et M. Kamp, « Microcavity enhanced single photon emission from an electrically driven site-controlled quantum dot », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, n° 9, p. 091108‑091108‑4, 2012.

[52] G. Biasiol, V. Baranwal, S. Heun, M. Prasciolu, M. Tormen, A. Locatelli, T. O. Mentes, M. A. Niño, et L. Sorba, « Composition uniformity of site-controlled InAs/GaAs quantum dots », *J. Cryst. Growth*, vol. 323, n° 1, p. 176‑179, mai 2011.

[53] D. M. Schaadt, S. Krauss, R. Koch, et K. H. Ploog, « Stress evolution during growth of bilayer self-assembled InAs/GaAs quantum dots », *Appl. Phys.*, vol. 83, n° 2, p. 267‑269, mai 2006.

[54] D. Z. Hu, A. Trampert, et D. M. Schaadt, « Morphology and stress evolution of InAs QD grown and annealed in-situ at high temperature », *J. Cryst. Growth*, vol. 312, n° 3, p. 447‑451, janv. 2010.

[55] M. Helfrich, P. Schroth, D. Grigoriev, S. Lazarev, R. Felici, T. Slobodskyy, T. Baumbach, et D. M. Schaadt, « Growth and characterization of site-selective quantum dots », *Phys. Status Solidi*, vol. 209, n° 12, p. 2387–2401, 2012.

[56] S. Kiravittaya, A. Rastelli, et O. G. Schmidt, « Self-assembled InAs quantum dots on patterned GaAs(001) substrates: Formation and shape evolution », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, n° 24, p. 243112‑243112‑3, 2005.

[57] T. V. Hakkarainen, J. Tommila, A. Schramm, A. Tukiainen, R. Ahorinta, M. Dumitrescu, et M. Guina, « Structural characterization of InAs quantum dot chains grown by molecular beam epitaxy on nanoimprint lithography patterned GaAs(100) », *Nanotechnology*, vol. 22, n° 29, p. 295604, juill. 2011.

[58] M. K. Yakes, L. Yang, A. S. Bracker, T. M. Sweeney, P. G. Brereton, M. Kim, C. S. Kim, P. M. Vora, D. Park, S. G. Carter, et D. Gammon, « Leveraging Crystal Anisotropy for Deterministic Growth of InAs Quantum Dots with Narrow Optical Linewidths », *Nano Lett.*, vol. 13, n° 10, p. 4870‑4875, oct. 2013.

[59] D. J. Srolovitz, « On the stability of surfaces of stressed solids », *Acta Met.*, vol. 37, n° 2, p. 621‑625, févr. 1989.

[60] A. Karmous, A. Cuenat, A. Ronda, I. Berbezier, S. Atha, et R. Hull, « Ge dot organization on Si substrates patterned by focused ion beam », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, n° 26, p. 6401‑6403, déc. 2004.

Elaboration et étude des propriétés physiques des alliages GaAsBi sur GaAs

Chapitre 3 : Elaboration et étude des propriétés physiques des alliages GaAsBi sur GaAs

3.1. Introduction
3.2. Contexte et intérêt des alliages semiconducteurs GaAsBi
3.3. Etat de l'art des alliages GaAsBi
3.4. Propriétés des couches épaisses de GaAsBi et effet du recuit rapide
3.5. Etude des propriétés des puits quantiques de GaAsBi
3.6. Conclusion

3.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à l'épitaxie et aux propriétés des alliages GaAsBi. Un effort de recherche soutenu a été consenti au niveau international ces dernières années pour mieux comprendre et exploiter ce type d'alliages, dont l'étude a été lancée au début des années 2000. Nous discuterons la singularité de leurs propriétés qui justifient cette activité de recherche. Dans le cadre de cette thèse et du COST européen dans lequel l'équipe Photonique du LAAS est intégrée et qui affiche comme un des thèmes les alliages III-V à Bi dilué [1], l'étude des conditions de croissance de alliages GaAs,Bi (x_{Bi}<7%) sous forme de couches épaisses et de puits quantiques a été menée. Il s'agissait d'une part d'obtenir des alliages de bonne qualité et d'autre part de préciser leurs propriétés optiques, en vue de mieux cerner leur potentialité comme matériau de gain de diodes laser. Après un état de l'art sur les alliages GaAsBi, nous détaillerons tout d'abord dans ce chapitre l'optimisation des conditions optimales annoncées dans la littérature, puis en deuxième lieu, nous discuterons la croissance des couches épaisses de GaAsBi menée au LAAS. Par la suite, nous nous focaliserons sur l'élaboration des puits quantiques en GaAsBi sur GaAs que nous avons effectuée, et nous décrirons leurs propriétés structurales et leurs propriétés optiques. Nous discuterons également l'évolution de ces propriétés après un recuit rapide.

3.2 Contexte et intérêt des alliages semiconducteurs GaAsBi

Une des forces des semiconducteurs composés est de permettre une ingénierie très flexible de leur structure de bande. De ce fait, ces semiconducteurs ouvrent, par l'association de binaires III-V sous forme d'alliages ainsi que par leur empilement par épitaxie, un moyen efficace et contrôlé de couvrir une large bande spectrale ouvrant de nombreuses applications en optoélectronique, spintronique et également en photovoltaique. En particulier, les alliages semiconducteurs de la filière GaAs, GaAlAs et GaInAs, couvrent la gamme spectrale 700nm -1.2 µm. Etendre cette gamme en disposant de matériaux de gain performants reste toujours un défi posé à cette filière, en particulier, pour accéder fiablement aux longueurs d'onde télécom 1,3 et 1,55 µm.

Dans cette dernière perspective, l'introduction d'azote a été démontrée dans les années 90. La courbure de bande observée pour les alliages à nitrure dilué (fraction d'azote inférieure à 0,015) a été exploitée [2].Ces propriétés singulières ont été expliquées par la formation d'agrégats d'azote, contenant à proximité deux à quelques atomes, et l'interaction résonnante de l'état 2s de l'azote avec le minimum de la bande de conduction. Il en résulte une modification de la bande de conduction de la matrice arséniure dont l'énergie de bande interdite devient plus faible [3]. Ces propriétés électroniques ont conduit à l'obtention de puits quantiques GaInAsN de bonnes propriétés et à la démonstration de lasers émettant à 1,3µm [4].

L'émission au-delà de 1.5µm a été obtenue [5] avec plus de difficulté. Elle a nécessité l'utilisation de températures plus faibles pour la réalisation des puits quantiques à plus haut contenu en indium et azote rendant très délicate l'optimisation des conditions d'épitaxie. La compensation de la contrainte peut être normalement effectuée en jouant sur les compositions des deux éléments, mais cette solution s'avère moins efficace quand il y a plus d'azote. L'émission des puits s'atténue en effet fortement au fur et à mesure qu'on rajoute de l'azote [6]. En plus, l'augmentation de la densité de défauts ponctuels et une rugosification de la surface ont été également signalées [7].

Sur la base des travaux de Joukoff [8], Oe [9], Noreika [10] et Fang [11], une approche a été envisagée par des chercheurs de Standford [12] et le groupe de Tiedje à l'UBC (University of British Columbia) [13] pour pallier ces difficultés et améliorer la qualité de ces nitrures dilués. Elle consiste à exploiter des éléments V (Bi, Sb) qui remplissent le rôle de surfactant pour ces alliages GaInAsN [14][15]. Une amélioration de la luminescence des puits, ainsi qu'une réduction de la rugosité de surface ont été obtenues avec l'ajout de ces surfactants. Bien que de nombreuses limitations physiques soient avancées à son incorporation dans les matrices III-V [16], surtout quand il s'agit d'une quantité

importante, des études de faisabilité de l'incorporation de l'élément Bi dans la matrice GaAs ont été menées en épitaxie en phase vapeur (MOVPE) [9] puis en épitaxie par jet moléculaire (EJM) [17] qui ont indiqué la possibilité d'incorporer cet élément dans des proportions qui conduisent à des propriétés particulières, différentes de la matrice initiale et de celle des alliages Ga(In)AsN. A la suite de ces démonstrations, les travaux menés sur leur épitaxie et leurs propriétés ont été de plus en plus nombreux.

Les propriétés des alliages GaAsBi justifient l'intérêt de ces études. En effet, ils peuvent offrir des propriétés complémentaires à celles des nitrures dilués. Il a été montré que l'ajout du Bi dans le GaAs modifie sa bande de valence. L'énergie de bande interdite Eg est abaissée (~88meV / %Bi [18]), ce qui conduit à décaler efficacement les émissions de la matrice GaAs dans la gamme spectrale infrarouge. Nous reviendrons sur ces propriétés au paragraphe 3.3.1.3. Une augmentation de l'écart ΔSO entre la bande d'interaction spin-orbite et la bande de valence a également été mise en évidence. L'association de ces deux effets devrait conduire à limiter la recombinaison non radiative par effet Auger directement liée à la différence entre Eg et ΔSO. En particulier, les puits quantiques GaAsBi peuvent en tirer bénéfice pour leur utilisation comme matériaux de gain de diodes laser.

3.3 Etat de l'art des alliages GaAsBi

3.3.1 Etude de l'incorporation du Bi dans la matrice GaAs

3.3.1.1. Histoire du GaAsBi

L'ingénierie de la structure de bande des semiconducteurs III-V par l'ajout de bismuth n'est pas un nouveau concept. En effet, en 1971, un article de Joukoff rapporte: « Because of the semi-metallic character of InBi, one can hope to reduce the InSb gap when introducing Bi into Sb sites » [8]. Sur la base de cette remarque, deux dizaines d'années plus tard, des alliages d'InSbBi, InAsSbBi et d'InAsBi ont respectivement été obtenus sous forme de cristaux massifs [8], et de couches minces obtenues par EJM [10] et par MOVPE [11]. Ces dernières ont été exploitées pour la réalisation de photo-détecteurs fonctionnant dans l'infrarouge. En 1990, Frang et al. ont montré que l'énergie de bande interdite de l'InAsBi et l'InAsSbBi est abaissée de respectivement 55 meV et 46 meV par pourcent de Bi [11]. Ces auteurs ont réussi à réaliser un photo-détecteur fonctionnant à 12µm avec un faible pourcentage de Bi. En 1997, l'équipe de Lee a estimé qu'il n'y avait plus de progrès sur ce concept du fait de la faible solubilité du Bi dans GaAs. Mais en 1998, des études sur l'incorporation du Bi dans GaAs par MOVPE à faible température (365°C) ont été menées par Oe et Okamoto [9] ; elles ont démontré qu'il est possible d'incorporer 2.6 % de Bi avec un décalage d'émission de la matrice GaAs vers la gamme

spectrale infrarouge. Par contre, la surface des couches résultantes présentait une forte rugosité, laquelle augmentait avec le temps de croissance. Ceci n'a pas empêché ce groupe d'appliquer un traitement thermique in-situ à la fin de la croissance du GaAsBi. Ils ont été les premiers à remarquer l'amélioration significative de leur qualité optique [19][20], qui se traduit par l'augmentation de l'intensité de leur pic d'émission de photoluminescence après un recuit à 560°C durant 30 minutes sous arsenic. D'autres études par diffraction de rayons X (HRDRX) et spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) pour la détermination du paramètre de maille du GaAsBi ont été faites en 2002 qui montrent que le paramètre de maille de cet alliage obéit à la loi de Vegard et est donc calculable en extrapolant linéairement les paramètres de maille des binaires correspondants

$$a\,(AB_x C_{1-x}) = x\,a\,(AB) + (1-x)\,a\,(AC) \tag{3.1}$$

Où $a\,(AB_xC_{1-x})$ est le paramètre de maille du composé AB_xC_{1-x} considéré de concentration x en élément B, et $a\,(AB)$ et $a\,(AC)$ les paramètres de maille des deux binaires AB et AC.

En 2003, pour la première fois, l'EJM a été utilisée par l'équipe de Tiedje pour la croissance du GaAsBi [13]. Ils ont réussi après une étude expérimentale de l'optimisation de la température de croissance à en incorporer 3.6% (mesurée par spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS)) dans GaAs en utilisant une faible température (380°C) et un faible rapport V/III. Après cette réussite, d'autres groupes de recherche [18] [21] ont tenté la croissance de GaAsBi en utilisant l'épitaxie par jet moléculaire à basse température de croissance (350-410°C). Divers rapports V/III ont été utilisés. Leurs résultats ont montré une incorporation maximale de bismuth de 4.5% pour la gamme de température étudiée et les épaisseurs de couches considérées. Une bonne qualité de surface est obtenue quand le rapport des BEP(V)/BEP(III) est inférieur à 11. Les BEPs (Torr) (comme Beam Equivalent Pressure) correspondent à la valeur du flux de ces éléments indiquée par la jauge Bayard-Alpert disponible dans le bâti d'épitaxie. Les flux d'espèces atomiques (at/cm^2) sont différents des BEPs, comme l'ionisation des différents éléments dans la jauge de mesure n'est pas la même. Les flux atomiques ne sont pas indiqués, mais ce rapport de BEPs doit correspondre d'après notre expérience à un rapport atomique de 2-3. Des phénomènes de ségrégation de bismuth métallique à la surface ont été observés quand le flux de bismuth est trop élevé, que ce soit en MOVPE ou en EJM [21][22]. En 2007, Feng et al [23] ont étudié l'effet de la température de croissance sur l'incorporation du bismuth lors de l'épitaxie de l'alliage InGaAs/InP par EJM. Pour cet alliage (x_{In}=0.53), et pour des températures de croissance inférieure à 350°C, le bismuth s'incorpore également. Récemment, l'équipe de Tiedje a réussi à incorporer 22% de Bi dans GaAs par EJM. Ils ont utilisé des températures d'épitaxie très faibles, inférieures à 300°C, pour atteindre ces fortes concentrations [24].

3.3.1.2. Difficultés de l'épitaxie du GaAsBi

Les difficultés expérimentales rencontrées lors de l'épitaxie des alliages GaAsBi sur substrat GaAs sont dues à leurs propriétés intrinsèques et à celles de cet élément. Parmi ces difficultés, on trouve les problèmes liés à la faible solubilité du Bi dans GaAs et au désaccord paramétrique de maille. En effet :

- L'écart entre les rayons atomiques du bismuth (1.6 Å) et de l'arsenic (1.2 Å) et le désaccord de maille (≈12%) entre les composés binaires GaAs (5.649Å) et GaBi (6.324Å), de structure cubique de type blende de zinc, d'une part entraînent de fortes contraintes locales et d'autre part peuvent conduire à une immiscibilité des atomes d'As et de Bi dans le sous-réseau des éléments du groupe V [18]. De ce fait, l'enthalpie du composé devient élevée et la séparation de phase apparaît pour de faibles concentrations de bismuth dans GaAs [19]. Par conséquent, l'incorporation des quantités significatives de Bi sans qu'il y ait séparation de phase de l'alliage est difficile.
- les alliages de GaAsBi sont en désaccord de maille avec GaAs, ce qui provoque la relaxation plastique du GaAsBi à une épaisseur déposée qui dépasse une certaine épaisseur dite « critique » h_c. Cette relaxation génère des dislocations à l'interface avec le substrat. Dans le cas de couches de semiconducteurs III-V hétéroépitaxiés pseudomorphiquement, cette épaisseur critique est calculée classiquement en fonction du désaccord de maille entre GaAs et GaAsBi en exploitant le modèle de Matthews et Blaskeslee [25][26].

$$h_c = \frac{b(1-\vartheta\cos^2\alpha)}{8\Pi f(1+\vartheta)\cos\lambda}\left(\ln\frac{h_c}{b}+1\right) \tag{3.2}$$

$f = (a_c - a_s)/a_s$ est le désaccord des paramètres de maille de la couche GaAsBi et du substrat GaAs, a_c et a_s étant respectivement les paramètres de maille des deux matériaux. Il faut remarquer que l'alliage n'existe pas, mais ses propriétés ont été extrapolées à partir de mesures en DRX d'alliages à bismuth dilué [27]. b est la norme du vecteur de Burgers de la dislocation et v est le coefficient de Poisson de la couche : $v = C_{12}/(C_{11}+C_{12})$. Les valeurs C_{ij}, constantes d'élasticité de l'alliage GaAsBi, sont généralement assimilées à celle du GaAs [22], plutôt que déterminées par interpolation linéaire des valeurs des binaires correspondants, GaAs [28] et GaBi (calculées) [29], bien que leurs valeurs soient assez différentes (cf table 3.1).

Matériau	GaAs [a]	GaBi cubique
a (°A)	5,6533	6,324
C_{11} (10^{10} Pa)	11,88	8,16[b]
C_{12} (10^{10} Pa)	5,38	2,81[b]

Tableau 3.1 : Paramètres de maille et coefficients élastiques des binaires GaAs et GaBi cubiques d'après [a] [28], [b] [29].

α est l'angle entre le vecteur de Burgers et la ligne des dislocations de rattrapage du désaccord et λ l'angle entre le vecteur de burgers et la direction, dans le plan de l'interface, qui est perpendiculaire à l'intersection du plan de glissement et de l'interface. Remarquons que $\cos\alpha = \cos\beta = 0.5$ et $b =$ pour des interfaces (001) et pour des dislocations de 60° avec un plan de glissement {111} et une ligne <110> les plus fréquemment rencontrées dans GaAs [25].

Notons toutefois que ces alliages sont nouveaux et que ce modèle largement exploité en hétéroépitaxie des semiconducteurs mérite encore d'être validé pour ce qui les concerne. En effet, ce modèle peut ne plus être applicable compte tenu de leurs faibles températures de croissance et de la forte taille de l'atome de bismuth. De ce fait, de fortes densité de défauts ponctuels, et peut-être étendus, peuvent être présents dans les couches, et la formation et la mobilité des défauts peut y être modifiée. Une des rares études exhaustives sur la relaxation de ces alliages compare le cas d'alliages GaAsBi et GaInAs présentant le même désaccord de maille avec le GaAs [30]. Cette étude indique effectivement une différence dans la relaxation de ces deux alliages initialement contraints pseudomorphiquement. Le début de la relaxation plastique interviendrait plus tôt que pour le GaInAs, mais la relaxation finale de couches épaisses de GaAsBi serait au contraire moins poussée que dans les couches de GaInAs de même épaisseur.

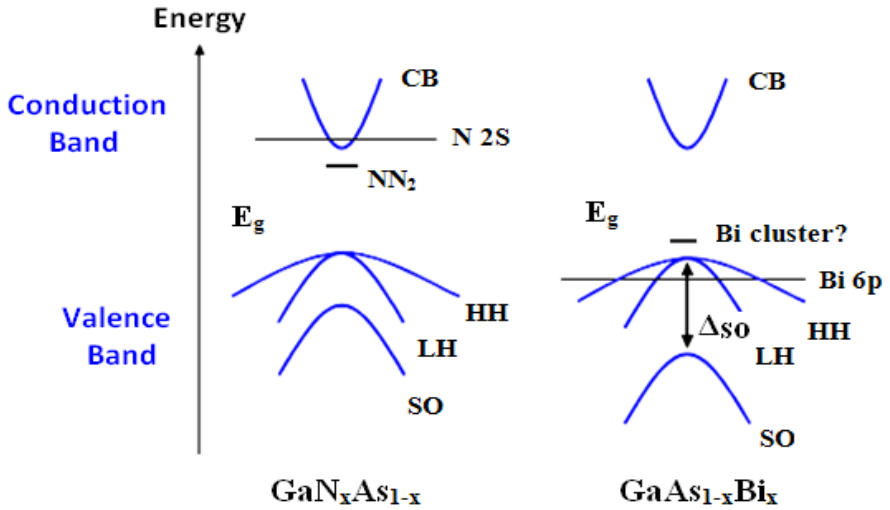
3.3.1.3. Propriétés physiques et optiques de GaAsBi

Comprendre les phénomènes rencontrés lors de l'élaboration des alliages GaAsBi sur GaAs nécessite la connaissance de l'énergie de la bande interdite de ces derniers. Nous discuterons donc dans ce paragraphe les paramètres qui peuvent influencer l'énergie de la bande interdite et nous présenterons les connaissances acquises sur leurs propriétés optiques.

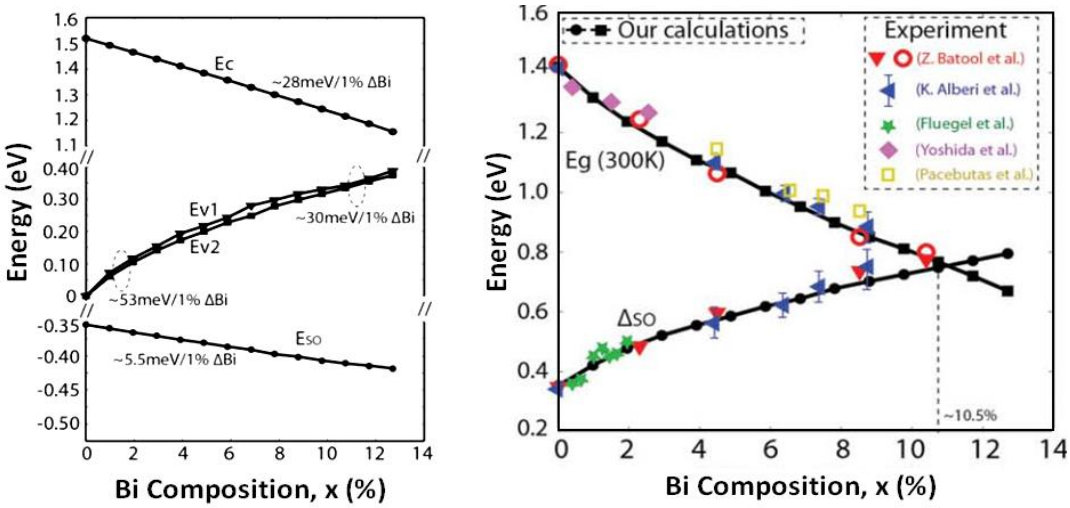
A- Energie de bande interdite

Composé d'un semiconducteur et d'un semi-métal [16] [31], le GaAsBi présente des propriétés différentes de celles des semiconducteurs conventionnels qui sont liées à sa bande de valence originale. En effet, lorsqu'une faible quantité d'atomes de bismuth est substituée à des atomes d'arsenic dans le composé binaire GaAs, l'atome de bismuth introduit un nouveau niveau appelé niveau iso-électronique car la valence de l'atome de bismuth est identique à celle de l'atome d'arsenic.

Dans l'alliage GaAsBi ainsi créé, ce niveau d'impureté est résonnant avec la bande de valence. De nombreuses études théoriques ont été conduites cette dernière décennie pour préciser comment varie la structure de bande des alliages GaAsBi avec la concentration en Bi. Au début, la description de ces alliages a été envisagée en analogie avec celle des nitrures dilués comme le montre la figure 3.1 (a) [18]. Alors qu'au départ il avait été suggéré que l'état électronique du défaut Bi se situait dans le gap [32], 180meV au-dessus de la bande de valence, Zhang et al [33] ont proposé que cet état soit situé en-dessous de la bande de valence, comme l'état dû à l'azote (N 2s) qui se situe dans la bande de conduction, et l'ont vérifié pour les faibles concentrations de Bi (< 80meV). Cette proposition a été confirmée par Usman et al [34], qui ont modélisé l'effet de la concentration en Bi et de la formation d'agrégats de Bi en exploitant la méthode des liaisons fortes (figure 3.1 (b)).



(a)



(b)

Figure 3.1 : (a) Illustration de la variation de la bande de conduction, de valence (illustré pour le massif, hors contrainte) et de la bande d'interaction spin-orbite avec la concentration en Bi [17]; b) Variation du gap Eg et du décalage Δ_{SO} avec la concentration en Bi [34].

Ces auteurs montrent que le gap diminue rapidement, du fait des effets d'anti-croisement de bande (BAC) dans la bande de valence et aussi de l'abaissement énergétique de la bande de conduction par effet d'alliage désordonné, de 28 meV par pourcent de Bi. Ils trouvent que la variation de la bande d'interaction spin-orbite E_{SO} est proportionnelle à la concentration en Bi contrairement aux prévisions précédentes, et que par conséquent la forte augmentation du décalage Δ_{SO} avec la composition en Bi observée [34] (figure 3.1(b)) est principalement due à l'élévation de l'énergie de la bande de valence par effet BAC. D'après leurs modélisations, on obtient une égalité entre le gap et le décalage Δ_{SO} pour 10.5% Bi ce qui a été récemment confirmé expérimentalement par photoréflectance [35]. Pour des diodes laser intégrant une couche active à puits GaAsBi ayant une concentration en bismuth supérieure à cette valeur, on devrait donc ne plus avoir de recombinaisons par effet Auger parasites. Toutefois, les alliages avec de telles concentrations en Bi ne possèdent pas encore des propriétés électroniques acceptables pour leur utilisation dans des diodes laser et l'optimisation de leur épitaxie est en cours .

En plus de ces effets sur l'énergie de bande interdite, la forme des bandes est affectée, ce qui se traduit par une modification des masses effectives des porteurs. Dans le cas des alliages GaAsBi, les résultats sont contradictoires [36] [37]. Dans une étude préalable, le LPCNO a estimé une valeur de la masse effective des électrons de conduction plus faible que dans le cas du GaAs [38].

A ces fortes modifications de la structure de bande du GaAs, liées aux perturbations de son réseau cristallin apportées par les atomes du bismuth, un effet supplémentaire, secondaire par rapport au précédent, sera lié au fait que l'alliage GaAsBi épitaxié sur GaAs sera contraint du fait de son désaccord paramétrique avec le GaAs. L'énergie de bande interdite, que nous venons de décrire, en sera légèrement modifiée. Le paramètre de maille de l'alliage GaAsBi s'adapte dans le plan d'interface à celui du GaAs, la contrainte est biaxiale et la déformation tétragonale, dite de type pseudomorphique.

Cette contrainte peut être décomposée en une composante hydrostatique, donc isotrope, et une composante uniaxiale perpendiculaire à l'interface. Suivant Pikus et Bir [39], les effets liés à ces deux composantes sont :

- la contrainte hydrostatique modifie la valeur de l'énergie de la bande interdite du matériau non contraint. Elle induit ainsi une augmentation de cette énergie pour une couche en compression.
- la contrainte uniaxiale lève la dégénérescence de la bande de valence conduisant à une bande pour les trous légers (light holes: lh) et une autre pour les trous lourds (heavy holes: hh) Pour une couche en compression biaxiale, la contrainte uniaxiale est en

extension. La bande supérieure est la bande de trous lourds. Elle sera considérée comme le niveau fondamental de la bande de valence.

Enfin, comme les propriétés optiques de ces matériaux sont étudiées dans une gamme de température allant de 10K à 300K, la variation de la bande interdite de ces alliages avec la température doit donc être prise en compte. Pour les semiconducteurs III-V conventionnels à bande interdite directe, l'énergie de leur bande interdite varie en fonction de la température selon la loi de Varshni [40] :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{(T+\beta)} \qquad (3.3)$$

Où $E_g(T)$ est la valeur du gap à une température donnée, α et β sont des constantes spécifiques pour chaque semiconducteur. Pour GaAs, $E_g(0)$, α et β sont respectivement égales à 1.518 eV, 0.53 meV.K^{-1} et 193 K [41].

Compte-tenu de la présence du bismuth, on verra que cette loi n'est pas suivie dans la gamme basse de température. Cela avait été remarqué dès le départ des études sur ces alliages [31][16] et avait conduit à une description empirique [43]. Nous discuterons l'origine de ce comportement singulier dans le paragraphe 3.4.4.2.

B- Propriétés optiques

A notre connaissance, les premiers spectres de luminescence de l'alliage GaAsBi élaborés par MOVPE sur substrat GaAs ont été présentés par Oe et al. [19]. Le pic relatif à la transition au bord des bandes de cet alliage se décale effectivement vers les faibles énergies avec l'augmentation de la quantité de Bi. Le même résultat a été confirmé par Tixier et al. [27] avec des couches GaAsBi élaborées par EJM sur des substrats GaAs. Pour des échantillons ayant un taux d'incorporation de bismuth égal à 0.4%, 1,3% et 3,1%, les positions énergétiques à 300K des pics de photoluminescence sont mesurées comme respectivement égales à 1,4, 1,28 et 1,16 V. Les énergies mesurées par spectroscopie de photoluminescence (PL) sont en accord avec celles déterminées par électroreflectance [18]. La largeur à mi-hauteur du pic de photoluminescence quant à elle augmente avec le taux d'incorporation de Bi. La faible intensité de photoluminescence obtenue sur des couches GaAsBi de composition réduite, serait d'après Mohmad et al [44] ou [45] le résultat d'un faible confinement électronique dans la bande de valence pour les plus faibles concentrations. L'élargissement du spectre de photoluminescence pour les contenus en bismuth les plus forts est relativement grand. Ceci est attribué au désordre structural provoqué par la basse température de croissance et par la légère surpression d'As. L'influence de la température sur le spectre de PL des couches GaAsBi élaborées par

MOVPE à basse température a été aussi étudiée par Oe [20][19]. A 10K la largeur à mi-hauteur du pic principal de PL est importante par rapport aux autres alliages ternaires, plus importante que pour les mêmes alliages GaAsBi épitaxiés par MBE. La raison de cette valeur élevée n'a pas encore été éclaircie; mais une interprétation avancée est la contamination en carbone qui se produit pendant la croissance MOVPE à basse température. La variation en température de l'énergie de la bande interdite a toutefois également été trouvée beaucoup plus faible que celle de GaAs.

Comme déjà signalé, l'incorporation de 11% [46] et récemment 22% [24] de Bi dans GaAs par EJM a été réussie. Cependant, la distorsion due à la présence de l'atome Bi peut dépasser la déformation critique et générer des défauts étendus, des dislocations, qui dégraderaient la qualité cristalline du GaAsBi et l'intensité de photoluminescence. Ces dislocations sont en effet des centres de recombinaison non radiative [47] [48].

Pour guérir la couche de ses défauts, défauts ponctuels et éventuelles dislocations, des groupes de recherche ont proposé de faire un recuit rapide après la croissance de la couche GaAsBi [49] [19] [20]. Ils ont constaté une amélioration significative de la qualité optique et structurale. Mohmad el al [50], par exemple, ont pu montrer qu'après un recuit à 700°C, l'intensité de photoluminescence a été multipliée par trois pour une composition en Bi égale à 4% avec un maintien de la forme et de la longueur d'onde du spectre. Ils ont montré aussi que pour des compositions supérieures à 4% la température optimale du recuit diminue à 600°C. Cependant, l'amélioration de la PL est peut-être aussi dominée par la réduction d'autres types de défauts liés au gallium ou à l'arsenic. Son origine n'est pas encore bien comprise et intéresse de plus en plus les chercheurs. Nos résultats obtenus sur les couches épaisses et les puits quantiques GaAsBi auxquels ont été appliqués de tels recuits rapides seront présentés dans les paragraphes 3.4 et 3.5.

3.3.2 Effet surfactant du Bi sur l'épitaxie des alliages III-V

Le terme « surfactant » ou « tensioactif » est utilisé généralement en chimie pour décrire les substances qui modifient la tension de surface des liquides. En épitaxie, un surfactant a généralement un rayon atomique plus grand que celui du semiconducteur, et donc a tendance à ségréger à la surface [51].

Un surfactant peut modifier le mode de croissance des couches à déposer. En effet, il a été montré que, pour Si/Ge/Si, l'ajout de l'un de ces surfactants (As, Sb) provoque la croissance couche par couche en évitant cinétiquement la formation d'îlots 3D [52] [53] [54].

L'antimoine (Sb) améliore aussi les propriétés optiques des puits quantiques en alliages GaInAsN/GaAs et permet d'augmenter significativement la quantité d'In et N en préservant leurs propriétés optiques [6] [14] [15]. De même, il a été observé qu'il augmente l'épaisseur critique d'apparition de la relaxation plastique pour InGaAs [55].

Ces résultats sont obtenus car la longueur de diffusion de surface est réduite par la présence de surfactants s'ils se positionnent en sites substitutionnels [56] du fait d'un échange entre les espèces superficielles à incorporer sur le site et le surfactant (IV Si-Ge/surfactant ou V As/surfactant).

Des études ont montré que le bismuth se comportait en surfactant substitionnel dans la gamme de températures supérieures, où il n'est pas incorporé. Ainsi, l'effet surfactant du Bi a été rapporté pour la croissance de GeSi/Si [54], de QDs InAs/GaAs par MOVPE [57] de couches minces d'alliages et Ga(In)AsN par EJM [13] et de puits quantiques en GaInAs/GaAs par EJM [58][59]. Par ailleurs, Wixom et al. [60] ont enfin montré par MOVPE en étudiant la croissance de GaAs sur des surfaces microstructurées de GaAs que le surfactant Bi, comme l'antimoine, influence considérablement l'anisotropie de la croissance latérale en l'inversant. En effet, la vitesse de croissance selon la direction [110] a été augmentée de près de 300%, alors que dans la direction [1-10] de faibles effets ont été notés.

Nous verrons dans le paragraphe 3.4 que nous avons utilisé l'effet surfactant du bismuth pour le départ de la croissance des puits quantiques GaAsBi/GaAs.

3.4 Propriétés des couches épaisses de GaAsBi et effet du recuit rapide

Nous nous sommes appuyés sur la littérature pour déterminer les paramètres de croissance à utiliser pour le GaAsBi. Le but était d'étalonner la concentration de bismuth dans GaAs, et d'obtenir des alliages présentant de bonnes propriétés structurales et optiques en appliquant des conditions de croissance adaptées (température de substrat et des flux (Bi, As, Ga)). Cette étude a d'abord été effectuée sur des couches épaisses de GaAsBi (100) (150-250nm). Elle a été commencée dans le cadre du séjour post-doctoral de Poonyasiri Boonpeng de l'Université de Chulalongkorn. Cette optimisation des paramètres de croissance ainsi que l'étalonnage de la concentration en bismuth nous ont servi par la suite de référence pour l'élaboration de couches et de puits quantiques contraints de GaAsBi.

3.4.1 Conditions de croissance

Quand cette étude a été lancée au LAAS, les règles d'optimisation de ces alliages avaient déjà été établies dans la littérature. Il avait été montré que les conditions de croissance devaient être finement

ajustées pour permettre l'obtention d'alliages de qualité. L'optimisation a donc eu pour but de reproduire les conditions de croissance les plus favorables. Ces paramètres sont essentiellement :

- la température de croissance : c'est un des paramètres essentiels en épitaxie par jet moléculaire. En effet, les mécanismes de surface qui se produisent pendant l'épitaxie (adsorption, diffusion, absorption, désorption) sont des processus activés thermiquement. Dans le cas des alliages GaAsBi, très tôt, la croissance à basse température a été démontrée nécessaire à leur élaboration [21][18][43].
- Le rapport d'espèces V/III : ce paramètre influence directement la qualité cristalline car il modifie la longueur de diffusion des espèces, peut modifier l'arrangement atomique en surface (reconstruction) et surtout à basse température peut conduire à la formation de défauts ponctuels [61] [62] [63]. En effet, une augmentation de la quantité d'éléments V présents en surface diminue la mobilité des éléments III. A basse température, son impact sera encore plus grand car la dissociation des molécules As devient plus difficile, et les durées de résidence des espèces sont plus longues. D'ailleurs, pour des températures inférieures à 250°C, il est bien connu qu'un excès d'arsenic est incorporé en sites interstitiels quand les conditions d'épitaxie usuelles pour le GaAs (rapport atomique V/III=2, vd=0.7-1MC/s) sont utilisées [64]. Pour l'épitaxie de GaAsBi, il y aura en plus compétition entre les espèces V ; on s'attend toutefois à ce que le rôle de surfactant joué par le bismuth améliore la qualité du matériau épitaxié. Les premiers travaux sur les conditions d'élaboration du GaAsBi ont rapidement abouti à la démonstration qu'un faible rapport atomique V/III devait être utilisé pour incorporer substitutionnellement les atomes de bismuth en sites As et pour prévenir la formation de défauts ponctuels.

La littérature, en particulier les publications du groupe de Tiedje, le premier à étudier intensivement ce type d'alliage [33] [24] [27] est très abondante sur le sujet.

Ces conditions sont difficiles à mettre au point. Les mesures de température ne sont pas disponibles sur le bâti d'épitaxie dont nous disposons pour cette étude. Le pyromètre utilisé sur notre bâti ne mesure que des températures supérieures à 420°C. Le thermocouple procure une mesure qui est loin de la température réelle. Nous avons donc calibré cette dernière ainsi que le four du manipulateur (puissance, courant et tension d'alimentation de son filament) en utilisant l'équipement de thermométrie BandiT présent sur le bâti RIBER 412 (Annexe B) qui permet de caractériser la température du substrat par mesure de la valeur du gap du substrat. De plus, autant que possible, nous utilisons le même porte-substrat pour les épitaxies que pour la calibration de température. Au départ,

nous avions choisi d'utiliser un contrôle en puissance mais nous avons remarqué lors de la calibration par BandiT que la température diminuait au cours du temps ; par la suite nous avons donc utilisé un contrôle en température du thermocouple. Les profils des éléments que nous avons obtenus par spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) sur les couches GaAsBi que nous avons réalisées indiquent que le bismuth a une concentration stable sur l'épaisseur de la couche. Toutefois, les valeurs de température que nous estimons souffrent à notre avis d'une incertitude que nous évaluons être de ± 5°C. Comme la température du substrat a une forte influence sur l'incorporation du bismuth, cette erreur n'est pas négligeable.

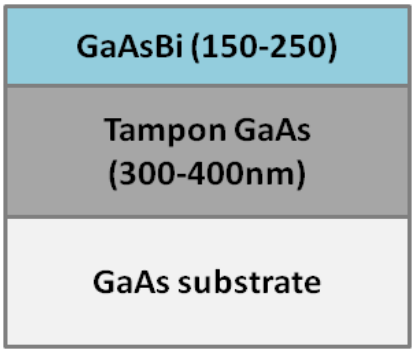
La recherche de l'équilibre entre espèces V et III est aussi très délicate. Il a été nécessaire d'opérer des campagnes de calibration régulières (car les flux évoluent) en utilisant une méthodologie rigoureuse faisant appel à des mesures RHEED in-situ. Le rapport de stœchiométrie (As/Ga=1) a été obtenu en recherchant le changement de reconstruction de la surface en croissance à 550°C : riche-As (2x4) -> riche-Ga (4x2) [65]. Pour ce faire, pour des températures de la cellule de gallium correspondant à différentes vitesses de croissance, le flux d'arsenic, initialement en excès, est progressivement abaissé jusqu'à l'observation du changement de reconstruction. Cet étalonnage est relativement aisé compte tenu du fait que nous disposons d'une cellule As craqueur (RIBER) qui possède une excellente dynamique de réponse lors des changements de flux. Plus précisément, la méthodologie utilisée au LAAS consiste, tout d'abord, à enrichir la surface en Ga, en fermant le cache As jusqu'à l'observation de la reconstruction de la reconstruction (4x2) riche-Ga (pratiquement immédiat), puis à reprendre la croissance GaAs et à observer le retour à la (2x4) riche-As. Quand le flux d'Arsenic est peu à peu abaissé, la durée de retour à cette reconstruction augmente. Nous considérons la valeur d'équilibre atteinte lorsque la surface n'a pas retrouvé la reconstruction riche-As après une durée correspondant au dépôt de 10 monocouches biatomiques (MC). Pour ne pas détériorer la surface, à chaque changement de flux d'arsenic, ce flux est augmenté, et de fines couches intermédiaires tampon sont élaborées dans les conditions de croissance standard (V/III=2). Les valeurs de flux (Ga, As) conduisant au changement de reconstruction, correspondant donc à un rapport des espèces atomiques V et III égal à l'unité, ont ensuite été appliquées pour l'élaboration du GaAsBi.

Remarquons que l'étalonnage en bismuth a été compliqué par le fait que nous ne disposions pas de jauge de mesure de flux tout le long de notre étude (filaments en court-circuit), nous avons donc pris en compte la température de la cellule, et surtout parce que l'incorporation du bismuth est sensible à la température de l'échantillon. Aussi, comme nous l'avons décrit ci-dessus, nous appliquons-nous à contrôler cette dernière.

L'étude de la croissance des couches de GaAsBi a été menée en croisant les informations sur leurs propriétés structurales et optiques obtenues à l'aide de différentes techniques de caractérisation ex-situ: RBS (spectroscopie de *rétrodiffusion de* Rutherford, à l'Université Autonome de Madrid (B. Garcia-Carretero et al)), SIMS (spectroscopie de masse d'ions secondaires au servise d'analyse ionique de l'INSA (T. Hungria)), AFM (microscopie à force atomique), HRXRD (diffraction de rayons X à haute résolution) pour valider d'abord les caractéristiques des couches (épaisseur, concentration), et PL (spectroscopie de photoluminescence).

La première étude a été menée dans le cadre d'une collaboration avec le LPCNO. Il s'agissait de réaliser une série d'échantillons de différentes concentrations pour l'étude de leurs propriétés optiques et de spin par spectroscopie de luminescence résolue en temps. Nous ne décrirons ici que les résultats obtenus sur l'émission de photoluminescence des échantillons analysés.

Des couches tampons de 300 à 400nm ont été déposées suivies de la croissance des couches de GaAsBi avec une épaisseur variant de 150 à 250 nm (figure 3.2). Les paramètres de croissance utilisés étaient les suivants : une température de substrat de 345°C-380°C, une vitesse de 0.25 MC/s, un rapport des espèces atomiques V/III en surface de l'ordre de l'unité. La température de la cellule de Bi a d'abord été ajustée pour obtenir des concentrations en bismuth allant de 1% à 6%. Puis la température de substrat a également été utilisée pour varier la composition de l'alliage pour les puits.



Numéro de l'échantillon	% Bi
1	1.16
2	1.8
3	2.34
4	3.04
5	3.83
6	6

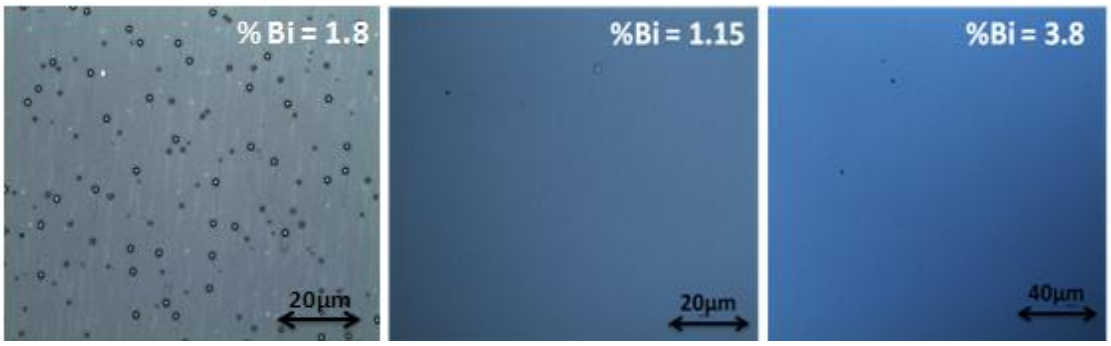
Figure 3.2 : Schéma de la structure des échantillons des couches épaisses de GaAsBi (à gauche) et tableau récapitulatif des résultats obtenus par HRDX sur les échantillons en couches épaisses élaborés (à droite).

Après avoir déterminé les conditions d'élaboration de ces couches, nous allons maintenant discuter les propriétés du GaAsBi en nous appuyant sur les résultats obtenus pour l'échantillon présentant une concentration en Bi de 3.8%. Ensuite, nous détaillerons l'étude menée sur l'effet du recuit sur le GaAsBi dans le cas d'une couche contenant 2.3% de Bi, épitaxié par P. Boonpeng (Post-doc LAAS, de l'Univ. Chulalongkorn, Bangkok)).

3.4.2 Propriétés structurales

3.4.2.1. Morphologie de la surface

L'observation par microscope optique de l'état de surface de la série d'échantillons indique que pour un rapport de flux des éléments V/III légèrement inférieur à l'unité, une grande densité de défauts est présente (figure 3.3 (a)). Par contre, pour un rapport légèrement supérieur ou égal à l'unité, on n'observe plus de défauts quelle que soit la composition en bismuth inférieure ou égale à 3.8% (figure 3.3 (b) et (c)). Pour identifier la composition de ces défauts, une observation par MEB–EDX a été effectuée. La figure 3.4 présente les spectres pris sur trois points situés sur la « tête » du défaut (spectrum 1), la « queue » (spectrum 2) et entre deux défauts voisins (spectrum 3) pour une couche épaisse présentant 1.8 % en Bi. Ces spectres montrent que le défaut est constitué de gallium alors que, dans la queue ou sur la partie restante de la surface, on retrouve les éléments déposés (Ga,As,Bi). Ces défauts sont donc des gouttes de gallium ce qui indique que le rapport de flux V/III utilisé pour cette épitaxie était légèrement trop faible. On note également que ces gouttes et leur queue présentent des tailles très similaires (2 types). La queue a une forme particulière. Quelquefois, cette queue est orientée dans les deux directions opposées, de type <110> (parallèle à un plan de clivage). La queue de ces défauts pourrait résulter d'un glissement des gouttes liquides de Ga sur la surface. L' orientation préférentielle des queues n'est pas comprise, sinon à penser que le glissement se produirait pendant les arrêts de croissance où l'on observe la surface par RHEED suivant un des azimuts <110>, laissant les gouttelettes glisser verticalement selon l'autre direction <110> perpendiculaire.



(a) (b) (c)

Figure 3.3 : Images au microscope optique de quelques exemples de défauts de surface des couches épaisses pour un rapport de flux V/III inférieur à l'unité (a), et égal ou légèrement supérieur à l'unité (b, c).

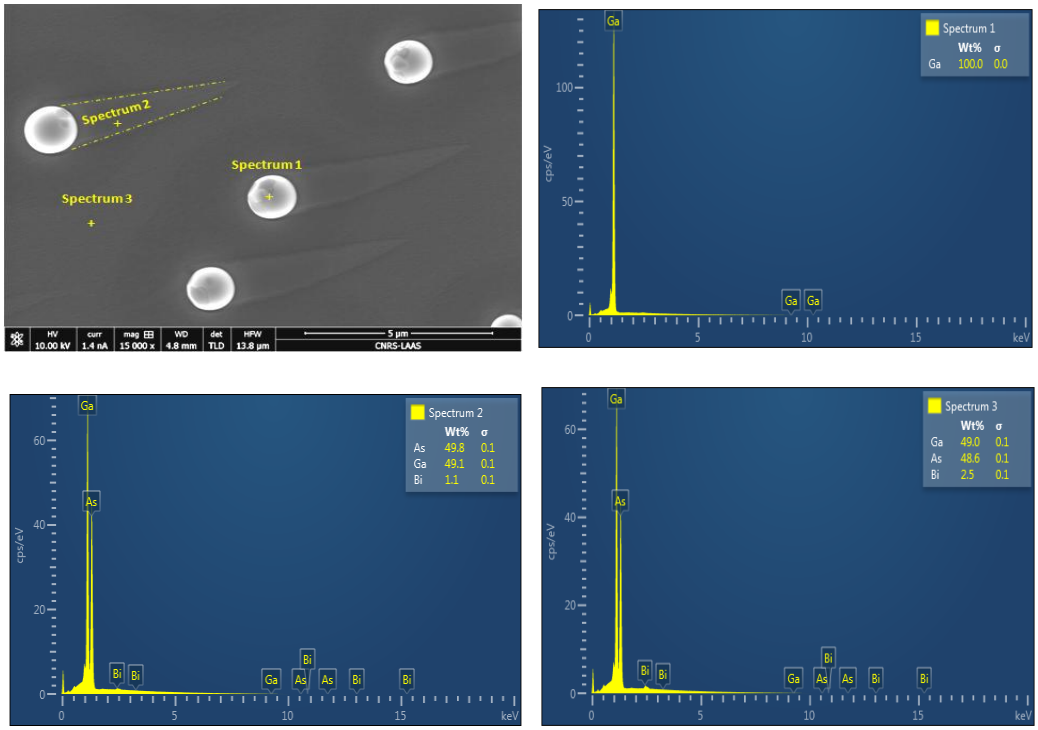


Figure 3.4 : Analyse par MEB-EDX de la composition des défauts en surface d'une couche épaisse de GaAsBi (1.8% Bi).

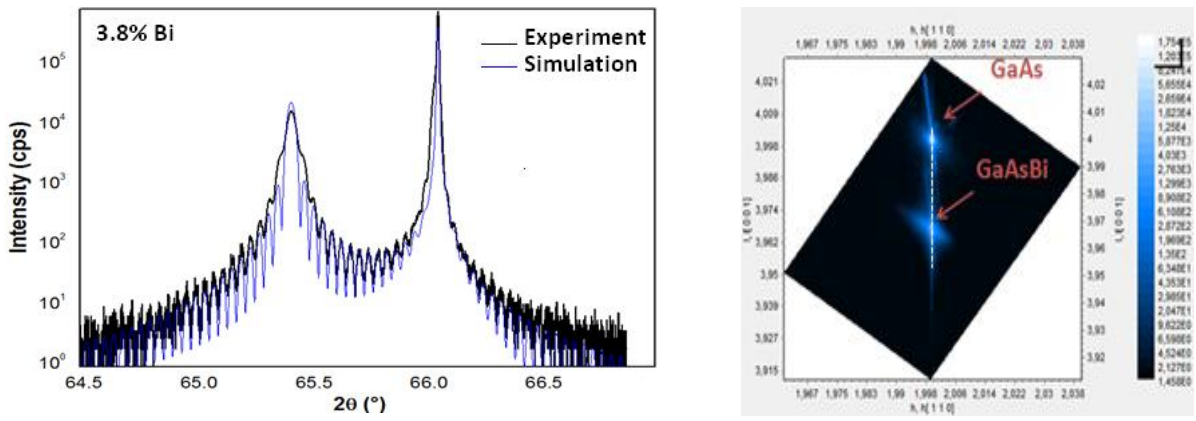
3.4.2.2. Evaluation de la composition en bismuth et de la cristallinité du GaAsBi

Connaissant les valeurs estimées en bismuth et l'épaisseur des différentes couches de GaAsBi pour les échantillons présentant un rapport de flux des éléments V/III proche de l'unité, la composition maximale en bismuth qu'on peut incorporer a été déterminée par HRXRD. Pour cela, une série d'enregistrements en $\omega/2\theta$ est effectuée selon la réflexion symétrique (004) pour des couches de GaAsBi de différentes compositions en bismuth.

Parallèlement, une simulation du diffractogramme a été effectuée en utilisant le logiciel de traitement des données développé par Bruker, où les valeurs des paramètres de maille de GaAs et GaBi ont été introduites pour estimer celui de l'alliage en appliquant la loi de Vegard. Sa déformation tétragonale sous l'effet du désaccord paramétrique a été calculée avec les constantes élastiques du GaAs [27]. Pour ce calcul, nous avons alors ajusté les caractéristiques de la couche (épaisseur, concentration en bismuth) afin d'obtenir la meilleure correspondance entre diffractogramme simulé et diffractogramme expérimental. Ces paramètres d'ajustement ont une influence directe sur le diffractogramme calculé. Le diffractogramme d'une couche en déformation pseudomorphique tel que celui présenté sur la figure 3.5 (a) est constitué d'un pic principal et d'un pic secondaire plus large, qui correspondent respectivement à la diffraction des RX sur les plans (004) parallèles à l'interface du substrat et de la couche contrainte. La position du pic de diffraction de la couche est donc très sensible à la composition en bismuth de cette dernière qui détermine le paramètre de maille de

l'alliage et son état de contrainte. De part et d'autre de ces deux pics, on observe des oscillations périodiques, dites franges de « Pendellösung » ou d'épaisseur. Elles proviennent de l'interférence optique des rayons ayant subi des réflexions multiples sur les limites physiques de la couche (surface et interface avec la couche tampon). L'existence de ces franges est donc synonyme d'une bonne qualité cristalline, d'interfaces abruptes et d'épaisseur uniforme de la couche. La moindre variation de ces paramètres entraîne une nette modification du diffractogramme. Ainsi, l'ajustement de ces paramètres par rapport aux valeurs visées lors de la croissance permet de déterminer les caractéristiques réelles de l'échantillon.

Les diffractogrammes expérimental et simulé pour un échantillon présentant la composition en Bi incorporé (3.8%) maximale, pour une couche épitaxiée sans relaxation des contraintes, sont reportées sur la figure 3.5 (a).



(a) (b)

Figure 3.5 : Diffraction de rayons X à haute résolution (HRXRD) d'un échantillon GaAsBi (% Bi =3.8), (a) ω/2θ autour d'une réflexion symétrique (004), (b) carte du réseau réciproque selon 224 indiquant que la contrainte n'a pas été relaxée.

Nous observons que le pic du GaAsBi est décalé vers les petits angles ce qui indique un paramètre de maille perpendiculaire de la couche supérieur à celui du substrat ; ce résultat est attendu pour une couche en compression. Nous remarquons qu'il est très peu élargi par rapport à la simulation. C'est un résultat positif, car un élargissement de la largeur à mi-hauteur (FWMH) du pic serait lié à la présence d'une grande densité de défauts et/ou à un état de relaxation de la couche. La présence des oscillations d'épaisseur indique également que cette couche présente de bonnes caractéristiques structurales. Ces résultats sont complétés en étudiant la distribution de l'intensité de diffraction autour de la réflexion asymétrique 224 du réseau réciproque (figure 3.5 (b)). La position de la tache de diffraction correspondant au GaAsBi est parfaitement alignée sous celle du substrat GaAs. Ce qui prouve que la couche est complètement déformée pseudomorphiquement.

Au contraire, un échantillon épitaxié avec une composition plus forte (en utilisant une température d'épitaxie de 245°C), estimée à 6% ou plus, possède une surface présentant des défauts qui traduisent une incorporation incomplète du bismuth dans la couche de GaAsBi et un état de relaxation de contrainte avancé de cette dernière comme l'indique son diffractogramme de RX (figure 3.6). Ces résultats sont en accord avec les résultats publiés qui indiquent 4.5% comme valeur limite pour la croissance de couches non relaxées de même épaisseur [21].

Il faut noter que nous avons aussi remarqué que les caractéristiques des couches élaborées en condition d'équilibre des espèces As et Ga (pas de gouttes) ou en conditions déficitaires en arsenic (gouttes de gallium) restent identiques, en termes de concentration en bismuth et caractéristiques de luminescence (longueur d'onde, intensité). Seule l'épaisseur de la couche est affectée. Elle devient plus fine quand le manque en arsenic augmente. Ceci s'explique par le fait que le gallium excédentaire se ségrége sous forme de gouttes et ne participe pas à la croissance de la couche, qui procède en régime d'équilibre V/III entre les gouttes. En revanche, quand la croissance est effectuée en conditions excédentaires en arsenic, les caractéristiques optiques se dégradent rapidement.

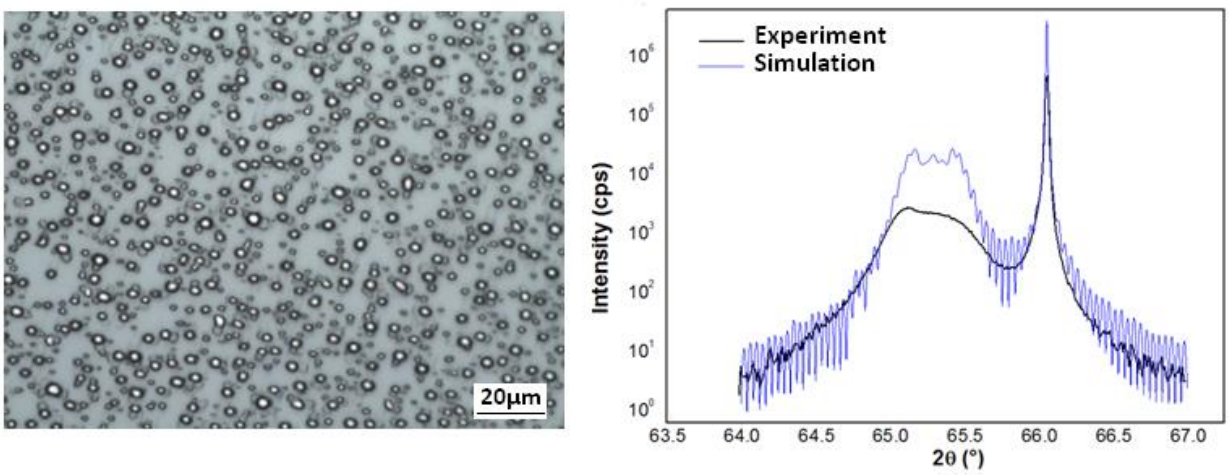


Figure 3.6 : Observation au microscope optique des défauts de l'échantillon n°6 (% Bi = 6) (à gauche) et son diffractogramme HRDRX montrant l'état de relaxation de contrainte calculé progressif dans l'épaisseur de la couche (à droite).

3.4.3 Propriétés optiques

Comme déjà signalé (§ 3.2), l'introduction du bismuth dans la matrice de GaAs permet de réduire l'énergie de la bande interdite. La caractérisation par spectroscopie de photoluminescence (PL) à température ambiante de couches de GaAsBi contenant différentes concentrations en Bi indique en effet, que, quand le contenu en Bi augmente, la longueur d'onde d'émission se décale vers l'infra-rouge. La variation d'énergie d'émission correspondante est de l'ordre de 85 meV/%Bi en accord avec

la littérature [18]. D'après Mohmad et al [44], l'intensité de photoluminescence augmente progressivement avant de saturer et de décliner. Ces auteurs expliquent cette amélioration par un meilleur confinement des porteurs dans le GaAsBi quand la concentration en Bi augmente, puis à la mise en oeuvre de recombinaisons non radiatives pour les contenus en Bi les plus forts dus à une plus grande densité de défauts ponctuels. Dans nos échantillons, nous n'observons pas cette tendance pour les couches épaisses à température ambiante, l'intensité de luminescence diminuant prograssivement avec le contenu en bismuth. En revanche, ce comportement est observé à 10K (figure 3.7).

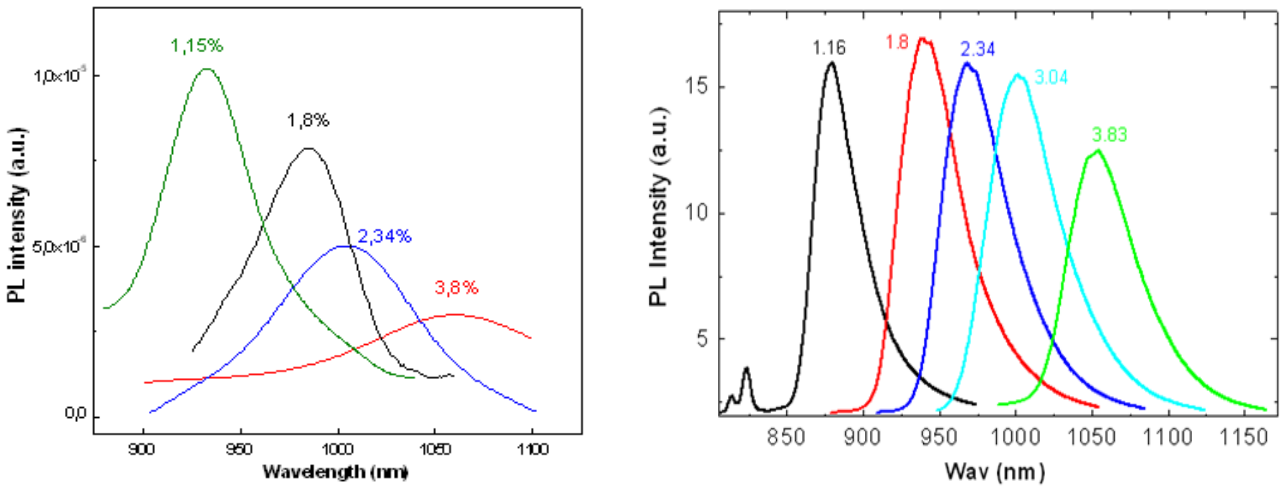


Figure 3.7: Spectres PL des couches épaisses GaAsBi à 300K (mesures LAAS) (à gauche) et à 10K (mesures LPCNO-Coll.LAAS) (à droite).

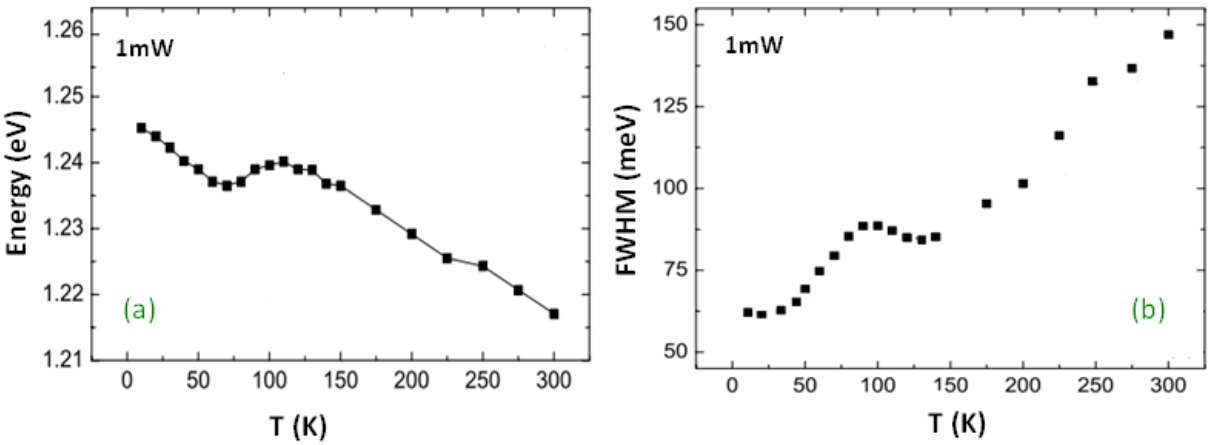


Figure 3.8 : Evolution de l'énergie d'émission PL (a) et largeur à mi-hauteur (b) en fonction de la température d'analyse pour une couche épaisse de GaAsBi (3.8 % Bi) (mesures effectuées au LPCNO).

L'influence de la température sur l'énergie d'émission a été étudiée au LPCNO. La puissance du laser a été fixée au début à 1mW. Le spectre de la figure 3.8 (a) montre un comportement typique en « S inversé » des semiconducteurs désordonnés. Cette forme a été également rapportée dans la littérature [50] [66] [67]. Elle est attribuée aux états localisés dus au bismuth ou à un désordre des alliages GaAsBi. Dans le cas de l'azote, ce type de défauts ou agrégats avait été déjà observé [68][69] et des équipes de recherche avaient proposé le recuit rapide (RTA) comme solution pour y remédier [70]. Notons qu'un comportement singulier est également observé quand est tracée la largeur à mi-hauteur (FWHM) en fonction de la température (figure 3.8 (b)). Son étude ainsi que l'effet du traitement thermique seront détaillés dans le paragraphe suivant.

3.4.4 Effet du recuit rapide (RTA) sur les propriétés optiques des couches de GaAsBi

Les études sur l'effet du recuit rapide sur des couches de GaAsBi élaborées par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOVPE) [71] et par épitaxie par jet moléculaire (MBE) ont été menées [50] [72] [44] et montrent une légère réduction des défauts que nous avons rencontrés en incorporant le bismuth. Nous allons détailler l'étude menée en partenariat avec le laboratoire LPCNO sur l'effet du RTA sur les propriétés optiques des couches épaisses de GaAsBi que nous avons élaborées. Pour cela ont été utilisées des expériences de spectroscopie de photoluminescence résolue en temps (TRPL).

3.4.4.1. Contexte de l'étude

Une couche épaisse de GaAsBi contenant 2.3% en bismuth a été utilisée dans cette étude. Elle avait été élaborée par Poonyasiri Boonpeng. Un morceau de cet échantillon a été recuit, ex-situ, sous azote pendant 30s à 750°C dans un système AnnealSys AS-One. Il a été mis en contact avec un substrat de GaAs durant le recuit pour éviter la dégradation de la surface venant de la désorption de l'arsenic. Le choix de la température du recuit a été fait en se basant sur l'expérience acquise sur les alliages à azote dilué. Toutefois, Moussa et al. [71] qui ont étudié exhaustivement les conditions de recuit ont montré que la température optimale pour avoir une bonne luminescence des couches de $GaAs_{0.96}Bi_{0.04}$ élaborées par MOVPE vaut environ 700°C. Cette température a été ensuite validée sur des couches de GaAsBi élaborées par MBE par Mohmad et al. [50]. La dynamique des porteurs de charge a été caractérisée par TRPL en utilisant des impulsions d'excitation de 1.5 ps. La longueur d'onde du faisceau issu du laser Ti : Sa était typiquement de 795 nm avec une puissance incidente variant entre 1 et 10 mW. La détection du signal a été faite à l'aide d'une *streak caméra* avec une résolution de 8 ps.

Pour la caractérisation de la dépendance de température, les échantillons ont été placés dans un cryostat à cycle fermé d'He.

3.4.4.2. Caractérisation optique du GaAsBi après RTA

Commençant par l'étude de l'énergie de recombinaison, la figure 3.9 (a) montre le spectre intégré en temps, mesuré pour une couche de GaAsBi non-recuite dite « as grown » (AG) et une autre recuite (AN) à 750°C. La puissance d'excitation a été fixée à 1mW et la température à 300K. On constate que la luminescence est augmentée d'environ 30% après le recuit, alors que la longueur d'onde d'émission est invariable. Cette amélioration est confirmée par TRPL. En effet, la figure 3.9 (b) correspondant à l'évolution de l'intensité TRPL en fonction du temps pour les mêmes couches GaAsBi montre que la durée de vie des porteurs de charges est augmentée de 130 ps à 180 ps après recuit.

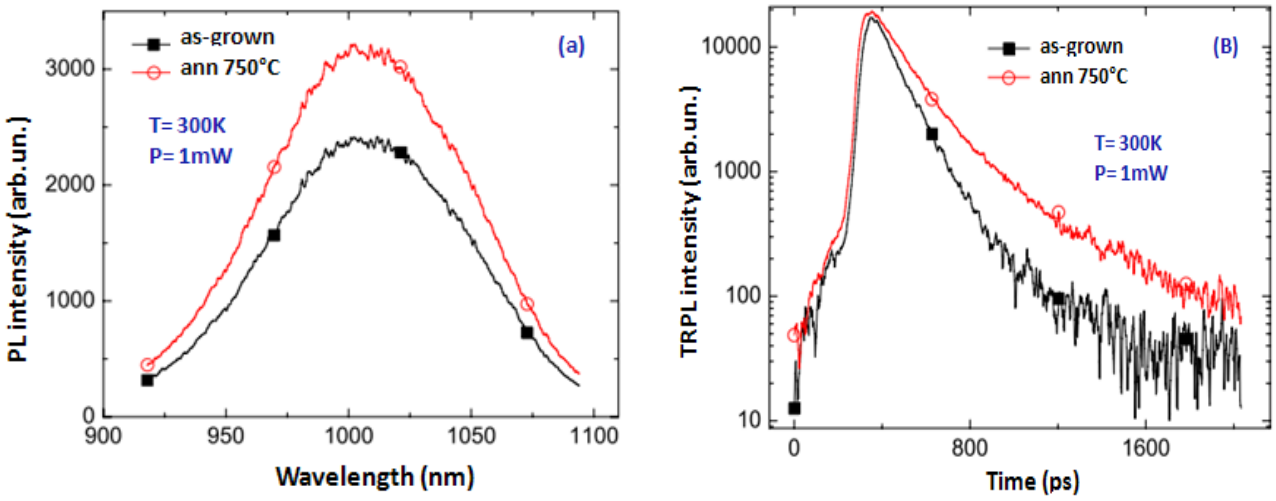


Figure 3.9 : (a) spectres PL en temps intégré et (b) résolu en temps pour une couche épaisse de GaAsBi (2.3 % Bi) non recuit (as grown) et le même recuit à 750°C, (300K et 1 mW d'excitation) (LPCNO – coll. LAAS).

Cette légère amélioration de l'intensité de l'émission et de la durée de vie des porteurs implique une réduction du taux de recombinaison non-radiative quand la couche GaAsBi est recuite à 750°C. La nature de l'émission excitonique peut être précisée en examinant l'effet de la température. La figure 3.10 (a) présente la variation de l'énergie en fonction de la température obtenue pour une couche de GaAsBi non-recuite à 1 mW (carré rempli) et 10 mW (triangle rempli) et une autre couche de GaAsBi recuite à 750°C avec une puissance de 1mW (carré vide) et 10 mW (triangle vide). A température faible (<100K), la courbe correspondant à l'échantillon non recuit à 1mW ne suit pas le trait en pointillés qui représente l'ajustement à l'aide de la loi de Varshni [41] et se présente sous la forme typique en « S inversé » rencontrée pour les semiconducteurs désordonnés. L'origine de ce comportement est attribuée à des états localisés sur une impureté ou des agrégats, à un désordre

d'alliage, ou à des fluctuations du potentiel local [66][67], sur lesquels les excitons se piègent à basse température. A haute température, en revanche, les porteurs sont délocalisés dans la bande de valence, et la recombinaison se fait bande à bande, avec une évolution énergétique en accord avec la loi de Varshni.

L'énergie de localisation des porteurs est donnée par l'expression :

$$E_{loc}(T) = E_{Var}(T) - E_{PL}(T) \tag{3.4}$$

où $E_{Var}(T)$ et $E_{PL}(T)$ sont respectivement les valeurs de l'énergie de Varshni théorique et de l'énergie du pic PL en fonction de la température [73]. La température d'énergie de localisation minimale est d'environ 70 K, et l'énergie de localisation maximale vaut environ 8meV. Pour l'échantillon non recuit (AG), la forme en «S inversé» s'annule pour une puissance incidente plus élevée (x10), en raison de la saturation des états localisés à haute densité d'excitation, dont la contribution devient ainsi négligeable devant les états délocalisés. On remarque que pour l'échantillon recuit (AN), la forme en «S inversé» est déjà presque absente à faible puissance d'incidence. Ceci est dû à l'amélioration de la qualité cristalline qui réduit d'autant la possibilité de localisation des porteurs sur les états-défauts.

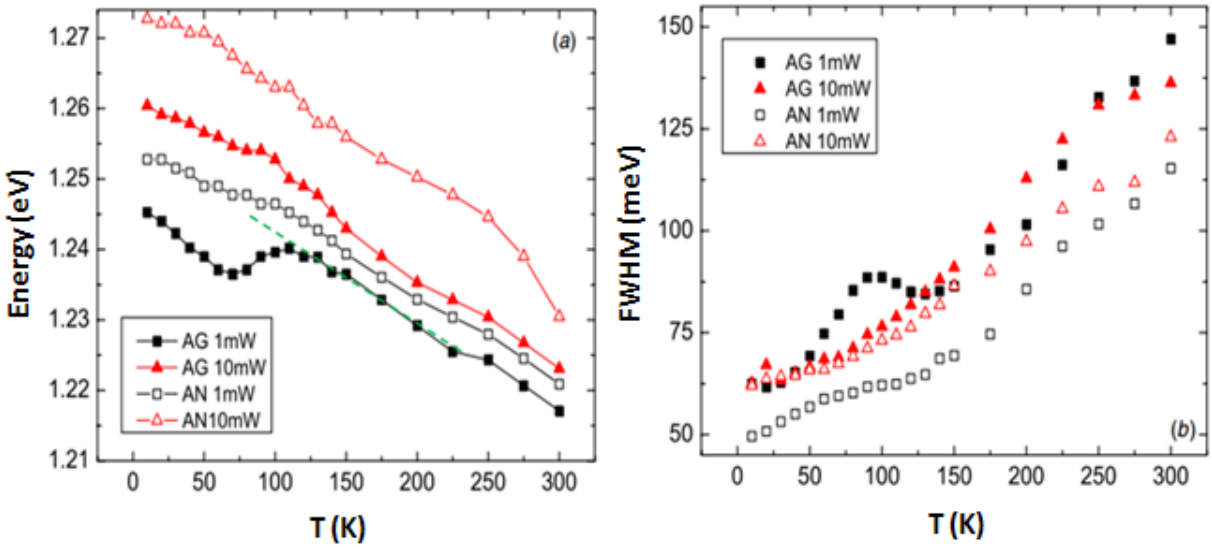


Figure 3.10 : Evolution de l'énergie d'émission PL (a) et largeur à mi-hauteur (b) en fonction de la température d'analyse pour une couche épaisse de GaAsBi (2.3% Bi) non recuite (AG) et recuite à 750°C (AN) (P_{exc} = 1 mW et 10 mW (étude effectuée au LPCNO - coll. LAAS).

Des tendances similaires ont été observées pour ces mêmes échantillons lorsque la largeur à mi-hauteur (FWHM) est tracée en fonction de la température (figure 3.10 (b)). En effet, pour l'échantillon non recuit et à 1 mW d'excitation, la FWHM commence à augmenter, de 60 meV à 10 K à un maximum local de 90 meV à environ 100 K, puis rediminue jusqu'à 110K avant d'augmenter ensuite

régulièrement à partir de cette température. Ce comportement indique à nouveau qu'il existe une zone intermédiaire où les porteurs sur les états localisés et délocalisés participent également aux recombinaisons radiatives. Puis, elle diminue légèrement à 84 meV à 130 K lorsque l'énergie thermique est suffisante pour permettre la délocalisation des trous. A des températures plus élevées (> 130 K), la FWHM augmente de nouveau suivant la fonction de dépendance de la température standard. La réduction de la densité d'états localisés par recuit est encore confirmée par la valeur de la FWHM de l'échantillon recuit, qui est inférieure à celle de l'échantillon non recuit quelle que soit la valeur de la température, et où l'épaulement à température intermédiaire est maintenant absent. Nous observons également un léger décalage vers le bleu d'environ 5 meV de l'énergie de la bande interdite du GaAsBi induite par le recuit.

Une autre information a été obtenue à partir de cette étude. Il s'agit de l'énergie d'activation des défauts que l'on estime à travers l'évolution de l'intensité PL en fonction de la température en utilisant la loi d'Arrhenius : log (I_0 /I-1) = f (1/T) où I_0 est l'intensité de PL à 0 K [74]. La figure 3.11 montre deux courbes d'Arrhenius pour l'échantillon non recuit (AG) et l'autre recuit (AN) à 1 mW. Pour (AG), la courbe ne peut pas être divisée en éléments linéaires, ce qui traduit l'existence de défauts présentant des énergies d'activation dans une gamme de 5 à 50 meV. Par contre, pour (AN), la courbe d'Arrhenius peut être ajustée en 2 lignes droites, qui conduisent à des énergies d'activation de 7 et 30 meV pour des températures respectivement de 40 à 140 K et de 150 à 300 K. Ces valeurs d'énergie d'activation sont proches de celles identifiées par Imhof et al [66][67], 11 meV et 45 meV, que ces auteurs ont attribuées au désordre d'alliage. Dans notre cas, la guérison des défauts par l'application des recuits s'avère plus efficace (suppression de la forme de « S inversé »). Ce bon résultat peut s'expliquer par la concentration en Bi de nos échantillons qui est inférieure à celle de leurs échantillons. Remarquons que ces mesures ont été confirmées par des mesures de spectroscopie de photoluminescence stationnaire effectuées sur les échantillons du LAAS par l'Université d'Istanbul (à publier, A. Erol et al.).

Ainsi, le recuit rapide améliore la qualité des couches épaisses du GaAsBi en réduisant drastiquement la densité de défauts. Ces propriétés de luminescence sont généralement reliées à des défauts ponctuels, car les défauts étendus n'ont généralement dans les semiconducteurs III-V pas de signature particulière, sinon une décroissance de l'intensité de luminescence dans le cas des dislocations [47][48]. Toutefois, il faut noter les résultats de microscopie en transmission de Rodrigo et al [72] qui ont étudié des coupes transversales d'échantillons GaAsBi/GaAs. Pour cette orientation, ces auteurs montrent que les couches de GaAsBi contiennent une forte densité de défauts étendus,

principalement des défauts d'empilement, qui sont supprimés par recuit rapide ; ces auteurs observent également une forte augmentation de l'intensité de luminescence après recuit. Nous n'avons pour notre part pas d'observations TEM pour nos échantillons en couches épaisses. Aucune indication de la présence de défauts (rugosité) n'est cependant décelable à partir de la surface de nos échantillons qui sont toujours très plans (hors gouttes). Nous ne pouvons donc pas savoir si des défauts étendus y sont présents, et guéris par recuit.

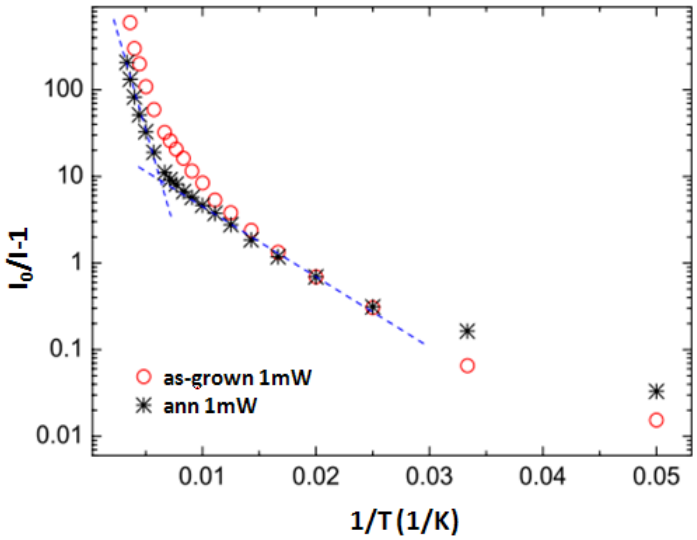


Figure 3.11 : Courbes d'Arrhenius pour un échantillon de GaAsBi (2.3% Bi) non recuit (AG) et recuit (AN) à 750°C. Les lignes en pointillés bleus représentent les droites d'ajustement pour le calcul des énergies d'activation des défauts de l'échantillon recuit (étude effectuée au LPCNO - coll. LAAS).

3.5 Etude des propriétés des puits quantiques de GaAsBi

A notre connaissance, beaucoup moins de publications rendant compte de la croissance et des propriétés de puits quantiques GaAsBi sont disponibles [75] [76] [77] .

Après avoir déterminé les conditions de croissance optimales pour la croissance de couches épaisses de GaAsBi/GaAs, nous avons étudié une série de puits quantiques, pour lesquels nous avons fait varier la concentration en Bi, en appliquant les conditions de croissance trouvées les meilleures pour les couches épaisses. Ces échantillons ont été caractérisés par HRXRD et spectroscopie de photoluminescence à température ambiante. Nous avons alors sélectionné le puits procurant l'émission de photoluminescence à plus grande longueur d'onde. Pour cet échantillon, contenant 7 % en Bi, nous avons exploité toute la gamme de techniques de caractérisation dont nous disposons pour étudier ses propriétés structurales et optiques. Après avoir présenté la méthode que nous avons mise en oeuvre

pour la croissance des puits quantiques GaAsBi, nous allons nous focaliser sur cet échantillon. Nous allons décrire la détermination de sa composition en Bi, ses propriétés structurales et optiques et nous détaillerons l'effet du recuit rapide sur ces propriétés.

3.5.1 Croissance des puits quantiques GaAsBi

Pour réaliser des puits quantiques de composition donnée en Bi, nous avons utilisé les conditions en rapport d'espèces V/III (proche de l'unité) et vitesse de croissance (V= 0.25 MC/s) optimisées pour les couches épaisses GaAsBi étudiées. La température de substrat a été variée de 380°C à 365°C. La croissance, faite dans le bâti 32P RIBER, a été contrôlée par RHEED. La figure 3.13 schématise la séquence de croissance de nos échantillons. Après le dépôt d'une couche tampon d'environ 500 nm à 580°C, la température est diminuée pour la croissance du puits quantique (380°C-365°C) (figure 3.12).

Les différentes reconstructions de surfaces GaAs soumises à un flux de Bi ont été explicitées par Masmadi et al [78] . Ils ont trouvé que, pour les conditions optimales de croissance du GaAsBi, la reconstruction est de type (2x1) ce que nous observons. Elle serait (1x3) si le rapport V/III était trop fortement supérieur à l'unité.

Pour commencer l'épitaxie de GaAsBi, nous utilisons une procédure différente de celle généralement utilisée par les autres auteurs (figure 3.13 (a)). En effet, les autres groupes irradient la surface par les flux de bismuth et d'arsenic durant un arrêt de croissance. Quand ils observent une reconstruction RHEED riche Bi, ils ouvrent le cache du gallium pour commencer la croissance du puits. Il est délicat d'opérer de cette manière dans notre bâti car les flux ne sont pas centrés (position optimale RIBER 32P). Ceci nous empêche d'avoir des flux uniformes spatialement. En arrêt de rotation du porte-substrat, le flux d'arsenic et de bismuth décroissent vers le bas. Il n'est alors pas envisageable de saturer la surface uniformément en bismuth. Nous avons décidé de tirer parti de l'effet surfactant du bismuth. Pour cela, nous avons ouvert en même temps les caches de gallium et de bismuth (l'arsenic étant maintenu constamment ouvert), le porte-substrat maintenu en rotation. Pendant la première partie de la croissance, le Bi flotte sur la surface du GaAs et sa concentration augmente jusqu'à l'apparition de la reconstruction (2x1) riche-Bi. Dans cette première étape, le Bi joue donc le rôle d'un surfactant. Seulement alors, quand la surface est saturée par le Bi, la croissance du puits commence. À la fin, le cache de bismuth est fermé en premier, puis après 5nm à 10nm de croissance de GaAs, le cache de Ga est fermé à son tour. Dans ces conditions, le diagramme RHEED du GaAs est magnifique, de type (2x1). En revanche, nous observons que le diagramme RHEED se détériore peu à peu pour des épaisseurs supérieures de GaAs. Nous pensons que cette épaisseur est nécessaire pour que le bismuth

présent en surface soit éliminé, et que la poursuite de la croissance de GaAs serait néfaste, car on ne bénéficierait plus de l'effet surfactant du bismuth. La température est alors remontée à 520°C hors croissance, où 30nm de GaAs sont épitaxiés à une vitesse de 0.7MC/s et un rapport V/III de 2, puis à 580°C en déposant les 70nm de GaAs restants (fig 3.13 (b)). A la fin de la croissance, la température du substrat est abaissée.

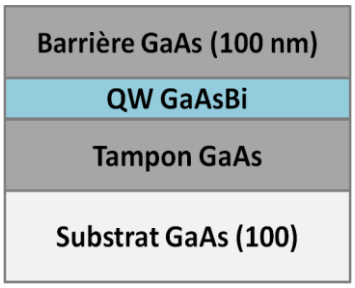
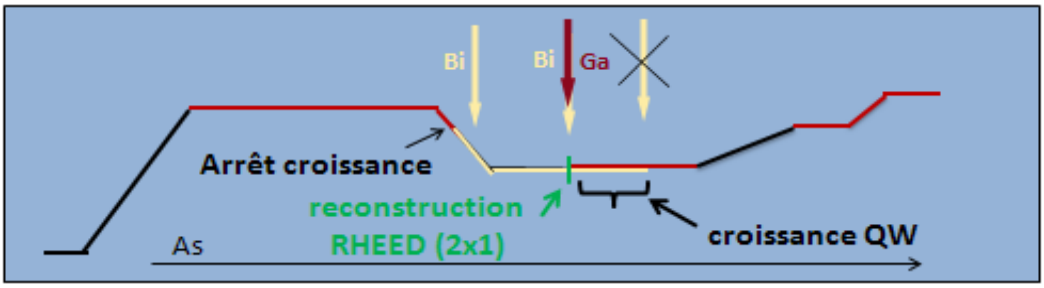
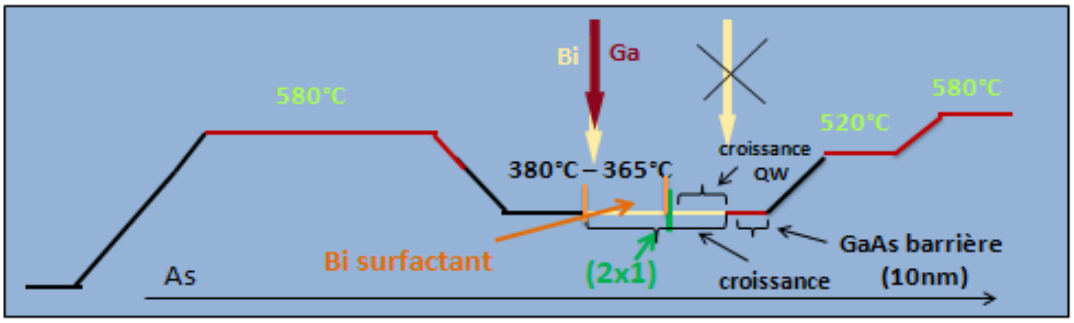


Figure 3.12 : Schéma de la structure des échantillons à puits quantiques GaAsBi.



(a) Procédure utilisée dans la littérature



(b) Procédure utilisée au LAAS

Figure 3.13 : Procédure de croissance des puits quantiques de GaAsBi (a) dans la littérature et (b) au LAAS.

3.5.2 Propriétés structurales

Pour déterminer les caractéristiques structurales du puits épitaxié, une étude par HRXRD a été menée. La figure 3.14 montre en premier lieu que le diffractogramme expérimental présente des oscillations bien définies et un pic de diffraction de faible largeur. Ce qui indique que les matériaux épitaxiés (puits et barrière supérieure) possèdent une bonne qualité cristalline. Ceci nous a permis

d'évaluer l'épaisseur, la composition et la déformation du puits. Effectivement, pour une épaisseur de 7.3 nm et un pourcentage en Bi de 7 %, nous avons obtenu un excellent ajustement des diffractogrammes expérimental et simulé de la structure qui sont complètement superposés (noir et bleu).

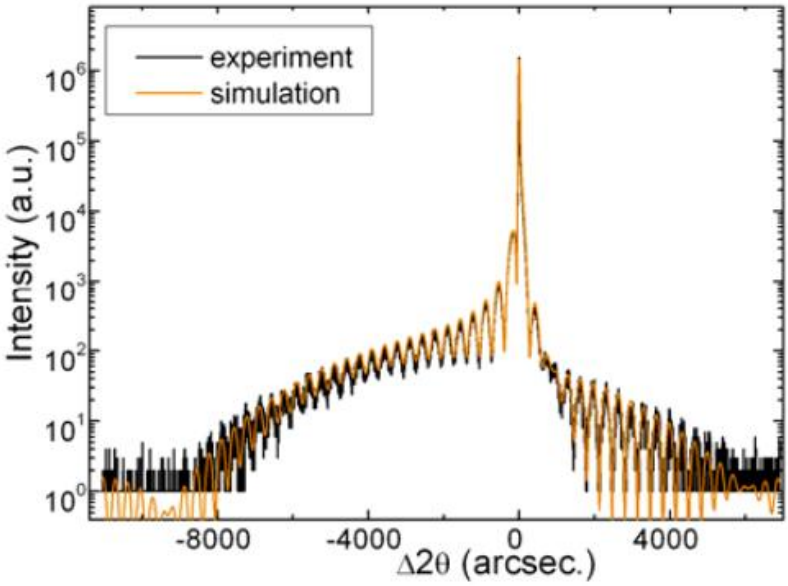


Figure 3.14 : diffraction de rayons X à haute résolution du puits étudié de GaAsBi (balayage transverse en ω/2θ).

La confirmation de la valeur de la composition en Bi mesurée par HRXRD et l'estimation de la déformation élastique du puits quantique ont été faites par TEM au CEMES (J. Nicolai, C. Gatel et A. Ponchet). Pour cela, le mode conventionnel et le mode en haute résolution (HRTEM) sur un microscope de marque TECNAIF-20 ont été utilisés. L'observation à 200 kV d'une coupe <110>, figure 3.15, montre l'uniformité en épaisseur du puits, des interfaces abruptes et l'absence de défauts étendus (dislocations, défauts d'empilement…) ou de rugosité. Ce résultat est confirmé par l'observation en HRTEM. En effet, la figure 3.16 confirme l'absence de dislocations. Ceci indique que les réseaux s'accordent parfaitement aux interfaces, et donc que la déformation est de type pseudomorphique.

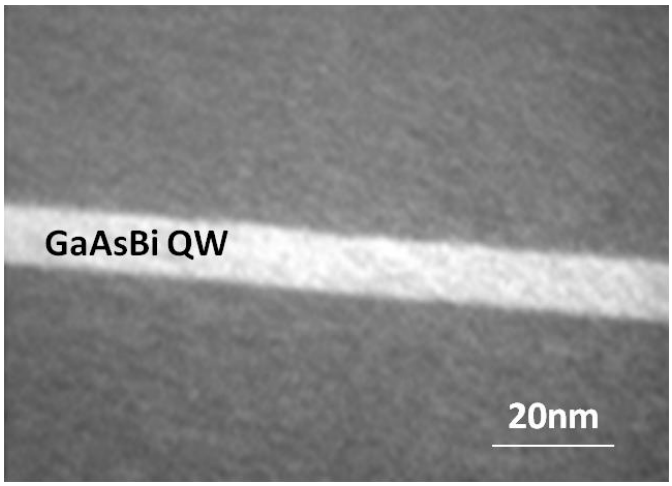


Figure 3.15 : Image en coupe transverse par microscopie électronique en transmission du puits étudié de GaAsBi (J. Nicolai et al, CEMES – coll. LAAS).

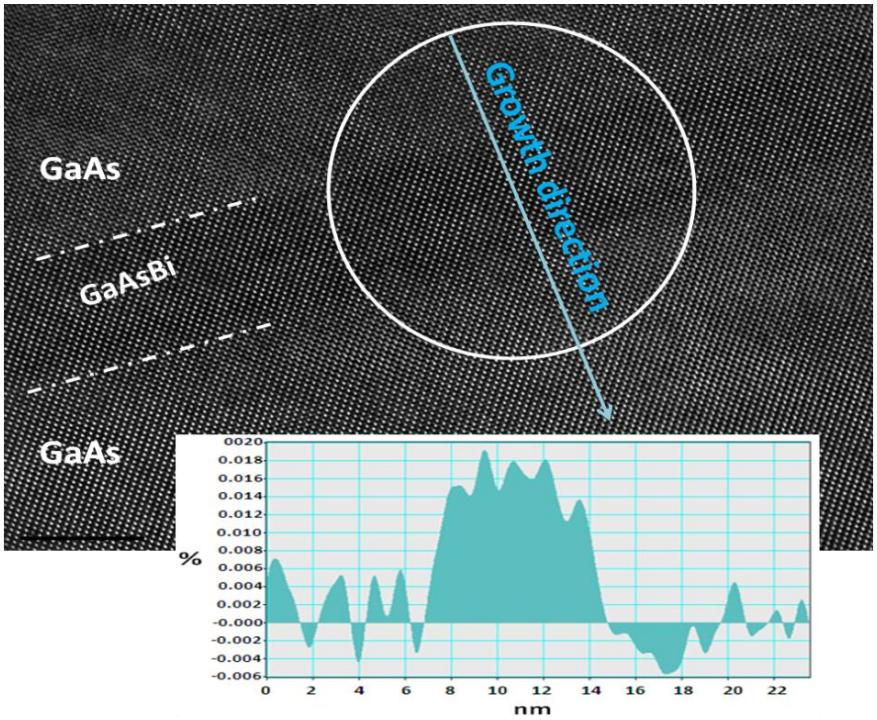


Figure 3.16 : Image en coupe transverse par TEM à haute résolution du puits étudié de GaAsBi avec le profil en pourcentage de composition pris selon sa direction de croissance (J. Nicolai, C. Gatel et A. Ponchet, CEMES – coll. LAAS).

La déformation reliée à la zone de référence choisie dans la couche tampon GaAs a été déterminée avec une résolution spatiale supérieure à 1 nm. Comme indiqué dans le profil tout le long de la direction de croissance, la déformation plane ε peut être considérée homogène dans le puits quantique.

Utilisant les règles d'élasticité linéaire et prenant en considération que ε est liée à une zone de référence GaAs, la déformation dépend du désaccord de maille *f* par cette relation :

$$\varepsilon = \left(1 + 2\frac{C12}{C11}\right)f \qquad (3.5)$$

Avec C_{11} et C_{12} les constantes élastiques du GaAs. Notons qu'une réduction de 10 à 20 % de la déformation effective est possible du fait de la relaxation de surface après l'amincissement de l'échantillon pour l'observation en TEM. Ainsi, pour ε = 0.016, la valeur estimée du désaccord du paramètre de maille varie 0.0095 à 0.0105. En prenant la valeur du paramètre de maille du GaAsBi égale à 0.633 nm et en appliquant la loi de Vegard, la composition en bismuth déduite est de 7.8 %, ce qui est proche de la valeur mesurée par HRXRD.

Revenons maintenant à notre procédure de croissance. Nous avons choisi d'ouvrir le cache de Bi en même temps que celui du Ga et de les laisser ouverts pour une durée supérieure à celle dont on aurait besoin pour croître une couche en GaAsBi épaisse de 7 nm (nous avions visé 11nm). Or les valeurs trouvées indiquent que l'épaisseur est de cet ordre. Cela va dans le sens de la non-incorporation du bismuth que nous avons posée comme hypothèse.

Pour compléter les caractérisations menées sur cet échantillon, une étude par spectroscopie par masse d'ions secondaires (SIMS) a été faite avec l'analyseur ionique Cameca 4F6 de l'INSA de Toulouse. La source utilisée est le Cs+ (3kV) et les profils d'ions ions secondaires produits par les éléments éjectés du matériau à analyser ont été obtenus en polarisation de 2kV. La zone pulvérisée a la forme d'un cratère de 150x150 µm^2. Pour éliminer les erreurs d'analyse dues aux bords inclinés du cratère formé, on procède à une analyse de signaux des ions secondaires dans une zone de 30 µm de taille au centre du cratère.

Les profils de concentration en bismuth obtenus pour le puits quantique étudié, présentés sur la figure 3.18, indiquent une incorporation correcte. Le bismuth est localisé et uniforme bien que l'épaisseur du puits soit trop faible pour être déduite d'une telle analyse. On constate, bien que le profil soit symétrique, un léger épaulement dans la partie inférieure de la structure.

Cet épaulement observé dans le profil SIMS correspond à l'épaisseur de GaAs durant laquelle nous postulons que le Bi a joué le rôle d'un surfactant et durant laquelle cet élément s'est, de ce fait, très peu incorporé (figure 3.17). Avec cette procédure de croissance, il est possible de réaliser des puits quantiques présentant des interfaces bien définies. De plus, la formation d'une couche de GaAs avec

surfactant, avant la réalisation du puits, permet de s'assurer que l'interface inférieure du puits est de très bonne qualité. Remarquons qu'une autre équipe a récemment utilisé une technique comparable, dans le cas de l'OMVPE [79].

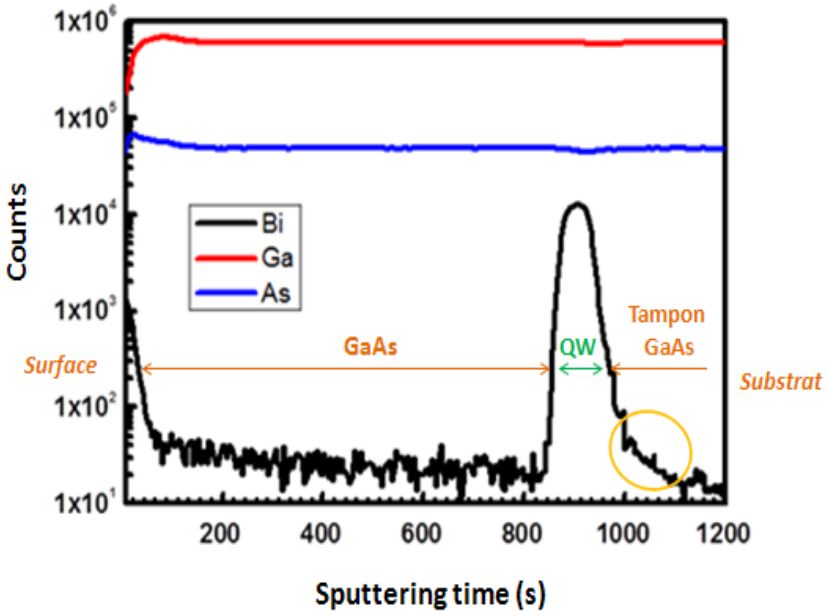


Figure 3.17 : Analyse SIMS de l'échantillon étudié après reprise d'épitaxie.

Le seul bémol à l'utilisation de cette technique efficace est qu'elle nécessite l'utilisation de calibrations préalables très poussées, et un contrôle strict des conditions expérimentales. En effet, une variation sur un paramètre de croissance peut entraîner une mauvaise estimation de l'épaisseur du puits réalisé, ce qui sera préjudiciable si l'on envisage la réalisation d'un composant comprenant des puits GaAsBi émettant à une longueur d'onde précise. Nous avons rencontré ces problèmes pour les autres puits que nous avons élaborés, pour lesquels nous avons mal évalué l'apparition de la reconstruction riche-Bi. De ce fait, leur épaisseur est trop importante. Nous envisageons des améliorations pour le contrôle de cette étape par un suivi précis de la reconstruction au RHEED. Il s'agit d'enregistrer le diagramme pendant la rotation de l'échantillon (toujours maintenue) et de synchroniser son analyse de manière à identifier le changement de reconstruction de manière univoque.

3.5.3 Propriétés optiques

Une étude par photoluminescence à température ambiante a été menée au LAAS pour étudier les caractéristiques optiques de ce puits quantique. La figure 3.18 présente le spectre de cet échantillon, qui possède une émission de photoluminescence à une longueur d'onde égale à 1.23 µm. Cette valeur est faible comparée à celle obtenue dans le cas de puits de GaInAsN qui émettent à 1,35 µm [80] ; en effet, ces derniers sont en « compensation de contrainte », compte-tenu de la présence simultanée

d'indium et d'azote, ce qui permet d'obtenir plus facilement des longueurs d'onde plus grandes. L'intensité de luminescence est seulement légèrement plus faible que celle d'un puits quantique de GaInAsN élaboré au LAAS sur le même bâti d'épitaxie que celui utilisé pour les alliages GaAsBi. Toutefois, il faut noter que notre résultat se situe à l'état de l'art, si on le compare aux groupes qui se sont illustrés sur l'épitaxie de ces alliages [67][76][77]. En vue encore d'améliorer ces caractéristiques, des recuits rapides ont été appliqués, du même type que ceux effectués dans le cas des couches épaisses.

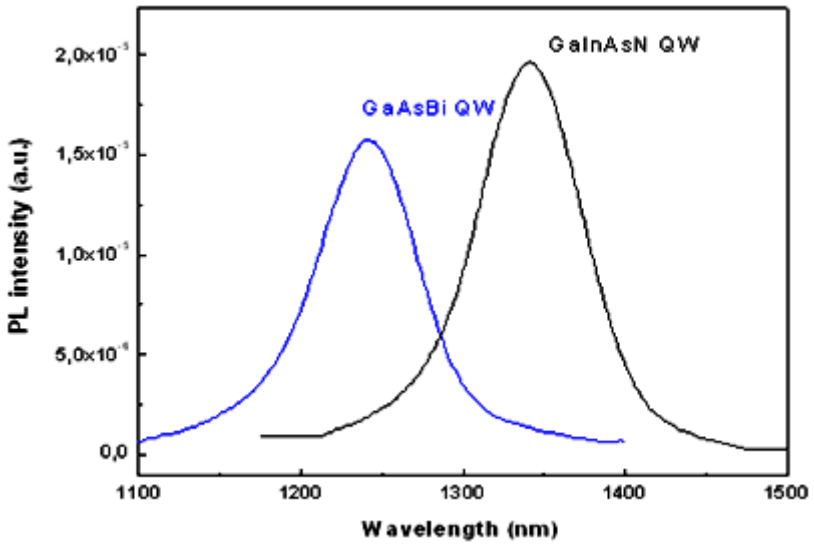


Figure 3.18 : Spectres de photoluminescence à 300K du puits de GaAsBi (7%, 7.3nm) et d'un puits de référence GaInAsN épitaxié au LAAS.

3.5.4 Stabilité thermique des puits

Un recuit rapide (RTA) ex situ a été effectué à différentes températures (650°C-700°C-750°C-800°C) pour étudier l'effet de ce traitement sur les propriétés des puits quantiques. Commençant par l'analyse HRXRD, le diffractogramme obtenu pour le puits recuit à 650°C est similaire à celui obtenu avant recuit (as grown). En revanche, les diffractogrammes évoluent fortement pour les recuits opérés à plus hautes températures (figure 3.19). Ce résultat s'explique raisonnablement par l'exodiffusion du bismuth qui s'amplifie au fur et à mesure que la température croît. Cette étude montre que la température optimale de recuit est d'environ 650°C. Ce résultat sera confirmé par analyses SIMS et photoluminescence.

En effet, l'analyse SIMS de la figure 3.20 indique également que l'extension du profil du puits étudié de GaAsBi (7% Bi) confirme l'exodiffusion du bismuth du puits qui s'amplifie quand la température de recuit augmente. Notons que ces différents profils SIMS ont été traités. En effet, la vitesse de

pulvérisation change d'expérience en expérience. Nous les avons normalisés par rapport au signal de gallium dans le GaAs qui devrait être constant, puis en considérant la concentration totale de bismuth égale pour tous les échantillons.

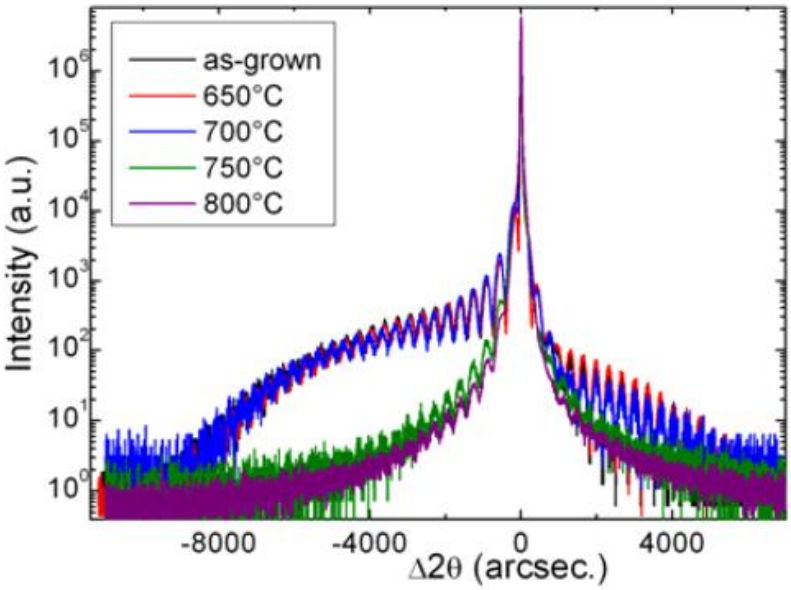


Figure 3.19 : Courbes de diffraction de rayons X à haute résolution en réflexion (004) du puits de GaAsBi (7%, 7.3nm) non recuit (As grown) et après recuit à différentes températures.

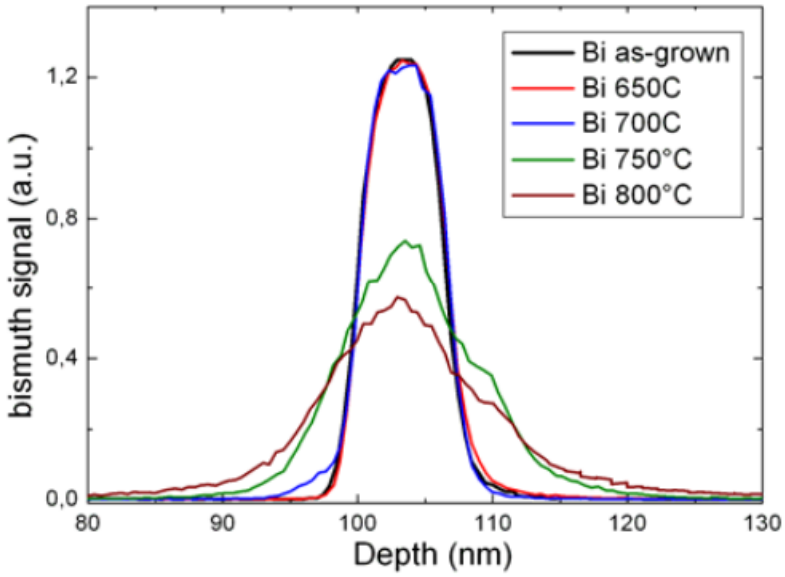
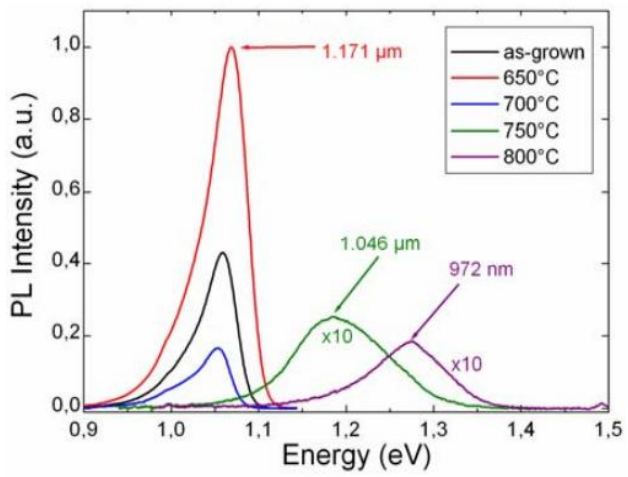


Figure 3.20 : Analyse SIMS du puits de GaAsBi (7%, 7.3nm) non recuit et recuit à différentes températures.

Par ailleurs, les spectres de photoluminescence de la figure 3.21 (a) mesurés à basse température (env. 20K (LAAS)) montrent que l'intensité d'émission a doublé après un recuit à 650°C tout en gardant la même énergie d'émission comparée à l'échantillon non recuit. Pour une température plus élevée (à 700°C), une chute brutale de l'intensité est observée bien que la longueur d'onde d'émission

ne change pas. Par contre, pour les échantillons recuits à 750°C et 800°C, l'intensité diminue d'environ un facteur 10 avec un fort décalage vers le bleu : la longueur d'onde d'émission des puits vaut respectivement 1,046µm et 972nm pour les puits recuits à 750°C et 800°C. Il apparait donc que seul le recuit à 650°C améliore les propriétés optiques du puits GaAsBi non recuit. A température ambiante, seuls ces deux puits luminescent (figure 3.21 (b)). L'intensité d'émission des autres échantillons, recuits à plus haute température, s'écroule quand on augmente la température d'analyse, ce qui est certainement lié à la présence de défauts formés lors des recuits effectués aux températures supérieures à 650°C. Enfin, la forte diminution de la concentration en bismuth dans le puits, due à l'exodiffusion de cet élément pour les recuits aux deux plus fortes températures, explique le fort décalage vers le bleu observé pour les deux échantillons correspondants.



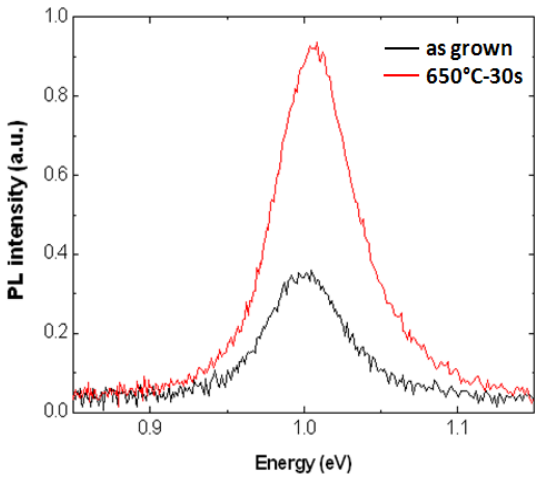


Figure 3.21 : Spectres de photoluminescence à 20K (gauche) et à 300K (droite) du puits de GaAsBi (7%, 7.3nm) non recuit (As grown) et après recuit à différentes températures.

L'évolution de l'émission du puits non recuit en fonction de la température présente la forme en « S inversé » déjà obtenu dans le cas des couches épaisses à des températures inférieures à 100K (figure 3.22 (a)) et à une faible puissance d'excitation (34W/cm^2). Ceci indique la présence d'états localisés près de la bande de valence dus à un désordre d'alliage ou à des agrégats de bismuth. Plus on augmente la puissance, plus la forme en « S inversé » s'atténue jusqu'à la forme de l'énergie d'émission attendue en fonction de la température (loi de Varshni). La saturation des états localisés est atteinte à 113W/cm^2. Le même comportement est obtenu dans le cas d'un puits recuit à la température optimale (650°C) (figure 3.22 (b)). Cela montre que le recuit ne guérit pas ces défauts contrairement à ce qui a été observé pour nos échantillons en couches épaisses. Nous pensons que cela s'explique par la plus grande concentration de bismuth utilisée pour ce puits (7%) que pour les couches épaisses (3.8% max). Mais ceci reste à confirmer.

Les mesures par photoluminescence résolues en temps (TRPL) à 300K montrent une légère amélioration de l'intensité PL après recuit à 650°C avec une extension de la durée de vie des porteurs (figure 3.23).

Ceci indique une légère réduction du taux de recombinaisons non radiatives, et une diminution des défauts à leur origine. Par contre, pour un recuit à 700°C, on constate que la durée des porteurs est plus faible que celle d'un échantillon non recuit. Ceci indique la présence de nouveaux centres de recombinaison non radiative dans ce puit recuit à une température supérieure à la température optimale (650°C). Ces défauts sont certainement d'un autre type que ceux guéris à 650°C, et du même type que ceux qui conduisent à une diminution de l'intensité de luminescence à 20K (figure 3.21). Leur origine est certainement liée à l'utilisation d'une température excessive pour le recuit.

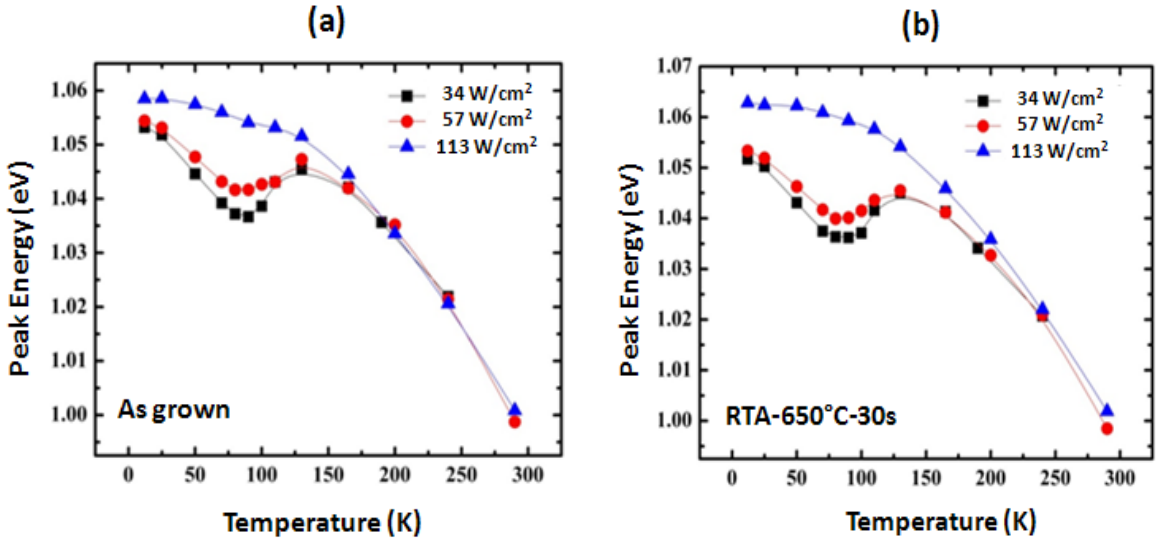


Figure 3.22 : Evolution de l'énergie d'émission PL en fonction de la température d'analyse d'un puits de GaAsBi (a) non recuit (As grown) et (b) recuit à 650°C pour différentes densités de puissance (étude LAAS – P. Boonpeng).

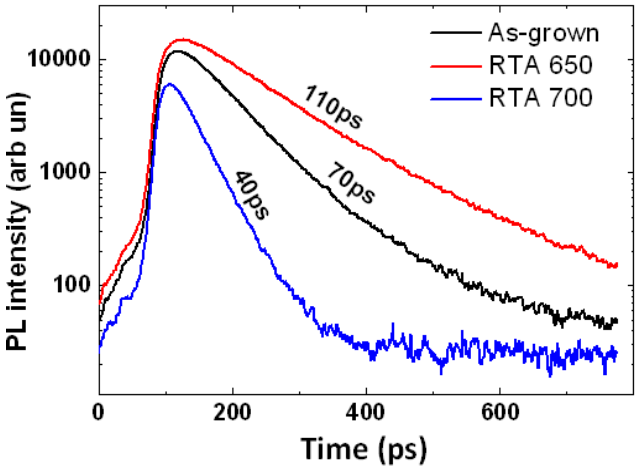


Figure 3.23 : Spectres de photoluminescence résolues en temps (TRPL) à 300K du puits GaAsBi (7%, 7.3nm) non recuit et après recuit à 650°C et 700°C (Pin = 20mW) (étude LPCNO-coll. LAAS)).

3.6 Conclusions

Dans ce chapitre, après avoir rappelé l'historique et l'état de l'art sur les alliages GaAsBi, dont l'intérêt se justifie par leurs propriétés électroniques singulières, nous avons présenté nos résultats sur la croissance par EJM de couches minces et de puits quantiques de GaAsBi. Leurs propriétés indiquent que nous sommes parvenus à contrôler leurs conditions de croissance, qui sont délicates par le fait qu'une faible température de croissance et un rapport des espèces atomiques V/III proche de l'unité doivent être impérativement utilisés. Leurs propriétés structurales, étudiées par HRXRD, et pour un puits par MET, sont bonnes. En accord avec la littérature, des couches minces de 250nm sont contraintes élastiquement au moins jusqu'à 3,8%, tandis qu'un puits, de 7% Bi et 7,5 nm d'épaisseur, est de bonne qualité structurale, sans défauts et avec des interfaces planes, alors qu'il émet à l'ambiante à 1,2-1,23µm, résultat à l'état de l'art. Les propriétés optiques et de spin de ces structures épitaxiées ont été et sont toujours étudiées au LPCNO. En plus des résultats sur les propriétés de luminescence rapportées dans ce chapitre, signalons que ce laboratoire a aussi récemment mesuré la variation du facteur de Landé avec la concentration et estimé la variation de la masse effective électronique [38]. La variation de l'énergie de photoluminescence est de l'ordre de 85meV/% Bi, variation de l'ordre de celles rapportées dans les publications. En appliquant un recuit rapide à une couche mince de GaAsBi contenant 2,3% de Bi, nous sommes parvenus à guérir significativement les défauts à l'origine de la présence d'états électroniques localisés qui perturbent l'évolution de l'émission en fonction de la température. Après le même type de recuit, effectué à différentes températures, dans le cas du puits à 7% Bi, nous n'avons pas pu complètement guérir ces défauts. Nous avons toutefois montré qu'un recuit à 650°C peut en améliorer la photoluminescence mais, qu'à des températures supérieures, le bismuth diffuse hors des puits, conduisant à un décalage de l'énergie de sa luminescence vers le bleu, du fait d'un moins bon confinement électronique des porteurs. Notons que la procédure que nous avons mise au point pour la croissance des puits quantiques, qui exploite l'effet surfactant du bismuth sur la croissance du GaAs, donne d'excellents résultats sur la qualité des structures. Toutefois, elle doit être améliorée pour assurer la réalisation de puits mieux contrôlés en épaisseur, et ce par un contrôle du diagramme RHEED plus fin. Le savoir-faire expérimental et les connaissances sur ces matériaux et leurs propriétés devraient maintenant permettre d'étudier les alliages associant conjointement Bi et N, dont la complémentarité des propriétés électroniques et la compensation de la contrainte qu'ils apportent laissent envisager de riches perspectives.

Références Bibliographiques

[1] « COST MP0805 - Home », *COST MP805, Novel gain materials and devices based on III-V-N compounds*. [En ligne]. Disponible sur: http://csee.essex.ac.uk/Research/COST_MP805/.

[2] M. Kondow, K. Uomi, A. Niwa, T. Kitatani, S. Watahiki, et Y. Yazawa, « GaInNAs: A Novel Material for Long-Wavelength-Range Laser Diodes with Excellent High-Temperature Performance », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 35, n° Part 1, No. 2B, p. 1273‑1275, 1996.

[3] K. Kim et A. Zunger, « Spatial correlations in GaInAsN alloys and their effects on band-gap enhancement and electron localization », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, n° 12, p. 2609‑2612, mars 2001.

[4] H. Riechert, L. Geelhaar, G. Ebbinghaus, A. Lima, et A. Ramakrishnan, « 1.3 µm VCSELs for fiber-optical communication systems », in *International Conference on Indium Phosphide and Related Materials*, 2003, p. 3‑7.

[5] G. Jaschke, R. Averbeck, L. Geelhaar, et H. Riechert, « Low threshold InGaAsN/GaAs lasers beyond 1500nm », *J. Cryst. Growth*, vol. 278, n° 1‑4, p. 224‑228, mai 2005.

[6] X. Yang, J. B. Heroux, M. J. Jurkovic, et W. I. Wang, « Photoluminescence of as-grown and thermally annealed InGaAsN/GaAs quantum wells grown by molecular beam epitaxy », *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 17, n° 3, p. 1144‑1146, mai 1999.

[7] M. Adamcyk, S. Tixier, B. J. Ruck, J. H. Schmid, T. Tiedje, V. Fink, M. Jeffries, D. Karaiskaj, K. L. Kavanagh, et M. Thewalt, « Faceting transition in epitaxial growth of dilute GaNAs films on GaAs », *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 19, n° 4, p. 1417‑1421, juill. 2001.

[8] B. Joukoff et A. M. Jean-Louis, « Growth of InSb1-xBix single crystals by Czochralski method », *J. Cryst. Growth*, vol. 12, n° 2, p. 169‑172, févr. 1972.

[9] K. Oe et H. Okamoto, « New Semiconductor Alloy GaAs1-xBix Grown by Metal Organic Vapor Phase Epitaxy », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 37, n° Part 2, No. 11A, p. L1283‑L1285, nov. 1998.

[10] A. J. Noreika, « Indium antimonide-bismuth compositions grown by molecular beam epitaxy », *J. Appl. Phys.*, vol. 53, n° 7, p. 4932, 1982.

[11] Z. M. Fang, K. Y. Ma, R. M. Cohen, et G. B. Stringfellow, « Photoluminescence of InAsBi and InAsSbBi grown by organometallic vapor phase epitaxy », *J. Appl. Phys.*, vol. 68, n° 3, p. 1187‑1191, août 1990.

[12] H. B. Yuen, S. R. Bank, M. A. Wistey, J. S. H. Jr, M.-J. Seong, S. Yoon, R. Kudrawiec, et J. Misiewicz, « Improved optical quality of GaNAsSb in the dilute Sb limit », *J. Appl. Phys.*, vol. 97, n° 11, p. 113510, mai 2005.

[13] S. Tixier, M. Adamcyk, E. C. Young, J. H. Schmid, et T. Tiedje, « Surfactant enhanced growth of GaNAs and InGaNAs using bismuth », *J. Cryst. Growth*, vol. 251, n° 1‑4, p. 449‑454, avr. 2003.

[14] L. H. Li, V. Sallet, G. Patriarche, L. Largeau, S. Bouchoule, L. Travers, et J. C. Harmand, « Investigations on GaInNAsSb quinary alloy for 1.5 µm laser emission on GaAs », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, n° 7, p. 1298‑1300, août 2003.

[15] J. C. Harmand, L. H. Li, G. Patriarche, et L. Travers, « GaInAs/GaAs quantum-well growth assisted by Sb surfactant: Toward 1.3 µm emission », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, n° 20, p. 3981‑3983, mai 2004.

[16] K. Oe et H. Asai, « Temperature-independent Lasing Wavelength with Semiconductors–Can we get it? », in *Symp. Rec. Elecronic Mat. Symp*, 1995, vol. 95, p. 191–194.

[17] E. C. Young, « GaNAs and GaAsBi: structural and electronic properties of two resonant state semiconductor alloys », phd, The university of British Columbia, 2006.

[18] S. Francoeur, M.-J. Seong, A. Mascarenhas, S. Tixier, M. Adamcyk, et T. Tiedje, « Band gap of GaAs1-xBix, 0<x<3.6% », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, n° 22, p. 3874‑3876, 2003.

[19] K. Oe, « Metalorganic vapor phase epitaxial growth of metastable GaAs1–xBix alloy », *J. Cryst. Growth*, vol. 237‑239, Part 2, p. 1481‑1485, avr. 2002.

[20] K. Oe, « Characteristics of Semiconductor Alloy $GaAs_{1-x}Bi_x$ », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 41, n° Part 1, No. 5A, p. 2801‑2806, 2002.

[21] M. Yoshimoto, S. Murata, A. Chayahara, Y. Horino, J. Saraie, et K. Oe, « Metastable GaAsBi Alloy Grown by Molecular Beam Epitaxy », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 42, n° Part 2, No. 10B, p. L1235‑L1237, 2003.

[22] H. Fitouri, I. Moussa, A. Rebey, A. Fouzri, et B. El Jani, « AP-MOVPE of thin GaAs1–xBix alloys », *J. Cryst. Growth*, vol. 295, n° 2, p. 114‑118, oct. 2006.

[23] G. Feng, K. Oe, et M. Yoshimoto, « Temperature dependence of Bi behavior in MBE growth of InGaAs/InP », *J. Cryst. Growth*, vol. 301‑302, p. 121‑124, avr. 2007.

[24] R. B. Lewis, M. Masnadi-Shirazi, et T. Tiedje, « Growth of high Bi concentration GaAs1–xBix by molecular beam epitaxy », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, n° 8, p. 082112, août 2012.

[25] J. W. Matthews et A. E. Blakeslee, « Defects in epitaxial multilayers: I. Misfit dislocations », *J. Cryst. Growth*, vol. 27, p. 118‑125, déc. 1974.

[26] J. W. Matthews, « Defects associated with the accommodation of misfit between crystals », *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 12, n° 1, p. 126‑133, 1975.

[27] S. Tixier, M. Adamcyk, T. Tiedje, S. Francoeur, A. Mascarenhas, P. Wei, et F. Schiettekatte, « Molecular beam epitaxy growth of GaAs1-xBix », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, n° 14, p. 2245‑2247, 2003.

[28] J. H. Robertson, « *Landolt–Börnstein. Numerical data and functional relationships in science and technology. Group III. Crystal and solid state physics* . Vol. 7. *Crystal structure data of inorganic compounds* . Part *c* 1 by W. Pies and A. Weiss », *Acta Crystallogr. Sect.*, vol. 35, n° 1, p. 254‑254, janv. 1979.

[29] M. Ferhat et A. Zaoui, « Structural and electronic properties of III-V bismuth compounds », *Phys. Rev. B*, vol. 73, n° 11, p. 115107, mars 2006.

[30] R. France, C.-S. Jiang, et A. J. Ptak, « In situ strain relaxation comparison between GaAsBi and GaInAs grown by molecular-beam epitaxy », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, n° 10, p. 101908, mars 2011.

[31] K. Oe et H. Asai, « Proposal on a Temperature-Insensitive Wavelength Semiconductor Laser », *IEICE Trans. Electron.*, vol. E79‑C, n° 12, p. 1751‑1759, déc. 1996.

[32] W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, et S. R. Kurtz, « Band Anticrossing in GaInNAs Alloys », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, n° 6, p. 1221‑1224, févr. 1999.

[33] Y. Zhang, A. Mascarenhas, et L.-W. Wang, « Similar and dissimilar aspects of III-V semiconductors containing Bi versus N », *Phys. Rev. B*, vol. 71, n° 15, p. 155201, avr. 2005.

[34] M. Usman, C. A. Broderick, A. Lindsay, et E. P. O'Reilly, « Tight-binding analysis of the electronic structure of dilute bismide alloys of GaP and GaAs », *Phys. rev. B*, vol. 84, p. 245202, nov. 2011.

[35] B. Fluegel, S. Francoeur, A. Mascarenhas, S. Tixier, E. Young, et T. Tiedje, « Giant Spin-Orbit Bowing in GaAs1-xBix », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, n° 6, août 2006.

[36] G. Pettinari, A. Polimeni, M. Capizzi, J. H. Blokland, P. C. M. Christianen, J. C. Maan, E. C. Young, et T. Tiedje, « Influence of bismuth incorporation on the valence and conduction band edges of GaAs1–xBix », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, n° 26, p. 262105, juill. 2008.

[37] B. Fluegel, R. N. Kini, A. J. Ptak, D. Beaton, K. Alberi, et A. Mascarenhas, « Shubnikov-de Haas measurement of electron effective mass in GaAs1-xBix », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, n° 16, p. 162108‑162108‑3, 2011.

[38] S. Mazzucato, T. T. Zhang, H. Carrère, D. Lagarde, P. Boonpeng, A. Arnoult, G. Lacoste, A. Balocchi, T. Amand, C. Fontaine, et X. Marie, « Electron spin dynamics and g-factor in GaAsBi », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, n° 25, p. 252107, juin 2013.

[39] G. E. Pikus et G. L. Bir, « Effect of deformation on the hole energy spectrum of germanium and silicon », *Sov Phys Solid State*, vol. 1, p. 1502–1517, 1960.

[40] Z. Batool, K. Hild, T. J. C. Hosea, X. Lu, T. Tiedje, et S. J. Sweeney, « The electronic band structure of GaBiAs/GaAs layers: Influence of strain and band anti-crossing », *J. Appl. Phys.*, vol. 111, n° 11, p. 113108, juin 2012.

[41] Y. P. Varshni, « Temperature dependence of the energy gap in semiconductors », *Physica*, vol. 34, n° 1, p. 149‑154, 1967.

[42] L. Malikova, F. H. Pollak, et R. a. J. Bhat, « Composition and temperature dependence of the direct band gap of GaAs1−xNx (0≤x≤0.0232) using contactless electroreflectance », *J. Electron. Mater.*, vol. 27, n° 5, p. 484‑487, mai 1998.

[43] J. Yoshida, T. Kita, O. Wada, et K. Oe, « Temperature dependence of $GaAs_{1-x}Bi_x$ band gap studied by photoreflectance spectroscopy », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 42, n° 2A, p. 371‑374.

[44] A. R. Mohmad, F. Bastiman, J. S. Ng, S. J. Sweeney, et J. P. R. David, « Photoluminescence investigation of high quality $GaAs_{1-x}Bi_x$ on GaAs », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, n° 12, p. 122107, mars 2011.

[45] A. R. Mohmad, F. Bastiman, C. J. Hunter, J. S. Ng, S. J. Sweeney, et J. P. R. David, « The effect of Bi composition to the optical quality of $GaAs_{1-x}Bi_x$ », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, n° 4, p. 042107‑042107‑3, 2011.

[46] V. Pačebutas, K. Bertulis, G. Aleksejenko, et A. Krotkus, « Molecular-beam-epitaxy grown GaBiAs for terahertz optoelectronic applications », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 20, n° 1, p. 363‑366, janv. 2009.

[47] M. V. Maksimov, D. S. Sizov, A. G. Makarov, I. N. Kayander, L. V. Asryan, A. E. Zhukov, V. M. Ustinov, N. A. Cherkashin, N. A. Bert, N. N. Ledentsov, et D. Bimberg, « Effect of nonradiative recombination centers on photoluminescence efficiency in quantum dot structures », *Semiconductors*, vol. 38, n° 10, p. 1207‑1211, oct. 2004.

[48] T. S. Shamirzaev, A. M. Gilinsky, A. K. Kalagin, A. I. Toropov, A. K. Gutakovskii, et K. S. Zhuravlev, « Strong sensitivity of photoluminescence of InAs/AlAs quantum dots to defects: evidence for lateral inter-dot transport », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 21, n° 4, p. 527, avr. 2006.

[49] H. Y. Liu, M. Hopkinson, P. Navaretti, M. Gutierrez, J. S. Ng, et J. P. R. David, « Improving optical properties of 1.55 µm GaInNAs/GaAs multiple quantum wells with Ga(In)NAs barrier and space layer », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, n° 24, p. 4951‑4953, déc. 2003.

[50] A. R. Mohmad, F. Bastiman, C. J. Hunter, R. Richards, S. J. Sweeney, J. S. Ng, et J. P. R. David, « Effects of rapid thermal annealing on $GaAs_{1-x}Bi_x$ alloys », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, n° 1, p. 012106‑012106‑3, 2012.

[51] D. Kandel et E. Kaxiras, « Surfactant Mediated Crystal Growth of Semiconductors », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 75, n° 14, p. 2742‑2745, oct. 1995.

[52] M. Copel, M. C. Reuter, E. Kaxiras, et R. M. Tromp, « Surfactants in epitaxial growth », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 63, n° 6, p. 632‑635, août 1989.

[53] M. Copel, M. C. Reuter, M. Horn von Hoegen, et R. M. Tromp, « Influence of surfactants in Ge and Si epitaxy on Si(001) », *Phys. Rev. B*, vol. 42, n° 18, p. 11682‑11689, déc. 1990.

[54] I. Berbezier, A. Ronda, A. Portavoce, et N. Motta, « Ge dots self-assembling: Surfactant mediated growth of Ge on SiGe (118) stress-induced kinetic instabilities », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, n° 23, p. 4833‑4835, 2003.

[55] N. Grandjean, J. Massies, C. Delamarre, L. P. Wang, A. Dubon, et J. Y. Laval, « Improvement of the growth of $In_xGa_{1-x}As$ on GaAs (001) using Te as surfactant », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 63, n° 1, p. 66‑68, juill. 1993.

[56] B. Gallas, I. Berbezier, J. Derrien, D. Gandolfo, J. Ruiz, et V. A. Zagrebnov, « Kinetic roughening of Si surfaces and surfactant effect in low temperature molecular beam epitaxy growth », *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 16, n° 3, p. 1564‑1567, mai 1998.

[57] B. N. Zvonkov, I. A. Karpovich, N. V. Baidus, D. O. Filatov, S. V. Morozov, et Y. Y. Gushina, « Surfactant effect of bismuth in the MOVPE growth of the InAs quantum dots on GaAs », *Nanotechnology*, vol. 11, n° 4, p. 221, déc. 2000.

[58] H. Ye, Y. Song, Y. Gu, et S. Wang, « Light emission from InGaAs:Bi/GaAs quantum wells at 1.3 µm », *AIP Adv.*, vol. 2, n° 4, p. 042158, nov. 2012.

[59] M. R. Pillai, S.-S. Kim, S. T. Ho, et S. A. Barnett, « Growth of $In_xGa_{1-x}As$/GaAs heterostructures using Bi as a surfactant », *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 18, n° 3, p. 1232‑1236, mai 2000.

[60] R. R. Wixom, L. W. Rieth, et G. B. Stringfellow, « Sb and Bi surfactant effects on homo-epitaxy of GaAs on (0 0 1) patterned substrates », *J. Cryst. Growth*, vol. 265, n° 3‑4, p. 367‑374, mai 2004.

[61] N. Hozhabri, S.-H. Lee, et K. Alavi, « Infrared measurements in annealed molecular beam epitaxy GaAs grown at low temperature », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 66, n° 19, p. 2546‑2548, mai 1995.

[62] M. Kaminska, Z. Liliental-Weber, E. R. Weber, T. George, J. B. Kortright, F. W. Smith, B.-Y. Tsaur, et A. R. Calawa, « Structural properties of As-rich GaAs grown by molecular beam epitaxy at low temperatures », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 54, n° 19, p. 1881‑1883, mai 1989.

[63] J. Gebauer, R. Krause-Rehberg, S. Eichler, M. Luysberg, H. Sohn, et E. R. Weber, « Ga vacancies in low-temperature-grown GaAs identified by slow positrons », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, n° 5, p. 638‑640, août 1997.

[64] M. R. Melloch, K. Mahalingam, N. Otsuka, J. M. Woodall, et A. C. Warren, « GaAs buffer layers grown at low substrate temperatures using As2 and the formation of arsenic precipitates », *J. Cryst. Growth*, vol. 111, n° 1‑4, p. 39‑42, mai 1991.

[65] S. M. Newstead, R. A. A. Kubiak, et E. H. C. Parker, « On the practical applications of MBE surface phase diagrams », *J. Cryst. Growth*, vol. 81, n° 1‑4, p. 49‑54, févr. 1987.

[66] S. Imhof, A. Thränhardt, A. Chernikov, M. Koch, N. S. Köster, K. Kolata, S. Chatterjee, S. W. Koch, X. Lu, S. R. Johnson, D. A. Beaton, T. Tiedje, et O. Rubel, « Clustering effects in Ga(AsBi) », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, n° 13, p. 131115, avr. 2010.

[67] S. Imhof, C. Wagner, A. Thränhardt, A. Chernikov, M. Koch, N. S. Köster, S. Chatterjee, S. W. Koch, O. Rubel, X. Lu, S. R. Johnson, D. A. Beaton, et T. Tiedje, « Luminescence dynamics in Ga(AsBi) », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, n° 16, p. 161104, avr. 2011.

[68] H. Carrère, «*Conception, élaboration et caractérisation de structures à puits quantiques GaInAsN/GaAs pour composants optoélectroniques émettant à 1,3 µm», phd,* Insitut National des Sciences Appliq*uées de Lyon,* 2002.

[69] P. R. C. Kent et A. Zunger, « Evolution of III-V Nitride Alloy Electronic Structure: The Localized to Delocalized Transition », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, n° 12, p. 2613‑2616, mars 2001.

[70] E.-M. Pavelescu, T. Jouhti, M. Dumitrescu, P. J. Klar, S. Karirinne, Y. Fedorenko, et M. Pessa, « Growth-temperature-dependent (self-)annealing-induced blueshift of photoluminescence from 1.3 µm GaInNAs/GaAs quantum wells », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, n° 8, p. 1497‑1499, août 2003.

[71] I. Moussa, H. Fitouri, Z. Chine, A. Rebey, et B. E. Jani, « Effect of thermal annealing on structural and optical properties of the $GaAs_{0.963}Bi_{0.037}$ alloy », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 23, n° 12, p. 125034, déc. 2008.

[72] J. F. Rodrigo, D. L. Sales, M. Shafi, M. Henini, L. Turyanska, S. Novikov, et S. I. Molina, « Effect of annealing on the structural and optical properties of (3 1 1)B GaAsBi layers », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, n° 18, p. 5688‑5690, juill. 2010.

[73] R. J. Potter et N. Balkan, « Optical properties of GaNAs and GaInAsN quantum wells », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 16, n° 31, p. S3387, août 2004.

[74] M. V. Karachevtseva, A. S. Ignat'ev, V. G. Mokerov, G. Z. Nemtsev, V. A. Strakhov, et N. G. Yaremenko, « Temperature dependence of the photoluminescence of $In_xGa_{1-x}As$/GaAs quantum-well structures », *Semiconductors*, vol. 28, p. 691‑694, juill. 1994.

[75] Y. Tominaga, Y. Kinoshita, K. Oe, et M. Yoshimoto, « Structural investigation of $GaAs_{1-x}Bi_x$/GaAs multiquantum wells », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, n° 13, p. 131915, oct. 2008.

[76] G. Yi, Z. Yong-Gang, S. Yu-Xin, Y. Hong, C. Yuan-Ying, L. Ai-Zhen, et W. Shu-Min, « Optical properties of InGaAsBi/GaAs strained quantum wells studied by temperature-dependent photoluminescence », *Chin. Phys. B*, vol. 22, n° 3, p. 037802, mars 2013.

[77] D. Fan, P. C. Grant, S.-Q. Yu, V. G. Dorogan, X. Hu, Z. Zeng, C. Li, M. E. Hawkridge, M. Benamara, Y. I. Mazur, G. J. Salamo, S. R. Johnson, et Z. M. Wang, « MBE grown GaAsBi/GaAs double quantum well separate confinement heterostructures », *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 31, n° 3, p. 03C105, févr. 2013.

[78] M. Masnadi-Shirazi, D. A. Beaton, R. B. Lewis, X. Lu, et T. Tiedje, « Surface reconstructions during growth of $GaAs_{1-x}Bi_x$ alloys by molecular beam epitaxy », *J. Cryst. Growth*, vol. 338, n° 1, p. 80‑84, janv. 2012.

[79] P. Ludewig, N. Knaub, Z. Bushell, L. Nattermann,, S. Chatterjee, W. Stolz, Stolz, et K. Volz, « MOVPE growth of Ga(AsBi)/(AlGa)As heterostructures and laser diodes », *COST MP0805 Final Meet.*, sept. 2013.

[80] B. Viallet, « Conception d'un amplificateur optique à 1,3 micron: spectroscopie de couches minces de LaF3 dopé Nd3+ et développement de procédés technologiques innovants », phd, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2004.

Conclusion Générale

“ Chaque solution amène de nouveaux problèmes "
Edward Aloysius M

Conclusion Générale

Ce travail de thèse portant sur l'étude des nouvelles hétérostructures quantiques pour la filière GaAs, avait deux objectifs principaux : D'une part, la reprise d'épitaxie par jet moléculaire de puits quantiques de GaInAs/GaAs et la croissance dirigée des boîtes quantiques d'InAs sur des surfaces nanostructurées de GaAs en vue de développer de nouvelles structures pour les diodes laser à couplage par le gain. D'autre part, l'étude des conditions de croissance des alliages GaAsBi (x_{Bi}<7%) sous forme de couches minces et de puits quantiques. L'intérêt pour ces alliages se justifie par leurs propriétés électroniques singulières. Obtenir de bonnes propriétés optiques pour ces alliages permet de mieux cerner leur potentialité comme zone de gain de diodes laser émettant dans l'infra-rouge.

Dans la première partie de ce travail, nous avons développé un procédé de structuration des surfaces GaAs par nanoimpression douce assistée par ultra-violets en complément de la lithographie par faisceau électronique que le LAAS utilise classiquement. Nous avons étudié la capacité de films thermoplastiques souples à satisfaire aux exigences de deux variantes de la nanoimpression. D'une part à la nanoimpression thermique, plus précisément au « hot embossing », pour la fabrication du moule et, d'autre part, à la nanoimpression assistée par UV pour la réplication des motifs dans la résine déposée sur le substrat GaAs. Ces films thermoplastiques transparents présentent des avantages leur permettant d'être utilisés en tant que matériaux de moulage prometteurs (faible coût, simplicité et rapidité d'utilisation). Nous avons démontré par analyse par microscopie à force atomique et microscopie électronique à balayage que les moules transparents fabriqués à partir de ces films ont une bonne fidélité de reproduction et une haute performance lithographique en termes de résolution, de taux de production et d'alignement. Notons que ces moules sont fabriqués en une seule étape et qu'aucun traitement de surface particulier au cours du procédé ne s'est avéré nécessaire. Ils sont aussi réutilisables plusieurs fois sans être dégradés. Nous avons réussi à transférer des motifs dans GaAs d'environ 120 et 147 nm de largeurs de pas de 200 à 300nm.

Bien que ce procédé soit très attractif, il est toujours en évolution et les résines commerciales que nous avons utilisées également. En vue de se libérer des problèmes associés, disposer de résines

« maison » permet de stabiliser plus facilement un procédé. Une telle résine est en cours de développement au LAAS.

Notons également que l'étape de la gravure ICP des matériaux déposés pour transférer les motifs dans GaAs et SiO_2/GaAs est une autre problématique à surmonter, étant donné que les résines utilisées en nanoimpression sont peu sélectives aux procédés de gravure sèche. Son utilisation permettrait de parvenir à des rapports de forme pour les motifs que nous visons plus grands que ceux accessibles à la gravure chimique et cette étude devra être conduite dans le futur.

Nous nous sommes ensuite focalisés sur la reprise d'épitaxie sur surfaces de GaAs nanostructurées. Dans ce but, nous avons tout d'abord étudié la préparation des surfaces qui est une étape primordiale pour réussir la reprise d'épitaxie. Nos échantillons ont été oxydés « ex-situ » par plasma O_2:SF_6, et ensuite désoxydés « in-situ » par deux techniques : la première consiste en une désoxydation sous flux d'hydrogène qui a été développée par Olivier Desplats et que nous avons à nouveau optimisée dans la mesure où les conditions d'opération du bâti et de la cellule plasma avaient été modifiées. La seconde technique est la désoxydation sous flux de gallium que nous avons mise au point. Nous avons validé la qualité de préparation par des analyses de spectroscopie d'électrons Auger, par RHEED, et par AFM. Nous avons obtenu pour les deux techniques des surfaces atomiquement propres et lisses, la rugosité étant très faible, d'environ 0.35nm. Par ailleurs, nous avons mené une analyse par SIMS afin d'étudier la décontamination de l'interface de reprise. Nous avons obtenu des profils des éléments contaminants se situant dans la même gamme que ceux mesurés à l'interface couche tampon/substrat. Ce qui indique que les traitements utilisés sont appropriés pour la reprise d'épitaxie. Une première étude sur la reprise de puits quantiques de GaInAs sur une surface nanostructurée a été effectuée. Elle a conduit en l'obtention de motifs qui traduisent une croissance différente suivant l'orientation des motifs, en accord avec les observations déjà effectuées sur des motifs micrométriques. Nous avons exploité ces puits pour favoriser l'alignement des boîtes, dans des motifs à nano-tranchées orientées selon [1-10]. Les boîtes quantiques ne s'ordonnaient pas suffisamment dans les motifs superficiels que nous avons formés, et nous avons tiré bénéfice des puits contraints pour parvenir à les aligner dans les tranchées tout d'abord, et ensuite à amplifier l'effet de la contrainte pour obtenir leur alignement en lignes après aplanissement de la surface. Alors que les puits et les boîtes présentent une émission de photoluminescence à température ambiante, il reste maintenant à étudier exhaustivement leurs propriétés de luminescence pour valider notre approche et envisager leurs applications.

Dans un second volet, nous nous sommes intéressés aux alliages GaAsBi visant plusieurs domaines stratégiques d'application. Nous avons contribué à l'effort de la communauté internationale sur la

démonstration de la faisabilité d'hétérostructures prometteuses et la compréhension de leurs propriétés. Nous avons élaboré des couches épaisses (CM) et des puits quantiques (QW) de GaAsBi/GaAs de bonne qualité structurale et optique, qui sont exploités dans le cadre d'une collaboration avec le LPCNO qui s'intéresse en particulier aux propriétés optiques et de spin de ces alliages, et les étudie par spectroscopie de photoluminescence résolue en temps. Nous avons fait varier leur contenu en bismuth (<3.8% CM et 7% QW). Leur analyse par HRDRX indique que les couches présentent de bonnes propriétés cristallines. Leurs propriétés de luminescence sont cohérentes avec leur contenu en bismuth, avec une variation de leur énergie de bande interdite de l'ordre de 85meV/%Bi, qui indique que le bismuth provoque un fort décalage de l'émission vers l'infra-rouge. Ces résultats sont en accord avec la littérature, de même que l'évolution de leur énergie d'émission avec la température d'analyse, qui présente le comportement en « S inversé » des semiconducteurs désordonnés, qui est ici attribué à la présence d'états localisés dus à des agrégats de bismuth ou à un désordre d'alliage, déjà rencontré dans les nitrures dilués. Nous avons obtenu une émission par photoluminescence pour un puits $GaAs_{0.93}Bi_{0.07}$ à 1.22µm, qui constitue l'état de l'art. L'application de recuits thermiques rapides améliore la qualité du matériau. Elle parvient même, dans le cas d'une couche contenant 2.3% de Bi, à réduire de façon significative la densité des défauts, et partant, la contribution des états localisés au mécanisme de recombinaison des porteurs, d'une manière plus forte que dans la littérature. Nous avons également obtenu une légère amélioration de l'intensité de l'émission et de la durée de vie des porteurs impliquant une réduction du taux de recombinaison non-radiative. Dans le cas des puits, nous avons démontré que seule la température de 650°C permet d'améliorer ces propriétés. Au-delà de cette température, un fort décalage vers le bleu de l'émission de photoluminescence a été observé, qui traduit la diffusion du bismuth hors du puits, que nous avons mise en évidence par SIMS et HRXRD. Notons que la réussite de l'élaboration de ce puits est due à l'utilisation d'une méthode de croissance efficace que nous avons développée, qu'il convient maintenant d'améliorer par un contrôle du diagramme RHEED en croissance.

Les hétérostructures originales qui ont été développées au cours de cette thèse doivent maintenant être mises à profit pour les applications. La capacité d'ordonner les boîtes quantiques dans des réseaux denses et de disposer d'alliages GaAsBi qui peuvent être associés aux nitrures dilués, complémentaires par leurs propriétés électroniques et pouvant compenser leurs contraintes, peuvent ouvrir de nouvelles voies pour les composants de demain.

Annexes

Annexe 1 : Liste des acronymes

- **AFM** Atomic Force Microscopy
- **STM** Scanning Tunneling Microscope
- **FIB** Focused Ion Beam
- **EBL** Electron Beam Lithography
- **EUV** Extreme UltraViolet
- **NIL** Nanoimprint Lithography
- **UV-NIL** UltraViolet Nanoimprint Lithography
- **NL** NanoLine
- **SOI** Silicon On Insulator
- **RIE** Reactive Ion Etching
- **ITRS** International Technology Roadmap for Semiconductors
- **T-NIL** Thermal Nanoimprint Lithography
- **PC** PolyCarbonates
- **ETFE** Ethylene TetraFluoroEthylene
- **PFPE** PerFluorinated PolyEther
- **PDMS** PolyDiMethylSiloxane
- **COP** Cyclic Olefin Polymers
- **OTS** OctadécylTrichloroSilane
- **M_w** Molecular weight
- **SPP** Solid Parallel-plate Press
- **ACP** Air Cushion Press
- **PMMA** PolyMéthylMéthAcrylate
- **MIBK** Methyl Isobutyl Ketone
- **IPA** IsoPropAnol
- **ICP** Inductively Coupled Plasma
- **MEB** Microscopie Electronique à Balayage
- **COP** Cyclic Olefin Polymer
- **COC** Copolymère d'Oléfine Cyclique
- **PET** PolyEthylene Terephthalate
- **PS** Polystyrene
- **CDD** Charge-Coupled Device
- **ICPECVD** Inductively Coupled Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition
- **UVOC's** Ultrat Violet-Ozone Cleaning of Surface
- **XPS** X-ray Photoelectron Spectroscopy
- **RHEED** Reflection High-Energy Electron Diffraction
- **MC** MonoCouche
- **RMS** Root Mean Square
- **SIMS** Secondary Ion Mass Spectrometry
- **MOVPE** Metalorganic vapour phase epitaxy
- **EJM** Epitaxie par Jet moléculaire
- **BEP** Beam Equivalent Pressure
- **MBE** Molecular Beam Epitaxy
- **MEB-EDX** Microscopie Electronique à Balayage- Energy-dispersive X-ray
- **HRXRD** High Resolution X-ray Diffraction
- **RTA** Rapid Thermal Annealing
- **FWHM** Full Width at Half Maximum
- **PL** Photoluminescence
- **TRPL** Time-Resolved PhotoLuminescence
- **AG** As Grown
- **TEM** Transmission Electron Microscopy
- **HRTEM** High Resolution Transmission Electron Microscopy

Annexe 2 : Epitaxie par jet moléculaire (MBE)

a) Principe

L'épitaxie par jets moléculaires (ou MBE pour Molecular Beam Epitaxy) est une technique permettant la croissance de couches minces cristallines sur substrats monocristallins. Elle a été développée par A. Cho et J. Arthur dans les années 1970 au laboratoire Bell. La croissance cristalline est réalisée sous ultravide (10^{-9} à 10^{-11} torr) en faisant interagir à la surface du substrat porté à une température T_s des flux atomiques ou moléculaires obtenus à partir de sources solides ou gazeuses. On distingue la MBE à sources solides SSMBE où toutes cellules sont des cellules d'effusion, la MBE à sources gazeuses -(GSMBE), ou seulement les sources d'éléments V sont des sources gazeuses (craqueur AsH3, PH3, …) et l'épitaxie par jets chimiques (EJC) où toutes les cellules sont gazeuses (craqueurs AsH3, PH3, … et sources III organo-métalliques).

La croissance en SSMBE que nous avons utilisée, dans le cas des matériaux semi-conducteurs III-V, est basée sur la méthode des « trois températures » proposée par Gunther en 1958. En effet, les flux moléculaires d'éléments III (Ga,In,Al…) et V (As,Bi,N…) sont contrôlés par les températures des cellules d'évaporation. On choisit des températures de cellules d'éléments III supérieures à celle du substrat ($T_{III}>T_s>T_v$). D'où la condensation des éléments III en surface. Leur coefficient de collage est alors proche de 1. Les éléments V sont maintenus en excès pour assurer la stœchiométrie du matériau III-V épitaxié ; leur pression de vapeur saturante étant très supérieure à celle des éléments III, ils ne se condensent en effet pas en conditions d'épitaxie standards. L'excès d'éléments V est ré-évaporé et c'est donc le flux d'éléments III qui contrôle la vitesse de croissance. Notons que la qualité des couches sera alors intrinsèquement liée aux conditions de croissance : la température de substrat, la vitesse de dépôt et le rapport entre les espèces V et III. Ces paramètres doivent être optimisés pour chaque type de surface et matériau III-V épitaxié.

L'EJM présente divers avantages par rapport aux autres techniques d'épitaxie, comme la MOVPE (Metal Organic Vapor Phase Epitaxy), ou la LPE (Liquid Phase Epitaxy) :

- Un ultravide qui autorise d'une part un libre parcours moyen des éléments III et V supérieur à la distance source-substrat (d'où le terme « jet moléculaire ») et d'autre part l'observation in situ de la croissance par diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante RHEED (cf. paragraphe suivant).
- Une faible vitesse de croissance, de l'ordre ou inférieure à 1 monocouche (MC) par seconde (soit 0,283 nm pour le GaAs), permettant un contrôle précis de la croissance à l'échelle atomique.

- Une interruption rapide des flux permettant la réalisation d'interfaces abruptes, et donc l'obtention de nanostructures à faibles dimensionnalités (puits, fils et boîtes quantiques).
- Un dopage qui s'effectue pendant la croissance de manière à imposer les sites d'incorporation de l'élément dopant.

b) Mécanismes et modes de croissance

Les mécanismes de croissance sont décrits comme suit : Pour les flux atomiques (III), il y a adsorption chimique et/ ou physique des atomes sur le substrat. Quant aux flux moléculaires (V), il y a physisorption des molécules sans échange d'électrons, par une force de type Van der Waals. Dans cet état précurseur les molécules migrent en surface, jusqu'à leur chimisorption dissociative en atomes si sont disponibles des atomes de Ga adsorbés ou incorporés en surface. Une migration des espèces atomiques de Ga et des dimères Ga-As formés intervient alors jusqu'à leur incorporation définitive (figure B.1 (gauche)). Comme déjà mentionné, le flux d'éléments V doit être supérieur au flux d'éléments III qui contrôle la croissance (figure B.1 (droite)). Quand on diminue la température d'épitaxie, le temps de dissociation des molécules d'As augmente ainsi que leur temps de résidence sur la surface. De ce fait, si la température est trop abaissée, la densité de défauts ponctuels augmentera drastiquement. Un excès d'arsenic sera même incorporé pour des températures d'épitaxie inférieures à 250°C. Un matériau de mauvaise qualité cristalline, voire amorphe, sera formé à plus basse température. L'expression de la longueur de diffusion fait intervenir le temps de résidence des adatomes à la surface τ_s, et leurs coefficients de diffusion D_s dont les expressions sont les suivantes:

$$\tau_s = \frac{1}{\nu 0} . e^{\left(\frac{Ea}{kT}\right)} \qquad \text{B.1}$$

$$D_s = \frac{1}{D0} . e^{\left(\frac{-Ed}{kT}\right)} \qquad \text{B.2}$$

La relation de la longueur de diffusion est donc la suivante:

$$\lambda_s = \sqrt{2 . \tau s . Ds} = a . e^{\left(\frac{Ea-Ed}{2.kT}\right)} \qquad \text{B.3}$$

La présence de marches et de crans de hauteur atomique favorise l'incorporation (figure B.1 (droite)).

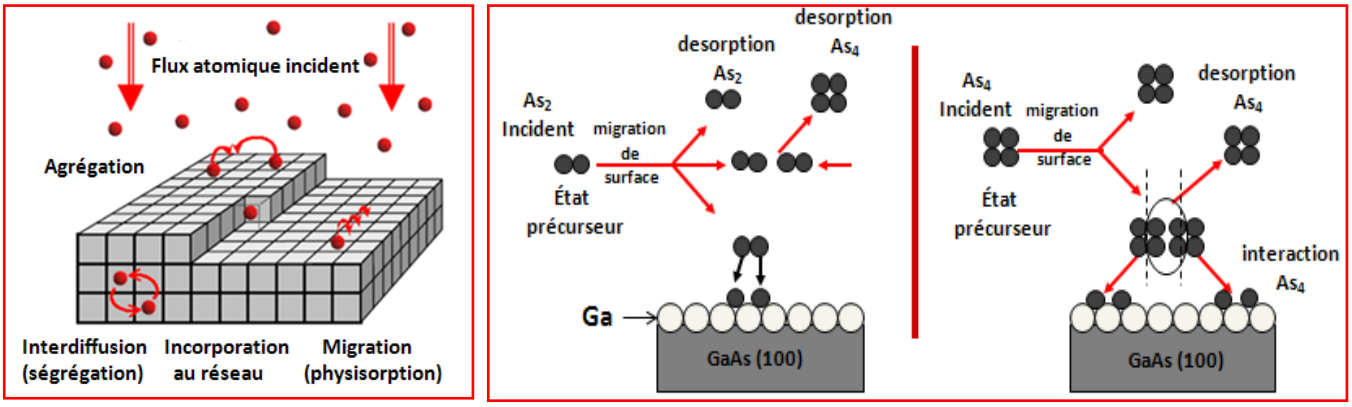


Figure B.1: Différentes étapes conduisant à l'incorporation des espèces incidentes (gauche) et décomposition des molécules d'éléments V (dimères As_2 et tétramères As_4) (droite).

Quand on augmente la température du substrat, le taux de désorption des espèces augmente fortement et il devient nécessaire d'en tenir compte. Pour une température supérieure à une valeur critique, la température congruente (640°C pour le GaAs), la désorption des espèces V deviendra même plus forte que celle des espèces III, et devra être compensée pour ne pas former des gouttes d'éléments III en surface. La croissance d'un matériau stoechiométrique sera préservée si la quantité d'espèces V en surface reste supérieure à celle des espèces III. La vitesse de croissance diminuera tout de même, comme la désorption des espèces III augmentera elle-aussi avec la température et deviendra non négligeable. La croissance à haute température doit donc être finement calibrée.

Remarquons que dans notre étude, nous n'avons utilisé que les températures d'épitaxie pour lesquelles la désorption de l'élément III est négligeable : 580°C pour le GaAs, 500-520°C pour le GaInAs et InAs, ou des températures plus faibles dans le cas de la réalisation d'alliages GaAsBi. C'est l'incorporation du Bi dans le GaAs qui détermine l'utilisation de ces conditions particulières comme nous le discuterons dans le corps du manuscrit.

Sur la surface, l'épitaxie des matériaux III-V peut se produire avec différents modes. La classification des trois modes de croissance cristalline rencontrés en épitaxie a été introduite par Ernst Bauer en 1958. Ces modes dépendent principalement de la valeur relative des énergies d'interaction adatome-adatome (énergie de cohésion) et des énergies d'interaction adatome-substrat (énergie d'adhésion). La figure suivante schématise ces trois modes de croissance.

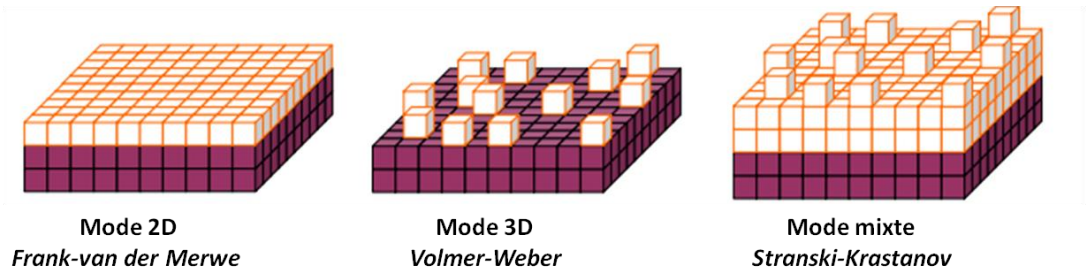


Figure B.2: Schématisation des divers modes de croissance.

- Le mode Frank-van der Merwe (ou croissance couche par couche 2D), est favorisé lorsque l'énergie de liaison entre les atomes déposés est inférieure ou égale à celle entre la couche mince et le substrat. Ce mode réplique de façon bidimensionnelle le réseau atomique du substrat. Les monocouches se forment par coalescence d'îlots 2D ou par avancée de marches (« step-flow »), avec la possibilité d'obtenir un régime intermédiaire où des marches se regroupent en paquets («step-bunching» en anglais), ou où une déformation parallèle au bord de la marche se produit conduisant à une ondulation au bord des marches (« step-meandering » en anglais).
- Le mode Volmer-Weber ou (croissance tridimensionnelle 3D) où l'énergie est à l'inverse minimisée par groupement des adatomes en îlots 3D croissant en hauteur pour réduire la surface couverte. Les atomes sont donc plus liés entre eux qu'au substrat.
- Le mode Stranski-Krastanov (ou croissance mixte) est intermédiaire, avec des îlots 3D sur une « couche de mouillage 2D ». Un désaccord de paramètre de maille entre le matériau épitaxié et le substrat induit une contrainte dans la couche déposée épitaxiée. La croissance est d'abord bidimensionnelle et s'effectue monocouche par monocouche, entraînant une augmentation de l'énergie de contrainte interne. Puis, si les matériaux sont fortement désaccordés, au-dessus d'une épaisseur critique déposée (1 à qq MC), une relaxation élastique entraînera la formation d'îlots 3D au dépend du matériau déjà déposé. La relaxation plastique de la contrainte par formation de défauts étendus (dislocations) se produira par la suite.

En épitaxie de semiconducteurs III-V/III-V, on ne rencontrera que deux de ces modes : i) le mode de croissance Frank-Van der Merwe pour l'homoépitaxie et l'épitaxie de matériaux faiblement désaccordés au substrat et ii) le mode Stranski-Krastanov quand le désaccord de maille sera suffisamment fort.

c) Equipement d'épitaxie par jet moléculaire utilisé

Le bâti d'épitaxie par jet moléculaire utilisé dans cette thèse est présenté dans la figure B.3 et B.4. Il s'agit de deux chambres de croissance : une réservée à l'épitaxie de composants-test semi-conducteurs III-V (bâti RIBER 32P) et une autre utilisée pour les études amont sur les matériaux ou les procédés (bâti RIBER 2300) et équipée par une cellule plasma RF d'hydrogène. Les deux chambres sont dotées d'un appareillage de diffraction d'électrons de haute énergie en réflexion (RHEED) et connectées entre elles par un système de transfert sous ultra-vide, comprenant également une chambre d'introduction équipée d'un four permettant le dégazage des substrats après leur introduction et une chambre de transfert. Dans cette dernière une analyse chimique des surfaces peut être menée grâce à un spectromètre d'électrons Auger. Ce système est complété, à une de ses extrémités, par un sas dans

lequel les échantillons sont introduits dans le système. Seul ce sas est remonté à la pression atmosphérique à chaque chargement d'échantillons (deux introduits simultanément) et ensuite remis sous vide (10^{-5}T) à l'aide d'une pompe sèche à membrane.

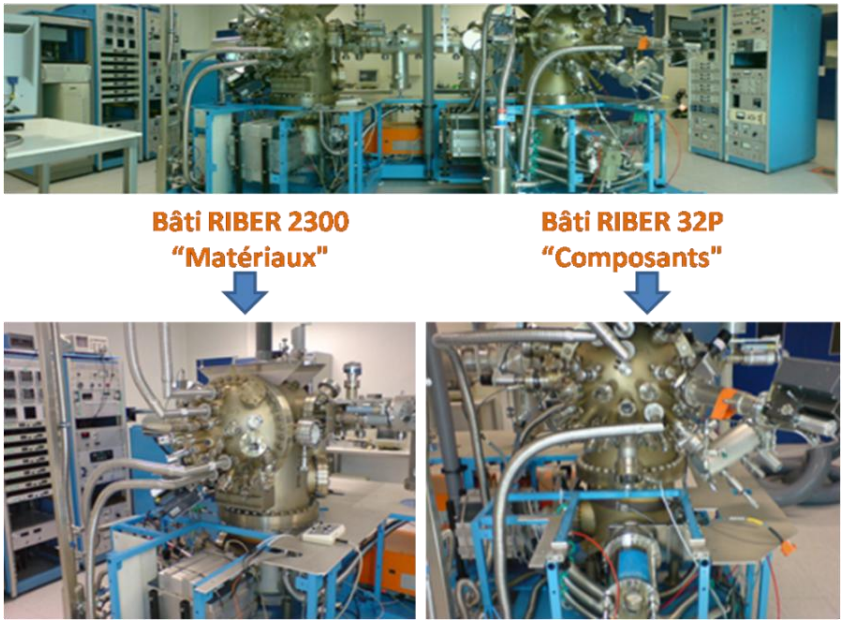


Figure B.3: Bâtis d'épitaxie par jet moléculaire 32P RIBER du LAAS.

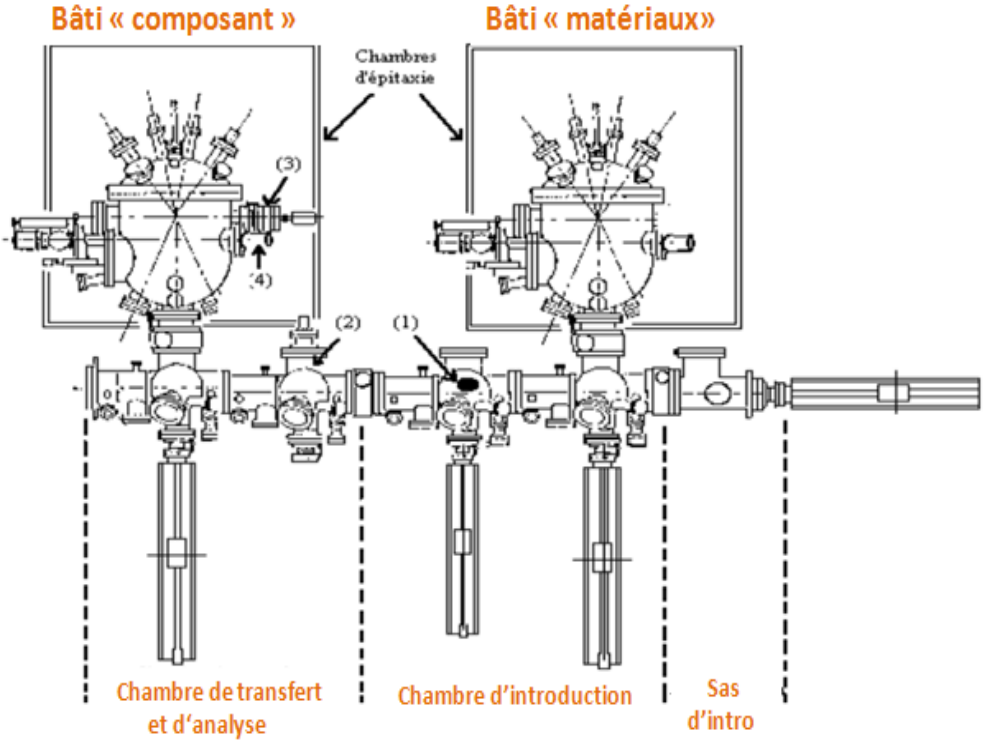


Figure B.4: Schéma des bâtis d'épitaxie par jet moléculaire 32P RIBER du LAAS utilisés pour cette thèse.

d) Contrôle in-situ: la diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED)

Le principe du RHEED repose sur l'utilisation d'un faisceau colinéaire d'électrons accélérés par une haute tension de 10 10KeV (dans notre cas). Ces électrons heurtent la surface sous une incidence rasante pour diffracter sur les deux premières monocouches de la surface en cours de croissance avant d'être recueillis sur un écran fluorescent perpendiculaire au plan de l'échantillon. La diffraction ne rend compte essentiellement que de la structure de la surface qui se comporte comme un réseau bidimensionnel (2D). Le réseau réciproque est de ce fait constitué de droites passant par les nœuds du réseau réciproque 2D dont les intersections avec la sphère d'Ewald, d'un rayon de $2\pi/\lambda$, forment des taches allongées[1] . Le diagramme de diffraction obtenu correspond ainsi à une vue de « profil » du réseau réciproque. Par exemple, lorsque le faisceau est dans la direction [110], le diagramme révèle la structure de la surface (001) dans la direction [-110] et réciproquement. Un exemple de diagramme présenté dans la figure B.5 correspond à une reconstruction 2x4 riche en As d'une surface de GaAs.

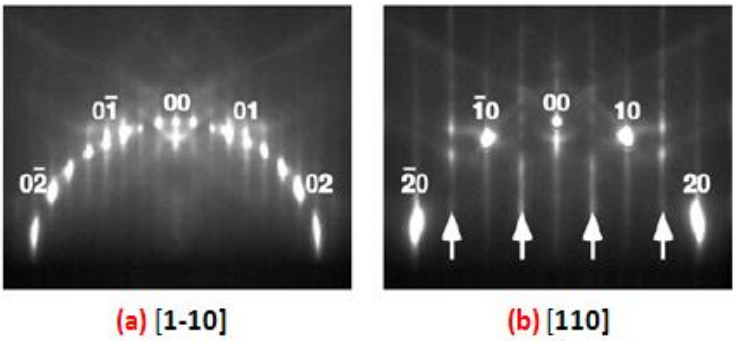


Figure B.5 : Diagramme RHEED de la surface d'une couche GaAs (100) reconstruite 2x4 sous un flux d'As_4 à 540°C : azimut suivant la direction [1-10] (a), et la direction [110] (b).

Les diagrammes de diffraction nous permettent non seulement de contrôler en temps réel la croissance des couches minces et de déterminer la vitesse de dépôt mais aussi d'accéder à de nombreuses informations qualitatives et quantitatives de la surface. Dans notre cas, ces diagrammes nous servent pour calibrer les vitesses de croissance, vérifier les conditions expérimentales telles que les reconstructions de surface et les rapports des flux, caractériser la désoxydation de nos échantillons et suivre la transition 2D-3D lors de la formation des boîtes quantiques.

[1] P. P. Ewald, « Introduction to the dynamical theory of X-ray diffraction », Acta Crystallogr. A, vol. 25, no 1, p. 103-108, janv. 1969.

Résumé

Une des forces des semi-conducteurs composés et de leurs alliages est de permettre une ingénierie très flexible des structures de bande et de couvrir une large bande spectrale intéressant de nombreuses applications optoélectroniques. De plus, il est possible de les réaliser sous forme de puits et boîtes quantiques, qui constituent des émetteurs efficaces pour les diodes laser. Mes travaux de thèse s'inscrivent dans le contexte du développement de nouvelles hétérostructures quantiques pour la filière GaAs en vue d'étendre sa gamme d'application. En premier lieu, la reprise d'épitaxie par jet moléculaire des puits quantiques de GaInAs et la croissance dirigée des boites quantiques d'InAs sur des surfaces nanostructurées de GaAs ont été visées. La structuration de surface a été réalisée par un procédé de nanoimpression que nous avons mis au point et par lithographie électronique. La désoxydation in situ par plasma hydrogène et sous flux de gallium a été étudiée et des surfaces lisses et propres ont été obtenues. L'influence de l'orientation et de la dimension des motifs sur les nanostructures a été précisée. La luminescence des nanostructures à température ambiante a été démontrée. En second lieu, la croissance des puits quantiques de GaAsBi a été développée après une optimisation des conditions de croissance de couches épaisses de GaAsBi. Une émission à température ambiante d'une longueur d'onde de 1.22 µm a été mesurée pour un puits contenant 7% de bismuth. Il présente des interfaces planes, une épaisseur uniforme et est déformé élastiquement. Par ailleurs, la présence d'états localisés a été mise en évidence par spectroscopie de photoluminescence. Nous avons montré que les recuits ne parviennent pas à guérir ces défauts.

Mots clés : Filière GaAs, Semi-conducteurs III-V, Epitaxie par jet moléculaire (EJM), Structuration de surface, Nanoimpression, Boites /puits quantiques, Alliages GaAs.

Abstract

Compound semiconductors provide a high flexibility in band structure engineering and cover a wide spectral band, meeting requirements for a large amount of optoelectronic applications. Moreover, they can be structured as quantum wells or quantum dots to form efficient emitters for laser diodes. My thesis deals with the development of novel quantum heterostructures for GaAs technology with the aim to further extend this material system range of applications. I have investigated two kinds of nanostructures: growth on nanostructured surfaces and GaAsBi alloys. The first part of the work is dedicated to the molecular beam epitaxy of InGaAs quantum wells and InAs quantum dots on nanopatterned GaAs surfaces. Surface patterning was carried out using a nanoimprint lithography process that we have developed and by electron beam lithography. Critical to the success of the subsequent growth step was the development and optimisation of hydrogen plasma and Ga-triggered oxide desorption from patterned GaAs to obtain smooth and clean surfaces. Our results show that growth of quantum dots can be directed, with dependence in orientation and pattern size. Furthermore, photoluminescence from these nanostructures is observed at room temperature. In the second part of the thesis, the growth of GaAsBi quantum wells was studied after optimization of the growth conditions for thick GaAsBi layers. Room temperature emission up to a wavelength of 1.22 µm is demonstrated for a strained GaAsBi quantum well (7% Bi). This latter structure exhibits flat interfaces. Moreover, the presence of defect-related localized states was highlighted by photoluminescence spectroscopy. It is further shown that these defects cannot be entirely suppressed by a rapid thermal annealing treatment.

Keywords: III-V Semiconductors, Molecular beam epitaxy (MBE), Nanopatterning surfaces, Nanoimprint lithography, Quantum wells/dots, GaAsBi alloys.