



HAL
open science

Intégration des matériaux III-V antimoniures sur substrat de silicium

Karine Madiomanana

► **To cite this version:**

Karine Madiomanana. Intégration des matériaux III-V antimoniures sur substrat de silicium. Autre. Université Montpellier, 2015. Français. NNT : 2015MONTTS138 . tel-01986525

HAL Id: tel-01986525

<https://theses.hal.science/tel-01986525>

Submitted on 18 Jan 2019

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par l'**UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER**

Préparée au sein de l'école doctorale Information,
Structures et Systèmes
Et de l'unité de recherche Institut d'Électronique et des
Systèmes

Spécialité : **Électronique**

Présentée par **Karine N. MADIOMANANA**

**INTÉGRATION DES MATÉRIAUX III-V
ANTIMONIURES SUR SUBSTRAT DE
SILICIUM**

Soutenue le 14 décembre 2015 devant le jury composé de

Mr Guilhem ALMUNEAU, CR, CNRS-LAAS (Toulouse)
Mr Charles CORNET, MC, INSA-Rennes (Rennes)
Mr Gilles PATRIARCHE, DR, CNRS-LPN (Marcoussis)
Mr Thierry TALIERCIO, Pr., Université de Montpellier
Mr Eric TOURNIÉ, Pr., Université de Montpellier
Mr Jean-Baptiste RODRIGUEZ, CR, CNRS-IES (Montpellier)

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Président
Directeur de thèse
Co-encadrant



THÈSE

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

École doctorale : Information, Structures, Systèmes

Discipline : Électronique, Composants et Systèmes

Présentée et soutenue publiquement le 14 décembre 2015

Karine N. MADIOMANANA

Intégration des matériaux III-V antimoniures sur substrat de silicium

Jury

| | | |
|-------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| Guilhem ALMUNEAU | CR, CNRS-LAAS (Toulouse) | <i>Rapporteur</i> |
| Charles CORNET | MC, INSA-Rennes (Rennes) | <i>Rapporteur</i> |
| Gilles PATRIARCHE | DR, CNRS-LPN (Marcoussis) | <i>Examineur</i> |
| Thierry TALIERCIO | Pr., Université de Montpellier | <i>Examineur (Président)</i> |
| Eric TOURNIE | Pr., Université de Montpellier | <i>Directeur de thèse</i> |
| Jean-Baptiste RODRIGUEZ | CR, CNRS-IES (Montpellier) | <i>Co-encadrant</i> |

Pour Toi,

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier mon tout et meilleur conseiller qui m'a amené à faire cette thèse et qui a veillé à son parfait déroulement dans les moindres détails malgré les phases d'incertitudes. C'est vraiment grâce à Lui que j'ai persévéré envers et contre tout. Merci du fond du cœur et ces mots sont bien faibles !

Ensuite, un grand merci aux membres du jury Guilhem Almuneau, Charles Cornet, Gilles Patriarche et Thierry Taliercio qui ont accepté d'examiner ce travail et m'ont fait part de leurs remarques pertinentes.

De même, ma gratitude va à mon directeur de thèse Eric Tournié et mon encadrant JB Rodriguez. Merci infiniment à vous deux de m'avoir encadrée, conseillée, guidée, aidée jusqu'au bout dans toute la progression de cette thèse, afin d'obtenir le titre de docteur malgré les phases d'incertitudes. Merci pour nos discussions et votre présence : j'ai énormément appris avec vous. En fait, votre soutien m'a été précieux et je vous en suis vraiment reconnaissante ! Merci Eric d'avoir pris sur ton temps de vacances pour m'aider à avancer dans la rédaction et à finir dans les temps. Je n'oublie pas ce geste qui traduit bien ta volonté à ne pas lâcher, à accompagner et soutenir jusqu'au bout. Merci !

Par ailleurs, merci Anne pour ton soutien dans les moments difficiles et pour tes paroles encourageantes. C'est indispensable lorsqu'on fait une thèse !

Merci à Laurent et Yves pour leur aide constante bien qu'ils n'aient pas été mes encadrants. Cela m'a été très utile pour avancer. J'ai beaucoup apprécié !

Thierry, merci pour ta disponibilité lorsque je devais faire des manips de photoluminescence. Nos échanges ont été précieux.

Merci également à Guilhem Boissier et Jean-Marc Aniel qui ont assuré pour que la Varian Gen II soit disponible aussi vite que possible après le déménagement. Grâce à vous, j'ai pu effectuer mon travail malgré les mois sans manips à cause du déménagement. Merci aussi d'avoir veillé à ce que les machines fonctionnent au mieux et le plus longtemps possible !

Andrea Castellano, merci de m'avoir aidée à faire les dernières manips alors que j'avais commencé la rédaction : cela m'a déchargé d'un grand poids ! Bon courage pour la suite, accroche-toi, la dernière année n'est pas simple mais c'est possible !

Je voudrais aussi remercier toute l'équipe NanoMIR (incluant les personnes qui sont parties avant moi) pour nos discussions dans les couloirs, pour avoir pris des nouvelles, pour vos conseils (rester en bonne santé pour bien finir la thèse). Toutes ces choses sont importantes et ont beaucoup contribué à son bon déroulement ! Merci à tous pour tous les moments de qualité passés ensemble !

Merci à mes collègues de bureau. C'était bien sympa de partager ces quelques années ou mois avec vous, de prendre le temps de discuter de tout et de rien, de rire aussi !

Aux membres de l'ATEMI, je dis un grand merci aussi : Frédéric Pichot, Jean-Marie Peiris et Jean Lyonnet, merci de m'avoir appris à utiliser l'ellipsomètre, permis d'utiliser la petite salle blanche du bâtiment 21 pour faire mes manips au HF et d'avoir clivé les substrats de silicium. Grâce à tout cela, j'ai pu faire mon travail correctement, dans de bonnes conditions jusqu'à la publication des résultats !

Je remercie aussi Philippe Signoret, l'ancien responsable de la spécialité et Alain Foucaran, le directeur du laboratoire IES, qui n'ont cessé de m'encourager par leurs paroles bienveillantes.

J'ai eu l'opportunité d'en apprendre davantage sur la préparation des échantillons pour le TEM à PDI-Berlin dans l'équipe d'Achim Trampert. Merci à vous tous (Achim, Michael, Esperanza, Javier) de m'avoir accueillie et bien aidée pour effectuer mon travail dans les temps. Je n'oublie pas la qualité du vin chaud que nous avons partagé sur un marché de Noël avec Michael et Katja. A une autre fois, assurément ! Merci à tous d'avoir fait de ce séjour un moment agréable. Esperanza, c'était sympa de se revoir à la conférence EURO MBE 2015 et de visiter Venise ensemble !

Par la suite, j'ai passé une semaine au LPN pour voir ce que deviennent les échantillons que j'ai épitaxiés. Ils sont passés par un long processus pour les visualiser au TEM et en sortir les jolies images présentes dans le manuscrit. Merci à vous Gilles Patriarche, Ludovic Largeau et Mounib Bahri qui va bientôt soutenir sa thèse, pour nos échanges fructueux.

Ma reconnaissance va aussi à toute ma famille qui m'a encouragée et aidée à sa manière, selon ses possibilités et qui s'est déplacée de loin pour venir me soutenir quand j'étais malade et lors de la soutenance. Merci à vous pour toutes les attentions que vous m'avez témoignées.

Tous mes remerciements aussi à mes chers frères et sœurs (qui se reconnaîtront) qui n'ont cessé de me soutenir de manière extraordinaire pour que je garde la santé et que je puisse finir la thèse tout en restant confiante. Votre soutien et vos encouragements ont été vraiment efficaces. Et croyez-le, vous avez contribué à l'aboutissement de cette œuvre qui fut un réel combat.

Ces travaux de recherche ont été partiellement financés par l'ANR dans le cadre des projets OPTOSi (ANR-12-BS03-002) et ANTIPODE (ANR-14-CE26-0014) et par le programme français « Investment for the Future » (EquipEx EXTRA, ANR-11-EQPX-0016).

Enfin, que ceux que j'ai oubliés m'excusent et reçoivent aussi mes remerciements.

Résumé

Ce travail de thèse porte sur l'intégration par Epitaxie par Jets Moléculaires (EJM) de matériaux III-Sb sur substrat de silicium. Une étude bibliographique très détaillée a tout d'abord été menée afin de comprendre les enjeux et d'évaluer les différentes approches permettant de diminuer la densité de défauts dans les couches III-V épitaxiées sur Si. Dans la deuxième partie, je détaille les travaux réalisés pour mettre au point une technique de préparation de la surface du substrat de silicium reproductible, efficace et robuste, et je montre son impact sur les propriétés d'hétérostructures III-Sb épitaxiées sur Si. Dans la dernière partie, je présente les différentes études menées pour évaluer l'impact de la désorientation du substrat et de l'épaisseur d'une couche tampon GaSb sur la qualité des hétérostructures épitaxiées sur Si, ces deux paramètres étant importants dans une perspective d'intégration photonique/microélectronique. Ensuite, je présente l'étude complète de l'optimisation des conditions de croissance d'une couche de nucléation AlSb ou Al. Je montre que les meilleures propriétés des hétérostructures sont obtenues pour une couche de nucléation de 4 monocouches (MC) AlSb réalisée à 450°C ou 1 MC Al déposée entre 450 et 500°C. Enfin, je propose des pistes d'optimisation.

Mots clés : Epitaxie par Jets Moléculaires, Antimoniures, GaSb, Intégration, Silicium

Abstract

This thesis deals with the integration of III-Sb based material on silicon substrate by Molecular Beam Epitaxy (MBE). A first bibliographic study has been led in order to understand the stakes and to evaluate the different approaches to decrease the defects density in the III-V epitaxial layers. In the second chapter, I give the details of the work done to realize a reproducible, efficient and robust silicon substrate surface preparation and I show its impact on the III-Sb heterostructures epitaxially grown on Si. In the last part of this thesis, I first present the studies led to evaluate the impact of the substrate miscut and of the GaSb buffer, these two parameters being very important in a photonic/microelectronic integration perspective. Then, I describe the complete optimization study of the growth conditions of AlSb or Al nucleation layers. I show that the best heterostructures properties are obtained for a nucleation layer of 4 monolayers (ML) of AlSb epitaxially grown at 450°C or 1 ML of Al deposited between 450 and 500°C. Finally, I propose some ways for optimization.

Key words: Molecular Beam Epitaxy, Antimonides, GaSb, Integration, Silicon

Table des matières

| | |
|---|----------|
| INTRODUCTION GENERALE..... | 1 |
| CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE LA THESE : VERS L'EPITAXIE DES III-Sb SUR SI..... | 4 |
| 1 Intérêt de l'intégration des matériaux III-V sur Si | 5 |
| 1.1 Silicium : matériau de choix | 6 |
| 1.1.1 Transistors CMOS Silicium : composants indispensables de l'industrie des semi-conducteurs..... | 6 |
| 1.1.2 Photonique Si | 7 |
| 1.2 Limitations des performances des CMOS Si et du matériau Si | 7 |
| 1.2.1 Au niveau des transistors CMOS Si..... | 7 |
| 1.2.2 Au niveau de la photonique Si..... | 8 |
| 1.3 Solution : choix des matériaux III-V..... | 8 |
| 1.3.1 Au niveau des transistors | 8 |
| 1.3.2 Dans le domaine de la photonique | 8 |
| 1.4 Exemple d'application d'intégration : cas des interconnexions optiques..... | 9 |
| 1.4.1 Problème des interconnexions métalliques lié à la miniaturisation des transistors CMOS Si | 9 |
| 1.4.2 Solution : interconnexions optiques..... | 9 |
| 1.5 Vision d'intégration | 10 |
| 2 Techniques d'intégration | 10 |
| 2.1 Intégration par collage | 10 |
| 2.1.1 La plus mature | 10 |
| 2.1.2 Composants réalisés..... | 11 |
| 2.1.3 Inconvénients | 13 |
| 2.2 Intégration monolithique | 13 |
| 2.2.1 Introduction..... | 13 |
| 2.2.2 Généralités sur les dislocations | 14 |
| 2.2.3 Généralités sur les domaines d'antiphase (APD) | 16 |
| 2.2.4 Généralités sur les fissures..... | 18 |

| | | |
|-------|--|----|
| 2.2.5 | Généralités sur les macles..... | 19 |
| 2.3 | Etat de l'art de l'intégration monolithique | 19 |
| 2.3.1 | Emploi d'une couche tampon épaisse..... | 20 |
| 2.3.2 | Méthode du cycle thermique (ou TCA pour thermal cycle annealing) | 20 |
| 2.3.3 | Technique « Two-step growth »..... | 21 |
| 2.3.4 | Insertion d'une couche tampon de SrTiO ₃ (STO)..... | 22 |
| 2.3.5 | Approche par séparation des problèmes liés au désaccord et à la polarité | 23 |
| 2.3.6 | Technique ELOG (Epitaxial Lateral Overgrowth) | 26 |
| 2.3.7 | Méthode de filtrage de dislocations par l'intermédiaire de Super-Réseaux (SR) | 27 |
| 2.3.8 | Méthode de filtrage de dislocations par l'intermédiaire de boîtes quantiques (QDs) . | 29 |
| 2.4 | Croissance des III-Sb sur Si | 30 |
| 2.4.1 | Motivations | 30 |
| 2.4.2 | Etat de l'art de l'intégration des III-Sb sur Si..... | 32 |
| 3 | Techniques expérimentales | 40 |
| 3.1 | Outils de caractérisation <i>ex situ</i> | 41 |
| 3.1.1 | X-Ray Diffraction (XRD)..... | 41 |
| 3.1.2 | Photoluminescence (PL) | 44 |
| 3.1.3 | Autres outils | 45 |
| 4 | Conclusion | 45 |
| 5 | Références..... | 46 |

CHAPITRE 2 : PREPARATION DE LA SURFACE DU SUBSTRAT DE SILICIUM59

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | Etablissement du traitement de surface <i>ex situ</i> | 60 |
| 1.1 | Introduction..... | 60 |
| 1.1.1 | Historique des préparations de surface existantes avant la thèse | 60 |
| 1.1.2 | Traitement utilisé au début de la thèse | 62 |
| 1.1.3 | Nouvelle procédure..... | 63 |
| 1.2 | Protocole expérimental..... | 63 |
| 1.2.1 | Caractérisation de la propreté de surface par ellipsométrie | 63 |
| 1.3 | Détermination des paramètres du protocole | 65 |
| 1.3.1 | Première étape : retrait de l'oxyde natif par attaque HF..... | 65 |
| 1.3.2 | Deuxième étape : élimination des composés organiques et formation contrôlée d'un oxyde par plasma O ₂ | 67 |
| 1.3.3 | Troisième étape : retrait de l'oxyde formé par attaque HF | 70 |

| | | |
|-------|---|----|
| 1.3.4 | Quatrième étape : choix du nombre de cycles | 71 |
| 1.3.5 | Stabilité de la surface après traitement | 72 |
| 1.3.6 | Etat de surface selon l'étape du protocole de nettoyage | 73 |
| 1.3.7 | Récapitulatif | 74 |
| 1.4 | Validation du traitement de surface <i>ex situ</i> optimisé par la croissance d'une zone active à base de puits quantiques de composés III-Sb | 75 |
| 1.4.1 | Structure de la zone active émettant à 1.55 μm | 75 |
| 1.4.2 | Résultats : caractérisations par photoluminescence | 76 |
| 1.5 | Conclusion de la première partie | 77 |
| 2 | Préparation <i>in situ</i> du substrat de silicium avant croissance | 77 |
| 2.1 | Introduction..... | 77 |
| 2.2 | Description des expériences..... | 78 |
| 2.3 | Effet du recuit avant croissance | 79 |
| 2.3.1 | Reconstruction de surface..... | 79 |
| 2.3.2 | Caractérisations par photoluminescence..... | 80 |
| 2.3.3 | Impact du recuit sur la qualité structurale des matériaux (XRD : FWHM et Figures de pôles (IPPF))..... | 80 |
| 2.3.4 | Comparaison des densités de TDs (TEM) pour les différents traitements de surface .. | 81 |
| 2.4 | Influence de la durée du recuit | 82 |
| 2.5 | Conclusion de la deuxième partie | 82 |
| 3 | Conclusion générale | 83 |
| 4 | Références..... | 83 |

CHAPITRE 3 : ETUDE DE LA CROISSANCE DES III-Sb SUR SUBSTRAT DE SILICIUM85

| | | |
|-----|---|----|
| 1 | Influence de la désorientation du substrat de silicium | 87 |
| 1.1 | Description de l'expérience..... | 87 |
| 1.2 | Observations RHEED et reconstruction de surface | 87 |
| 1.3 | Morphologie et rugosité de surface en fonction de la désorientation | 88 |
| 1.4 | Effet de la désorientation sur la PL | 89 |
| 1.5 | Conclusion sur l'effet de la désorientation | 90 |
| 2 | Influence de l'épaisseur de la couche tampon GaSb | 90 |
| 2.1 | Description de l'expérience..... | 90 |
| 2.2 | Morphologie et rugosité de surface en fonction de l'épaisseur de la couche tampon | 91 |
| 2.3 | Effet de l'épaisseur sur les propriétés optiques..... | 92 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 2.4 | Conclusion sur l'effet de l'épaisseur de la couche tampon..... | 93 |
| 3 | Etude de la croissance de la couche de nucléation..... | 93 |
| 3.1 | Description de l'expérience..... | 93 |
| 3.2 | Effet de l'insertion d'une couche AlSb avant la couche tampon GaSb | 95 |
| 3.2.1 | Observations RHEED dans les cas avec et sans couche de nucléation AlSb..... | 95 |
| 3.2.2 | Evolution de la FWHM du pic de GaSb des mesures XRD en fonction de la présence de la couche de nucléation AlSb | 95 |
| 3.2.3 | Evolution de la morphologie et de la rugosité de surface en fonction de la présence de la couche de nucléation d'AlSb | 96 |
| 3.2.4 | Evolution de la qualité optique des puits en fonction de la présence de la couche de nucléation AlSb (caractérisations par PL)..... | 97 |
| 3.3 | Effet de l'épaisseur et de la température d'épitaxie de la couche de nucléation AlSb | 97 |
| 3.3.1 | Configuration vue au TEM de la couche de nucléation de 17 ML AlSb réalisé à 500°C | 98 |
| 3.3.2 | Résultats XRD (FWHM) et morphologie de surface de la couche de nucléation de la meilleure configuration | 98 |
| 3.3.3 | Rugosité de la surface selon les conditions de croissance de la couche de nucléation AlSb (résultats AFM)..... | 101 |
| 3.3.4 | Evolution de la rugosité en fonction de la FWHM du pic de GaSb tirée des mesures XRD pour les différentes séries en température de la couche de nucléation | 102 |
| 3.3.5 | Evolution de la qualité optique des puits en fonction de l'épaisseur de la couche de nucléation AlSb pour la série à 450°C (caractérisation par PL) | 103 |
| 3.3.6 | Conclusion sur l'étude de la couche de nucléation AlSb..... | 105 |
| 3.4 | Etude d'une couche de nucléation en Al..... | 105 |
| 3.4.1 | Effet de la température de croissance de la couche de nucléation en Al..... | 105 |
| 3.4.2 | Influence de l'épaisseur de la couche de nucléation en Al | 106 |
| 3.5 | Conclusion sur la couche de nucléation en Al..... | 108 |
| 3.6 | Comparaison des FWHM du pic de GaSb entre les séries AlSb et Al | 108 |
| 4 | Effet du recuit après croissance en fonction de l'épaisseur initiale de la couche tampon GaSb | 109 |
| 4.1 | Description de l'expérience et résultats..... | 109 |
| 4.2 | Conclusion de l'effet du recuit après croissance de la couche GaSb | 110 |
| 5 | Ajout d'un Super-Réseau (SR) comme filtre de dislocations..... | 111 |
| 5.1 | Première structure du SR | 111 |
| 5.1.1 | Influence du SR sur le filtrage des dislocations vue au TEM | 111 |
| 5.1.2 | Discussion | 112 |
| 5.2 | Nouvelle structure du SR de filtrage | 112 |
| 5.3 | Evolution de la qualité de filtrage avec la nouvelle structure de SR..... | 113 |

| | | |
|-------------------------------------|--|------------|
| 5.3.1 | Nouvelle structure de SR observée au TEM | 113 |
| 5.3.2 | Evolution de la FWHM du pic de GaSb avec la nouvelle structure de SR (résultats XRD) | 114 |
| 5.3.3 | Evolution de la qualité optique des puits avec la nouvelle structure de SR (résultats de PL) | 115 |
| 5.4 | Apport du recuit après croissance du buffer incluant les 2 SR | 115 |
| 5.4.1 | Description de l'expérience..... | 115 |
| 5.4.2 | Caractérisations des échantillons pour déterminer l'effet du recuit sur la qualité des couches épitaxiées | 116 |
| 5.5 | Conclusion sur l'apport d'un SR | 117 |
| 6 | Conclusion du chapitre..... | 118 |
| 7 | Références..... | 119 |
| CONCLUSION GENERALE..... | | 122 |
| PUBLICATIONS | | 125 |

Introduction générale

Un défi majeur de l'industrie des semi-conducteurs est de réaliser des composants à grande fréquence d'opération et à faible consommation de puissance, pouvant remplacer les transistors CMOS Si qui arriveront au bout de leur capacité. Par ailleurs, dans le domaine de la photonique Si qui vise à remplacer les connexions électriques par des connexions optiques, un problème majeur reste la réalisation des sources lasers. Pour répondre à ces différents défis, le recours à des matériaux III-V a été envisagé grâce à leurs propriétés intéressantes. L'intérêt de leur intégration sur substrat de silicium est de permettre la réalisation de composants avec de nouvelles fonctionnalités tout en profitant de la maturité de la technologie Silicium. Parmi les différentes techniques d'intégration, l'intégration monolithique apparaît comme la voie la plus prometteuse à long terme pour fabriquer les composants III-V sur Si. Néanmoins, cette approche comporte de nombreuses difficultés pour réaliser des couches épitaxiées de bonne qualité, c'est-à-dire avec une faible densité de défauts traversant. Ceux-ci sont, en effet, néfastes car ils peuvent atteindre la zone active du composant et en détériorer les performances. L'objectif majeur est donc de minimiser la densité de ces défauts. Une propriété avantageuse des « antimoniures », c'est-à-dire des III-V contenant de l'antimoine (Sb), est la relaxation particulière des contraintes qui semble se produire par formation de défauts confinés à l'interface, dans des conditions de croissance adaptées. C'est pourquoi, nous avons travaillé sur l'intégration monolithique (épitaxie par jets moléculaires) de matériaux III-Sb sur substrat de silicium durant cette thèse. L'objectif a été d'évaluer l'impact des conditions de croissance sur la qualité des couches III-Sb épitaxiées sur Si en vue d'une intégration photonique/microélectronique à long terme et de trouver différents moyens permettant d'en améliorer la qualité.

Le chapitre un définit le contexte dans lequel a été effectuée cette thèse. Nous présenterons en détail l'intérêt d'intégrer des matériaux III-V sur Si ainsi que les différentes techniques d'intégration, notamment l'intégration monolithique : nous explorerons les différentes pistes issues de la littérature pour améliorer la qualité des couches III-V épitaxiées sur silicium. De plus, nous verrons ce qui est reporté dans la littérature dans le cas de la croissance des antimoniures sur silicium. Enfin, nous concluons par les différents objectifs de la thèse pour diminuer la densité de défauts traversant présents dans les couches III-Sb sur silicium.

Avant toute épitaxie, il est nécessaire d'avoir une surface propre et plane afin de limiter la formation de défauts liés à la qualité de surface de départ. Ainsi, le premier but a été de développer une préparation de surface du substrat de silicium efficace, robuste et reproductible. Nous détaillerons cette préparation dans le chapitre deux.

Une fois ce premier objectif atteint, il est possible d'effectuer la croissance des III-Sb sur silicium et d'étudier différentes approches pour améliorer la qualité de ces couches. L'objectif à long terme est de pouvoir recourir aux procédés technologiques standards de la technologie silicium. Dans ce cas, il est nécessaire d'utiliser des substrats parfaitement orientés et des couches tampons GaSb de faible épaisseur. Néanmoins, actuellement, tous les composants III-V/Si sont réalisés sur des substrats désorientés comportant une couche tampon d'épaisseur importante ($> 2 \mu\text{m}$) afin d'obtenir les meilleures performances. C'est pourquoi, nous avons jugé nécessaire d'étudier l'évolution de la qualité des couches III-Sb épitaxiées sur substrat de silicium en fonction de la désorientation du substrat et de l'épaisseur de la couche tampon GaSb. Nous présenterons cette étude dans le chapitre trois. Ensuite, nous verrons l'importance d'insérer une couche de nucléation à base d'aluminium (AlSb ou Al) entre la couche tampon GaSb et le substrat de silicium. Dans la partie suivante, nous

montrons les études réalisées pour évaluer l'efficacité du recuit effectué après croissance pour diminuer la densité de défauts présents dans les couches III-Sb. Enfin, nous discuterons de l'intérêt d'insérer un super-réseau dans la couche tampon pour améliorer la qualité des couches III-Sb épitaxiées sur Si.

Chapitre 1 : contexte de la thèse : vers l'épitaxie des III-Sb sur Si

1 Intérêt de l'intégration des matériaux III-V sur Si

Le 21^{ème} siècle connaît une explosion du trafic des données pour le calcul, le stockage et la communication. Le trafic global IP a plus que quintuplé au cours des cinq dernières années. En 2009, il atteignait un taux annuel de 176 exaoctets et atteindra 1100 exaoctets en 2016 selon les prévisions de CISCO [CISCO - 2015]. En ce qui concerne le trafic global de données des téléphones portables, il n'a cessé de croître ces dernières années (voir Figure 1.1). En 2012, il était de 0.820 exaoctets par mois puis a augmenté à 2.5 exaoctets par mois en 2014 en passant par 1.5 exaoctets par mois en 2013 (source CISCO). De même, en 2009, la quantité totale de données stockées a augmenté de 64%, atteignant 1.2 zettaoctets (soit 1.2×10^{21} octets) d'après IDC (International Data Corporation). Enfin, chaque seconde, environ un million de minutes de contenus de vidéo traversera le réseau d'ici 2019 [CISCO - 2015].

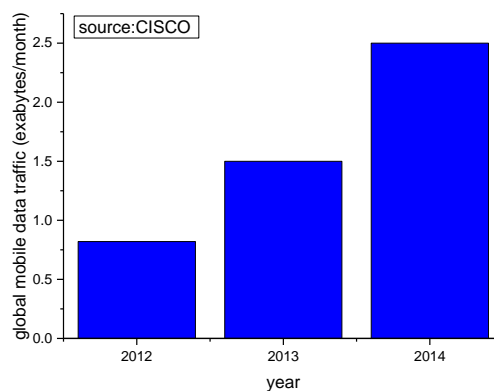


Figure 1.1 : trafic global des données des téléphones portables entre 2012 et 2014 (source : CISCO)

Ainsi, la société se retrouve face à une demande croissante de capacité de stockage et de débit de transfert de données. Satisfaire cette demande exige l'amélioration des moyens de communication actuels qui passe par la fabrication de composants plus performants, tout en diminuant leur consommation ainsi que la puissance dissipée. Jusqu'à présent, le matériau qui gouverne l'industrie des semi-conducteurs pour l'élaboration de composants performants est le silicium. Nous présenterons donc, dans un premier temps, quelques exemples de composants/domaines majeurs dans lesquels il est utilisé. Mais, nous verrons que ces composants sont limités et que d'autres solutions doivent être envisagées comme l'intégration des composants III-V sur silicium. Nous traiterons aussi d'un cas concret où le recours à l'intégration semble incontournable (interconnexions métalliques vs interconnexions optiques). Ensuite, nous verrons les différentes techniques d'intégration et plus précisément l'intégration monolithique pour en venir aux objectifs de cette thèse. Enfin, nous décrivons les différents outils qui ont été nécessaires à la réalisation des études décrites dans les chapitres suivants.

1.1 Silicium : matériau de choix

1.1.1 Transistors CMOS Silicium : composants indispensables de l'industrie des semi-conducteurs

Les transistors CMOS silicium qui, une fois assemblés en grand nombre, constituent les processeurs auxquels on attribue la fonction de cerveau de l'ordinateur, sont les constituants indispensables de l'industrie de la microélectronique. Ils répondent clairement à la devise « smaller is better » qui caractérise la révolution microélectronique selon Del Alamo du MIT. En effet, la réduction des dimensions de ces composants a permis d'augmenter leur vitesse de commutation et leur densité, poussant ainsi plus haut la complexité des processeurs. Ces derniers deviennent donc plus puissants (c'est-à-dire qu'ils possèdent une vitesse et une capacité de calcul plus grandes). Enfin, un élément important accompagnant cette miniaturisation des CMOS Si est la réduction de la consommation de la puissance électrique [Del Alamo - 2011].

Cette avancée remarquable dans le monde de la microélectronique a commencé en 1947 avec John Bardeen, Walter H. Brattain et William Shockley qui ont démontré le premier transistor [Bardeen - 1948]. Ils recevront d'ailleurs le prix Nobel en 1956 pour cette découverte. En 1958, la société Texas Instruments met au point le premier circuit intégré à base de transistors, ce dernier étant l'élément fondamental des circuits logiques formant le processeur. En 1965, constatant que la complexité des composants avait environ doublé tous les ans après 1959, Gordon E. Moore, cofondateur d'Intel, postule que le nombre de transistors intégrés sur Si doublerait tous les 12 mois [Moore - 1965]. C'est ce qu'on appelle la loi de Moore. En 1975, il révisé cette loi en portant le nombre de mois à 18 au lieu de 12. Cette loi s'est révélée étonnement exacte jusqu'à aujourd'hui. En effet, depuis l'invention du premier microprocesseur en 1971 (Intel 4004), on observe effectivement une augmentation exponentielle de la puissance des microprocesseurs. L'amélioration des performances par rapport au coût a fait croître le marché qui a pu investir de nouveau pour réduire davantage la taille des composants et ainsi continuer le « cercle vertueux » [ITRS – 1999] faisant des CMOS Si un élément majeur de l'industrie des semi-conducteurs (voir Figure 1.2).

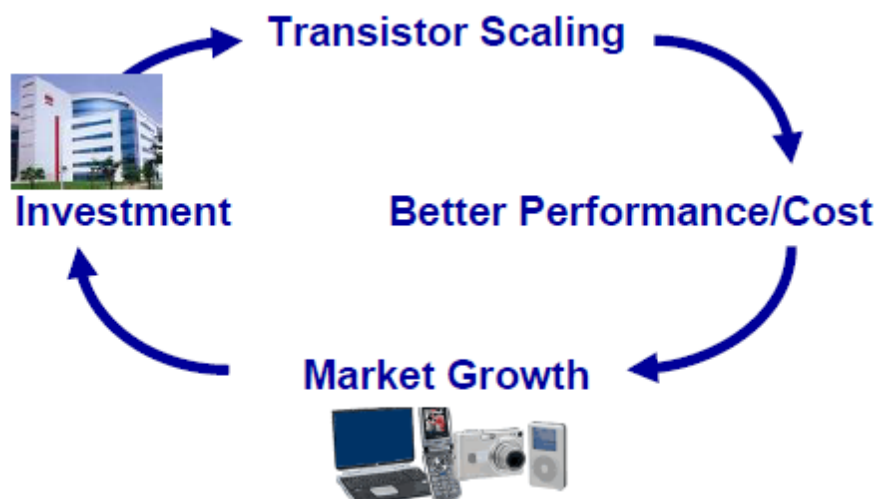


Figure 1.2 : le cercle vertueux de l'industrie semi-conducteur [ITRS - 1999]

1.1.2 Photonique Si

La photonique Si est la technologie qui s'appuie sur les systèmes à base de silicium utilisant la lumière comme signal. Un circuit photonique Si peut ainsi remplir différentes fonctions au moyen de guides d'onde, modulateurs, multiplexeurs, démultiplexeurs et détecteurs par exemple.

Le choix du silicium comme matériau de base pour la photonique est dû à son indice de réfraction élevé qui permet d'avoir un contraste d'indice élevé avec l'air ou le SiO₂ et à sa transparence dans les longueurs d'onde télécom (entre 1300 et 1550 nm). Grâce à ces deux propriétés, il est possible de confiner la lumière dans le silicium sans qu'elle y soit absorbée à ces longueurs d'ondes. De plus, deux atouts importants de ce matériau sont évidemment sa compatibilité avec la technologie CMOS mature et la possibilité d'obtenir des substrats SOI (Silicon-On-Insulator) de 200 et 300 mm de grande qualité vendus dans le commerce [Baets - 2010].

Depuis plusieurs années, l'intégration de fonctions photoniques en technologie silicium est considérée comme un atout indispensable car elle permet d'obtenir des circuits intégrés photoniques complexes à bas prix [Baets - 2005]. On retrouve déjà des exemples de produits issus de la photonique Si sur le marché ou les niches spécialisées : puces de caméras silicium, MEMS, micro-afficheurs à base de cristaux liquides, dans les réseaux télécoms WDM (Wavelength Division Multiplexing) [Baets - 2005] ou encore, les émetteurs-récepteurs de chez Luxtera, Kotura/Mellanox et Cisco/Lightwire [Yole - 2014].

1.2 Limitations des performances des CMOS Si et du matériau Si

1.2.1 Au niveau des transistors CMOS Si

Avec la réduction des dimensions des transistors CMOS Si, on approche des limites physiques du composant où les performances ne suivront plus la miniaturisation. En effet, d'après l'ITRS, alors que les dimensions approcheront les 5 – 7 nm, il sera difficile de réaliser des structures de transistors ayant recours à la physique des MOS comme base d'opération. L'ITRS pose la question de savoir comment il sera possible d'augmenter la complexité de calcul et la capacité de mémoire lorsque les limites physiques du composant seront atteintes [ITRS - 2012].

En parallèle, pour continuer l'augmentation de la densité des composants CMOS Si, il faut diminuer la puissance consommée [Del Alamo - 2011]. Il est donc nécessaire d'utiliser des transistors à faible consommation de puissance, et la clé pour cela est de réduire la tension d'alimentation (V_{dd}). Cependant, cela n'est pas possible avec les transistors CMOS Si [ITRS - 2006] dont la V_{dd} est restée à ~1 V pendant longtemps [Del Alamo - 2011] parce que la mobilité dans le silicium est trop faible pour compenser la dégradation de la fréquence de coupure aux faibles tensions d'alimentation [El Kazzi - 2012]. Une solution envisagée est d'utiliser un autre matériau ayant une mobilité de porteurs plus élevée que celle du silicium et une faible masse effective des porteurs. Cela permettrait de réduire la tension d'alimentation tout en évitant une baisse de performance [Del Alamo - 2011] [El Kazzi - 2012].

Ainsi, il est nécessaire d'utiliser d'autres matériaux que le silicium afin de réaliser des composants plus rapides et à plus faible consommation de puissance.

1.2.2 Au niveau de la photonique Si

Dans le domaine de la photonique Si, plusieurs blocs de fonctionnalités différents ont été réalisés comme des modulateurs à grande vitesse 40 Gbs/s, des photo-détecteurs et des composants passifs tels que les multiplexeurs et démultiplexeurs [Roelkens - 2010]. Cependant, la réalisation d'une source laser reste encore un point difficile à cause de la nature indirecte de la bande interdite du silicium. Plusieurs stratégies ont été mises en place pour tenter de réaliser des sources lasers en technologie Si. On retrouve le recours à des lasers exploitant l'effet Raman [Rong - 2005] [Liang - 2010] ou à des jonctions p-n extrêmement fines [Chen- 2004]. Une approche intéressante est d'utiliser des couches contraintes en germanium ou en GeSn afin d'obtenir un gap direct. Un laser à pompage optique fonctionnant à température ambiante a été démontré dans le premier cas [Liu 2 – 2010] [Liu 2012]. Un laser à base de GeSn à pompage optique fonctionnant jusqu'à 90K a également été démontré dans le deuxième cas [Wirths - 2015].

Néanmoins, aucune solution claire et satisfaisante ne se dégage de ces différentes approches, ce qui a amené à envisager l'utilisation d'autres matériaux que le silicium et le germanium.

1.3 Solution : choix des matériaux III-V

1.3.1 Au niveau des transistors

Parmi les matériaux III-V, la plupart ont une faible masse effective et une mobilité de porteurs très supérieure à celle du silicium. Les matériaux GaAs, InGaAs et InAs ont des propriétés de transport d'électrons remarquables. D'ailleurs, les transistors à base de ces matériaux sont au cœur de beaucoup de systèmes électroniques à haute fréquence. De ce fait, les matériaux III-V apparaissent comme des candidats de choix pour la fabrication de composants à plus grande fréquence d'opération et à plus faible consommation de puissance que les transistors CMOS en silicium.

Des transistors à puits quantiques en InSb et InGaAs avec une longueur de grille de 80 nm fonctionnant avec une tension d'alimentation de seulement 0.5 V ont été démontrés [Datta - 2005] [Datta – 2007]. En 2008, comparés aux MOSFETs en silicium à l'état de l'art, ces transistors sont intrinsèquement 1.5 fois plus rapides pour une même puissance ou nécessite 10 fois moins de puissance pour une même performance [Chau - 2008].

1.3.2 Dans le domaine de la photonique

Tout comme le silicium a été le matériau par excellence dans l'industrie de la microélectronique depuis plus de 60 ans, les matériaux III-V sont ceux de l'optoélectronique. En effet, depuis les premières démonstrations de diodes laser à base de semi-conducteurs III-V en 1962 [Hall - 1962] [Holonyak - 1962], ces derniers sont les plus communément utilisés dans le domaine de l'optoélectronique. Les matériaux III-V à base d'InP, GaAs, GaN et GaSb ont un gap direct, et sont donc approprié pour la réalisation de lasers (voir Figure 1.3).

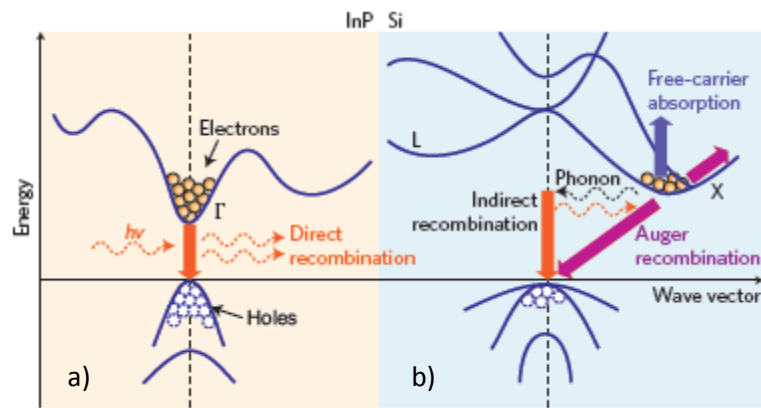


Figure 1.3 : diagrammes de bande d'énergie des matériaux III-V (InP) et Si massif et les procédés de transition de porteurs majoritaires [Liang - 2010]

Ainsi, il a été possible de réaliser des lasers performants et commercialisés à base de matériaux III-V, comme les lasers à base d'InP dans la filière télécom ou à base de GaAs ou encore de GaN. Ils répondent donc tout à fait au besoin de la photonique Si d'intégrer des sources aux fonctionnalités déjà existantes.

1.4 Exemple d'application d'intégration : cas des interconnexions optiques

1.4.1 Problème des interconnexions métalliques lié à la miniaturisation des transistors CMOS Si

Comme nous l'avons vu, l'industrie des semi-conducteurs tend à diminuer la taille des transistors CMOS Si afin d'augmenter leur performance. La réduction de leur taille impose de suivre la même évolution au niveau des interconnexions électriques (IE). Néanmoins, réduire les dimensions des IE a pour conséquence l'augmentation de la puissance dissipée, des interférences dans les câbles et du délai de propagation du signal [Conway - 2007]. Ce dernier phénomène s'explique : en diminuant la section de l'IE, sa résistance augmente, entraînant de ce fait une augmentation du délai dominé par la constante de temps RC (R, la résistance et C, la capacité dans l'IE) [Conway - 2007]. Ainsi, nous sommes confrontés à une saturation de la vitesse des ordinateurs liée à la communication entre les différentes parties du processeur, en raison des limitations intrinsèques aux IE. On parle de goulot d'étranglement des IE. De même, les IE consomment plus de 50% de la puissance totale consommée par le microprocesseur [Magen - 2004]. Par ailleurs, la contrainte en puissance dissipée est à l'origine d'une augmentation de coûts considérables et d'un packaging conséquent pour refroidir le système [Del Alamo - 2011]. D'autre part, la fréquence d'horloge du processeur qui ne cessait d'augmenter sature maintenant depuis 2005 [Pavesi - 2006]. Ainsi, l'industrie doit faire face à trois exigences qui sont : réduire le délai de propagation du signal, réduire la puissance dissipée et augmenter la densité de bande passante (bits.cm^{-2}).

1.4.2 Solution : interconnexions optiques

A ce jour, une solution prometteuse pour répondre à ces contraintes consiste à utiliser des interconnexions optiques (IO) [Haurylau - 2006]. Goodman *et al.* sont les premiers à avoir proposé l'insertion d'IO pour les systèmes VLSI (Very Large Scale Integration) [Goodman - 1984]. Le recours à l'optique permet d'augmenter la densité de bande passante, de réduire la puissance dissipée ainsi

que le délai. Par ailleurs, les interconnexions optiques ne connaissent pas de distorsion ni de perte du signal à des fréquences de modulation élevées à la différence des IE [Miller - 1997] [Corbett - 2013]. Ces caractéristiques des IO leur confèrent donc un avantage certain par rapport aux IE.

1.5 Vision d'intégration

L'intégration doit permettre de réaliser des composants avec de nouvelles fonctionnalités en couplant les avantages des composants optoélectroniques III-V avec ceux de la technologie silicium. Une vision générale est de pouvoir placer la source laser III-V, le photo-détecteur, les guides d'onde, modulateur et multiplexeur et d'autres fonctions optiques, le tout sur une même puce de silicium. Un exemple, proposé par Intel, est la réalisation d'un émetteur-récepteur optique basé sur cette vision d'intégration avec une vitesse de transmission de données de l'ordre du terabit par seconde (voir Figure 1.4).

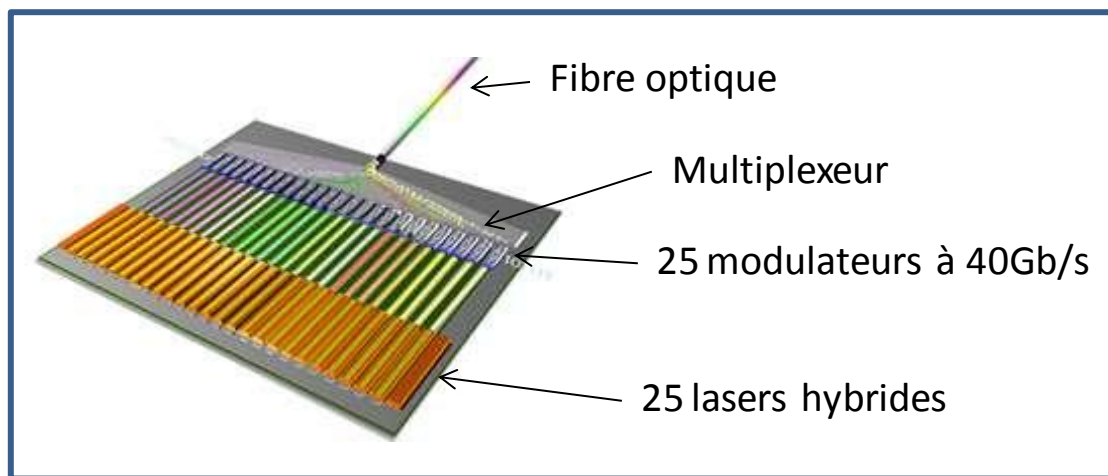


Figure 1.4 : exemple d'intégration de composants optiques III-V sur silicium (source Intel)

2 Techniques d'intégration

2.1 Intégration par collage

2.1.1 La plus mature

Pour l'intégration par collage, les hétéro-structures III-V sont réalisées par épitaxie sur un substrat III-V. Ensuite, soit le wafer III-V entier est collé sur le substrat de silicium, soit il est découpé en vignettes individuelles qui sont collées à un emplacement précis sur le substrat de silicium (voir Figure 1.5 et Figure 1.6). Enfin, le substrat III-V est retiré grâce à une couche sacrificielle (voir Figure 1.5). Selon les procédés, les étapes technologiques de fabrication du composant peuvent être réalisées avant ou après collage sur substrat de silicium.

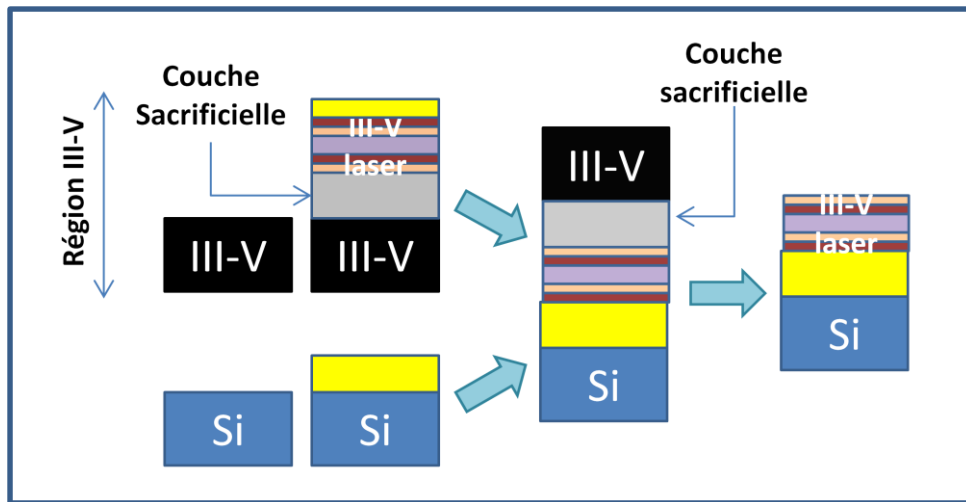


Figure 1.5 : principe de la technique de collage

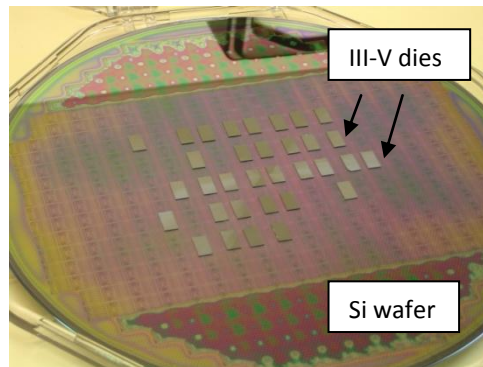


Figure 1.6 : vignettes (dies) III-V collées sur substrat de silicium [Van Campenhout - 2007]

2.1.2 Composants réalisés

A partir de cette technique, divers composants ont été réalisés. Le premier laser III-V sur Si par collage direct a été démontré par Wada *et al.* [Wada - 1996]. On retrouve ensuite plusieurs lasers III-V collés sur Si dans la littérature. En 2006, le groupe de J. Bowers de Santa Barbara a réalisé un laser à couplage évanescent pompé électriquement par la technique de collage direct (voir Figure 1.7). Un avantage de leur procédé est l'utilisation d'une faible température de collage : elle est en effet nécessaire pour beaucoup d'applications et permet d'éviter la formation de défauts provenant de la différence des coefficients d'expansion thermique entre les deux matériaux à coller entre eux [Pasquariello - 2002]. Le laser réalisé fonctionne à température ambiante en continu avec un courant de seuil de 65 mA et une puissance de sortie de ~ 1.8 mW [Fang - 2006].

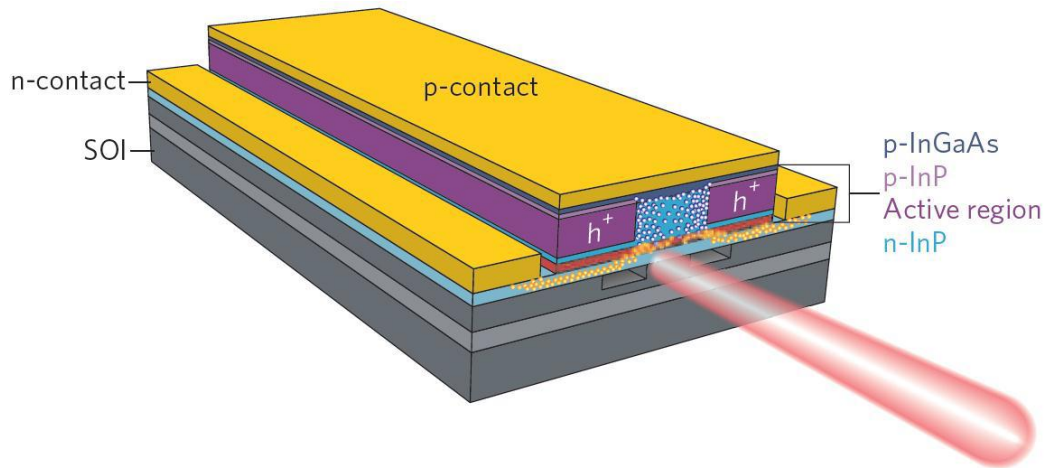


Figure 1.7 : laser à couplage évanescent entre la zone active du composant III-V et du guide d'onde Si (substrat SOI) [Liang - 2010]

En parallèle, des lasers micro-disques ont également été réalisés par collage [Van Campenhout - 2007] [Roelkens - 2010]. Van Campenhout et al. ont fabriqué des lasers micro-disques à base d'InP collés sur un guide d'onde réalisé au préalable dans un substrat SOI. Le laser, pompé électriquement, fonctionne en continu à température ambiante avec un courant de seuil de 0.5 mA et une puissance de 10 μ W (Figure 1.8).

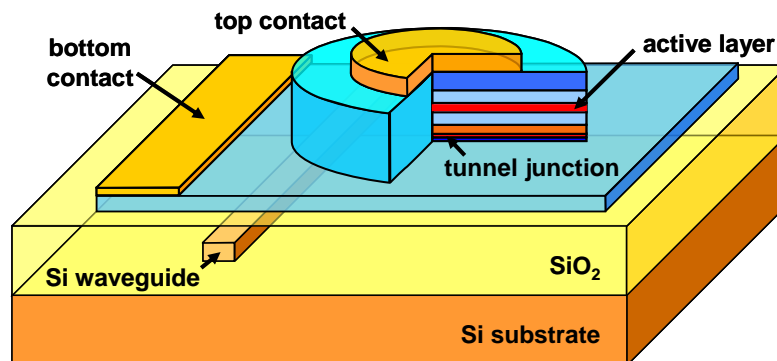


Figure 1.8 : laser micro-disque à base d'InP collé sur un substrat SOI contenant un guide d'onde en silicium [Van Campenhout - 2007]

L'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL) travaille aussi dans la réalisation de micro-disques collés à l'aide de SiO₂ sur guide d'onde de silicium [Mandorlo - 2011].

L'université de Ghent a démontré l'intégration par collage de photo-détecteurs à base de GaSb épitaxiés à l'IES sur une circuiterie de guides d'onde sur SOI pour des applications dans le proche infra-rouge (voir Figure 1.9) [Hattasan - 2012] [Roelkens - 2013].

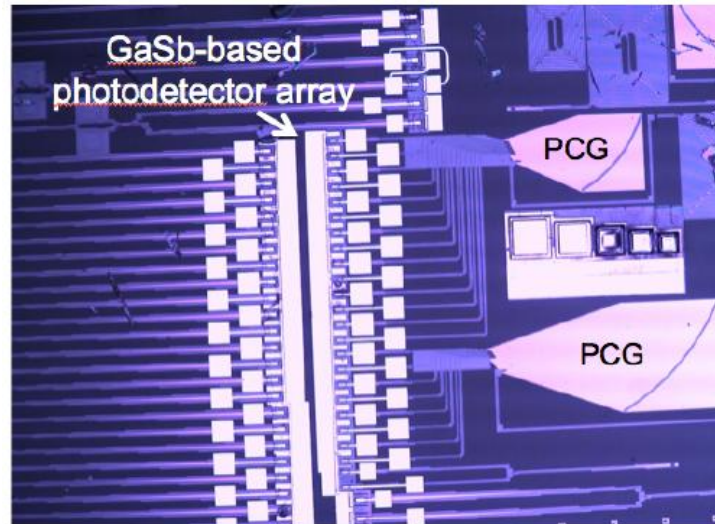


Figure 1.9 : Réseaux de photo-détecteurs à base de GaSb collés sur une circuiterie SOI (PCG pour Planar Concave Grating) [Roelkens - 2013].

2.1.3 Inconvénients

A court terme, cette méthode de collage semble être une solution mais la fiabilité, la performance et le coût de cette approche restent inconnus [Liang - 2010]. De même, cette technique exige une grande qualité d'adhésion sans laquelle on note la présence de trous, voire de décollement. La présence de particules dues au clivage, de contaminants y contribuent aussi [Pasquariello - 2002] [Roelkens - 2010]. Par ailleurs, l'alignement requiert une précision inférieure au micron, principalement pour le collage « flip-chip » déjà implémenté dans les produits commerciaux [Fang - 2006]. Sans cette précision d'alignement, il existe des variations de perte de couplage entre le composant III-V et les guides d'onde en Si. Le fait de devoir coller et aligner chaque laser individuellement rend ce procédé complexe et amène une augmentation des coûts de fabrication et du temps nécessaire pour disposer tous les lasers [Duan - 2015]. Cela est d'autant plus contraignant que le nombre de lasers requis par puce augmente avec les systèmes WDM (Wavelength Division Multiplexing) par exemple [Roelkens - 2010]. Par ailleurs, le recours à l'utilisation d'un substrat III-V natif demeure, ce qui augmente les coûts. Un autre inconvénient est aussi que l'échelle de l'intégration est limitée à la taille du substrat III-V (pas plus large que 150 mm) [Liu - 2014]. Enfin, cette technique est particulièrement nocive pour la santé et la sécurité à cause des étapes de clivage, de retrait et de polissage de certains substrats III-V [Oehha].

2.2 Intégration monolithique

2.2.1 Introduction

Une deuxième voie d'intégration consiste à fabriquer le matériau/composant III-V directement sur le substrat de silicium, en général par épitaxie en phase vapeur aux organo-métalliques (MOVPE) ou Épitaxie par Jets Moléculaires (EJM). C'est cette dernière technique que nous avons utilisée durant cette thèse.

A long terme, l'intégration monolithique semble avantageuse par rapport au collage car elle permet une intégration à plus grande échelle, sans avoir recours à un substrat III-V.

Néanmoins, bien que cette technique d'intégration soit prometteuse, il s'avère difficile de réaliser des couches de matériaux III-V de bonne qualité à cause de différents facteurs qui sont :

- le large désaccord de paramètre de maille existant entre le matériau III-V et le substrat de Si
- le matériau III-V est polaire, contrairement au substrat Si
- la différence de coefficient d'expansion thermique entre le matériau III-V et le substrat Si.

Tous ces facteurs contribuent à la formation de défauts qui peuvent se propager dans la zone active du composant et en dégrader les performances. C'est pourquoi, il est nécessaire d'en réduire la densité afin d'améliorer la qualité des couches III-V épitaxiées et donc des composants III-V sur Si. Afin de parvenir à réduire cette densité, une meilleure compréhension de ces défauts et de leur origine est nécessaire.

Ainsi, nous décrivons de manière très générale ces différents défauts avant d'aborder les différents moyens utilisés par épitaxie pour améliorer la qualité des couches III-V sur Si.

2.2.2 Généralités sur les dislocations

2.2.2.1 Définition

Une dislocation est un défaut linéaire qui se traduit par une désorganisation du réseau périodique cristallin. Elle est définie par sa direction et par son vecteur de Burger [Hull - 2011]. Le vecteur de Burger correspond au pas de déplacement que produit une dislocation. Autrement dit, il représente l'amplitude et la direction de déformation introduite par cette dislocation.

Pour définir le vecteur de Burger, il faut d'abord considérer un circuit fermé dans une portion parfaite du cristal, c'est-à-dire sans dislocation (voir image a) de la Figure 1.10). Ensuite, on ferme ce même circuit autour d'une dislocation (ici coin pour bien visualiser le vecteur de Burger). Le pas de déplacement effectué pour fermer ce circuit (ou gap entre le point de départ et le dernier point du circuit) correspond au vecteur de Burger, noté b dans la Figure 1.10.b. Ce vecteur est aussi représenté dans la Figure 1.11 selon la nature de la dislocation (coin ou vis).

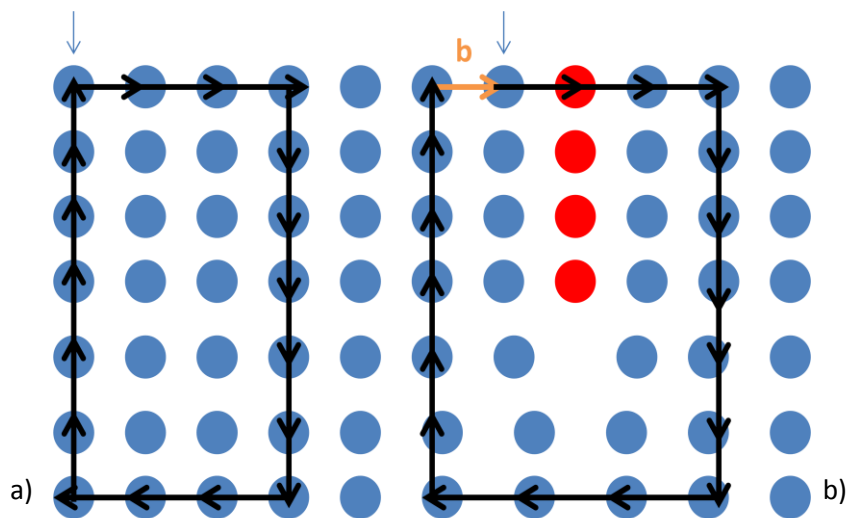


Figure 1.10 : définition du vecteur de Burger : a) circuit fermé dans une portion d'un cristal parfait. b) même circuit fermé autour d'une dislocation coin. Le pas de déplacement pour fermer le circuit correspond au vecteur de Burger b représenté par la flèche orange du schéma b).

2.2.2.2 Exemples de dislocations

Il existe deux types de dislocations à partir desquelles toutes les autres peuvent être décrites : la dislocation coin ou à 90° et la dislocation vis. Les autres sont appelés mixtes car elles possèdent à la fois des composantes coin et vis.

Dislocation à 90° :

Pour la dislocation coin, le vecteur de burger est situé à 90° par rapport à la ligne de dislocation. Pour mieux visualiser une dislocation à 90° , on peut imaginer un demi-plan supplémentaire (*extra row of atoms* sur la Figure 1.11) inséré entre deux plans. La ligne de dislocation correspond à l'extrémité de ce demi-plan (voir Figure 1.11).

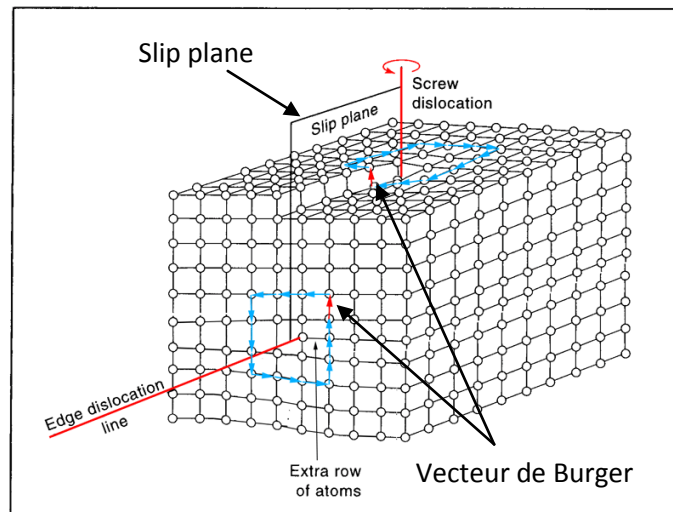


Figure 1.11 : représentation des dislocations coin (*edge dislocation* en anglais) et vis (*screw dislocation* en anglais). La flèche en rouge représente le vecteur du Burger [Ualberta].

Dislocation vis :

Le vecteur de Burger d'une dislocation vis est parallèle à la ligne de dislocation, elle-même perpendiculaire au plan de croissance et traversant ainsi le matériau (voir Figure 1.11 où il est mentionné *screw dislocation* en anglais). Ce type de dislocation est donc néfaste pour la qualité cristalline du matériau et à plus grande échelle, pour la performance du composant réalisé. De même, elle ne permet pas de relâcher la contrainte, la composante unique du vecteur de Burger étant perpendiculaire à la contrainte exercée.

Dislocation mixte :

Une dislocation mixte est constituée d'une composante coin et une composante vis. Un exemple de dislocation mixte est la dislocation à 60° qui est une dislocation dont le vecteur de Burger est situé à 60° par rapport à la ligne de dislocation. A cause de la présence de sa composante vis, elle relâche moins bien la contrainte qu'une dislocation à 90° . Kang *et al.* déclarent que les dislocations à 60° sont à l'origine des dislocations traversantes (TDs) qui se propagent dans le matériau et en détériore la qualité cristalline [Kang - 1994] (voir Figure 1.12).

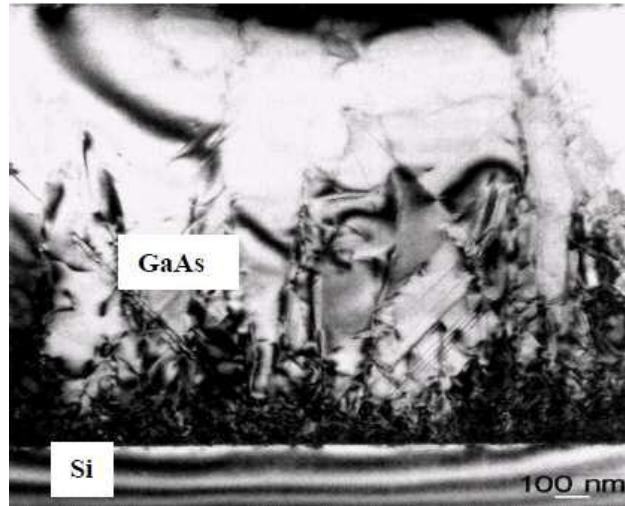


Figure 1.12 : image TEM d'une couche de GaAs épitaxié sur substrat de silicium montrant des dislocations traversantes [Liliental - 1993]

Les dislocations ont plusieurs inconvénients. Elles agissent comme des centres de recombinaisons non radiatifs. Elles participent à l'augmentation du courant de seuil des diodes laser et aux courants de fuite des jonctions PN (courants élevés) [Zimmermann - 2000]. Elles facilitent la diffusion d'impuretés et contribuent à la formation d'un dopage non intentionnel dans les matériaux [Fang - 1990].

2.2.2.3 Mécanisme de génération

Lors de la croissance d'un matériau sur un substrat avec un désaccord de paramètre de maille, le matériau se déforme pour adapter sa maille à celle du substrat. A cause de cela, de la contrainte élastique s'accumule dans la couche avec l'épaisseur jusqu'à ce que le matériau ait atteint une épaisseur critique. Au-delà de cette épaisseur, le matériau relâche la contrainte accumulée par formation de dislocations.

2.2.3 Généralités sur les domaines d'antiphase (APD)

2.2.3.1 Définition

Dans le cas d'une croissance idéale d'éléments III-V sur une surface, tous les atomes d'un élément sont alignés sur un même plan comme illustré dans la Figure 1.13.a) où on a un plan d'atomes d'un élément III (Al) sur la surface de silicium suivi d'un plan d'atomes d'un élément V (Sb). En présence de domaines d'antiphase (APD), les atomes de chaque élément ne sont plus alignés entre deux domaines adjacents. A la place, on observe une inversion de site. Autrement dit, dans un domaine, on commence par un plan d'atomes de l'élément III sur la surface du silicium (donc première liaison III-Si), puis il y a un second plan d'atomes d'éléments V par-dessus le plan d'atomes de l'élément III. Par contre, dans le domaine adjacent, c'est l'inverse qui se produit, soit un premier plan d'atomes de l'élément V (donc première liaison V-Si) puis par-dessus, il y a un second plan d'atomes de l'élément III. Ainsi, on observe des « mauvaises » liaisons III-III et V-V à la limite des domaines qu'on appelle parois d'inversion (anti-phase boundary) comme illustré dans la Figure 1.13.b). Dans l'encadré de la

Figure 1.13.b), on observe une image AFM de domaines d'antiphase après croissance d'AlSb sur silicium.

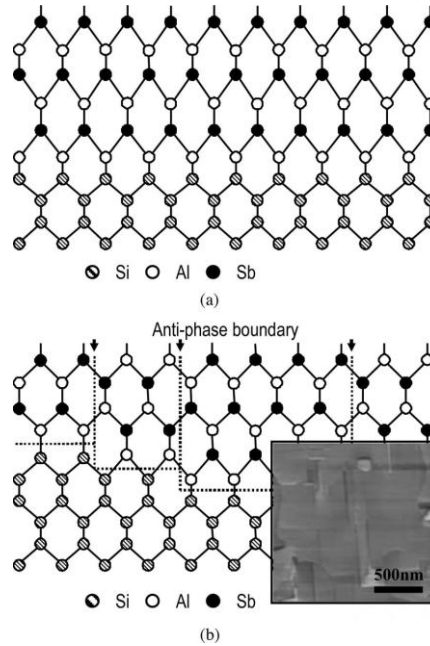


Figure 1.13 : illustrations a) d'une croissance idéale d'éléments III-V (AlSb) sur une surface de silicium sans marche et b) formation d'APD sur un substrat de silicium avec des simples marches [Tatebayashi - 2009]

Les APD ont des inconvénients pour le composant. En effet, la rupture de la symétrie du réseau III-V entre les domaines amène une dégradation de la qualité optique et électrique du matériau [Fang - 1990]. De même, les parois vont avoir le rôle de pièges et de centres de recombinaison non radiatifs pour les porteurs [Cheng - 2010]. Il est donc nécessaire de les supprimer.

2.2.3.2 Moyens pour diminuer la formation des APD

Dans le cas de la croissance de matériaux polaires sur ceux non polaires, la surface idéale est constituée de marches bi-atomiques car cela contribue à diminuer la probabilité de former les APD (voir sur la Figure 1.14).

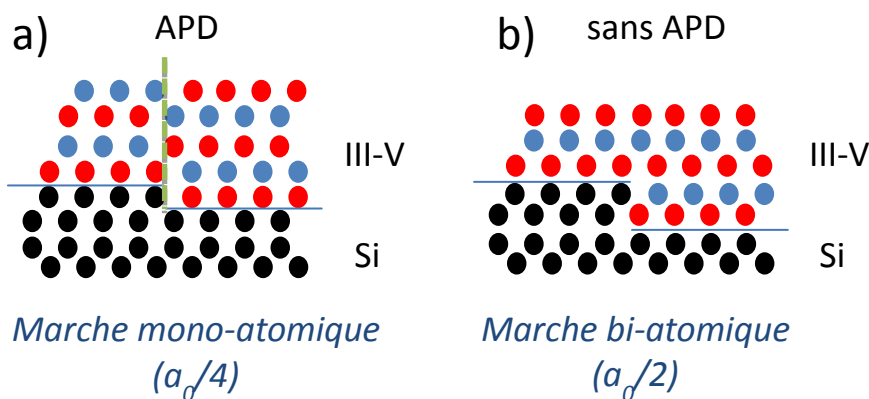


Figure 1.14 : Schéma montrant la présence d'un APD sur un substrat avec une simple marche (image a)). Suppression de la formation d'APD par l'emploi d'un substrat de silicium avec une double marche (image b)).

Il est possible d'effectuer un recuit *in situ* avant croissance pour réorganiser la surface par l'apport d'énergie thermique. De plus, il a été observé que l'utilisation d'un substrat avec un *miscut* supérieur à 2.5° favorise aussi la formation de doubles marches atomiques car cela est énergétiquement plus favorable [Alerhand - 1990] [Barbier - 1991]. Brigans et al. par exemple, démontre la formation de doubles marches après un recuit thermique à 1030°C pendant 2 minutes sur un substrat de Si avec un *miscut* de 4° [Bringans - 1991]. On trouve dans la littérature de nombreux exemples d'utilisation de substrats avec un *miscut* pour réduire la densité d'APD dans les semiconducteurs III-V [Ueda - 1986] [Adomi - 1991] [Sieg - 1998] [Andre - 2005] [Jallipalli - 2007] [Huang - 2008] [Reboul - 2011] [Wang - 2011] [Liu - 2014] [Yoen - 2014].

Par ailleurs, il est possible de recourir à l'emploi d'un plasma d'hydrogène avant épitaxie car les atomes d'hydrogène peuvent agir comme un surfactant permettant ainsi de réorganiser la surface [Schneider - 1991] [Lin - 2013]. Cependant, une incorporation d'hydrogène dans le substrat peut suivre l'introduction de ce flux dans le bâti [Forster - 2004].

Enfin, la croissance d'un buffer de silicium permet à la fois de créer ces doubles marches atomiques qui sont énergétiquement plus favorables que les mono-marches et en même temps d'enterrer les impuretés ou contaminants résiduels présents sur la surface avant croissance.

2.2.4 Généralités sur les fissures

Après croissance du matériau III-V sur le substrat de silicium, lors du refroidissement du substrat, le matériau III-V se contracte plus vite que le substrat de silicium à cause de la différence de coefficients d'expansion thermique existant entre la couche III-V et le silicium. Il subit donc une déformation en tension par rapport au substrat [Murray - 2000] [Yang - 2003]. A cause de cette contrainte thermique, des dislocations sont générées, voire des fissures comme l'illustre la Figure 1.15 ci-dessous.

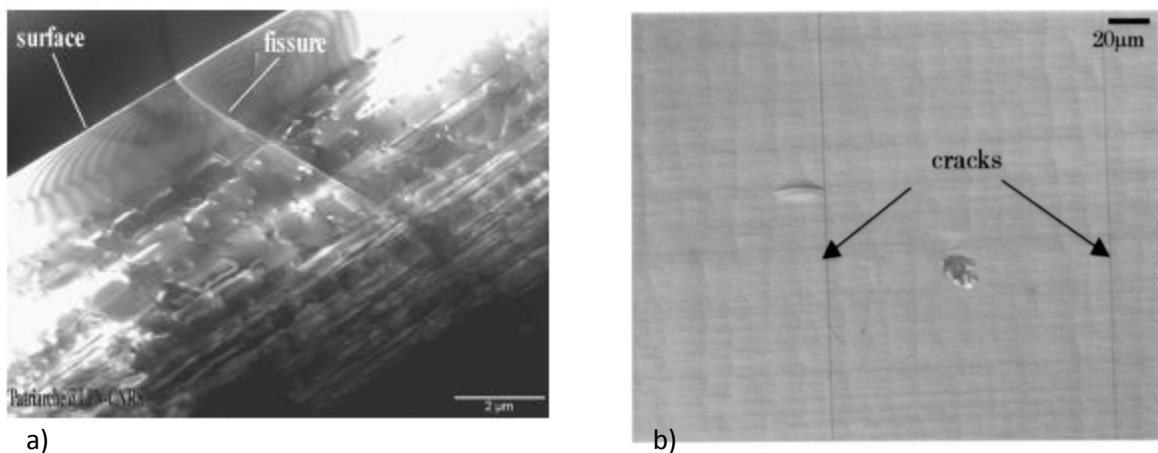


Figure 1.15 : a) image TEM (coupe transverse) d'un substrat artificiel Ge/SiGe/Si désorienté montrant la présence de fissures dans la couche de Ge et la couche graduelle de SiGe (LPN). B) image optique d'une surface de GaAs d'épaisseur 3.8 μm sur un substrat SiGe/Si [Yang - 2003].

Une manière de limiter la formation de fissures ou de micro-fissures est le recours, après croissance, à une descente lente de la température de croissance [Wu - 2013].

Les fissures agissent comme des centres de dispersion pour la propagation de la lumière, peuvent résister à la circulation du courant électrique dans le plan et introduire des courts-circuits dans les courants verticaux [Yang - 2003].

2.2.5 Généralités sur les macles

Les macles sont des défauts d'empilement des atomes associés à une irrégularité de la séquence. Par exemple, la séquence normale d'empilement de la maille cristalline cfc est ABCABCABCABC. A représente un plan atomique au dessus duquel se trouve le plan atomique B dont les atomes sont positionnés différemment que ceux de A. Ensuite, vient le plan atomique C dont les atomes ont des positions différentes de celles des plans A et B. Cette séquence d'empilement peut devenir ABCABCACBA, ce qui se traduit par l'apparition d'une macle (cette macle correspond à une rotation de 180° dans le plan $\{111\}$, ce qui est équivalent à une symétrie par le miroir plan $\{111\}$ [Hirth, 1982, p. 307]). Ces défauts se manifestent par l'apparition d'une ligne droite à la surface du matériau. Ils sont néfastes car ils peuvent jouer le rôle de centres de recombinaison non radiatifs [Devenyi - 2011].

Les images TEM de la Figure 1.16 montrent une micro-macle à gauche et une macle à droite formées pendant la croissance et qui se propagent dans la couche de GaSb, ce qui en dégrade la qualité. Le nombre de répétition de la séquence inversée définit la taille de la macle.

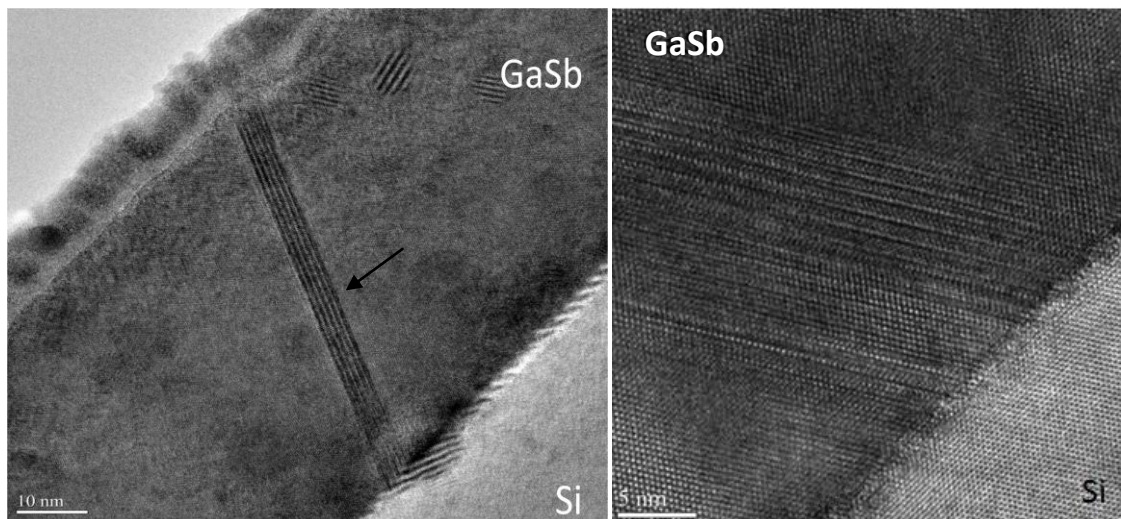


Figure 1.16 : images TEM d'une micro-macle (à gauche) et d'une macle (à droite) à cause de trou et peut-être d'impuretés à la surface de silicium (images du LPN)

Les macles peuvent se former en présence d'impuretés [Ernst - 1988], à la suite de rugosité, de trou à la surface du substrat (comme illustré sur l'image TEM de gauche de la Figure 1.16) et à la suite de la coalescence d'îlots dans le cas d'un démarrage de croissance 3D.

2.3 Etat de l'art de l'intégration monolithique

Les premières expériences de croissance de III-V directement sur Si ont commencé dans les années 1980. Les problèmes basiques décrits dans la section précédente ont été découverts par la suite et décrits dans la revue de Fang et al. [Fang - 1990] [Bolkhovityanov - 2009]. On retrouve, dans la littérature, différentes approches pour réduire la densité des différents défauts, voire pour les éliminer complètement.

2.3.1 Emploi d'une couche tampon épaisse

Pour réaliser des composants de meilleure qualité, une méthode communément utilisée est l'épitaxie d'une couche tampon III-V (buffer) épaisse entre le substrat et la partie active du composant (voir Figure 1.17). En effet, plus la couche tampon est épaisse, moins il y a de défauts, tels que les TD, qui traversent la zone active du composant puisque les défauts ont la possibilité de se rencontrer et de s'annihiler dans l'épaisseur. C'est pourquoi, on fait généralement des couches tampons épaisses de plus d'1 μm pour éloigner la partie active de l'interface et réaliser des sources laser de meilleure qualité [Jallipalli - 2007] [Tatebayashi - 2009] [Reboul - 2011] [Wang - 2011] [Huang - 2014] [Liu - 2014]. Néanmoins, lorsqu'une intégration avec un circuit de photonique Si est visée, il est indispensable d'utiliser une couche tampon la plus fine possible pour permettre le couplage de la lumière entre la zone active et le guide d'onde dans le substrat. En effet, il faut que la lumière dans le III-V « voit » le substrat, autrement dit, que le mode optique des puits déborde dans le substrat. Les puits doivent donc être réalisés près du substrat pour diminuer la longueur de couplage, ce qui nécessite la réalisation d'une couche tampon fine.

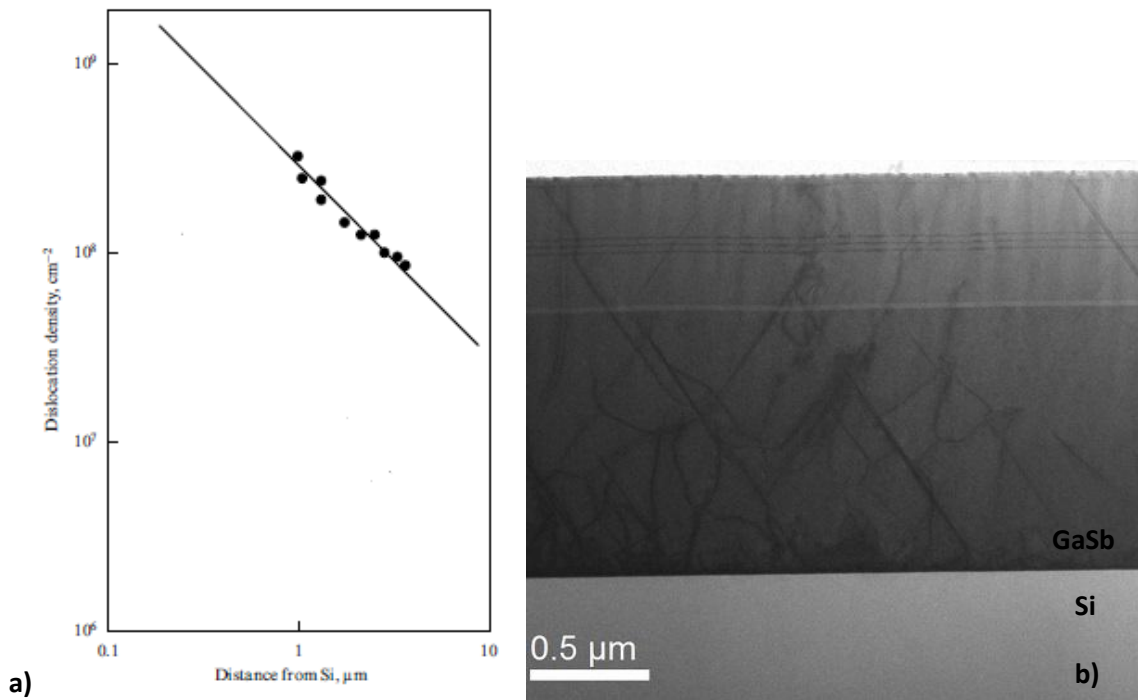


Figure 1.17 : Réduction de la densité des défauts (dislocations) d'après a) le graphe en s'éloignant de l'interface GaAs/Si, avec donc l'augmentation de l'épaisseur du buffer de GaAs [Yamaguchi - 1991] et d'après b) l'image TEM (LPN) en s'éloignant de l'interface GaSb/Si

2.3.2 Méthode du cycle thermique (ou TCA pour thermal cycle annealing)

L'étude de cette approche a débuté dans les années 1980 avec la croissance de GaAs sur Si principalement. Le recuit thermique est utilisé afin de réduire la densité de dislocation qui atteint les valeurs de 10^9 - $10^{10}/\text{cm}^2$ dans certains films III-V, notamment de GaAs sur Si [Bolkhovityanov - 2008] [Lee - 1987] [okamoto - 1987] [Yamaguchi 1988] [Yamaguchi - 1991] [Bolkhovityanov - 2009]. Il permet aux dislocations de bouger dans le matériau, augmentant ainsi la probabilité de rencontre et d'annihilation des dislocations dont les vecteurs de burger sont opposés. Un cycle thermique consiste à monter à très haute température durant un temps déterminé puis à redescendre à plus

faible température. Le fait de faire des cycles contraint le film de III-V à subir alternativement des états de compression et de tension, ce qui inverse constamment la direction de mouvement des TDs [Bolkhovityanov - 2008]. Ainsi, les combinaisons de rencontre des dislocations sont nombreuses et variées. L'efficacité de la méthode est montrée par la Figure 1.18. En effet, on observe une réduction de la densité de TD d'une décade après 4 cycles thermiques entre 900°C et la température ambiante d'un échantillon de GaAs sur Si. Néanmoins, comme on peut le constater, cette densité de TD reste élevée (supérieure à $10^7/cm^2$ pour une épaisseur d'un micron de GaAs) [Yamaguchi - 1991].

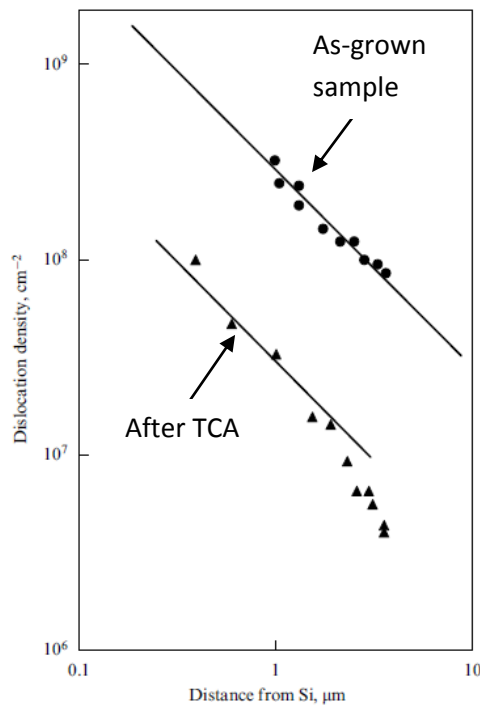


Figure 1.18 : Comparaison de la densité de TDs pour un échantillon as-grown sur Si et pour un échantillon ayant subi 4 TCA [Yamaguchi - 1991]

2.3.3 Technique « Two-step growth »

Cette technique est basée sur une première étape de croissance à basse température (BT) d'une couche III-V de plusieurs nanomètres durant la phase de nucléation suivie d'un recuit puis d'une croissance à plus haute température dans les conditions standards pour ce matériau (entre 550 et 600°C pour du GaAs) [Bolkhovityanov - 2008] [Bolkhovityanov - 2009] [Fang - 1990]. Débuter la croissance à BT permet de couvrir totalement la surface de Si rapidement bien que la qualité de la couche ne soit pas bonne (présence de défauts ponctuels). Le but est d'obtenir un film continu en évitant la formation d'îlots 3D et donc leur coalescence qui peut générer des dislocations et des défauts plans. La température plus élevée de la seconde étape a un effet de recuit sur cette première couche et en améliore la qualité [Fang - 1990]. Le recours à une température de croissance basse est aussi choisi pour réduire la densité de dislocations qui se forment durant la descente en température après la croissance [Uen - 1991].

Pour la première étape, il est possible de l'effectuer simplement à BT [Soutadé - 1991] [Bolkhovityanov - 2008], d'avoir recours à la technique MEE (Migration-Enhanced Epitaxy) où des monocouches d'atomes de l'élément III et de l'élément V sont alternativement déposées [Horikoshi -

1989] [Kitahara - 1990] [Taylor - 2001] ou à la technique SPE (Solid-Phase Epitaxy), dans le cas de la croissance du GaAs sur Si, où une couche amorphe de GaAs ou AlAs/GaAs est employée puis cristallisée par recuit thermique [Vinokurov - 1991] [Uen - 1991] [Uen - 1993] [Bolkhovityanov - 2008]. Pour cette dernière méthode, le dépôt peut être même réalisé à température ambiante.

Dans le cas de la croissance de GaAs sur Si, Vinokurov et al. montrent qu'une couche amorphe de GaAs/Si améliore la qualité structurale du film de GaAs [Vinokurov - 1991]. Ce résultat est confirmé par les analyses comparatives de Bolkhovityanov *et al.* En effet, ils comparent la FWHM obtenue par XRD de Vinokurov et al. avec celles de plusieurs études de différents chercheurs n'employant pas cette méthode. La FWHM obtenue par cette méthode se trouve parmi les plus basses [Bolkhovityanov – 2008].

2.3.4 Insertion d'une couche tampon de SrTiO₃ (STO)

Une autre manière d'améliorer la croissance de matériaux III-V sur silicium est d'insérer une couche intermédiaire de SrTiO₃ (STO). Une première étude par cette méthode a été annoncée en 2001 par Motorola [Motorola – 2001] dans le cas de la croissance de GaAs sur Si. Le désaccord de paramètre de maille entre GaAs et STO est d'environ 2%. La croissance s'effectue par déposition de Sr et de Ti sous oxygène à une température de substrat entre 200 et 400°C [Yu – 2000] [Dropad – 2003]. La Figure 1.19 dépeint la composition de l'hétéro-structure avec du STO [Eisenbeiser - 2002]. La couche de SiO₂ est supposée s'être formée après la croissance de la couche de STO en conséquence de la diffusion d'oxygène dans le silicium.

Par cette technique, il a été démontré que la densité de défauts dans le GaAs est d'environ 10^5 .cm⁻², la rugosité de surface est de 0.9 nm sans formation d'APD [Eisenbeiser – 2002]. Par ailleurs, la mobilité des électrons dans le GaAs/SrTiO₃/Si est 94% de celle mesurée pour un échantillon de GaAs/GaAs [Eisenbeiser – 2002]. Des transistors FETs fabriqués sur cette plate-forme ont montré une dégradation du courant du canal de seulement 1.2% après 800h d'opération à 200°C [Yu – 2002].

Néanmoins, les mécanismes responsables de la croissance de qualité de GaAs sur Si par l'intermédiaire d'une couche de STO ne sont pas établis [Bolkhovityanov - 2009]. Enfin, en janvier 2003, Motorola a annoncé l'arrêt de la commercialisation de cette technologie. Il n'est pas clairement défini si cela est dû à la chute du prix des substrats de GaAs ou à des difficultés techniques ou à une combinaison des deux [EETIMES - 2003]. Depuis cet arrêt jusqu'à 2009, Bolkhovityanov *et al.* mentionnent l'absence de recherches par d'autres laboratoires dans ce domaine [Bolkhovityanov - 2009]. Cependant, depuis 2008, l'Institut de Nanotechnologies de Lyon (INL) et le Laboratoire de Photoniques et Nanostructures (LPN) ont étudié la croissance directe d'InP sur Si par l'insertion d'une couche de STO [Saint-Girons - 2008] [Gobaut - 2010].

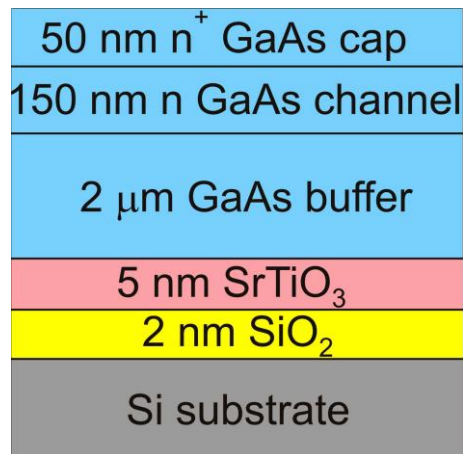


Figure 1.19 : structure de couches de GaAs sur Si par l'intermédiaire d'une couche de STO [Eisenbeiser - 2002]

2.3.5 Approche par séparation des problèmes liés au désaccord et à la polarité

Une tentative envisagée pour mieux maîtriser la croissance des III-V sur Si, est de décorrélérer les problèmes liés à la différence de polarité et au désaccord de paramètre de maille existant entre les matériaux III-V et Si. Dans ce but, certains chercheurs ont eu recours à l'insertion d'une couche de Ge entre GaAs et Si. L'emploi d'un substrat virtuel Ge/Si (ou Ge-on-Si) devient une technologie mature [Lee - 2012]. Un buffer de SiGe à gradient de composition entre Ge et Si peut être ajouté aussi. D'autres chercheurs utilisent une couche de GaP sur Si. Nous détaillerons ces trois pistes dans ce qui suit.

2.3.5.1 Insertion d'une couche tampon de Ge entre GaAs et Si

Il est possible d'insérer une couche de Ge entre le matériau III-V et le substrat de Si. En effet, Si et Ge sont tous les deux des matériaux non polaires et complètement miscibles. De plus, Ge et GaAs ont des paramètres de maille et des coefficients d'expansion thermique très proches [Lee - 2012]. Par conséquent, il est possible de traiter d'abord le problème lié au large désaccord existant entre Si et GaAs par l'intermédiaire de la couche tampon de Ge. Ensuite, il reste à régler le problème lié à la différence de polarité. Il est généralement traité par l'emploi d'un substrat désorienté comme expliqué précédemment mais aussi par des conditions de démarrage optimisées de la croissance de GaAs sur Ge [Liu - 2011] [Wang - 2012].

Certains chercheurs, comme ceux de chez IBM, ont tenté d'insérer une couche de Ge la plus fine possible en vue d'une meilleure intégration [Richter - 2011] [Liu - 2014]. Richter *et al.* d'IBM ont utilisé une couche de Ge inférieure ou égale à 300 nm mais la densité de dislocations dans le Ge reste très élevée ($8.2 \cdot 10^8 / \text{cm}^2$) [Richter - 2011] et est comparable à ce qui est obtenu par d'autres chercheurs [Choi - 2008] [Hartmann - 2009] (voir Figure 1.20).

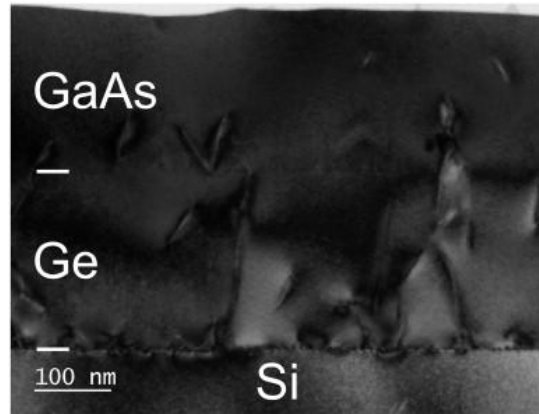


Figure 1.20 : image TEM de 200 nm de GaAs réalisés sur 250 nm de Ge sur un substrat de Si par MBE [Richter - 2011].

Pour traiter la différence de polarité entre Ge et GaAs, l'équipe de Liu commence la croissance de GaAs sur Ge par 20 ML de GaAs par MEE. La température de croissance de la couche de nucléation varie entre 350 et 410°C. D'après leur observation TEM, les défauts générés à l'interface sont confinés dans les premiers 100 nm. Les résultats TEM indiquent que la densité de défauts générés à l'interface GaAs/Ge est trop faible pour être détectée au TEM (voir Figure 1.21). Cependant, ces travaux ont été effectués sur substrat de Ge. Il serait intéressant de les réaliser sur Ge/Si pour voir si ces mêmes résultats encourageants sont observables sur Si [Wang - 2012].



Figure 1.21 : image TEM d'une couche de GaAs sur substrat de Ge [Wang - 2012]

En utilisant cette méthode du substrat virtuel Ge/Si, l'équipe de Huiyun Liu de Londres démontre le premier laser à base de boîtes quantiques d'InAs/GaAs émettant à 1.28 μm opérant en continu (CW) et à température ambiante (RT). La densité de courant de seuil de 163 A/cm^2 est très faible. La puissance de sortie en CW est de 3.7 mW pour un courant de 150 mA. Cependant, les épaisseurs des couches tampons de Ge et de GaAs sont grandes (2 μm pour chaque couche tampon) [Lee - 2012].

D'autres lasers à boîtes quantiques ont été réalisés en utilisant cette méthode Ge/Si avec une épaisseur de Ge plus fine de 500 nm avec des performances à l'état de l'art [Liu - 2014]. L'un émet à 1.3 μm à température ambiante et en continu avec une puissance de sortie dépassant 176 mW, ce qui est la valeur la plus élevée reportée pour les lasers télécom sur silicium. La densité de courant de seuil est faible ($\sim 336 \text{ A}/\text{cm}^2$ avec un courant de seuil de 38 mA à 20°C pour un mesa de $1130 \times 10 \mu\text{m}^2$). Le deuxième laser a une puissance de sortie plus faible ($\sim 50 \text{ mW}$) et un courant de seuil de 16 mA à 20°C (pour un mesa de $937 \times 4 \mu\text{m}^2$) qui est proche de celui du laser de référence réalisé sur GaAs. La densité de dislocations dans le GaAs reste de l'ordre de $10^8/\text{cm}^2$. Par ailleurs, la couche tampon de GaAs de 2 μm élaborée pour arriver à ces performances reste épaisse. Enfin, cette technique demeure complexe car il faut passer par la croissance CVD d'une couche de Ge et définir les bonnes conditions de croissance pour favoriser la nucléation du GaAs sur Ge.

2.3.5.2 Insertion d'une couche tampon à gradient de composition GeSi (GaAs/Ge/GeSi/Si)

Une couche tampon à gradient de composition peut aussi être utilisée pour diminuer la densité de défauts. Le paramètre de maille varie de telle sorte que le désaccord reste faible aux interfaces substrat/couche tampon, couche tampon/couche supérieure et entre chaque sous-couche de composition graduellement différente au sein de la couche tampon. Cette couche tampon peut être du $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$. Dans ce cas, le $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ est terminé par une couche de Ge pur avant la croissance du GaAs.

Par cette technique, il a été possible de réaliser un substrat artificiel Ge/GeSi/Si avec une densité de défauts de moins de $2 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ dans la couche de Ge [Samavedam – 1998] [Bolkhovityanov - 2008]. De même, des lasers à puits quantique AlGaAs/GaAs ou InGaAs/GaAs/AlGaAs sur Ge/GeSi/Si ont été réalisés par cette méthode [Currie – 1998] [Groenert – 2003] [Bolkhovityanov - 2008]. Néanmoins, ce dernier laser fabriqué par Groenert et al., avec une densité de défauts de $2 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ dans le GaAs, ne fonctionnait pas plus de 4h [Groenert - 2003][Bolkhovityanov - 2009]. Un autre inconvénient est que cette technique nécessite une étape intermédiaire de polissage de la couche tampon de GeSi (à cause de la forte rugosité de surface [Samavedam – 1997]) et l'emploi d'une couche tampon GeSi épaisse. En effet, la variation de composition en Ge ne doit pas être supérieure à 10% par micron pour obtenir une densité de défauts de $2 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$. Il faut donc une couche d'environ 10 μm pour parvenir à une densité de dislocations intéressante [Bolkhovityanov - 2008].

2.3.5.3 GaP accordé sur Si

Une autre approche pour décorrélérer les problèmes liés au désaccord et à la différence de polarité est l'épitaxie d'une couche tampon de GaP sur Si [Wang - 2015] [Sobolev - 2015]. En effet, le désaccord de paramètre de maille entre GaP et Si est très faible ($\sim 0.37\%$). De ce fait, il n'y a pas de relaxation pour une épaisseur de GaP de l'ordre de 100 nm [Jussila - 2012]. Il reste donc à traiter le problème de polarité. L'enjeu est de pouvoir diminuer au maximum l'épaisseur de la couche tampon nécessaire pour obtenir une annihilation complète des APD et, d'éviter le démarrage 3D de croissance expérimentalement observé [Putuato – 2009]. C'est pourquoi, l'une des techniques employées est la MEE qui se fait à BT [Tsuji – 1997] [Sadeghi - 2001] [Sobolev - 2015]. Afin d'améliorer la qualité du film, on trouve aussi l'utilisation des techniques « two-step growth » [Bi - 1996] [Sobolev - 2015] ou TCA [Komatsu - 1997].

En 2009, Bolkovityanov *et al.* comparent la FWHM des courbes XRD d'un échantillon de Kunert *et al.* épitaxié par MOCVD [Kunert - 2007] et pour lequel la plus petite épaisseur de GaP sur Si a été reportée ($< 100 \text{ nm}$), à la FWHM théorique d'un film parfait de GaP. D'après leur analyse, les deux valeurs expérimentale et théorique coïncident (environ 340 arcsec), indiquant l'absence de défauts dans les films réalisés. Ils en concluent la possibilité de faire croître un film continu sans défaut de GaP sur Si. Ils notent, toutefois, qu'au-delà d'une certaine épaisseur, l'introduction de dislocations de désaccord devient inévitable [Bolkovityanov - 2009]. Yu *et al.* [Yu - 2004] ont réalisé une couche de GaP de 0.4 μm qu'ils affirment être complètement relaxée. Elle contient donc des défauts tels que les dislocations de désaccord. Pourtant, la FWHM obtenue de 130 arcsec est la plus petite valeur obtenue pour des épaisseurs de GaP sur Si entre environ 0.1 et 4 μm et est proche de la valeur théorique [Bolkovityanov - 2009].

Les observations RHEED de Sobolev et al. montrent l'absence de passage 3D durant la croissance d'une couche de nucléation de GaP de 10-20 nm réalisée par MEE suivie d'une couche tampon de

GaP de 150-200 nm sur substrat de Si. Néanmoins, le pic du GaP d'après les courbes de XRD selon la réflexion (004) est très large (~1296 arc sec) [Sobolev - 2015]. Donc, éviter la croissance 3D n'est pas suffisant, bien que nécessaire, pour améliorer la qualité de la couche de GaP.

Enfin, en substituant une petite quantité de phosphore par de l'azote, il est possible d'obtenir un gap direct (alors que le gap du GaP est indirect). C'est pourquoi, cette substitution est intéressante dans l'élaboration de lasers [Liebich - 2011] ou de convertisseurs photovoltaïques [Sobolev - 2015]. Huang *et al.* ont réalisé un laser à puits quantiques d'InGaAs/GaAs sur une couche tampon de GaP/Si. Le laser de 80 μm de large et 1.2 mm de long fonctionne à 1043 nm en mode pulsé à RT avec une densité de courant de seuil élevée de 5.6 kA/cm^2 [Huang - 2014].

2.3.6 Technique ELOG (Epitaxial Lateral Overgrowth)

Une autre approche menée par l'équipe de Mori, au Japon est l'ELOG (epitaxial lateral overgrowth) pour faire croître de l'InP sur Si [Naritsuka -1995]. Le principe est détaillé dans la Figure 1.22. Tout d'abord, un germe de composé III-V (InP par exemple) de mauvaise qualité (contenant des dislocations) est épitanie sur le substrat de silicium. Ensuite, la surface est structurée avec un masque diélectrique. La croissance reprend et l'InP croît à partir du germe au niveau des ouvertures du masque. Quand l'InP atteint le bord du masque, il pousse latéralement de manière épitanie (il n'y a pas de nucléation sur le masque). Les TDs s'arrêtent en dessous du masque mais se propagent au niveau de l'ouverture du masque [Lourdudoss- 2008]. En 1999, une première étude de croissance de GaN par épitanie latérale sélective sur substrat de Si(111) est reportée dans la littérature [Kobayashi - 1999]. Dans ce cas, la croissance sélective de GaN commence sur des rubans de Ga_2O_3 et continue latéralement au dessus de l' AlO_x lui-même présent sur le substrat de Si. Il montre par des images MEB (Microscopie Electronique à Balayage) et TEM l'absence de vide et de fissures au lieu de rencontre entre deux régions de GaN et la réduction de défauts dans les régions où la croissance a été réalisée de manière latérale (en s'éloignant de la région où le GaN a été réalisé sur le ruban de Ga_2O_3). Néanmoins, cette méthode reste complexe car il faut déterminer le choix du masque et les bonnes dimensions d'ouvertures et de conditions de croissance pour favoriser la croissance latérale. Ceci est indispensable pour former une couche continue du matériau III-V et permettre la croissance au moins de petites zones de bonne qualité sur lesquelles peuvent être réalisés les composants. Ce dernier aspect montre encore qu'il faut localiser les parties de qualité suffisante avant d'effectuer la croissance du futur composant, accentuant la complexité de la technique. Enfin, aucun composant laser utilisant cette méthode (ELOG InP ou GaN sur substrat de Si) n'a été répertorié dans la littérature jusqu'à aujourd'hui.

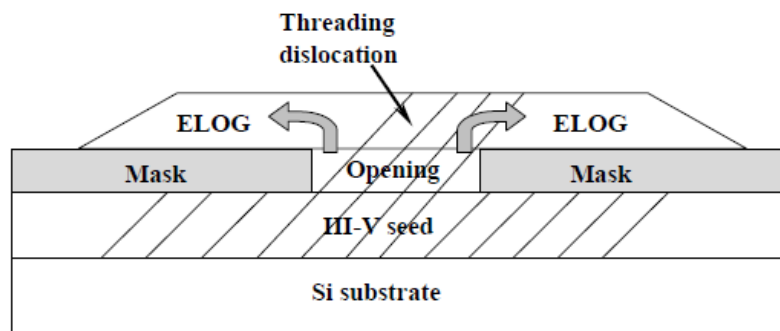


Figure 1.22 : principe de fonctionnement de l'ELOG [Sun - 2003]

2.3.7 Méthode de filtrage de dislocations par l'intermédiaire de Super-Réseaux (SR)

La première utilisation d'un SR (ou Strained Layer Superlattice, SLS) pour la réduction de la densité de dislocations a été proposée par Matthews *et al.* [Matthews - 1974]. Il existe différents types de mécanismes de filtrages. Ils ont été expérimentalement étudiés par El-Masry *et al.* à partir de caractérisations TEM dans le cas de la croissance de GaAs sur Si(001) par l'intermédiaire d'un SR de InGaAs/InGaP [El-Masry - 1988]. Ils décrivent différents types d'interactions entre les dislocations et le SR. La courbure des TD dépend d'une force dite de Peach-Koehler qui permet de décrire l'influence d'une contrainte (ou champ élastique externe) sur une dislocation [Peach - 1950] [Bordas - 2014]. Dans le cas a), (voir Figure 1.23), les TD sont soumises à une force de Peach-Koehler nulle. Ainsi, il n'y a pas d'interaction entre TD et SR. Dans le cas b), les TD sont soumises à une force de Peach-Koehler insuffisante. La courbure n'est que partielle et la TD continue de se propager. Dans le cas c), cette force est suffisante pour provoquer la courbure des TDs [Dodson - 1990] [Yang - 2007]. Les TDs ainsi courbées peuvent soit se diriger vers les côtés du matériau plutôt que dans la direction de croissance (image c) de la Figure 1.23), soit se rencontrer et s'annihiler (image d) de la Figure 1.23), ou donner lieu à une seule TD après coalescence (le nombre de TDs atteignant la couche supérieure est donc réduit de moitié) (image e) de la Figure 1.23). L'image TEM de la Figure 1.24 montre un exemple de filtrage de dislocations à l'aide de deux SR en InGaAs/GaAs d'une période de 10 nm/30 nm répétée 5 fois. Les SR se situent à une distance de 0.5 et 2.5 μm de l'interface GaAs/Si. D'après cette image (voir Figure 1.23), on observe bien la réduction de la densité de dislocations après le deuxième SR. Néanmoins, il faut que les couches individuelles aient une épaisseur inférieure à l'épaisseur critique du matériau.

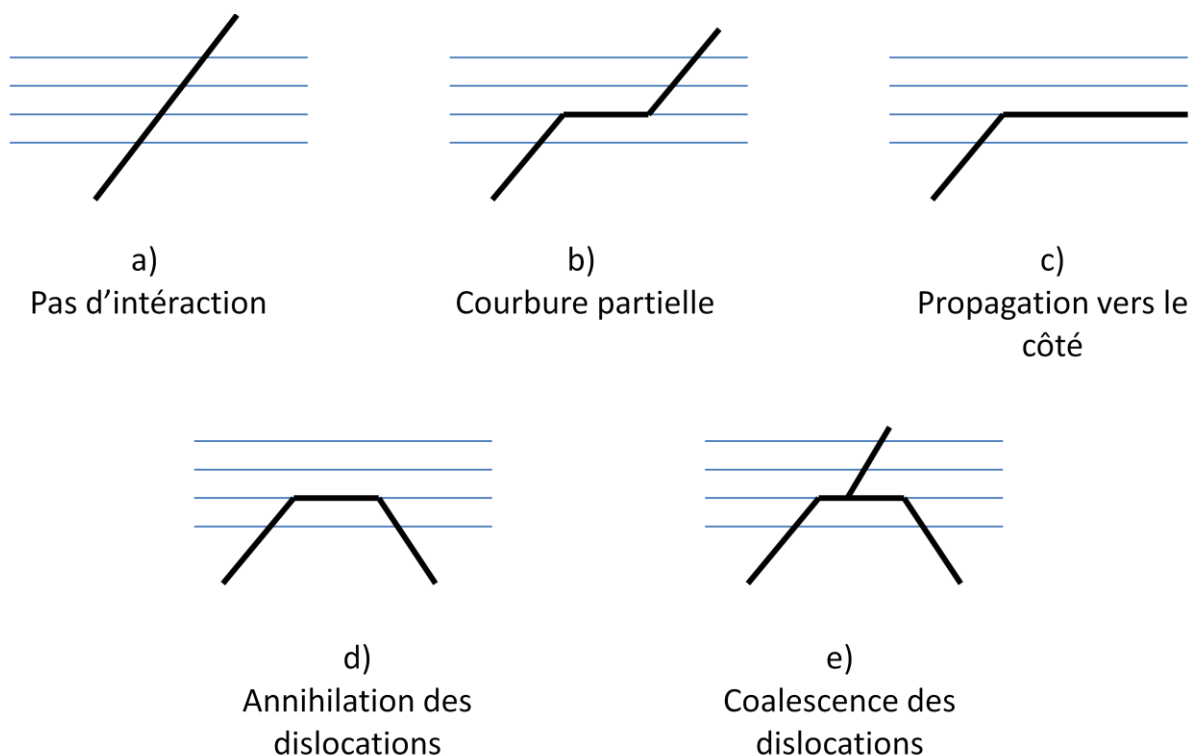


Figure 1.23 : possibles comportements des dislocations traversantes au niveau du SR: a) pas d'interaction entre TD et SR, b) courbure partielle, c) fuite vers le côté du substrat, d) rencontre et annihilation des TDs et e) coalescence des TDs pour donner une TD [Ayers - 2007] [El-Masry - 1988].

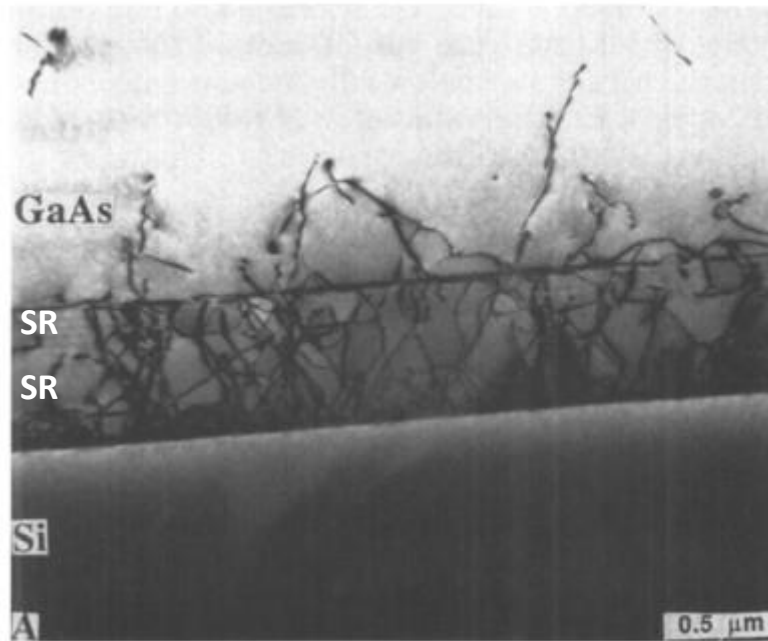


Figure 1.24 : exemple de filtrage de dislocations traversantes par l'utilisation de SR en InGaAs/GaAs entre deux couches de GaAs (SR à 0.5 μm et 2.5 μm de l'interface GaAs/Si) [Sharan - 1991]

On retrouve plusieurs études concernant l'emploi d'un SLS à base de III-V sur silicium. La plupart mentionne l'emploi d'un SLS en InGaAs/GaAs sur silicium par MOCVD [Okamoto - 1987] [Sharan - 1991] ou par MBE [Nozawa - 1992] [Luxmoore - 2013]. Nozawa *et al.* ont eu recours à la croissance d'un SLS à basse température (BT). Les observations TEM montrent que la croissance à BT est plus efficace que celle à haute température (HT). Il explique cela par le fait qu'une croissance à BT permet de réduire la contrainte thermique due à la différence des coefficients d'expansion thermique. Il ajoute qu'à BT, il est possible d'accumuler plus de contrainte dans la couche qu'à HT pour une même épaisseur. En effet, il est moins facile pour la couche de relâcher la contrainte emmagasinée puisque les dislocations ont besoin d'un apport d'énergie plus important qu'à HT pour être générées [Nozawa - 1992]. Néanmoins, aucun composant n'a été réalisé sur cette structure.

L'équipe d'Huiyun Liu de Londres utilise un SLS à base d'InAlAs/GaAs de 10 nm chacun comme couche de filtrage des dislocations (DFL pour dislocation filter layer). Ce SLS est suivi d'une couche de 400 nm de GaAs. La structure {SLS et couche de GaAs} est répétée 3 fois sur une couche tampon d'1 μm de GaAs directement épitaxié sur substrat de Si désorienté de 4°. Il démontre par des investigations TEM et EPD (etch pitch density) que l'emploi du SLS permet de filtrer les dislocations (voir Figure 1.25.a) et permet de diminuer la densité de dislocations de $10^9/\text{cm}^2$ à $2.0 \times 10^6/\text{cm}^2$. Ils réalisent un composant laser (50 μm x 3.4 mm) à base de boîtes quantiques d'InAs/GaAs par-dessus le filtre SLS. Il émet à 1.27 μm à RT avec une densité de courant de seuil de 194 A/cm² et une puissance de sortie d'environ 77 mW (voir Figure 1.25.b). Ce sont des résultats très encourageants. Néanmoins, ils n'indiquent pas si le régime continu est atteint et l'épaisseur de la couche tampon reste élevée (>2 μm) [Tang - 2014]. Cependant, le recours à des DFL reste une technique intéressante pour améliorer la qualité du matériau épitaxié.

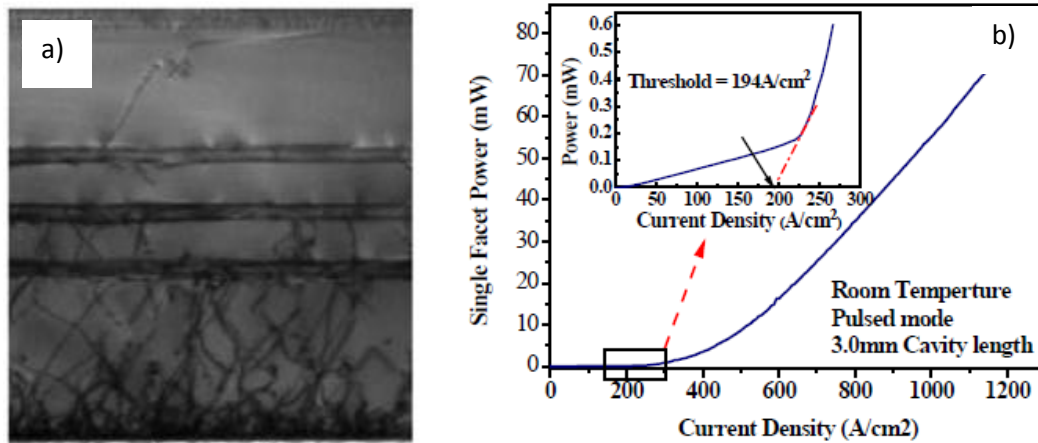


Figure 1.25 : a) image TEM du filtre de dislocations à bases d'InAlAs/GaAs sur substrat de Si et b) caractéristique P-I d'un laser à boîtes quantiques d'InAs/GaAs incluant le filtre de dislocations SLS à base d'InAlAs/GaAs [Tang - 2014].

Au sujet des SR à base d'antimoniures, les premiers emplois d'un SR AlSb/GaSb sur Si ont été reportés par Malik *et al.* en 1986 mentionnant une amélioration des couches par le SR [Malik - 1986] [Van der Ziel - 1986]. En 2014, Yoen et al. étudient l'effet du SR AlGaSb/AlSb sur Si à l'aide de caractérisations par AFM. La rugosité de surface de l'échantillon avec SR est plus faible par rapport à celle d'un échantillon sans SR. Selon eux, la rugosité plus faible provient du fait que la densité de TD et de défauts est réduite par l'emploi du SR [Yoen - 2014].

2.3.8 Méthode de filtrage de dislocations par l'intermédiaire de boîtes quantiques (QDs)

Dans la littérature, on trouve l'utilisation de boîtes quantiques (QDs) pour filtrer les dislocations. Selon certaines études [Mi - 2009], le champ de contrainte autour des îlots 3D est plus important que celui produit par des super-réseaux contraints conventionnels. De ce fait, la courbure des dislocations qui se propagent devrait être plus efficace. Mi *et al.* ont étudié, à l'aide de caractérisations optiques, l'efficacité d'une couche tampon à base de QDs pour filtrer les dislocations. La couche tampon servant de filtre est constituée de 10 empilements de QDs d'InAs avec 50 nm de GaAs comme barrière sur substrat de silicium. Ensuite une couche active de QDs d' $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ a été réalisée. Deux autres structures similaires ont été réalisées, l'une sur substrat de GaAs, l'autre sur un substrat de Si mais sans les filtres de QDs. Les résultats de photoluminescence indiquent que le signal pour l'échantillon avec des filtres de QDs sur substrat de silicium est plus élevé que celui pour l'échantillon sans filtres de QDs (voir Figure 1.26.a)). De même, leur image TEM montre que les couches de QDs d'InAs (couche tampon servant de filtre) permettent de courber les dislocations à 60° . Un laser à QDs d'InGaAs sur Si a été réalisé avec cette couche tampon d'InAs servant de filtre. Le spectre de photoluminescence à 300K indique un important signal de PL avec une FWHM étroite d'environ 51 meV. Ce signal est comparable au meilleur signal obtenu d'un échantillon avec des QDs similaires réalisées sur des substrats de GaAs. Cela confirme la qualité des QDs de la couche active. De même, un pic à $1.3 \mu\text{m}$ est observé dans ce même spectre, provenant de la couche tampon d'InAs servant de filtre, indiquant la bonne qualité du matériau (voir Figure 1.26.b)). Par ailleurs, la densité de courant de seuil est de 900 A/cm^2 à température ambiante. Cette densité est plus faible que celle du laser ne contenant pas la couche tampon servant de filtre (1500 A/cm^2), mais reste plus élevée que dans le cas du laser à QDs réalisés sur GaAs ($<100 \text{ A/cm}^2$) [Mi -

2009]. Enfin, il est difficile de trouver dans la littérature des études plus récentes sur les QDs utilisées comme filtre de dislocations.

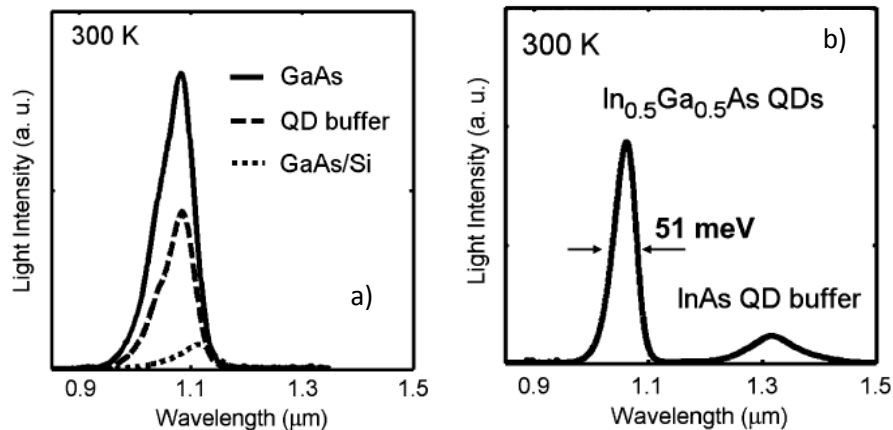


Figure 1.26 : a) spectres de photoluminescence à 300K des QDs actifs d'InGaAs réalisés sur substrat de GaAs et sur Si avec et sans la couche tampon servant de filtre à base de QDs d'InAs. b) spectre de photoluminescence à 300K du laser à QDs incluant la couche tampon servant de filtre de QDs d'InAs sur substrat de Si [Mi - 2009].

2.4 Croissance des III-Sb sur Si

2.4.1 Motivations

2.4.1.1 Propriétés des III-Sb

Les matériaux à base d'antimoine sont regroupés sous le nom d'ABCS pour *Antimonide Based Compound Semiconductors*. Les ABCS comprennent des éléments III (In, Ga, Al) et des éléments V (Sb et As) pour réaliser des matériaux binaires ou des alliages ternaires et quaternaires, voire quinaires. Leur paramètre de maille étant proche de 6.1 Å, ils sont aussi appelés « famille des matériaux III-V à 6.1 Å » (voir Tableau 1.1). Leur bande d'énergie interdite peut être ajustée entre les longueurs d'onde du proche infrarouge (AlSb) et du moyen infrarouge (InAsSb). Il est possible de réaliser des alignements de bande de type I, II et III (voir Figure 1.27).

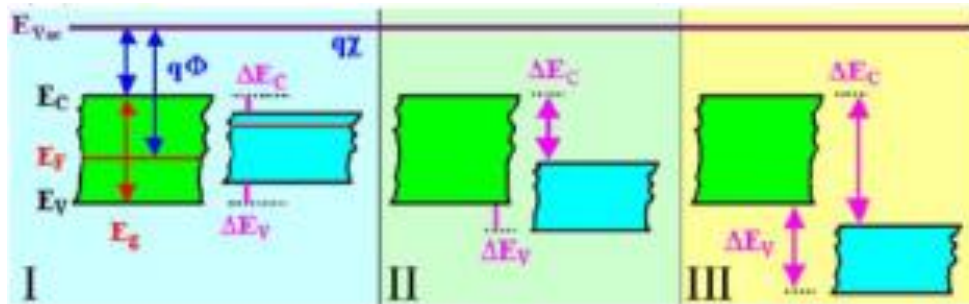


Figure 1.27 : présentation des différents types d'alignement de bandes [Wang - 2013]

Ces propriétés donnent une grande liberté dans l'ingénierie de la structure de bandes. En outre, les ABCS possèdent de faibles masses effectives et une mobilité de porteurs élevée (voir Tableau 1.1).

| | Paramètre de maille (Å) | Mobilité à RT (cm ² /V/s) [Sze - 1969] | | Masse effective m*/m ₀ [Sze - 1969] [Van Zeghbroeck - 1997] | |
|------|-------------------------|---|-------|--|------------|
| | | Electrons | Trous | Electrons | Trous |
| GaSb | 6.0959 | 4000 | 1400 | 0.047 | 0.5 |
| AlSb | 6.1355 | 200 | 420 | 0.3 | 0.4 |
| InSb | 6.4794 | 78000 | 750 | 0.013 | 0.6 |
| InAs | 6.0583 | 33000 | 460 | 0.02 | 0.41 |
| GaAs | 5.6532 | 8500 | 400 | 0.067 | 0.5 |
| Si | 5.4307 | 1500 | 600 | 1.08 | 0.57/0.81* |
| Ge | 5.658 | 3900 | 1900 | 0.56 | 0.29 |

Tableau 1.1 : propriétés des III-Sb comparés à celles du GaAs, du Si et du Ge. *divergence de valeurs entre deux méthodes de calcul.

2.4.1.2 Composants et applications

Pour toutes ces raisons, les ABCS sont vus comme les meilleurs candidats pour la fabrication des futurs composants à faible puissance de consommation et haute fréquence d'opération (HEMT) [Bennett -2005] [Liu - 2010] et ont un potentiel certain pour la réalisation de composants tels que les lasers et les photo-détecteurs opérant dans l'infrarouge moyen [Tournié - 2012] [Taalat 2014] [Chen - 2015]. Les possibles applications sont les radars, les communications satellite, les circuits intégrés à très haute vitesse et ultra faible puissance, les mobiles, la surveillance environnementale, la détection chimique, le diagnostic biomédical et autres domaines [Liu - 2010]. Plus récemment, nous avons développé des lasers pour émission dans la fenêtre des télécommunications (1.55 μm). Nous avons réalisé un premier laser à puits quantiques composites GaInSb/AlInSb sur GaSb fonctionnant en continu à température ambiante avec une puissance de sortie d'environ 30 mW/facette et un courant de seuil de 85 mA pour une diode laser de 10 μm x 1 mm [Cerutti - 2015].

2.4.1.3 Relaxation des contraintes par formation d'un réseau de dislocations à 90°

D'après Bourret *et al.* [Bourret - 1992], pour réaliser une couche épitaxiée de bonne qualité, c'est-à-dire sans dislocations traversantes (voir Figure 1.28), il faut favoriser la formation d'un réseau de dislocations à 90° pour relâcher la contrainte : en effet, celles-ci restent confinées à l'interface et sont les plus efficaces pour relâcher la contrainte par rapport aux autres dislocations [Trampert – 1995]. On retrouve ce phénomène particulier chez les antimoniures, ce qui les rend intéressants (voir Figure 1.28). Néanmoins, cette particularité ne s'étend que sur de petites zones du matériau. Les conditions de croissance pour privilégier ce type de défauts tout en évitant ceux traversants sur de plus grandes régions n'ont pas encore été trouvées.

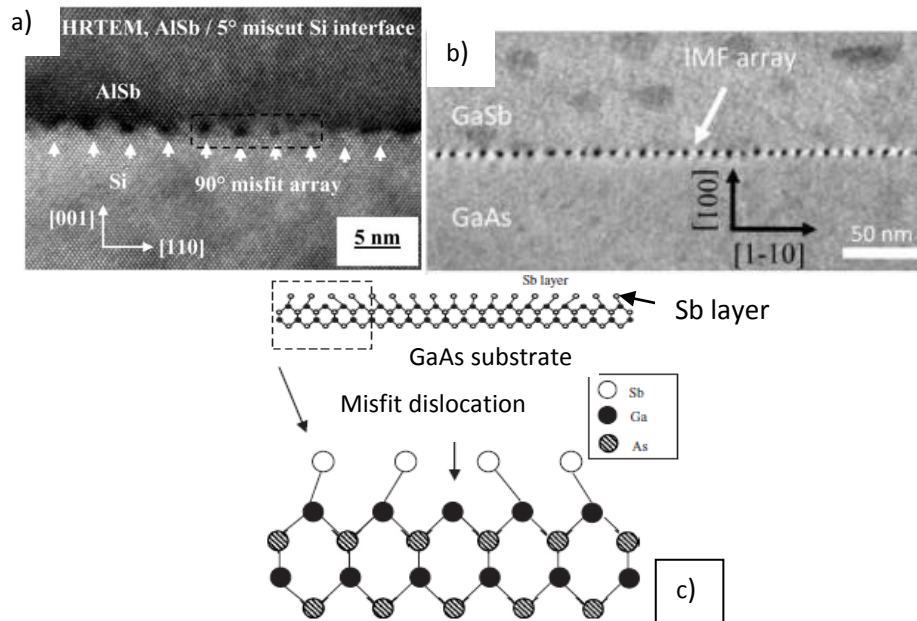


Figure 1.28 : a) image TEM d'un réseau de dislocations à 90° dans le cas de la croissance du GaSb sur silicium [Huang - 2008], b) image TEM d'un réseau de dislocations à 90° dans le cas de la croissance de GaSb sur GaAs [Jallipalli - 2009] et c) schéma de l'arrangement atomique du réseau de dislocations à 90° à l'interface GaSb/GaAs [Jallipalli - 2007].

2.4.2 Etat de l'art de l'intégration des III-Sb sur Si

2.4.2.1 Au niveau international

2.4.2.1.1 Apport de l'AISb

La croissance épitaxiale des matériaux présentant un large désaccord de paramètre de maille comme le cas du GaSb sur silicium a été étudiée il y a 30 ans environ. En 1986, on retrouve une première tentative de croissance du GaSb sur silicium reporté par Malik *et al.* du laboratoire Bell [Malik - 1986]. Par la suite, on trouve d'autres tentatives par d'autres chercheurs [Akahane - 2004] [Kim - 2006] [Vajargah - 2013]. Mais toutes convergent vers le même résultat : la qualité de la couche de GaSb directement épitaxiée sur silicium est extrêmement mauvaise. Cela est expliqué par le fait que le GaSb ne « mouille » pas le substrat de silicium à cause des différences d'énergie de surface. Ceci provoque la formation de larges îlots qui peuvent éventuellement coalescer [Vajargah - 2013]. A cause de ce phénomène, on retrouve des amas de GaSb sur silicium (voir Figure 1.29) avec une rugosité et une densité de défauts plans (notamment des macles) élevées (voir Figure 1.30) [Akahane - 2005] [Kim - 2006] [Vajargah - 2013]. Par ailleurs, la surface après croissance est laiteuse [Akahane - 2004] [Toyota - 2008].

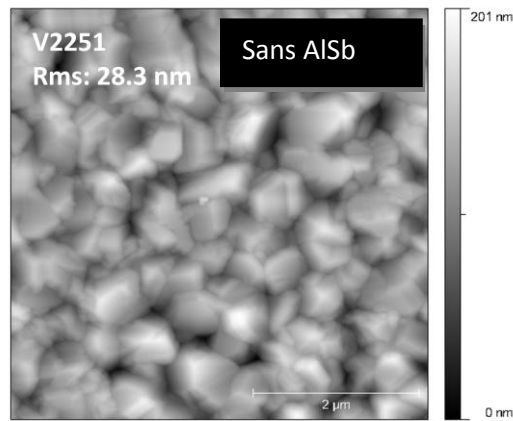


Figure 1.29 : image AFM 5 x 5 μm² d'une surface de GaSb directement épitaxié sur substrat de silicium

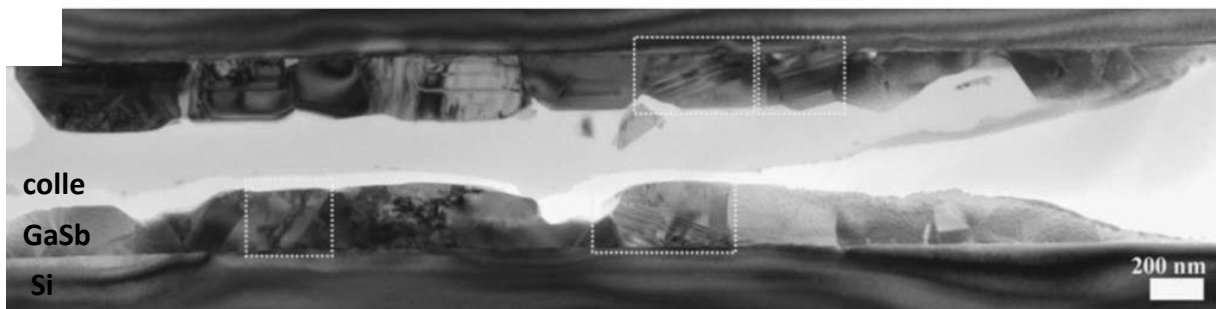


Figure 1.30 : image TEM en coupe par la tranche d'un buffer de GaSb directement épitaxié sur silicium montrant des défauts plans dans les rectangles [Kim - 2006]

En parallèle, des études où une couche de nucléation d'AISb entre la couche tampon de GaSb et le substrat de silicium ont été effectuées. Toutes montrent que l'ajout de cette couche de nucléation en AISb permet d'améliorer grandement la qualité de la couche de GaSb (voir Figure 1.31) [Akahane - 2004] [Balakrishnan - 2005] [Kim - 2006] [Vajargah - 2013]. Grâce à l'AISb, la densité de macles est réduite [Kim - 2006] [Noh - 2011] [Vajargah - 2013], la rugosité est nettement plus faible [Akahane - 2005] et la surface est, d'après eux, comme un miroir [Akahane - 2004].

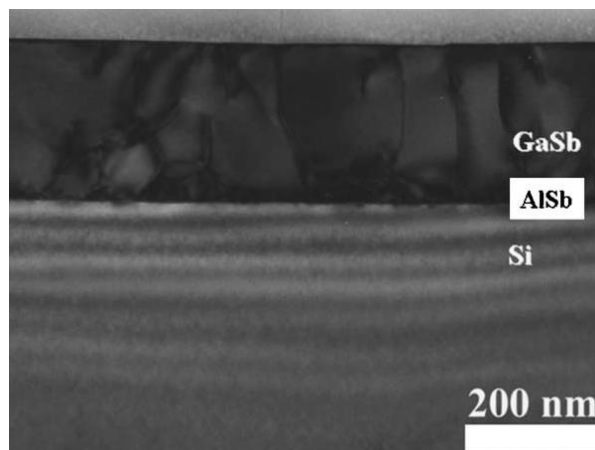


Figure 1.31 : image TEM en coupe par la tranche du buffer de GaSb sur silicium avec insertion d'une couche d'AISb [Kim - 2006]

En 2005, Akahane et al. montrent que l'emploi d'AlSb permet d'atteindre plus rapidement une croissance 2D du GaSb. Cela est confirmé en 2006 et 2013 par les observations TEM de Kim *et al.* et de Vajargah *et al.* [Kim - 2006] [Vajargah - 2013]. Akahane et al. expliquent que la longueur de diffusion de l'Al étant plus petite que celle du Ga, le nombre d'îlots d'AlSb est supérieur à celui de GaSb et ils sont plus petits. Ainsi, la longueur de diffusion des atomes de Ga est plus courte à cause de la présence de ces îlots d'AlSb, ce qui empêche leur regroupement pour former des îlots, favorisant la croissance 2D du GaSb [Akahane - 2005]. Vajargah *et al.* rajoutent que les îlots d'AlSb agissent comme des sites de nucléation appropriés pour le GaSb : en effet, ils permettent de diminuer l'énergie d'interface car le désaccord est plus petit entre AlSb et GaSb (0.6%). A cause de cette énergie d'interface et ce désaccord plus faibles, les atomes de Ga et Sb préfèrent se rassembler sur les facettes {111} des îlots d'AlSb et la croissance continue latéralement, favorisant la croissance 2D. De même, la densité élevée d'îlots d'AlSb réduit la longueur de diffusion des adatoms de Ga, ce qui contribue à réduire la fonte locale du silicium par les atomes de Ga et accélère le processus de croissance 2D. Ce mécanisme de croissance contribue au fait que la surface observée du GaSb est plane au final [Kim - 2006] [Vajargah - 2013] (voir Figure 1.31). Ainsi, l'intérêt d'insérer une couche d'AlSb est évident pour améliorer la qualité cristalline de la couche de GaSb.

Etudes des conditions de croissance de la couche de nucléation AlSb

La première tentative d'optimisation des conditions de croissance de la couche de nucléation d'AlSb provient d'Akahane *et al.* [Akahane - 2004]. Ils trouvent que les meilleures conditions de croissance sont 5 nm d'AlSb à 500°C avec au préalable une exposition du substrat à un flux d'antimoine pendant 5 min pour diminuer la probabilité de former des APD. Par la suite, d'autres chercheurs se sont référés à cette optimisation pour leur croissance de GaSb sur Si [Toyota - 2008] [Tatebayashi - 2009]. Les expériences de Tatebayashi *et al.* confirment ce procédé [Tatebayashi - 2009]. Cependant, cette dernière analyse n'est pas suffisante : en effet, dans cette étude, seule l'épaisseur a varié entre 3 et 54 ML et plus pour une température de croissance de 500°C. Ceci n'est pas assez pour déterminer un réel optimum. C'est le même cas de figure pour l'optimisation d'Akahane *et al.*

Kim *et al.* attestent qu'il faut réaliser une couche d'AlSb à basse température pour arriver à effectuer une bonne croissance de GaSb. Néanmoins, ils n'indiquent pas la température de croissance optimale [Kim - 2006]. En 2007, Jallipalli *et al.* trouvent que 50 nm d'AlSb à 400°C est l'optimum pour réaliser la formation d'un réseau IMF (Interfacial Misfit Array - réseau de dislocations à 90°) et supprimer les APD. Mais les détails de l'optimisation ne sont pas mentionnés. Les conditions de croissance de Noh *et al.* sont 3.5 nm d'AlSb à 540°C (on a donc formation d'îlots) et 8 nm de GaSb à basse température (BT) [Noh - 2010]. Ils n'indiquent pas si ces paramètres de l'AlSb ont été optimisés car l'étude porte essentiellement sur l'intérêt de faire une couche de GaSb à BT. Néanmoins, le choix de former des îlots plutôt qu'un film d'AlSb provient des observations de Kim *et al.* dans leur étude de la croissance de GaSb sur substrat de GaAs par l'intermédiaire d'une couche d'AlSb [Kim - 2007]. Ils démontrent par TEM que la présence d'îlots minces d'AlSb conduit à la formation d'un réseau de dislocations à 90° alors qu'une couche épaisse d'AlSb conduit à la formation de dislocations à 60° et 90°.

Un an plus tard, Noh *et al.* font une optimisation locale de la couche d'AlSb. La température de croissance varie entre 480 et 530°C avec une épaisseur fixe de 0.5 μm . La FWHM du pic d'AlSb des courbes XRD est la plus faible pour 500°C [Noh 2011]. Mais cette optimisation demande à être

étendue car toutes les configurations (2D, 3D) de la couche d'AlSb ne sont pas prises en compte dans l'optimisation.

Ainsi, nous pouvons constater qu'au début de cette thèse, il n'existait pas d'étude complète qui convergent vers les mêmes conditions de croissance de la couche d'AlSb pour obtenir un matériau sans défauts traversants. Néanmoins des composants ont été réalisés comme nous le verrons juste après.

2.4.2.1.2 Composants réalisés

On ne trouve pas beaucoup de composants à base d'antimoniures sur Si dans la littérature. On compte principalement:

Entre 2007 et 2009, l'équipe de Diana Huffaker de l'Université du Nouveau Mexique réalise des diodes laser à multi-puits quantique GaSb/AlGaSb sur substrat de silicium avec un miscut de 5°. Les structures des diodes sont proches avec des conditions de croissance de la couche de nucléation d'AlSb différentes : 50 nm d'AlSb à 400°C (leur optimisation) [Jallipalli 2 - 2007] et 5 nm d'AlSb à 500°C (optimisation d'Akahane) [Tatebayashi - 2009]. Mais dans les deux cas, les caractéristiques des diodes laser réalisées avec un mesa de 1 mm x 100 µm sont les mêmes. Elles fonctionnent à 1.54 µm en pulsé à 77K avec une densité de courant de seuil de 2 kA/cm² [Jallipalli 2 - 2007] [Tatebayashi - 2009].

Enfin, l'équipe de Oh en Corée a fabriqué un transistor HEMT InAs/AlGaSb sur substrat de silicium avec une couche de nucléation de boîtes quantiques d'AlSb [Ko - 2009].

2.4.2.2 Au laboratoire jusqu'au début de la thèse

2.4.2.2.1 Evolution des performances du composant laser

L'IES est un laboratoire dont un groupe travaille sur les antimoniures et qui a développé une expertise certaine dans la fabrication de lasers à base d'antimoniures par EJM. Grâce à cela, il a pu étendre ses recherches sur l'intégration des antimoniures sur Si. Dans ce qui suit, nous nous intéresserons principalement aux avancées de l'intégration des antimoniures sur Si dans le but de réaliser des lasers sur Si.

a) Premiers résultats

Durant les premières investigations, afin d'obtenir des couches épitaxiées de bonne qualité et réaliser un laser performant, plusieurs éléments pris de la littérature ont été utilisés. Tout d'abord, le substrat de type N présente un miscut (5°) afin de limiter la formation d'APD. Puis un traitement de surface constitué d'un simple bain dans du HF dilué à 40% durant 3 minutes a été effectué pour enlever l'oxyde natif. A cette époque, cela semblait suffisant, le but étant de manipuler le moins possible le substrat avant croissance. Ensuite, le substrat a subi un recuit thermique à 800°C environ durant 30 minutes. Pour la croissance, 5 nm d'AlSb puis 1 µm de GaSb(Te) ont été réalisés à 510°C. Enfin la structure laser a été effectuée.

Avec cette méthode, un premier résultat est obtenu en 2009 avec la fabrication d'un laser à base de puits quantiques de GaInAsSb émettant autour de 2.25 µm sur Si. Il fonctionne en pulsé à

température ambiante (RT). Cependant, la densité de courant de seuil et la tension de coude sont élevés (5 kA/cm² et 3 V respectivement) [Rodriguez - 2009].

En 2010, un laser à base de puits quantiques en GaInSb émettant à 1.55 μm a été fabriqué. Il fonctionne à RT en pulsé mais la densité de courant de seuil reste élevée (5 kA/cm²) [Cerutti - 2010].

b) Deuxième résultat : modification du traitement de surface avant croissance

Quel que soit le type de substrat, la qualité de surface avant épitaxie est cruciale. En effet, la présence de rugosité ou de contaminants à la surface du substrat peut entraîner la présence de défauts au cours de la croissance [Ishizaka - 1986] [Kern - 1990]. Une couche résiduelle d'oxyde par exemple, même très fine, peut être à l'origine de la formation de couches poly-cristallines, voire amorphes. Cependant, les substrats de silicium contiennent bien à leur surface une couche d'oxyde natif et des contaminants avant épitaxie. Par conséquent, effectuer un traitement de surface permettant l'élimination de cette couche et donc l'obtention d'une surface parfaitement propre et plane avant épitaxie est un pré-requis indispensable. Il est possible de faire un traitement de surface *ex situ* et/ou *in situ*. Cela dit, il est plus difficile d'obtenir une surface propre et plane sur un substrat de silicium une fois placé dans l'enceinte EJM. En effet, la température maximale atteignable dans un bâti EJM III-V standard est inférieure à la température de désoxydation du silicium. Ainsi, l'oxyde natif ne peut y être retiré ou en très faible quantité avant épitaxie.

Le traitement de surface constitué d'un simple bain dans du HF ne semble donc pas suffisant pour enlever les contaminants et les impuretés. C'est pourquoi, il a été modifié (plus de détails sont donnés dans le chapitre présentant la préparation de la surface de Si). Cela a contribué à diminuer la densité de courant de seuil à 1.3 kA/cm² pour un laser émettant vers 2.3 μm. Mais la tension de coude reste importante. Ces valeurs demeurent trop élevées par rapport à celles obtenues sur substrat natif de GaSb.

c) Troisième résultat : modification du procédé technologique

Pour les lasers précédents, les contacts réalisés sont de type Top-bottom. C'est-à-dire qu'il y a un contact métallique déposé sur le ruban au-dessus de la structure pour la face avant, et pleine plaque en face arrière, à même le substrat de silicium pour le contact face arrière (voir Figure 1.32.a). Les études menées ont permis de déterminer que la tension de coude élevée est principalement due à l'interface III-Sb/Si.

Ainsi, un nouveau procédé technologique a été mis en place où cette fois-ci les contacts sont de part et d'autre du ruban méso (voir Figure 1.32.b). Cette nouvelle configuration a permis de diminuer la tension de coude à 0.7 V (par rapport à 2.8 V pour la configuration top-bottom), ce qui est comparable à celle obtenue pour des lasers sur substrat de GaSb (voir Figure 1.33). La densité de courant de seuil a pu être réduite à 900 A/cm² et le laser fonctionne en continu à RT [Reboul - 2011].

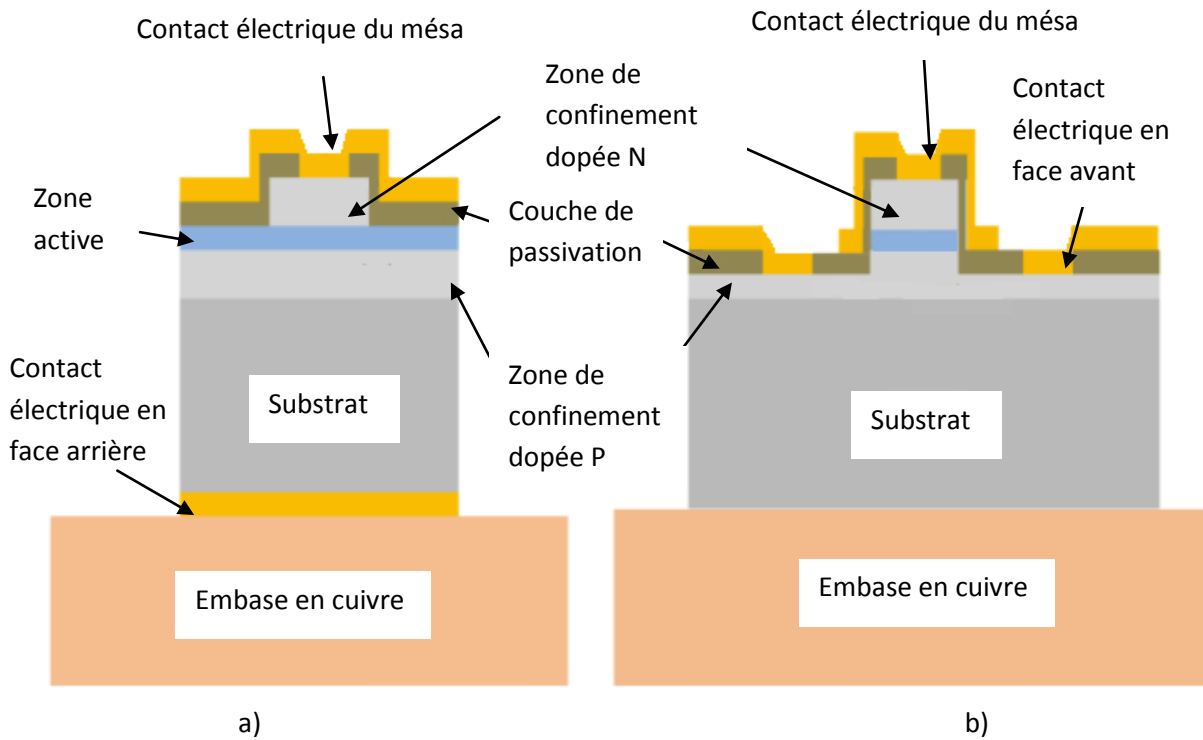


Figure 1.32 : représentation du laser avec la configuration des contacts a) top-bottom et b) top-top

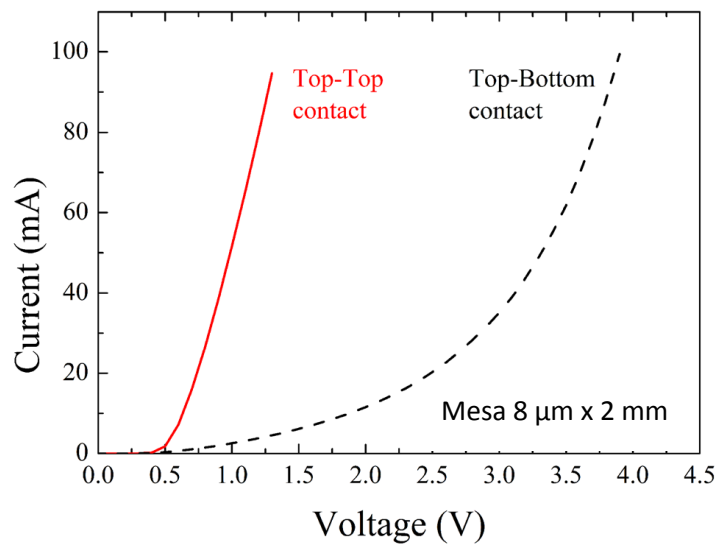


Figure 1.33 : Caractéristique I-V de diodes lasers dans la configuration top-top et top-bottom [Reboul - 2011]

2.4.2.3 Bilan des performances des composants lasers selon les différentes approches d'intégration

| Approche | Longueur d'onde (μm) | Dimensions mesa (μm^2) | CW (Continuous Wave) /pulsé/RT | Densité de courant de seuil (kA/cm^2) | Puissance de sortie (mW) | Densité de TD (cm^{-2}) |
|--|-----------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|---|--------------------------|------------------------------------|
| Couche tampon de STO | Pas de lasers | | | | | |
| Couche tampon épaisse + Ge sur Si [Liu - 2014] | 1.3 | 1130x10 | CW/RT | 0.336 | 176 | 10^8 |
| GaP/Si [Huang - 2014] | 1.043 | 1200x80 | Pulsé/RT | 5.6 | | $> 10^8$ |
| ELOG | Pas de lasers | | | | | |
| SLS [Tang - 2014] | 1.27 | 3400x50 | ?/RT | 0.194 | 77 | 2.10^6 |
| Filtre QD [Mi - 2009] | 1 | 600x80 | ?/RT | 0.9 | 23 | ? |
| Antimoniures (international) [Jallipalli 2 - 2007] | 1.54 | 1000x100 | Pulsé/77K | 2 | 20 | ? |
| Antimoniures IES [Cerutti - 2010] | 1.55 | 630x100 | pulsé/RT | 5 | < 2 | ? |
| Antimoniures IES [Reboul - 2011] | ~ 2 | 2000x8 | CW/RT | 0.9 | 6 | ? |

Tableau 1.2 : bilan des performances des composants lasers selon les différentes approches d'intégration sur substrat de Silicium

Le bilan des performances des composants lasers réalisés selon les différentes approches d'intégration décrites précédemment est présenté dans le Tableau 1.2. Les meilleurs résultats sont obtenus par l'équipe de John Bower de l'université de Californie, Santa Barbara (UCSB) [Liu - 2014]. En effet, la densité de courant de seuil se situe parmi les plus faibles et la puissance de sortie est la plus élevée repertoriée pour les lasers télécoms sur Si. Par ailleurs, le laser fonctionne en continu à température ambiante. Néanmoins, la densité de dislocations dans la couche tampon de GaAs reste élevée ($10^8/\text{cm}^2$) et son épaisseur élevée ($\sim 2 \mu\text{m}$). De même, l'emploi d'une couche de Ge sur Si pour arriver à ce résultat reste une méthode complexe comme expliqué précédemment. D'autre part, les lasers en pulsé et continu à RT de l'IES sont très encourageants par rapport à ce qui se fait au niveau

international dans le domaine des antimoniures sur Si (voir performances de Jallipalli *et al.* dans le Tableau 1.2) et aux autres approches (densité de courant de seuil comparable (vs Mi *et al.*) ou plus faible que celle de Huang *et al.* où du GaP sur Si a été réalisé, fonctionnement en continu par rapport à Huang *et al.* toujours et peut-être Tang *et al.* avec l'approche de la SLS. Cela positionne l'IES au niveau de l'état de l'art au début de cette thèse en ce qui concerne l'intégration de composants lasers à base d'antimoniures sur substrat de silicium. Cependant, plusieurs éléments détériorant les performances du composant ont été constatés et m'ont amenée à faire face aux problématiques décrites dans le paragraphe suivant.

2.4.2.4 Problématiques au début de la thèse

a) Problème de la qualité de surface avant croissance :

Au début de la thèse, une préparation chimique *ex situ* issue du CREHA était utilisée pour traiter la surface de silicium avant croissance. Les détails de la préparation sont dans le chapitre 2. On notait un manque de reproductibilité et de fiabilité de cette préparation. Les investigations TEM de nos échantillons par le LPN ont révélées la présence de macles qui peuvent être liées à la présence d'impuretés [Ernst - 1988] ou de trous dans le substrat (voir Figure 1.16) et donc à une mauvaise préparation de surface. Ces observations nous ont permis de constater que cette étape est vraiment critique. Ainsi, il a été nécessaire avant toute croissance de remédier à ce problème pour tenter de diminuer la densité de défauts formés (notamment des macles).

b) Utilisation d'une couche tampon épaisse :

Rares sont les lasers réalisés dans la littérature dont la couche tampon est plus fine qu' $1\ \mu\text{m}$. Au laboratoire, nous avons utilisé une couche tampon de GaSb d' $1\ \mu\text{m}$ pour les lasers ou ZA sur Si. Cependant, cela peut être trop épais en vue d'une intégration comme expliqué dans la section 2.3.1. Il est donc nécessaire d'améliorer la qualité des couches épitaxiées afin de pouvoir réduire l'épaisseur de cette couche tampon.

c) Utilisation d'un miscut pour le substrat Si

Nous avons vu, dans la littérature, que des substrats désorientés sont traditionnellement utilisés dans le cas de l'intégration des matériaux III-V sur Si afin de limiter la densité de défauts, notamment des APD.

Cependant, la plupart des procédés technologiques de la technologie silicium est réalisée sur des substrats de silicium (100) présentant un miscut inférieur à 0.5° , notamment pour les procédés et composants CMOS. De ce fait, le choix d'utiliser des substrats Si parfaitement orientés est préférable dans le cas de l'intégration des III-V sur Si à grande échelle et faible coût [Huang - 2014]. Il serait donc intéressant de pouvoir réduire le miscut du substrat de silicium afin de pouvoir recourir aux procédés standards de la technologie Si.

d) Au niveau de la nucléation et de la couche tampon :

Conditions de croissance de la couche de nucléation d'AlSb non optimisées

Comme nous l'avons vu précédemment, au début de cette thèse, il n'existe pas de résultats bien établis et complets indiquant les conditions de croissance de la couche de nucléation AlSb ni dans la littérature ni au laboratoire. Il est donc nécessaire d'étudier les conditions de croissance optimales de cette couche de nucléation en AlSb pour améliorer la qualité de la couche de GaSb.

Structure de la couche tampon entre Si et ZA

Nous avons vu, d'après la littérature, que l'emploi d'un SR ou d'un SLS peut être intéressant pour filtrer les dislocations présentes. Mais, on ne trouve que quelques études ayant recours à cela dans la filière des antimoniures sur Si, or cette approche a prouvé son efficacité, comme on l'a vu. Ainsi, il serait intéressant d'étudier cette piste dans le cas des antimoniures sur Si pour améliorer la qualité des couches épitaxiées.

2.4.2.5 Objectifs de la thèse

L'analyse de la littérature, ainsi que des premiers résultats obtenus au laboratoire avant mon arrivée, ont permis de définir les objectifs suivant :

- a) Mettre au point un traitement de surface *ex situ* et/ou *in situ* fiable et reproductible (chapitre 2)
- b) Optimiser les conditions de croissance de la couche de nucléation afin d'obtenir une couche de GaSb de bonne qualité (chapitre 3)
- c) Etudier l'utilisation d'un SR pour réduire la densité de dislocations (chapitre 3)
- d) Etudier l'évolution de la qualité des couches III-V en fonction de l'épaisseur de la couche tampon de GaSb (chapitre 3)
- e) Etudier l'évolution de la qualité des couches III-V en fonction de la désorientation du substrat de silicium (chapitre 3)

3 Techniques expérimentales

Durant cette thèse, les échantillons ont été fabriqués par épitaxie par jets moléculaires à l'aide d'un bâti VARIAN GEN II. Des cellules à effusion ont été utilisées pour les éléments III et des cellules avec étage de craquage terminées par une vanne pointeau pour les éléments V. Pour caractériser les échantillons, nous avons eu recours à différentes techniques :

- Ellipsométrie, AFM et PL pour établir et valider le traitement de surface *ex situ* du substrat de silicium (chapitre 2),
- PL, XRD et TEM pour valider le traitement de surface *in situ* (chapitre 2)
- XRD principalement, PL, AFM et TEM pour les études des conditions de croissance de la couche de nucléation et pour celle du SR (chapitre 3)
- PL et AFM pour étudier l'influence de l'épaisseur de la couche tampon et de la désorientation (chapitre 3)

3.1 Outils de caractérisation *ex situ*

3.1.1 X-Ray Diffraction (XRD)

Cette technique de caractérisation non destructive permet de déterminer la composition des différentes couches, leur contrainte mais aussi d'estimer la qualité structurale du matériau épitaxié grâce à la mesure de la FWHM (full width at half maximum) des pics de diffraction de XRD issus des couches de matériau III-V. En effet, elle dépend directement de la concentration des défauts dans le film [Bolkhovityanov - 2009] [Ayers - 1994]. C'est pourquoi, nous avons utilisé cette méthode pour les études de la préparation de surface et d'optimisation des conditions de croissance de la couche de nucléation.

En frappant l'échantillon, les rayons X vont être diffusés par chacun des atomes de cet échantillon en gardant la même énergie et la même longueur d'onde. Lorsque les interférences entre les rayons X diffusés sont constructives, elles forment un faisceau diffracté dont l'intensité est observable (Figure 1.34). La condition de diffraction à remplir pour arriver à ce phénomène est déterminée par la loi de Bragg dont l'expression est :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

θ est appelé angle de Bragg représentant l'angle entre le faisceau incident ou diffracté et le plan réticulaire, n est un nombre entier dit ordre de diffraction et λ est la longueur d'onde du faisceau. d_{hkl} est la distance réticulaire séparant deux plans d'atomes. Elle est définie par :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Avec a le paramètre de maille de la couche.

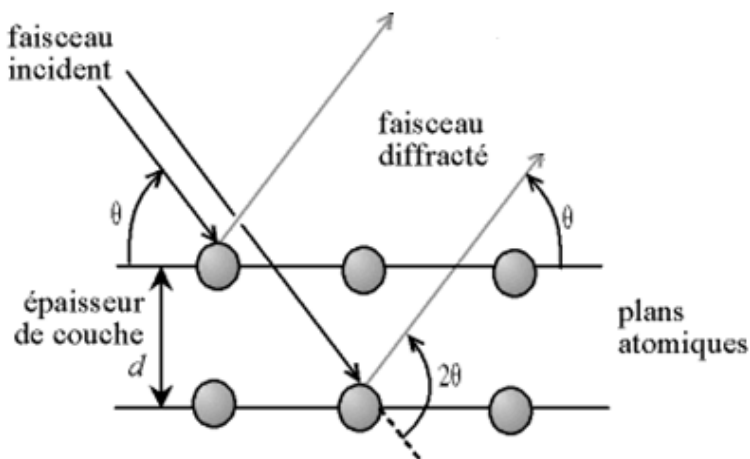


Figure 1.34 : principe de diffraction selon la loi de Bragg [deuns]

Figures de poles ou In Plane Pole Figure (IPPF)

La mesure des figures de pôles (IPPF) est une technique de mesure XRD consistant à réaliser une série de mesures en φ pour différents angles χ . φ est l'angle de rotation autour de la direction normale à la surface de l'échantillon, tandis que χ est l'angle d'inclinaison depuis la direction normale à la surface de l'échantillon (voir Figure 1.35). La figure de pôle est une représentation polaire en fonction des coordonnées φ et χ : φ correspond à la coordonnée angulaire et χ est associé à la coordonnée radiale exprimant la distance du point au point central (voir Figure 1.36).

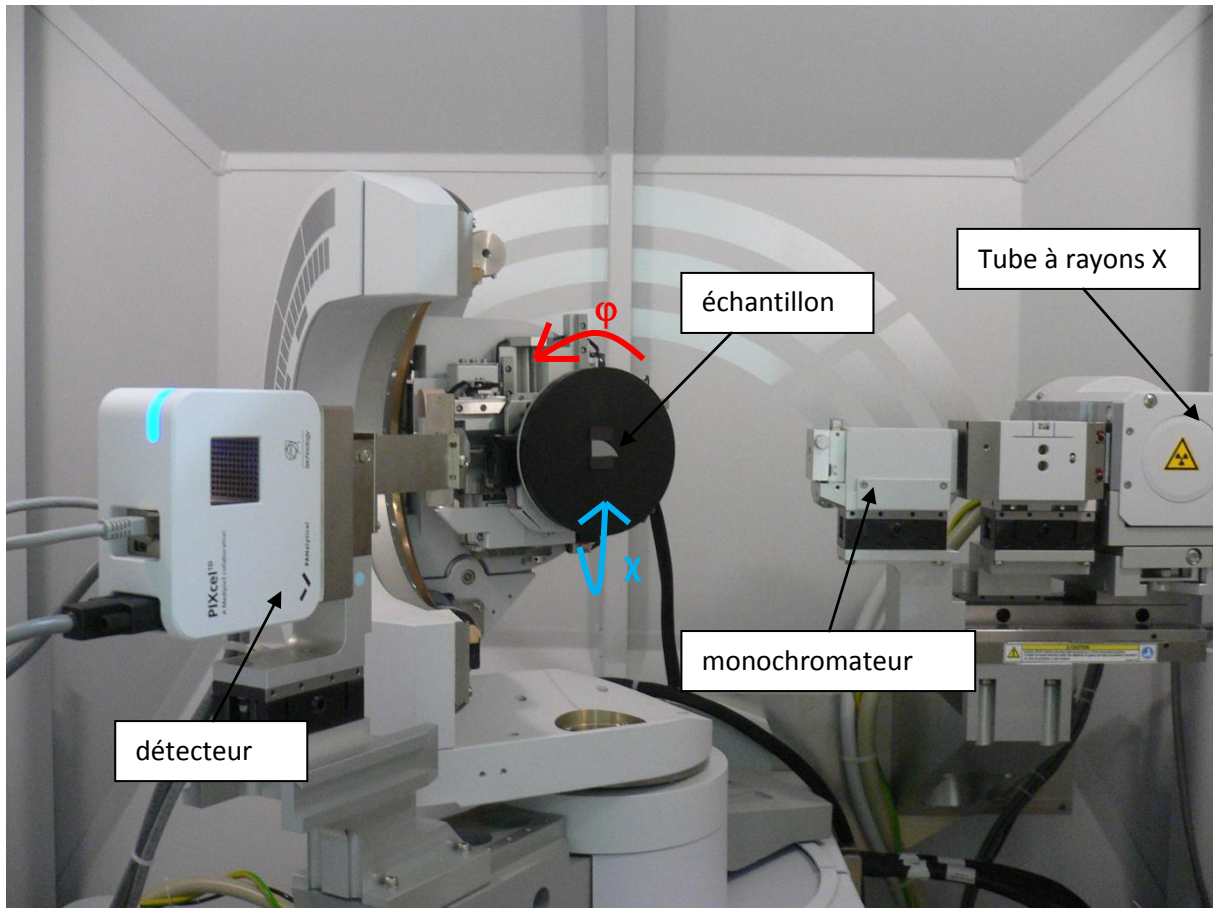


Figure 1.35 : vue d'ensemble du diffractomètre X'Pert3 MRD avec les angles Phi (φ) et Chi (χ).

La source et le détecteur sont positionnés de manière à détecter le signal diffracté par les plans (111) de la couche. Dans une structure Zinc Blende (ZB), ces plans sont inclinés de 54.74° (voir Figure 1.37). En balayant φ de 0 à 360° pour $\chi = 54.74^\circ$, on obtient ainsi quatre pics de diffraction correspondant aux quatre plans (111) de la structure ZB. Sur une figure de pôle, on observera donc quatre tâches disposées à φ égal $0, 90, 180$ et 270° sur un même cercle dont le rayon correspond à 54.74° (voir Figure 1.36). La présence de macles génère des familles de plans (111) additionnels. Ces plans ont une inclinaison différente et forment un angle de 15.9° par rapport à la direction [110] (voir Figure 1.37). Ces plans (111) caractéristiques de la présence de macles font ainsi apparaître quatre tâches supplémentaires sur la figure de pôles, en φ égal $0, 90, 180$ et 270° sur un même cercle dont le rayon correspond cette fois à 15.9° (voir Figure 1.36). Ce type de mesure est sensible à la présence des macles et a donc été utilisé par le LPN pour caractériser nos échantillons.

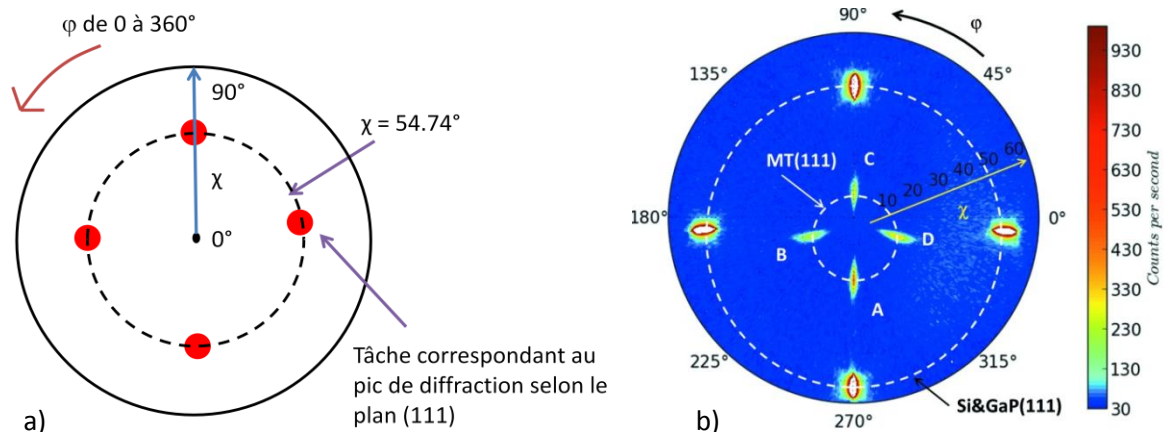


Figure 1.36 : figures de pôles avec les tâches correspondants au substrat (a) et b)) et aux macles (b)). L'angle et la distance dans le système de coordonnées polaires correspond, respectivement, à ϕ et χ . Les quatre tâches entre 10 et 20° représentent les micro-macles et les quatre autres entre 50 et 60° sont dues aux réflexions autour des plans (111) du GaP et du Si [Wang - 2015].

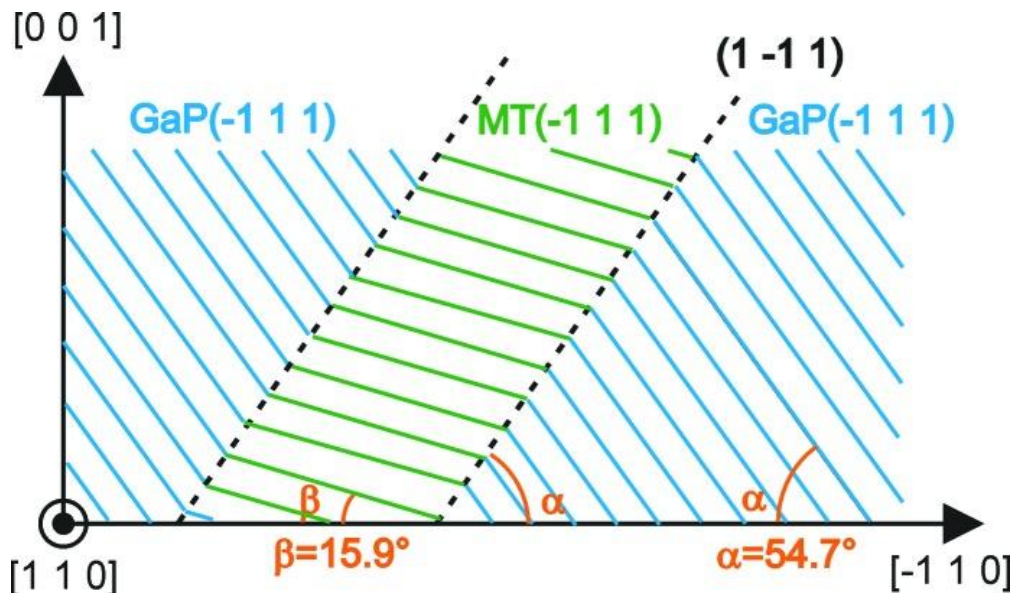


Figure 1.37 : schéma géométrique des plans de GaP et Micro-macles (MT) dans un film mince de GaP [Wang - 2015]

Les échantillons utilisés pour le traitement de surface du silicium ont été analysés par HRXRD (High Resolution XRD) et figures de pôles (IPPF pour In Plane Pole Figure) par le LPN. Pour l'analyse HRXRD, un diffractomètre X'PertProMRD Panalytical a été utilisé. Il est équipé d'un monochromateur de faisceau incident constitué de quatre cristaux anti-parallèles de Ge. La longueur d'onde utilisée est de 1,5405 Å associée à la raie $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ du cuivre. Les figures de pôles ont été réalisées avec un diffractomètre Rigaku SmartLab X-Ray. Il comprend une anode tournante et des collimateurs (fentes parallèles) de 0.5° pour les faisceaux incidents et diffractés.

Pour l'étude des conditions de croissance de la couche de nucléation, le diffractomètre X'Pert3 MRD du laboratoire a été utilisé. Les mesures en oméga ont été réalisées selon les réflexions (004) et (-2-24). La FWHM du pic de GaSb pour les deux réflexions a été mesurée pour chaque échantillon de cette étude. Dans la littérature, on trouve principalement la FWHM du pic du matériau selon la réflexion (004). La réflexion (-2-24) a servi principalement à optimiser les conditions expérimentales.

3.1.2 Photoluminescence (PL)

Le mécanisme de photoluminescence est constitué de trois étapes :

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

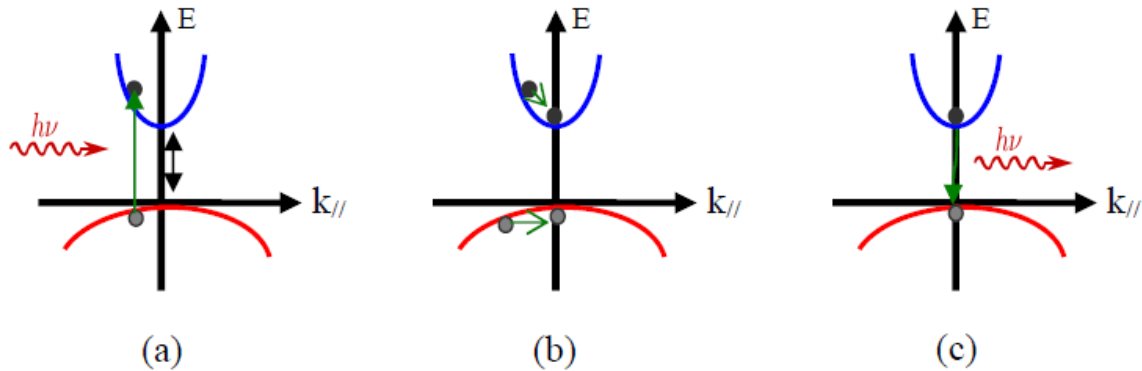


Figure 1.38 : mécanisme de photoluminescence : (a) création d'une paire électron-trou, (b) relaxation des porteurs vers les extrema des bandes de conduction et de valence et (c) recombinaison de la paire électron-trou avec émission d'un photon [Belahsene - 2011]

Une source laser va exciter l'échantillon qui va émettre un signal lumineux par recombinaison radiative de paires électrons-trous. Ensuite, ce signal est réfléchi par un miroir puis collecté par un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) équipé d'un détecteur (voir Figure 1.39).

Le rendement de photoluminescence correspond à l'ensemble des recombinaisons radiatives sur l'ensemble des recombinaisons non radiatives et radiatives. Une impureté ou un défaut structural, issu d'une mauvaise qualité de surface de départ ou de préparation de surface par exemple, vont contribuer à augmenter la proportion de recombinaisons non radiatives. Autrement dit, meilleur est le matériau, meilleur est le rendement de luminescence et donc le signal de photoluminescence [Belahsene - 2011]. Ainsi, la PL est une technique pertinente pour évaluer l'efficacité d'un protocole, comme nous le verrons dans le chapitre de la préparation de surface de silicium (chapitre 2), ainsi que la qualité du matériau réalisé après croissance (chapitre 3).

Un spectromètre à transformée de Fourier dans l'infra-rouge (FTIR) Nicolet-870 Nexus a été utilisé. Il est équipé d'une séparatrice KBr et d'un détecteur InSb refroidi à l'azote liquide. Les échantillons ont été excités par une diode laser émettant à 780 nm. Des mesures à 20K ont été réalisées grâce à un cryostat à Hélium (voir Figure 1.39).

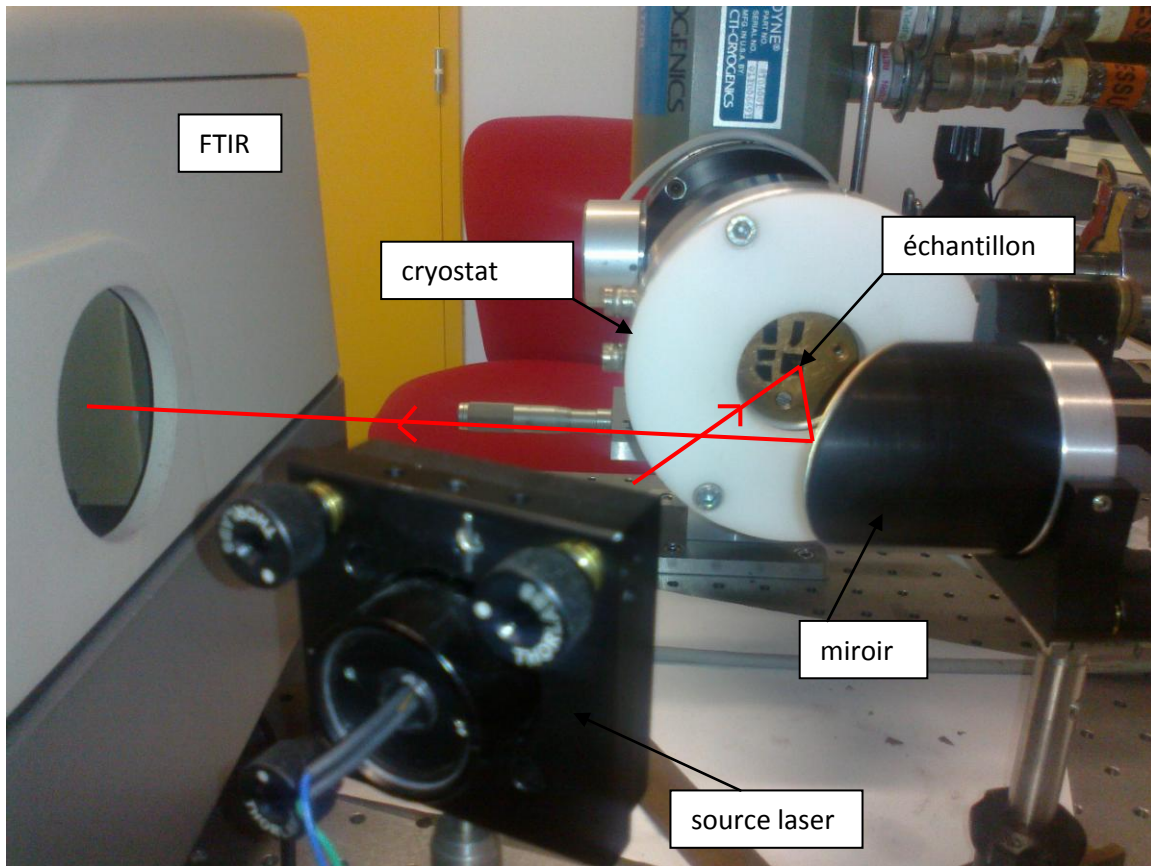


Figure 1.39 : banc optique avec la trajectoire du faisceau lumineux pour la mesure du signal de PL à 20K.

3.1.3 Autres outils

Deux AFM similaires, de marque Bruker Instrument, ont été utilisés pour caractériser tous les échantillons. Les expériences ont été faites en mode classique tapping avec des pointes de chez nanosensors pointprobeplus NCH. Le D3100 est piloté par une électronique Nanoscope IIIA et l'autre AFM Nanoman est piloté par une électronique Nanoscope 5. La détection se fait par déflexion d'un faisceau laser sur une photodiode 4 quadrants. Les dimensions maximales de scan possible sont $90 \mu\text{m} \times 90 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ (xyz).

Les mesures TEM/STEM (Transmission Electron Microscopy/Scanning Transmission Electron Microscopy) ont été menées au LPN à l'aide d'un microscope Jeol 2200FS.

4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu, au travers de la littérature, que l'industrie fait face à un besoin d'améliorer les performances des composants actuels en silicium. Pour répondre à cela, le recours à d'autres matériaux a été considéré. Parmi eux, les III-V sont des matériaux de choix grâce à leurs propriétés intéressantes qui permettent de réaliser des composants à plus grande fréquence d'opération et à plus faible consommation de puissance que les composants actuels en Si. De même, l'intégration de ces matériaux III-V sur silicium semble incontournable pour fabriquer des composants avec de nouvelles fonctionnalités et répondre aux besoins actuels dans les domaines de la photonique et microélectronique. Parmi les techniques d'intégration, l'intégration monolithique

apparaît comme la plus avantageuse à long terme. Toutefois, en employant cette technique, la qualité du matériau III-V sur substrat de silicium est dégradée à cause de différents facteurs contribuant à la formation de défauts dans les couches épitaxiées. Le but est donc de réduire cette densité de défauts. Pour cela, l'emploi des antimoniures est intéressant à cause de leur propriété de relaxation des contraintes par un réseau de dislocations à 90°, permettant ainsi de diminuer la densité de TD.

L'objectif de cette thèse a donc été d'améliorer la qualité des couches III-Sb épitaxiées sur Si par EJM par divers moyens. Dans un premier temps, le but a été d'élaborer une préparation de surface efficace et reproductible afin de garantir une bonne qualité de surface du substrat de silicium avant épitaxie. C'est l'objet du chapitre deux. Dans un deuxième temps, nous avons étudié les influences de la désorientation du substrat et de l'épaisseur de la couche tampon de GaSb sur la qualité des couches épitaxiées. Comme on l'a vu, ces deux paramètres désorientation et épaisseur de la couche tampon sont des paramètres importants en vue d'une intégration sur silicium. Ces études sont abordées dans le chapitre trois. Enfin, nous présentons, dans ce même dernier chapitre, les études des conditions de croissance de la couche de nucléation et de l'emploi d'un SR pour tenter de diminuer la densité de défauts dans les matériaux III-Sb. Afin de mener à bien ces projets, les échantillons ont été caractérisés par ellispométrie (IES), XRD (IES et LPN), AFM (IES), PL (IES) et TEM (LPN) selon les différentes études.

5 Références

[Adomi - 1991] : K. Adomi, S. Strite, H. Morkoc, Y. Nakamura, and N. Otsuka - *Characterization of GaAs grown on Si epitaxial layers on GaAs substrates* - J. Appl. Phys., 69, 1, 220 (1991)

[Akahane - 2004] : K. Akahane, N. Yamamoto, S. Gozu, and N. Ohtani - *Heteroepitaxial growth of GaSb on Si (001) substrates* – J. Cryst. Growth 264, 21–25 (2004)

[Akahane - 2005] : K. Akahane, N. Yamamoto, S. Gozu, A. Ueta, N. Ohtani - *Initial growth stage of GaSb on Si(001) substrates with AlSb initiation layers* – J. Cryst. Growth 283, 297-302 (2005)

[Akahane - 2006] : K. Akahane, N. Yamamoto, S. Gozu, A. Ueta, and N. Ohtani - *(In)GaSb/AlGaSb quantum wells grown on Si substrates* - Thin Solid Films, 515, 10, 4467–4470

[Alerhand - 1990] : O.L. Alerhand, A. N. Berker, J. D. Joannopoulos, D. Vanderbilt, R.J. Hamers, and J.E. Demuth - *Finite-temperature phase diagram of vicinal Si(100) surfaces* – Phys. Rev. Lett. 64, 20 (1990)

[Andre - 2005] : C.L. Andre, J.A. Carlin, J.J. Boeckl, D.M. Wilt, M.A. Smith, M.L. Pitera, M.L. Lee, E.A. Fitzgerald, and S.A. Ringel - *Investigations of high performance GaAs solar cells grown on Ge-SiGe-Si substrates* - IEEE Trans. Electron Devices, 52, 6, 1055 (2005)

[Angellier - 2006] : J. Angellier – *Elaboration et analyse de diodes laser émettant entre 2.3 μm et 3.1 μm* – thèse université de Montpellier II (2006)

[Ayers - 1994] : J.E. Ayers - *The measurement of threading dislocation densities in semiconductor crystals by X-ray diffraction* - J. Crystal Growth, 135, 71-77 (1994)

[Ayers - 2007] : J. E. Ayers – *Heteroepitaxy of semiconductors: theory, growth and characterization* – CRC Press Taylor & Francis group – 2007

[Baets - 2005] : R. Baets, P. Dumon, W. Bogaerts, G. Roelkens, D. Taillaert, B. Luyssaert, G. Priem, G. Morthier, P. Bienstman, D. Van Thourhout - *Silicon-on-Insulator based Nano-photonics: Why, How, What for?* – Group IV Photonics, 2005. 2nd IEEE International Conference on, WA1 (Plenary) (2005)
http://ieeexplore.ieee.org/xpls/abs_all.jsp?arnumber=1516441&tag=1

[Baets - 2010] : R. Baets – *Silicon Photonics from technology to applications* – Ghent University – IMEC

[Balakrishnan - 2005] : G. Balakrishnan, S. H. Huang, A. Khoshakhlagh, P. Hill, A. Amtout, S. Krishna, G. P. Donati, et al. - *InGaSb quantum well lasers monolithically grown on Si (100) substrate* - *Electronics Letters*, 41, 9 (2005)

[Barbier - 1991] : Barbier, L., Khater, A., Salanon, B., and Lapujoulade, J. - *Observation of the double-step–single-step transition on a vicinal surface of Si(100)* - *Phys. Rev. B*, 43, 18 14730 (1991)

[Bardeen - 1948] : J. Bardeen and W.H. Brattain - *Phys. Rev.* **74**, 230 (1948)

[Belahsene - 2011] : S. Belahsene – *Lasers moyen infrarouge innovants pour analyse des hydrocarbures* – thèse Université de Montpellier II (2011).

[Bennett -2005] : B. R. Bennett, R. Magno, J. B. Boos, W. Kruppa, and M. G. Ancona - *Antimonide-based compound semiconductors for electronic devices: A review* - *Solid-State Electronics*, 49, 12, 1875–1895 (2005)

[Bi - 1996] : W.G. Bi, X.B. Mei, and C.W. Tu - *Growth studies of GaP on Si by gas-source molecular beam epitaxy* - *J. Cryst. Growth*, 164, 256 (1996)

[Bolkhovityanov - 2008] : Y. B. Bolkhovityanov, O. P. Pchelyakov - *GaAs epitaxy on Si substrates: modern status of research and engineering* - *Physics - Uspekhi* 51 (5) 437 - 456 (2008)

[Bolkhovityanov - 2009] : Yu. B. Bolkhovityanov, and O. P. Pchelyakov - *III-V Compounds on-Si: Heterostructure Fabrication, Application and Prospects* - *The Open Nanoscience Journal*, 3, 20-33 (2009)

[Bordas - 2014] : S. Bordas - *Advances in Applied Mechanics* – Academic Press, vol.47 (2014) p177

[Bourret - 1992] : Bourret et al. - *Appl. Phys. Lett.* **61**, 1034 (1992)

[Braun - 1999] : W. Braun - *Applied RHEED*, Springer, Berlin (1999)

[Bringans - 1991] : R. D. Bringans, D. K. Biegelsen, and L. Swartz - *Atomic-step rearrangement on Si(100) by interaction with arsenic and the implication for GaAs-on-Si epitaxy* – *Phys. Rev. B* 44, 7, 3054–3064 (1991)

[Brouckaert - 2007] : J. Brouckaert, W. Bogaerts, P. Dumon, D. Van Thourhout, and R. Baets - *J. Lightwave Technol.* 25, 1269 (2007)

[Cerutti - 2010] : L. Cerutti, J. B. Rodriguez, and E. Tournie - *GaSb-Based Laser, Monolithically Grown on Silicon Substrate, Emitting at 1.55 μm at Room Temperature* – IEEE Photonics technology letters, vol. 22, No 8 (2010)

[Cerutti - 2015] : L. Cerutti, A. Castellano, J.-B. Rodriguez, M. Bahri, L. Largeau, A. Balocchi, K. Madiomanana, F. Lelarge, G. Patriarche, X. Marie, and E. Tournié - *GaSb-based composite quantum wells for laser diodes operating in the telecom wavelength range near 1.55 μm* - Applied Physics Letters, 106, 10 (2015)

[Chau - 2008] : R. Chau - *III-V on Silicon for Future High Speed and Ultra-Low Power Digital Applications: Challenges and Opportunities* - CS MANTECH Conference, April 14-17, 2008, Chicago, Illinois, USA

[Chen - 2015] : G. Chen, A. Haddadi, A. Hoang, R. Chevallier, and M. Razeghi - *Demonstration of type-II superlattice MWIR minority carrier unipolar imager for high operation temperature application* – Optics letters 40, 1, 45–47 (2015)

[Chen - 2004] : M. J. Chen et al. - Appl. Phys. Lett. 84, 2163–2165 (2004)

[Cheng - 2010] : J. Cheng – *Intégration monolithique de semi-conducteurs III-V et de Ge sur Si en utilisant des buffers d'oxydes cristallins* - Thèse à l'INL – école centrale de Lyon (2010)

[Choi - 2008] : D. Choi, Y. Ge, J.S. Harris, J. Cagnon, and S. Stemmer – J. Cryst. Growth, 310, 4237 (2008)

[CISCO - 2015] : http://www.cisco.com/c/en/us/solutions/collateral/service-provider/ip-ngn-ip-next-generation-network/white_paper_c11-481360.html

[Conway - 2007] : J. Conway, S. Sahni, and T. Szkopek - *Plasmonic Interconnects Versus Conventional Interconnects: a Comparison of Latency, Crosstalk and Energy Costs* - Opt. Express 15, 4474 (2007).

[Corbett - 2013] : B. Corbett, C. Bower, A. Fecioru, M. Mooney, M. Gubbins, and J. Justice - *Strategies for integration of lasers on silicon* - Semicond. Sci. Technol. 28, 094001 (2013)

[Currie - 1998] : M.T. Currie et al. - Appl. Phys. Lett. 72 1718 (1998)

[Datta - 2005] : S. Datta, T. Ashley, J. Brask, L. Buckle, M. Doczy, M. Emeny, D. Hayes, K. Hilton, R. Jefferies, T. Martin, T.J. Phillips, D. Wallis, P. Wilding and R. Chau - *85nm Gate Length Enhancement and Depletion mode InSb Quantum Well Transistors for Ultra High Speed and very Low Power Digital Logic Applications* - IEDM Technical Digest, 2005, pp. 783-786

[Datta - 2007] : S. Datta, G. Dewey, J. M. Fastenau, M. K. Hudait, D. Loubychev, W. K. Liu, M. Radosavljevic, W. Rachmady and R. Chau - *Ultrahigh-Speed 0.5 V Supply Voltage In_{0.7}Ga_{0.3}As Quantum-Well Transistors on Silicon Substrate* - IEEE Electron Device Letters, Vol. 28, No.8, 2007, pp. 685-687.

[Del Alamo - 2011] : J.A. del Alamo - *Nanometre-scale electronics with III–V compound semiconductors* – nature 479, 317 (2011)

[Devenyi - 2011] : G.A. Devenyi, S.Y. Woo, S. Ghanad-Tavakoli, R.A. Hughes, R.N. Kleiman, G.A. Botton, and J.S. Preston - J. Appl. Phys. 110, 124316 (2011)

[Derendorf - 2013] : K. Derendorf, S. Essig, E. Oliva, V. Klinger, T. Roesener, S. P. Philipps, J. Benick, M. Hermle, M. Schachtner, G. Siefert, W. Jäger, and F. Dimroth - *Fabrication of GaInP/GaAs/Si Solar Cells by Surface Activated Direct Wafer Bonding* – IEEE J. of Photovoltaics, vol. 3, NO. 4 (2013)

[deuns] : <http://deuns.chez.com/sciences/drx/drx4.html>

[Dodson - 1990] : B. W. Dodson - *Dislocation filtering: why it works, when it doesn't* – J. Elec. Mat. 19, 6 (1990)

[Dropad - 2003] : R. Dropad, Z. Yu, H. Li, Y. Liang, C. Overgaard, A. Demkov, X. Zhang, K. Moore, K. Eisenbeiser, M. Hu, J. Curless, and J. Funder - *Development of integrated heterostructures on silicon by MBE* - J. Cryst. Growth, 251, 638 (2003)

[Duan - 2015] : G. Duan, S. Member, A. Accard, P. Kaspar, G. D. Valicourt, G. Levaufre, N. Girard, et al. - *New Advances on Heterogeneous Integration of III – V on Silicon* - J. of lightwave technology, 33(5), 976–983 (2015)

[EETIMES - 2003] : http://www.eetimes.com/document.asp?doc_id=1173746

[Eisenbeiser - 2002] : K. Eisenbeiser, R. Emrick, R. Droopad, Z. Yu, J. Funder, S. Rockwell, J. Holmes, C. Overgaard, and W. Ooms - *GaAs MESFETs fabricated on Si substrates using a SrTiO₃ buffer layer* - IEEE Electron Device Lett., 23, 300 (2002)

[El Kazzi - 2012] : S. El Kazzi – *Croissance épitaxiale d'hétéro-structures antimoniées sur substrats fortement désadaptés en maille pour applications aux transistors à effet de champ* – thèse Université Lille 1 (2012)

[El-Masry - 1988] : N.A. El-Masry, J.C Tarn, and N.H. Karam – *Interactions of dislocations in GaAs grown on Si substrates with InGaAs-GaAsP strained layer superlattices* – J. Appl. Phys., 64, 3672 (1988)

[Ernst - 1988] : F. Ernst, and P. Pirouz - J. Appl. Phys. 64, 4526 (1988)

[Fang - 1990] : S.F. Fang, K. Adomi, S. Iyer, H. Morkoç, H. Zabel, C. Choi, and N. Otsuka - *Gallium arsenide and other compound semiconductors on silicon* - J. Appl. Phys. 68, R31 (1990)

[Fang - 2006] : A. W. Fang, H. Park, O. Cohen, R. Jones, M. J. Paniccia, and J. E. Bowers - *Electrically pumped hybrid AlGaInAs-silicon evanescent laser* – Optics express, 14(20), 336–340 (2006)

[Fischer - 1985] : R. Fischer, W. T. Masselink, J. Klem, T. Henderson, T. C. McGlenn, M. V. Klein, H. Morkoç, J. H. Mazur and, J. Washburn - *Growth and properties of GaAs/AlGaAs on nonpolar substrates using molecular beam epitaxy* - J. Appl. Phys. 58 374 (1985)

[Forster - 2004] : C. Forster, F. Schnabel, P. Weih, T. Stauden, O. Ambacher, and J. Pezoldt – *In situ spectroscopic ellipsometry of hydrogen-argon plasma cleaned silicon surfaces* – Thin Solid Films 455-456, 695-699 (2004)

[Geisz - 2006] : <http://www.nrel.gov/docs/fy06osti/39847.pdf>

[Gobaut - 2010] : B. Gobaut, J. Penuelas, J. Cheng, A. Chettaoui, L. Largeau, G. Hollinger, and G. Saint-Girons - *Direct growth of InAsP/InP quantum well heterostructures on Si using crystalline SrTiO₃ / Si templates* - Applied Physics Letters 97, 201908 (2010)

[Goodman - 1984] : J.W. Goodman, F.J. Leonberger, S.-Y. Kung, and R.A. Athale - *Optical Interconnections for VLSI Systems* - Proc. IEEE **72**, 850 (1984).

[Groenert - 2003] : M.E. Groenert, A.J. Pitera, R.J. Ram, E.A. Fitzgerald – *Improved room-temperature continuous wave GaAs/AlGaAs and InGaAs/GaAs/AlGaAs lasers fabricated on Si substrates via relaxed graded Ge_xSi_{1-x} buffer layers* – J. Vac. Sci. Technol., B, 21, 1064 (2003)

[Hall - 1962] : R.N. Hall, G.E. Fenner, J.D. Kingsley, T.J. Soltys, and R.O. Carlson – *Coherent light emission from GaAs junctions* - Phys. Rev. Lett. 9, 366 (1962)

[Hartmann - 2009] : J.M. Hartmann, A. Abbadie, N. Cherkashin, H. Grampeix, L. Clavelier – *Semicond. Sci. Technol.* 24, 055002 (2009)

[Hattasan – 2012] : N. Hattasan, A. Gassenq, L. Cerutti, J.B. Rodriguez, E. Tournié, and G. Roelkens - *GaSb-based integrated lasers and photodetectors on a Silicon-On-Insulator waveguide circuit for sensing applications in the shortwave infrared* - Photonics Global Conference 2012, Singapore, (2012)

[Haurylau - 2006] : M. Haurylau, G. Chen, H. Chen, J. Zhang, N. A. Nelson, D. H. Albonese, E. G. Friedman, and P. M. Fauchet - *On-Chip Optical Interconnect Roadmap: Challenges and Critical Directions* – IEEE J. of selected topics in quantum electronics, 12,6 (2006)

[Hirth - 1982] : J.P Hirth, J. Lothe – *Theory of Dislocations* – published by Krieger Publishing Company, 1982 (edition 2, reprint)

[Holonyak - 1962] : N. Holonyak, and S.F. Bevacqua – *Coherent (visible) light emission from Ga(As_{1-x}P_x) junctions* - Appl. Phys. Lett. 1, 82 (1962)

[Horikoshi - 1989] : Y. Horikoshi, M. Kawashima - J. Cryst. Growth 95 17 (1989)

[Huang - 2008] : S.H. Huang, G. Balakrishnan, A. Khoshakhlagh, L.R. Dawson, and D.L. Huffaker - *Simultaneous interfacial misfit array formation and antiphase domain suppression on miscut silicon substrate* - Appl. Phys. Lett., 93, 071102 (2008)

[Huang - 2014] : X. Huang, Y. Song, T. Masuda, D. Jung and M. Lee - *InGaAs/GaAs quantum well lasers grown on exact GaP/Si (001)* – Electronics letters, 50, 17, 1226 (2014)

[Hull - 2011] : D. Hull, and D.J. Bacon – *Introduction to dislocations* – Elsevier fifth edition

[Ishizaka - 1986] : *Low temperature surface cleaning of silicon and its application to silicon MBE* – Journal of the Electrochemical Society 133 (1986) No.4, pp.666-671

[ITRS - 1999] : <http://www.itrs.net/ITRS%201999-2014%20Mtgs,%20Presentations%20&%20Links/2010ITRS/IRC-ITRS-MtM-v2%203.pdf>

[ITRS - 2006] : ITRS 2006 Update: <http://www.itrs.net/Links/2006Update/2006UpdateFinal.htm>

[ITRS - 2012] : Int. Technol. Roadmap Semicond. Itrs (2012)

[Jallipalli - 2007] : Jallipalli et al. - *Atomistic modeling of strain distribution in self-assembled interfacial misfit dislocation (IMF) arrays in highly mismatched III-V semiconductor materials* - Journal of Crystal Growth 303,449–455 (2007)

[Jallipalli 2 - 2007] : A. Jallipalli, M.N. Kutty, G. Balakrishnan, J. Tatebayashi, N. Nuntawong, S.H. Huang, L.R. Dawson, D.L. Huffaker, Z. Mi, and P. Bhattacharya - *1.54 μm GaSb=AlGaSb multi-quantum-well monolithic laser at 77 K grown on miscut Si substrate using interfacial misfit arrays* – Electronics letters, 43, 22 (2007)

[Jallipalli - 2009] : Jallipalli et al. - *Structural Analysis of Highly Relaxed GaSb Grown on GaAs Substrates with Periodic Interfacial Array of 90° Misfit Dislocations* - Nanoscale Res Lett 4:1458–1462 (2009)

[Jussila - 2012] : H. Jussila, S. Nagarajan, T. Huhtio, H. Lipsanen, T. O. Tuomi, and M. Sopanen - *Structural study of GaP layers on misoriented silicon (001) substrates by transverse scan analysis* - Journal of Applied Physics 111, 043518 (2012)

[Kang - 1994] : J.M. Kang, M. Nouaoura, L. Lassabatère, and A. Rocher - *Accommodation of lattice mismatch and threading of dislocation in GaSb films grown at different temperatures on GaAs (001)* - J. Cryst. Growth 143, 115 (1994)

[Kato - 1994] : Y. Kato, S. Kitamura, K. Hiramatsu, and N. Sawaki – *Selective growth of wurtzite GaN and Al_xGa_{1-x}N on GaN/sapphire substrates by metalorganic vapor phase epitaxy* – J. Cryst. Growth 144 (1994) 133-140

[Kern - 1990] : Kern - *The evolution of silicon Wafer Cleaning Technology, J. Electrochem. Soc. 1990* volume 137, issue 6, 1887-1892

[Kim - 2006] : Y. H. Kim, J. Y. Lee, Y. G. Noh and M. D. Kim, S. M. Cho, Y. J. Kwon, and J. E. Oh - *Growth mode and structural characterization of GaSb on Si (001) substrate: A transmission electron microscopy study* - Appl. Phys. Lett. 88, 241907 (2006)

[Kim - 2007] : H. S. Kim, Y. K. Noh, M. D. Kim, Y. J. Kwon, J. E. Oh, Y. H. Kim, J. Y. Lee, S.G. Kim, and K.S. Chung - *Dependence of the AlSb buffers on GaSb/GaAs(001) heterostructures* - Journal of Crystal Growth, 301-302, 230–234 (2007)

[Kitahara - 1990] : K. Kitahara et al. - Jpn. J. Appl. Phys. 29 L2457 (1990)

[Ko - 2009] : K-M. Ko, J-H. Seo, D-E. Kim, S-T. Lee, Y-K. Noh, M. Kim and J. Oh - *The growth of a low defect InAs HEMTstructure on Si by using an AlGaSb buffer layer containing InSb quantum dots for dislocation termination* - Nanotechnology 20, 225201 (2009)

[Kobayashi - 1999] : N. P. Kobayashi, J.T. Kobayashi, X. Zhang, P. D. Dapkus, and D. H. Rich – *Epitaxial lateral overgrowth of GaN over AlO_x surface formed on Si substrate* – App. Phys. Lett., vol 74, number 19 (1999)

[Komatsu - 1997] : Y. Komatsu, K. Hosotani, T. Fuyuki, and H. Matsunami - *Heteroepitaxial growth of InGaP on Si with InGaP/GaP stepgraded buffer layers* - Jpn. J. Appl. Phys., 36, 5425 (1997)

[Kunert - 2007] : B. Kunert, I. Nemeth, K. Volz, and W. Stolz - *Heteroepitaxy of GaP on Si Substrate for the Monolithic Integration of the novel III/V Laser Material Ga(NAsP)/GaP on Si* - Int. Conf. Silicon Epitaxy and Heterostructures (ICSI-5), Marseille, France, May, p.178 (2007)

[Kwang - 2009] : M. K. Kwang, H. S. Jung, E. K. Dong, et al. - *The Growth of a Low Defect InAs HEMT Structure on Si by Using an AlGaSb Buffer Layer Containing InSb Quantum Dots for Dislocation Termination* - Nanotechnology, Vol. 20, No. 22, p. 225201 (2009)

[Lee - 1987] : J. W. Lee, H. Shichijo, H. L. Tsai and R. J. Matyi - *Defect reduction by thermal annealing of GaAs layers grown by molecular beam epitaxy on Si substrates* - Appl. Phys. Lett. 50 31 (1987)

[Lee - 2012] : Andrew Lee, Qi Jiang, Mingchu Tang, Alwyn Seeds, and Huiyun Liu - *Continuous-wave InAs/GaAs quantum-dot laser diodes monolithically grown on Si substrate with low threshold current densities* – Optics express 22181, vol. 20, No. 20 (2012)

[Liao - 2007] : L. Liao, A. Liu, J. Basak, H. Nguyen, M. Paniccia, D. Rubin, Y. Chetrit, R. Cohen, and N. Izhaky - Electron. Lett. 43, 1196 (2007)

[Liang - 2010] : D. Liang, and J.E. Bowers – *Recent progress in lasers on silicon* – nature photonics vol. 4 (2010)

[Liebich - 2011] : S. Liebich, M. Zimprich, A. Beyer, C. Lange, D.J. Franzbach, S. Chatterjee, N. Hossain, S.J. Sweeney, K. Volz, B. Kunert, and W. Stolz – *Laser operation of Ga(NAsP) lattice-matched to (001) silicon substrate* – App. Phys. Lett.,99, 071109 (2011)

[Liliental - 1993] : Z. Liliental et al. - *Semiconductors and Semimetals: Imperfections in III/V Materials* - (Edited by P. S. E. R. Weber) Academic Press, Boston 38 (1993)

[Lin - 2002] : H. Lin, K. Chang, G. Pickrell, K. Hsieh, and K. Cheng - J. Vac. Sci. Technol. B 20, 752 (2002)

[Lin - 2013] : Angie C. Lin, M.M. Fejer, and James S. Harris - *Antiphase domain annihilation during growth of GaP on Si by molecular beam epitaxy* – J. Cryst. Growth 363, 258-263 (2013)

[Liu - 2010] : C. Liu, Y. Li, and Y. Zeng - *Progress in Antimonide Based III-V Compound Semiconductors and Devices* - Engineering, 02(08), 617–624 (2010)

[Liu 2 – 2010] : J. Liu et al. - Opt. Lett. **35**, 679-681 (2010)

[Liu - 2011] : H. Liu, T. Wang, Q. Jiang, R. Hogg, F. Tutu, F. Pozzi, and A. Seeds – *Long-wavelength InAs/GaAs quantum-dot laser diode monolithically grown on Ge substrate* - Nature Photon. 5, 416 (2011)

[Liu - 2012] : J. Liu, L. C. Kimerling, and J. Michel - *Monolithic Ge-on-Si lasers for large-scale electronic–photonic integration* - Semicond. Sci. Technol. 27, 094006 (2012)

[Liu - 2014] : A.Y. Liu, C. Zhang, J. Norman, A. Snyder, D. Lubyshev, J. M. Fastenau, A.W.K. Liu, A.C. Gossard, and J.E. Bowers – *High performance continuous wave 1.3 μm quantum dot lasers on silicon* – App. Phys. Lett., 104, 041104 (2014)

- [Lourdudoss - 2008] : S. Lourdudoss, F. Olsson, and Y. Sun - *Novel routes in heteroepitaxy and selective area growth for nanophotonics* - Proc. SPIE 6900, Quantum Sensing and Nanophotonic Devices V, 69000H (1 February 2008)
- [Luxmoore - 2013] : I. J. Luxmoore, R. Toro, O. Del Pozo-Zamudio, N.A. Wasley, E. A. Chekhovich, A. M. Sanchez, R. Beanland , et al. - *III-V quantum light source and cavity-QED on silicon* - Scientific reports, 3, 1239 (2013)
- [Magen - 2004] : N. Magen, A. Kolodny, U. Weiser, and N. Shamir – *Interconnect-Power dissipation in a Microprocessor* - Proc. Int. Workshop Syst. Level Interconnect Prediction, 2004, pp. 7–13
- [Malik - 1986] : R. J. Malik , J. P. van der Ziel, B.F. Levine, C.G. Bethea, and J. F. Walker – *Molecular-beam epitaxy of GaSb/AlSb optical device layers on Si(100)* - J. Appl. Phys. 59, 3909 (1986)
- [Mallard - 1989] : Mallard et al. - Inst. Phys. Conf. Ser. **100**, 331(1989)
- [Mandorlo - 2011] : Mandorlo, F., Romeo P.R., Fedeli J., Sohrab H.M.D. and, Orobtschouk, R. - *Mode Density Reduction and Coupling in Microdisk LASERs Processed on a 200-mm CMOS Pilot Line* - Photonics Technology Letters, IEEE, Volume 23, Issue: 17 (2011)
- [Masini - 2001] : G. Masini, L. Colace, G. Assanto, H.-C. Luan, and L. C. Kimerling - IEEE Trans. Electron Devices 48, 1092 (2001)
- [Masini - 2012] : G. Masini et al. – *CMOS photonics for optical engines and interconnect* – Proc. Opt. Fiber Commun. Conf., pp. 1-3 (2012)
- [Matthews – 1974] : J.W. Matthews, and A.E. Blakeslee – *Defects in epitaxial multilayers* – J. Cryst. Growth, 27, 118–125 (1974)
- [Mi - 2009] : Z. Mi, J. Yang, P. Bhattacharya, G. Qin, and Z. Ma - *High-Performance Quantum Dot Lasers and Integrated Optoelectronics on Si* – Proceedings of the IEEE, vol. 97, No 7 (2009)
- [Miller – 1997] : D.A.B Miller – *Physical reasons for optical interconnection* - Int. J. Optoelectronics 11, 155-168 (1997)
- [Mino - 1995] : S. Mino, K. Yoshino, Y. Ymada, T. Terui, M. Yasu, and K. Moriwaki – *Planar lightwave circuit platform with coplanar waveguide for opto-electronic hybrid integration* – J. Lightwave Techn. Vol. 13, NO.12 (1995)
- [Moore - 1965] : G. E. Moore – *Cramming more components onto integrated circuits* – Electronics, vol 38, No 8 (1965)
- [Motorola - 2001] : *Motorola and IQE grow GaAs on large-area Si substrates* – Comp. Semiconductor 7(9), 47 (2001)
- [Murray - 2000] : R.T. Murray, C.J. Kiely, and M. Hopkinson - *General characteristics of crack arrays in epilayers grown under tensile strain* - Semicond. Sci. Technol. 15, 325 (2000)
- [Nakamura - 2000] : S. Nakamura - *laser diodes* - edited by S. J. Pearton in optoelectronic properties of semiconductors and superlattices, vol 7. p30 (2000)

[Naritsuka - 1995] : S. Naritsuka, T. Nishinaga, M. Tachikawa, and H. Mori - *InP layer grown on (001) silicon substrate by epitaxial lateral overgrowth* - Jpn. J. Appl. Phys., 34 L1432-L1435 (1995)

[Noh - 2010] : Y.K. Noh, M.D. Kim, J.E Oh, and W.C. Yang - *Structural and Optical Properties of GaSb Films Grown on AlSb/Si (100) by Insertion of a Thin GaSb Interlayer Grown at a Low Temperature* - Journal of the Korean Physical Society, Vol. 57, No. 1, July 2010, pp. 173_177

[Noh -2011] : Y. K. Noh, M.D. Kim, J. E. Oh, W. C. Yang, and Y. H. Kim - *Growth of low defect AlGaSb films on Si (100) using AlSb and InSb quantum dots intermediate layers* - Journal of Crystal Growth 323(1), 405–408 (2011)

[Nozawa - 1992] : K. Nozawa, and Y. Horikoshi - *Low Threading Dislocation Density GaAs on Si (100) with InGaAs / GaAs Strained-Layer Superlattice Grown by Migration-Enhanced Epitaxy* – Journal of Electronic Materials, 21, 6, 641–645 (1992)

[Oehha] : http://oehha.ca.gov/prop65/prop65_list/files/P65single052413.pdf,
http://www.oehha.ca.gov/prop65/prop65_list/080108list.html

[Okamoto - 1987] : H. Okamoto, Y. Watanabe, Y. Kadota, and Y. Ohmachi - *Dislocation reduction in GaAs on Si by thermal cycles and InGaAs/GaAs strained-layer superlattices* – Jap. J. Applied Phys. 26, 12, L1950 (1987)

[Pasquariello - 2002] : D. Pasquariello, and K. Hjort - *Plasma-Assisted InP-to-Si low temperature wafer bonding* - IEEE journal on selected topics in quantum electronics, 8(1), 118–131 (2002)

[Pavesi - 2006] : L. Pavesi, and G. Guillot – *optical interconnects, the silicon approach* – Chap. 11, Springer

[Peach - 1950] : M. Peach, and J. S. Koehler – *The forces exerted on dislocations and the stress fields produces by them* – Phys. Rev. 80, 3 (1950)

[Putuato - 2009] : M.A. Putuato, Yu.B. Bolkhovityanov, A.P. Vasilenko, and A.K. Gutakovskii - *Crystal quality of GaP films grown by solid source MBE on Si with atomic hydrogen irradiation* - semiconductors, 43(9), 1235 (2009).

[Reboul - 2011] : J. R. Reboul, L. Cerutti, J. B. Rodriguez, P. Grech, and E. Tournié - *Continuous-wave operation above room temperature of GaSb-based laser diodes grown on Si* - Applied Physics Letters, 99, 12 (2011)

[Richter - 2011] : M. Richter, C. Rossel, D.J. Webb, T. Topuria, C. Gerl, M. Sousa, C. Marchiori, D. Caimi, H. Seigwaert, P.M. Rice, and J. Fompeyrine - *GaAs on 200 mm Si wafers via thin temperature graded Ge buffers by molecular beam epitaxy* – J. Cryst. Growth, 323, 387-392 (2011)

[Rodriguez - 2009] : J.B. Rodriguez, L. Cerutti, P. Grech, and E. Tournié - *Room-temperature operation of a 2.25 μ m electrically pumped laser fabricated on a silicon substrate* - Applied Physics Letters, 94, 061124, 3 (2009)

[Roelkens - 2010] : G. Roelkens, L. Liu, D. Liang, R. Jones, A. Fang, B. Koch, and J. Bowers - *III-V/silicon photonics for on-chip and intra-chip optical interconnects* - Laser & Photon. Rev., 1–29 (2010)

[Roelkens - 2013] : G. Roelkens et al. - Long wavelength III-V/silicon photonic integrated circuits – Advanced Photonics Congress (2013)

[Rong - 2005] : H. Rong *et al.* - Nature **433**, 725 (2005)

[Rooman - 2005] : C. Rooman, M. Kuijk, S. De Jonge, and P. Heremans - IEEE Photon. Technol. Lett. **17**, 2649 (2005)

[Sadeghi - 2001] : M. Sadeghi, and S. Wang - *Growth of GaP on Si substrates by solid source molecular beam epitaxy* - J. Cryst. Growth, **227/228**, 279 (2001)

[Saint-Girons - 2008] : G. Saint-Girons, C. Priester, P. Regreny, G. Patriarche, L. Largeau, V. Favre-Nicolin, G. Xu, Y. Robach, M. Gendry, and Guy Hollinger - *Spontaneous compliance of the In P/Sr Ti O₃ heterointerface* - Applied Physics Letters **92**, 241907 (2008)

[Samavedam - 1997] : S. B. Samavedam, and E. A. Fitzgerald - J. Appl. Phys. **81** 3108 (1997)

[Samavedam - 1998] : S. B. Samavedam et al. - Appl. Phys. Lett. **73** 2125 (1998)

[Schneider - 1991] : T.P. Schneider, D.A. Aldrich, J. Cho, and R.J. Nemanich – *Low temperature hydrogen plasma cleaning processes of Si(100), Ge(100), and SixGe1-X(100)* – Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Spring 1991 in symposium B: silicon Molecular Beam Epitaxy (1991)

[Sharan - 1991] : S. Sharan, J. Narayan, and J. C. C. Fan - *Dislocation Density Reduction in GaAs Epilayers on Si Using Strained Layer Superlattices* – Journal of Electronic Materials. **20**, 10 (1991).

[Sieg - 1998] : R.M. Sieg, S.A. Ringel, S.M. Ting, S.B. Samavedam, M. Currie, T. Langdo, and E.A. Fitzgerald - *Toward device quality GaAs growth by molecular beam epitaxy on offcut Ge=Si_{1-x}Gex=Si substrates* – J. Vac. Sci. Technol. B, **16**, 3, 1471 (1998)

[Sobolev - 2015] : M.S. Sobolev, A.A. Lazarenki, E.V. Nikitina, E.V. Pirogov, A.S. Gudovskikh, and A. Yu. Egorov - *MBE Growth of GaP on a Si Substrate* – Semiconductors, **49**(4), 559-562

[Soutadé - 1991] : J. Soutadé, C. Fontaine, and A. Munoz-Yague - Appl. Phys. Lett. **59** 1764 (1991)

[Sun - 2003] : Y-T. Sun – thèse *Epitaxial Lateral Overgrowth of Indium Phosphide and Its Application in Heteroepitaxy* – Royal Institute of Technology, Suède (2003)

[Sze - 1969] : S.M. Sze – Physics of semiconductors Devices – John Wiley and Sons, Inc. (1969)

[Taalat - 2014] : R. Taalat, J.-B. Rodriguez, M. Delmas, and P. Christol - *Influence of the period thickness and composition on the electro-optical properties of type-II InAs/GaSb midwave infrared superlattice photodetectors* - Journal of Physics D: Applied Physics, **47**, 015101 (2014)

[Takagi - 1998] : Y. Takagi, H. Yonezu, K. Samonji, T. Tsuji, and N. Ohshima - *Generation and suppression process of crystalline defects in GaP layers grown on misoriented Si(1 0 0) substrates* - J. Cryst. Growth, **187**, 42 (1998)

[Tang - 2014] : M. Tang, S. Chen, J. Wu, Q. Jiang, V. G. Dorogan, M. Benamara, Y; I. Mazur, G. J. Salamo, A. Seeds, and H. Liu - *1.3- μ m InAs/GaAs quantum-dot lasers monolithically grown on Si substrates using InAlAs/GaAs dislocation filter layers* – Optics express **11528**, vol. **22**, No. **10** (2014)

[Tatebayashi - 2009] : J. Tatebayashi, A. Jallipalli, M. N. Kutty, S. Huang, K. Nunna, G. Balakrishnan, L. R. Dawson, and D.L. Huffaker - *Monolithically Integrated III-Sb-Based Laser Diodes Grown on Miscut Si Substrates* – IEEE of journal of selected topics in quantum electronics, 15, 3 (2009)

[Taylor - 2001] : P. J. Taylor et al. - J. Appl. Phys. 89 4365 (2001)

[Toyota - 2008] : H. Toyota, T. Sasaki, Y. Jinbo, and N. Uchitomi - Growth and characterization of GaSb/AlGaSb multi quantum well structures on Si (0 0 1) substrates - Journal of Crystal Growth 310, 78–82 (2008)

[Tournié - 2012] : E. Tournié, A.N. Baranov - *Mid-Infrared lasers, Advances in Semiconductor Lasers*, edited by J.J. Coleman, A.C. Brice and C. Jagadish, in Semiconductors and Semimetals, vol. 86, pp. 183 – 226 (2012)

[Trampert - 1995] : A. Trampert, E. Tournié, and K.H. Ploog – *Novel plastic strain-relaxation mode in highly mismatched III-V layers induced by two-dimensional epitaxial growth* - Appl. Phys. Lett. 66, 2265 (1995)

[Tsuji - 1997] : T. Tsuji, H. Yonezu, M. Yokozeki, Y. Takagi, Y. Fujimoto, and N. Ohshima - *Defect-controlled selective epitaxial growth of GaP on Si by migration-enhanced epitaxy under atomic hydrogen irradiation* - Jpn. J. Appl. Phys., 36, 5431 (1997)

[Ualberta] : <https://courses.eas.ualberta.ca/eas421/lecturepages/microstructures.html>

[Ueda - 1986] : T. Ueda, S. Nishi, Y. Kawarada, M. Akiyama, and K. Kaminishi – *Effects of the substrate offset angle on the growth of GaAs on Si substrate* - Jpn. J. Appl. Phys. 25, L789 (1986)

[Uen - 1991] : W.Y. Uen, S. Sakawa, and T. Nishinaga - *Comparative study of amorphous and crystalline buffer layers in MBE growth of GaAs on Si* - J. Crystal Growth 115 (1991) 122

[Uen - 1993] : W.Y. Uen, and T. Nishinaga, - *Growth of GaAs on Si by employing AlAs/GaAs double amorphous buffer* - Journal of Crystal Growth 128 (1993) 521-526

[Vajargah - 2013] : S. Hosseini Vajargah, S. Ghanad-Tavakoli, J. S. Preston, R. N. Kleiman, and G. A. Botton - *Growth mechanisms of GaSb heteroepitaxial films on Si with an AlSb buffer layer* – J. Applied Physics 114, 113101 (2013)

[Van Campenhout - 2007] : J. Van Campenhout, P. Rojo-Romeo, P. Regreny, C. Seassal, D. Van Thourhout, S. Verstuyft, L. Di Cioccio, J.-M. Fedeli, C. Lagahe, and R. Baets - *Electrically pumped InP-based microdisk lasers integrated with a nanophotonic silicon-on-insulator waveguide circuit* – Optics Express, 15(11), 6744 (2007)

[Van der Ziel - 1986] : J.P. Van der Ziel, R.J. Malik, J.F Walker, and R.M. Mikulyak - *Optically pumped laser oscillation in the 1.6–1.8 μm region from $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{Sb}/\text{GaSb}/\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{Sb}$ double heterostructures grown by molecular beam heteroepitaxy on Si* - Appl. Phys. Lett. 48, 454 (1986)

[Van Zeghbroeck - 1997] : B. J. Van Zeghbroeck - <http://ecee.colorado.edu/~bart/book/effmass.htm#short>

[Vinokurov - 1991] : D. A. Vinokurov et al. - Fiz. Tekh. Poluprovodn. 25 1022 (1991) [Sov. Phys. Semicond. 25 617 (1991)]

- [Wada - 1996] : H. Wada, and T. Kamijoh - *Room-Temperature CW Operation of InGaAsP lasers on Si fabricated by wafer bonding* - IEEE Photonics Technol. Lett., 8, 173 (1996).
- [Wang - 1984] : W.I. Wang - *Molecular beam epitaxial growth and material properties of GaAs and AlGaAs on Si (100)* - Appl. Phys. Lett. 44 1149 (1984)
- [Wang - 2011] : T. Wang, H. Liu, A. Lee, F. Pozzi, and A. Seeds - *1.3- μ m InAs/GaAs quantum-dot lasers monolithically grown on Si substrates* – optics express 11382, 19, 12 (2011)
- [Wang - 2012] : T. Wang, A. Lee, F. Tutu, A. Seeds, H. Liu, Q. Jiang, K. Groom, and R. Hogg - *The effect of growth temperature of GaAs nucleation layer on InAs/GaAs quantum dots monolithically grown on Ge substrates* - Appl. Phys. Lett. 100, 052113 (2012)
- [Wang - 2013] : M. Y. Wang – *dislocation et relaxation des contraintes aux interfaces entre semiconducteurs III-V à large différence de paramètres de maille* – thèse université de Caen Basse Normandie
- [Wang - 2015] : Y.P Wang, A. Letoublon, T.N. Thanh, M. Bahri, L. Largeau, G. Patriarche, C. Cornet, N. Bertu, A. Le Corre, and O. Durand – *Quantitative evaluation of microtwins and antiphase defects in GaP/Si nanolayers for a III-V photonics platform on silicon using a laboratory X-Ray diffraction setup* – J. Appl. Cryst.,48, 702-710 (2015)
- [Wirths - 2015] : S. Wirths, R. Geiger, N. von den Driesch, G. Mussler, T. Stoica, S.Mantl, Z. Ikonc, M. Luysberg, S. Chiussi, J. M. Hartmann, H. Sigg, J. Faist, D. Buca, and D. Grützmacher - *Lasing in direct-bandgap GeSn alloy grown on Si* – Nature Photonics 9, 88-92 (2015)
- [Wu – 2013] : http://photonicsociety.org/newsletters/aug13/RH_Monolithic.html
- [Yamaguchi - 1988] : M. Yamaguchi, A. Yamamoto, M. Tachikawa, Y. Itoh, and M. Sugo - *Defect reduction effects in GaAs on Si substrates by thermal annealing* - Applied Physics Letters 53, 2293 (1988)
- [Yamaguchi - 1991] : M. Yamaguchi – *Dislocation density reduction in heteroepitaxial III-V compound films on Si substrates for optical devices* - J. Mater. Res. 6, 376 (1991)
- [Yang - 2003] : V.K. Yang, M. Groenert, C.W. Leitz, A.J. Pitera, M.T. Currie, E.A. Fitzgerald - *Crack formation in GaAs heteroepitaxial films on Si and SiGe virtual substrates* - J. Appl. Phys. 93(7), 3859 (2003)
- [Yang - 2007] : J. Yang, P. Bhattacharya and, Z. Mi – *High-Performance In_{0.5}Ga_{0.5}As/GaAs Quantum-Dot Lasers on Silicon with Multiple-Layer Quantum-Dot Dislocation Filters* – IEEE transactions on Electron Devices 54, 11 (2007)
- [Yoen - 2014] : K. Yoen, J. Song, E. Lee, H. Jang, M. Bae, J. Kim, I. Han, and W. Choi - *The Growth of GaSb/Al_{0.33}Ga_{0.67}Sb MQW on n-Silicon (100) with Al_{0.66}Ga_{0.34}Sb/AlSb SPS layers* – Materials Research Bulletin 57, 152-155 (2014)
- [Yole - 2014] : Yole Développement - *Silicon Photonics 2014 report* – Market & technology Report

[Yu - 2000] : Z. Yu, J. Ramdani, J. Curless, C. Overgaard, J. Finder, R. Droopad, K. Eisenbeiser, J. Hallmark, W. Ooms, and V. Kaushik – *Epitaxial oxide thin films on Si(001)* – J. Vac. Sci. Technol., B, 18, 2139 (2000)

[Yu - 2002] : Z. Yu, R. Droopad, D. Jordan, J. Curless, Y. Liang, C. Overgaard, H. Li, A. Talin, T. Eschrich, B. Craigo, K. Eisenbeiser, R. Emrick, J. Finder, X. Hu, et al. - *GaAs-Based Heterostructures on silicon in GaAs* - In Mantech Conference, San Diego, California, April 8-11, 2002

[Yu - 2004] : X. Yu, P.S. Kuo, K. Ma, O. Levi, M.M. Fejer, and J.S. Harris - *Single-phase growth studies of GaP on Si by solid-source molecular beam epitaxy* - J. Vac. Sci. Technol. B, 22, 1451 (2004).

[Zimmermann - 2000] : Horst Zimmermann - *Integrated Silicon optoelectronics* — Springer Science & Business Media Technology & Engineering, p167 (2000)

Chapitre 2 : préparation de la surface du substrat de silicium

Dans ce chapitre, nous présenterons dans un premier temps les différentes expériences qui nous ont permis de mettre au point la préparation de surface *ex situ* des substrats de silicium et de la valider. Puis nous ferons de même pour le protocole *in situ* que nous avons établi en complément du traitement *ex situ*. L'objectif est d'obtenir la surface la plus propre et plane possible, pour diminuer la formation de défauts, comme expliqué dans le chapitre un.

1 Etablissement du traitement de surface *ex situ*

1.1 Introduction

1.1.1 Historique des préparations de surface existantes avant la thèse

La grande réactivité de la surface des substrats de silicium rend celle-ci très sensible à la présence de contaminants. Sa surface est généralement contaminée par des impuretés métalliques et organiques dues à l'exposition de l'échantillon à l'air libre, à son stockage dans des boîtes en plastique, au polissage [Habuka - 2001] [Roelkens – 2010 p8]. D'autres espèces peuvent également être présentes, provenant des solutions chimiques et de l'eau désionisée (DI) utilisées lors de procédés technologiques. Par exemple, Subramanian et al. montrent qu'après nettoyage par des solutions chimiques, la surface de silicium peut être contaminée par des atomes de carbone [Subramanian - 1995]. Ils sont à l'origine de la formation de carbure de silicium SiC lorsque le Si est chauffé avant épitaxie, ce qui provoque la nucléation de défauts. Les solutions utilisées doivent ainsi être d'une grande pureté, donc adaptées pour la microélectronique et l'eau DI doit avoir une résistivité de 18 M Ω .cm ou plus, afin de s'assurer qu'elle contient peu de contaminants ioniques pouvant dégrader la surface [Chang - 2003].

De nombreux procédés de nettoyage ont été développés pour améliorer la qualité de surface du silicium. Une méthode de nettoyage, qui a prouvé son efficacité depuis des années dans l'industrie de la microélectronique, est la méthode RCA (Radio Corporation of America) entrée en production en 1965 et publiée en 1970 par Werner Kern [Kern - 1990]. Elle est composée de deux étapes principales qui forment un cycle généralement répété. La première étape, appelée Standard-Clean 1 (SC-1), consiste à éliminer les contaminants organiques et à former un oxyde à l'aide d'une solution de $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$. La deuxième étape, appelée Standard-Clean 2 (SC-2), consiste à enlever les contaminants métalliques en laissant une fine couche d'oxyde à l'aide d'une solution de $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$. Avant SC-1, il est possible d'attaquer le substrat avec une solution nommée « Piranha », composée d'acide sulfurique (H_2SO_4) et de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Elle a pour but d'enlever les « grosses » impuretés comme les restes de photo-résines. Dans son livre « Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology » [Kern - 1993], Kern mentionne aussi l'emploi d'un dégraissage avant SC-1 à l'aide de méthanol, d'acétone et de trichloroéthylène par ultrasons. Une étape optionnelle dans un bain d'acide fluorhydrique (HF) dilué peut aussi être intercalée entre SC-1 et SC-2 afin d'enlever l'oxyde formé durant SC-1.

Concernant les procédés utilisés avant épitaxie, on retrouve différentes techniques, et notamment l'utilisation d'un traitement à haute température. Dans ce cas, pour enlever le carbone, considéré comme l'un des contaminants majeurs, l'autre étant l'oxygène, on élève la température du substrat à plus de 1100°C dans un environnement ultra-vide (UHV Ultra High Vacuum) [Ishizaka - 1986]. Pour

éviter ces traitements à haute température, après une étape de dégraissage, Ishizaka et Shiraki ont effectué plusieurs cycles de nettoyage à base d'acide nitrique (HNO_3) porté à ébullition et d'acide fluorhydrique (HF) pour enlever les atomes de carbone de la surface. S'ensuivent d'autres étapes dont un bain dans une solution à base d'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH) pour éliminer les contaminants. Ensuite, une fine couche d'oxyde est formée dans une solution à base d'acide chlorhydrique (HCl) afin de protéger la surface d'une re-contamination. Enfin, cet oxyde est enlevé sous UHV à une température inférieure à 800°C [Ishizaka – 1986]. Ces deux méthodes, RCA et Shiraki sont utilisées en industrie mais elles nécessitent l'utilisation d'un matériel conséquent, adapté et beaucoup d'étapes de nettoyage et de produits chimiques, ce qui augmente le risque de re-contamination. Pour éviter cela certains chercheurs n'effectuent qu'un traitement HF pour enlever l'oxyde avant épitaxie. C'est le procédé « *HF-last* ». Ce traitement n'est, cependant, pas suffisant pour enlever les contaminants et le carbone.

On retrouve d'autres types de traitements comme le nettoyage par plasma d'hydrogène pour remplacer les nettoyages par voie humide avant croissance MBE [Delfino - 1992] [Ramm - 1994] [Tae - 1995] [Kim - 1996]. Ceci a permis de diminuer la concentration résiduelle d'oxygène et de carbone [Ramm - 1994], voire d'éliminer complètement l'oxyde natif laissant une surface terminée par des atomes d'hydrogène résistante à une ré-oxydation [Delfino - 1992]. Néanmoins, cette méthode engendre une incorporation d'hydrogène dans le substrat de silicium entraînant, au-delà d'une dose critique, la présence de défauts cristallins dans le substrat. D'autres chercheurs ont procédé à des traitements par voie humide pour nettoyer le substrat avant cette étape [Tae - 1995] [Kim - 1996].

Par ailleurs, d'autres procédés ont été utilisés tels que la « galliation » dans lequel le substrat est exposé à un flux atomique de Gallium à une température d'environ 800°C . Le monoxyde de silicium SiO et l'oxyde de gallium Ga_2O formés dans ces conditions sont volatiles à cette température, de même que l'excès de Ga [Wright - 1980]. Néanmoins, l'absence de résidus d'atomes de Ga sur la surface n'a pas pu être confirmée.

Enfin, Takahagi *et al.* ont utilisé une autre méthode qui consiste à nettoyer le substrat de silicium par irradiation aux ultraviolets (UV) pour enlever les contaminants organiques. Cette étape est suivie d'un bain HF 1% pour retirer l'oxyde natif. Ce procédé est appelé UV/HF cleaning [Takahagi - 1988]. Ils ont démontré, par XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopie), que le carbone était enlevé après UV et qu'il ne restait ni oxyde ni carbone après UV/HF.

Nos collègues du laboratoire FOTON (INSA-Rennes) avec lesquels nous collaborons dans le cadre du projet ANR OPTOSi utilisent une méthode inspirée de ce procédé. Ils commencent par enlever l'oxyde natif par une attaque HF. Puis les contaminants organiques sont éliminés par formation de produits volatiles sous exposition d'UV. Au cours de cette étape, les molécules d'oxygène proche de la surface de Si sont transformées en ozone sous l'action du rayonnement UV. Cet ozone réagit avec le silicium de telle sorte qu'une couche de dioxyde de silicium se forme. Les contaminants initialement présents à la surface du substrat sont emprisonnés dans cette couche, qui sera par la suite supprimée dans un deuxième bain d'une solution de HF 1%. Ce dernier bain dans la solution de HF permet également de rendre la surface du substrat hydrophobe, par la formation de liaisons Si-H. La surface est ainsi protégée d'une possible re-contamination et/ou ré-oxydation pendant le transfert en chambre de croissance.

Ce rapide panorama nous montre que toutes les techniques de préparation du substrat Si reposent sur la même séquence : retrait de l'oxyde natif, élimination des contaminants, formation contrôlée d'un oxyde, élimination de cet oxyde et passivation de la surface. Nous avons appliqué cette logique dans nos travaux.

1.1.2 Traitement utilisé au début de la thèse

Le traitement de surface utilisé au laboratoire au début de ma thèse était inspiré du protocole RCA-SC1. Celui-ci consiste à tremper l'échantillon dans un bain à base d'hydroxyde d'ammonium, de peroxyde d'hydrogène et d'eau DI pendant 5 minutes à 50°C. Le pouvoir oxydant du H_2O_2 permet d'oxyder la surface tandis que la solution de NH_4OH charge les particules et la surface négativement, créant ainsi une répulsion entre la surface du substrat et les différentes particules. Cette solution permet aussi d'enlever les impuretés organiques [Roelkens – 2010 p8]. Ensuite, l'échantillon est placé dans un bain d'eau DI aux ultrasons pendant 2 minutes. Enfin, l'oxyde précédemment formé est éliminé par attaque chimique dans un bain d'acide fluorhydrique dilué, permettant également de passiver la surface du substrat. Ce traitement a été effectué sur un grand nombre d'échantillons de silicium avant épitaxie. Nous avons cependant noté un manque de reproductibilité de la qualité de surface obtenue après traitement comme l'illustrent les images AFM suivantes.

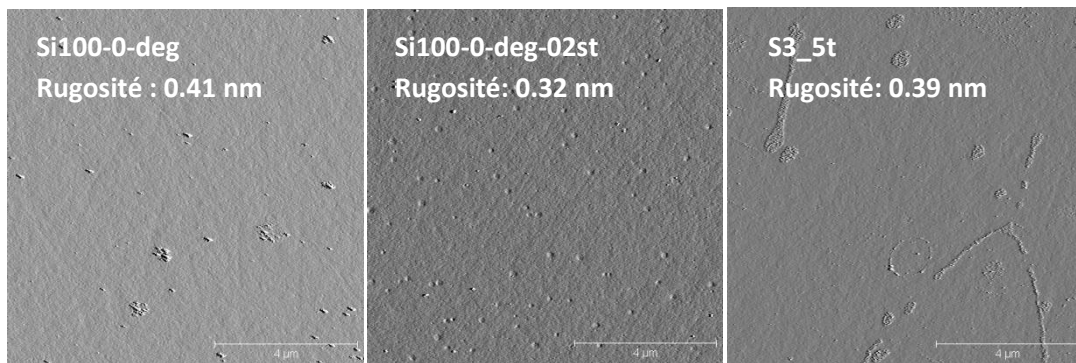


Figure 2.1 : images AFM 10 x 10 μm^2 des surfaces après traitement RCA SC-1 modifié pour 3 échantillons différents de silicium.

Dans cet exemple, trois substrats de silicium ont été préparés de cette manière, puis caractérisés par AFM. Les rugosités rms sont similaires mais la morphologie de surface est clairement différente, et de nombreux défauts, de surcroît différents d'un échantillon à l'autre sont clairement visibles. Mon premier travail a donc consisté à tenter d'optimiser ce procédé (température, nombre de cycles,...) en mettant l'accent sur la propreté des ustensiles. Malgré les nombreux essais effectués, je n'ai pas noté d'amélioration significative de la reproductibilité. Il faut toutefois mentionner qu'une diode laser à base de GaSb sur substrat de silicium a pu être réalisée au laboratoire avec cette méthode de préparation [Reboul - 2011]. Une émission laser vers 2 μm a été démontrée en régime continu jusqu'à 35°C. Néanmoins, les performances obtenues variaient d'un composant à l'autre, et dépendaient fortement de la zone du substrat dont il était issu. En raison du manque de reproductibilité et d'homogénéité de ce procédé, nous avons donc conclu que cette méthode n'est pas adaptée pour le nettoyage du substrat de silicium dans nos conditions expérimentales.

J'ai également eu recours à d'autres procédés chimiques issus de la littérature, à base d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène ou de traitement RCA modifié mais sans amélioration

notable. Cette observation peut être en partie expliquée par la qualité des solutions utilisées. D'autre part, tous ces procédés utilisent du H_2O_2 , particulièrement instable et sensible aux conditions d'utilisation et de conservation. Il est possible qu'une mauvaise utilisation ou conservation de cette solution (malgré les nombreuses précautions prises) ait pu contribuer à ces résultats. Nous avons donc décidé, d'une part d'utiliser des solutions de plus grande pureté (pour industrie électronique) et d'autre part de limiter au maximum le nombre de produits utilisés et le nombre d'étapes du protocole. Enfin, nous avons cherché un moyen de caractérisation permettant de suivre l'évolution de l'état de surface des substrats au cours du protocole.

1.1.3 Nouvelle procédure

La technique de préparation décrite ci-dessus n'étant pas reproductible dans nos conditions expérimentales, nous avons cherché à éliminer le H_2O_2 de notre procédé. Nous avons étudié le procédé suivant s'inspirant de celui développé par Takahagi et al. et par FOTON :

- 1) retrait de l'oxyde natif par attaque HF jusqu'à hydrophobie de la surface de silicium
- 2) retrait des contaminants organiques et formation d'un oxyde emprisonnant les contaminants métalliques par exposition à un plasma d'oxygène
- 3) retrait de l'oxyde par attaque HF jusqu'à hydrophobie de la surface de silicium

1.2 Protocole expérimental

Les échantillons qui ont servi pour l'établissement du protocole de nettoyage sont issus de substrats de silicium (100) parfaitement orientés. Trois techniques ont été utilisées pour caractériser la surface de silicium : une inspection visuelle permettant de juger du caractère hydrophobe de la surface, l'AFM, qui permet de mesurer la rugosité de l'échantillon et de déceler la présence de défauts en surface, et enfin l'ellipsométrie dont le principe et l'intérêt seront présentés plus en détail dans le prochain paragraphe. Nous avons choisi ces trois techniques de caractérisation car elles sont non destructives et permettent d'observer l'évolution de la surface du substrat de silicium entre chaque étape.

1.2.1 Caractérisation de la propreté de surface par ellipsométrie

1.2.1.1 Principe

L'ellipsométrie est une technique de caractérisation optique permettant de mesurer la variation de polarisation après réflexion de la lumière sur la surface d'un matériau. Les éléments constituant un ellipsomètre sont : une source, un polariseur, un analyseur et un détecteur.

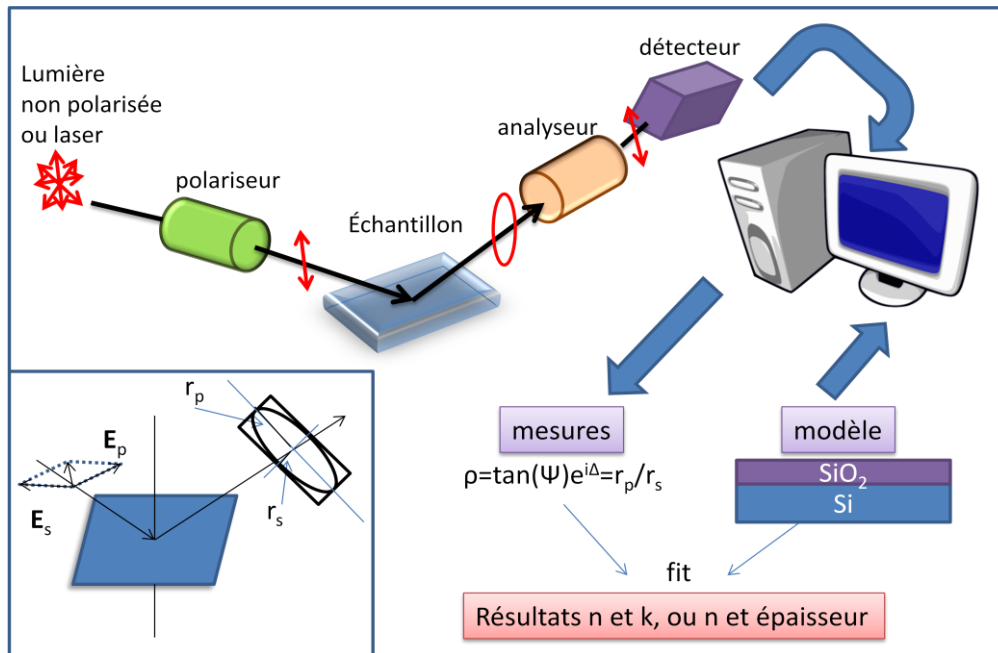


Figure 2.2 : schéma de fonctionnement de l'ellipsomètre

La lumière issue d'une lampe ou d'une source laser est polarisée linéairement par un polariseur. Cette polarisation peut être décrite par les polarisations p et s, p étant la composante du champ électrique dont le plan est parallèle au plan d'incidence, s étant la composante du champ électrique dont le plan est perpendiculaire au plan d'incidence. La réflexion de la lumière sur ce matériau induit une variation de polarisation qui est de type elliptique (car les ondes orthogonales sont d'amplitudes différentes et de phases aléatoires). La lumière polarisée est ensuite analysée par un analyseur (qui est un type de polariseur) et détectée par une photodiode. Des calculs, à partir du signal obtenu, sont effectués pour extraire les deux paramètres Psi (Ψ) et Delta (Δ), Psi étant relié au rapport des amplitudes des coefficients de réflexion r_p et r_s et Delta représente le déphasage introduit par la réflexion.

1.2.1.2 Choix du modèle

L'ellipsométrie permet donc par ajustement des résultats expérimentaux à un modèle de remonter à, s'il n'est pas connu, l'indice de réfraction de l'oxyde, noté n et présent sur le substrat de silicium puis à son épaisseur. L'analyse de l'évolution de cette épaisseur au cours du cycle de préparation permet de juger de l'efficacité et de la reproductibilité de ce traitement.

Après avoir testé différentes approches, nous avons décidé de modéliser nos échantillons comme étant simplement une couche d'oxyde présent à la surface du substrat de silicium (Figure 2.3). Cet oxyde étant principalement composé de SiO_2 , nous avons également choisi d'utiliser l'indice de réfraction du SiO_2 . n et k étant fixés avec k le coefficient d'extinction, il ne reste plus qu'une inconnue, l'épaisseur e. Il faut cependant garder à l'esprit que la couche supérieure n'est sans doute pas du SiO_2 pur du fait, en particulier, de la présence de contaminants. Son indice doit être légèrement différent de celui de SiO_2 , ce qui engendrera bien évidemment une erreur sur la valeur de l'épaisseur. Nous nous intéressons cependant ici à l'évolution de l'épaisseur au cours du traitement de surface, qui n'est pas affectée par l'imprécision du modèle concernant la valeur réelle de l'épaisseur. Quant à l'imprécision sur la mesure, elle est de l'ordre du picomètre.

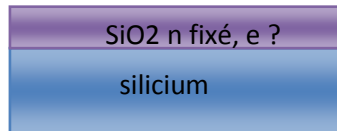


Figure 2.3 : modèle de la structure, n fixé et e inconnue

1.3 Détermination des paramètres du protocole

1.3.1 Première étape : retrait de l'oxyde natif par attaque HF

1.3.1.1 Choix de la concentration en HF

D'après Takahagi *et al.*, une faible concentration en HF permet de diminuer la teneur en fluor à la surface. C'est un facteur à considérer car ils ont observé par XPS que les liaisons Si-F pouvaient être remplacées par des liaisons Si-OH et rendre la surface hydrophile, ce que l'on veut éviter [Takahagi - 1988] puisque nous cherchons à avoir une surface hydrophobe, soit avec des liaisons Si-H. Cependant, d'après la publication de Palermo *et al.* [Palermo - 2001], la surface du silicium [100] est plus rugueuse après attaque chimique dans du HF dilué qu'après attaque dans du HF concentré (49%). Pour choisir la concentration de HF adaptée, j'ai introduit quatre échantillons issus d'un même substrat de Si, chacun dans une solution HF de concentration différente : 1, 4, 20 et 40% pendant 90 s. J'ai placé un cinquième échantillon dans un bain HF 1% suivi d'un rinçage à l'eau DI. Le temps d'attaque est suffisamment long afin de garantir le retrait complet de l'oxyde quelle que soit la concentration de la solution. Ainsi, il est possible par la suite de caractériser la surface de Si pour chaque échantillon. La rugosité de surface rms a été mesurée par AFM en différents points de l'échantillon sur des images de 2 μm x 2 μm et 5 μm x 5 μm . Un échantillon sans traitement a également été scanné par AFM pour référence. La Figure 2.4 montre les résultats obtenus.

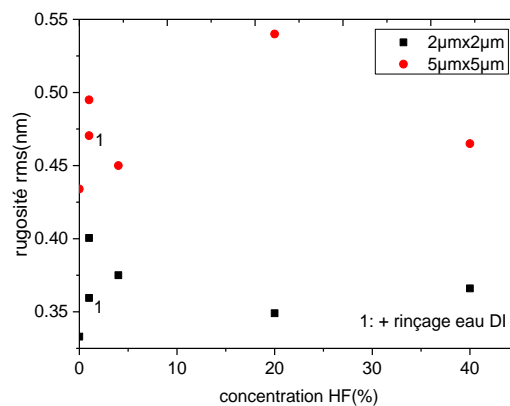


Figure 2.4 : rugosité de surface avant et après gravure en fonction de la concentration de HF

A la différence de Palermo, nous n'obtenons pas de dépendance flagrante de la rugosité avec la concentration en HF. Nous avons donc choisi de travailler avec une solution de HF avec une concentration de 1%, qui a l'avantage d'être moins dangereuse que les solutions concentrées, même si des précautions de manipulation restent indispensables.

1.3.1.2 Choix de la durée du bain de HF

Nous avons ensuite cherché à déterminer le temps d'attaque nécessaire et suffisant pour enlever complètement l'oxyde natif. Pour cela, deux substrats de silicium (100) 0° ont été utilisés. Chaque substrat a été clivé en petits morceaux, et l'évolution de l'épaisseur d'oxyde a été suivie par ellipsométrie. La Figure 2.5 montre les épaisseurs mesurées après clivage et avant gravure pour des échantillons extraits de ces deux substrats. On remarque l'inhomogénéité de l'épaisseur qui varie de 2.30 à 3.07 nm pour le substrat s8 et de 2.86 à 3.62 nm pour le substrat s9_b.

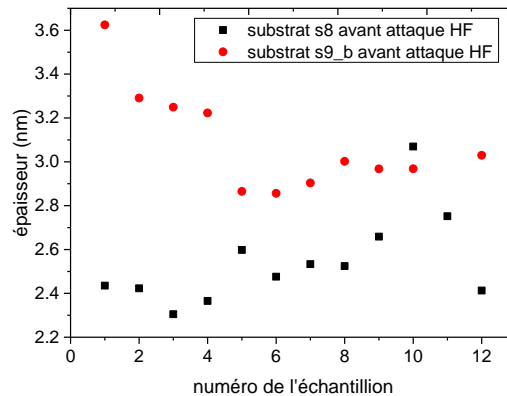


Figure 2.5 : épaisseurs de l'oxyde natif avant attaque HF pour deux substrats différents mesurés dans différentes régions.

L'étape suivante a consisté à tremper une série d'échantillons dans un bain de HF 1% avec des temps d'attaque allant de 2 à 90 s. Le bain a été renouvelé pour chaque gravure. Entre chaque bain, l'épaisseur de la couche d'oxyde en surface a été mesurée à l'ellipsomètre (Figure 2.6).

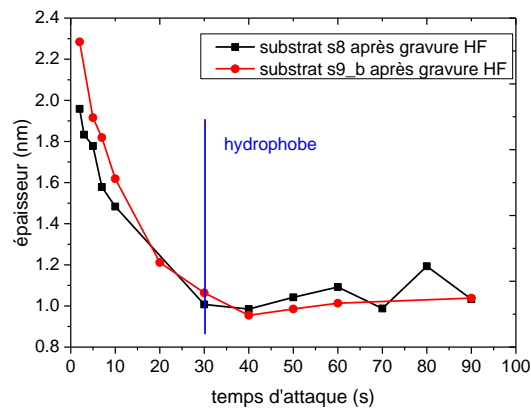


Figure 2.6 : épaisseur de la couche pour différents temps d'attaque dans le bain de HF 1%

Les deux courbes de la Figure 2.6 montrent que l'épaisseur d'oxyde diminue lorsque le temps d'attaque augmente de 2 à 30 s. Au-delà, on observe une saturation à une valeur proche de 1 nm. De plus, j'ai observé qu'à partir de 30 s la surface était hydrophobe, indiquant que la surface est totalement désoxydée. Afin de prendre une marge de sécurité, nous avons opté pour un temps d'attaque de 90 s.

La reproductibilité de cette étape de retrait de l'oxyde natif a ensuite été caractérisée en répétant l'expérience sur dix échantillons, issus d'un même substrat. La solution de HF est la même (dilution à 1%), ainsi que la durée d'attaque (90 s).

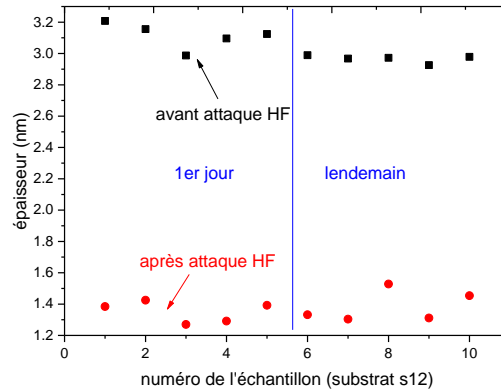


Figure 2.7 : épaisseur de la couche après attaque HF 1% pendant 90 s pour dix échantillons différents

Comme on peut le voir sur la Figure 2.7, l'épaisseur mesurée avant traitement est de $3.04 \text{ nm} \pm 0.16$, et de $1.32 \text{ nm} \pm 0.17$ après attaque. Dans chacun des cas, une inspection visuelle de la surface après gravure permet de confirmer que celle-ci est bien hydrophobe. De plus, la variation de l'épaisseur finale entre la plus petite épaisseur et la plus grande est d'environ 0.3 nm, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que la rugosité de la surface après gravure. L'ensemble de ces observations montre que le traitement HF choisi est reproductible, et permet de supprimer efficacement l'oxyde natif.

1.3.2 Deuxième étape : élimination des composés organiques et formation contrôlée d'un oxyde par plasma O_2

1.3.2.1 Principe

La technologie plasma permet de graver, de nettoyer la surface d'impuretés et de contaminants, d'oxyder à partir d'un plasma généré par la puissance RF. Ce plasma est constitué d'électrons libres, d'atomes, de molécules, de radicaux libres. Les espèces le constituant vont entrer en réaction avec la surface à traiter. Le dioxygène va se dissocier par la présence des électrons dans le plasma pour former les espèces réactives (O , O^+ , O^-) qui vont réagir avec la surface et l'oxyder. Ces mêmes espèces vont également nettoyer le substrat en créant des liaisons avec les atomes des composés organiques pour former des composés volatils (H_2O , CO_2 , CO ,...), plus faciles à évacuer. Un avantage important de ce procédé est l'absence de tout réactif chimique susceptible d'apporter lui-même des espèces contaminantes.

Nous utilisons un bâti Plasma PE50 de la société Plasma Etch. Trois paramètres ont été étudiés pour établir notre protocole : la présence ou non d'argon, la puissance RF et le temps d'oxydation. Voyons d'abord l'effet de la présence d'argon.

1.3.2.2 Effet de l'argon

L'ajout de l'argon est courant car il permet de densifier le plasma et de le rendre stable. Les atomes d'argon sont facilement ionisés, ce qui permet d'augmenter le nombre d'électrons et donc le nombre de réactions des espèces réactives, autrement dit de l'oxygène, ce qui contribue à faciliter la formation de l'oxyde. Ainsi, pour voir l'effet de l'argon, j'ai comparé deux échantillons d'un même substrat : le premier a été soumis à un plasma contenant uniquement de l'oxygène, tandis que pour le second, de l'argon a été ajouté durant le plasma, à égale proportion avec l'oxygène : 10 sccm d'Ar et 10 sccm d'O₂. L'épaisseur d'oxyde formé a ensuite été mesurée par ellipsométrie et les résultats sont compilés dans le Tableau .

| | Sans argon | Avec argon (10 sccm) |
|--------------------------------|------------|----------------------|
| Epaisseur avant oxydation (nm) | 1.8460 | 1.6974 |
| Epaisseur après oxydation (nm) | 3.8796 | 4.8769 |
| Echantillon n° | 1 | 2 |

Tableau 2.1 : effet de l'argon sur l'épaisseur d'oxyde : échantillon 1 sans argon et échantillon 2 avec argon

Comme on peut le voir, l'oxyde formé est plus épais lorsqu'on ajoute de l'argon. Cela est cohérent avec les résultats présentés dans la publication de [Pizzi A. - 2003].

La surface des échantillons a également été caractérisée par AFM : sans aucun traitement (image de gauche) pour référence, et après traitement, dans les cas sans argon (image du milieu) et avec argon (image de droite). En comparant l'image de référence à celles avec traitement plasma, on constate qu'il n'y a pas de détérioration visible de la surface. Nous pouvons donc en conclure que l'ajout de l'argon ne détériore pas la surface et ne modifie pas non plus la rugosité rms qui reste de l'ordre de 0.2 nm, valeur dans le domaine d'incertitude de mesure de l'AFM.

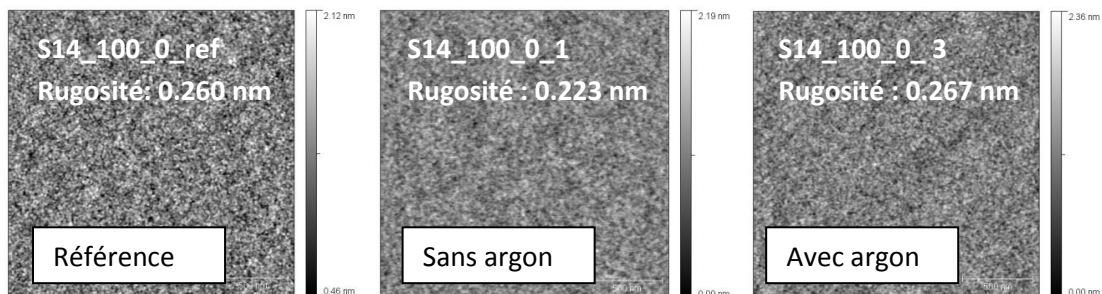


Figure 2.8 : images AFM 2 x 2 µm² de 3 échantillons pour étudier l'effet de l'argon : sans aucun traitement (image de gauche), avec argon (image du milieu) et avec argon (image de droite)

Ainsi, comme l'ajout de l'argon stabilise le plasma, nous avons décidé de le garder dans la recette en gardant la proportion 50% d'argon et 50% d'oxygène à 50 W. Nous pouvons maintenant étudier l'effet de la puissance RF.

1.3.2.3 Effet de la puissance RF

Pour étudier cet effet, trois échantillons d'un même substrat ont été soumis chacun à un plasma avec une puissance RF différente : 50, 70 et 90 W (le bâti pouvant aller jusqu'à 99 W) pendant 15 min. La Figure 11 montre les épaisseurs mesurées avant et après oxydation en fonction de la puissance RF.

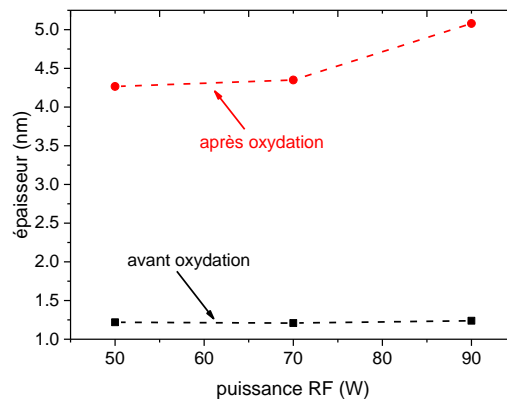


Figure 2.9 : épaisseur de la couche avant oxydation et après oxydation en fonction de la puissance RF

On peut voir qu'entre 50 et 70 W, il n'y a pas de grande différence d'épaisseur alors que cette dernière est plus élevée à 90 W. J'ai ensuite effectué un traitement HF 1% pendant 90 s pour les échantillons qui ont subi une oxydation à 50 et 90 W. Les résultats sont décrits dans le Tableau 2.2.

| N° échantillon | Puissance RF (W) | Epaisseur après oxydation (nm) | Epaisseur après traitement HF (nm) |
|----------------|------------------|--------------------------------|------------------------------------|
| 1 | 50 | 4.26 | 0.84 |
| 2 | 90 | 5.08 | 1.08 |

Tableau 2.2 : épaisseur de la couche sur silicium après oxydation (avant traitement HF) et après traitement HF pour deux puissances RF différentes : 50 et 90 W.

J'ai observé une surface hydrophobe pour les deux échantillons attestant que tout l'oxyde est bien parti dans les deux cas. La différence d'épaisseur mesurée après désoxydation peut être due à la rugosité de surface après traitement d'environ 0.3 nm (mesure par AFM). Nous avons donc choisi de travailler avec une puissance RF de 50 W.

1.3.2.4 Evolution de la formation d'oxyde en fonction du temps de plasma

Pour étudier l'évolution de la formation d'oxyde, nous nous sommes placés dans les conditions expérimentales suivantes : tout d'abord, j'ai clivé un substrat en plusieurs morceaux. Chaque échantillon a été attaqué par une solution de HF 1% pendant 90 s puis mesuré par ellipsométrie. Ensuite, ils ont chacun subi un traitement au plasma O₂ en faisant varier le temps d'oxydation de 15 s à 30 min, puis à nouveau caractérisés par ellipsométrie. Les résultats sont présentés dans la Figure 2.10.

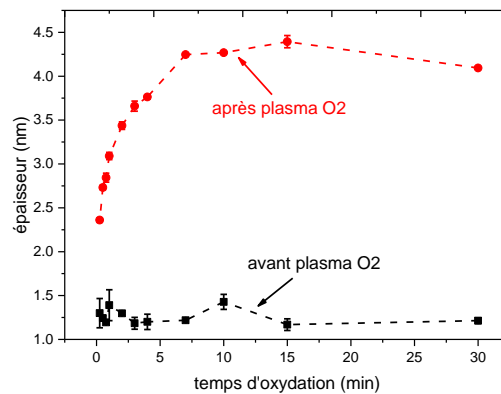


Figure 2.10 : effet du temps d'oxydation sur l'épaisseur d'oxyde

On peut voir sur ce graphique l'évolution de l'épaisseur de la couche en surface du substrat en fonction du temps d'oxydation. Nous avons également représenté les épaisseurs relevées avant oxydation pour chaque échantillon (courbe noire). Après oxydation, on observe une nette augmentation de l'épaisseur quand la durée d'oxydation augmente de 15 s à 7 min. Au-delà de ~7 min, il y a saturation. Pour rester dans la région de saturation qui permet une plus grande reproductibilité vu que l'épaisseur n'évolue plus ou très peu, nous avons fixé le temps d'oxydation à 10 min. Ainsi, la recette choisie pour le plasma est :

- 50 W
- 10 sccm Ar
- 10 sccm O₂
- 10 minutes

Maintenant que cette recette a été établie, nous pouvons passer à la détermination du temps d'attaque par HF 1% de l'oxyde ainsi formé.

1.3.3 Troisième étape : retrait de l'oxyde formé par attaque HF

Pour étudier le retrait de l'oxyde, nous nous sommes placés dans les conditions expérimentales suivantes : tout d'abord, j'ai effectué une attaque HF 1% pendant 90s sur un substrat 2'' qui ensuite a été soumis à un plasma O₂ avec la recette établie précédemment. Ensuite, j'ai clivé ce substrat en plusieurs morceaux qui ont chacun subi finalement un traitement HF 1% avec des temps de gravure différents. Entre chaque étape, des mesures ellipsométriques ont été entreprises.

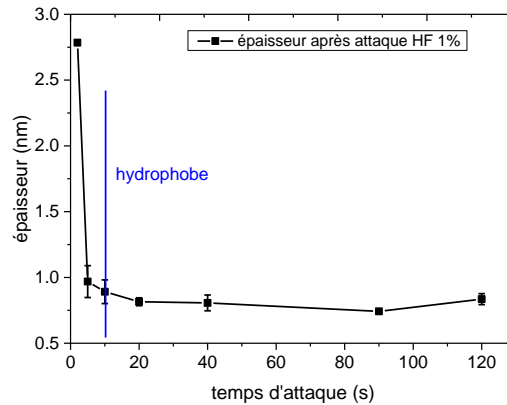


Figure 2.11 : épaisseur en fonction du temps d'attaque dans une solution de HF 1%

La Figure 2.11 montre l'évolution de l'épaisseur finale de la couche en surface en fonction du temps d'attaque dans le bain de HF 1%. On peut voir que l'épaisseur d'oxyde décroît rapidement entre 0 et 10 s et sature dès 20 s. L'hydrophobie de la surface est constatée dès 10 s. On constate que la vitesse de gravure est plus rapide dans ce deuxième traitement HF que dans le premier. Ceci est peut être dû à la présence d'un oxyde plus propre que l'oxyde natif. La cinétique de gravure est de ~ 0.3 nm/s pour du HF 1%. La surface étant hydrophobe dès 10 s, nous avons décidé de prendre un temps d'attaque de 90 s pour se réserver une marge de sécurité.

Ainsi, le cycle complet est le suivant :

- 1) HF 1% 90 s
- 2) Plasma O_2 : 50 W; 10 sccm Ar, 10 sccm O_2 ; 10 min
- 3) HF 1% 90 s

On observe sur la Figure 2.11 que l'épaisseur finale est en dessous de 1 nm (elle varie entre 0.74 et 0.83 nm) à la différence de celle notée après la première étape de gravure par HF (cf. §1.3.1.2) dont la valeur moyenne est de 1.39 nm. Cela traduit une amélioration de la qualité de la surface après le cycle oxydation/désoxydation. Nous avons donc étudié l'intérêt de réaliser plusieurs de ces cycles pour préparer le substrat avant épitaxie.

1.3.4 Quatrième étape : choix du nombre de cycles

Afin de déterminer si l'augmentation du nombre de cycle améliore la qualité de surface finale, j'ai comparé des échantillons ayant subi entre un et cinq cycles d'oxydation/désoxydation. Des mesures à l'ellipsomètre ont été intercalées afin de suivre l'évolution de la qualité de la surface étape par étape.

Le graphique ci-dessous montre l'évolution de l'épaisseur de la couche de surface après chaque gravure au HF. La mesure est présentée pour cinq échantillons, ce qui permet également de juger de la reproductibilité du procédé.

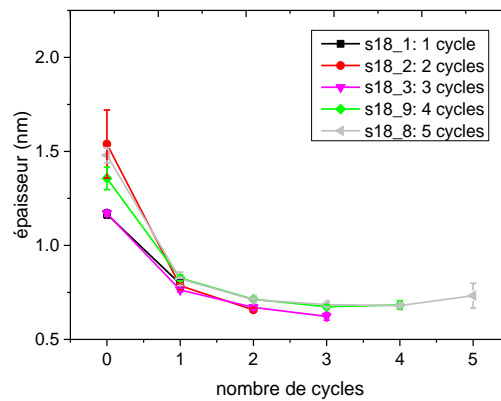


Figure 2.12 : effet du nombre de cycles de nettoyage sur la qualité de surface du silicium

On peut constater que l'épaisseur mesurée diminue jusqu'à 3 cycles puis se stabilise. On passe d'une valeur initiale après premier HF de 1.16 - 1.54 nm environ à 0.62 - 0.68 nm en fin de troisième cycle. Pour éviter les possibles re-contaminations dues au bain dans les solutions chimiques, nous avons cherché à diminuer au maximum le nombre d'étapes. Ceci nous a amené à choisir un nombre de cycle de deux, la différence d'épaisseur n'étant pas significative entre deux et trois cycles.

La Figure 2.13 montre l'évolution de l'épaisseur d'oxyde déterminée à chaque étape du protocole complet pour deux échantillons différents. On observe bien la séquence oxydation/désoxydation lors de chaque cycle. De plus, la courbe en pointillé montre que l'épaisseur de la couche résiduelle décroît après chaque attaque HF.

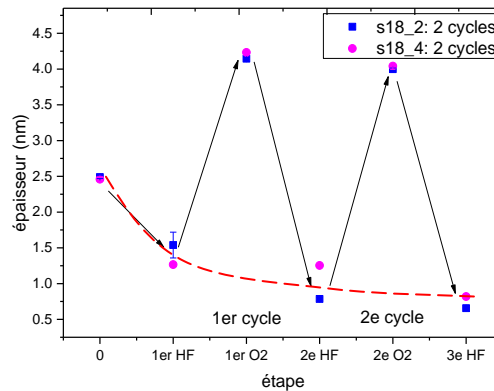


Figure 2.13 : évolution de la couche sur le substrat de silicium pour chaque étape du protocole par ellipsométrie.

1.3.5 Stabilité de la surface après traitement

La préparation *ex situ* de la surface de silicium doit permettre d'insérer dans le bâti EJM un substrat propre. Il est donc absolument nécessaire de connaître le temps dont nous disposons après la sortie de l'échantillon du dernier bain de HF pour l'introduire dans le bâti avant re-contamination de la surface. Nous avons donc caractérisé la dégradation de la surface lorsque celle-ci est exposée à l'air après avoir effectué le traitement. Pour cela, un substrat 2'' de Si ayant subi un traitement complet a

été utilisé pour l'expérience. L'épaisseur de la couche de surface a été ensuite mesurée pour en voir l'évolution avec le temps.

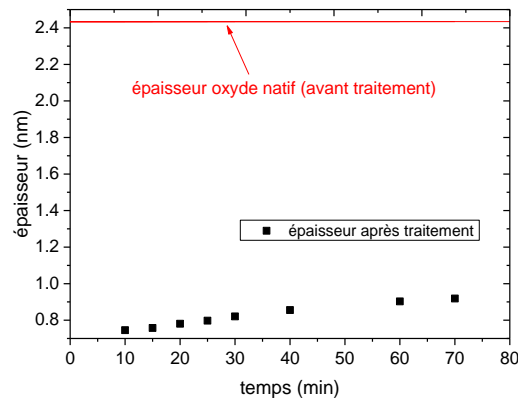
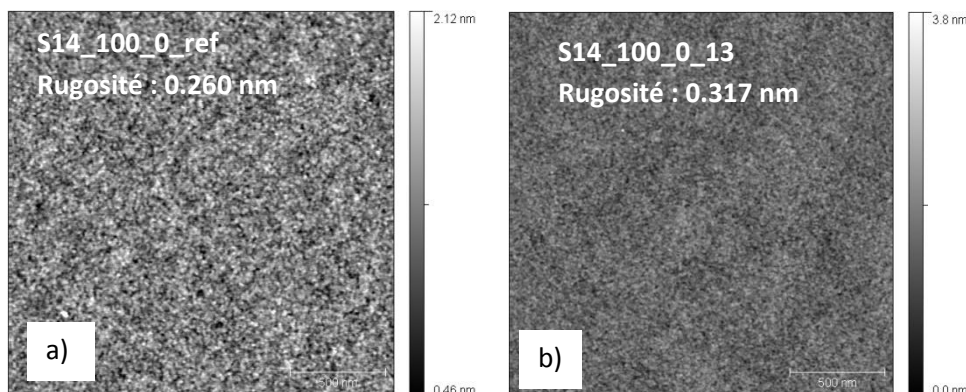


Figure 2.14 : stabilité de la surface de silicium après traitement complet par l'étude de l'épaisseur en fonction du temps

La Figure 2.14 montre que « quelque chose » se forme avec le temps. Ce quelque chose peut être un dépôt de saleté, de matière organique, ou bien d'un oxyde. L'épaisseur de cette couche varie de 0.17 nm environ en une heure, ce qui est équivalent à un peu plus d'une monocouche de silicium, soit une variation de 7% par rapport à l'épaisseur de l'oxyde natif (représentée par la droite rouge dans la Figure 2.14). Nous considérerons que cette variation est suffisamment lente pour permettre de rentrer un échantillon propre dans notre bâti : celui-ci étant à proximité de la salle où sont traités les échantillons, le transfert prend généralement moins de 15 minutes.

1.3.6 Etat de surface selon l'étape du protocole de nettoyage

L'état de surface du silicium a été caractérisé par AFM à chaque étape du protocole que nous venons de décrire : avant traitement (image a)), puis après chaque étape d'un cycle (images b) à c)), puis après 2 cycles (image e)) et 3 cycles (image f)). Nous pouvons constater que les surfaces sont similaires et que la rugosité évolue très faiblement (entre 0.25 et 0.32 nm).



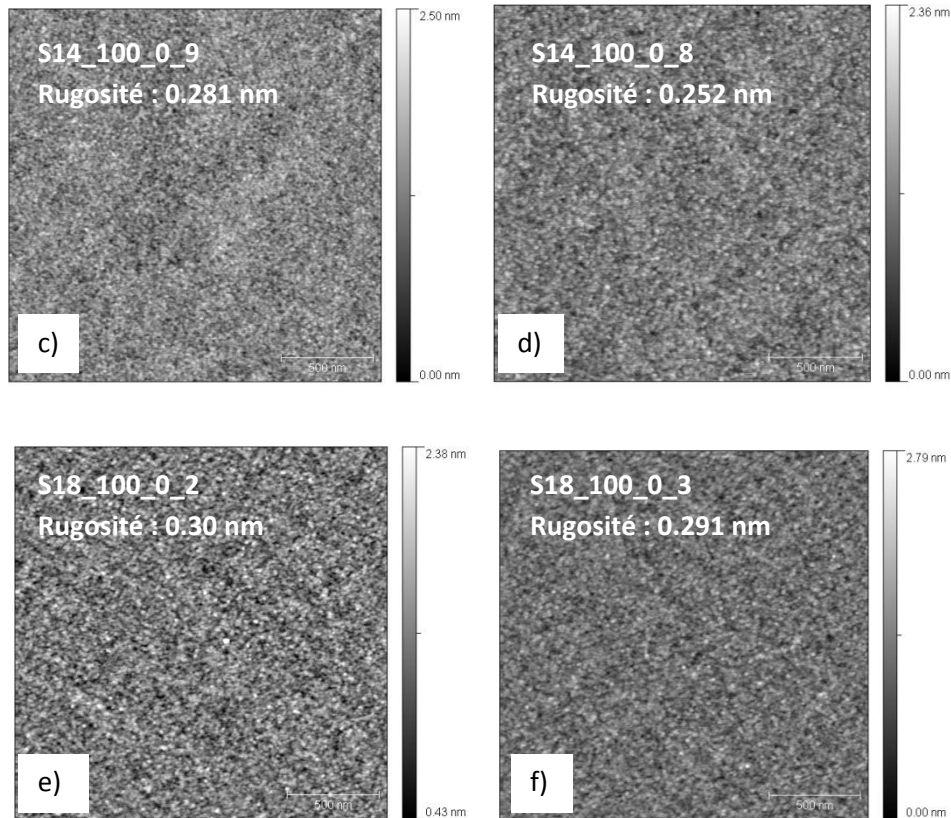


Figure 2.15 : images AFM $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ a) sans traitement b) surface après 1^{er} bain HF c) surface après plasma O_2 c) après 1 cycle (donc après 2nd bain HF) e) après 2 cycles f) après 3 cycles.

1.3.7 Récapitulatif

L'ensemble des études réalisées nous a permis d'établir le protocole de nettoyage décrit dans le Tableau 2.3:

| étape | time | description |
|--|--------|---|
| HF 1% | 90 s | Retrait de l'oxyde Surface hydrophobe |
| Plasma O_2 50 W Ar 10 sccm O_2 10 sccm | 10 min | Retrait des particules, contaminants organiques Formation d'un oxyde |
| HF 1% | 90 s | Retrait de l'oxyde formé Surface hydrophobe |
| Plasma O_2 50 W Ar 10 sccm O_2 10 sccm | 10 min | Retrait des particules, contaminants organiques Formation d'un oxyde |
| HF 1% | 90 s | Retrait de l'oxyde formé Surface hydrophobe |

Tableau 2.3 : protocole de nettoyage de la surface de silicium à l'IES

1.4 Validation du traitement de surface *ex situ* optimisé par la croissance d'une zone active à base de puits quantiques de composés III-Sb

Pour vérifier si le protocole de nettoyage mis en place a également un effet bénéfique sur la qualité des matériaux épitaxiés, nous avons effectué la croissance d'une zone active émettant à 1.55 μm sur des substrats de silicium (100) 6° traités de différentes manières : un premier substrat a été préparé en utilisant la technique existant à l'IES avant le début de ma thèse (le traitement RCA – SC1 modifié), le deuxième une simple attaque au HF 1% pendant 90 s (*HF last*). Le dernier substrat de cette série a finalement été préparé au moyen du protocole optimisé. Les échantillons ont ensuite été caractérisés par photoluminescence à 20 et 300K. Nous avons pour cela utilisé des substrats avec un offset de 6° pour diminuer la probabilité de présence d'un autre type de défauts, les domaines d'anti-phase (ou Anti-Phase Domains (APD) en anglais). Ils contribueraient à atténuer l'intensité de photoluminescence et pourraient masquer l'efficacité du protocole à réduire la quantité de défauts liés à la préparation de surface avant épitaxie. Enfin, un échantillon ayant été traité avec le protocole optimisé a été caractérisé par Microscopie à Transmission Electronique (TEM).

1.4.1 Structure de la zone active émettant à 1.55 μm

Le détail de la structure est visible sur les images TEM de la Figure 2.16. Elle comprend une couche de nucléation en AlSb ainsi qu'une couche tampon de GaSb de 1 μm . Vient ensuite une zone active (i.e. une couche multi-puits quantiques) émettant à 1.55 μm composée de barrières en AlGaAsSb et de trois puits composites spécialement optimisés pour cette longueur d'onde d'émission. Ces puits sont formés par une couche de GaInSb dans laquelle sont insérées deux couches en AlInSb permettant de contrôler indépendamment la contrainte, l'épaisseur et le gap du puits quantique [Cerutti - 2015]. La Figure 22.b. permet de visualiser clairement l'alternance des couches de GaInSb/AlInSb dans chaque puits.

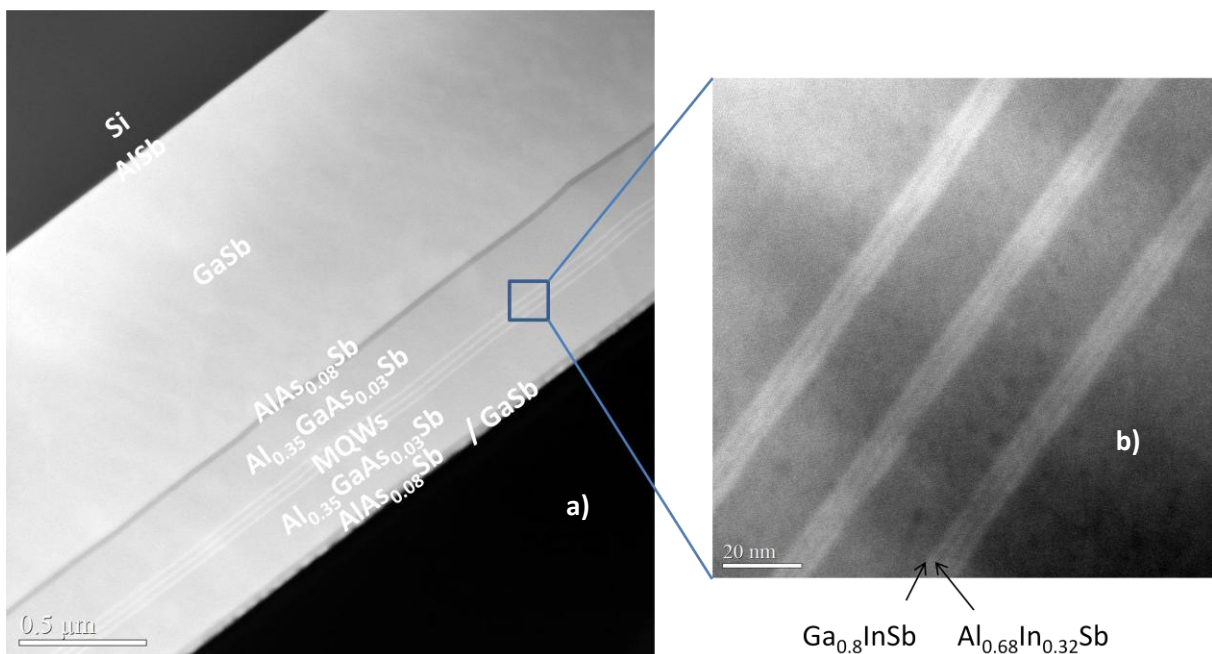


Figure 2.16 : images TEM de la structure de la zone active émettant à 1.55 μm sur le substrat de silicium (images a) et b)) et zoom sur les couches des puits quantiques 3 x {2x [2 nm $\text{Ga}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Sb}$ / 0.45 nm $\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32}\text{Sb}$]} (image b)).

1.4.2 Résultats : caractérisations par photoluminescence

La Figure 2.17 montre les spectres de PL obtenus à 20K avec les trois échantillons épitaxiés sur des substrats ayant subi des préparations différentes.

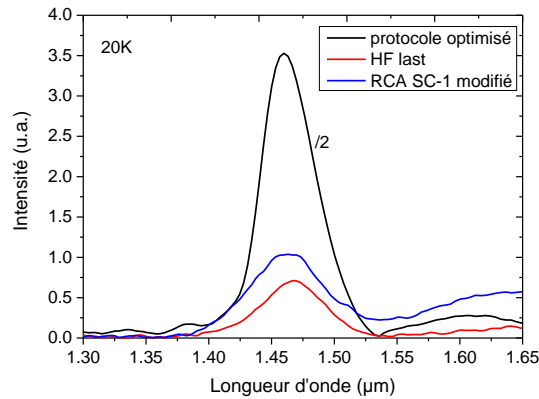


Figure 2.17 : spectres de photoluminescence à 20K pour 3 échantillons dont la surface a été traitée différemment.

L'intensité de photoluminescence est la plus élevée pour l'échantillon ayant subi le traitement optimisé. On constate une amélioration très significative du signal de PL, d'une décade par rapport à une simple attaque au HF, et d'un facteur 7 par rapport au traitement RCA-SC1 modifié précédemment utilisé.

Ce résultat est également confirmé par les mesures de PL à 300K (Figure 2.18). Cependant, on remarque que le facteur d'amélioration est plus faible à 300K qu'à 20K (x1.5 vs x10). En effet, à haute température, les porteurs de charge ont plus de mobilité et donc la probabilité qu'ils rencontrent des centres de recombinaisons non-radiatives est plus élevée, ce qui diminue l'intensité du signal de photoluminescence, proportionnelle au taux de recombinaisons radiatives.

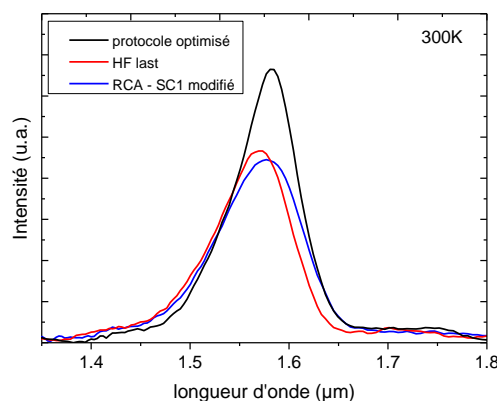


Figure 2.18 : spectres de photoluminescence à 300K pour 3 échantillons dont la surface a été traitée différemment.

La Figure 2.19 présente la largeur à mi-hauteur (FWHM) du spectre de photoluminescence à 20K pour les différents protocoles de nettoyage. La FWHM est la plus faible dans le cas du protocole optimisé (avec 29 meV contre 34 meV pour le HF last et 41 meV pour le RCA-SC1 modifié), ce qui confirme que la qualité des couches épitaxiées est meilleure dans le cas du protocole optimisé.

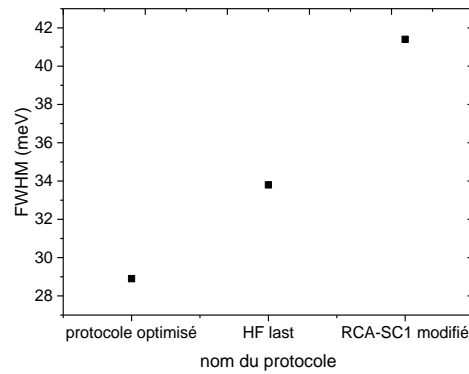


Figure 2.19 : FWHM des spectres de photoluminescence à 20K des différentes méthodes de préparation du substrat

L'ensemble de ces résultats de photoluminescence montre que le protocole mis en place pour préparer la surface de Si avant épitaxie permet de réduire la densité de défauts dans les structures épitaxiées.

1.5 Conclusion de la première partie

Le but de cette première partie du travail était d'établir un protocole fiable et reproductible pour préparer *ex situ* les substrats de Si avant épitaxie.

Une analyse approfondie de la bibliographie met en évidence le fait que toute préparation devait passer par un cycle : retrait de l'oxyde natif / élimination des contaminants et re-oxydation contrôlée / désoxydation. Si la désoxydation est bien documentée (il faut baigner l'échantillon dans une solution de HF), la deuxième étape est critique et de nombreuses approches sont proposées dans la littérature, par voie humide ou par voie sèche ou une combinaison des deux.

La voie humide, y compris le protocole de type RCA, se sont avérés non reproductibles dans nos conditions expérimentales. J'ai développé un protocole s'appuyant sur un traitement par plasma d'oxygène qui permet de réduire au minimum l'exposition du substrat à des solutions chimiques toujours susceptibles de contenir des contaminants. En outre, le traitement plasma permet d'éliminer les contaminants organiques par formation de composés volatils et d'oxyder le Si sur plusieurs nanomètres, éliminant ainsi la couche de surface. La surface de Si obtenue après ce traitement est ainsi nettement meilleure que la surface initiale.

L'étude par photoluminescence de structures à puits quantiques nous a permis de vérifier que ce protocole de préparation impactait positivement la qualité des couches III-Sb épitaxiées.

2 Préparation *in situ* du substrat de silicium avant croissance

2.1 Introduction

Après avoir introduit dans le réacteur EJM le substrat ayant subi la préparation *ex situ*, il convient de mettre en place un protocole de démarrage de croissance. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, un recuit *in situ* semble une option intéressante car il permet de réorganiser les atomes de surface

sous forme de marches biatomiques [Bringans - 1991]. Par ailleurs, il permet d'enlever l'hydrogène de la surface préalablement traitée au HF. Enfin, il est possible de réaliser ce recuit dans un bâti standard EJM car l'oxyde étant retiré avant entrée dans le bâti, il n'est pas nécessaire de monter à 1100°C qui est la température nécessaire pour retirer l'oxyde. Ainsi, nous avons décidé de tester si l'apport d'un recuit *in situ* en complément du traitement *ex situ* permet d'améliorer la qualité de la surface et donc la qualité des couches épitaxiées par-dessus.

2.2 Description des expériences

Pour cette étude, des substrats de silicium (100) désorienté de 6° dans la direction [110] ont été utilisés. Deux types d'expériences ont été effectués. Dans la première série, nous avons comparé trois échantillons dont deux sont traités avec le même protocole *ex situ* optimisé. Parmi les deux échantillons traités avec le même protocole *ex situ*, l'un est ensuite recuit *in situ* directement dans la chambre de croissance EJM (échantillon B) tandis que le second sert d'échantillon de référence (échantillon A). Le recuit consiste à monter la température du substrat jusqu'à 800°C pendant 30 min en l'absence de flux incident sur la surface de l'échantillon. La température élevée du substrat de 800°C a été choisie car il est nécessaire d'aller suffisamment haut pour permettre la réorganisation de la surface. C'est pourquoi nous avons choisi la température maximale atteignable dans notre bâti EJM. L'échantillon C a été traité par le procédé de nettoyage « *HF-last* » et n'a subi aucun recuit.

Dans le deuxième type d'expérience, tous les échantillons ont été recuits à 800°C en complément du traitement *ex situ*, seul le temps de recuit est différent. L'échantillon D a subi un recuit rapide (la température est redescendue aussitôt les 800°C atteints), tandis que les échantillons E et F ont subi des recuits plus longs de 1 et 2h respectivement. Après le recuit, la température du substrat a été descendue à 450°C où des couches d'AlSb de 5 nm et de GaSb de 1000 nm ont été réalisées. Pour réaliser la couche d'AlSb, le cache d'antimoine a d'abord été ouvert pendant 5 s puis celui de l'aluminium. Enfin une même zone active (ZA) émettant à 1.55 μm a été réalisée pour tous les échantillons à une température de croissance de 450°C. La structure est la même que celle décrite dans l'étude précédente (voir Figure 2.16). Les échantillons ont ensuite été caractérisés par TEM et XRD. L'ajout d'une ZA au sein de ces structures permet d'ajouter une caractérisation optique par PL de ces échantillons. Le tableau ci-dessous (voir Tableau 2.4) est un récapitulatif des expériences présentées dans cette partie.

| Nom de l'échantillon | Protocole <i>ex situ</i> | Durée du recuit |
|----------------------|--------------------------|-----------------|
| A | Protocole optimisé | Pas de recuit |
| B | Protocole optimisé | 30 min |
| C | <i>HF last</i> | Pas de recuit |
| D | Protocole optimisé | rapide |
| E | Protocole optimisé | 1h |
| F | Protocole optimisé | 2h |

Tableau 2.4 : récapitulatif des expériences présentées dans cette partie, incluant celles sur le recuit

2.3 Effet du recuit avant croissance

2.3.1 Reconstruction de surface

Dans cette section, nous comparerons les échantillons du premier type d'expérience pour déterminer l'effet du recuit (sans recuit pour l'échantillon A et avec pour l'échantillon B).

Dans le cas de l'échantillon B, pendant la montée en température du substrat pour effectuer le recuit, dans la direction perpendiculaire aux marches (voir Figure 2.20), une reconstruction de surface x_2 apparaît entre 460°C et 500°C (voir image a) de la Figure 2.21). Elle devient nettement plus visible après 700°C . Sur l'azimut à 90° par rapport à celui de la x_2 (direction parallèle au bord des marches, voir Figure 2.20), une reconstruction x_n est visible (voir image b) de la Figure 2.21). La x_n est caractérisée par la présence de traits de part et d'autre des raies principales. Cette reconstruction est le résultat d'un effet de diffraction par les marches atomiques [Zu - 1999] et le signe d'une organisation des atomes de surface en doubles marches atomiques [Wierenga - 1987] [Quinci - 2013] durant le recuit, ce qui est avantageux pour les raisons expliquées au chapitre un. Cependant, il s'avérerait possible, dans certains cas, de ne pouvoir distinguer la reconstruction x_n d'une x_2 , auquel cas, on aurait une reconstruction (2×2) et non $(2 \times n)$.

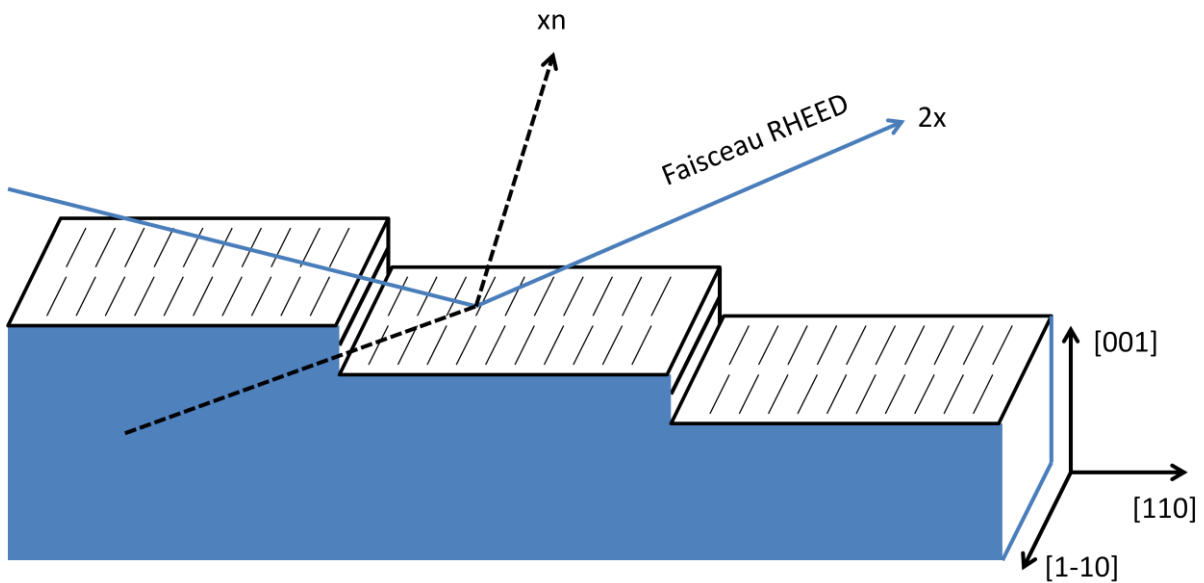


Figure 2.20 : Schéma d'une surface avec des doubles marches atomiques [Nguyen]

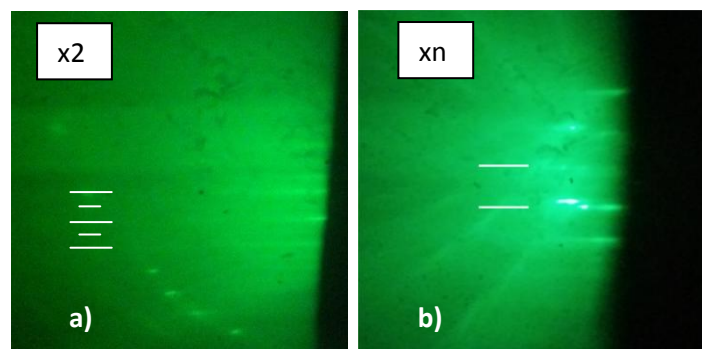


Figure 2.21 : images RHEED de la reconstruction de surface ($2 \times n$) sur le substrat de silicium 6° avec à gauche la x_2 (image a)) et à droite, la x_n (image b)).

2.3.2 Caractérisations par photoluminescence

La Figure 2.22 présente les spectres de PL mesurés à 20K avec les deux échantillons A (sans recuit) et B (avec recuit *in situ* à 800°C). L'échantillon B révèle une intensité de PL ~5 fois plus élevée que pour l'échantillon A. Ceci montre clairement que la qualité des couches épitaxiées pour l'échantillon B est meilleure. Le recuit a donc apporté une amélioration significative de la qualité de surface avant croissance et cela a contribué à générer moins de défauts dans les couches épitaxiées par la suite.

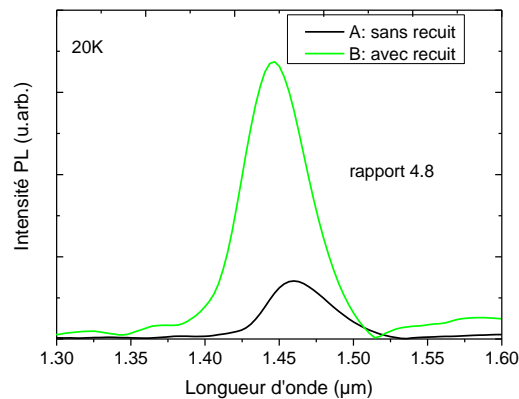


Figure 2.22 : spectres de photoluminescence à 20K des deux échantillons, l'un sans recuit *in situ* avant croissance (échantillon A) et l'autre avec recuit *in situ* (échantillon B).

2.3.3 Impact du recuit sur la qualité structurale des matériaux (XRD : FWHM et Figures de pôles (IPPF))

L'impact du recuit *in situ* sur la qualité structurale des matériaux a ensuite été étudié par le LPN. Pour cela, des scans ω -2 θ autour la réflexion (004) ont été réalisés et la FWHM a été mesurée à partir des graphes correspondants (voir Tableau 2.5). On note une diminution de la FWHM avec recuit, ce qui indique une amélioration de la qualité cristalline.

Des investigations par figures de pôles (IPPF) toujours menées par le LPN ont été réalisées car ce type de mesure est sensible à la présence des macles qui est généralement reliée à un mauvais état de surface initial (rugosité, trous par exemple). En mesurant l'intensité de tâches obtenues pour chaque échantillon, il est possible de comparer quantitativement les volumes maclés. Les résultats sont résumés dans le Tableau 2.5. Les intensités intégrées des tâches correspondant aux macles ont été normalisées par rapport à l'échantillon A. On peut voir que les valeurs obtenues sont nettement plus faibles lorsqu'un recuit *in situ* a été réalisé. On passe de 1 à 0.39 entre l'échantillon A et B respectivement. Ceci atteste que la densité de macles est réduite grâce au recuit *in situ* du substrat avant épitaxie, ce qui est cohérent avec le fait que le recuit permet une réorganisation de la surface du substrat amenant à des couches de meilleure qualité cristalline.

| Echantillon | FWHM (°) | IPPF |
|---------------------------|----------|--|
| | | Intensité intégrée normalisé par rapport à A |
| A : sans recuit | 0.15976 | 1 |
| B : avec recuit de 30 min | 0.12004 | 0.39 |
| D : avec recuit rapide | 0.12989 | 0.29 |

Tableau 2.5 : FWHM et calculs IPPF pour les échantillons A (sans recuit) et B et D (avec recuit avant croissance)

2.3.4 Comparaison des densités de TDs (TEM) pour les différents traitements de surface

Enfin, la densité de dislocations a été mesurée sur des images en vue par la tranche obtenues par Scanning Transmission Electron Microscopy – Bright Field (STEM-BF). Trois échantillons sont comparés : les échantillons A et B (sans et avec recuit), ainsi que l'échantillon préparé par simple attaque HF et sans recuit *in situ* décrit au paragraphe précédent (que nous noterons ici échantillon C). La Figure 2.23 montre les résultats obtenus. En comparant les échantillons A et C, on constate que les courbes obtenues sont très proches, avec des densités toutefois légèrement plus faibles pour l'échantillon ayant subi le protocole *ex situ* optimisé. L'augmentation très significative de signal de PL observée précédemment (paragraphe 1.4.2) entre les échantillons ayant subi ou non ce traitement n'est donc sans doute pas directement reliée à une forte diminution de la densité de dislocations, et correspond plutôt à la suppression d'autres types de défauts.

Lorsqu'on ajoute un recuit *in situ*, cette densité diminue un peu plus en passant d'environ $11 \cdot 10^9 / \text{cm}^2$ à $4 \cdot 10^9 / \text{cm}^2$, au voisinage de l'interface, pour les échantillons A et B respectivement mais cela reste élevé. On notera au passage qu'après 60 nm d'épitaxie seulement, l'échantillon B a atteint la densité de dislocations obtenue après 300 nm environ pour l'échantillon A sans recuit. Ceci est intéressant car cela indique que la qualité du matériau de l'échantillon B est meilleure que le A pour une même épaisseur. De plus, après 1350 nm d'épaisseur, la densité de dislocations est légèrement plus faible pour l'échantillon B que pour les échantillons A et C.

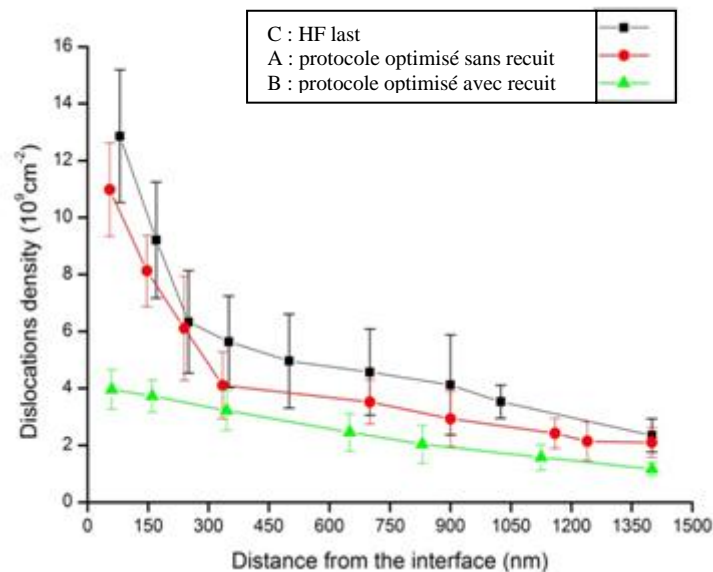


Figure 2.23 : évolution de la densité de dislocations de l'interface à la surface pour les échantillons

Pour résumer, un recuit *in situ* du substrat de Si avant épitaxie permet de diminuer la densité de macles et de dislocations traversantes améliorant ainsi la qualité des couches épitaxiées. Nous avons ensuite étudié l'influence de la durée de recuit sur la qualité du matériau.

2.4 Influence de la durée du recuit

Les échantillons ont été caractérisés par PL et les spectres correspondant sont donnés dans la Figure 2.24. Il apparaît que l'intensité du signal diminue lorsque le temps de recuit augmente, et le maximum de PL est donc obtenu pour le recuit rapide (courbe rouge). D'ailleurs, les intensités mesurées pour des recuits de 1 et 2 h sont comparables à celle obtenue pour l'échantillon sans recuit (échantillon A). Ceci peut être dû au fait que le recuit est effectué dans un environnement III-V. Etant donné la forte réactivité de la surface du silicium avec les composés III ou V, le risque de recontamination du substrat par ces atomes est évidemment d'autant plus élevé que le temps d'exposition est long.

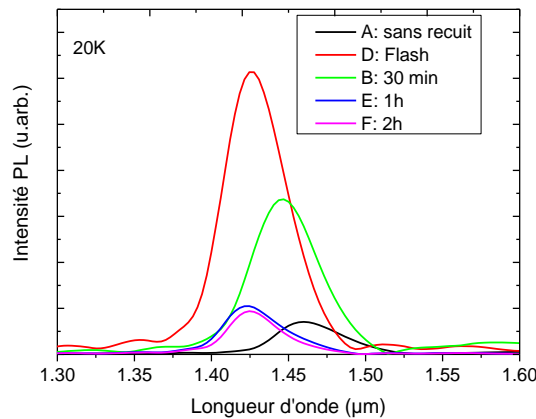


Figure 2.24 : spectres de photoluminescences à 20K pour les différents temps de recuit : rapide, 30 min, 1h et 2h à 800°C et sans recuit pour référence.

2.5 Conclusion de la deuxième partie

Dans cette partie, nous avons étudié l'influence du recuit *in situ* en complément du traitement *ex situ* du substrat de silicium. Nous avons pu voir au RHEED une réorganisation des atomes de surface par l'apport du recuit avec la présence des doubles marches atomiques, ce qui est nécessaire pour réaliser une épitaxie de bonne qualité. De plus, les résultats par PL nous montrent que le recuit permet d'améliorer le signal d'un facteur 9 (PL à 20K), ce qui indique une amélioration de la qualité des couches épitaxiées. Nous attribuons cette amélioration à une diminution de la densité de défauts, confirmée par les caractérisations par XRD, IPPF et TEM. Dans un deuxième temps, les résultats par PL montrent que le recuit rapide est le mieux adapté pour réduire au maximum la formation de défauts dans les couches réalisées (intensité du signal augmentée d'un facteur 6.5 entre le recuit flash et celui de 2h). Ceci montre aussi la sensibilité de la surface du substrat à son environnement, indiquant qu'il serait préférable de réaliser ce recuit dans une chambre dédiée au traitement du substrat de silicium.

3 Conclusion générale

Nous avons mis en place un traitement de surface *ex situ* et *in situ* en vue d'obtenir une surface propre et plane, laissant une surface prête pour une épitaxie de bonne qualité.

Le protocole *ex situ* optimisé a permis d'obtenir une intensité environ 10 fois plus élevée qu'avec le protocole *HF-last*. De plus, le protocole *ex situ* optimisé avec le recuit rapide *in situ* en complément a permis d'avoir un signal d'environ 90 fois supérieur à un protocole simple de type *HF-last* (ou 60 fois supérieur à un protocole RCA). Ainsi, le traitement complet pour préparer la surface de silicium en vue d'épitaxie consiste à effectuer le traitement *ex situ* optimisé (pour enlever l'oxyde et les hydrocarbures principalement par 2 cycles HF/plasma O₂/HF) puis le traitement *in situ* (recuit rapide à 800°C) avant de procéder à la croissance des matériaux.

Maintenant que la préparation de surface est établie (reproductible et efficace), il est possible d'étudier d'autres phénomènes (effet de la désorientation, de l'épaisseur de la couche tampon, condition de croissance de la couche de nucléation, emploi d'un SR) impossibles à traiter avant à cause du manque de reproductibilité de la préparation effectuée en début de thèse. Ces phénomènes sont étudiés dans le chapitre suivant.

4 Références

[Bringans - 1991]: R. D. Bringans, D. K. Biegelsen, and L. Swartz - *Atomic-step rearrangement on Si(100) by interaction with arsenic and the implication for GaAs-on-Si epitaxy* – Phys. Rev. B 44, 7, 3054–3064 (1991)

[Cerutti - 2015]: L. Cerutti, A. Castellano, J.-B. Rodriguez, M. Bahri, L. Largeau, A. Balocchi, K. Madiomanana, F. Lelarge, G. Patriarche, X. Marie, and E. Tournié - *GaSb-based composite quantum wells for laser diodes operating in the telecom wavelength range near 1.55μm* - Applied Physics Letters, 106, 10 (2015)

[Chang J. - 2003]: Chang - *Method for cleaning a silicon-based substrate without NH₄OH vapor damage* – United States Patent 6589356 B1 (2003)

[Delfino - 1992]: Delfino - *Plasma cleaned Si analyzed in situ by x-ray photoelectron spectroscopy, secondary ion mass spectrometry, and actinometry* - J. Appl. Phys. 71, 1001 (1992)

[Habuka - 2001]: Habuka - *Process for cleaning silicon semiconductor substrates* - United States Patent 6,235,645 (2001)

[Ishizaka - 1986]: Ishizaka - *Low temperature surface cleaning of silicon and its application to silicon MBE* – Journal of the Electrochemical Society 133 (1986) No.4, pp.666-671

[Kern - 1990]: Kern - *The evolution of silicon Wafer Cleaning Technology*, J. Electrochem. Soc. 1990 volume 137, issue 6, 1887-1892

[Kern - 1993]: Kern - *Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology* - William Andrew Publishers/Applied Science Technology - 1993

- [Kim – 1996] : Kim - *In-situ low-temperature (600 °C) wafer surface cleaning by ECR hydrogen plasma for Si homoepitaxial growth* - Thin Solid Films 289 (1996) 192-198
- [Nguyen] : T. Nguyen - thèse *Silicon photonics based on monolithic integration of III-V nanostructures on silicon* – Université européenne de Bretagne
- [Palermo V. – 2001] : V. Palermo - *Morphological changes of the Si [1 0 0] surface after treatment with concentrated and diluted HF* - Material science in Semiconductor processing 4 (2001) 437-441
- [Pizzi A. – 2003] : A. Pizzi - *Handbook of Adhesive Technology, Revised and Expanded* (2, illustrated, revised ed.). CRCnPress. p.1036. ISBN 978-0824709860
- [Quinci - 2013] : T. Quinci *et al.* – *Defects limitation in epitaxial GaP on birstepped Si surface using UHV/CVD-MBE growth cluster* – J. Cryst. Growth 380 (2013) 157-162
- [Ramm – 1994] : Ramm - *Low temperature epitaxial growth by molecular beam epitaxy on hydrogen plasma-cleaned silicon wafers* – Thin Solid Films, 246 (1994) 158-163
- [Reboul - 2011] : J.R. Reboul - *Continuous-wave operation above room temperature of GaSb-based laser diodes grown on Si* - Applied Physics Letters 99, 121113 (2011)
- [Roelkens - 2010] : G. Roelkens - *III-V/silicon photonics for on-chip and intra-chip optical interconnects* - Laser & Photon. Rev., 1–29 (2010)
- [Subramanian - 1995] : V. Subramanian, P.K. Bhattacharya, and A. A. Memon – *chemical contamination of thin oxides and native silicon for use in modern device processing* – Int. J. Electronics, vom. 78, NO. 3, 519-525 (1995)
- [Tae - 1995] : Tae - *Low-temperature in situ cleaning of silicon (100) surface by electron cyclotron resonance hydrogen plasma* - J. Vac. Sci. Technol. B 13, 908 (1995)
- [Takahagi T. - 1988] : Takahagi - *The formation of hydrogen passivated silicon single-crystal surfaces using ultraviolet cleaning and HF etching* - Journal of Applied Physics 64 (1988), No. 7, pp.3516-3521
- [Wierenga - 1987] : P.E. Wierenga, J.A. Kubby, and J.E. Griffith – *Tunneling images of biatomic steps on Si(001)* – Physical review letters, vol. 59, number 19 (1987)
- [Wright - 1980] : Wright - *Reduction of oxides on silicon by heating in a gallium molecular beam at 800 °C* - Appl. Phys. Lett. 36, 210 (1980)
- [Zu – 1999] : Jian-hong Zhu, K. Brunner, and G. Abstreiter - *Step characterization on vicinal Si surfaces by reflection high-energy electron diffraction at arbitrary azimuths* - Applied Surface Science 137_1999. 191–196

Chapitre 3 : étude de la croissance des III-Sb sur substrat de silicium

L'objectif de ce chapitre est de présenter les différentes études réalisées sur la croissance et les propriétés de couches et hétérostructures III-Sb sur silicium, et les diverses stratégies visant à améliorer la qualité des matériaux épitaxiés. L'objectif est de diminuer la densité des divers défauts traversants (cf. § 2.2. du chapitre un) qui sont les plus nocifs pour les composants intégrés.

Les domaines d'antiphase (APD) ont leur origine dans la différence de polarité entre les III-V polaires et le Si non polaire. Des substrats désorientés sont traditionnellement utilisés pour réduire leur densité [Adomi - 1991] [Bolkhovityanov - 2008] [Huang - 2008] [Yoen - 2014]. Aussi, nous avons étudié l'évolution de la qualité des III-Sb/Si en fonction de la désorientation, en gardant à l'esprit que la microélectronique utilise des substrats parfaitement orientés. Dans une perspective de long terme d'intégration photonique/microélectronique, il est donc important de qualifier la croissance des III-Sb sur des substrats très peu désorientés. Les résultats seront présentés dans la première partie du chapitre.

Nous avons également vu au chapitre 1 qu'un autre moyen utilisé pour diminuer la densité de défauts est l'emploi d'une couche tampon épaisse [Sheldon - 1988] [Tachikawa - 1990] [Yamagushi - 1991] [Samavedam - 1998] [Jallipalli - 2007] [Tatebayashi - 2009]. Dans une deuxième partie, nous analyserons donc l'influence de l'épaisseur de la couche tampon sur la qualité des couches épitaxiées. L'objectif est bien sûr de diminuer cette épaisseur de couche tampon pour faciliter le couplage optique entre le composant III-V épitaxié et un guide d'onde en silicium.

Par ailleurs, il a été prouvé que l'insertion d'une couche de nucléation d'AlSb améliore la qualité de la couche supérieure de GaSb [Akahane - 2004]. Cependant, aucune étude détaillée de cette couche de nucléation n'avait été reportée au début de la thèse. Nous avons donc réalisé une étude complète de l'impact des conditions de croissance de cette couche de nucléation AlSb sur la qualité du GaSb épitaxié. Les résultats seront présentés dans une troisième partie, et comparés à ceux obtenus en utilisant simplement Al comme couche de nucléation.

De plus, on trouve également l'emploi d'un recuit après croissance afin de permettre aux dislocations de bouger et ainsi de favoriser leur rencontre et annihilation [Yamaguchi - 1988]. Ceci permet de diminuer la densité de dislocations présentes dans les couches épitaxiées. C'est pourquoi, nous avons décidé d'employer cette méthode et d'évaluer son efficacité sur la qualité du matériau. Nous en discuterons dans ce chapitre.

Enfin, une technique classique pour diminuer la densité de défauts traversant (TDs) est l'emploi d'un super-réseau SR [Matthews - 1974] [El Masri - 1988] [Yoen - 2014]. Ainsi, dans une dernière partie, nous détaillerons les différentes expériences réalisées pour déterminer l'impact d'un SR à base d'AlSb/GaSb sur le filtrage des dislocations.

Pour toutes les études, excepté celle sur l'effet de la désorientation, des substrats avec une désorientation de 6° dans la direction [110] ont été utilisés. Ces substrats ont subi les traitements optimisés *ex situ* et *in situ* décrits dans le chapitre précédent avant toute épitaxie.

1 Influence de la désorientation du substrat de silicium

1.1 Description de l'expérience

Pour l'étude, différentes désorientations ont été sélectionnées. La désorientation de 0° a été choisie car le but final est de recourir à des substrats de silicium parfaitement orientés. Ensuite, nos collaborateurs de FOTON ont étudié l'influence de la désorientation (0.15° , 2° , 4° et 6°) après homoépitaxie du Si par des analyses de rugosité et morphologie de surface par AFM et de reconstructions de surface par RHEED. Ils observent que la rugosité est la plus faible pour 6° . De même, les analyses RHEED indiquent la prédominance de marches bi-atomiques par la présence d'une reconstruction $(2 \times n)$ à la différence du substrat avec une désorientation de 0.15° où ils voient une reconstruction (2×2) et $(2 \times n)$ selon le lot de substrats [Quinci - 2013]. Enfin, il a été démontré expérimentalement par STM (Scanning Tunnel Microscope) qu'en dessous d'un angle de 2.5° , la surface de silicium présente des simples marches tandis qu'au dessus de cet angle, la surface comprend des marches bi-atomiques [Barbier - 1991]. C'est pourquoi, il est intéressant de regarder ce qui se passe lorsqu'on se place juste au dessus de cet angle, soit à 3° . J'ai donc choisi de comparer trois échantillons ayant chacun une désorientation différente : 0° , 3° et 6° suivant la direction [110], (voir Figure 3.1).

La structure épitaxiée comprend une couche de nucléation AlSb de 5 nm d'épaisseur (ouverture du cache d'Sb pendant 5 s puis d'Al) puis une couche tampon GaSb de $1 \mu\text{m}$ épitaxiées à une température de croissance de 450°C . Une zone active émettant à $1.55 \mu\text{m}$ a été ensuite épitaxiée à la même température de croissance de 450°C . Les échantillons ont été analysés *in situ* par RHEED et caractérisés par AFM et PL.

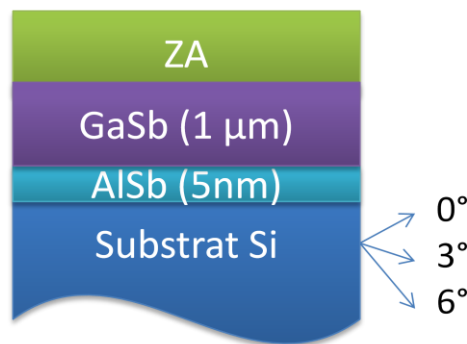


Figure 3.1 : structure des échantillons avec un substrat de silicium de désorientation différente : 0° , 3° et 6° .

1.2 Observations RHEED et reconstruction de surface

Après le recuit *in situ* du substrat Si, une reconstruction de surface (2×2) est visible pour le substrat parfaitement orienté tandis qu'une reconstruction de surface $(2 \times n)$ est visible dans le cas du substrat avec une désorientation de 6° . Ceci indique la présence de simples marches atomiques dans le premier cas et de doubles marches atomiques dans le second cas [Quinci - 2013]. Or les doubles marches atomiques sont nécessaires pour éviter la formation de domaines d'antiphase (voir chapitre un). Au début de la croissance de la couche de nucléation AlSb, le RHEED devient « spotty » indiquant la formation d'îlots 3D puis les points deviennent plus petits jusqu'à la fin des 48 s de croissance de l'AlSb. Lors de la croissance de GaSb, on observe très rapidement (après 1.9 – 3.9 nm) les

reconstructions (3x3) et (1x3) pour les désorientations de 0° et 6° respectivement, ce qui confirme la présence des deux types de domaines pour 0° et une pré-dominance de simples domaines pour le 6°. Puis le RHEED se lisse après ~ 250 nm de croissance de GaSb pour la désorientation de 6°.

Pour le substrat avec une désorientation de 3°, il est difficile d'interpréter ce qui se passe. En effet, après le recuit *in situ*, on passe d'une reconstruction (2xn) à une reconstruction (2x2). Cette expérience n'a été effectuée qu'une fois, donc il est difficile d'expliquer pourquoi on observe ce comportement atypique et de dire s'il est dû à l'échantillon lui-même ou est caractéristique d'une désorientation de 3°. Néanmoins, cela n'exclut pas la possibilité d'avoir un mélange des deux types de marches. Ensuite, en fin de croissance du GaSb, on observe une (1x3). Ceci montre qu'on retrouve une surface avec un domaine majoritaire.

1.3 Morphologie et rugosité de surface en fonction de la désorientation

Une première analyse par AFM montre que la morphologie de surface est différente entre un substrat parfaitement orienté (Figure 3.2.c) et un substrat désorienté (Figure 3.2.a et Figure 3.2.b). En effet, sans désorientation, on observe la présence de pyramides alors qu'elles sont absentes lorsqu'il y a une désorientation (3° (image b)) ou 6° (image a)). Les pyramides tirent leur origine de la présence de dislocations vis. Ces dislocations sont présentes quelle que soit la désorientation, cependant, pour les substrats vicinaux, la présence d'une grande densité de petites marches empêche la croissance pyramidale d'avoir lieu. Par contre sur ces substrats vicinaux, on voit des défauts représentés par des lignes (pointées par des flèches blanches). Il est possible que cela soit des macles bien que leur quantité ait été réduite par le traitement de surface de silicium. Mais cela reste à confirmer. La rugosité rms varie très faiblement, de 2.62 à 3.28 nm pour 0 et 6° respectivement. Entre 6 et 3°, on ne note pas de différence ni de morphologie ni de rugosité.

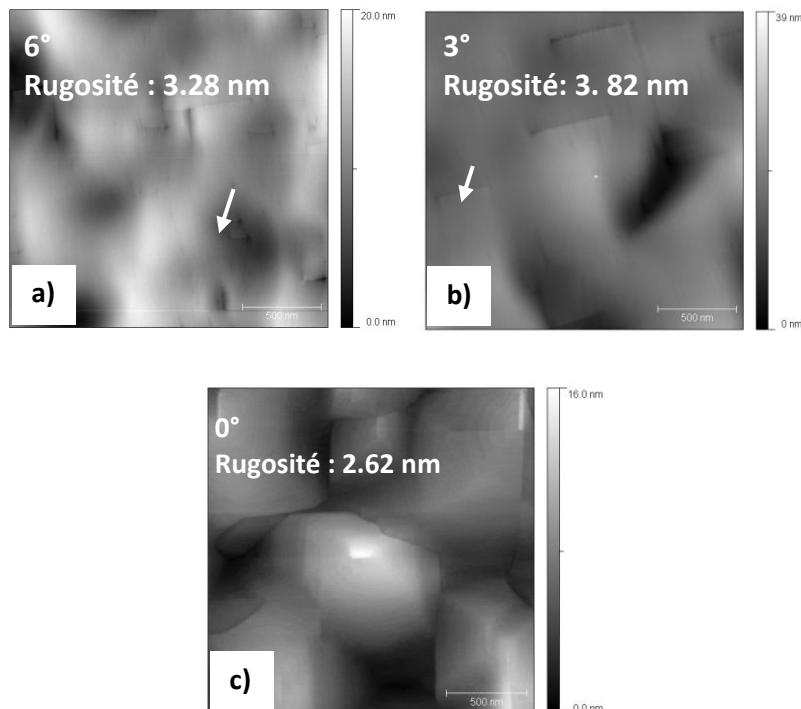


Figure 3.2 : images AFM de la surface (après croissance de la ZA) des échantillons avec une désorientation de 6° (image a), de 3° (image b) et de 0° (image c). Images à 2 x 2 μm².

1.4 Effet de la désorientation sur la PL

Les spectres de PL à 20 et 300K obtenus pour ces 3 échantillons sont donnés sur les Figure 3.3 et Figure 3.4. A 20K, on observe que l'intensité de PL augmente avec la désorientation. En passant de 0 à 3°, l'intensité du signal est multipliée par 1.4 et de 0 à 6°, elle est multipliée par 2. Pour les spectres à 300K, on retrouve cette même tendance avec une plus faible variation des intensités entre 3 et 6°. Néanmoins, la variation est un peu plus forte à 300 qu'à 20K entre 0 et 6°. En effet, l'intensité du signal est multipliée par ~ 3 de 0° à 6° (Figure 3.4). D'après ces résultats, on peut confirmer que l'emploi d'un substrat désorienté contribue à réduire la densité de défauts non radiatifs, sans doute des APD, comme suggéré dans la littérature (voir références citées en introduction). De plus, la meilleure qualité de couches pour le substrat de 6° est aussi confirmée par une largeur à mi-hauteur (FWHM) des spectres de PL à 20K plus faible. En effet, la Figure 3.5 nous montre que la FWHM diminue de 41 à 24 meV lorsque la désorientation passe de 0 à 6°.

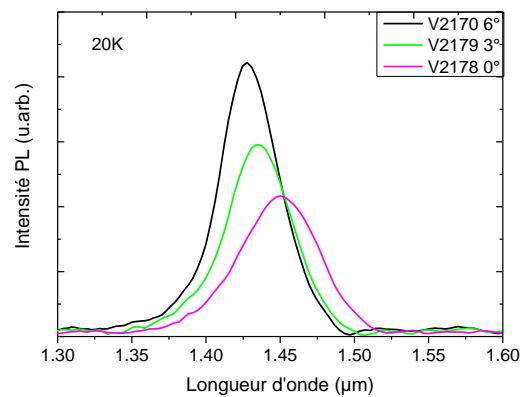


Figure 3.3 : spectres de photoluminescence à 20K des échantillons avec différentes désorientations de 6°, 3° et 0°.

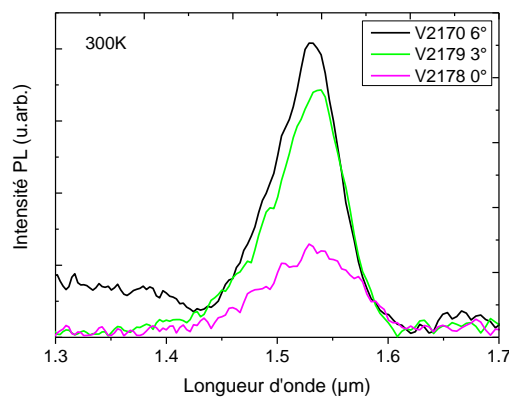


Figure 3.4 : spectres de photoluminescence à 300K des échantillons avec différentes désorientations de 6°, 3° et 0°.

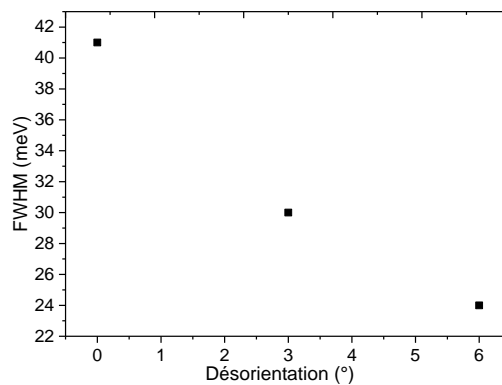


Figure 3.5 : FWHM des spectres de photoluminescence à 20K en fonction de l'angle de la désorientation.

1.5 Conclusion sur l'effet de la désorientation

Les résultats indiquent donc bien que la qualité des couches épitaxiées est meilleure pour un substrat désorienté, comme on pouvait s'y attendre. Cependant, l'efficacité de PL à 300K n'est augmentée que d'un facteur 3 lorsque l'on passe d'un substrat parfaitement orienté à un substrat avec 6° de désorientation. Ce n'est sans doute pas ce qui fera la différence dans un composant fonctionnant sous injection électrique à température ambiante. Ces résultats montrent donc que l'on peut espérer travailler à terme sur des substrats Si nominaux.

2 Influence de l'épaisseur de la couche tampon GaSb

2.1 Description de l'expérience

L'épaisseur de la couche tampon a un impact certain sur la densité de défauts présents dans les couches III-V comme on l'a vu dans le chapitre un. C'est pourquoi, nous avons voulu étudier l'influence de cette épaisseur. Au laboratoire, on utilise principalement une couche tampon GaSb épaisse de 1 μm . D'ailleurs, un composant laser émettant vers 2 μm en continu et à température ambiante (RT) a été obtenu avec cette épaisseur [Reboul - 2011]. Nous avons donc pris cette épaisseur comme référence (échantillon A), et avons voulu la comparer à des épaisseurs de 500 et 250 nm (échantillons B et C respectivement). La structure des échantillons réalisés pour cette étude est donnée Figure 3.6. Chaque échantillon comporte une couche de nucléation AlSb de 5 nm, une couche tampon GaSb et la zone active émettant à 1.55 μm . Tous les échantillons sont épitaxiés à 450°C, et ont été caractérisés par AFM et PL.

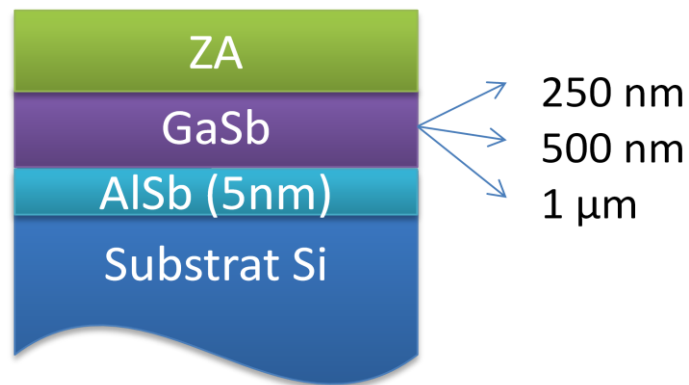
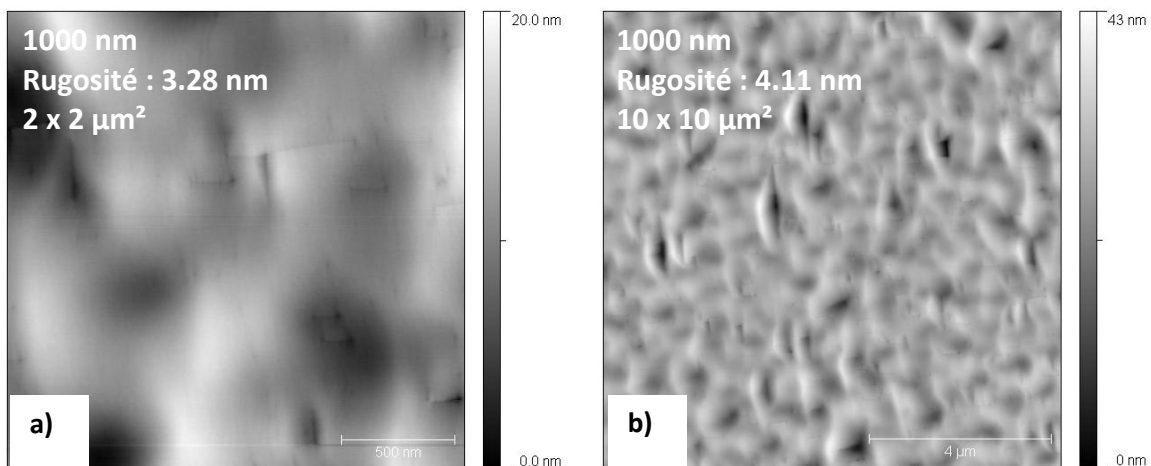


Figure 3.6 : structure des échantillons avec une épaisseur différente de la couche tampon de GaSb allant de 250 à 1000 nm en passant par 500 nm.

2.2 Morphologie et rugosité de surface en fonction de l'épaisseur de la couche tampon

On constate que la morphologie de surface est différente selon l'épaisseur de cette couche tampon (voir Figure 3.7). De plus, on note une présence élevée de défauts ayant une forme de lignes pour l'échantillon comprenant une épaisseur de 500 nm comparée aux autres épaisseurs de 250 et 1000 nm. D'autre part, la rugosité des échantillons est différente selon l'épaisseur de la couche tampon de GaSb. En effet, elle est de 3.28 (image a), 1.93 (image c) et 7.05 nm (image e) pour une épaisseur de 1000, 500 et 250 nm respectivement. Elle est la plus élevée pour une épaisseur de 250 nm et passe par un minimum pour l'épaisseur de la couche tampon de 500 nm.



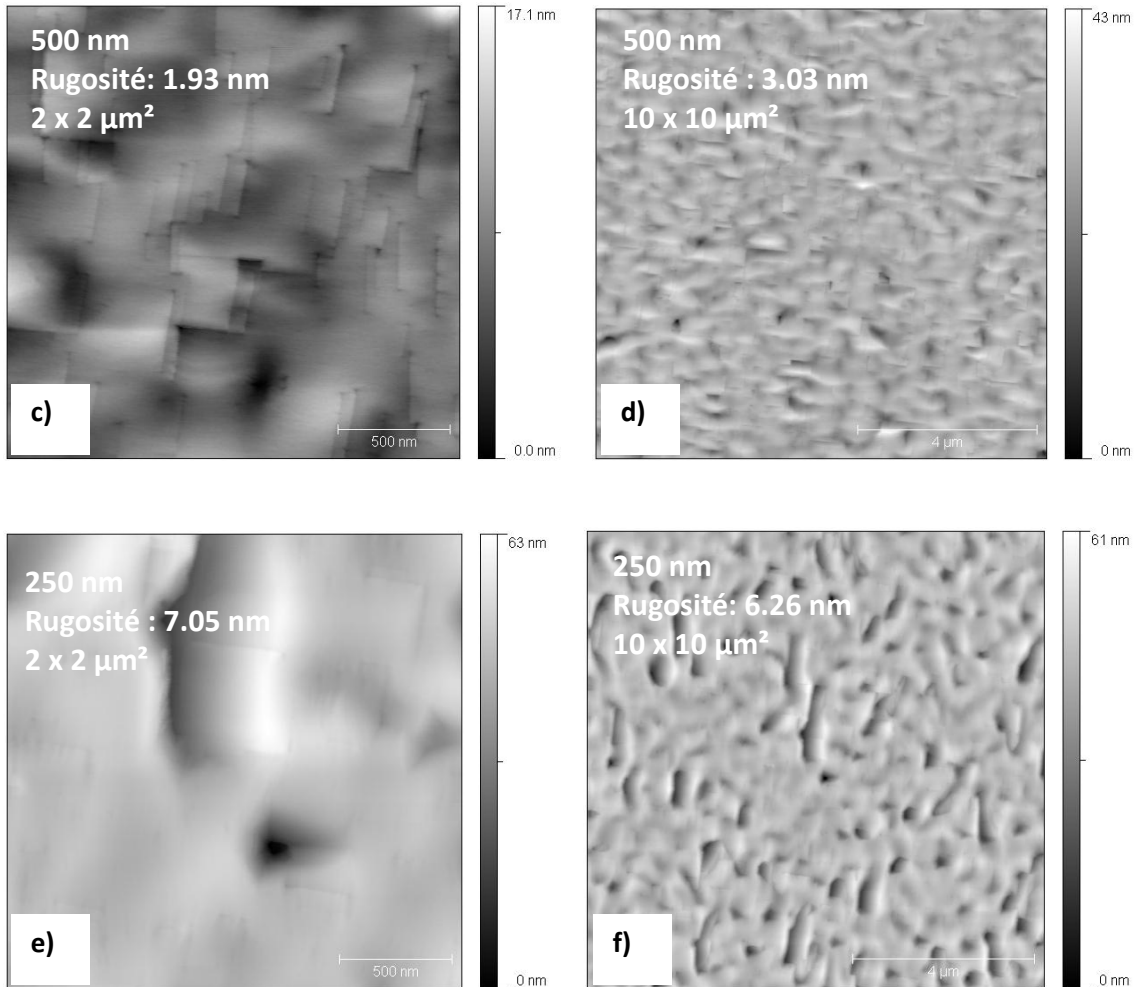


Figure 3.7 : images AFM à $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ (colonne de gauche) et à $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ (colonne de droite) des surfaces des échantillons comprenant une couche tampon GaSb de 1000 nm (images a) et b)), de 500 nm (images c) et d)) et de 250 nm (images e) et f)).

2.3 Effet de l'épaisseur sur les propriétés optiques

Dans cette partie, nous avons étudié l'effet de l'épaisseur de la couche tampon à partir de caractérisations par PL. D'après les spectres de PL à 20K (voir Figure 3.8), on remarque que l'intensité du signal augmente avec l'épaisseur de la couche tampon. En effet, pour une épaisseur de 1 μm , le signal est environ 2 fois plus intense que pour une épaisseur de 500 nm et environ 20 fois plus intense que pour une épaisseur de 250 nm. On retrouve cette même tendance des intensités pour les spectres de PL à 300K, (voir Figure 3.9). En effet, pour une épaisseur de 1 μm , le signal est ~ 2.4 fois plus intense que pour une épaisseur de 500 nm et ~ 5 fois plus intense que pour une épaisseur de 250 nm. Ce résultat attendu peut être attribué au fait que lorsque la couche tampon est épaisse, les dislocations ont une probabilité plus grande de se rencontrer et de s'annihiler. De ce fait la densité de dislocations atteignant la ZA est plus faible que dans le cas d'une couche tampon d'épaisseur plus faible. Néanmoins, il est important de souligner qu'on ne gagne pas beaucoup en rendement de PL lorsque la couche tampon passe de 500 nm à 1 μm .

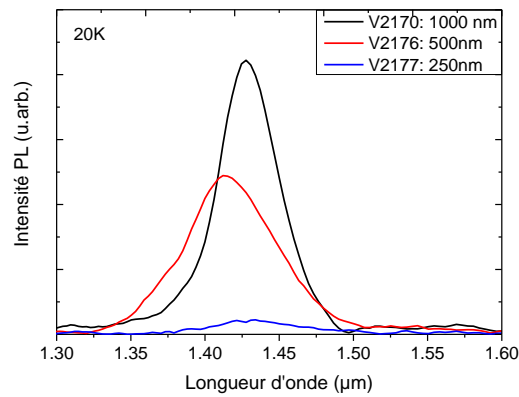


Figure 3.8 : spectres de photoluminescence à 20K des échantillons ayant une épaisseur de couche tampon de GaSb différente : 1000 nm, 500 nm et 250 nm.

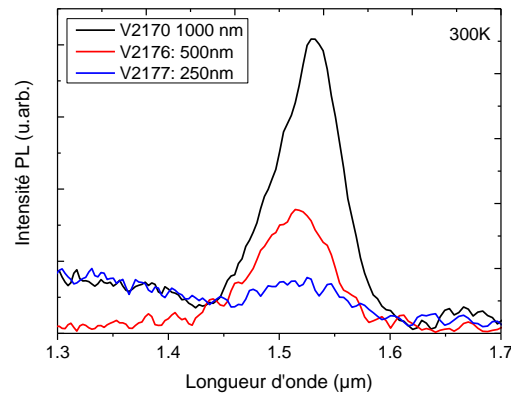


Figure 3.9 : spectres de photoluminescence à 300K des échantillons ayant une épaisseur de couche tampon de GaSb différente : 1000 nm, 500 nm et 250 nm.

2.4 Conclusion sur l'effet de l'épaisseur de la couche tampon

Ainsi, au vu de ces résultats, nous avons estimé possible de réduire l'épaisseur de la couche tampon GaSb de 1000 à 500 nm. C'est pourquoi, nous avons décidé d'utiliser une couche tampon GaSb de 500 nm pour les études des conditions de croissance de la couche de nucléation et du SR décrites ci-après.

3 Etude de la croissance de la couche de nucléation

3.1 Description de l'expérience

Dans la littérature, on trouve généralement l'emploi d'une couche de nucléation AlSb entre la couche de GaSb et le substrat de Si car cela améliore la qualité du GaSb [Akahane - 2004] [Kim - 2006] [Vajargah - 2013]. Néanmoins, au début de cette thèse, on ne trouve pas d'étude complète permettant de déterminer les conditions de croissance optimales de cette couche de nucléation

AlSb. Il est donc nécessaire de les définir afin d'améliorer le plus possible la qualité de la couche GaSb épitaxiée par-dessus. C'est pourquoi nous avons effectué les études décrites ci-après.

Nous avons effectué deux séries d'expérience : l'une où la couche de nucléation est de l'AlSb et l'autre type où la couche est de l'aluminium seul. Nous avons fait varier la température de croissance (entre 400 et 600°C) et l'épaisseur (entre 0 et 150 ML pour AlSb et entre 0.5 et 2 ML pour Al) de la couche de nucléation. Pour la couche AlSb, les caches Al et Sb ont été ouverts simultanément. La vitesse de flux de l'Al est de 0.35 ML/s. Le rapport V/III est de 3 pour les couches de nucléation réalisées à 450 et 500°C. Il a été baissé à 1.2 quand la couche de nucléation a été réalisée à 400°C afin d'éviter un excès trop important d'antimoine qui se collerait sur la surface. Pour éviter que cette couche de nucléation n'évolue après sa croissance à cause d'un changement de température, 50 nm de GaSb avec une vitesse de 0.65 ML/s ont été épitaxiés à la même température de croissance que celle de la couche de nucléation, quand cela était possible. Par exemple, lorsque la couche de nucléation a été réalisée à 500°C, les 50 nm de GaSb ont été faits aussi à 500°C. Par contre, lorsque la couche de nucléation a été réalisée à 550°C et 600°C, les 50 nm de GaSb ont été faits à 500°C, parce que la qualité du GaSb se dégrade au-delà d'environ 520°C, l'optimum étant 500°C. La Figure 3.10 retrace l'évolution de la température de croissance en fonction du temps pour chaque série d'échantillons tandis que la Figure 3.11 représente la structure des échantillons. Le rapport V/III pour la croissance du GaSb est de 1.6 pour les séries à 450 et 500°C, et de 1.2 pour la série à 400°C. Ensuite, la température a été stabilisée à 450°C pour le reste de la croissance qui est composée d'une couche tampon GaSb de 450 nm (avec un rapport V/III de 1.6) puis d'une ZA émettant à 2.3 μm et enfin de 20 nm de GaSb. Les échantillons ont été caractérisés par XRD, AFM et PL.

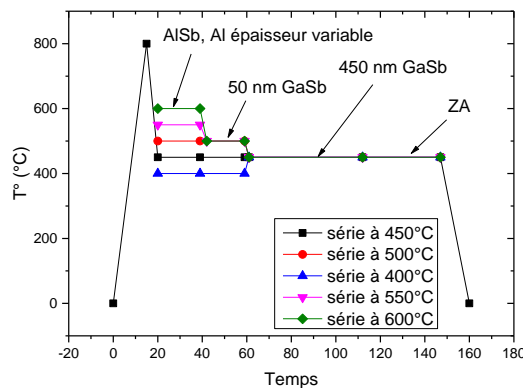


Figure 3.10 : récapitulatif des températures de croissance des différentes étapes du procédé pour chaque série de température. Dans chaque série, la température est fixée et le paramètre variant est l'épaisseur de la couche de nucléation. Par exemple, dans la série à 500°C, la couche de nucléation a été réalisée à 500°C avec des épaisseurs variant entre 0 et 150 ML.

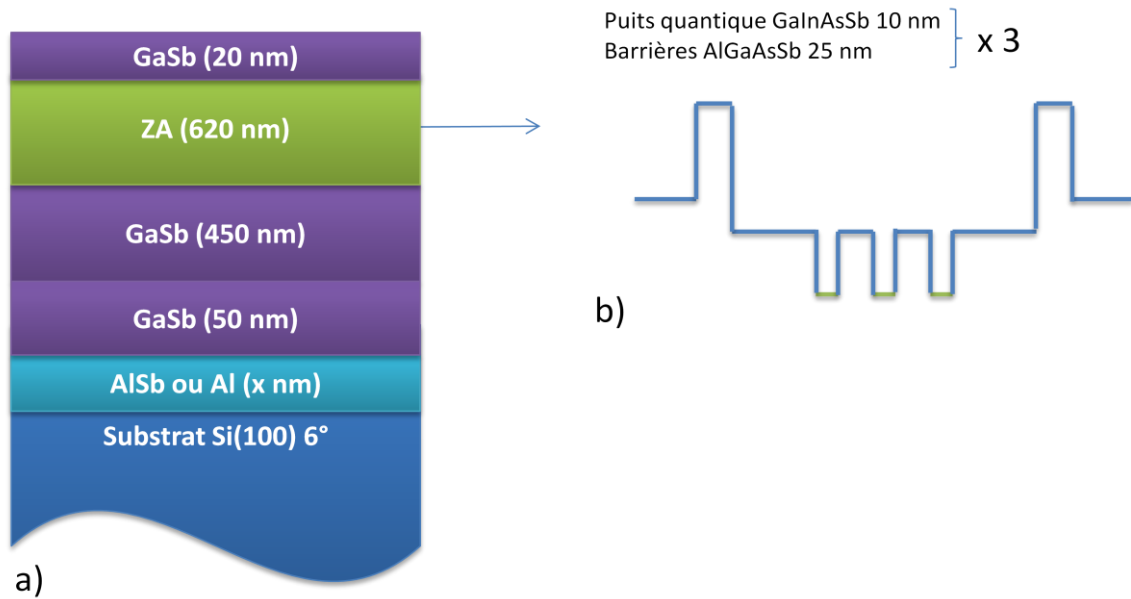


Figure 3.11 : structure de l'échantillon pour l'étude de la couche de nucléation (image a)) et structure de bande et composition de la ZA émettant à 2.3 μm (image b)).

3.2 Effet de l'insertion d'une couche AISb avant la couche tampon GaSb

Tout d'abord, nous avons voulu vérifier l'importance de l'insertion d'une couche AISb entre la couche tampon GaSb et le substrat Si sur la qualité de la couche GaSb. Pour cela, j'ai réalisé deux échantillons : un comprenant une couche de nucléation AISb d'1 ML à 500°C et l'autre n'en comprenant pas. Le reste de la structure pour les deux échantillons a été réalisé selon les conditions de croissance décrite dans la partie « description de l'expérience ».

3.2.1 Observations RHEED dans les cas avec et sans couche de nucléation AISb

Durant la croissance de la couche de nucléation AISb, le RHEED est resté inchangé durant la première seconde, puis le RHEED est devenu rapidement spotty, indiquant la formation d'îlots d'AISb. Au bout des 50 premiers nm de GaSb effectués à 500°C, on observe encore la présence de points mais la x3 apparaît après 20 nm de GaSb. Entre 50 et 120 nm de GaSb, le RHEED se lisse (reconstruction (1x3) plus nette).

Dans le cas où il n'y a pas de couche de nucléation AISb, la reconstruction du substrat de silicium disparaît dès le début de la croissance du GaSb et on observe un diagramme de points jusqu'à la fin de la croissance, à la différence du cas où une couche AISb est insérée.

3.2.2 Evolution de la FWHM du pic de GaSb des mesures XRD en fonction de la présence de la couche de nucléation AISb

L'impact de l'insertion de la couche AISb est clairement visible d'après les mesures XRD. La Figure 3.12 montre la FWHM du pic de GaSb selon les réflexions (004) et (-2-24) pour les deux échantillons précédents. On constate que sans AISb, la FWHM est 4 fois plus élevée qu'avec 1 ML AISb (2970 arcsec contre 725 arcsec sans et avec AISb respectivement selon la réflexion (004)). Ce facteur est 5.5 plus élevé selon la réflexion (-2-24). Ainsi, on voit bien que la qualité du GaSb est nettement moins

bonne lorsqu'il n'y a pas d'AlSb. Ces conclusions confirment les résultats XRD d'Akahane *et al.* obtenus pour 0 et 1 ML d'AlSb [Akahane - 2004]

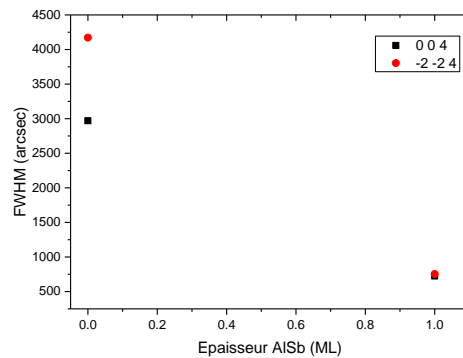


Figure 3.12 : FWHM du pic de GaSb selon les réflexions (004) et (-2-24) pour les échantillons sans AlSb et avec 1 ML d'AlSb.

3.2.3 Evolution de la morphologie et de la rugosité de surface en fonction de la présence de la couche de nucléation AlSb

La morphologie et la rugosité de surface sont différentes selon la présence ou non d'AlSb (Figure 3.13). Sans AlSb, on observe des amas poly-cristallins de GaSb et la rugosité est très élevée (28.3 nm). Par contre, dans le cas où une couche de nucléation AlSb a été insérée, on ne retrouve plus ces amas de GaSb et la rugosité de surface est nettement plus faible (4.7 nm), même si l'épaisseur d'AlSb était de 1 ML seulement. Akahane *et al.* montrent aussi que la rugosité est plus faible lorsque de l'AlSb est inséré. Néanmoins, dans leur cas, 5 nm d'AlSb au lieu d'1 ML ont été épitaxiés sur le substrat de silicium [Akahane - 2005]. Selon Vajargah *et al.* [Vajargah - 2013], l'amélioration de la qualité de la couche de GaSb par l'insertion d'une couche de nucléation AlSb vient du fait que les îlots d'AlSb agissent comme des sites favorables pour la croissance du GaSb. Les atomes de Ga et Sb s'incorporent sur les facettes {111} de l'îlot d'AlSb et la croissance du GaSb continue latéralement, laissant une surface de GaSb plane [Kim -2006] [Vajargah - 2013]. Sa surface étant plane, la rugosité de surface après croissance des couches supérieures est plus faible elle aussi comme on le voit à l'AFM.

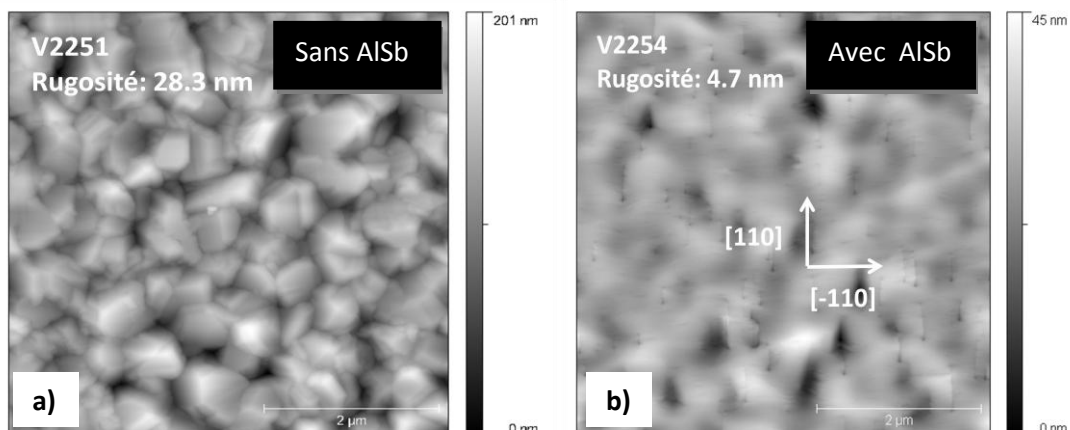


Figure 3.13 : images AFM de 5 x 5 µm² des échantillons sans AlSb (image a) et avec AlSb (image b)).

3.2.4 Evolution de la qualité des puits en fonction de la présence de la couche de nucléation AlSb (caractérisations par PL)

Enfin, l'effet de l'AlSb peut être mis en évidence par des caractérisations optiques. En effet, si l'ajout d'AlSb améliore la qualité du GaSb alors on peut supposer que la qualité des puits sera meilleure aussi. Le graphe de la Figure 3.14 montre les spectres à 20K des échantillons avec et sans AlSb. On constate qu'avec AlSb, l'intensité du signal est ~ 4 fois plus élevée que sans AlSb. A 300K, le spectre de PL de l'échantillon sans AlSb n'a pas pu être collecté, contrairement à celui avec (voir Figure 3.15). Ces résultats indiquent que la qualité structurale de l'échantillon est meilleure lorsqu'on insère ne serait-ce qu'une monocouche d'AlSb à l'interface entre le substrat Si et GaSb. Ce résultat complète ainsi ceux obtenus à partir des caractérisations XRD et AFM.

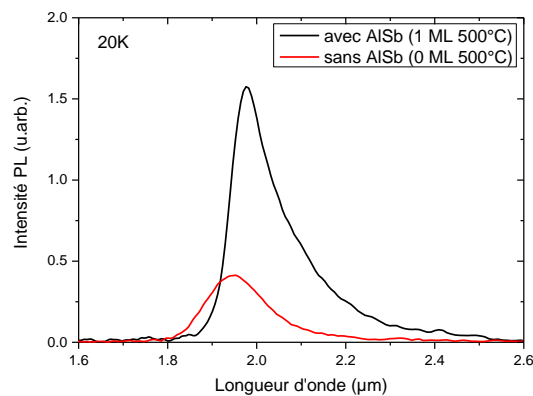


Figure 3.14 : spectres de photoluminescence à 20K des échantillons avec et sans AlSb.

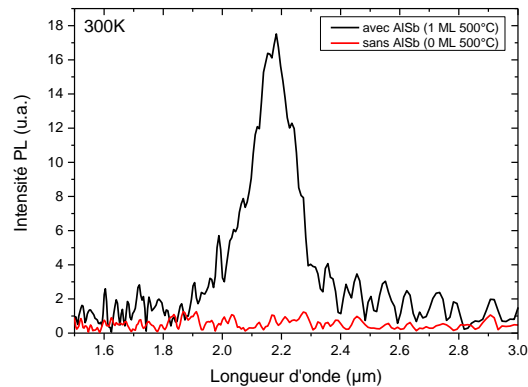


Figure 3.15: spectres de photoluminescence à 300K des échantillons avec et sans AlSb.

3.3 Effet de l'épaisseur et de la température d'épitaxie de la couche de nucléation AlSb

Nous venons de voir que, de façon un peu surprenante, 1 ML AlSb insérée entre le substrat Si et GaSb apporte une nette amélioration de la qualité du GaSb. Dans l'étape suivante, nous avons comparé différentes configurations de la couche de nucléation AlSb en jouant sur son épaisseur et sa température d'épitaxie. Dans la première série à 400°C, j'ai fait varier l'épaisseur de la couche AlSb

entre 1 et 50 ML. Pour la deuxième série à 450°C et la troisième à 500°C, j'ai fait varier l'épaisseur de la couche AISb entre 1 et 150 ML. Ainsi, nous obtenons une panoplie de configurations différentes de la couche de nucléation AISb et il sera possible de déterminer le meilleur jeu (température, épaisseur) et donc de définir un véritable optimum. La structure des échantillons est la même que celle décrite dans la section 3.1.

3.3.1 Configuration vue au TEM de la couche de nucléation de 17 ML AISb réalisé à 500°C

Des investigations TEM effectuées au préalable pour d'autres études nous montre qu'avec 17 ML d'AISb à 500°C, on observe des îlots d'AISb (voir Figure 3.16). Nous nous en servons pour faire des hypothèses par la suite.

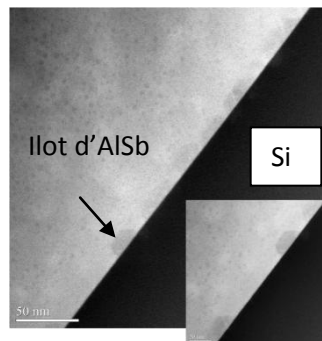


Figure 3.16 : configuration de la couche AISb : 3D avec des îlots espacés pour 17 ML d'AISb à 500°C.

3.3.2 Résultats XRD (FWHM) et morphologie de surface de la couche de nucléation de la meilleure configuration

3.3.2.1 Séries à 400, 450 et 500°C

Dans la Figure 3.17, nous montrons l'évolution de la FWHM du pic de GaSb selon la réflexion (004) en fonction de l'épaisseur de la couche AISb réalisée aux températures de croissance de 400, 450 et 500°C. On observe 3 régions notées R1, R2, R3 pour les séries à 400, 450°C et 500°C. La FWHM diminue dans la région R1, indiquant que la qualité du matériau s'améliore, puis la FWHM augmente dans la région R2, montrant que la qualité du matériau se dégrade. Ensuite, elle semble se stabiliser dans la région R3. Par contre, pour la série à 450°C, après 50 ML, la FWHM augmente de nouveau plus fortement. Dans les trois séries en température, on note la présence d'un optimum local à l'intersection entre les régions R1 et R2. Il apparaît entre 1 et 4 ML pour les températures de 400 et 450 °C et à 17 ML pour 500°C. Cette dernière valeur correspond bien à ce qui est reporté dans la littérature [Akahane - 2004]. En comparant les optima locaux de chaque série, on observe que la meilleure FWHM de 617 arcsec est obtenue pour 4 ML AISb épitaxié à 450°C.

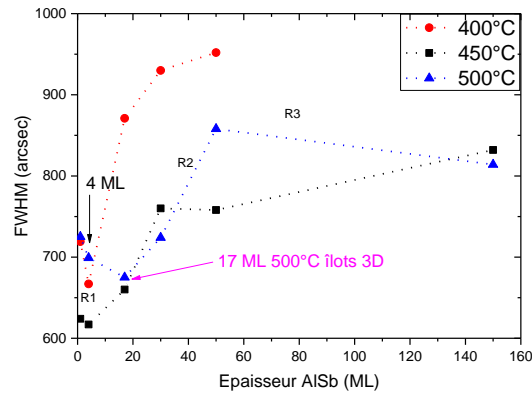


Figure 3.17 : évolution de la FWHM du pic de GaSb(004) pour les différentes séries de température de croissance de la couche de nucléation AISb.

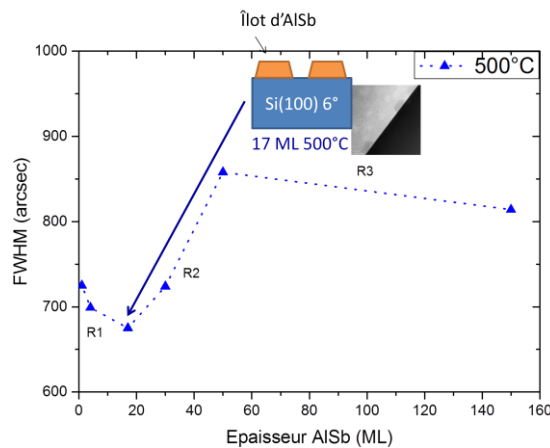


Figure 3.18 : évolution de la FWHM du pic de GaSb(004) pour la série à 500°C : découpage par région et possibles configurations de la couche de nucléation.

3.3.2.2 Discussion

Nous avons noté la présence de trois premières régions communes pour les séries à 400, 450 et 500°C, d'après les résultats XRD (Figure 3.17). Une possible explication est que la qualité du GaSb dépend fortement de la densité d'îlots d'AISb et du nombre de coalescences de ces îlots (voir Figure 3.20) : dans la région R1, la densité d'îlots d'AISb augmente avec l'épaisseur. Donc, la quantité de GaSb en contact avec le silicium diminue alors que la densité d'îlots d'AISb augmente, cela contribue à limiter la formation de défauts dus à l'interaction du GaSb directement avec le silicium [Kim - 2006] [Vajargah - 2013]. A la jonction R1 et R2, la densité d'îlots d'AISb maximale est atteinte ; c'est pourquoi, l'optimum pour chaque série est obtenu à cette jonction. L'image AFM de la morphologie de surface de 4 ML AISb réalisé à 450°C (sans GaSb ni ZA par-dessus) semble appuyer cela car on y observe des îlots très rapprochés les uns des autres partout sur la surface de Si, si cette morphologie observée après refroidissement *ex situ* est bien conforme à celle obtenue à température de croissance (voir Figure 3.19). De même, on note la présence d'îlots d'AISb (17 ML AISb à 500°C) d'après l'image TEM de la Figure 3.16.

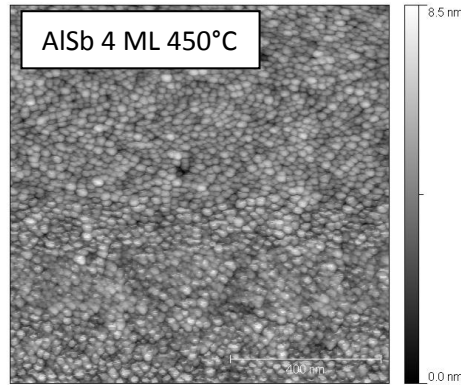


Figure 3.19 : image AFM 1 x 1 μm^2 de la surface de la couche de nucléation AISb de 4 ML à 450°C.

Une fois, la densité maximale d'îlots atteinte, on entre dans la région R2 où le phénomène majeur prenant place est la coalescence des îlots d'AISb, qui provoquerait la création de défauts contribuant à détériorer la qualité du matériau. Le nombre de coalescence augmente avec l'épaisseur, ce qui accentue la dégradation du matériau et expliquerait pourquoi la FWHM augmente dans cette région R2. Dans la région R3, la couche AISb serait 2D, il n'y a plus de coalescence d'îlots et la qualité du matériau ne dépend plus de l'épaisseur mais d'autres paramètres comme la rugosité ou l'uniformité de la couche. Par ailleurs, le matériau se dégrade plus rapidement lorsque la température diminue. En effet, pour la série à 400°C, le matériau se dégrade rapidement entre 4 et 20 ML (les îlots ont pratiquement tous coalescé) tandis que pour la série à 500°C, à 20 ML, le matériau commence seulement à se dégrader car la coalescence des îlots a à peine débutée. Pour la série à 450°C, le stade de dégradation est intermédiaire pour 20 ML d'AISb déposés car le nombre de coalescences est moins élevé qu'à 400°C mais plus grand qu'à 500°C. Ceci peut être dû au fait que lorsque la température diminue, la coalescence d'îlots arrive plus vite car la longueur de diffusion des atomes sur la surface est plus faible qu'à haute température de 500°C par exemple.

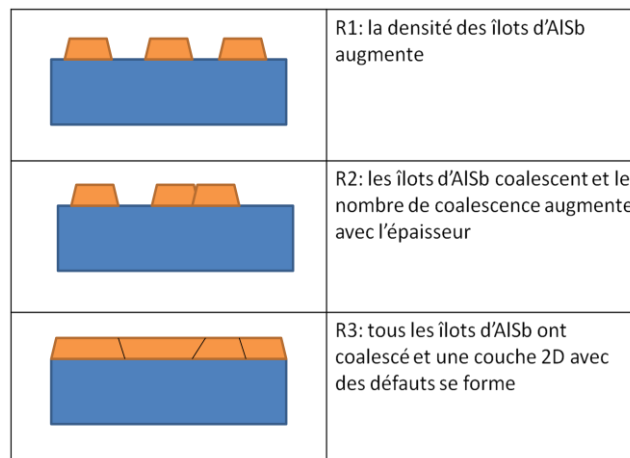


Figure 3.20 : possible scénario du mécanisme de croissance de la couche de nucléation AISb en relation avec les résultats XRD (FWHM)

3.3.3 Rugosité de la surface selon les conditions de croissance de la couche de nucléation AlSb (résultats AFM)

Il est intéressant de poursuivre l'étude par les observations AFM afin de voir si la rugosité peut nous apporter des informations sur la qualité des couches épitaxiées selon les conditions de croissance de la couche AlSb. Nous avons donc étudié l'évolution de la rugosité en fonction de l'épaisseur d'AlSb pour chaque série de température (voir les Figure 3.21, Figure 3.22, Figure 3.23 et Figure 3.24). La rugosité a été extraite d'images AFM de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ pour chaque série de température.

3.3.3.1 Série à 400°C

Pour la série à 400°C (Figure 3.21), on note un comportement similaire à celui obtenu à partir des XRD, avec notamment la présence de 3 régions (R1 à R3) et un optimum à 4 ML. La rugosité varie entre 2.2 et 4.9 nm entre 1 et 50 ML d'épaisseur d'AlSb.

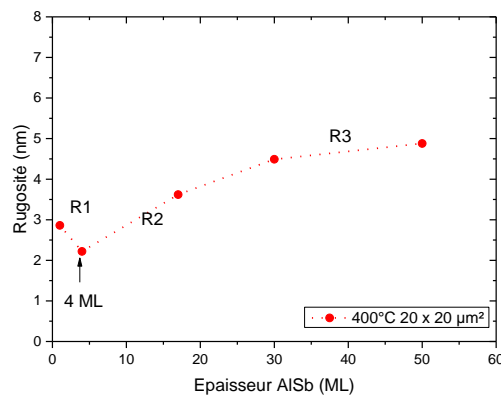


Figure 3.21 : rugosité des surfaces pour les différentes épaisseurs de la couche de nucléation AlSb réalisée à 400°C.

3.3.3.2 Série à 450 et 500°C

Pour les séries à 450 et 500°C, le comportement de la rugosité en fonction de l'épaisseur d'AlSb est différent de celui de la série à 400°C mais similaire pour les deux autres séries. En effet, la rugosité varie entre 3.4 et 7.2 nm entre 1 et 150 ML, sans dépendance particulière, pour la série à 450°C. La rugosité la plus faible se situe à 50 ML avec 3.39 nm. Pour la série à 500°C, la rugosité varie entre 3.9 et 6.4 nm. La rugosité la plus faible se situe à 30 ML avec 3.86 nm.

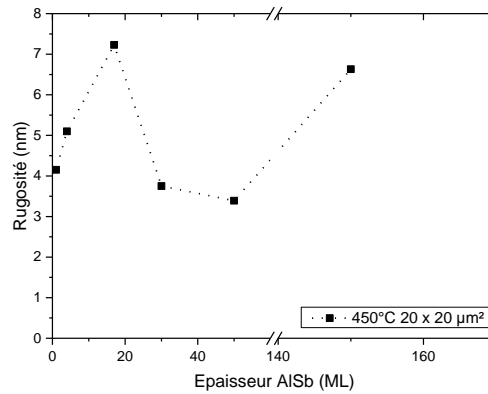


Figure 3.22 : rugosité des surfaces pour les différentes épaisseurs de la couche de nucléation AISb réalisée à 450°C.

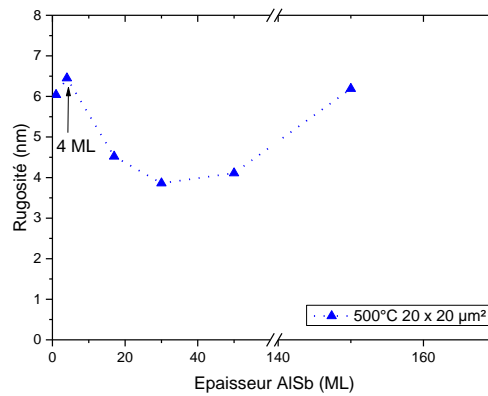


Figure 3.23 : rugosité des surfaces pour les différentes épaisseurs de la couche de nucléation AISb réalisée à 500°C.

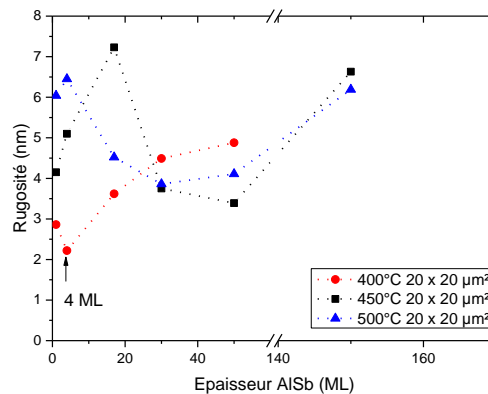


Figure 3.24 : évolution de la rugosité de surface des échantillons en fonction de l'épaisseur de la couche de nucléation AISb pour les différentes séries à 400°C, 450°C et 500°C.

3.3.4 Evolution de la rugosité en fonction de la FWHM du pic de GaSb tirée des mesures XRD pour les différentes séries en température de la couche de nucléation

Nous avons ensuite essayé de voir s'il existait une corrélation entre la rugosité et la FWHM. Nous avons ainsi tracé l'évolution de la rugosité en fonction de la FWHM pour les différentes séries (voir

Figure 3.25 et Figure 3.26). Pour la série à 400°C, on voit clairement une tendance (Figure 3.25) : la rugosité augmente linéairement avec la FWHM.

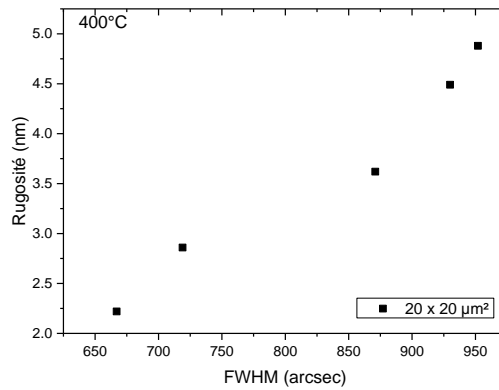


Figure 3.25 : évolution de la rugosité de surface en fonction de la FWHM du pic de GaSb selon la réflexion (004) pour la série à 400°C.

Par contre, pour les séries à 450 (points rouges) et 500°C (triangles bleus), aucune corrélation entre rugosité et FWHM n'est visible (Figure 3.26). Il est difficile de d'expliquer pourquoi la tendance visible à 400°C ne l'est plus dès 450°C.

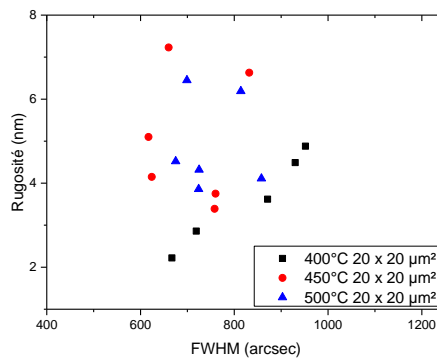


Figure 3.26 : évolution de la rugosité de surface en fonction de la FWHM du pic de GaSb selon la réflexion (004) pour les différentes séries en température de 400, 450 et 500°C.

3.3.5 Evolution de la qualité optique des puits en fonction de l'épaisseur de la couche de nucléation AISb pour la série à 450°C (caractérisation par PL)

Il est intéressant de regarder de plus près les résultats apportés par les caractérisations en PL. Nous ne présenterons que les résultats de la série à 450 °C, la seule pour laquelle nous avons toutes les données.

Le graphe de la Figure 3.27 montre les spectres de photoluminescence à 20K pour la série avec la couche de nucléation AISb épitaxiée à 450°C. On remarque que l'intensité du signal de PL est la plus élevée pour une épaisseur d'AISb de 4 ML. Elle est 10 fois supérieure à celle du signal pour 150 ML AISb et 2 fois plus élevée que celle du signal pour 1 ML AISb. La Figure 3.28 présente l'évolution de l'intensité intégrée du signal de PL en fonction de l'épaisseur de la couche de nucléation AISb. On

observe bien un maximum clair pour une épaisseur AISb de 4 ML. De même, l'évolution de la FWHM des spectres de PL en fonction de l'épaisseur d'AISb (voir Figure 3.29) fait apparaître un minimum pour la structure avec une couche de nucléation de 4 ML AISb. On peut remarquer que cette étude en photoluminescence nous donne le même résultat que l'étude précédente basée sur la diffraction des rayons X. On en déduit donc que dans nos conditions expérimentales la meilleure couche de nucléation est 4 ML AISb épitaxiée à 450°C.

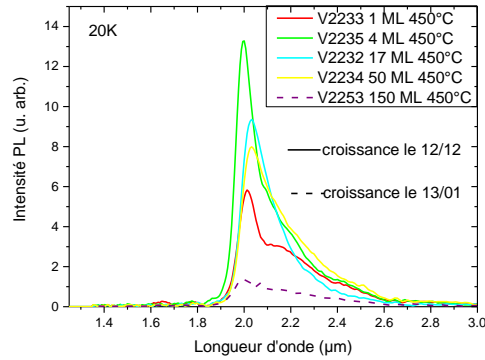


Figure 3.27 : spectres de photoluminescence à 20K pour les différentes épaisseurs de la couche de nucléation AISb réalisée à 450°C.

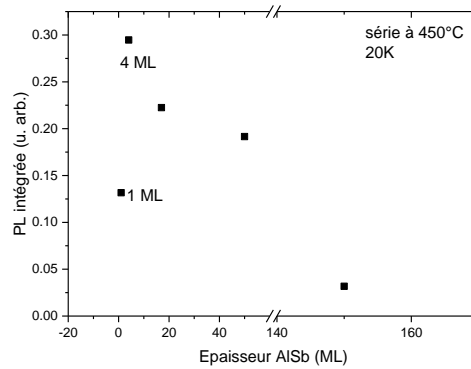


Figure 3.28 : PL intégrée des spectres de photoluminescence à 20K en fonction de l'épaisseur de la couche de nucléation AISb réalisée à 450°C.

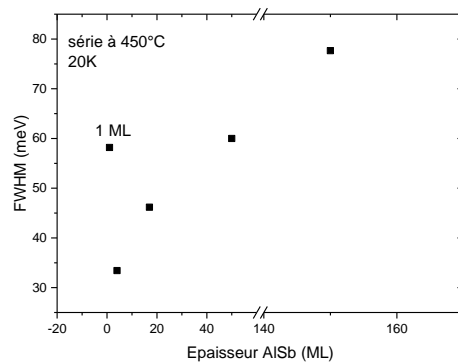


Figure 3.29 : FWHM des spectres de photoluminescence à 20K pour les différentes épaisseurs de la couche de nucléation AISb.

3.3.6 Conclusion sur l'étude de la couche de nucléation AISb

Dans cette section, nous avons vu qu'1 ML d'AISb suffit pour améliorer grandement la qualité du GaSb. L'étude complète d'optimisation de cette couche de nucléation AISb indique que l'optimum est obtenu pour 4 ML d'AISb épitaxié à 450°C. Nous avons fait l'hypothèse que la configuration correspondante comprend une grande densité d'îlots très rapprochés les uns des autres.

3.4 Etude d'une couche de nucléation en Al

On a vu dans les paragraphes précédents l'importance d'insérer une couche de nucléation AISb pour améliorer la qualité de la couche GaSb épitaxiée par la suite. Si un optimum a été trouvé pour une couche de nucléation de 4 ML AISb, il est notable que 1 ML AISb est déjà très efficace. Nous nous sommes alors interrogés sur le rôle de l'Al dans ce processus. Nous avons donc étudié la possibilité d'utiliser une couche de nucléation en Al pur.

3.4.1 Effet de la température de croissance de la couche de nucléation en Al

Pour cette étude, les mêmes conditions de croissance ont été utilisées que lors de l'étude de la couche de nucléation AISb. L'épaisseur a été fixée à 1 ML. J'ai fait varier la température de croissance entre 400 et 600°C. La structure est la même que celle de l'étude de la couche AISb (section 3.1). Dans ce qui suit, nous présentons les résultats donnés par XRD et AFM.

3.4.1.1 Evolution de la FWHM du pic de GaSb des mesures XRD en fonction de la température d'Al

L'évolution de la FWHM du pic (004) de GaSb en fonction de la température de croissance de la couche Al est présentée dans la Figure 3.30. La FWHM varie dans une fourchette entre 640 – 736 arcsec quand la température de dépôt de la couche Al varie entre 400 et 600°C avec un optimum de 640 arcsec à 500°C. Nous avons observé la même tendance pour la réflexion (-2-24). Ainsi la qualité du GaSb est meilleure lorsque la température de dépôt de Al est 500°C. Néanmoins, les variations de FWHM entre 400 et 600°C ne sont pas énormes, ce qui laisse supposer que la température ne semble pas avoir un rôle majeur dans l'amélioration de la qualité de GaSb.

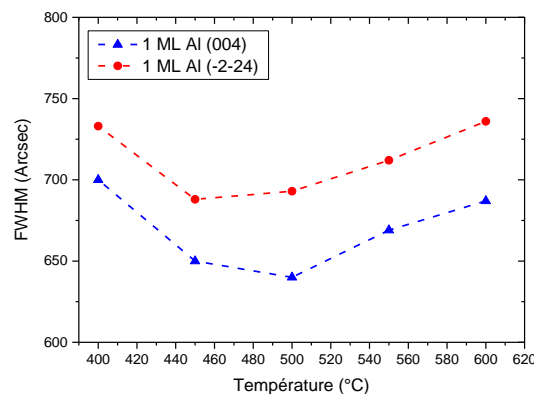


Figure 3.30 : évolution de la FWHM du pic de GaSb pour la série 1 ML Al I en fonction de la température de croissance de la couche de nucléation en Al.

3.4.1.2 Evolution de la rugosité de GaSb en fonction de la température de croissance de la couche de nucléation en Al

La rugosité de surface du GaSb de la série 1 ML Al en fonction de la température de croissance de la couche de nucléation est reportée sur la Figure 3.31 pour des images de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ et $20 \times 20 \mu\text{m}^2$. La rugosité varie entre 2 et 9 nm. Elle est la plus faible à une température de dépôt de 400°C . Cette température est différente de celle qui donne la meilleure qualité cristalline du GaSb (500°C , cf. §3.4.1.1). On observe une fois de plus qu'il n'y a pas de corrélation directe entre la rugosité de surface et la qualité cristalline d'une couche épitaxiale.

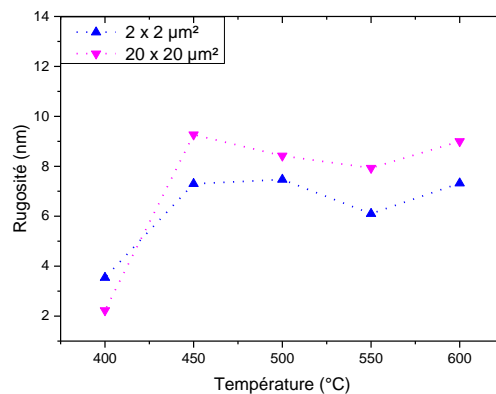


Figure 3.31 : évolution de la rugosité pour la série 1 ML Al en fonction de la température de croissance de la couche de nucléation en Al.

3.4.2 Influence de l'épaisseur de la couche de nucléation en Al

Pour cette étude, la couche de nucléation en Al a été réalisée à 500°C car la FWHM optimale dans l'étude précédente est obtenue à cette température de croissance. La structure est la même que celle de l'étude de la couche AlSb (section 3.1).

3.4.2.1 Evolution de la FWHM du pic de GaSb des mesures XRD en fonction de l'épaisseur de la couche de nucléation en Al

L'effet de l'épaisseur de la couche en Al sur la qualité de la couche GaSb est visible à l'aide de la Figure 3.32 retraçant l'évolution de la FWHM en fonction de l'épaisseur d'Al. On observe une FWHM minimale de ~ 630 arcsec pour 1 ML d'Al, en accord avec la valeur de 640 arcsec mesurée sur l'échantillon précédent (§ 3.4.1.1), ce qui montre la reproductibilité des résultats. En dessous d'1 ML et au-dessus d'1.5 ML d'Al, le matériau épitaxié de GaSb se dégrade. En effet, on note des FWHM de 730 et 1140 arcsec pour 0.5 et 2 ML respectivement. On a observé la même tendance pour les FWHM selon la réflexion (-2-24).

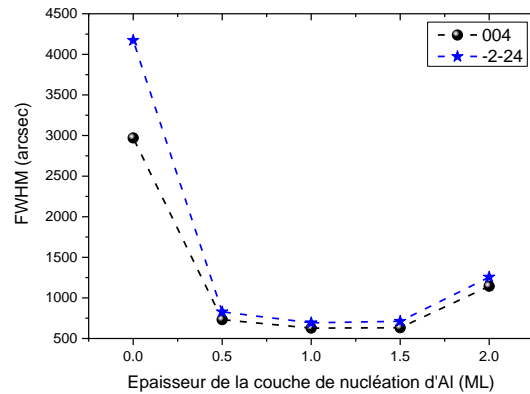


Figure 3.32 : évolution de la FWHM du pic de GaSb selon les réflexions (004) et (-2-24) en fonction de l'épaisseur de la couche de nucléation en Al.

3.4.2.2 Morphologies et rugosités de surface (résultats AFM)

Une étude par AFM nous permet de visualiser les morphologies de surface des échantillons selon l'épaisseur de la couche de nucléation en Al (voir Figure 3.33). On constate que la morphologie de surface est différente pour 1 ML (meilleur cas) et 2 ML (pire cas quand de l'Al est présent). La surface présente des domaines semblant plus petits pour une épaisseur de 2 ML comparée à celle de 1 ML. Dans les deux cas, on observe la présence de lignes (dont une est pointée par la flèche noire), qu'on retrouve aussi dans le cas où la couche de nucléation est de l'AlSb.

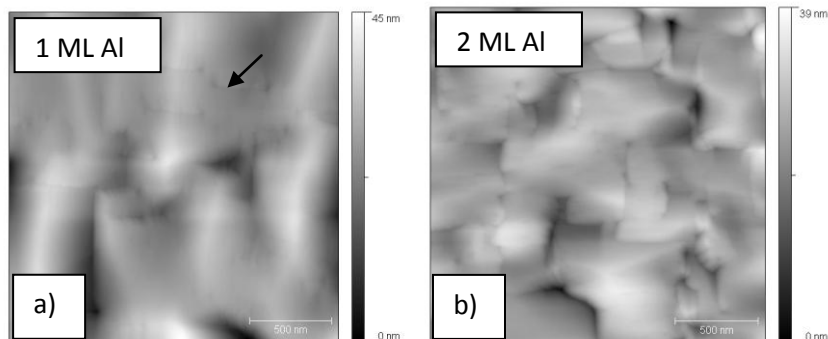


Figure 3.33 : images AFM $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ des surfaces des échantillons contenant une couche de nucléation en Al de a) 1 ML et b) 2 ML.

En ce qui concerne la rugosité de surface, son évolution en fonction de l'épaisseur d'Al est représentée dans la Figure 3.34. Pour les images de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$, on constate que la rugosité diminue avec l'épaisseur d'Al. En effet, elle passe de 6.6 à 4.4 nm entre 0.5 et 2 ML. Cette tendance n'est plus visible pour les rugosités issues des images de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$. On observe une rugosité minimale de 6.6 nm pour une épaisseur d'Al de 0.5 ML puis elle varie entre 7.5 et 8 nm entre 1 et 2 ML d'Al.

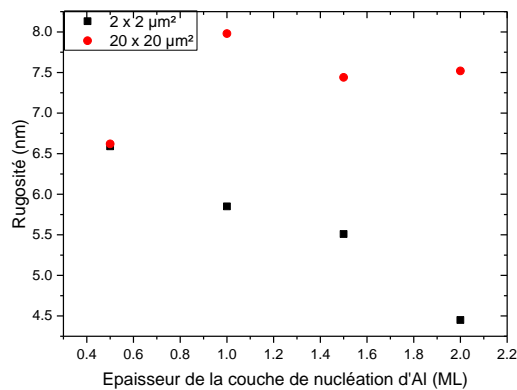


Figure 3.34 : évolution de la rugosité pour des images 2 x 2 μm² et 20 x 20 μm² en fonction de l'épaisseur de la couche de nucléation en Al.

3.5 Conclusion sur la couche de nucléation en Al

Les études réalisées nous ont montré que l'insertion d'Al seul permet d'améliorer la qualité du GaSb épitaxié par-dessus. Après optimisation de cette couche, on a observé que la meilleure couche de nucléation est 1 ML d'Al réalisé à 500°C.

3.6 Comparaison des FWHM du pic de GaSb entre les séries AlSb et Al

En comparant les deux séries 1 ML AlSb et 1 ML Al entre 400 et 600°C (voir Figure 3.35), on voit que la fenêtre des conditions de croissance optimales est large pour la série 1 ML Al alors qu'elle est plus étroite pour la série 1 ML AlSb. En effet, la variation des FWHM entre la température de croissance optimale et la pire est de 60 arcsec pour 1 ML Al contre 250 arcsec pour 1 ML AlSb. Dans cette dernière série, si la température de croissance de 450°C est dépassée, la qualité de la couche GaSb se dégrade rapidement. Ainsi, cette première série apparaît plus avantageuse car elle permet une déviation plus large par rapport à la température de croissance optimale nécessaire pour obtenir une couche GaSb de bonne qualité.

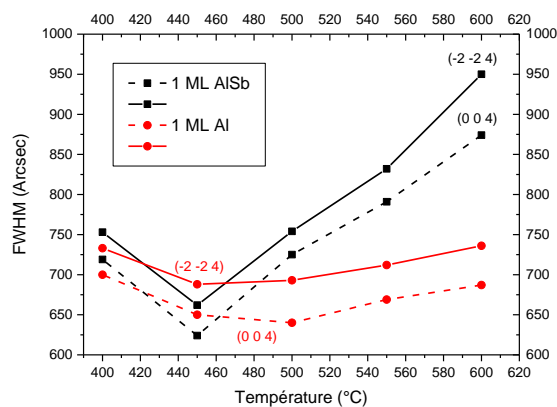


Figure 3.35 : comparaison des FWHM du pic de GaSb selon les différentes séries 1 ML AlSb et 1 ML Al en fonction de la température de croissance de la couche AlSb ou Al.

D'autre part, en considérant toutes les séries Al, l'optimum est trouvé pour 1 ML Al à 500°C avec une FWHM de ~630 arcsec. De même, en regardant toutes les séries AlSb, cet optimum est obtenu pour 4 ML 450°C avec une FWHM de 617 arcsec. Il est intéressant d'observer que ces deux valeurs de FWHM sont comparables. On peut supposer que l'élément important dans l'amélioration de la qualité de la couche GaSb provient donc en premier lieu de l'introduction de l'Al. Il est possible que la présence d'Al favorise la formation de liaisons Si-Al au lieu de liaisons Si-Sb. Des études TEM sont en cours pour comparer la microstructure de ces échantillons et aller plus loin.

4 Effet du recuit après croissance en fonction de l'épaisseur initiale de la couche tampon GaSb

4.1 Description de l'expérience et résultats

L'ajout d'un recuit après croissance permet de faire bouger les dislocations en leur donnant de l'énergie [Yamaguchi - 1988]. Cela peut donc augmenter les chances d'annihilation des dislocations et donc améliorer la qualité de la couche épitaxiée. C'est pourquoi, nous avons décidé de suivre cette piste pour diminuer la densité de dislocations présentes dans les couches épitaxiées.

Pour étudier l'effet du recuit sur les films III-Sb sur Si, une couche de nucléation AlSb de 5 nm a été réalisée à une température de croissance de 500°C (ouverture simultanée des caches Al et Sb) avec un rapport V/III de 3 suivie d'une couche tampon GaSb d'épaisseurs différentes de 0.1, 0.25, 0.5 et 1 μm à une température de croissance de 500°C également. La vitesse du flux de Ga est de 0.65 ML/s. Le rapport V/III est de ~2.5 pour la couche GaSb. Les échantillons ont ensuite été caractérisés par diffraction des rayons X puis remis dans le bâti EJM pour effectuer le post traitement composé d'un recuit à 550°C sous flux d'antimoine. Les mesures par XRD ont été effectuées après 30 min, 1h et 2h de recuit. Les résultats sont dépeints dans la Figure 3.36. Entre 0 et 30 min de recuit, on observe une amélioration du matériau (la FWHM décroît). Après 30 min, le recuit ne semble plus avoir d'impact sur la qualité du matériau (la FWHM se stabilise) pour les épaisseurs de GaSb de 0.1 et 0.25 μm tandis qu'il continue de contribuer à l'amélioration du matériau jusqu'à 1h de recuit pour les épaisseurs de GaSb de 0.5 et 1 μm (la FWHM continue de diminuer). Après 1h, on ne note plus d'amélioration (stabilisation de la FWHM) pour ces dernières épaisseurs de GaSb. Par ailleurs, la Figure 3.37 montre l'état du matériau avant et après recuit complet pour les différentes épaisseurs initiales de GaSb et l'amélioration apportée par ce recuit total. On constate que le recuit permet une amélioration de simplement 7% pour une épaisseur initiale de 0.1 μm alors qu'elle est de 24% pour une épaisseur initiale de 1 μm , montrant ainsi que le recuit est plus efficace pour les couches de GaSb les plus épaisses.

D'autre part, pour l'échantillon comprenant une couche tampon GaSb épaisse de 1 μm , la FWHM passe de 347 à 235 arcsec après recuit complet. Il est possible de comparer cette dernière FWHM avec celles reportées par Bolkhovityanov *et al.* qui montrent les meilleures FWHM issues de la littérature [Bolkhovityanov - 2012] dans le cas de l'hétéro-épitaxie de Ge sur Si. Pour une épaisseur de 1 μm de Ge, les FWHM tournent autour de 200 arcsec, la meilleure étant obtenue par Shin *et al.* avec 160 arcsec [Shin - 2010]. Bolkhovityanov *et al.* comparent aussi les FWHM des pics de GaAs de différents auteurs dans le cas de la croissance de GaAs sur Si. Ils montrent que les meilleures FWHM tournent autour de 200 arcsec pour une couche tampon de GaAs d'1 μm [Bolkhovityanov - 2008]. Notre valeur de 235 arcsec est donc relativement proche des meilleures FWHM obtenues dans les

cas de croissance de Ge et GaAs sur Si. Enfin, dans le cas de la croissance de GaSb sur Si, la meilleure valeur de FWHM reportée est obtenue par Akahane *et al.* avec 215 arcsec [Akahane - 2004]. Néanmoins, la couche tampon GaSb est bien plus épaisse (2.5 μm) et n'est donc pas directement comparable.

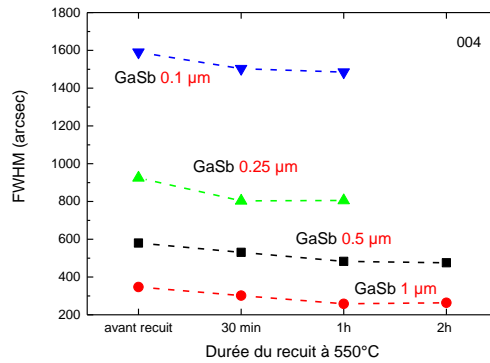


Figure 3.36 : évolution de la FWHM du pic de GaSb selon la réflexion (004) avec le temps de recuit thermique pour les différentes épaisseurs de la couche tampon GaSb.

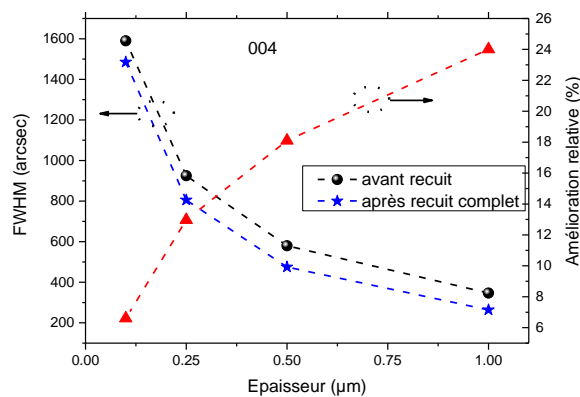


Figure 3.37 : évolution de la FWHM du pic de GaSb selon la réflexion (004) avant et après recuit thermique complet et de l'amélioration apportée par le recuit thermique en (courbe rouge) pour les différentes épaisseurs de GaSb.

4.2 Conclusion de l'effet du recuit après croissance de la couche GaSb

Nous avons vu que le recuit permet d'améliorer la qualité du matériau quelle que soit l'épaisseur de la couche GaSb initiale. Néanmoins, le recuit semble plus efficace lorsque la couche est épaisse. Cela nous a permis d'atteindre, dans le cas d'une couche GaSb d'1 μm , une FWHM proche des meilleures FWHM obtenues dans les cas de la croissance de Ge, GaAs et GaSb sur Si. Enfin, il serait intéressant de réaliser un échantillon avec les conditions de croissance optimisées de la couche de nucléation AISb, soit 4 ML d'AISb réalisé à 450°C, suivi de 2.5 μm de GaSb et d'un recuit d'1h (ou optimisé pour 2.5 μm) et de comparer la FWHM obtenue avec celle d'Akahane *et al.* (pour une même épaisseur donc) afin d'évaluer l'amélioration du matériau apportée par l'optimisation des conditions de croissance de la couche de nucléation et le recuit.

5 Ajout d'un Super-Réseau (SR) comme filtre de dislocations

5.1 Première structure du SR

Comme nous l'avons vu dans le chapitre un, un SR peut être utilisé pour améliorer la qualité des couches épitaxiées. En effet, il agit comme un filtre permettant de diminuer la densité de dislocations dans les couches situées au-dessus du SR [El-Masry - 1988] [Sharan - 1991] [Tang - 2014]. Le mécanisme du filtrage est détaillé dans le chapitre un. Bien que ce moyen se soit révélé efficace, on trouve peu d'études dans la littérature ayant recours à ce procédé dans le cas de la croissance des III-Sb sur Si. C'est pourquoi, nous avons décidé d'explorer cette piste afin d'améliorer la qualité des couches III-Sb sur Si.

Pour étudier l'effet du SR sur la qualité du filtrage de dislocations, nous avons réalisé la structure décrite dans la Figure 3.38 sur un substrat de silicium (100) avec une désorientation de 6° (échantillon A). Pour la croissance, une couche de nucléation AlSb de 5 nm a été réalisée suivie de 150 nm de GaSb. Pour réaliser la couche AlSb, le cache d'antimoine a été ouvert pendant 5 s puis le cache d'aluminium a été ouvert. Ensuite la croissance du SR a été effectuée. Le premier SR étudié est composé d'une couche AlSb de 5 nm et d'une couche GaSb de 5 nm. Le nombre de période est de 15, soit une épaisseur totale de SR de 150 nm. 1000 nm de GaSb ont été rajoutés au-dessus du SR. L'épaisseur totale de III-Sb épitaxié est donc de 1300 nm. La température de croissance de toutes les couches est de 500°C .

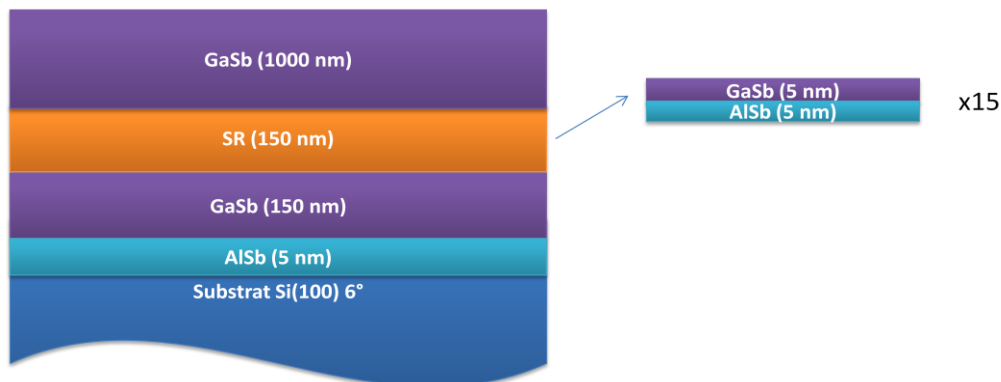


Figure 3.38 : structure de l'échantillon A sur substrat de silicium avec le SR constitué d'une couche AlSb de 5 nm et GaSb de 5 nm et dont le nombre de périodes est de 15.

5.1.1 Influence du SR sur le filtrage des dislocations vue au TEM

L'impact du SR est visible à l'aide des analyses Bright Field (BF) au TEM (Figure 3.39). L'image TEM BF montre deux défauts (qui peuvent être des dislocations ou des APD) qui se bouclent. Il est très probable que sous l'effet de la contrainte, les deux défauts se sont courbés et se sont ensuite rencontrés pour se boucler. Grâce à cela, le SR agit bien comme un filtre de défauts. Néanmoins, on constate l'ajout d'un autre comportement après le SR. On peut voir sur l'image TEM de la Figure 3.39 (au niveau de la flèche orange) qu'une dislocation semble être créée juste à la sortie du SR.

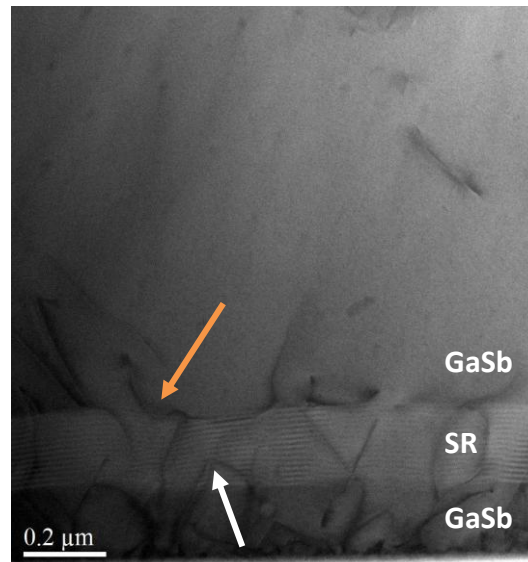


Figure 3.39 : image TEM de défauts (dislocations ou APD) qui se bouclent sous l'effet du SR (pointées par la flèche blanche) et montrant un exemple de dislocation qui se situe ou se crée à la fin du SR (pointée par la flèche orange).

5.1.2 Discussion

La création de nouvelles dislocations peut être expliquée par le fait que l'épaisseur totale du SR AlSb/GaSb a dépassé son épaisseur critique. Le désaccord de paramètre de maille entre GaSb et AlSb est de 0.65%. Pour vérifier cette hypothèse de dépassement de l'épaisseur critique, j'ai calculé l'épaisseur critique du SR par rapport à la couche relaxée de GaSb à partir du modèle de Matthews et Blakeslee [Matthews - 1974]. L'équation utilisée est :

$$h_c = \frac{b}{2\pi f} \frac{1 - \nu \cos^2 \alpha}{(1 + \nu) \cos \lambda} \left(\ln \frac{h_c}{b} + 1 \right)$$

Avec h_c l'épaisseur critique, b le module du vecteur de Burger en Å, f la déformation, ν le coefficient de poisson, α l'angle entre le vecteur de Burger et le vecteur de la ligne de dislocation et λ l'angle entre le vecteur de Burger et la ligne dans le plan d'interface qui est perpendiculaire à l'intersection du plan de glissement avec l'interface. $f = (a_c - a_s)/a_c$ avec a_c le paramètre de maille de la couche et a_s le paramètre de maille du substrat. Pour la structure zinc blinde, $b = a/\sqrt{2}$ et $\cos \alpha = \cos \lambda = 0.5$ et $\nu = 0.3205$ ($Al_{0.5}Ga_{0.5}Sb$).

A partir de cette équation, l'épaisseur critique théorique calculée est de 210 nm alors que notre SR fait 150 nm d'épaisseur. D'après ce modèle, l'épaisseur du SR est bien en dessous de l'épaisseur critique. Ainsi, il reste difficile d'expliquer pourquoi on observe des dislocations à la sortie du SR.

5.2 Nouvelle structure du SR de filtrage

Afin d'améliorer l'efficacité du filtrage par le SR, nous avons modifié sa structure. Nous avons gardé la même période (5 nm GaSb/5 nm AlSb) et le même nombre de périodes (15) ; mais le SR a été séparé en deux parties afin d'augmenter le nombre d'interfaces. Ceci augmente la probabilité de rencontre et d'annihilation des dislocations. La nouvelle structure épitaxiée est représentée sur la Figure 3.40. Nous avons également diminué l'épaisseur totale de la couche tampon à 500 nm au

total, au lieu de 1300 nm comme précédemment. Une ZA a été rajoutée pour effectuer des caractérisations optiques (voir Figure 3.40). C'est l'échantillon noté D. Un échantillon C (voir Figure 3.41) comprenant la même première structure de SR que précédemment (échantillon A) a été réalisé mais l'épaisseur totale de la couche tampon a été réduite à 500 nm comme pour l'échantillon D. Ces échantillons seront comparés à un échantillon noté B pour lequel aucun SR n'a été réalisé. Les conditions de croissance des échantillons C et D sont les mêmes que pour l'échantillon A. Ils ont été caractérisés par XRD et PL.

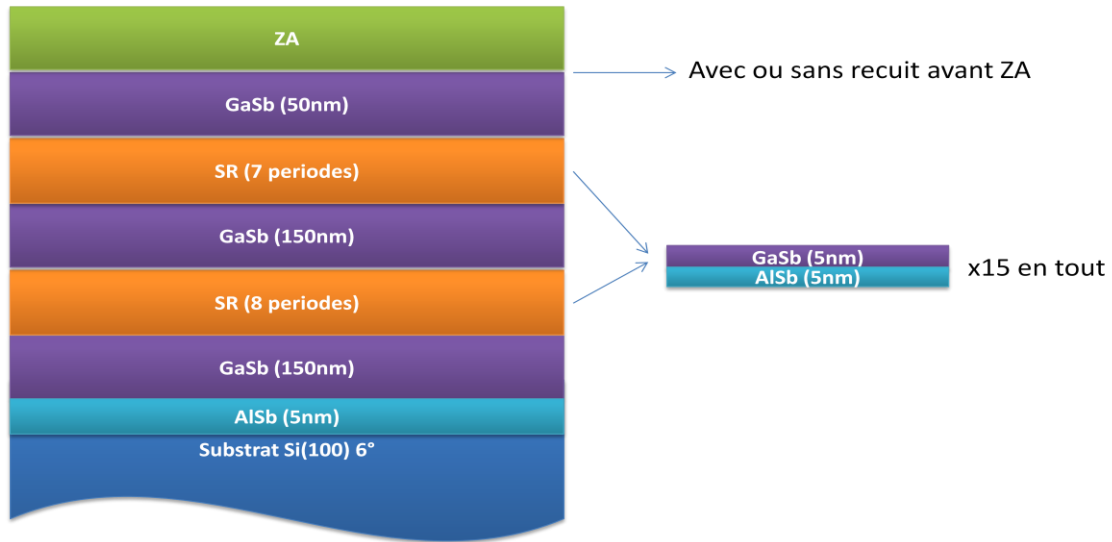


Figure 3.40 : nouvelle structure constituée d'un SR séparé en deux SR de même épaisseur autour de la 2^{ème} couche GaSb de 150 nm (échantillon D).

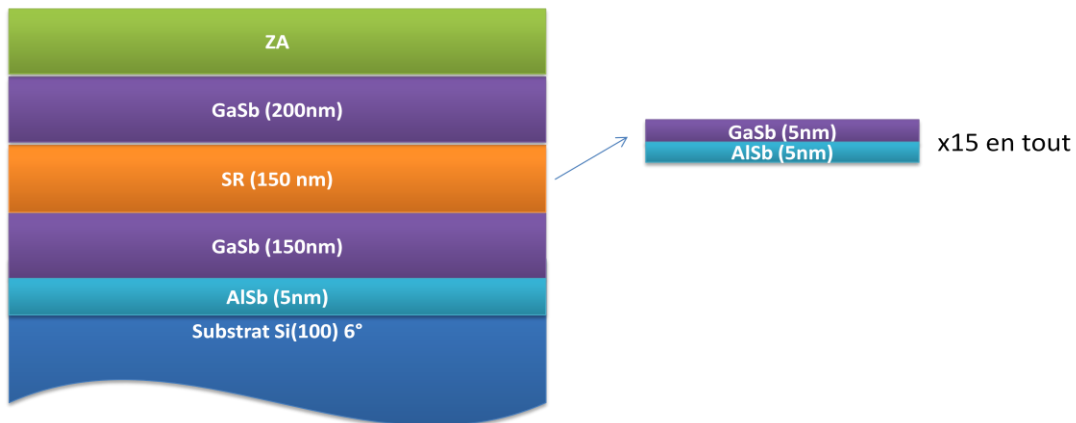


Figure 3.41 : structure de l'échantillon C sur substrat de silicium avec le SR constitué d'une couche AlSb de 5 nm et GaSb de 5 nm (SR de 15 périodes). L'épaisseur du buffer est de 500 nm au lieu de 1300 nm et une ZA a été rajoutée.

5.3 Evolution de la qualité de filtrage avec la nouvelle structure de SR

5.3.1 Nouvelle structure de SR observée au TEM

L'image STEM-Bright Field de la Figure 3.42 montre la nouvelle structure de SR sur le substrat de silicium. On voit bien le SR divisé en deux ainsi que les autres couches, dont celles formant les puits

quantiques (MQWs). On peut remarquer la présence de défauts traversant aussi. A l'interface, la densité de dislocations est d'environ $8.10^9/cm^2$ et diminue légèrement à $2.10^9/cm^2$ au bout de 1000 nm de l'interface. Ce qui reste très élevé. Il est difficile de mettre en évidence un mécanisme de filtrage d'après cette image.

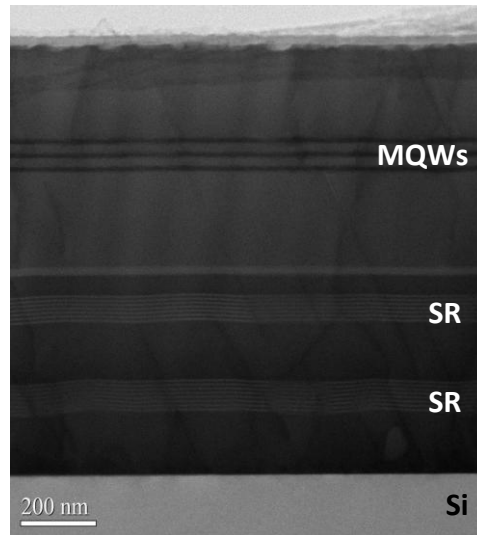


Figure 3.42 : image TEM de la nouvelle structure de SR

5.3.2 Evolution de la FWHM du pic de GaSb avec la nouvelle structure de SR (résultats XRD)

Les résultats de XRD selon la réflexion (-2-24) (Figure 3.43) montrent que la FWHM est plus faible pour l'échantillon D (SR divisé en 2) que pour les échantillons C (1 SR) et B (0 SR) pour référence (628 ± 20 arcsec pour l'échantillon D vs 670 ± 20 arcsec et 727 ± 20 arcsec pour les échantillons C et B respectivement). On observe également la même tendance selon la réflexion (004) entre les échantillons C et D. Entre les échantillons B et C, on ne note pas de variation de FWHM selon la réflexion (004) ; cela est dû à la présence de franges du SR qui élargissent le pic de GaSb et donc sa FWHM respective. Ainsi, il est préférable de comparer les FWHM selon la réflexion (-2-24). Néanmoins, les résultats indiquent une amélioration de la qualité cristalline lorsqu'on passe d'une structure sans SR, à 1 SR puis au SR divisé en 2.

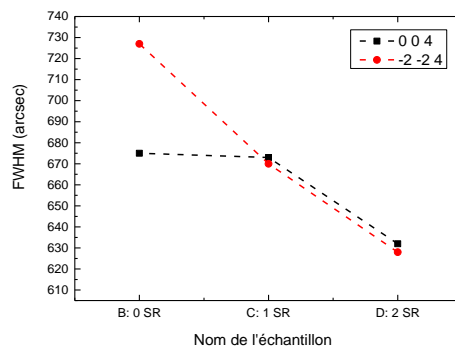


Figure 3.43 : évolution de la FWHM du pic de GaSb selon les réflexions (004) et (-2-24) en fonction de l'échantillon.

5.3.3 Evolution de la qualité optique des puits avec la nouvelle structure de SR (résultats de PL)

Par ailleurs, les résultats de PL (Figure 3.44) nous permettent de tirer des conclusions semblables à celles déterminées précédemment entre les échantillons C et D et, B et D. En effet, l'intensité du signal est environ 12 fois plus élevée pour l'échantillon D par rapport à l'échantillon C et environ 5 fois plus par rapport à l'échantillon B (0 SR). Ceci montre que la qualité des couches est meilleure avec la deuxième structure. Néanmoins, à la différence des résultats XRD, l'intensité du signal est plus élevée pour l'échantillon de référence B (0 SR) par rapport à l'échantillon C (1 SR). Cela peut être dû à la génération de nouvelles dislocations après le SR comme indiqué d'après l'image TEM (Figure 3.39).

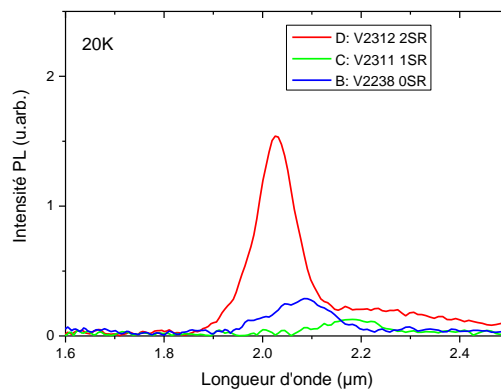


Figure 3.44 : spectres de photoluminescence à 20K des différents échantillons.

5.4 Apport du recuit après croissance du buffer incluant les 2 SR

5.4.1 Description de l'expérience

Comme expliqué dans la section 4, l'ajout d'un recuit après croissance permet d'améliorer la qualité des couches épitaxiées [Yamaguchi - 1988]. C'est pourquoi, nous avons décidé d'ajouter un recuit (à la nouvelle structure) juste avant la croissance de la ZA. Cet échantillon comprenant le recuit est appelé échantillon E. Afin de favoriser au maximum le mouvement des dislocations, nous avons réalisé plusieurs cycles de recuit. Le recuit consiste à monter à 550°C sous flux d'antimoine pendant 5 minutes après la croissance des 50 nm de GaSb à 500°C. Puis la température du substrat est descendue à 450°C. Ce cycle est répété 3 fois. Puis la ZA est effectuée comme pour l'échantillon D à une température de croissance de 450°C. Les conditions de croissance, excepté le cycle de recuits, sont les mêmes pour les échantillons D et E.

5.4.2 Caractérisations des échantillons pour déterminer l'effet du recuit sur la qualité des couches épitaxiées

5.4.2.1 Effet du recuit observé par la FWHM du pic de GaSb des mesures XRD

D'après la Figure 3.45, on voit que la FWHM selon la réflexion (004) reste inchangée lorsqu'un cycle de recuit est effectué. En effet, elle vaut 632 et 628 arc-secondes pour les échantillons D et E, respectivement. La variation est quasi-inexistante parce que les pics des satellites du SR élargissent le pic de GaSb donc la FWHM selon la réflexion (004) est plus large que celle qu'on devrait obtenir. Une différence un peu plus grande est observée selon la réflexion (-2-24), sans que cela soit vraiment significatif (628 vs 612 arcsec pour les échantillons D et E respectivement). Le recuit ne semble pas avoir modifié radicalement la qualité structurale du matériau.

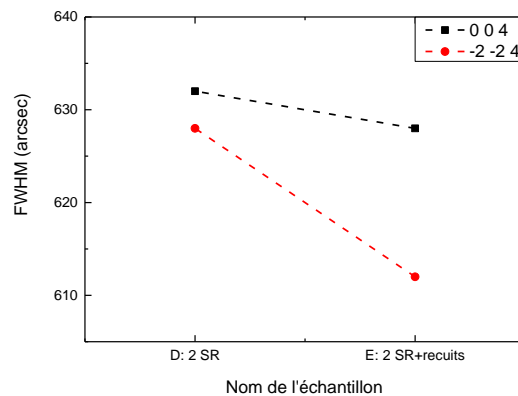


Figure 3.45 : effet du cycle du recuit sur la qualité du GaSb (FWHM du pic de GaSb selon les réflexions (004) et (-2-24)).

5.4.2.2 Effet du recuit sur la rugosité de surface

A l'aide des caractérisations AFM, nous avons tenté de voir si le recuit a un effet sur la rugosité de surface. Cela est décrit dans la Figure 3.46. Avec l'ajout du recuit, la rugosité est plus élevée. En effet, elle passe de 5.1 à 6.5 nm de l'échantillon D à E selon les images à $20 \times 20 \mu\text{m}^2$. Cette rugosité varie de la même manière pour les images à $2 \times 2 \mu\text{m}^2$: elle passe de 3.91 à 5.37 nm pour les échantillons D et E respectivement.

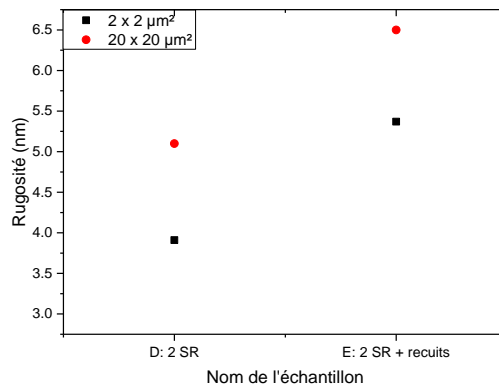


Figure 3.46 : effet du cycle de recuits sur la rugosité de surface.

5.4.2.3 Effet du recuit sur la qualité des puits (caractérisations par PL)

En comparant les spectres de PL à 20K, l'effet du recuit est clairement visible (voir Figure 3.47). En effet, le signal est 3 fois plus intense pour l'échantillon E par rapport à l'échantillon D n'ayant pas subi de recuit avant la ZA. Une explication possible est que le recuit a été efficace pour favoriser la rencontre des dislocations et leur annihilation. Il serait intéressant d'augmenter le nombre de cycles de recuit pour déterminer un optimum.

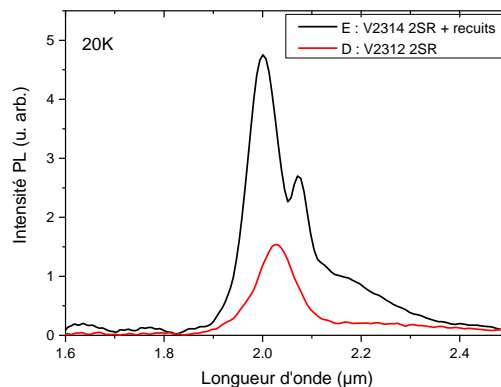


Figure 3.47 : spectres de photoluminescence à 20K des échantillons avec et sans recuit du SR.

5.5 Conclusion sur l'apport d'un SR

Au vu des résultats, il semble que la qualité de la couche GaSb a été améliorée par la deuxième structure du SR (épaisseur plus faible, SR initial séparé en deux). Ainsi, il est possible d'optimiser la nouvelle structure en jouant sur le nombre de SR, de périodes du SR, son épaisseur et sa position par rapport à l'interface pour réduire la densité de dislocations. De même, les résultats XRD et de PL montrent l'efficacité du recuit à permettre la rencontre des dislocations et leur annihilation entre elles, permettant ainsi d'améliorer la qualité des couches épitaxiées. C'est pourquoi, il serait intéressant d'optimiser les conditions du recuit (nombre de cycles, durée et température du recuit) pour améliorer davantage la qualité du matériau épitaxié. Enfin, le recours à des SR à contraintes

compensées peut être envisagé. Dans ce cas les couches alternées ont chacune une contrainte égale mais opposée afin que la contrainte moyenne soit nulle. De ce fait, il n'y a pas de relaxation des contraintes par formation de dislocations si l'épaisseur critique n'est pas dépassée. De plus, la contrainte de chacune des couches favorise la courbure des dislocations.

6 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons effectué différentes études en vue d'améliorer la qualité des couches III-Sb sur substrat de silicium. Une première étude concernant l'effet de la désorientation laisse suggérer qu'il peut être réduit car on note la présence d'un signal de PL même pour un substrat parfaitement orienté. Dans la deuxième étude sur l'effet de l'épaisseur de la couche tampon GaSb, les résultats de PL indiquent qu'il est possible de réduire cette épaisseur de 1000 nm à 500 nm même si l'intensité du signal est ~ 2 fois plus faible pour les spectres de PL à 20K. Dans ces deux premières analyses, il serait intéressant de réaliser des composants laser III-V afin de comparer leur performance pour voir l'impact de ces deux paramètres (épaisseur et désorientation) sur les composants finaux.

Par ailleurs, un autre objectif a été d'optimiser la couche de nucléation pour améliorer la qualité du GaSb. Les analyses XRD indiquent que la réalisation d'une couche de nucléation AISb de 4 ML à 450°C est la meilleure option. Les résultats de PL confirment que pour la série à 450°C, la meilleure épaisseur d'AISb est 4 ML. Dans ces conditions de croissance (AISb 4ML 450°C), on observe des îlots très proches les uns des autres. Les résultats laissent suggérer que cette configuration est préférable à la formation d'une couche 2D ou 3D avec des îlots espacés. Il serait intéressant d'effectuer des analyses TEM ou AFM plus poussées pour confirmer cela.

Nous avons également pu observer l'efficacité d'ajouter un recuit après croissance des couches III-Sb sur Si. Son efficacité est plus significative lorsque l'épaisseur initiale de la couche tampon GaSb est plus élevée (1 contre 0.1 μm). De même, pour une épaisseur de GaSb d'1 μm , nous obtenons une FWHM du pic de GaSb mesuré par XRD de 235 arcsec après recuit. Cette valeur est proche des meilleures FWHM issues de la littérature dans le cas de la croissance de Ge, GaAs et GaSb sur substrat de silicium. Afin d'améliorer ce résultat, il serait intéressant de réaliser un échantillon dans les mêmes conditions de croissance que celles où on obtient cette FWHM de 235 arcsec mais avec les conditions de croissance optimisées de la couche de nucléation AISb (soit 4 ML d'AISb à 450°C au lieu des 5 nm d'AISb à 500°C de cette étude).

De plus, nous avons mis au point une nouvelle structure SR permettant d'améliorer l'intensité du signal de PL d'un facteur 12 par rapport à la structure initiale et d'un facteur 5 par rapport à une structure sans SR. De même, cette intensité a été multipliée par 3 environs par l'ajout de trois cycles de recuit à la nouvelle structure, ce qui nous a permis d'obtenir un signal dont l'intensité totale est multipliée par ~ 37 entre la nouvelle structure incluant le recuit et la structure initiale ou par ~ 16 par rapport à une structure sans SR. Des optimisations, décrites précédemment, peuvent être effectuées pour améliorer davantage la qualité des couches et donc augmenter l'intensité du signal émis par les puits. Pour aller plus loin, un autre moyen possible pour réduire la densité de dislocations est d'utiliser un SR à contrainte compensée. Cela consiste à alterner des couches ayant des contraintes opposées (tension/compression) mais égales afin d'éviter la formation de dislocations. Les SR GaAsSb/InGaSb, InAs/InAsSb ou AISb/InAs contraint sur GaSb peuvent être une solution.

Dans la Figure 3.48, je montre un bilan des FWHM des pics de GaSb selon la réflexion (-2-24) et des PL intégrées obtenues à partir des spectres de PL à 20K pour les meilleurs échantillons de chaque étude, les structures 2 SR, 1 SR et 0 SR sont rajoutées pour comparaison. Les conditions de croissance de la structure 0 SR sont celles se rapprochant le plus de celles utilisées avant l'étude d'optimisation des conditions de croissance de la couche de nucléation. Les FWHM selon la réflexion (004) ne sont pas indiquées à cause des franges du SR qui élargissent le pic de GaSb et donc la FWHM respective, ce qui fausse les résultats. D'après les données de FWHM selon la réflexion (-2-24), le meilleur résultat est obtenu par la structure « 2 SR + recuits ». La FWHM passe effectivement de 727 à 612 arcsec entre les structures 0 SR ayant la plus large FWHM et « 2 SR + recuits ». Cela est confirmé par les données de PL intégrées. Les résultats FWHM indiquent que la réalisation d'un SR est plus favorable pour l'amélioration de la qualité du matériau que celle d'une couche de nucléation optimisée. Enfin, on peut constater que la PL intégrée est plus élevée pour 1 ML Al à 500°C que pour 4 ML AISb 450°C (0.10 vs 0.06). Cette observation, contraire à ce qui est observé par les FWHM correspondantes (693 arcsec vs 671 arcsec pour 1 ML Al à 500°C et 4 ML AISb 450°C respectivement selon la réflexion (-2-24)), demande des éclaircissements mais semble certifier la nécessité de démarrer la croissance par de l'Al afin de favoriser les liaisons Si-Al. Ainsi, il serait intéressant de comparer deux échantillons comprenant chacun le SR divisé en deux et recuit mais dont les conditions de croissance de la couche de nucléation sont différentes : 1 ML Al à 500°C et 4 ML AISb à 450°C.

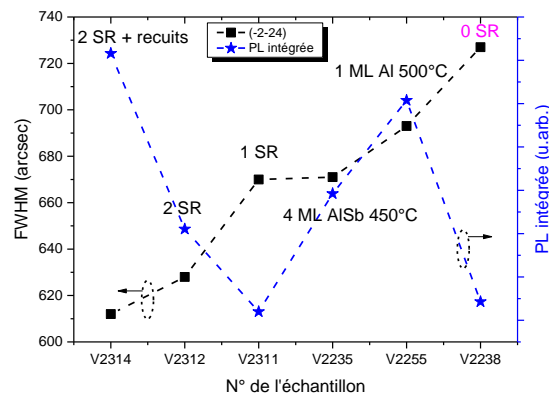


Figure 3.48 : récapitulatif des PL intégrées à partir des spectres à 20K et des FWHM du pic de GaSb selon la réflexion (004) pour les différents procédés de croissance

7 Références

[Adomi - 1991] : K. Adomi, S. Strite, H. Morkoc, Y. Nakamura, and N. Otsuka - *Characterization of GaAs grown on Si epitaxial layers on GaAs substrates* - J. Appl. Phys., 69, 1, 220 (1991)

[Akahane - 2004] : K. Akahane, N. Yamamoto, S. Gozu, and N. Ohtani - *Heteroepitaxial growth of GaSb on Si (001) substrates* – J. Cryst. Growth 264, 21–25 (2004)

[Akahane - 2005] : K. Akahane, N. Yamamoto, S. Gozu, A. Ueta, N. Ohtani - *Initial growth stage of GaSb on Si(001) substrates with AISb initiation layers* – J. Cryst. Growth 283, 297-302 (2005)

[Akahane - 2006] : K. Akahane, N. Yamamoto, S. Gozu, A. Ueta, and N. Ohtani - *(In)GaSb/AlGaSb quantum wells grown on Si substrates* - Thin Solid Films, 515, 10, 4467–4470

[Barbier - 1991] : Barbier, L., Khater, A., Salanon, B., and Lapujoulade, J. - *Observation of the double-step–single-step transition on a vicinal surface of Si(100)* - Phys. Rev. B, 43, 18 14730 (1991)

[Bolkhovityanov - 2008] : Y. B. Bolkhovityanov, O. P. Pchelyakov - *GaAs epitaxy on Si substrates: modern status of research and engineering* - Physics - Uspekhi 51 (5) 437 - 456 (2008)

[Bolkhovityanov - 2012] : Y. B. Bolkhovityanov, and L. V. Sokolov - *Ge-on-Si films obtained by epitaxial growing: edge dislocations and their participation in plastic relaxation* - Semicond. Sci. Technol. 27, 043001 (2012)

[El-Masry - 1988] : N.A. El-Masry, J.C Tarn, and N.H. Karam – *Interactions of dislocations in GaAs grown on Si substrates with InGaAs-GaAsP strained layer superlattices* – J. Appl. Phys., 64, 3672 (1988)

[Jallipalli - 2007] : A. Jallipalli, M.N. Kutty, G. Balakrishnan, J. Tatebayashi, N. Nuntawong, S.H. Huang, L.R. Dawson, D.L. Huffaker, Z. Mi, and P. Bhattacharya - *1.54 μm GaSb=AlGaSb multi-quantum-well monolithic laser at 77 K grown on miscut Si substrate using interfacial misfit arrays* – Electronics letters, 43, 22 (2007)

[Huang - 2008] : S.H. Huang, G. Balakrishnan, A. Khoshakhlagh, L.R. Dawson, and D.L. Huffaker - *Simultaneous interfacial misfit array formation and antiphase domain suppression on miscut silicon substrate* - Appl. Phys. Lett., 93, 071102 (2008)

[Huang - 2014] : X. Huang, Y. Song, T. Masuda, D. Jung and M. Lee - *InGaAs/GaAs quantum well lasers grown on exact GaP/Si (001)* – Electronics letters, 50, 17, 1226 (2014)

[Kim - 2006] : Y. H. Kim, J. Y. Lee, Y. G. Noh and M. D. Kim, S. M. Cho, Y. J. Kwon, and J. E. Oh - *Growth mode and structural characterization of GaSb on Si (001) substrate: A transmission electron microscopy study* - Appl. Phys. Lett. 88, 241907 (2006)

[Liu - 2014] : A.Y. Liu, C. Zhang, J. Norman, A. Snyder, D. Lubyshev, J. M. Fastenau, A.W.K. Liu, A.C. Gossard, and J.E. Bowers – *High performance continuous wave 1.3 μm quantum dot lasers on silicon* – App. Phys. Lett., 104, 041104 (2014)

[Matthews - 1974] : J.W. Matthews, and A.E. Blakeslee – *Defects in epitaxial multilayers* – J. Cryst. Growth, 27, 118–125 (1974)

[Quinci - 2013] : T. Quinci, J. Kuyyalil, T. N. Thanh, Y. P. Wang, S. Almosni, A. Létoublon, T. Rohel, et al. - *Defects limitation in epitaxial GaP on bisteped Si surface using UHVCVD–MBE growth cluster* - Journal of Crystal Growth, 380, 157–162 (2013)

[Reboul - 2011] : J. R. Reboul, L. Cerutti, J. B. Rodriguez, P. Grech, and E. Tournié - *Continuous-wave operation above room temperature of GaSb-based laser diodes grown on Si* - Applied Physics Letters, 99, 12 (2011)

[Samavedam - 1998] : S. B. Samavedam et al. - Appl. Phys. Lett. 73 2125 (1998)

[Sharan - 1991] : S. Sharan, J. Narayan, and J. C. C. Fan - *Dislocation Density Reduction in GaAs Epilayers on Si Using Strained Layer Superlattices* – Journal of Electronic Materials. 20, 10 (1991)

[Sheldon - 1988] : P. Sheldon, K. M. Jones, M. M. Al-Jassim, and B. G. Yacobi - *Dislocation density reduction through annihilation in lattice-mismatched semiconductors grown by molecular-beam epitaxy* - J. Appl. Phys. 63, 5609 (1988)

[Shin - 2010] : K. W. Shin, H-W. Kim, J. Kim, C. Yang, S. Lee and, E. Yoon - *The effects of low temperature buffer layer on the growth of pure Ge on Si(001)* - Thin Solid Films 518, 6496 – 6499 (2010)

[Tachikawa - 1990] : M. Tachikawa and M. Yamaguchi - *Film thickness dependence of dislocation density reduction in GaAs-on-Si substrates* - Appl. Phys. Lett. 56, 484 (1990)

[Tang - 2014]: M. Tang, S. Chen, J. Wu, Q. Jiang, V. G. Dorogan, M. Benamara, Y; I. Mazur, G. J. Salamo, A. Seeds, and H. Liu - *1.3- μ m InAs/GaAs quantum-dot lasers monolithically grown on Si substrates using InAlAs/GaAs dislocation filter layers* – Optics express 11528, vol. 22, No. 10 (2014)

[Tatebayashi - 2009]: J. Tatebayashi, A. Jallipalli, M. N. Kutty, S. Huang, K. Nunna, G. Balakrishnan, L. R. Dawson, and D.L. Huffaker - *Monolithically Integrated III-Sb-Based Laser Diodes Grown on Miscut Si Substrates* – IEEE of journal of selected topics in quantum electronics, 15, 3 (2009)

[Vajargah - 2013] : S. Hosseini Vajargah, S. Ghanad-Tavakoli, J. S. Preston, R. N. Kleiman, and G. A. Botton - *Growth mechanisms of GaSb heteroepitaxial films on Si with an AlSb buffer layer* – J. Applied Physics 114, 113101 (2013)

[Wang - 2011] : T. Wang, H. Liu, A. Lee, F. Pozzi, and A. Seeds - *1.3- μ m InAs/GaAs quantum-dot lasers monolithically grown on Si substrates* – optics express 11382, 19, 12 (2011)

[Wu – 2013] : http://photonicsociety.org/newsletters/aug13/RH_Monolithic.html

[Yamaguchi - 1988] : M. Yamaguchi, A. Yamamoto, M. Tachikawa, Y. Itoh, and M. Sugo – *Defect reduction effects in GaAs on Si substrates by thermal annealing* – App. Phys. Lett. 53, 2293 (1988)

[Yamaguchi - 1991] : M. Yamaguchi – *Dislocation density reduction in heteroepitaxial III-V compound films on Si substrates for optical devices* - J. Mater. Res. 6, 376 (1991)

[Yoen - 2014] : K. Yoen, J. Song, E. Lee, H. Jang, M. Bae, J. Kim, I. Han, and W. Choi - *The Growth of GaSb/Al_{0.33}Ga_{0.67}Sb MQW on n-Silicon (100) with Al_{0.66}Ga_{0.34}Sb/AlSb SPS layers* – Materials Research Bulletin 57, 152-155 (2014)

[Zu - 1999] : Jian-hong Zhu, K. Brunner, and G. Abstreiter - *Step characterization on vicinal Si surfaces by reflection high-energy electron diffraction at arbitrary azimuths* - Applied Surface Science 137 _1999. 191–196

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse a été d'évaluer la qualité des couches III-Sb épitaxiées sur substrat de silicium dans une perspective d'intégration photonique/microélectronique et d'en améliorer la qualité par différents moyens/stratégies.

Le premier chapitre a permis d'amener les différents objectifs qui ont orienté la thèse. Ainsi, nous avons expliqué l'intérêt de l'intégration de matériaux III-Sb sur substrat de silicium. Nous avons en particulier souligné que l'intégration de ces matériaux III-V permet de réaliser des composants avec de nouvelles fonctionnalités pouvant répondre aux besoins actuels de la photonique (laser, détecteur à bas coût) et de la microélectronique (remplacement des interconnexions électriques par interconnexions optiques). Nous avons ensuite décrit les différentes techniques d'intégration, notamment l'intégration monolithique. C'est celle-ci qui semble la plus avantageuse à long terme. Cependant, elle comprend plusieurs défis à relever. Nous avons donc présenté les divers obstacles à l'obtention de couches épitaxiées de bonne qualité et détaillé différents moyens pour les améliorer. Nous avons décrit les antimoniures qui ont plusieurs propriétés intéressantes et l'avantage d'avoir une relaxation particulière des contraintes sous de bonnes conditions de croissance, ce qui permet de diminuer la densité de dislocations traversant. Ces raisons nous ont amenés à étudier la croissance des antimoniures sur Si par épitaxie par jets moléculaires. Nous en avons déduit les objectifs de la thèse qui ont été d'abord d'obtenir une préparation de surface du substrat Si efficace, reproductible et robuste (chapitre deux), et ensuite, d'évaluer et d'améliorer la qualité des couches III-Sb épitaxiées sur Si par différentes méthodes (chapitre trois).

Dans le chapitre deux, nous avons mis en place un traitement de surface *ex situ* efficace et reproductible, comprenant un minimum d'étapes et de solutions chimiques. Ainsi, le protocole optimisé est constitué de deux cycles d'une première attaque dans un bain HF 1 % pendant 90 s suivie d'une oxydation sous plasma O₂ pendant 10 minutes et terminée par une deuxième attaque dans un bain HF 1 % pendant 90 s. Le protocole a été validé grâce à l'étude en spectroscopie de photoluminescence de structures à multi-puits quantiques GaInAsSb/AlGaAsSb. Cette étude a montré également qu'un recuit rapide dans la chambre d'épitaxie permet d'améliorer encore la qualité du matériau obtenu.

Dans le dernier chapitre, nous avons effectué différentes études. La première visait à évaluer la qualité des couches III-Sb en fonction de la désorientation et de l'épaisseur de la couche tampon GaSb. Les résultats dans les deux cas laissent suggérer la possibilité de réduire la désorientation à 0° et l'épaisseur de la couche tampon GaSb à 500 nm au lieu de 1000 nm. Il sera intéressant de réaliser des composants avec ces nouvelles données afin de comparer leurs performances avec celles qu'on obtient en présence de désorientation et de couche tampon d'épaisseur 1000 nm. Dans une deuxième étude, nous avons cherché à optimiser les conditions de croissance de la couche de nucléation AlSb et nous avons comparé les résultats à ceux pour lesquels la couche de nucléation est de l'Al pur. Les meilleurs résultats sont obtenus pour 4 ML AlSb à 450°C ou pour 1 ML Al réalisée entre 450 et 500°C. Ceci nous amène à conclure que l'Al joue un rôle majeur dans l'amélioration de la qualité des couches épitaxiées. Dans la section suivante, nous avons étudié l'efficacité d'un recuit effectué après croissance des couches III-Sb pour en améliorer la qualité. Nous avons observé une amélioration du matériau après recuit quelle que soit l'épaisseur initiale de la couche tampon GaSb. Néanmoins, cette amélioration est plus forte lorsque son épaisseur est la plus élevée. La largeur à mi-hauteur des pics de diffraction de rayons X est comparable aux meilleurs résultats publiés dans la littérature pour des III-V ou du Ge épitaxiés sur Si. Des optimisations devraient permettre d'améliorer

encore la qualité cristalline. Enfin, dans une dernière partie, nous avons évalué l'intérêt d'insérer un super-réseau AlSb/GaSb dans la couche tampon pour filtrer les dislocations traversant. Si l'efficacité de photoluminescence est nettement améliorée, la densité de dislocation par contre ne varie que faiblement. Ainsi, d'autres types super-réseaux devraient être étudiés : épaisseur différente du SR, nombre de périodes et proximité par rapport à l'interface couche/substrat, SR à contrainte compensée en GaAsSb/InGaSb (avec les bonnes compositions) ou InAs/InAsSb ou AlSb/InAs contraint sur GaSb. Le recours à un recuit peut aussi amener des améliorations.

Au final, ce travail aura permis de défricher le domaine complexe de l'épitaxie des III-Sb sur Si. Des progrès importants ont été faits en termes de compréhension des phénomènes mis en jeu. Des études futures restent nécessaires pour améliorer encore la qualité des matériaux épitaxiés.

Publications

Publications :

“Silicon surface preparation for III-V Molecul Beam Epitaxy” - Journal of Crystal Growth 413 (2015) 17–24

K. Madiomanana, M. Bahri, J.B. Rodriguez, L. Largeau, L. Cerutti, O. Mauguin, A. Castellano, G. Patriarche, and E. Tournié

“X-ray diffraction study of GaSb grown by molecular beam epitaxy on silicon substrates” – Journal of Crystal Growth 439 (2016) 33-39, [doi:10.1016/j.jcrysgro.2016.01.005](https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.01.005)

J.B. Rodriguez, **K. Madiomanana**, L. Cerutti, A. Castellano, E. Tournié

“GaSb-based composite quantum wells for laser diodes operating in the telecom wavelength range near 1.55 μm ”- Applied Physics Letters, 106, 10 (2015)

L. Cerutti, A. Castellano, J.-B. Rodriguez, M. Bahri, L. Largeau, A. Balocchi, **K. Madiomanana**, F. Lelarge, G. Patriarche, X. Marie, and E. Tournié

Communications :

MBE international, Japon, 2012 – *“Impact of nucleation conditions on the properties of GaSb-based heterostructures grown by MBE on GaAs substrates”*

K. Madiomanana, J.B. Rodriguez, L. Cerutti, and E. Tournié

MBE international 2014, Flagstaff, Arizona, USA

GDR pulse 2014, Toulouse, France

EuroMBE 2015, Canazei, Italie

“Substrate cleaning process for the MBE growth of Sb-based 1.55 μm lasers on Si”

K. Madiomanana, J.-B. Rodriguez, L. Cerutti, A. Castellano, M. Bahri, L. Largeau, O. Mauguin, G. Patriarche, and E. Tournié

