



HAL
open science

Étude physique des défauts induits par les procédés de fabrication de lasers à émission par la surface (VCSEL) à confinement par diaphragme d'oxyde

Merwan Mokhtari

► **To cite this version:**

Merwan Mokhtari. Étude physique des défauts induits par les procédés de fabrication de lasers à émission par la surface (VCSEL) à confinement par diaphragme d'oxyde. Matériaux et structures en mécanique [physics.class-ph]. Université de Rennes, 2019. Français. NNT : 2019REN1S073 . tel-02527380

HAL Id: tel-02527380

<https://theses.hal.science/tel-02527380>

Submitted on 1 Apr 2020

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.

THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE RENNES 1
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 596
Matière Molécules et Matériaux
Spécialité : Sciences des Matériaux

Par

Merwan MOKHTARI

Étude physique des défauts induits par les procédés de fabrication de lasers à émission par la surface (VCSEL) à confinement par diaphragme d'oxyde

Soutenance prévue à Rennes, le 16 décembre 2019

Unité de recherche : UMR 6251, Institut de Physique de Rennes, Département Matériaux Nanosciences

Rapporteurs avant soutenance :

Isabelle SAGNES
Directrice de Recherche CNRS, C2N, Marcoussis

Guilhem ALMUNEAU
Directeur de Recherche CNRS, LAAS, Toulouse

Composition du Jury :

Martina BAEUMLER
Dr. rer. nat., Ingénieure de Recherche, IAF, Freiburg, Allemagne
Juan JIMENEZ
Professeur, GdS Optronlab, Université de Valladolid, Espagne
Charles CORNET
Maître de Conférences HDR, Institut FOTON, INSA de Rennes

Co-encadrants de thèse :

Christophe LEVALLOIS
Maître de Conférences, Institut FOTON, INSA de Rennes
Philippe PAGNOD-ROSSIAUX
Responsable Développement *Wafer Process*, 3SP Technologies SAS, Nozay

Directeur de thèse :

Jean-Pierre LANDESMAN
Professeur, IPR, Université de Rennes 1

Invités :

François LARUELLE (**co-directeur de thèse**)
Chief Technology Officer (CTO), 3SP Technologies SAS, Nozay
Daniel T. CASSIDY
Professeur émérite, Université de McMaster, Canada

***A tous ceux qui luttent à travers le Monde
pour que règnent Amour, Liberté et
Tolérance.***

Remerciements

Qu'il me soit permis de remercier ici toutes les personnes qui, à divers titres, m'ont apporté aide scientifique, morale et matérielle.

Je souhaite tout d'abord remercier Isabelle Sagnes et Guilhem Almuneau d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail de thèse. Je remercie également Martina Baeumler, Juan Jiménez et Charles Cornet d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je remercie également les deux personnes ayant été au poste de directeur de l'Institut de Physique de Rennes au cours de ma thèse, Jean-Pierre Landesman et Jean-Christophe Sangleboeuf, de m'avoir accueilli au sein de leur structure, ainsi que Denis Morineau et Pascal Turban pour m'avoir accueilli au sein du département Matériaux-Nanosciences.

Je souhaite particulièrement remercier Jean-Pierre Landesman, mon directeur de thèse, qui m'a fait bénéficier d'un excellent encadrement, et dont la bienveillance m'a permis de passer trois belles années de thèse avec notamment ce séjour au Canada. Je le remercie pour sa disponibilité, pour la confiance dont il a fait preuve à mon égard et pour les encouragements et les conseils qu'il m'a prodigués au cours de mon travail et lors de la rédaction de cette thèse.

Je remercie aussi François Laruelle, mon co-directeur de thèse à 3SP Technologies, pour m'avoir accueilli au sein de l'entreprise et m'avoir permis de réaliser ces travaux de thèse dans d'excellentes conditions.

Je remercie également Christophe Levallois et Philippe Pagnod-Rossiaux, qui ont grandement participé à mon encadrement en me transmettant leur expertise. Ils furent d'une disponibilité et d'un soutien d'une rare qualité tout au long de ces trois années.

Je remercie chaudement Alain Moréac pour m'avoir formé sur les techniques de caractérisation optique. Avec sa bonne humeur quotidienne, il s'est toujours rendu disponible pour moi et je lui suis reconnaissant de l'amitié qu'il a bien voulu me manifester.

Je remercie le professeur Daniel T. Cassidy de m'avoir accueilli dans son laboratoire à l'Université de McMaster durant mon séjour au Canada. Il m'a formé sur l'utilisation du banc de mesure de DOP et a continué de me transmettre son savoir et ses compétences quand nous avons installé ce même banc à Rennes.

Je remercie également le professeur Juan Jiménez de m'avoir accueilli dans son laboratoire à l'Université de Valladolid en m'apportant son expertise à de nombreuses reprises.

Je remercie Isabelle Sagnes pour avoir réalisé les structures de tests. Je remercie également les membres du *Canadian Center of Electron Microscopy* à l'Université de McMaster pour les analyses STEM-EELS et plus particulièrement Alexandre Pofelski pour sa disponibilité et son expertise sur la microscopie électronique. Je remercie Philip Wolf, Ingénieur conception VCSEL à 3SP Technologies, qui a contribué à la réalisation du design des structures VCSELS. Je remercie aussi Hondi Tsakala, Technicien Développement *Wafer Process* qui a grandement contribué à la réalisation

des étapes du procédé de fabrication des VCSELS et a passé du temps avec moi pour me former aux étapes du procédé de fabrication en salle blanche.

Je remercie également Solène Gérard et Jana Strizak qui, dans le cadre de leur stage respectif, m'ont apporté une aide précieuse pour le travail de modélisation.

Je tiens à remercier tous les membres de 3SP Technologies pour leur accueil chaleureux à chacune de mes venues en ayant une pensée particulière pour Chrystelle Guillemain responsable RH et pour les personnes du service achat, Sylviane et Muriel mais aussi du service informatique Denis et Julien qui ont toujours fait preuve de disponibilité à mon égard bien qu'étant loin.

Je remercie aussi tous les membres du département Matériaux Nanosciences du laboratoire, Francine, Sophie, Jean-Christophe, Gabriel, Sylvain, Bruno, Pascal, Denis, Christian, Arnaud, Guy, ainsi que les théoriciens, Didier, Sergio, Aziz et Alain G. pour les cafés et les discussions. J'ai d'abord une pensée particulière pour Soraya qui a toujours été bienveillante à mon égard. Ensuite je voudrai remercier Elfrich, électronicien arrivé durant ma thèse, avec qui je me suis lié d'amitié. Enfin, j'ai une pensée pour Philippe Schieffer avec qui j'ai partagé mon bureau pendant ces trois ans. Il a toujours été de bon conseil et nos discussions et débats interminables vont me manquer.

Je souhaite également remercier toutes les personnes qui m'ont apporté leur aide pour les enseignements, en particulier Jean-René Thébaud pour les TP à l'Université de Rennes 1 et Stéphane Rochard pour les TP à l'INSA de Rennes.

Je remercie également toutes les personnes du couloir du bâtiment 11E, Bruno B., Valérie, Véronique, Sylvie, Gilles pour toutes les discussions intéressantes lors des pauses.

Je ne peux omettre de remercier mes camarades de laboratoire pour tous les moments passés ensemble durant ces trois années. Grâce à eux l'atmosphère a été amicale et détendue. Je pense particulièrement à Pierre, Simon, Ilham, David, Nadia, Charlène, Enora, pour ne citer qu'eux. Je souhaite aussi une bonne continuation aux quatre thésards de l'équipe Aïcha et Jules, Brahim et Solène.

Je tiens à remercier tous mes amis, notamment ceux de Rennes et ceux sur Paris qui m'ont toujours encouragé durant ces trois années. J'ai une pensée toute particulière pour Marie Sandri qui m'a soutenu à travers ses encouragements au quotidien.

Je me dois d'avoir une pensée pour ma famille en Algérie, mes grands-parents, mes oncles, tantes, cousins et cousines qui, malgré l'éloignement, n'ont pas cessé de me témoigner leur soutien et leur affection.

Enfin, je tiens à remercier mes parents et mon petit frère Adlan (fraichement diplômé Ingénieur) pour leur soutien indéfectible, leur patience et leur amour. Ils ont toujours cru en moi faisant en sorte que je sois, chaque jour, dans les meilleures conditions pour avancer et réussir dans mes études. Ce travail n'aurait jamais vu le jour sans eux et c'est en cela que cette thèse leur est entièrement dédiée.

Table des matières

REMERCIEMENTS.....	i
TABLE DES MATIERES.....	iii
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : ETAT DE L'ART DES VCSELS	5
I.1. Introduction.....	5
I.2. Historique, évolution des performances et applications des VCSELS	5
I.2.1. Origine.....	5
I.2.2. Marché des VCSELS et applications.....	9
I.3. VCSELS : briques technologiques.....	12
I.3.1. Les miroirs de Bragg.....	12
I.3.2. La zone active.....	15
I.3.3. Méthodes de confinement.....	17
I.4. Fiabilité et modes de dégradation	20
I.4.1. Tests de déverminage et tri avant montage (<i>screening</i>).....	20
I.1.1. Tests de fiabilité	22
I.4.2. Modes de dégradation	23
I.5. Conclusion	26
CHAPITRE II : ETAT DE L'ART SUR LE MECANISME D'OXYDATION DANS LES STRUCTURES GAAS/AL_xGA_{1-x}AS	32
II.1. Introduction.....	32
II.2. Origine et principe.....	32
II.2.1. Origine du procédé	32
II.2.2. Principe de l'oxydation thermique humide	33
II.3. Stabilité thermodynamique et microstructure de l'oxyde.....	34
II.3.1. Réactions chimiques mises en jeu	34
II.3.2. Microstructure de l'oxyde.....	35
II.3.3. Phénomène de réduction du volume de la couche oxydée.....	37
II.4. Cinétique d'oxydation	38
II.4.1. Paramètres intrinsèques à la structure à oxyder	38
II.4.2. Paramètres extrinsèques à la structure à oxyder	43
II.4.3. Limites du modèle de Deal et Grove et extensions	45
II.5. Conclusion	47

CHAPITRE III : ETUDE PAR CARACTERISATIONS OPTIQUES DES CONTRAINTES MECANIQUES ENGENDREES PAR LES PROCEDES DE FABRICATION	52
III.1. Introduction.....	52
III.2. Procédure expérimentale et outils expérimentaux pour la cartographie des contraintes locales dans les semi-conducteurs	52
III.2.1. Principe de la mesure de degré de polarisation de la photoluminescence	53
III.2.2. Analyse spectrale par micro-photoluminescence.....	57
III.2.3. Echantillons et étapes du procédé étudiés.....	58
III.3. Cartographie des contraintes induites par un motif de diélectrique.....	61
III.3.1. Mesure de référence après épitaxie	61
III.3.2. Etude DOP de l'effet d'un motif de diélectrique sur substrat GaAs (100)	64
III.3.3. Etude DOP de l'effet d'un motif de diélectrique sur une structure VCSEL	65
III.4. Cartographie des contraintes induites par la gravure plasma	68
III.4.1. Etude DOP de l'effet de la gravure ICP sur substrat GaAs (100)	68
III.4.2. Etude DOP de l'effet de la gravure ICP sur une structure VCSEL	69
III.5. Etude des contraintes induites par le procédé d'oxydation thermique par voie humide	74
III.5.1. Etude DOP de structures VCSELs oxydées	74
III.5.2. Etude par micro-photoluminescence	83
III.6. Conclusion et perspectives.....	88
CHAPITRE IV : ETUDE DE LA COMPOSITION ATOMIQUE DES OXYDES PAR ANALYSES STEM- EELS.....	91
IV.1. Introduction.....	91
IV.2. Etude de la morphologie des oxydes par STEM	91
IV.2.1. Echantillons étudiés et préparation.....	91
IV.2.2. Observations STEM	93
IV.3. Etude de la composition atomique locale des oxydes par EELS	99
IV.3.1. Spectroscopie de perte d'énergie électronique (EELS).....	99
IV.3.2. Quantification et images chimiques par EELS.....	101
IV.3.3. Etude des compositions atomiques au niveau des couches oxydées.....	104
IV.4. Conclusion et perspectives.....	112
CHAPITRE V : MODELISATION DES DEFORMATIONS MECANIQUES	114
V.1. Introduction.....	114
V.2. Effet du masque diélectrique	114
V.2.1. Présentation du modèle et hypothèses.....	114
V.2.2. Résultats et discussion	118
V.3. Effet de la gravure plasma.....	119
V.3.1. Présentation du modèle et hypothèses.....	119
V.3.2. Résultats et discussion	121
V.4. Effet de l'oxydation thermique par voie humide	124
V.4.1. Présentation du modèle et hypothèses.....	124

V.4.2.	Résultats et discussions	126
V.5.	Conclusion et perspectives.....	130
CHAPITRE VI : CARACTERISATION ELECTRIQUE ET OPTIQUE DES VCSELS		132
VI.1.	Introduction.....	132
VI.2.	Caractérisations électriques et optiques sur composants	132
VI.2.1.	Composants étudiés	132
VI.2.2.	Résultats pour la structure VCSEL 4 (cavité en $3\lambda/2$).....	133
VI.2.3.	Résultats pour structure VCSEL 2 (cavité en $\lambda/2$)	135
VI.3.	Distribution de grandeurs caractéristiques sur plaque entière	137
VI.4.	Conclusion et perspectives.....	141
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES		142
ANNEXES		145
ANNEXES A : DESCRIPTIF DES STRUCTURES		146
ANNEXE B : SYNOPTIQUE DU PROCEDE DE FABRICATION		151
ANNEXE C : DONNEES SUR LE PROCEDE D'OXYDATION.....		153
ANNEXES D : MODELISATION ANALYTIQUE		155
Modélisation analytique de l'effet du ruban de diélectrique		155
Présentation du modèle et hypothèses		155
Résultats et discussions.....		159
Modélisation analytique de l'effet de la gravure pour motifs rectangulaires		161
Présentation du modèle et hypothèses		161
Résultats et discussions.....		162

Introduction générale

Contexte

A la suite d'un transfert de technologie initié fin 2014, 3SP Technologies, leader mondial dans la conception et la commercialisation de composants électro-optiques passifs et actifs pour les réseaux de télécommunication, a démarré le projet de développement de composants VCSELs (*Vertical Cavity Surface Emitting Lasers*) pour les applications de transmissions optiques de données (*datacom*). En s'appuyant sur les designs transférés par la société VI-S GmbH et sur la forte expertise interne pour le développement de composants semi-conducteurs, l'objectif pour l'entreprise est de développer des composants performants et fiables dans le but de les valoriser dans des AOCs (*Active Optical Cables*) à moyen terme. Le marché des VCSELs étant très prisé, la position fut très claire : être en mesure de fournir des composants performants qui respectent les spécifications avec une fiabilité démontrée. En effet, aujourd'hui les VCSELs émettant dans une gamme de longueurs d'onde voisine de 850 nm, développés pour les applications *datacom* doivent être en mesure de permettre des transmissions à des débits nominaux de 25 Gbps entre 0°C et 85°C dans des ambiances présentant des taux d'humidité relative aussi élevés que 85% et ceci avec un faible taux de défaillance toléré. Ces exigences ont donc des conséquences directes sur la géométrie de la diode laser, sur les procédés technologiques mettant en œuvre sa réalisation et sur ses paramètres de fonctionnement. Typiquement, les VCSELs sont soumis à des densités de courant bien plus élevées que des lasers à émission par la tranche du fait de leur configuration géométrique particulière. De plus, le procédé de fabrication des VCSELs est complexe à réaliser car l'hétérostructure est composée d'un grand nombre de couches (entre 50 et 100) et les nombreuses étapes de procédé post-épitaxie peuvent venir dégrader mécaniquement et électriquement le matériau. Dans ce contexte d'exigences fortes, l'obtention de ces structures complexes performantes rend la maîtrise des contraintes délicate vis-à-vis de la fiabilité. Il apparaît donc ici primordial pour les nouveaux acteurs, comme 3SP Technologies, de développer une forte expertise dans la compréhension et la maîtrise des contraintes au cours du procédé de fabrication de ces structures. Ainsi, 3SP Technologies a fait le choix de s'appuyer sur des collaborations académiques historiques dans le but de disposer des moyens de caractérisation adaptés pour appréhender et comprendre les effets induits par les procédés de fabrication. L'objectif étant ensuite de pouvoir définir des solutions technologiques permettant de minimiser ces contraintes. C'est donc dans ce contexte que ma thèse CIFRE a vu le jour.

Cadre de la thèse

Le cadre qui a été défini au départ par les différents acteurs du projet a été modifié au cours de la thèse. En effet, il avait été prévu initialement de mener une étude poussée sur la caractérisation électro-optique des composants et sur les modes de dégradation apparus au cours des tests de vieillissement accéléré. Cependant pour des raisons pratiques, la réalisation des composants a pris du retard ce qui a fait que nous nous sommes principalement focalisés sur la caractérisation matériaux des structures VCSELs à différentes étapes du procédé bien en amont de la fabrication du composant. La répartition des tâches définie au début du projet a quant à elle été respectée dans les grandes lignes.

Concrètement, 3SP Technologies a fourni les différentes structures VCSELS dont le design a dans un premier temps été basé sur les données issues du transfert de technologie pour ensuite être modifié en interne. La réalisation des structures VCSELS par épitaxie a entièrement été sous-traitée à des fondeurs extérieurs. Les différentes étapes du procédé de fabrication sur plaques (dépôt de diélectrique, photolithographie, gravure du semi-conducteur etc.) ont toutes été réalisées à l'aide des équipements de 3SP Technologies, exceptée l'étape d'oxydation thermique par voie humide qui a été réalisée au laboratoire du LAAS à Toulouse dans le cadre d'une convention RENATECH. Concernant l'élaboration des structures VCSELS, je suis seulement intervenu en partie et de manière encadrée sur la réalisation des étapes de procédé effectuées à 3SP Technologies.

En plus des structures VCSELS, nous avons défini au début du projet, le design de structures beaucoup moins complexes dites « de test », dédiées à la caractérisation optique par micro-photoluminescence. La réalisation de ces échantillons de test a été sous traitée au C2N à Marcoussis par Isabelle Sagnes. J'ai pu intervenir de manière plus active à la réalisation de ces étapes.

Le premier volet de mes travaux de thèse a été de mener des investigations sur les matériaux qui composent ces diverses structures. J'ai eu l'opportunité d'effectuer un séjour de 6 mois (de Juin 2017 à Décembre 2017) à l'Université de McMaster au Canada. Ce séjour m'a permis dans un premier temps de prendre en main le banc de mesure de degré de polarisation de la photoluminescence à l'aide du professeur Daniel T. Cassidy qui l'a développé. Le banc a par la suite été installé à l'IPR en Avril 2018 dans le cadre de la collaboration, ce qui m'a permis de poursuivre les mesures initiées au Canada. Durant mon séjour au Canada, nous avons également pu initier des collaborations avec le CCEM (*Canadian Center of Electron Microscopy*) rattaché à l'Université de McMaster dans le but d'effectuer des analyses STEM-EELS (*Scanning Transmission Electron Microscopy – Electron Energy Loss Spectroscopy*). Une première campagne de mesures a été effectuée durant mon séjour pour en évaluer la faisabilité puis j'ai eu l'occasion d'y retourner pour une semaine dans le but d'effectuer une seconde campagne de mesure plus conséquente. La préparation des structures par FIB (*Focused Ion Beam*) a été effectuée par Travis Casagrande et Hui Yuan, tandis que les analyses dans le microscope ont été effectuées par Andreas Korinek, Natalie Hamada et Alexandre Pofelski. J'ai pu m'appuyer sur l'expertise de toutes ces personnes pour ensuite traiter les résultats obtenus.

Le second volet des travaux a été d'effectuer des simulations analytiques et numériques sous COMSOL dans le but de modéliser les résultats de caractérisations optiques obtenu expérimentalement. Pour ces études, j'ai pu bénéficier de l'aide de deux stagiaires, Solène Gérard, étudiante de M2 Nanosciences à l'Université de Rennes 1 et Jana Strizak étudiante en dernière année de Bachelor à l'Université de McMaster.

Enfin, les premières caractérisations électriques et optiques des composants VCSELS ayant suivi le procédé de fabrication à 3SP Technologies, ont été effectuées à plusieurs endroits. Une partie des mesures sur composants uniques a été réalisée à 3SP Technologies via les équipements de mesures internes mais aussi à l'ISAE à Toulouse. Les cartographies sur plaques ont quant à elles été réalisées à l'entreprise VI-S GmbH localisée à Berlin.

Objectifs

L'objectif principal de ces travaux de thèse **est l'étude des déformations induites par les étapes initiant le procédé de fabrication de VCSELs à confinement par diaphragme d'oxyde**. Cet objectif général se décline en plusieurs points.

Le premier consiste à se familiariser avec la structure VCSEL et la compréhension des phénomènes physiques sous-jacents à l'étape d'oxydation thermique par voie humide.

Le second est d'être en mesure de quantifier de manière très précise au travers l'utilisation de divers moyens de caractérisation optique de matériaux semi-conducteurs III-V, les déformations mécaniques induites par ces procédés.

Le troisième point consiste à se focaliser sur l'étape d'oxydation qui est la source de contrainte interne la plus importante en effectuant des mesures comparatives en fonction des conditions d'oxydation et des différents designs de structures. L'objectif étant ainsi d'évaluer la pertinence des divers paramètres afin d'être en mesure d'orienter les futures expertises voir même de mettre en œuvre des solutions technologiques permettant de minimiser la génération de ces déformations mécaniques.

Le quatrième point consiste à analyser à l'échelle nanométrique la morphologie et la composition atomique locale des oxydes formés pour ces différentes conditions d'oxydations et différents types de structures dans le but de faire le lien avec les mesures de déformations à l'échelle de la structure. Ce lien permet de justifier physiquement l'origine de l'apparition de ces déformations mécaniques plus ou moins importantes.

Le cinquième et dernier point de cet objectif général est d'élaborer un modèle de manière à simuler le comportement mécanique observé expérimentalement en s'appuyant sur la compréhension des phénomènes physiques permettant de formuler des hypothèses pertinentes.

Organisation du manuscrit

Nous commençons donc tout d'abord, dans une première partie organisée en deux chapitres, par faire un bilan bibliographique des connaissances. Le premier chapitre dresse un état de l'art concernant les VCSELs basés sur le système GaAs au travers l'historique et les évolutions des applications du composant, la présentation des briques technologiques permettant sa réalisation et son fonctionnement et les problématiques liées à la fiabilité et aux modes de dégradation. Le second chapitre aborde l'étude des mécanismes mis en jeu au cours du procédé d'oxydation thermique par voie humide de couches d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x > 0,90$) enterrées permettant le confinement électrique et optique des VCSELs. Ce procédé étant la source principale de contrainte interne (hors zone active à puits contraints), il est primordial d'en comprendre les mécanismes au travers l'étude de la stabilité thermodynamiques des phases, de la microstructure des oxydes formés et des paramètres influant la cinétique d'oxydation.

Ensuite, dans une seconde partie organisée en deux chapitres, nous nous intéresserons à l'étude mécanique de structures VCSELs et la composition atomique des oxydes formés. En premier lieu, nous exposons l'étude menée par caractérisations optiques des contraintes mécaniques engendrées par les étapes initiant le procédé de fabrication. L'utilisation de la mesure du degré de polarisation de la photoluminescence et de la micro-photoluminescence nous permet de d'effectuer des études comparatives de manière à approfondir l'évaluation des effets induits sur les structures VCSELs et structures de test. Dans un second temps, nous décrivons la morphologie par STEM des oxydes obtenus dans les VCSELs et les mesures de composition locale effectuées à partir des analyses

par EELS des oxydes. Ceci nous permet d'effectuer des comparaisons entre les oxydes en fonction des designs de VCSELS et des paramètres choisis pour le procédé d'oxydation. Cette partie expérimentale qui englobe les deux chapitres constitue le cœur des travaux de thèse et a pour but de valider les solutions technologiques permettant de minimiser la génération de ces contraintes mécaniques internes dans les structures VCSELS tout en les justifiant physiquement.

Par la suite, dans une troisième partie, nous nous pencherons sur la modélisation des déformations engendrées par les procédés étudiés expérimentalement, permettant de valider les hypothèses formulées sur les origines physiques de ces déformations.

Enfin, dans une dernière partie, nous exposerons les premiers résultats de caractérisation électrique et optique de composants. Pour les raisons pratiques évoquées précédemment, ces résultats ont été obtenus très peu de temps avant la fin de la rédaction de ce manuscrit, ils sont donc très préliminaires et permettent principalement de poser les bases pour la suite des études à mener.

Le présent document se termine bien entendu par une synthèse globale et une conclusion faisant le point sur l'apport des travaux réalisés au cours de la thèse, et sur les perspectives qu'ils ouvrent.

Chapitre I : Etat de l'art des VCSELs

I.1. Introduction

Ce premier chapitre est consacré à l'étude des lasers à cavité verticale émettant par la surface connus sous l'acronyme VCSEL. Tout d'abord, nous commençons par dresser un historique et faire un tour d'horizon de son évolution et ses applications de plus en plus nombreuses. Ensuite nous présentons le VCSEL à travers une étude détaillée de sa structure et des briques technologiques qui permettent sa réalisation et son fonctionnement. Enfin, les problématiques des modes de dégradation de ce genre de composant et les études de fiabilité sont également abordées.

I.2. Historique, évolution des performances et applications des VCSELs

I.2.1. Origine

Diodes lasers à semi-conducteurs

Les tout premiers lasers à semi-conducteurs étaient des sources à géométrie horizontale émettant par la tranche. Cette configuration a conduit à la réalisation de composants appelés diodes laser à émission par la tranche ou diodes laser ruban (figure I.2-1).

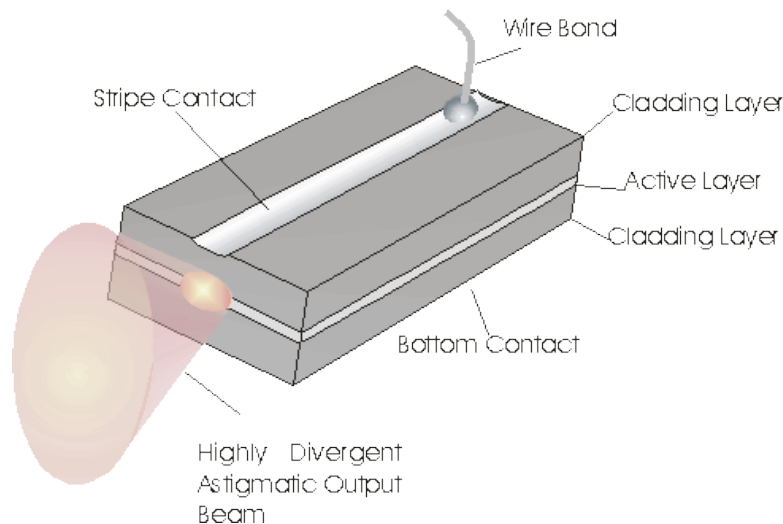


Figure I.2-1 : Schéma d'une diode laser à semi-conducteur émettant par la tranche.

Dans cette géométrie, la cavité optique est réalisée en clivant l'échantillon de part et d'autre du ruban sur une longueur comprise entre quelques centaines de micromètres et quelques millimètres. La différence d'indice optique entre le semi-conducteur et l'air induit alors un coefficient de réflexion de l'ordre de 30 % sur chacune des facettes, ce qui est suffisant pour atteindre le seuil du laser (le gain par passage étant de l'ordre de 50 %). La cavité est généralement di-symétrisée par traitement optique permettant d'augmenter ou réduire le coefficient de réflectivité des miroirs. Par

exemple, dans le cas des lasers de puissance monomode les puissances optiques de sorties peuvent atteindre le watt à température ambiante.

Cependant, les fortes longueurs de cavité (entre 100 μm et 1 mm) ne leur permettent pas d'obtenir un fonctionnement monomode dans le sens longitudinal (selon la longueur de la cavité entre les deux miroirs) sans avoir recours à l'intégration d'un système de filtrage type réseau sub-longueur d'onde implémenté dans le guide : DFB (*Distributed FeedBack*). En effet, à l'incidence normale, l'écart en fréquence entre deux modes longitudinaux consécutifs est défini par l'expression suivante :

$$\Delta\nu = \frac{c}{2Ln_{cav}} \quad (1.1)$$

Avec c la vitesse de la lumière dans le vide, L la longueur de la cavité et n_{cav} son indice de groupe de réfraction. Une cavité ainsi faite sélectionne certains modes du champ électromagnétique qui sont visibles à la fois comme des pics dans la transmission et dans l'intensité du champ électrique dans la cavité et comme des creux dans la réflexion. Ainsi, plus la longueur de la cavité sera importante, plus petite sera la distance intermodes et cela limitera le fonctionnement monomode longitudinal.

Un autre inconvénient lié aux dimensions du guide concerne les propriétés spatiales du faisceau laser. En effet, la taille et la géométrie du guide peuvent engendrer un faisceau de sortie asymétrique (elliptique) ce qui rend délicat le couplage dans une fibre optique. Typiquement, avec un laser DFB monomode on observe une divergence d'environ $8 \times 23^\circ$ [1].

Néanmoins, du fait de leur maturité technologique, ce type de structure laser reste encore énormément utilisé pour de multiples applications dont les communications optiques, le traitement de matériaux ou l'illumination.

A la fin des années 70, le professeur K. Iga inventa le concept de laser à cavité verticale émettant par la surface : le VCSEL [2]–[4]. La structure VCSEL standard à injection électrique est constituée d'un milieu actif classiquement constitué de puits quantiques en semi-conducteurs III-V pris entre deux miroirs de réflectivité élevée ($\sim 99\%$) obtenus par empilement de quelques dizaines de couches minces alternées de hauts et bas indices (figure I.2-2). La présence du milieu actif dont l'épaisseur est ajustée pour avoir un effet de cavité, permet de réduire la réflectivité ($\sim 50\%$) à la longueur d'onde d'émission (*dip*) autorisant ainsi l'émission de lumière. Nous détaillerons plus tard le fonctionnement de cette structure au travers des briques technologiques qui permettent sa réalisation. Il est important de mentionner ici que la structure du VCSEL que nous allons décrire par la suite représente la configuration la plus commune mais elle n'est pas unique. En effet, on peut citer d'autres exemples de géométrie comme :

- les VCSELS à réseau sub-longueur d'onde qui permettent de simplifier la structure épitaxiée (remplacement du miroir de Bragg supérieur par trois couches épitaxiées) et qui ouvrent la voie à un contrôle de la polarisation [5].
- les VCSELS à cristaux photoniques qui permettent d'améliorer les propriétés modales [6].
- les VECSELS (*Vertical External Cavity Surface Emitting Lasers*) dont l'utilisation d'un miroir externe à la structure épitaxiée confère à ces lasers une meilleure qualité de faisceau, ou encore la possibilité d'accorder l'émission en longueur d'onde en utilisant un miroir mobile [7].

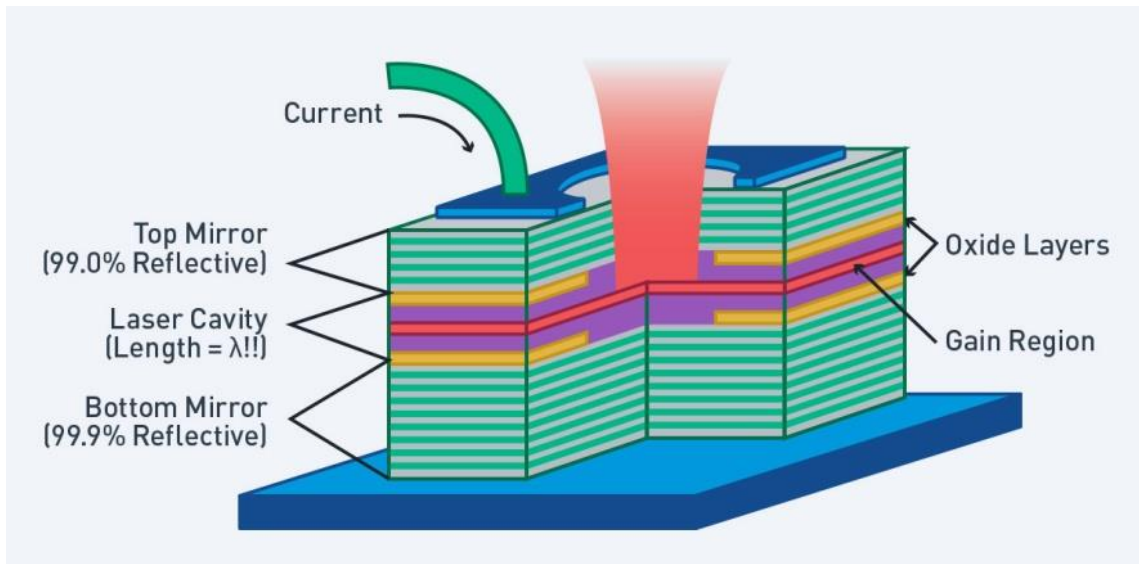


Figure I.2-2 : Schéma d'un VCSEL à pompage électrique (Finisar [8]).

Pour tout laser, on peut distinguer trois régimes de fonctionnement qui sont caractérisés par des différences de puissance optique d'émission en fonction du courant d'alimentation injecté (figure I.2-3).

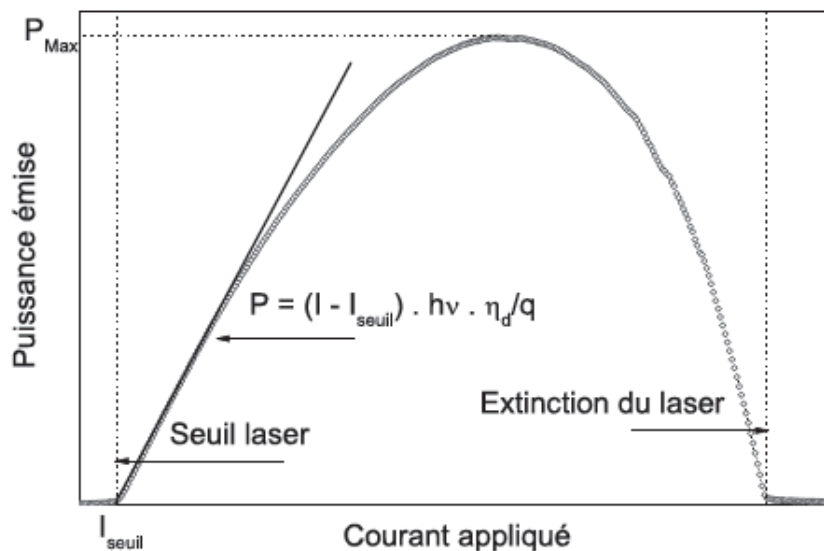


Figure I.2-3 : Courbe typique $P(I)$ d'un VCSEL alimenté en continu [9].

Tout d'abord, quand le courant injecté dans le composant est inférieur à une certaine valeur dite de seuil I_{seuil} , la puissance de sortie du composant est très faible (de l'ordre de quelques μW). Les photons sont dans ce cas-là émis par recombinaison radiative spontanée des porteurs précédemment injectés. Ensuite, quand le courant injecté est au-delà de la valeur du courant de seuil, l'effet laser se produit et le composant se trouve ainsi dans le régime d'émission stimulée (le gain est égal aux pertes). Dans ce régime, la puissance de sortie P du laser évolue linéairement avec le courant appliqué I selon l'expression suivante [10] :

$$P = (I - I_{seuil}) * h\nu * \frac{\eta_d}{q} \quad (1.2)$$

avec h la constante de Planck, ν la fréquence de la lumière émise par le laser et q la charge élémentaire. η_d est le rendement quantique différentiel défini par :

$$\eta_d = \eta_i * \frac{\alpha_m}{\alpha_m + \alpha_{int}} \quad (1.3)$$

avec η_i le rendement quantique interne, α_{int} les pertes internes et α_m les pertes au niveau des miroirs exprimées par la formule suivante :

$$\alpha_m = \frac{1}{2L} \ln \left(\frac{1}{R_1 R_2} \right) \quad (1.4)$$

avec L la longueur de la cavité et R_1 et R_2 les coefficients de réflexion des miroirs.

Enfin, le troisième régime est identifié à fort courant d'injection, lorsque la puissance optique chute. En effet, pour des courants plus élevés, l'élévation importante de la température au sein de la zone active conduit à une diminution et un décalage spectral du gain. Ceci provoque alors un désaccord entre la résonance de la cavité Fabry-Pérot et la courbe de gain de la zone active et donc l'extinction progressive du laser.

Avantages des VCSELS

Très rapidement, la structure VCSEL a émergé dans le paysage des lasers à semi-conducteur et ceci, notamment, grâce à de nombreux avantages majeurs. Ces avantages émanent principalement de la petite taille de ces composants et de leur géométrie bien particulière. En comparaison avec une diode laser à émission par la tranche, la cavité d'un VCSEL est beaucoup plus courte (de l'ordre de la longueur d'onde d'émission) et elle est par conséquent intrinsèquement monomode longitudinal. Dans l'optique de commercialisation de ces structures, étant donné leurs faibles dimensions, le nombre de composants par plaque est très élevé. De même, du fait de la configuration verticale il est possible de tester les composants directement sur plaque entière sans avoir besoin de les cliver, contrairement au cas des lasers à émission par la tranche. Pour les fabricants, cela permet de réduire drastiquement les coûts de fabrication. Ces structures possèdent également l'avantage par rapport aux lasers ruban d'avoir un faisceau d'émission circulaire plus symétrique ce qui facilite leur assemblage sous forme de matrices ou barrettes de composants fonctionnant en parallèle. Ces matrices peuvent ensuite être intégrées dans des microsystemes et couplés à des fibres optiques avec des bons taux de couplage. Enfin, dans le cas de la modulation électrique directe d'un VCSEL, il est aujourd'hui possible d'obtenir une bande passante élevée (25 GHz) liée à la faible valeur capacitive du composant. L'optimisation de ces nombreux avantages s'est faite grâce aux progrès technologiques de réalisation et fabrication de ces structures. Concernant les VCSELS fabriqués sur GaAs, l'un des progrès technologiques majeurs qui a marqué une rupture sur les performances de ces composants est le procédé d'oxydation latérale afin de réaliser un confinement électrique et optique efficace au niveau de la zone d'émission. Nous détaillerons plus tard les conséquences de l'utilisation de ce procédé pour les VCSELS et nous exposerons son principe de mise en œuvre et les diverses problématiques associées.

I.2.2. Marché des VCSELS et applications

Depuis son invention en 1977, le VCSEL n'a cessé d'évoluer à la fois d'un point de vue du design, des matériaux utilisés, mais aussi des procédés technologiques mettant en œuvre sa fabrication. Depuis plusieurs années, le problème des interconnexions lié au développement de la microélectronique est toujours apparu comme un défi majeur pour les nouvelles générations technologiques. Aujourd'hui, le remplacement des liaisons électriques par les liaisons optiques constitue une réalité technologique qui a permis d'obtenir des progrès. Cette idée a émergé dans les années 80, quand Goodman [11] montrait les avantages de l'utilisation de la lumière par rapport à l'électricité pour cette application. En effet, même si l'on sait que le signal optique est une onde électromagnétique comme le signal électrique, la différence essentielle entre les deux réside au niveau de la fréquence d'oscillation qui est comprise entre 10^{14} Hz et 10^{15} Hz pour le premier et autour de 10^9 Hz pour le second. Par conséquent, on voit très rapidement que cette différence va entraîner des avantages certains de l'utilisation de l'optique comme l'obtention d'une bande passante plus large ou même la possibilité d'utiliser plusieurs longueurs d'onde sur un même canal de transmission. De plus, on peut ajouter la réduction de la consommation électrique par l'absence d'effet Joule et la faible génération de bruit de fonctionnement. C'est pour ces raisons que les communications électriques ont cédé la place aux communications optiques pour les longues distances. Pour ce qui est des courtes distances, on observe aujourd'hui la même volonté de remplacement technologique avec la montée en fréquence des processeurs dans les objets que nous utilisons au quotidien. Ces mutations technologiques nécessitent donc l'obtention de sources optiques performantes. C'est dans ce contexte que les VCSELS ont fait leur apparition et sont devenus de sérieux candidats au fil des années pour un grand nombre d'applications.

Les premiers VCSELS étaient basés sur le système de matériaux InGaAsP/InP [12]. Une rupture majeure a eu lieu à la fin des années 1980 avec la démonstration du premier VCSEL à émission continue basé sur le système GaAs utilisant des miroirs métalliques et diélectriques [13]. En 1989, les premières structures VCSELS monolithiques InGaAs-GaAs intégrant des miroirs de Bragg épitaxiées avec une émission autour de 960 nm et des courants de seuil en mode pulsé autour de 1.3 mA ont été réalisées [14]. Toutes ces études et travaux de développement ont permis aux VCSELS d'être commercialisés pour la toute première fois en 1996 par l'entreprise Honeywell (aujourd'hui *Finisar*) pour l'industrie des *datacom*. Cette première génération de composant laser était basée sur le système GaAs-AlGaAs pour obtenir une longueur d'onde d'émission autour de 850 nm [15], [16]. L'utilisation de barrettes de VCSELS à cette longueur d'onde associées à des rubans de fibres multi-modes répond parfaitement aux attentes du marché de communications de courtes distances avec des coûts plus faibles que ceux des liaisons à longues distances opérant à 1,3 μ m et 1,5 μ m utilisant des fibres monomodes et des étages de répétition / amplification / régénération. Au fil des années, cette technologie est restée comme la structure de référence à la fois pour la recherche et pour les industriels des *datacom* ce qui fait qu'aujourd'hui, la filière GaAs a la technologie VCSEL la plus mature. Dans ce secteur, la bande passante du composant (fréquence de coupure et amortissement) est un paramètre clé que les différents acteurs ont cherché à optimiser au fil des années. Les VCSELS présentent naturellement une forte efficacité de modulation intrinsèque mais plusieurs phénomènes peuvent limiter l'augmentation de cette bande passante. L'un des premiers facteurs limitants est l'échauffement pendant le fonctionnement du composant. Ces échauffements dépendent fortement

du design (matériaux, géométrie) et de la méthode de confinement utilisée. Nous décrivons par la suite les principales méthodes de confinement dans les VCSELS.

Les produits utilisant des VCSELS pour les liaisons Ethernet modulées à 10 Gbps (Gigabits par seconde) sont commercialisés depuis un certain temps. Le premier composant à présenter une bande passante supérieure à 20 GHz est apparu en 1997 avec comme zone active des multi-puits quantiques non contraints GaAs/AlGaAs [17]. L'utilisation de ce genre de puits permet d'atteindre des performances intéressantes. Cependant, ces composants restent limités par les effets thermiques. L'utilisation de puits quantiques volontairement contraints a permis l'amélioration des performances. En effet, il a été montré qu'en ajoutant de l'indium dans les puits de GaAs (typiquement autour de 10% ou moins), le rendement quantique interne pouvait être amélioré [10], [18]. De plus, il a été démontré aussi que la présence d'indium améliore la fiabilité du composant [19]. Ainsi, au cours du temps, ce fut la course à l'augmentation des débits de données. En 2009, pour la première fois sont démontrés des débits de données atteignant les 40 Gbps utilisant des VCSELS émettant à 850 nm et comportant des puits quantiques d'InGaAs [20]. Début 2019, certaines équipes ont réussi à atteindre la barre des 50 Gbps pour des communications standardisées à courte distance [21], [22].

Cependant même si les *datacom* restent le domaine historique d'utilisation des VCSELS, le composant connaît aujourd'hui une très grande diversification de son champ d'application qui implique une adaptation systématique de ces caractéristiques. Nous allons par la suite dresser l'historique de ces diverses applications qui ont émergé au fil du temps.

A la suite de leur première industrialisation, les VCSELS ont été utilisés dans le domaine de l'enregistrement optique (CD, DVD) [23], [24]. Durant les années qui ont suivi, en particulier les années 1999 à 2002, de nombreuses compagnies ont été créées dans le but de tirer parti de l'énorme croissance projetée sur les marchés des *datacom* et des télécommunications. La réalité a montré que les prévisions faites à cette époque avaient été fortement surestimées, ce qui a provoqué la fermeture de plusieurs entreprises [25]. Mais il a seulement fallu attendre quelques années pour revoir le marché croître fortement et notamment se diversifier [26].

Au début des années 2000, le caractère monomode longitudinal des VCSELS fait d'eux des composants idéaux pour des applications de détection et d'analyse de gaz par spectroscopie d'absorption allant du domaine de la biomédecine [27] jusqu'au contrôle des procédés de combustion. De très bonnes sensibilités ont pu être atteintes avec un rapport de puissance entre le mode longitudinal principal et le mode d'ordre supérieur le plus proche (SMSR : *Side Mode Suppression Ratio*) jusqu'à 40 dB [28]. Ceci couplé à l'utilisation et la maîtrise d'autres systèmes de matériaux comme le GaSb, a permis la détection de gaz tels que l'oxygène à 759 nm [29], l'ammoniac autour de 1.54 μm [30], le méthane à 1.8 μm [31] ou encore d'autres gaz au-delà de 2 μm [32], [33].

Durant les années qui ont suivi, les composants VCSELS ont commencé à être utilisés dans le secteur des périphériques informatiques. En effet, c'est en 2003 que les premières imprimantes lasers utilisant des matrices 2D de VCSELS ont été commercialisées par la marque Xerox [34]–[36]. L'utilisation de ces nouvelles sources de lumière a permis d'améliorer simultanément la résolution et la vitesse d'impression.

L'année suivante, ces composants sont utilisés pour les souris optiques d'ordinateurs ce qui marque la première application grand public à volume élevé de production [37]. En effet, la résolution, la sensibilité mais également le suivi de la position sur une grande variété de surfaces ont

grandement été améliorés grâce à l'emploi de VCSELS. De plus, leur faible consommation a permis le développement de souris sans fil alimentées par batterie interne.

Si l'on poursuit l'historique, une première rupture majeure sur le marché des VCSELS a eu lieu en 2014 avec leur utilisation pour la première fois dans le domaine des smartphones au travers de la détection de proximité mais aussi de l'autofocus laser pour les photos. C'est ensuite en 2017 que le boom se produit quand Apple annonce, lors de la sortie de l'iPhone X, l'utilisation de VCSELS intégrés pour le module de reconnaissance faciale. Cette étape marque l'entrée du VCSEL dans l'ère de la détection 3D. Cette annonce va créer un fort intérêt chez les fabricants de VCSELS mais également chez les fabricants de téléphones concurrents d'Apple. Sur la seule année 2018, 5 nouveaux smartphones ont été conçus avec des modules de reconnaissance 3D intégrés utilisant des VCSELS et cela s'est poursuivi durant l'année 2019 (Yole Développement [38]).

Enfin, la dernière application qui fait beaucoup parler d'elle au sein du grand public concerne les nouvelles générations de véhicules qui utilisent de plus en plus de technologies embarquées. En effet, les VCSELS deviennent des sources très prometteuses pour être le support des technologies LIDAR dans le cadre des véhicules autonomes ou même pour les technologies embarquées de plus en plus innovantes (reconnaissance faciale du conducteur par exemple). Pour les VCSELS ce marché de l'automobile présente un fort potentiel dans les années à venir (Yole Développement [38]).

Si l'on fait la synthèse des évolutions du marché des VCSELS dans le temps, les *datacom* ont été la première application de masse à dicter le marché pendant plusieurs années. Mais aujourd'hui, ce secteur n'est qu'une niche par rapport aux applications grand public dont la demande ne fait qu'augmenter. En effet, l'apparition des VCSELS dans les smartphones a littéralement bouleversé l'évolution du marché. Si l'on doit donner des chiffres, le marché des VCSELS représentait en 2018, 738 millions de dollars US et il est prévu d'atteindre les 3.775 milliards de dollars US en 2024, soit une croissance de 31% par an (figure I.2-4). Les applications smartphones, automobiles et industrielles devraient générer encore plus de demande et de volume dans les prochaines années selon les prévisions des experts.

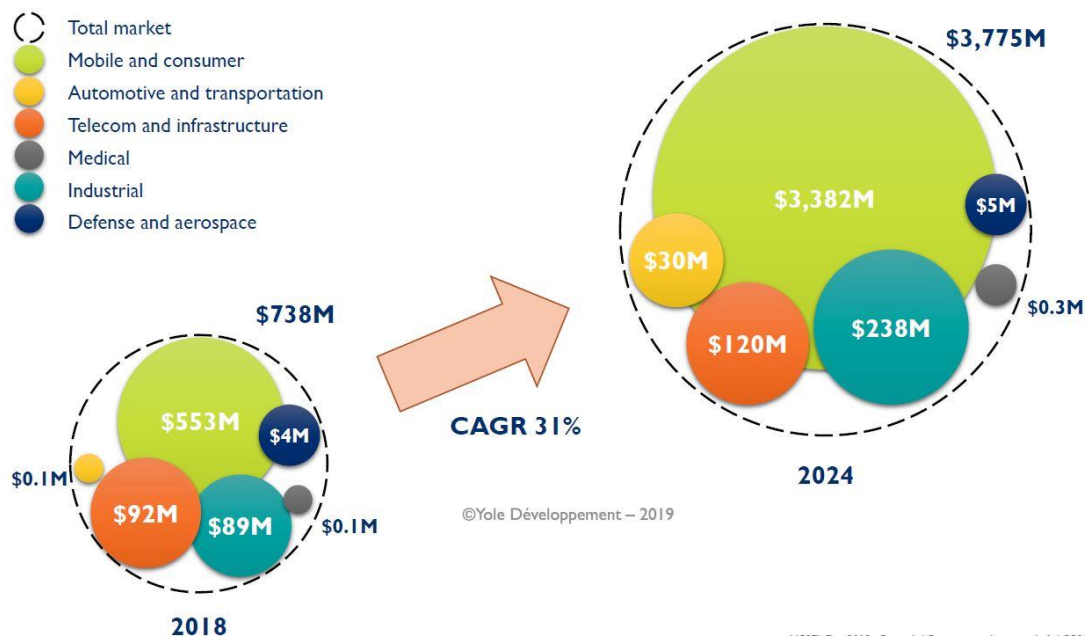


Figure I.2-4 : Prédictions du marché des VCSELS 2018 – 2024 (©Yole Développement [38]).

En ce qui nous concerne, les composants sur lesquels nous avons travaillé sont dédiés aux applications de lignes de transmission à 100 Gbps dont le fonctionnement repose sur le multiplexage de 4 VCSELS émettant à 850 nm. Ces applications sont exigeantes en termes de conditions de fonctionnement, fiabilité et qualité de faisceau. En effet, dans les *datacenter* par exemple, les dispositifs doivent fonctionner en permanence pendant plusieurs années (~5 ans) alors que pour les applications grand public comme la reconnaissance faciale dans les smartphones, leur utilisation est beaucoup moins fréquente. Le tableau I.2-1 ci-dessous résume les ordres de grandeur des principales spécifications du marché visées pour ce type de composant :

Paramètres	Symbole	Min	Typ	Max	Unité	Notes
Température de fonctionnement	Ts	0		75	°C	
Courant max en fonctionnement (CW)	I _{max}			11	mA	
Courant de seuil	I _{th}	0,4	1,0	1,5	mA	Ts = 5-75
Courant moyen en fonctionnement	I _f		6	7,5	mA	Ts = 5-75
Puissance optique de sortie	LOP	2,2		5,5	mW	I _f = 7,5 ; Ts = 5-75
Résistance série	R _s	35	60	85	Ω	I _f = 7,5 ; Ts = 30
Longueur d'onde d'émission centrale	λ _c	840	850	860	nm	I _f = 7,5 ; Ts = 5-75
Largeur spectrale (RMS, 20 dB)	RMS		0,48	0,6	nm	I _f = 7,5 ; Ts = 30
Bande passante	f _{3dB}	14	18		GHz	I _f = 7,5 ; Ts = 5-75
Amplitude de résonance	RPH			1	dB	I _f = 7,5 ; Ts = 5-75
Taux de défaillance	FIT			100	FIT	I _f = 7,5 ; Ts = 70
Défaillance d'usure	TT1%F	10			Années	I _f = 7,5 ; Ts = 70
Divergence du faisceau		25	28	30	Degrés	I _f = 7,5 ; Ts = 30

Tableau I.2-1 : Spécifications types du marché concernant les VCSELS pour applications *datacom* à 25 Gbps.

Pour atteindre ces spécifications, il est nécessaire d'avoir une très bonne maîtrise des différentes étapes de fabrication d'un VCSEL dont la structure est complexe. Nous allons, dans le point suivant, décrire les différentes briques le constituant ainsi que les étapes clés de leur fabrication.

I.3. VCSELS : briques technologiques

I.3.1. Les miroirs de Bragg

Les miroirs de Bragg (*DBR : Distributed Bragg Reflectors*) utilisés dans les VCSELS sont en général des empilements de couches minces réalisant une alternance de haut (n_1) et bas indices (n_2) avec des épaisseurs optiques égales au quart de la longueur d'onde de fonctionnement. L'objectif ici n'est pas de faire une étude complète détaillée de ces structures [39], [40]. Cependant il est important d'en rappeler le fonctionnement. La fabrication de VCSELS performants nécessite la réalisation de miroirs de Bragg d'excellente qualité pour compenser le faible volume de zone active

au sein de la cavité et ainsi atteindre le seuil d'émission laser. En effet, le faible gain par passage dans la cavité transfère les contraintes sur le pouvoir réflecteur des miroirs qui doit atteindre des valeurs élevées, typiquement supérieures à 99%. Seuls, les miroirs de Bragg avec de faibles pertes par absorption permettent d'atteindre de telles réflectivités. Ils présentent aussi l'avantage par rapport aux miroirs métalliques d'optimiser la réflectivité à une valeur souhaitée. Cependant, cette valeur est souvent limitée à des domaines spectraux et angulaires restreints.

Le principe de fonctionnement d'un miroir de Bragg consiste en des interférences constructives et destructives entre les réflexions et transmissions successives aux différentes interfaces des couches minces constituant le miroir. Ce phénomène permet d'obtenir une réflectivité très élevée dans une zone autour d'une longueur d'onde centrale (longueur d'onde du Bragg). Ce domaine de haute réflectivité qui constitue une bande interdite pour la transmission de la lumière est appelée « *stop-band* ». La figure I.3-1 présente schématiquement le principe de fonctionnement d'un tel miroir dans le cas de matériaux non-absorbants.

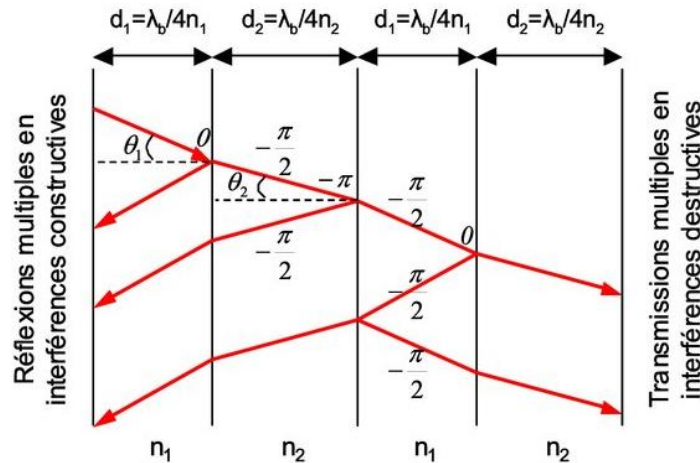


Figure I.3-1 : Schéma de fonctionnement d'un miroir de Bragg [41].

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

$$R = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \tag{1.5}$$

On remarque alors que la réflectivité d'un miroir de Bragg sera d'autant plus forte que le nombre d'interfaces sera important et que le contraste d'indices $\Delta n = n_1 - n_2$ sera élevé. La réflectivité maximum R_{max} correspondant à la longueur d'onde du miroir pour un nombre N de périodes s'exprime analytiquement par [40] :

$$R_{max} = \left(\frac{1 - \frac{n_s(n_1)}{n_0(n_2)}^{2N}}{1 + \frac{n_s(n_1)}{n_0(n_2)}^{2N}} \right)^2 \tag{1.6}$$

où n_s et n_0 sont respectivement les indices de réfraction du substrat et du milieu incident. Ce formalisme est valable uniquement dans le cas de matériaux non absorbants. Les pertes par absorption dans les matériaux du miroir conduisent à une diminution de sa réflectivité et donc de R_{max} .

La figure I.3-2 illustre l'évolution de la réflectivité simulée en fonction de la longueur d'onde et du nombre de périodes pour un miroir de Bragg GaAs/AlAs.

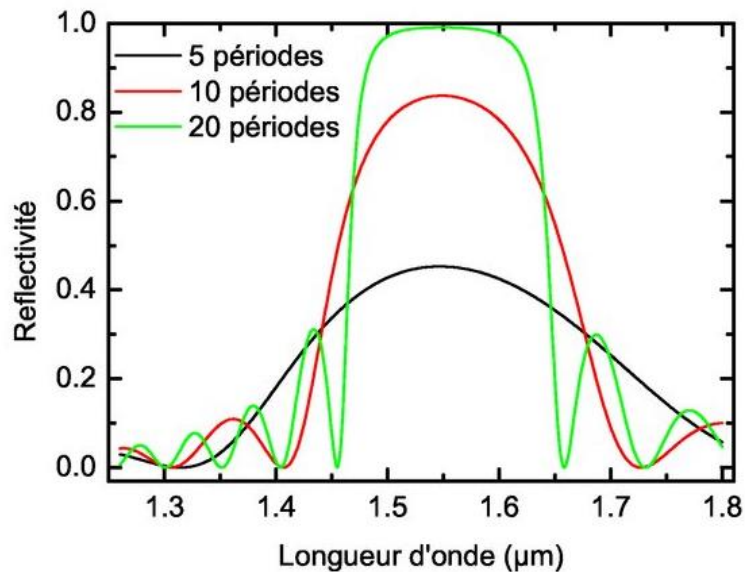


Figure I.3-2 : Réflectivité simulée d'un miroir de Bragg GaAs (112 nm) / AlAs (133 nm) sur substrat GaAs pour différents nombres de périodes et pour un milieu incident en GaAs [41].

Néanmoins, un grand nombre de périodes signifie non seulement une durée plus longue de la croissance par épitaxie mais aussi une résistance série du composant plus élevée dans le cas d'une injection électrique à travers le miroir. Cela engendre aussi une résistance thermique plus importante qui sera défavorable à l'évacuation de la chaleur générée dans la zone active. Comme évoqué précédemment, même si les matériaux utilisés sont choisis transparents à la longueur d'onde d'émission du laser, en réalité, il y aura toujours des pertes optiques dues à l'absorption résiduelle des matériaux auxquelles se rajouteront les pertes par diffusion par les défauts d'interfaces. R_{max} sera donc plus faible que la valeur sans tenir compte de tous ces effets de pertes, et ce d'autant plus que le nombre de couches de la multicouche sera grand. Il apparaît donc plus judicieux, dans la mesure du possible, de choisir des matériaux présentant un fort contraste d'indices. Cette augmentation de la différence d'indice permet également d'élargir le plateau de réflectivité maximale dont l'une des caractéristiques est la largeur à mi-hauteur définie par l'expression suivante [42] :

$$\Delta\lambda = \frac{4\lambda_0}{\pi} \sin^{-1} \left(\frac{|n_2 - n_1|}{n_2 + n_1} \right) \quad (1.7)$$

où λ_0 est la longueur d'onde de fonctionnement du miroir de Bragg.

Pour résumer, un fort contraste d'indices permet d'obtenir une très grande réflectivité avec une large « *stop-band* », de réduire la variation de phase donc la profondeur de pénétration de l'onde dans le miroir et les pertes par diffusion.

Matériaux utilisés

Les évolutions technologiques observées pour les VCSELS sont en majeure partie dues aux progrès réalisés dans les diverses techniques de croissance par épitaxie (*Molecular Beam Epitaxy - MBE*, *MetalOrganic Vapor Phase Epitaxy - MOVPE*, etc.). Concernant les problématiques liées à la

croissance des miroirs de Bragg, les matériaux utilisés doivent présenter un très bon accord de leurs paramètres de maille avec le substrat (figure I.3-3) de manière à éviter la propagation de contraintes dans la structure épitaxiée considérée comme épaisse ($>3\mu\text{m}$). Comme on vient de le voir, les matériaux utilisés doivent également présenter le meilleur contraste d'indice possible pour une bonne efficacité du composant mais doivent aussi être transparents à la longueur d'onde d'émission du laser. Toutes ces problématiques réunies permettent de dégager plusieurs couples semi-conducteurs III-V pour la réalisation de ces miroirs de Bragg en épitaxie. Nous retrouvons principalement parmi eux les matériaux suivants : GaAs/GaAlAs, InP/InGaAsP, AlGaInAs/AlInAs, AlGaAsSb/AlAsSb.

Le système le plus utilisé aujourd'hui reste GaAs/GaAlAs du fait du fort contraste d'indice entre le GaAs ($n=3.5$) et l'AlAs ($n=3$) ce qui permet d'obtenir des réflectivités élevées ($>99\%$) avec un nombre de paires de couches raisonnable (20 à 30 paires). Le faible désaccord de maille entre ces deux matériaux permet d'obtenir une croissance de bonne qualité aux longueurs d'onde autour du proche infrarouge (850 nm – 1,06 μm) et ceci avec une très grande reproductibilité.

Pour ce qui est du système InP/InGaAsP, principalement utilisés pour les longueurs d'ondes télécoms 1.3 μm – 1.5 μm , il est nécessaire d'augmenter le nombre de paires pour compenser le faible contraste d'indice afin d'atteindre une très haute réflectivité des miroirs [43]. Cependant comme la conductivité thermique est mauvaise (jusqu'à 5 fois plus faible que le GaAlAs [44]), ce facteur devient limitant.

Comme rappelé précédemment, nos études ont porté sur des structures réalisées sur le système GaAs/AlGaAs.

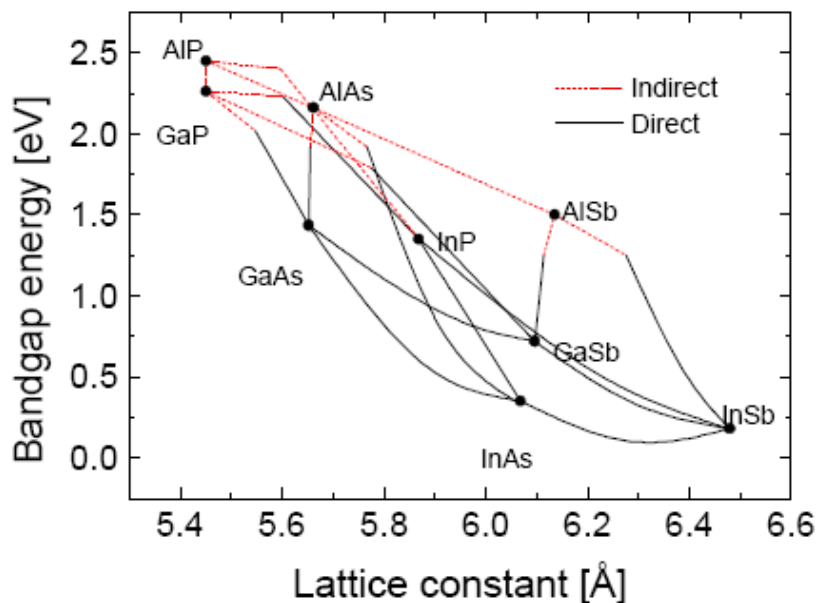


Figure I.3-3 : Energie de bande interdite en fonction du paramètre de maille de quelques matériaux III-V. Sont représentés respectivement en trait plein et en pointillé, les alliages à transition directe et indirecte [45].

I.3.2. La zone active

Pour obtenir une émission laser, il est nécessaire de placer dans la cavité une source de gain optique appelée zone active.

Dans les VCSELS, la zone active est très souvent constituée de multiples puits quantiques centrés dans la cavité afin de bénéficier d'un rendement quantique interne maximal [46]. La zone active étant la source génératrice de la lumière émise par le composant, le choix du matériau va directement en déterminer la longueur d'onde d'émission comme le montre la figure I.3-3. Dans le cas de nos structures, nous utilisons des puits quantiques contraints InGaAs/AlGaAs définis en épaisseur et composition pour une émission du composant à 850 nm.

Dans le cas d'une structure VCSEL, la composante électrique du champ créé dans la cavité présente un maximum situé en son centre, comme indiqué dans la figure I.3-4. Il est donc nécessaire de placer la source de gain à cet endroit dans le but d'obtenir un recouvrement optimal entre la composante électrique du champ optique et le milieu actif.

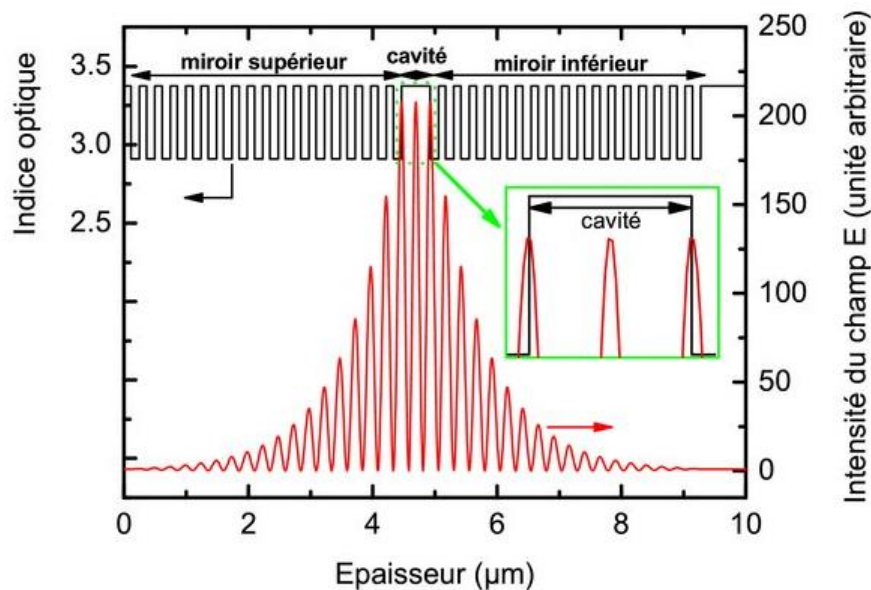


Figure I.3-4 : Distribution d'intensité du champ électrique et des indices de réfraction dans une structure VCSEL dont la cavité présente une épaisseur optique d'une longueur d'onde [41].

De plus, la faible épaisseur de la cavité optique entraîne une grande séparation des modes de résonance de sorte que généralement un seul mode longitudinal est en recouvrement spectral avec la courbe de gain. Les performances du laser sont de ce fait conditionnées par la position spectrale de ce mode par rapport au sommet de la courbe de gain. Il est indispensable que la position de ce sommet soit très proche du pic de résonance de la cavité dans le but d'obtenir un effet laser avec un seuil réduit. Cependant, sous l'action de l'échauffement lié à l'injection électrique et à des recombinaisons non-radiatives, la courbe de gain se déplace vers les grandes longueurs d'onde tout comme le mode de résonance de la cavité dont le décalage spectral correspond à une augmentation des indices de réfraction des matériaux de la cavité avec la température (environ 10^{-4} K^{-1}) [47]. Toutefois la courbe de gain, dont le décalage s'explique par la variation des énergies de bande interdite avec la température [48], [49], subit un « *red-shift* » beaucoup plus rapide que celui lié à la résonance de la cavité. Pour compenser cet effet, le mode de la cavité est alors volontairement décalé vers les grandes longueurs d'onde par rapport au sommet de la courbe de gain (figure I.3-5). Ainsi aux températures de fonctionnement du VCSEL ce mode résonne avec le maximum de la courbe.

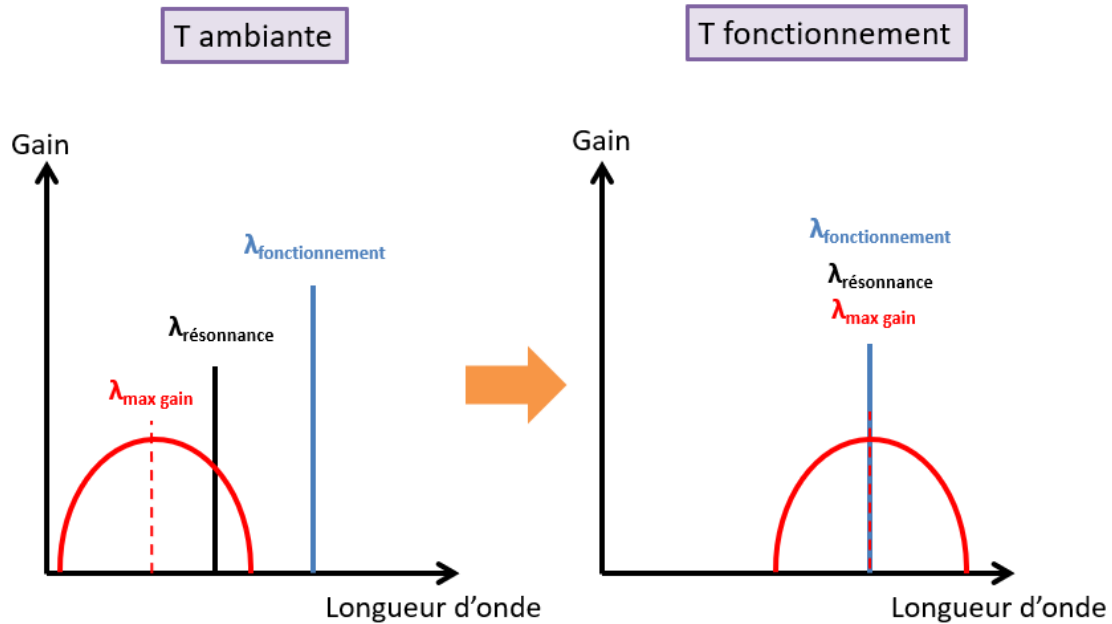


Figure I.3-5 : Schémas des positions relatives spectrales du maximum de gain et du pic de résonance de la cavité à la température ambiante et à celle de fonctionnement du laser.

I.3.3. Méthodes de confinement

L'objectif principal du confinement dans les structures lasers est l'obtention d'un recouvrement maximal entre les profils de densité de porteurs et le mode optique situé dans la zone active. Cette étape est très importante car elle permet d'obtenir dans le même temps le confinement des porteurs de charges et des photons émis par les puits afin d'optimiser le déclenchement de l'effet laser escompté. Dans les composants, meilleur sera le confinement, meilleur sera le rendement optique et plus faible sera la densité de courant de seuil. Comme le confinement s'applique dans deux directions, on parle de confinement longitudinal (selon la longueur de la cavité entre les deux miroirs) et transverse (dans plan perpendiculaire à la longueur de la cavité).

Pour ce qui est du confinement longitudinal dans les structures VCSELS, la faible longueur de la cavité laser permet intrinsèquement un comportement monomode longitudinal. Pour ce qui est du confinement transverse, il peut être obtenu suivant deux méthodes : guidage par le gain et guidage par l'indice.

Le guidage optique par le gain est obtenu en diminuant la largeur de la zone dans laquelle est injecté le courant. Le terme vient du fait que seuls les modes dont le gain est supérieur aux pertes peuvent participer à l'émission stimulée. En effet, la largeur de la zone de confinement étant limitée, la distribution du gain dans la zone active sera réduite ce qui implique une oscillation du laser sur le mode transverse fondamental. Mais ceci n'est valable que jusqu'à un certain niveau d'injection des porteurs. Lorsque le courant de polarisation augmente, la puissance maximale du mode fondamental localisé au centre de la zone de confinement devient plus forte. Le gain va alors être stabilisé localement et de ce fait l'indice optique va augmenter en donnant la possibilité à des modes d'ordre supérieur d'osciller dans la cavité.

Le guidage par l'indice a pour but, quant à lui, d'améliorer le confinement transversal en faisant varier l'indice de réfraction effectif le long du plan de la jonction et indépendamment du courant de polarisation. Ainsi cette méthode permet au laser de fonctionner sur le mode transverse fondamental.

D'un point de vue technologique le confinement est en général réalisé selon trois techniques différentes qui consistent respectivement en l'implantation ionique, la gravure d'une mesa et l'utilisation d'un diaphragme d'oxyde enterré.

Confinement par implantation ionique

La première méthode utilisée consiste à créer des défauts cristallins localisés par implantation ionique afin d'obtenir une zone périphérique isolante [50], [51] (figure I.3-6). En général, les ions utilisés pour cette implantation sont des protons H^+ mais d'autres espèces peuvent être utilisées : O^+ , N^+ , F^+ . Les lignes de courants sont donc confinées vers le centre de la zone active dans la zone non implantée. L'un des avantages majeurs de cette technique réside dans le fait de pouvoir préserver la planéité de la structure ce qui facilite grandement la fabrication du laser [52]. Cependant, cette méthode a pour inconvénient majeur d'être peu efficace pour le confinement optique : les modes créés dans la cavité ne sont guidés que par le gain. De plus, l'implantation créant des défauts structuraux au voisinage de la zone active, les recombinaisons non radiatives des porteurs et les pertes optiques par diffusion peuvent être importantes et limitantes pour le composant.

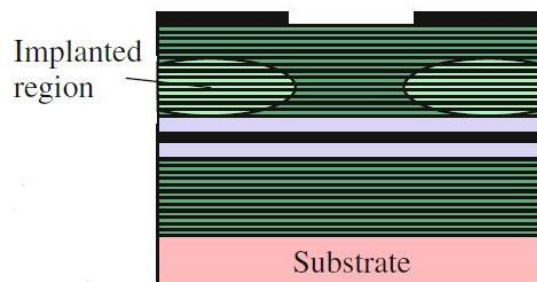


Figure I.3-6 : VCSEL à confinement par implantation protonique [25].

Confinement par gravure d'une mesa

La seconde méthode qui a été développée dans le but d'obtenir le confinement optique est la gravure d'une mesa au niveau du miroir de Bragg supérieur du VCSEL [14], [53], [54] (figure I.3-7). Dans ce cas, le fonctionnement du composant qui est déterminé par le guidage par l'indice du mode optique, résultant de la différence d'indice entre l'air et les multicouches de la structure. Ce procédé permet de réduire la dimension latérale de la zone active à quelques micromètres, en cas de sous gravure de celle-ci, et ainsi d'obtenir des composants monomodes transverses [55]. Choquette et al [56] ont pu montrer que la géométrie de la mesa avait une incidence sur la polarisation du faisceau laser émis par le VCSEL. Néanmoins, d'un point de vue technologique, cette méthode devient complexe si l'on vise des applications nécessitant de faibles surfaces d'émission.

De plus, contrairement à l'implantation ionique, elle n'est pas efficace pour confiner les porteurs électriques. En effet, ce procédé souffre du problème de trop grandes pertes électriques sur les flancs de gravure caractérisés par la diminution du temps de vie des porteurs par recombinaison de surface [57]. Passiver les flancs peut permettre de réduire cet effet [58]. En outre, la gravure génère très souvent des défauts structuraux et des rugosités qui provoquent des pertes optiques supplémentaires par diffraction et diffusion notamment sous la métallisation annulaire du haut de la mesa [57], [59].

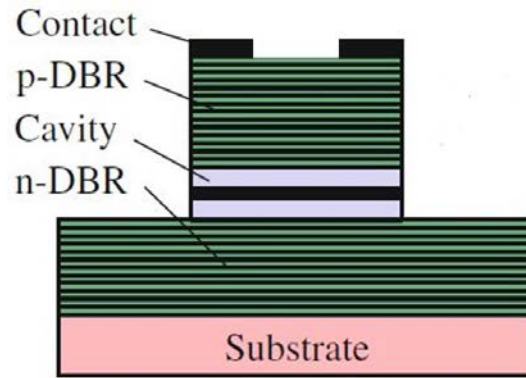


Figure I.3-7 : Confinement par guidage d'indice (air-post) [25].

Confinement par oxydation latérale

Pour finir, la dernière technique qui a révolutionné la technologie VCSEL, et en particulier ceux de la filière GaAs, est l'utilisation d'un diaphragme d'oxyde enterré. A peine quelques années après sa découverte, Huffaker et al l'ont introduit dans les structures VCSELS [60]. Les premiers résultats obtenus avec cette technique de confinement présentent un courant de seuil de 225 μA , très proche du record de 190 μA obtenu à cette époque par Takahiro et al pour une fenêtre d'émission de 5 μm de diamètre [61]. Depuis, le confinement par diaphragme d'oxyde est devenu la méthode la plus répandue. Cela a permis notamment une amélioration significative des performances des composants et ainsi facilité leur commercialisation. Parmi ses nombreux avantages, on peut relever la relative simplicité de son procédé, l'efficacité de double confinement électrique et optique qui permet à la fois de diminuer les courants de seuil mais également d'augmenter le rendement différentiel du composant [62], [63], et enfin la possibilité de réaliser des VCSELS monomodes transverses avec des puissances de sortie élevées [64]–[66]. Cette dynamique a permis d'accentuer les recherches dans ce domaine, par conséquent, certains verrous technologiques comme par exemple la dissipation thermique, qui est l'un des point faibles de la méthode, ont pu être amélioré grâce à l'utilisation de dissipateur de chaleur métallique [67]–[69]. Enfin, Almuneau et al. ont pu également utiliser cette technique dans la filière GaSb par croissance métamorphique d'AlGaAs afin de bénéficier de cette approche pour des VCSELS émettant dans l'infrarouge [70], [71]. Cependant, l'un des inconvénients de cette technique est qu'elle peut générer des contraintes mécaniques importantes au voisinage des couches oxydées et donc altérer la fiabilité du composant.

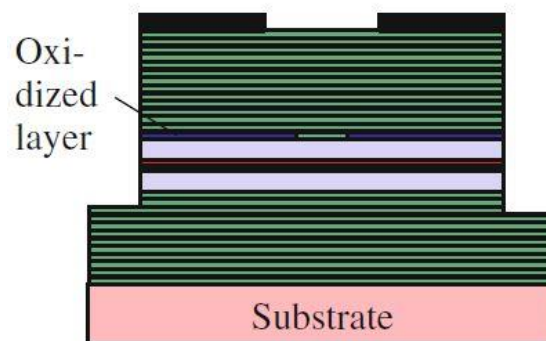


Figure I.3-8 : VCSEL à confinement par diaphragme d'oxyde [25].

Concrètement, cette méthode repose sur l'oxydation par voie humide sélective partielle d'une ou plusieurs couches de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ à très forte teneur en aluminium ($x > 0.9$) placées à proximité de la zone active (figure I.3-8). Pour que les espèces dites « oxydantes » puissent être en contact avec ces couches, une gravure préalable est effectuée dans la structure définissant ainsi une mesa. Ainsi, ces espèces s'adsorbent sur ces flancs au niveau de la couche à oxyder et par diffusion et réaction à l'interface entre l'oxyde créé et le semi-conducteur, l'oxydation progresse à partir des bords vers le centre de la mesa gravée. En contrôlant bien le procédé on obtient en fin de réaction un diaphragme d'oxyde enterré dans la structure qui entoure une zone centrale non oxydée. Le diamètre de cette zone non oxydée est donc défini par les paramètres de ce procédé. On utilise les propriétés isolantes de l'oxyde créé qui induit localement une résistivité élevée, variant de 1.2×10^{11} à $7 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ en fonction de la teneur en Ga initiale et du taux d'As résiduel [72]. Les porteurs se retrouvent alors guidés vers la zone centrale non oxydée du composant afin qu'ils puissent se recombinaison dans la zone active à ce niveau. De plus, comme évoqué précédemment, le contraste d'indice effectif entre la zone non oxydée au centre du composant et le diaphragme d'oxyde formé en bords permet un confinement optique du mode émis.

Le chapitre II de ce manuscrit sera entièrement consacré à la description des mécanismes mis en jeu dans ce procédé technologique critique pour la fabrication des structures que nous avons étudiées.

I.4. Fiabilité et modes de dégradation

Pour tous les composants optoélectroniques, la fiabilité joue un rôle crucial. L'exigence sera plus ou moins forte en fonction des conditions de fonctionnement requises pour les applications visées. Pour les VCSELS, elle dépend principalement de deux facteurs : l'impact financier et/ou sociétal d'une défaillance mais aussi la difficulté (temps et coûts) de remplacer le VCSEL ou le sous-système comprenant le VCSEL. Bien entendu, une défaillance de VCSEL aura toujours un impact sur chaque application. Les VCSELS présents sur le marché présentent des taux de défaillance globalement faibles, et ce depuis plusieurs années, grâce notamment aux nombreuses précautions prises pour qualifier les conceptions mais aussi pour filtrer les dispositifs et lots endommagés [73]. Cependant, même si leur fiabilité est bonne en comparaison avec les autres structures lasers, ils ne sont pas épargnés par plusieurs problèmes liés à leur procédé de fabrication. L'objectif de cette section est d'exposer une synthèse des précautions prises aujourd'hui par les experts dans le but d'assurer une fiabilité élevée pour les applications les plus exigeantes (notamment les *datacom*) [73]. Nous présenterons en fin de section, le cas le plus courant et problématique de mode de dégradation des VCSELS sur le marché qui est principalement issu du procédé d'oxydation.

I.4.1. Tests de déverminage et tri avant montage (*screening*)

Dès lors que la fabrication d'une plaque VCSELS est terminée, il reste toute une série de tests permettant la sélection des composants pour obtenir un premier tri avant d'effectuer les tests de fiabilité. Le premier test de qualification est appelé test de déverminage (*burn-in*). Cette procédure est systématique pour les composants lasers et consiste à forcer le déclenchement de certains défauts de jeunesse dans des conditions de fonctionnement permettant leur apparition. L'objectif est donc de détecter les éléments pouvant générer un défaut non désiré durant une période pendant laquelle la probabilité d'incident est élevée. Une courbe appelée « courbe en baignoire » permet

d'illustrer de manière classique la probabilité de défaillance dans le temps d'un système (figure I.4-1). Si le composant passe cette étape de *burn-in* sans problèmes, il peut être considéré comme suffisamment fiable et déchargé d'une grande part des risques de défaut de jeunesse. En théorie, tout composant peu fiable devrait générer un défaut durant cette étape, ce qui permet pour les industriels d'anticiper et filtrer. Les composants défaillants peuvent être analysés par d'autres techniques dans le but d'en investiguer les causes de défaillance.

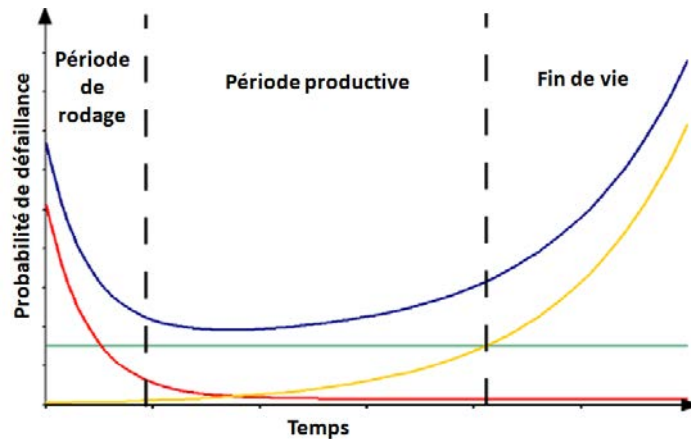


Figure I.4-1 : Exemple d'une courbe de fiabilité avec en vert les incidents aléatoires, en rouge la courbe liée au *burn-in*, en jaune la courbe d'usure et en bleu la courbe en baignoire résultante.

En règle générale, une matrice de plusieurs centaines de pièces est configurée. Elles sont placées dans un four avec suivi in-situ ou ex-situ des paramètres. Ensuite un graphique des premières défaillances peut être créé de manière à visualiser le comportement du nombre de défaillances en fonction de la durée et des conditions de courant et température du *burn-in*. En pratique, même un échantillon de 1000 composants ne donnera souvent qu'un ou deux vrais échecs si cela se produit. Ainsi le test peut se faire sur des dizaines de milliers de pièces si une optimisation du temps est visée. Plusieurs méthodes sont utilisées suivant les industriels en fonction des coûts et des exigences de fiabilité [74].

Le temps et la température du *burn-in* sont des paramètres clés. Etant donné que le développement des dislocations est accéléré soit optiquement, soit par les conditions de courant et de température [75], [76], il est important de faire un compromis sur les valeurs de densité de porteurs électriques injectés et de température de jonction pour favoriser la croissance de défauts sans pour autant s'éloigner des conditions de fonctionnement visées. En général, des températures entre 70 et 100°C sont utilisées pour des durées d'environ plusieurs dizaines d'heures. Dans ces conditions, les densités de courants d'alimentation sont choisies pour être deux à trois fois supérieures à celle correspondant au fonctionnement normal du composant.

Comme mentionné précédemment, le *burn-in* est nécessaire mais pas suffisant pour détecter les défaillances à plus long terme. En effet, aujourd'hui des *screening* visuels et électriques sont presque universellement utilisés. Le contrôle visuel implique soit des opérateurs, soit un contrôle de vision par machine. Les microscopes *Nomarski* sont beaucoup plus susceptibles de détecter des défauts de fabrication que les microscopes à champ clair classiques. Le *screening* électrique qui est largement utilisé est la mesure I(V) en inverse, avec une tension appliquée inférieure à la tension de claquage. Les matrices présentant des défauts d'épitaxie ou des dommages causés par les ESD (*ElectroStatic Discharge*) auront des courants de fuites inverses nettement plus importants et seront ainsi rejetées à la suite de ce filtrage.

I.1.1. Tests de fiabilité

Une fois que la conception de VCSELS a atteint les objectifs de performance et de rendement initiaux souhaités, elle passe par un nouveau cycle de qualification de produit et des pièces spécifiques sont dédiées pour les tests de fiabilité. Pour les composants utilisés dans les *datacom*, la norme utilisée est la norme *Telcordia GR-468* [77]. Cette norme référence tous les tests obligatoires et optionnels, avec pour chacun d'entre eux, le nombre de pièces à tester et les résultats attendus en termes de défaillance afin de certifier la fiabilité des composants. On retrouve trois grandes familles de tests : les tests mécaniques, les tests en température avec composants non alimentés et les tests avec composants alimentés. Cependant, d'autres tests supplémentaires en dehors de cette norme sont généralement nécessaires pour garantir une fiabilité adéquate. Il est important de faire la distinction entre les tests dits de qualification, qui sont plutôt légers et conçus de manière à ne laisser apparaître aucune défaillance, et les tests dits d'usure qui eux sont extrêmement sévères et devraient entraîner la défaillance de la plupart des composants sur une période raisonnable (généralement quelques milliers d'heures). L'objectif ici n'est pas de faire une description complète et détaillée, mais il semble important de donner des informations sur les tests les plus généralement appliqués chez les industriels dans le cas des VCSELS [73].

L'un des premiers critères à prendre en compte est le degré de tolérance à l'augmentation de courant de seuil. Ce critère dépend du type de système dans lequel le composant sera incorporé. Selon les fabricants, pour des applications où le courant injecté est constant, une augmentation du seuil de 20% est communément admise. Pour les applications où l'on régule le courant d'injection pour maintenir une puissance de sortie constante, une augmentation du courant de seuil de 2 dB (correspondant à une augmentation de 58,5%) est tolérée. Pour les applications à courant de polarisation constant, une baisse de la puissance de sortie de 20 % est en général tolérée. Sur le plan pratique, une certaine marge a été constatée au départ, car il fallait une augmentation de 200 à 300% du courant de seuil avant de constater une défaillance, du moins sur les premières liaisons à 1 Gbps [73]. On peut supposer que les VCSELS à 25 Gbps ont aujourd'hui moins de marge, car les densités de courant utilisées sont beaucoup plus élevées.

Les tests pour développer un modèle de vieillissement accéléré consistent à faire fonctionner en continu un panel de composants en parallèle pendant plusieurs semaines avec des paramètres différents et définis au préalable. Les paramètres incontournables à faire varier sont la température de jonction et le courant d'alimentation. L'objectif est d'avoir le maximum de valeurs de paramètres dans une gamme raisonnable. Typiquement pour les températures, les variations vont de 0 à 150°C. Pour ce qui est des courants d'injection, on retrouve des valeurs allant de celle correspondant au fonctionnement normal du composant jusqu'à 2 à 3 fois sa valeur. Ces mesures statistiques de composants en conditions de vieillissement accéléré et sur des niveaux de contrainte échelonnés permettent de sortir des tendances au travers d'indicateurs bien définis. En fiabilité, la référence est le nombre de FIT (*Failure In Time*, taux de défaillance au cours du temps). Il s'exprime en nombre de pièces défaillantes au bout d'un milliard d'heures en fonctionnement. Il est couramment demandé des FIT inférieures à 100 voir aussi basses que 10 dans le cas des applications *datacom*. Les industriels publient en général leurs résultats en « *time to 1% failures* » (TT1%F), c'est-à-dire, le temps (exprimé en heures) qu'il faut pour atteindre 1% de défaillance dans l'échantillon de composant analysé. Ainsi les résultats obtenus à l'issue de ces tests peuvent être présentés sous cette forme pour différents designs de composants (figure I.4-2) [78] :

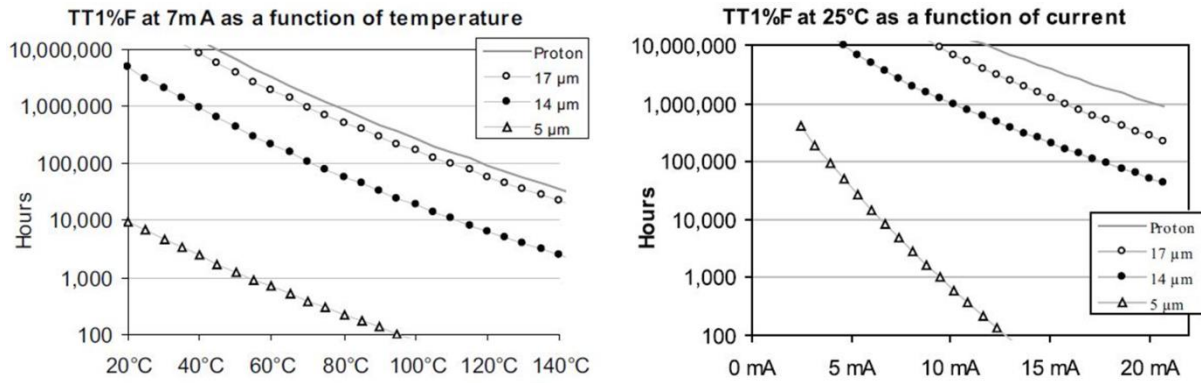


Figure I.4-2 : Gauche : Time to 1% failures à 7mA pour différentes températures et différentes structures VCSELS (ouverture d'oxyde et implantation protonique avec un diamètre non implanté de 15 μm). Droite : Time to 1% failures à 25°C pour différents courants d'alimentation et différentes structures VCSELS (ouverture d'oxyde et implantation protonique) [78].

On remarque que les VCSELS à confinement par implantation protonique, pour une même valeur de courant d'alimentation ou de température de fonctionnement, possèdent une meilleure fiabilité que les VCSELS à confinement par diaphragme d'oxyde. De plus, on observe également que plus l'on réduit le diaphragme d'oxyde ce qui correspond à augmenter la densité de courant injecté, plus le TT1%F diminue signifiant que la fiabilité se dégrade.

Outre les études sur la dégradation des lasers avec des puissances et des courants élevés, des dégradations mécaniques ou chimiques peuvent également se produire. Celles-ci sont couramment testées en utilisant des cycles de température ou des tests de corrosion dans des chambres « à chaleur humide », généralement à 85°C, avec une humidité relative de 85%. Certains problèmes ont été mis en évidence sur des VCSELS oxydés lorsqu'ils étaient dans des boîtiers non hermétiques et exposés à des environnements humides [79]–[81].

Ensuite, les données sont traitées par des modèles statistiques pour extrapoler des durées de vie ou des probabilités de défaillance dans un intervalle de conditions de fonctionnement objectif. Nous ne détaillerons pas ces modèles ici mais ils sont très bien documentés dans la littérature [73], [76].

I.4.2. Modes de dégradation

Les VCSELS présentent les mêmes mécanismes de dégradation que les diodes électroluminescentes et les lasers à émission par la tranche. En effet, on peut distinguer 3 modes de dégradations dont peuvent souffrir les VCSELS :

- La dégradation rapide qui conduit à une décroissance de l'émission laser dès la mise en fonctionnement du composant. Les diodes souffrant de ce mode de dégradation ne doivent pas sortir de la filière de *burn-in*.
- La dégradation subite ou soudaine (*sudden failures*) qui se caractérise par une chute soudaine de la puissance à zéro et peut se produire à n'importe quel moment au cours du fonctionnement du laser.

- La dégradation d'usure ou d'épuisement qui se traduit par une diminution continue et constante de la puissance optique à courant donné et de l'efficacité de la diode au cours du temps

Généralement, on distingue deux types de défaillances dont la différence est fondamentale d'un point de vue fiabilité : les défaillances, dites, non-conformistes (*maverick failures*) provoquées par des défauts de fabrication et les défaillances d'usure (*wearout failures*). Il est toutefois possible qu'un problème dû à une défaillance d'usure soit interprété comme une *maverick failure*, ou inversement. La défaillance d'usure est un type de défaillance qui survient sur de nombreux dispositifs en raison leurs conditions de fonctionnement. En revanche, les *maverick failures* ne s'appliquent qu'à une petite sous-population de dispositifs, qui présentent des défauts de fabrication. Une autre façon courante de distinguer les problèmes de non-conformité par rapport à l'usure dans les VCSELS consiste à déterminer si les défaillances sont soudaines (généralement les *maverick failures*) ou progressives (généralement des défaillances dues à l'usure). Comme les défaillances de non-conformité sont difficiles à détecter à faible niveau, elles ont été à l'origine de la grande majorité des problèmes constatés sur le terrain par les clients. En revanche, les défauts d'usure sont presque toujours faciles à détecter, à condition qu'un programme rigoureux de qualification des composants ait été mis en place.

Le problème le plus sérieux rencontré dans les VCSELS dégradés est la présence de *DLDs* (*Dark Line Defects*) qui sont des lignes créées par le mouvement de dislocations. Elles se développent très rapidement une fois qu'elles se rapprochent de la région active du fait des fortes températures et densité de photons à ce niveau. Cela se produit le plus souvent à cause de fissures au bord du miroir de Bragg partiellement oxydé [82], [83]. Dans les VCSELS à diaphragme d'oxyde, les couches à haute teneur en aluminium présentes dans le miroir de Bragg et mises à nue après gravure, s'oxydent partiellement (miroir oxydé). Malheureusement, ces couches étant épaisses et nombreuses, la contrainte cumulée est donc très élevée. Il arrive parfois qu'un délaminage se produise et que des dislocations traversent la région active en un point situé près du bord du miroir oxydé [84]. Un exemple de défaillance analysé rigoureusement est présenté sur les figures I.4-3 et I.4-4 [76], [82]. Ce processus peut prendre des années à se développer.

Egalement, ces problèmes peuvent être observés au niveau du front d'oxydation des couches qui servent de confinement. Cette situation devient encore plus critique car on est au plus proche de la zone d'émission du VCSEL. Herrick et al. ont pu mettre en évidence ces défaillances lors du fonctionnement du VCSEL sous des conditions de forte humidité (figure I.4-5).

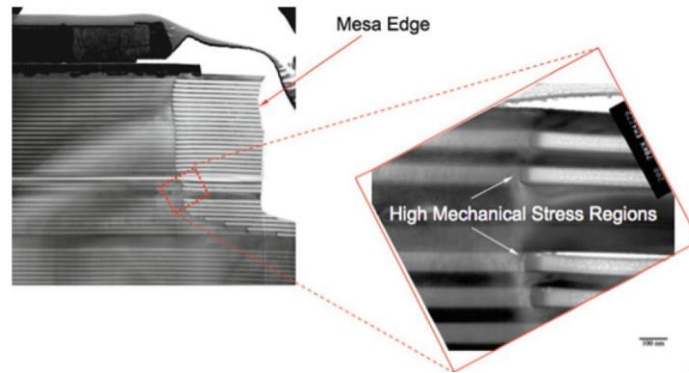


Figure I.4-3 : Image TEM (*Transmission Electron Microscope*) par la tranche du bord d'un VCSEL oxydé avec les zones claires correspondant au miroir oxydé. C'est une zone fragile d'où les *DLDs* peuvent provenir [73].

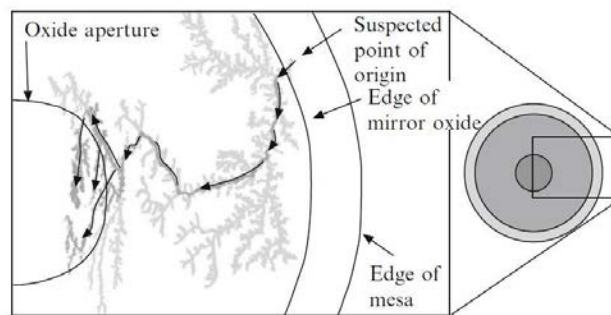


Figure I.4-4 : Schéma vue du dessus de la propagation d'une dislocation provenant du bord du miroir oxydé [73].

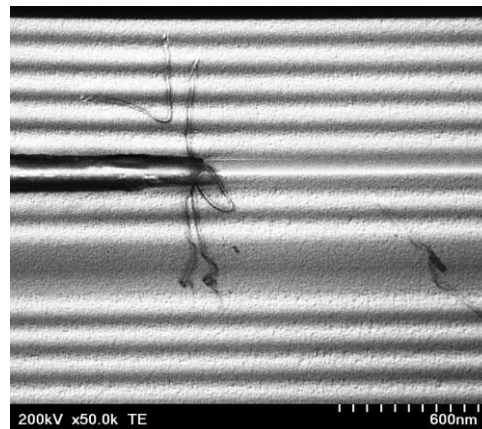


Figure I.4-5 : Image TEM par la tranche d'un VCSEL partiellement dégradé illustrant une dislocation émergeant du front d'oxydation [84].

Les retours d'analyse de défaillance recueillis et traités par les industriels et laboratoires semblent indiquer que le problème peut varier considérablement d'une plaque à l'autre. Cependant, le design de couches d'oxyde (teneur en Al, couches graduelles) ainsi que les conditions d'oxydation font une réelle différence et peuvent permettre de minimiser les contraintes mécaniques. C'est dans cette optique que ma thèse s'est inscrite.

I.5. Conclusion

Dans ce premier chapitre nous avons pu dresser l'état de l'art des diodes laser VCSELS en traitant différents points essentiels.

Tout d'abord, nous sommes remontés à l'origine de leur invention en faisant le parallèle avec les diodes lasers à émission par la tranche. Ce parallèle a permis de mettre en avant les avantages notables des VCSELS par rapport aux structures rubans, ce qui a motivé les chercheurs et industriels à développer la technologie. Nous avons ensuite présenté dans les grandes lignes l'historique de développement des performances de ces structures au travers des différentes applications qui n'ont fait que croître et se diversifier au fil des années. Les *datacom* demeurent encore aujourd'hui l'application historique des composants VCSELS basés sur la filière *arséniure de gallium* émettant à 850 nm. Mais des applications au sein des smartphones ont émergé très récemment, à tel point qu'aujourd'hui la technologie VCSEL est devenu une réelle source de profits pour les fabricants car les taux de production sont devenus considérables et ceci n'est pas près de s'arrêter selon les experts.

La seconde partie de ce chapitre a été consacrée à la description des principales briques technologiques constituant le VCSEL dans le but de comprendre son fonctionnement. Plus particulièrement, nous avons présenté une étude détaillée de la structure et des propriétés physiques au travers des miroirs de Bragg, de la zone active et des matériaux entrant dans leur réalisation. Pour finir, nous avons exposé les différentes méthodes de confinement qui existent et qui permettent de confiner électriquement et optiquement les porteurs. L'introduction du confinement par diaphragme d'oxyde enterré dans les VCSELS a clairement révolutionné les performances de ces composants et a accéléré leur commercialisation.

Enfin, la dernière partie de ce chapitre a permis d'exposer les problématiques liées à la fiabilité de ces composants. Nous avons pu dresser une synthèse de la méthodologie suivie par la majorité des industriels au travers de tests de qualification dans l'optique d'assurer une fiabilité répondant aux attentes. Ces tests permettent de prévenir au maximum l'impact des modes de dégradation mais ces derniers restent à préciser.

Références bibliographiques

- [1] H. Wenzel, J. Fricke, A. Klehr, A. Knauer, and G. Erbert, "High-power 980-nm DFB RW lasers with a narrow vertical far field," *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 18, no. 6, pp. 737–739, Mar. 2006.
- [2] K. Iga, F. Koyama, and S. Kinoshita, "Surface emitting semiconductor lasers," *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 24, no. 9, pp. 1845–1855, Sep. 1988.
- [3] K. Iga, "Surface-emitting laser-its birth and generation of new optoelectronics field," *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 6, no. 6, pp. 1201–1215, Nov. 2000.
- [4] K. Iga, "Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser: Its Conception and Evolution," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 47, no. 1, pp. 1–10, Jan. 2008.
- [5] H. Hattori, X. Letartre, C. Seassal, P. Rojo-Romeo, J. Leclercq, and P. Viktorovitch, "Analysis of hybrid photonic crystal vertical cavity surface emitting lasers," *Optics Express*, vol. 11, no. 15, p. 1799, Jul. 2003.
- [6] T. Czystanowski, M. Dems, and K. Panajotov, "Single mode condition and modes discrimination in photonic-crystal 1.3 μm AlInGaAs/InP VCSEL," *Optics Express*, vol. 15, no. 9, p. 5604, 2007.
- [7] M. Kuznetsov, F. Hakimi, R. Sprague, and A. Mooradian, "Design and characteristics of high-power ($>0.5\text{-W}$ CW) diode-pumped vertical-external-cavity surface-emitting semiconductor lasers with circular TEM/sub 00/ beams," *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 5, no. 3, pp. 561–573, Jun. 1999.
- [8] "Technology | MyVCSEL." [Online]. Available: <https://www.myvcsel.com/technology>.
- [9] F. Chouchane, "Confinement électrique et optique dans la filière GaAs : Ingénierie libre par oxydation sélective et reprise d'épitaxie," Dec. 2012.
- [10] G. P. Agrawal and N. K. Dutta, *Semiconductor Lasers*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [11] J. W. Goodman, F. J. Leonberger, Sun-Yuan Kung, and R. A. Athale, "Optical interconnections for VLSI systems," *Proceedings of the IEEE*, vol. 72, no. 7, pp. 850–866, 1984.
- [12] H. Soda, K. Iga, C. Kitahara, and Y. Suematsu, "GaInAsP/InP Surface Emitting Injection Lasers," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 18, no. 12, p. 2329, Dec. 1979.
- [13] F. Koyama, S. Kinoshita, and K. Iga, "Room-temperature continuous wave lasing characteristics of a GaAs vertical cavity surface-emitting laser," *Applied Physics Letters*, vol. 55, no. 3, pp. 221–222, Jul. 1989.
- [14] J. L. Jewell *et al.*, "Low-threshold electrically pumped vertical-cavity surface-emitting microlasers," *Electronics Letters*, vol. 25, no. 17, pp. 1123–1124, Aug. 1989.
- [15] M. Orenstein *et al.*, "Vertical-cavity surface-emitting InGaAs/GaAs lasers with planar lateral definition," *Applied Physics Letters*, vol. 56, no. 24, pp. 2384–2386, Jun. 1990.
- [16] B. Tell *et al.*, "High-power cw vertical-cavity top surface-emitting GaAs quantum well lasers," *Applied Physics Letters*, vol. 57, no. 18, pp. 1855–1857, Oct. 1990.
- [17] K. L. Lear *et al.*, "Small and large signal modulation of 850 nm oxide-confined vertical-cavity surface-emitting lasers," in *CLEO '97., Summaries of Papers Presented at the Conference on Lasers and Electro-Optics*, 1997, vol. 11, pp. 193–194.
- [18] T. Aggerstam, R. M. von Wurtemberg, C. Runnstrom, and E. Choumas, "Large aperture 850nm oxide-confined VCSELs for 10Gb/s data communication," in *Vertical-Cavity Surface-Emitting Lasers VI*, 2002, vol. 4649, pp. 19–24.

- [19] S. L. Yellen *et al.*, "Reliability of GaAs-based semiconductor diode lasers: 0.6-1.1 μm ," *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 29, no. 6, pp. 2058–2067, Jun. 1993.
- [20] S. A. Blokhin *et al.*, "Oxide-confined 850 nm VCSELS operating at bit rates up to 40 Gbit/s," *Electronics Letters*, vol. 45, no. 10, pp. 501–503, May 2009.
- [21] L. Chorchos *et al.*, "A 50Gbit/s Net NRZ Error-Free 850nm VCSEL Based Optical Interconnect," in *2019 IEEE Optical Interconnects Conference (OI)*, 2019, pp. 1–2.
- [22] H.-L. Wang, W. Fu, J. Qiu, and M. Feng, "850 nm VCSELS for 50 Gb/s NRZ Error-Free Transmission over 100-meter OM4 and up to 115 °C Operation," in *Optical Fiber Communication Conference (OFC) 2019 (2019), paper W3A.1*, 2019, p. W3A.1.
- [23] W. Jiang, P. Claisse, and M. S. Leiby, "Integrated vertical cavity surface emitting laser pair for high density data storage and method of fabrication," US5831960A, 03-Nov-1998.
- [24] S. Shinada, F. Koyama, N. Nishiyama, M. Arai, K. Goto, and K. Iga, "Fabrication of Micro-Aperture Surface Emitting Laser for Near Field Optical Data Storage," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 38, no. Part 2, No. 11B, pp. L1327–L1329, Nov. 1999.
- [25] R. Michalzik, Ed., *VCSELS: fundamentals, technology and applications of vertical-cavity surface-emitting lasers*. New York: Springer, 2013.
- [26] R. Szveda, "VCSELS resurgent," *III-Vs Review*, vol. 17, no. 8, pp. 28–31, Nov. 2004.
- [27] E. Thrush *et al.*, "Integrated semiconductor vertical-cavity surface-emitting lasers and PIN photodetectors for biomedical fluorescence sensing," *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 40, no. 5, pp. 491–498, May 2004.
- [28] W. Hofmann *et al.*, "Long-wavelength VCSELS for optical networks and trace-gas monitoring," in *Optoelectronic Devices: Physics, Fabrication, and Application IV*, 2007, vol. 6766, p. 67660F.
- [29] J. Wang, S. T. Sanders, J. B. Jeffries, and R. K. Hanson, "Oxygen measurements at high pressures with vertical cavity surface-emitting lasers," *Applied Physics B*, vol. 72, no. 7, pp. 865–872, May 2001.
- [30] G. Totschnig *et al.*, "High-speed vertical-cavity surface-emitting laser (VCSEL) absorption spectroscopy of ammonia (NH₃) near 1.54 μm ," *Applied Physics B*, vol. 76, no. 5, pp. 603–608, May 2003.
- [31] G. Totschnig *et al.*, "1.8 μm vertical-cavity surface-emitting laser absorption measurements of HCl, H₂O and CH₄," p. 7.
- [32] D. Sanchez, L. Cerutti, and E. Tournié, "Mid-IR GaSb-based monolithic vertical-cavity surface-emitting lasers," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 46, no. 49, p. 495101, Nov. 2013.
- [33] A. Andrejew, S. Sprengel, and M.-C. Amann, "GaSb-based vertical-cavity surface-emitting lasers with an emission wavelength at 3 μm ," *Opt. Lett., OL*, vol. 41, no. 12, pp. 2799–2802, Jun. 2016.
- [34] T. Kondo *et al.*, "Developments of VCSELS for printers and optical communications at Fuji Xerox," presented at the SPIE OPTO, San Francisco, California, United States, 2016, p. 97660C.
- [35] N. Mukoyama, H. Otoma, J. Sakurai, N. Ueki, and H. Nakayama, "VCSEL array-based light exposure system for laser printing," presented at the Integrated Optoelectronic Devices 2008, San Jose, CA, 2008, p. 69080H.
- [36] R. L. Thornton, "Vertical cavity lasers for printing," in *1997 Digest of the IEEE/LEOS Summer Topical Meeting: Vertical-Cavity Lasers/Technologies for a Global Information Infrastructure/WDM Components Technology/Advanced Semiconductor Lasers and Applications/Gallium Nitride Materials, Processing, and Devices (C, Montreal, Que., Canada, 1997, pp. 71–72.*
- [37] D. Collins and N. Li, "Optical mouse using VCSELS," US7791591B2, 07-Sep-2010.

- [38] "VCSELS - Market and Technology Trends 2019," *i-Micronews*. [Online]. Available: <https://www.i-micronews.com/products/vcsels-market-and-technology-trends-2019/>.
- [39] T. E. Sale, *Vertical cavity surface emitting lasers*. Taunton: Research Studies Press, 1995.
- [40] A. Miller, M. Ebrahimzadeh, M. Ebrahimzadeh, and D. M. Finlayson, *Semiconductor Quantum Optoelectronics: From Quantum Physics to Smart Devices: Proceedings of the Fiftieth Scottish Universities Summer School in Physics, St. Andrews, June 1998*. Taylor & Francis, 1999.
- [41] C. Levallois, "Étude et réalisation de lasers à cavité verticale mono et multi-longueurs d'onde émettant à 1,55 μm ," Jul. 2006.
- [42] H. A. Macleod, *Thin-film optical filters*, 3rd ed. Bristol ; Philadelphia: Institute of Physics Pub, 2001.
- [43] K. Streubel, S. Rapp, J. Andre, and J. Wallin, "Room-temperature pulsed operation of 1.5- μm vertical cavity lasers with an InP-based Bragg reflector," *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 8, no. 9, pp. 1121–1123, Sep. 1996.
- [44] J. Piprek, D. I. Babić, and J. E. Bowers, "Simulation and analysis of 1.55 μm double-fused vertical-cavity lasers," *Journal of Applied Physics*, vol. 81, no. 8, pp. 3382–3390, Apr. 1997.
- [45] A. T. Hajjiah, "Design and Analysis of Whispering Gallery Mode Semiconductor Lasers" 2009.
- [46] S. W. Corzine, R. S. Geels, J. W. Scott, R.- Yan, and L. A. Coldren, "Design of Fabry-Perot surface-emitting lasers with a periodic gain structure," *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 25, no. 6, pp. 1513–1524, Jun. 1989.
- [47] J. Talghader and J. S. Smith, "Thermal dependence of the refractive index of GaAs and AlAs measured using semiconductor multilayer optical cavities," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 66, no. 3, pp. 335–337, Jan. 1995.
- [48] J. Humlek, F. Luke, and K. Ploog, "Temperature dependence of the direct energy gap in a GaAs/AlAs superlattice," *Phys. Rev. B*, vol. 42, no. 5, pp. 2932–2936, Aug. 1990.
- [49] Z. Hang, D. Yan, F. H. Pollak, G. D. Pettit, and J. M. Woodall, "Temperature dependence of the direct band gap of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x=0.06$ and 0.15)," *Phys. Rev. B*, vol. 44, no. 19, pp. 10546–10550, Nov. 1991.
- [50] K. Tai, R. J. Fischer, K. W. Wang, S. N. G. Chu, and A. Y. Cho, "Use of implant isolation for fabrication of vertical cavity surface-emitting laser diodes," *Electronics Letters*, vol. 25, no. 24, pp. 1644–1645, Nov. 1989.
- [51] Y. J. Yang, T. G. Dziura, T. Bardin, S. C. Wang, and R. Fernandez, "Continuous wave single transverse mode vertical-cavity surface-emitting lasers fabricated by helium implantation and zinc diffusion," *Electronics Letters*, vol. 28, no. 3, pp. 274–276, Jan. 1992.
- [52] C. C. Wu, K. Tai, T. C. Huang, and K. F. Huang, "Reliability studies of gain-guided 0.85 μm GaAs/AlGaAs quantum well surface emitting lasers," *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 6, no. 1, pp. 37–39, Jan. 1994.
- [53] A. Scherer, J. L. Jewell, Y. H. Lee, J. P. Harbison, and L. T. Florez, "Fabrication of microlasers and microresonator optical switches," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 55, no. 26, pp. 2724–2726, Dec. 1989.
- [54] H. Saito, K. Nishi, I. Ogura, S. Sugou, and Y. Sugimoto, "Room-temperature lasing operation of a quantum-dot vertical-cavity surface-emitting laser," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 21, pp. 3140–3142, Nov. 1996.
- [55] C. J. Chang-Hasnain, M. Orenstein, A. Von Lehmen, L. T. Florez, J. P. Harbison, and N. G. Stoffel, "Transverse mode characteristics of vertical cavity surface-emitting lasers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 57, no. 3, pp. 218–220, Jul. 1990.

- [56] K. D. Choquette and R. E. Leibenguth, "Control of vertical-cavity laser polarization with anisotropic transverse cavity geometries," *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 6, no. 1, pp. 40–42, Jan. 1994.
- [57] B. J. Thibeault *et al.*, "Evaluating the effects of optical and carrier losses in etched-post vertical cavity lasers," *Journal of Applied Physics*, vol. 78, no. 10, pp. 5871–5875, Nov. 1995.
- [58] B. Corbett and W. M. Kelly, "Surface recombination in dry etched AlGaAs/GaAs double heterostructure p-i-n mesa diodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 62, no. 1, pp. 87–89, Jan. 1993.
- [59] Y. H. Lee *et al.*, "Effects of etch depth and ion implantation on surface emitting microlasers," *Electronics Letters*, vol. 26, no. 4, pp. 225–227, Feb. 1990.
- [60] D. L. Huffaker, D. G. Deppe, K. Kumar, and T. J. Rogers, "Native-oxide defined ring contact for low threshold vertical-cavity lasers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65, no. 1, pp. 97–99, Jul. 1994.
- [61] T. Numai *et al.*, "Record Low Threshold Current in Microcavity Surface-Emitting Laser," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 10B, p. L1533, Oct. 1993.
- [62] R. Jäger *et al.*, "57% wallplug efficiency oxide-confined 850 nm wavelength GaAs VCSELS," *Electronics Letters*, vol. 33, no. 4, p. 330, 1997.
- [63] D. L. Huffaker and D. G. Deppe, "Intracavity contacts for low-threshold oxide-confined vertical-cavity surface-emitting lasers," *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 11, no. 8, pp. 934–936, Aug. 1999.
- [64] K. L. Lear, K. D. Choquette, R. P. Schneider, S. P. Kilcoyne, and K. M. Geib, "Selectively oxidised vertical cavity surface emitting lasers with 50% power conversion efficiency," *Electronics Letters*, vol. 31, no. 3, pp. 208–209, Feb. 1995.
- [65] M. Grabherr, R. Jager, R. Michalzik, B. Weigl, G. Reiner, and K. J. Ebeling, "Efficient single-mode oxide-confined GaAs VCSEL's emitting in the 850-nm wavelength regime," *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 9, no. 10, pp. 1304–1306, Oct. 1997.
- [66] T.- Oh, O. B. Shchekin, and D. G. Deppe, "Single-mode operation in an antiguided vertical-cavity surface-emitting laser using a low-temperature grown AlGaAs dielectric aperture," *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 10, no. 8, pp. 1064–1066, Aug. 1998.
- [67] A. N. Al-Omari and K. L. Lear, "VCSELS with a self-aligned contact and copper-plated heatsink," *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 17, no. 9, pp. 1767–1769, Sep. 2005.
- [68] K. L. Lear and A. N. Al-Omari, "Progress and issues for high-speed vertical cavity surface emitting lasers," in *Vertical-Cavity Surface-Emitting Lasers XI*, 2007, vol. 6484, p. 64840J.
- [69] A. N. Al-Omari, G. P. Carey, S. Hallstein, J. P. Watson, G. Dang, and K. L. Lear, "Low thermal resistance high-speed top-emitting 980-nm VCSELS," *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 18, no. 11, pp. 1225–1227, Jun. 2006.
- [70] Y. Laaroussi *et al.*, "Oxide confinement and high contrast grating mirrors for Mid-infrared VCSELS," *Opt. Mater. Express, OME*, vol. 3, no. 10, pp. 1576–1585, Oct. 2013.
- [71] Y. Laaroussi *et al.*, "Oxide-confined mid-infrared VCSELS," *Electronics Letters*, vol. 48, no. 25, pp. 1616–1618, Dec. 2012.
- [72] C. I. H. Ashby *et al.*, "Wet oxidation of Al_xGa_{1-x}As: Temporal evolution of composition and microstructure and the implications for metal-insulator-semiconductor applications," *Applied Physics Letters*, vol. 70, no. 18, pp. 2443–2445, May 1997.
- [73] O. Ueda and S. J. Pearton, Eds., *Materials and Reliability Handbook for Semiconductor Optical and Electron Devices*. New York, NY: Springer New York, 2013.
- [74] F. Jensen and N. E. Petersen, *Burn-In: An Engineering Approach to the Design and Analysis of Burn-In Procedures*, 1 edition. Chichester West Sussex, England ; New York: Wiley, 1991.

- [75] R. G. Waters, "Diode laser degradation mechanisms: A review," *Progress in Quantum Electronics*, vol. 15, no. 3, pp. 153–174, Jan. 1991.
- [76] R. J. Ross, Ed., *Microelectronics failure analysis: desk reference*, 6th ed. Materials Park, Ohio: ASM International, 2011.
- [77] "Telcordia (Bellcore) GR-468-CORE," *Electron Test Equipment Ltd*, 26-Jul-2018. .
- [78] B. M. Hawkins, R. A. Hawthorne, J. K. Guenter, J. A. Tatum, and J. R. Biard, "Reliability of various size oxide aperture VCSELS," in *52nd Electronic Components and Technology Conference 2002. (Cat. No.02CH37345)*, San Diego, CA, USA, 2002, pp. 540–550.
- [79] R. W. Herrick, "Reliability of fiber optic datacom modules at Agilent Technologies," in *52nd Electronic Components and Technology Conference 2002. (Cat. No.02CH37345)*, San Diego, CA, USA, 2002, pp. 532–539.
- [80] S. Xie *et al.*, "Failure Mode Analysis of Oxide VCSELS in High Humidity and High Temperature," *J. Lightwave Technol., JLT*, vol. 21, no. 4, p. 1013, Apr. 2003.
- [81] S. Xie *et al.*, "Reliability and failure mechanisms of oxide VCSELS in non-hermetic environments," p. 8.
- [82] C. J. Helms, I. Aeby, W. Luo, R. W. Herrick, and A. Yuen, "Reliability of oxide VCSELS at Emcore," in *Vertical-Cavity Surface-Emitting Lasers VIII*, 2004, vol. 5364, pp. 183–189.
- [83] C. Lei *et al.*, "Emcore VCSEL failure mechanism and resolution," in *Vertical-Cavity Surface-Emitting Lasers XIV*, 2010, vol. 7615, p. 761504.
- [84] R. W. Herrick, A. Dafinca, P. Farthouat, A. A. Grillo, S. J. McMahon, and A. R. Weidberg, "Corrosion-Based Failure of Oxide-Aperture VCSELS," *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 49, no. 12, pp. 1045–1052, Dec. 2013.

Chapitre II : Etat de l'art sur le mécanisme d'oxydation dans les structures GaAs/Al_xGa_{1-x}As

II.1. Introduction

Dans ce second chapitre nous étudions le procédé d'oxydation utilisé pour obtenir le confinement dans les structures VCSELs. Tout d'abord, nous commençons par exposer l'origine et le principe de cette technique. Ensuite nous présentons, au travers des différentes études menées sur le sujet, les mécanismes mis en jeu qui permettent de décrire la stabilité thermodynamique et la microstructure de ces oxydes. Enfin, nous abordons la cinétique d'oxydation en évaluant l'influence des divers paramètres déterminants qui peuvent être intrinsèques à la structure ou extrinsèques (conditions d'oxydation). Ceci nous permet d'introduire le modèle empirique utilisé pour cette cinétique en exposant ses limites et les extensions qui ont pu être apportées.

II.2. Origine et principe

II.2.1. Origine du procédé

L'histoire débute à la fin des années 70 quand Tsang observa pour la toute première fois le phénomène de l'oxydation des couches d'AlAs autour de 100°C [1]. Il a ensuite fallu attendre une dizaine d'années pour que Dellesasse et al. découvrent par hasard l'oxydation thermique humide de composés contenant de l'aluminium à des températures supérieures à 300°C [2]. Leur but premier était de dégrader de manière accélérée des hétérostructures GaAs/Al_xGa_{1-x}As (avec $x > 0.7$) par l'humidité atmosphérique en les exposant à un flux de N₂ saturé en vapeur d'eau à une température de 400°C. Ils ont ainsi constaté que les couches très riches en aluminium se corrodent formant un oxyde stable non stœchiométrique (AlO_x), plus dense, ayant un faible indice de réfraction (~1.6) [3] et de meilleure qualité que les oxydes conventionnels obtenus par hydrolyse. Après cette découverte, les études ont montré que cet oxyde formé à l'issue de ce procédé est un isolant électrique qui présente optiquement une gamme de transparence qui s'étend du visible à l'infrarouge proche. Toutes ces propriétés réunies ont ainsi pu être exploitées pour réaliser des oxydes dans le but d'obtenir le confinement électrique et optique dans les structures à semi-conducteurs III-V. Les premières démonstrations sur des composants tels que les diodes lasers à émission par la tranche ont montré que l'incorporation d'un tel oxyde pour obtenir le confinement électrique et optique permet d'augmenter significativement les performances [4]–[6]. Mais ce procédé d'oxydation est surtout devenu incontournable pour les composants VCSELs, ce qui a marqué une vraie rupture du point de vue de leurs performances. En effet, ceci a conduit à l'obtention de structures avec de faibles courants de seuil, de bons rendements externes (jusqu'à 50%) et ainsi favorisé leur commercialisation pour diverses applications [7]–[13]. Même si l'utilisation principale de ces oxydes reste le confinement électro-optique, on le retrouve dans plusieurs applications en microélectronique ou micro-optique. En effet, l'AlO_x est présent dans les miroirs de Bragg de haute réflectivité de certaines microcavités dans le but d'atteindre un fort facteur de

qualité grâce au contraste d'indice important avec le GaAs [14]–[17]. Egalement, des applications telles que les guides d'ondes biréfringents [18], les structures à cristaux photoniques [19]–[21] ou encore les microlentilles [22], [23] intègrent le processus d'oxydation dans leur cycle de fabrication.

Par conséquent, on saisit rapidement l'importance de cette méthode d'oxydation thermique humide si elle est bien intégrée dans les procédés technologiques de fabrication des composants optoélectroniques. De ce fait, beaucoup de travaux ont porté sur les différents aspects de l'oxydation dans le but de réellement comprendre les mécanismes thermodynamiques, l'identification des réactions chimiques impliquées, l'analyse de la microstructure de l'oxyde et la modélisation de la cinétique du processus. Une grande maîtrise de ce procédé de fabrication et une évaluation des propriétés intrinsèques de l'oxyde permettent d'assurer une bonne fiabilité, une robustesse et surtout une bonne reproductibilité qui sont des caractéristiques essentielles pour les fabricants de composants utilisant ce procédé.

II.2.2. Principe de l'oxydation thermique humide

L'oxydation des couches d'Al_xGa_{1-x}As enterrées au sein d'un empilement multicouches épitaxié s'effectue à des températures comprises entre 380 et 500°C. Elle est dite « humide » puisqu'elle se produit sous flux saturé en vapeur d'eau et « sélective » car au sein d'une hétérostructure, elle n'affecte que les couches possédant une forte teneur en Al ($x > 0.8$). Pour que cette oxydation latérale ait lieu, il est nécessaire de faire entrer en contact les espèces oxydantes avec les couches d'Al_xGa_{1-x}As. Pour ce faire, il est réalisé au préalable une gravure, par voie sèche ou humide, d'une mesa de manière à ouvrir un accès à la surface latérale des couches à oxyder. Les espèces oxydantes diffusent alors latéralement au travers de la couche à partir de cette surface vers le centre de la mesa, donnant naissance à un oxyde d'aluminium stable de structure principalement amorphe. Dans notre cas, l'oxydant est la vapeur d'eau présente dans l'environnement à haute température car elle permet d'obtenir des oxydes de hautes qualités diélectriques et ayant un faible indice de réfraction (~ 1.6). Une simple oxydation sèche à base d'oxygène ne permet pas d'obtenir ces caractéristiques nécessaires au confinement électrique et optique latéral. En effet, sous atmosphère humide, l'oxydation peut s'étendre jusqu'à des longueurs de plusieurs dizaines de micromètres, alors qu'elle est restreinte à quelques centaines de nanomètres pour une oxydation sous oxygène.

Cet oxyde, communément appelé AlO_x, présente une microstructure poreuse permettant la diffusion des espèces oxydantes dans l'oxyde et jusqu'à l'interface de réaction. Dans la littérature, beaucoup de travaux sur l'étude des mécanismes d'oxydation et des modèles décrivant la cinétique d'oxydation établissent une analogie entre l'oxydation thermique humide d'AlAs et l'oxydation thermique du silicium. Nous détaillerons notamment les travaux de Deal et Grove [24] ultérieurement dans ce chapitre (II.4.3) quand nous aborderons la cinétique d'oxydation.

Schématiquement, le procédé peut être décrit en 3 étapes qui sont l'absorption, la diffusion à travers l'oxyde formé et la réaction chimique à l'interface. L'eau présente dans l'atmosphère est absorbée dans la couche d'oxyde déjà formée puis diffuse à travers cette même couche jusqu'au front d'oxydation qui marque l'interface AlO_x/AlGaAs. Les espèces oxydantes réagissent ensuite avec l'AlGaAs à l'interface pour former une plus grande profondeur d'AlO_x. La composition chimique et la microstructure de cet oxyde ont été l'objet de plusieurs travaux que nous allons passer en revue par la suite.

II.3. Stabilité thermodynamique et microstructure de l'oxyde

II.3.1. Réactions chimiques mises en jeu

L'oxydation de l'AlAs peut se faire de deux manières différentes : soit par voie sèche, soit par voie humide. L'oxydation sèche peut être décrite simplement par cette équation chimique :

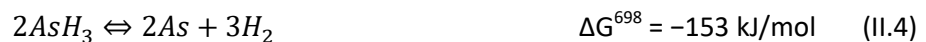


L'état oxydé Al_2O_3 est ici obtenu par réduction de l'oxygène O_2 en O_2^- . Cependant comme évoqué précédemment cette réaction d'oxydation n'est que superficielle car l'oxyde d'arsenic formé est non-poreux et ne permet donc pas aisément la progression de l'oxydation. Ashby et al. avaient relevé une profondeur oxydée saturant à 80 nm pour une température d'oxydation de 500°C [25]. Dans le but d'utiliser l'oxyde pour des applications de confinement optique dans les composants optoélectronique, de telles profondeurs d'oxydation sont insuffisantes.

L'oxydation humide présente, quant à elle, une différence majeure, à savoir que l'oxygène est cette fois-ci sous la forme de molécule d'eau donc lié aux atomes d'hydrogène dont le rôle est essentiel pour faciliter la formation de l'oxyde. En effet, l'élément H^+ rend possible la réduction de l'oxyde d'arsenic formé et donc plusieurs réactions entrent en jeu contrairement au procédé par voie sèche, ce qui permet la progression de l'oxyde sur de plus grandes distances. Ashby, et al. ont mené les premières études permettant de mieux comprendre le mécanisme réactionnel de l'oxydation [25]–[27]. Ils ont analysé par spectroscopie Raman des échantillons partiellement oxydés et ont alors pu mettre en évidence la présence d' Al_2O_3 , As_2O_3 et As mais aussi d' $\text{AlO}(\text{OH})$ dans l'oxyde final. Pour expliquer leur formation, ils ont suggéré le scénario décrit par les réactions suivantes pour l'oxydation d'une couche d'AlAs par [27] :

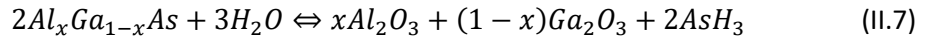


Les équations II.2 et II.3 permettent d'expliquer la formation d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 , de résiduels d'hydroxyde d'aluminium $\text{AlO}(\text{OH})$ et d'arsine AsH_3 , cette dernière étant un intermédiaire de réaction. Ensuite, l'arsine produite va se dissocier soit pour former de l'arsenic élémentaire As, soit de l'oxyde d'arsenic As_2O_3 [27] :



La réduction de l'oxyde d'arsenic As_2O_3 peut aussi être faite via l'équation II.6 et si celle-ci se fait suffisamment rapidement, elle peut compenser sa propre formation décrite par l'équation II.5. Nous verrons par la suite que cette compétition des réactions produisant l'arsenic élémentaire et l'oxyde d'arsenic va déterminer le type d'évolution de la vitesse d'oxydation notamment en fonction de la température de réaction.

Dans le cas de l'oxydation d'une couche contenant une faible teneur en gallium Al_xGa_{1-x}As ($x > 0.8$), l'équation II.2 devient [28] :



Ashby et al. ont également constaté la formation de précipités amorphes d'arsenic vers les interfaces lors de l'oxydation d'une couche d'Al_xGa_{1-x}As enterrée dans du GaAs, qu'ils ont expliquée par la réaction suivante [26] :



Ils ont montré que la présence de tels résidus riches en As dans la couche oxydée est un facteur de dégradation des propriétés diélectriques de l'oxyde. Ces effets néfastes se manifestent par une augmentation du courant de fuite jusqu'à deux ordres de grandeur. Cheong et al. se sont focalisés sur l'arsenic présent dans une couche Al_{0.96}Ga_{0.04}As oxydée en réalisant des analyses XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) et EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) [29]. En utilisant des mesures de référence, ils ont pu montrer que l'arsenic est présent principalement sous la forme d'As³⁺ (80%) mais aussi sous la forme d'As⁵⁺ (20%) ce qui correspond respectivement aux oxydes As₂O₃ et As₂O₅.

II.3.2. Microstructure de l'oxyde

Dans la littérature, on retrouve de nombreuses études dont l'objectif était d'identifier les différents composés chimiques présents dans l'oxyde produit. Les premiers résultats obtenus par TEM et par SIMS (*Secondary Ion Mass Spectroscopy*) ont montré que l'oxyde formé est essentiellement amorphe avec des grains cristallins de faibles dimensions (quelques nm) [30], [31]. Leur présence a été justifiée par l'irradiation de l'oxyde par le faisceau d'électrons lors de l'observation dans le microscope. La formation des phases stables telles que l'alumine Al₂O₃ ou l'hydroxyde d'aluminium AlO(OH) permet d'expliquer la bonne stabilité de l'oxyde obtenu comparé aux oxydes conventionnels obtenus par hydrolyse qui eux sont principalement composés de Gibbsite Al(OH)₃. En se basant sur les diagrammes de phases et les études de Sugg et al., les phases susceptibles d'être les produits stables ou intermédiaires de l'oxydation de l'AlAs sont les suivantes [28] :

- Des oxydes d'aluminium : les alumines Al₂O₃ γ, η, δ, χ.
- Des hydroxydes d'aluminium : la Dispure (α-AlO(OH)), la Boehmite (γ-AlO(OH)).
- Des espèces volatiles : As (sous forme As₂ ou As₄), AsH₃.

Au fil des années, les chercheurs ont utilisé plusieurs techniques dans le but d'avoir des informations précises sur la microstructure de l'oxyde. Vu les faibles épaisseurs des couches enterrées d'AlAs (environ quelques dizaines de nm d'épaisseur), on peut dire aujourd'hui que les études réalisées par TEM ont grandement contribué à cette analyse fine de la microstructure de l'AlO_x. En effet, la diffraction des électrons par TEM a permis d'identifier la formation d'un oxyde cristallin dont la structure est cubique et de groupe d'espace Fd-3m. Un paramètre de maille de 7.87 Å a été mesuré par Guha et al., ce qui coïncide bien avec celui de l'alumine γ-Al₂O₃ qui est de 7.9 Å [32]. Ils ont également pu constater la présence d'une interface poreuse de faible adhérence dont la dégradation de la qualité a été reliée aux contraintes mécaniques engendrées par le procédé

d'oxydation. Les contraintes estimées théoriquement sont de l'ordre de la centaine de MPa. Ces observations ont été validées par Twesten et al. qui ont pu montrer, au travers l'utilisation du TEM en mode champ sombre, la présence d'un oxyde amorphe contenant des grains de cristaux fins (4 à 13 nm) d'alumine $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [33]. Sur la figure II.3-1 issue de leur étude, on remarque aussi au niveau de la frontière entre l' AlO_x et l' $\text{Al}_{0.92}\text{Ga}_{0.08}\text{As}$ une zone amorphe dont l'épaisseur est d'environ 17 nm à son maximum. Cette zone amorphe est principalement composée des produits intermédiaires issus de la réaction d'oxydation (hydroxyde d'aluminium, oxyde d'aluminium amorphe, oxyde d'arsenic) qui servent de précurseurs à la formation de la couche poreuse d'alumine $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ poly-cristalline. Li et al. ont plus récemment confirmé ces observations en réalisant des études combinant le TEM et la spectroscopie Raman [34], [35]. En étudiant des durées d'oxydation différentes, ils ont pu expliquer la présence des contraintes mécaniques évoquées par Guha par deux phénomènes distincts suivant la durée de l'oxydation. Dans les conditions d'oxydation décrites, pour de courtes durées (10 et 20 min), l'arsenic résiduel n'a pas le temps d'exodiffuser et s'accumule donc au niveau des interfaces. Pour les oxydations de plus longues durées (40 et 50 min), l'arsenic a le temps d'exodiffuser mais la contraction de la couche d'oxyde formée est dans ce cas plus importante (5 à 10% en volume). Pour finir, Guillotel et al. ont pu montrer, au travers d'une étude focalisée sur la qualité des interfaces AlO_x/GaAs , la présence d'oxyde de gallium au niveau des interfaces [36]. Leurs analyses révèlent une augmentation de 43% de la rugosité d'interface après oxydation. Ces résultats viennent ainsi confirmer les travaux d'Ashby et Twesten.

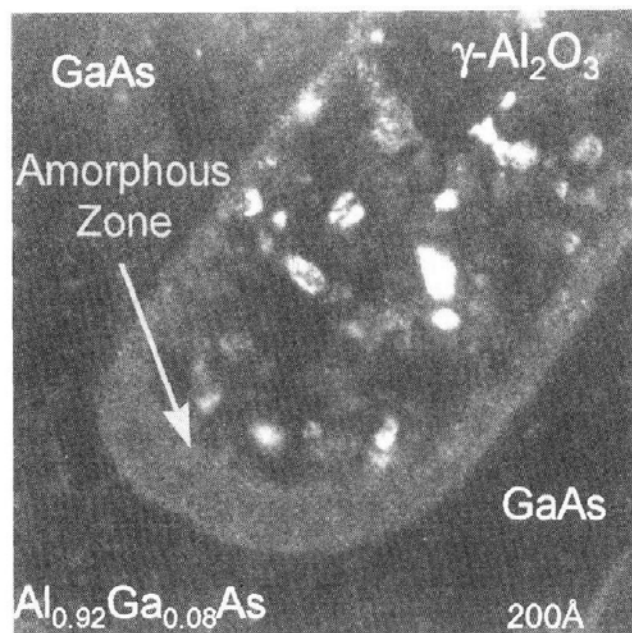


Figure II.3-1 : Image TEM en champ sombre du front d'oxydation d'une couche d' $\text{Al}_{0.92}\text{Ga}_{0.08}\text{As}$ [33].

Pour résumer, l'oxyde formé par voie humide est un oxyde d'aluminium principalement amorphe, poreux, stable, avec de faibles quantités d'alumine cristalline $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, d'hydroxyde d'aluminium $\text{AlO}(\text{OH})$, d'oxydes d'arsenic (As_2O_3 , As_2O_5), d'oxyde de gallium ($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$), et d'arsenic résiduel As. Il est très important de noter que la microstructure et la composition de l'oxyde complexe décrits précédemment dépendent fortement des caractéristiques propres aux couches d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ à oxyder (teneur en aluminium, épaisseur, couches environnantes), de leurs méthodes de croissance (MBE, MOVPE), et surtout des conditions expérimentales du procédé d'oxydation

(température, pression, flux, durée). Nous verrons par la suite comment ces paramètres jouent sur la cinétique de la réaction.

Comme nous l'avons évoqué précédemment, l'oxydation humide se fait sur des distances beaucoup plus grandes que l'oxydation par voie sèche du fait de la porosité de la couche formée dans le cas d'utilisation de vapeur d'eau. Cette remarque met en lumière l'importance des mécanismes de diffusion qui ont lieu au travers de la structure amorphe de l'oxyde déjà formé jusqu'au front de réaction à l'interface avec le semi-conducteur. De plus, cette diffusion se fait également au sein des structures cristallines notamment au niveau des interfaces horizontales de la couche oxydée avec le semi-conducteur, sachant qu'elle peut être facilitée par la présence de défauts ponctuels. L'observation par TEM a confirmé la présence de ces pores au niveau des interfaces permettant des oxydations de couches d'épaisseur allant jusqu'au micromètre [32]. Il est à noter que la longueur de diffusion des espèces oxydantes au travers du réseau cristallin est négligeable pour les températures utilisées pour l'oxydation. Ainsi, pour expliquer la progression aisée du front d'oxydation, des équipes ont avancé l'hypothèse que celle-ci se faisait grâce au transport des ions et molécules à travers les pores de l'oxyde déjà formé [37]. L'évacuation des espèces volatiles qui résultent des différentes réactions chimiques décrites précédemment se ferait donc par ce biais. Cependant, en fonction des conditions expérimentales, il a été observé que le procédé d'oxydation commence à saturer pour des profondeurs latérales de l'ordre de 50 à 100 μm . Des équipes ont cherché à expliquer ce phénomène en affirmant qu'au-delà d'un certain temps, les pores dans l'oxyde qui facilitent la diffusion des espèces de réaction se voient obstrués par la formation d' Al_2O_3 et As_2O_3 [38]. Une autre hypothèse développée est celle de la saturation de la réaction induisant un blocage par l'accumulation des produits de la réaction comme l'oxyde d'arsenic au niveau des interfaces oxyde/semi-conducteur [39].

II.3.3. Phénomène de réduction du volume de la couche oxydée

Durant le procédé d'oxydation humide, la transformation de la couche semi-conductrice en oxyde engendre un phénomène de réduction de volume qui se traduit par une diminution de son épaisseur. En première approche, cette réduction de volume d'une couche d'AlAs oxydée peut être estimée théoriquement autour de 20% si on considère que le volume par atome d'aluminium pour AlAs est de 3.57^3 \AA^3 , alors qu'il n'est que de 2.85^3 \AA^3 pour l'alumine $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [40]. Expérimentalement, le volume de l'oxyde résultant du procédé est plus faible que celui de la couche initiale d'AlAs d'environ 11 à 13% [41], [42]. Cette différence entre la contraction estimée théoriquement et la contraction estimée expérimentalement a été justifiée d'une part, par la forte porosité de la couche oxydée et d'autre part, par la présence de phases amorphes dans l'oxyde et notamment au niveau du front d'oxydation [31]–[33]. En effet, Takamori et al. ont montré, à travers une étude de l'interface oxyde/semi-conducteur par TEM, l'existence d'une zone de transition d'environ 200 nm d'extension latérale sur laquelle l'épaisseur de la couche d'oxyde évolue graduellement [43]. Comme cette zone de transition contient encore les produits de réaction non encore évacués en proportions variables, c'est ce qui peut expliquer la variation de l'épaisseur. Cependant, ils ont aussi relevé le fait que l'épaisseur de la couche de GaAs adjacente reste quasiment constante le long de l'oxyde. Cette observation permet d'expliquer la présence de contraintes mécaniques en tension induites par la formation de l'oxyde et la diminution de l'épaisseur de la couche associée. Des études basées sur l'utilisation de la spectroscopie Raman ont permis d'estimer des valeurs de contraintes en tension de la couche de GaAs en contact avec l'oxyde de l'ordre de la centaine de MPa [44], [45].

Il a été démontré également que dans le cas de l'oxydation, non plus d'une couche d'AlAs pure, mais d'une couche d'Al_xGa_{1-x}As avec une faible teneur en gallium (inférieure à 8%), la diminution de volume est beaucoup plus restreinte (environ 7%) ce qui permet de réduire les contraintes mécaniques associées [40]. Ceci a rapidement amené les fabricants de VCSELs à privilégier l'oxydation d'un alliage avec une faible teneur en gallium initiale afin de réduire au mieux l'effet des contraintes liées au procédé d'oxydation et ainsi accroître la fiabilité des composants. Cette réduction de volume lors de l'oxydation est donc critique car elle engendre des contraintes mécaniques importantes (de l'ordre de la centaine de MPa) qui affectent à la fois la cinétique d'oxydation [46], les performances du composant et sa stabilité mécanique.

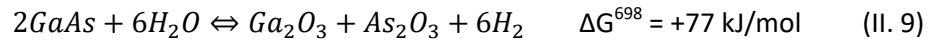
II.4. Cinétique d'oxydation

Dans l'optique de réaliser des composants VCSELs avec un confinement électro-optique par diaphragme d'oxyde, il est crucial de bien évaluer la cinétique d'oxydation pour maîtriser les dimensions et la forme de l'ouverture non oxydée. Le contrôle des paramètres clés jouant sur la cinétique permet donc d'atteindre une certaine stabilité et reproductibilité de procédé essentielles pour la fabrication de composants. Nous pouvons discerner deux catégories de paramètres influençant la cinétique du procédé : ceux intrinsèques à la structure à oxyder comme la teneur en aluminium, l'épaisseur de la couche et son environnement, la technique de croissance, l'orientation cristalline, et ceux extrinsèques principalement liés aux conditions expérimentales de l'oxydation tels que la durée, la température d'oxydation, la pression, les flux de gaz. L'objectif de cette partie est de résumer les différentes études menées dans la littérature permettant de modéliser la cinétique à travers l'évaluation de l'influence de ces différents paramètres. Nous verrons également les limites du modèle développé et les extensions apportées au cours du temps.

II.4.1. Paramètres intrinsèques à la structure à oxyder

Teneur en aluminium

La sélectivité de la réaction chimique à l'origine du procédé d'oxydation humide est principalement liée à la teneur en aluminium. En effet, seules les couches d'Al_xGa_{1-x}As avec une fraction molaire d'AlAs supérieure à 80% ($x > 0.8$) s'oxyderont avec une cinétique d'oxydation qui dépendra fortement de cette proportion entre l'aluminium et le gallium. Pour illustrer cette forte dépendance, il a été relevé qu'une fluctuation de $\pm 0.5\%$ sur la composition d'un alliage d'Al_{0.98}Ga_{0.02}As provoque une variation de la vitesse d'oxydation de 40% [47]. Choquette et al. ont mené des travaux décrivant la diminution rapide de la vitesse d'oxydation en fonction de la teneur en gallium [41]. La figure II.4-1 représente cette évolution pour une couche d'Al_xGa_{1-x}As de 100 nm d'épaisseur qui s'oxyde à une vitesse de 3 $\mu\text{m}/\text{min}$ pour une teneur nulle en gallium et une vitesse de 0.7 $\mu\text{m}/\text{min}$ pour une teneur en gallium de 2%. On remarque aussi que la vitesse d'oxydation tend vers zéro quand la teneur en gallium augmente. La sélectivité évoquée précédemment provient du fait que, si l'on considère les enthalpies de formation des réactions chimiques décrites précédemment, la transformation du GaAs en oxyde de gallium Ga_xO_y est moins aisée que l'oxydation de l'AlAs. En effet, contrairement à la réaction de AlAs avec l'eau (équation II.3) qui est très exothermique ($\Delta G^{698} = -451 \text{ kJ/mol}$), l'oxydation du GaAs par l'eau est endothermique [25] :



Ainsi, les enthalpies libres de réaction étant dépendantes de la teneur en aluminium, ceci implique une forte augmentation de l'énergie d'activation de la réaction de l'oxydation avec l'incorporation de gallium. Elle passe de 1.84 eV pour une couche Al_{0.92}Ga_{0.08}As à 1.25 eV pour une couche d'AlAs [41]. Ceci explique donc en grande partie le ralentissement des cinétiques d'oxydation dans le cas de l'Al_xGa_{1-x}As.

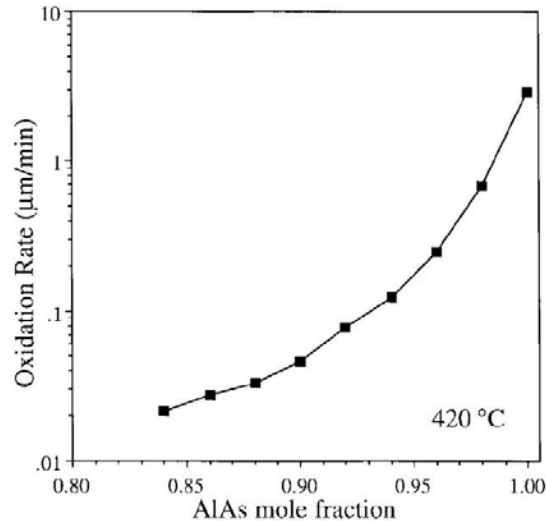


Figure II.4-1 : Variation de la vitesse d'oxydation latérale d'une couche d'Al_xGa_{1-x}As de 100 nm d'épaisseur entourée de couches de GaAs de 100 nm d'épaisseur en fonction de la fraction molaire x d'AlAs [41].

Epaisseur de la couche et son environnement

L'épaisseur de la couche à oxyder est un paramètre qui influe considérablement sur la cinétique d'oxydation. Kim et al. [46] ainsi que Choquette et al. [41] ont pu étudier cet effet en mettant en évidence la présence de deux régimes distincts pour la cinétique du procédé. Les figures II.4-2 et II.4-3 issues de leurs travaux respectifs, l'illustrent parfaitement. Ils ont constaté que pour une épaisseur d'AlAs inférieure à 75nm, la vitesse latérale d'oxydation diminue rapidement avec l'épaisseur. Alors que pour des épaisseurs supérieures à 75nm, la vitesse tend à saturer autour d'une valeur limite. Les premières hypothèses avancées suggèrent que dans le cas de couches très fines, la diffusion des espèces oxydantes et l'évacuation des composés volatiles de la réaction sont perturbées. Yoshikawa et al ont expliqué cette perturbation par le développement important de contraintes mécaniques liées à la réduction de volume de la couche oxydée qui viennent s'opposer au processus de diffusion et diminuer la vitesse de l'oxydation. Des études couplant analyses TEM et modélisations réalisées par Naone et Coldren ont permis d'apporter une seconde interprétation liée à la forme du front d'oxydation [48]. En effet, ils ont montré que le front d'oxydation présente une courbure dont le rayon dépend de l'épaisseur de la couche oxydée. En citant l'effet Gibbs-Thomson qui stipule que l'origine de cette courbure est une pression qui s'oppose à l'avancement de l'oxyde, ils ont avancé l'idée que plus la couche sera fine, plus cet effet d'interface sera important inhibant ainsi la réaction chimique d'interface.

En considérant les deux interprétations précédentes, les mécanismes limitant la vitesse d'oxydation semblent agir à la fois sur le processus de la réaction chimique et sur la diffusion de manière complémentaire.

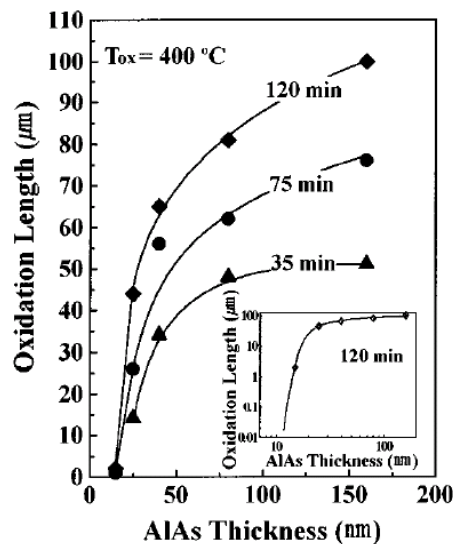


Figure II.4-2 : Evolutions des longueurs d'oxydation d'une couche d'AlAs en fonction de son épaisseur à 400°C. En insert la courbe de 120 min d'oxydation montrant l'épaisseur minimale pouvant être oxydée (~11nm) [46].

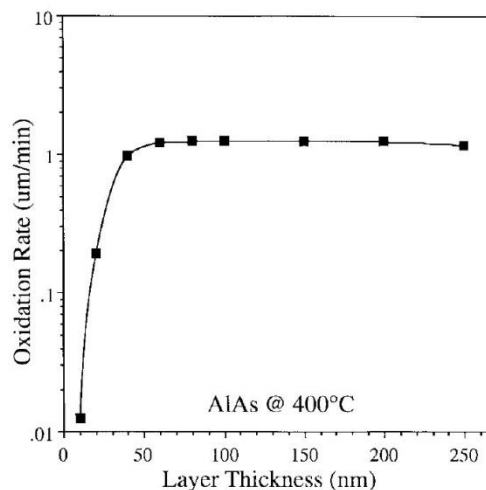


Figure II.4-3 : Evolution de la vitesse d'oxydation d'une couche d'AlAs en fonction de son épaisseur pour une température de 400°C [41].

En plus de son épaisseur, la structure et l'environnement immédiat d'une couche peuvent avoir une influence sur la vitesse d'oxydation. En effet, en fonction de leur composition, les couches voisines peuvent accélérer ou retarder le processus d'oxydation d'une couche donnée. Les travaux de Kim et al ont pu mettre en évidence ce phénomène [46]. La figure II.4-4 issue de leurs études représente la cinétique d'oxydation à 400°C d'une couche d'AlAs de 60 nm d'épaisseur dans deux environnements différents. Pour le premier cas la couche était prise en sandwich entre deux couches de GaAs (a). Dans le second cas, ils ont incorporé une fine couche de 10 nm d' $\text{Al}_{0.72}\text{Ga}_{0.28}\text{As}$ entre les couches de GaAs et AlAs (b). On remarque que l'utilisation d'une couche $\text{Al}_{0.72}\text{Ga}_{0.28}\text{As}$ diminue la vitesse d'oxydation. Ils ont précisé qu'elle ne s'oxydait pas et ont expliqué cette baisse dans ce cas par la réduction des contraintes mécaniques induites par l'oxydation. Cependant, il semblerait que cette couche puisse s'oxyder et ce phénomène a été observé pour nos structures. Nous confirmerons ce point au chapitre IV consacré à l'étude structurale des oxydes. Ainsi, l'oxydation de ces couches adjacentes pourrait expliquer la baisse de vitesse d'oxydation si l'on raisonne à flux d'espèces oxydantes consommées constant.

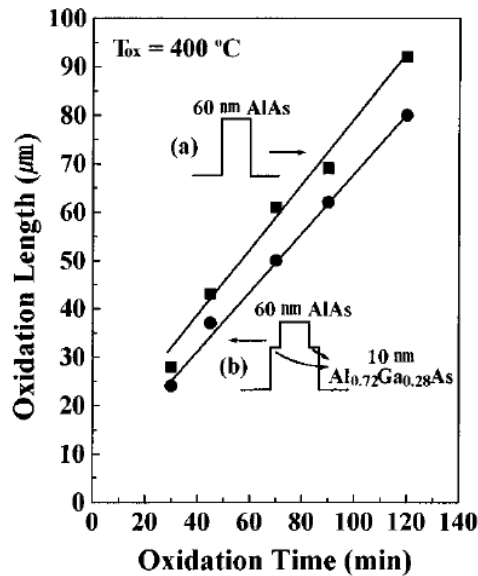


Figure II.4-4 : Profondeur d'oxydation en fonction du temps pour une couche d'AlAs de 60nm entourée (a) de GaAs ou (b) de 10 nm d'Al_{0.72}Ga_{0.28}As de part et d'autre [46].

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

Technique de croissance de la structure (MBE ou MOVPE)

Une étude a été menée dans le but de comparer les vitesses d'oxydation de deux échantillons ayant rigoureusement la même structure GaAs/AlAs mais élaborés par deux techniques de croissance différentes : MBE et MOVPE. Le Dû et al. ont ainsi pu observer que la vitesse d'oxydation de l'échantillon élaboré par MOVPE est deux fois plus élevée que celle de l'échantillon réalisé par MBE [49]. Cette différence de vitesse a été justifiée par le fait que par MOVPE, le taux d'hydrogène résiduel dans les couches épitaxiées est plus important qu'en MBE. Or, comme on sait que l'hydrogène joue un rôle essentiel dans l'évacuation des espèces volatiles telles que l'arsenic résiduel sous forme d'arsine AsH₃, sa présence est un facteur promoteur à l'oxydation.

Orientation cristalline et anisotropie

L'orientation cristalline a également une influence sur la vitesse d'oxydation, plus précisément sur l'évolution de l'avancée du front d'oxydation. En effet, il a été observé que pour des couches riches en Al et pour des mesas circulaires, la progression du front d'oxydation ne se fait pas de manière isotrope [50], [51]. La vitesse d'oxydation apparaît plus rapide suivant les directions <100> que <110> (figure II.4-5). Au cours du procédé, ce sont les directions cristallines qui dictent la cinétique d'avancement du front d'oxydation. Au bout d'un certain temps, lorsque les plans {100} montrant les vitesses d'oxydation rapides se rejoignent, ils limitent la progression de l'oxyde.

Cette anisotropie observée expérimentalement a été reliée à la différence de réactivité entre ces plans caractéristiques. On sait que l'énergie d'activation du processus d'oxydation varie en fonction de la somme des énergies de liaisons covalentes à rompre par atome. Dans une maille élémentaire d'AlAs, les atomes contenus dans les plans {100} sont tous des atomes d'aluminium alors que les plans {110} sont quant à eux iso-denses en atomes d'aluminium et d'arsenic. Plusieurs

équipes ont montré que l'oxydation est plus rapide selon les directions à terminaison de surface d'élément III [52], [53]. Cet effet a été expliqué par le fait que l'aluminium forme de fortes liaisons avec l'oxygène ce qui facilite l'extraction des atomes d'aluminium à triple liaison alors que les liaisons formées entre les atomes d'arsenic et ceux d'oxygène sont plus faibles [54]. De même, pour les structures sur GaAs, des études ont montré que l'absorption de l'oxygène dans un cristal de GaAs cylindrique se fait plus aisément selon les directions $\langle 100 \rangle$ que suivant les axes $\langle 110 \rangle$ car la réactivité de surface est plus importante dans ce cas [55].

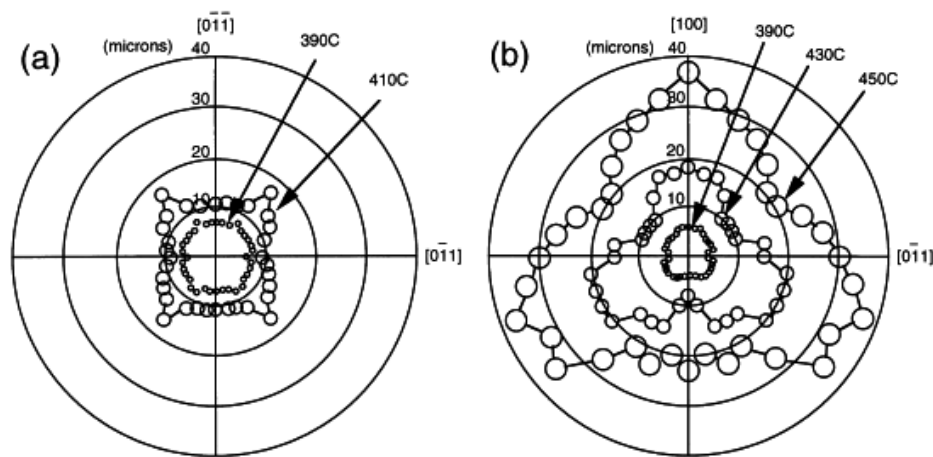


Figure II.4-5 : Courbes polaires représentant la profondeur de l'oxydation de couches enterrées d'AlAs en fonction de l'orientation cristalline du substrat de GaAs (a) wafer (100) et (b) wafer (110) [52].

Toutefois, il est important de noter que cet effet d'anisotropie n'intervient que pour des couches d'AlGaAs ayant une faible teneur en gallium (inférieure à 8%) [41]. Plus on incorpore du gallium dans la couche à oxyder, plus l'effet est réduit et la progression de l'oxyde devient uniforme suivant tous les plans cristallins. D'après la figure II.4-5, pour le wafer de surface (100), l'anisotropie d'oxydation augmente également avec la température, ce qui ne semble pas être le cas pour le wafer de surface (110).

Gaël Lafleur a consacré une grande partie de sa thèse à l'étude théorique et expérimentale de l'anisotropie du procédé d'oxydation [54]. Il a pu mettre en évidence la dépendance de la géométrie du front d'oxydation avec la forme de la mesa oxydée. Il a montré que l'anisotropie est plus faible lors de l'oxydation de mesas concaves que pour les mesas convexes. Ceci indique que l'origine est d'ordre réactionnel. L'anisotropie plus faible pour les mesas concaves, conjuguée à une influence plus importante de la diffusion pour l'oxydation pour ces mêmes types de mesas conduisent à une diffusion des espèces oxydantes plus isotrope. Ainsi, c'est donc la réaction entre ces espèces et l'AlAs qui donne son caractère anisotrope à l'oxydation. De plus, ils ont constaté la diminution de l'anisotropie avec l'ajout de gallium dans la couche à oxyder ce qui vient confirmer l'origine d'ordre réactionnel de l'anisotropie. Une étude a également été menée sur l'influence des paramètres d'oxydation tels que la température, la teneur en vapeur d'eau dans la phase gaz ou la pression [56]. Ils ont pu montrer que des oxydations à hautes températures et faibles teneurs en vapeur d'eau permettent de tendre vers une géométrie isotrope du front d'oxydation. Cependant, ils n'ont pas observé d'influence de la pression à l'intérieur du four d'oxydation sur l'anisotropie.

Dans le cas des VCSELs, le contrôle de cette anisotropie s'avère crucial car elle influe sur la sélection des modes émis, la polarisation de la lumière [57] et même sur la distribution des contraintes mécaniques, comme nous le verrons par la suite.

II.4.2. Paramètres extrinsèques à la structure à oxyder

Pression dans le four

L'oxydant étant en phase gazeuse, la pression dans le four aura une influence sur la cinétique d'oxydation. Dans le cas de l'oxydation de matériaux AIAs et plus généralement d'Al_xGa_{1-x}As, la réaction se déroule entre une phase gazeuse contenant la vapeur d'eau et une phase solide, la couche à oxyder. Une augmentation de la pression donc du flux d'espèces oxydantes entrainera une augmentation de la vitesse de consommation en vapeur d'eau de la réaction. Ainsi, on peut donc s'attendre à une hausse de la vitesse d'oxydation avec une hausse de la pression de l'oxydant (pression dans l'enceinte). La variation de la vitesse d'oxydation en fonction des pression dans le four a été étudiée expérimentalement par Moustapha Condé [58] et Gaël Lafleur [54]. Le premier a étudié l'oxydation d'une couche d'AIAs de 50 nm d'épaisseur à 420°C et le second l'oxydation d'une couche d'AIAs de 70 nm d'épaisseur à 400°C. La figure II.4-6 représente l'évolution de la vitesse moyenne d'oxydation pour différentes valeurs de pression. On remarque dans les deux configurations la même tendance à savoir que la vitesse moyenne d'oxydation varie linéairement pour des pressions inférieures à 200 mbar puis sature pour des pressions supérieures.

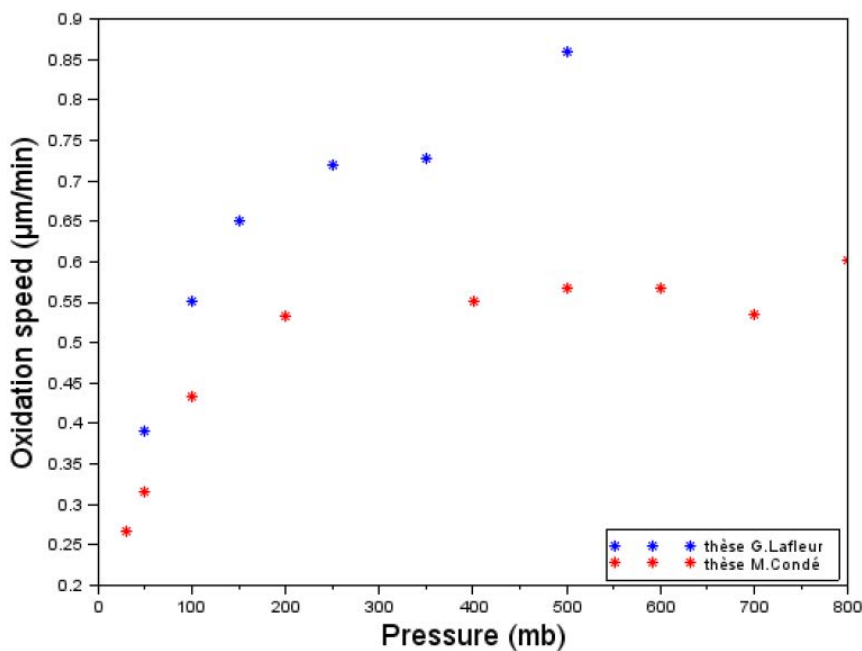


Figure II.4-6 : Vitesse d'oxydation en fonction de la pression du four [54], [58].

La concentration en vapeur d'eau pour la réaction est indirectement reliée à la pression. Ainsi, pour des faibles pressions, l'oxydation est limitée par l'apport des espèces oxydantes alors que pour les pressions plus importantes (flux d'eau excédentaire) elle devient limitée par la réaction de conversion en oxyde (saturation).

Durée d'oxydation et température

Comme évoqué précédemment, deux phénomènes déterminent la vitesse d'oxydation : la réaction de la vapeur d'eau avec la couche d'Al_xGa_{1-x}As à oxyder et la diffusion des espèces oxydantes dans l'oxyde formé. Ainsi, pour formaliser l'évolution du processus d'oxydation dans le temps, les

chercheurs ont adopté le modèle phénoménologique simple développé par Deal et Grove [24]. A l'origine, ce modèle est utilisé pour décrire la cinétique de l'oxydation thermique du silicium. Il suppose que la durée totale t_{ox} pour oxyder une épaisseur e est définie comme la somme du temps t_{diff} nécessaire pour la diffusion des espèces oxydantes à travers l'oxyde jusqu'à l'interface oxyde/semi-conducteur et le temps $t_{réac}$ requis pour que ces espèces réagissent à l'interface [59] :

$$t_{ox}(e) = t_{diff}(e) + t_{réac}(e) \quad (II. 10)$$

$$\frac{e^2}{B} + \frac{e}{A} = t_{ox}(e) \quad (II. 11)$$

Où B est une constante proportionnelle au coefficient de diffusion D de la vapeur d'eau à travers l'oxyde, et A la constante associée à la réaction telle que le rapport B/A soit une fonction de la constante de réaction k et du coefficient de transfert h de la vapeur d'eau à la surface de l'oxyde. Au vue de l'équation II.11, une progression linéaire indique que le procédé d'oxydation est limité par la réaction. Ce régime s'opère généralement pour des temps d'oxydation courts. Alors qu'une cinétique parabolique montre qu'il s'agit d'un régime limité par la diffusion. Ce dernier est souvent observé pour des temps d'oxydation plus longs.

Les travaux de la littérature permettent d'avoir un ordre de grandeur des coefficients D , h et k qui quantifient les différents phénomènes physiques gouvernant l'oxydation, à savoir le transfert des espèces oxydantes dans la couche à oxyder, la diffusion à travers l'oxyde formé, et la réaction avec l'AlGaAs. Les études de Koley et al. ont permis de déterminer les coefficients D et k pour différentes températures [60].

Température (°C)	Coefficient de diffusion D ($\mu\text{m}^2/\text{min}$)	Coefficient de réaction k ($\mu\text{m}/\text{min}$)	Coefficient de transfert h ($\mu\text{m}/\text{min}$)
350	18	144	7,6
380	42,3	264,4	13,9
400	84	466,7	24,6
425	135,9	671,1	35,3
450	216	960	50,5

Tableau II.4-1 : Coefficients de diffusion et de réaction en fonction de la température d'oxydation [60].

Si l'on considère le procédé d'oxydation d'un point de vue macroscopique, la vitesse de progression de l'oxyde augmente en fonction de la température. Il a été vérifié dans la littérature que les paramètres A et B introduits précédemment sont des fonctions dépendantes de la température d'oxydation selon une loi d'Arrhenius :

$$A = A_0 e^{\frac{-E_a^A}{k_B T}} \quad (II.12)$$

$$\frac{B}{A} = \frac{B_0}{A_0} e^{\frac{-E_a^{B/A}}{k_B T}} \quad (II.13)$$

Avec E_a^A et $E_a^{B/A}$ les énergies d'activation du processus de réaction et diffusion, T est la température d'oxydation, et k_B est la constante de Boltzmann.

Cependant, si l'on se place à l'échelle microscopique, l'influence de la température n'est plus aussi triviale. En effet, comme décrit précédemment, plusieurs réactions thermodynamiques entrent en jeu pendant le procédé formant des composés différents dans l'oxyde. Comme les enthalpies standards de réaction dépendent elles-mêmes de la température selon la loi de Kirchhoff, une variation de température peut favoriser la formation d'une phase par rapport à une autre. Comme on sait dorénavant que les phases formées sont plus ou moins denses et volatiles, ceci aura une conséquence sur la cinétique d'oxydation globale. C'est la compétition des réactions produisant de l'oxyde d'arsenic As₂O₃ et celles de sa décomposition en espèces volatiles (As₂, As₄, AsH₃) qui va déterminer la dépendance de la vitesse d'oxydation en fonction du temps.

Nous savons que pendant la réaction, une couche dense se forme à l'interface oxyde/semi-conducteur. C'est l'évolution de l'épaisseur de cette zone amorphe qui va déterminer l'évolution parabolique ou linéaire de l'oxydation. En effet, dans le cas où la dissociation de l'oxyde d'arsenic (équation II.6) est suffisamment rapide pour compenser sa formation (équation II.5), la zone amorphe reste fine et l'évolution de l'oxydation est donc linéaire. A l'inverse si la réduction de l'oxyde d'arsenic est plus difficile, cette couche interstitielle à traverser sera plus épaisse, ce qui inhibe la diffusion des espèces oxydantes vers le front de réaction et la diffusion des produits volatils dans l'autre sens. Dans ce cas, la diffusion des espèces oxydantes sera le facteur limitant de l'oxydation. On trouve ainsi l'explication de la double dépendance (parabolique et linéaire) donnée par le modèle empirique de Deal et Grove et schématisé par Ashby et al. (figure II.4-7) :

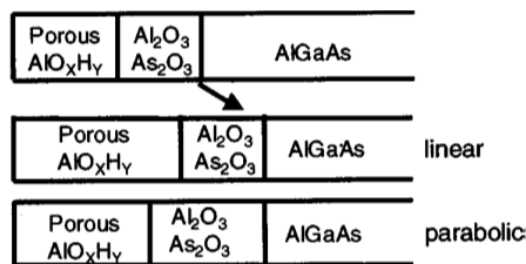


Figure II.4-7 : Schéma de principe représentant l'évolution de l'épaisseur de la zone amorphe As₂O₃/Al₂O₃ en fonction du régime d'oxydation [27].

Typiquement, aux hautes températures, les données thermodynamiques nous montrent que la formation de l'oxyde d'arsenic est plus favorable que sa décomposition. Cet effet de changement de régime d'oxydation a été démontré expérimentalement par de nombreuses études [27], [37], [38], [59], [61]. Il dépend également de la teneur en aluminium de la couche à oxyder. L'ajout de gallium tend à augmenter la température seuil du changement de cinétique, et donc favoriser une évolution linéaire qui est le signe que l'oxydation est limitée par la réaction. Ceci confirme que la présence de gallium ralentit la réaction d'oxydation.

II.4.3. Limites du modèle de Deal et Grove et extensions

Comme introduit précédemment, la modélisation de l'oxydation de matériaux GaAs/Al_xGa_{1-x}As s'inspire de celle de l'oxydation planaire du silicium via le modèle de Deal et Grove. Ce modèle est simple et efficace pour représenter la cinétique de l'oxydation humide latérale progressant selon une dimension. Il stipule que l'évolution temporelle de la longueur d'oxydation est la combinaison d'une dépendance parabolique et d'une dépendance linéaire correspondant respectivement à la diffusion à travers la couche d'oxyde et à la réaction d'oxydation à l'interface oxyde/semi-conducteur

(équation II.11). On comprend rapidement, après avoir énoncé tous les paramètres influant sur la cinétique du procédé, que ce modèle va comporter des limites. En effet, d'une part, le modèle suppose que la réaction d'oxydation est de premier ordre ce qui n'est pas toujours le cas. D'autre part, il ne permet pas de tenir compte des effets de certains facteurs importants tels que la géométrie de la mesa à oxyder, les contraintes mécaniques dans la structure ou les effets d'interfaces. Comme le modèle est unidimensionnel, il ne tient pas non plus compte de l'épaisseur de la couche à oxyder. Or on sait que la vitesse d'oxydation diminue fortement pour des épaisseurs inférieures à 60 nm. L'influence de cette épaisseur a été modélisée par Ku et al. par le biais d'un terme de convection de l'oxydant dépendant de l'épaisseur [47]. Il agit comme une force qui s'oppose au transport de l'eau dans l'oxyde, ce qui peut être expliqué physiquement par la présence de contraintes mécaniques dans l'oxyde [62] ou l'obstruction des pores de l' AlO_x par l'arsenic produit par la réaction [37]. Ainsi dans le cas de l'oxydation d'une mesa unidimensionnelle, la solution donnée par le modèle empirique de Deal et Grove peut être modifiée en incluant l'influence de l'épaisseur [54]. Les travaux de Koley et al. permettent de mettre en évidence expérimentalement et par le calcul l'influence de l'épaisseur sur la cinétique d'oxydation en 2D avec un excellent accord entre les deux [60].

On sait également que la cinétique d'oxydation d'une couche d'AlAs peut être influencée par son environnement, c'est-à-dire, la nature des couches adjacentes. Si l'on incorpore des couches d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ de plus forte teneur en gallium de part et d'autre de la couche à oxyder, alors la vitesse du procédé se verra diminuer. Dans ce cas, le modèle d'oxydation devient bidimensionnel et doit prendre en compte l'oxydation verticale des couches d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ sur et sous la couche la plus riche en aluminium. Suarez et al. ont pu développer un modèle analytique exhaustif permettant de tenir compte de ces phénomènes dont le schéma de principe issu de leur article est montré en figure II.4-8 [63].

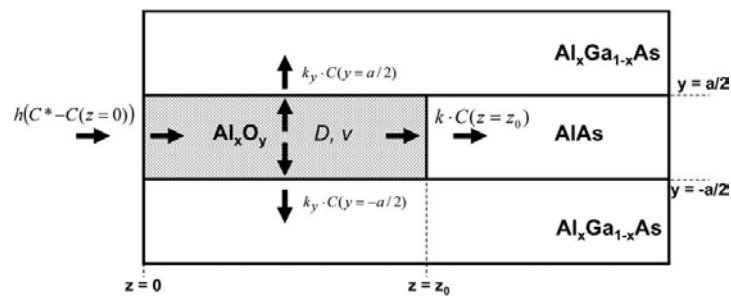


Figure II.4-8 : Schéma en coupe du principe de l'oxydation latérale et verticale pour une couche d'AlAs entourée par deux couches d'AlGaAs [63].

Enfin les derniers paramètres que le modèle de Deal et Grove ne prend pas en compte sont la forme de la mesa et l'orientation cristalline. L'effet de la géométrie de la structure à oxyder a déjà été observé pour l'oxydation thermique du silicium [64]. La forme et la vitesse de progression du front d'oxydation dépendent de ce paramètre. Pour le cas de l'oxydation de l'AlAs, la diminution du volume de la couche oxydée induit des contraintes mécaniques qui dépendent nécessairement du volume déformé. Ainsi, pour un volume donné, suivant le type de géométrie de la mesa, l'aire des contours libres et enterrés ne sera pas la même. C'est ce qui peut expliquer que cela joue un rôle indirect sur la forme du front et la cinétique du procédé. Cette influence de la géométrie de la mesa a pu être étudiée expérimentalement par Lafleur et al. [54]. Il a également pu étendre la méthode de Deal et Grove en incluant l'effet d'anisotropie.

II.5. Conclusion

Dans ce second chapitre nous avons pu dresser l'état de l'art du mécanisme d'oxydation thermique humide dans les structures GaAs/Al_xGa_{1-x}As. Tout d'abord, nous sommes remontés à l'origine de sa découverte en mettant en avant les qualités de cet oxyde formé dans le but d'obtenir un confinement électro-optique. Ceci a motivé les chercheurs et industriels à comprendre et développer le procédé au fil des années. Les performances des composants intégrant cette méthode ont pu être grandement améliorées notamment pour les structures VCSELS qui nous intéressent. Nous avons ensuite exposé le principe de la technique en faisant le parallèle avec l'oxydation thermique du silicium.

La seconde partie de ce chapitre a été consacrée à la description de la stabilité thermodynamique et l'analyse de la microstructure de l'oxyde formé. Nous avons présenté les différentes réactions chimiques mises en jeu au cours du procédé. L'étude des différents processus physico-chimiques associés nous a ensuite permis d'analyser la microstructure de l'oxyde. Nous avons décrit les mécanismes de diffusion au travers de l'oxyde poreux qui se forme pendant la réaction permettant une oxydation profonde dans le cas d'une oxydation humide, et une oxydation sur de courtes distances lorsque celle-ci se fait par voie sèche. Nous avons évoqué les contraintes mécaniques générées par le phénomène de réduction du volume des couches après oxydation au travers des divers travaux de la littérature. Ces contraintes sont de l'ordre de la centaine de MPa.

Enfin, la dernière partie de ce chapitre a été consacrée à l'étude de la cinétique d'oxydation et l'évaluation des différents paramètres qui peuvent influencer sur l'évolution du procédé. En nous appuyant sur les publications, nous avons pu décrire l'impact des paramètres intrinsèques à la structure à oxyder, mais aussi extrinsèques qui sont quant à eux essentiellement liés aux conditions expérimentales choisies. Nous avons introduit le modèle empirique de Deal et Grove initialement développé pour l'oxydation thermique du silicium permettant également de décrire la cinétique de l'oxydation de couche d'AlAs. Pour finir, nous avons exposé les limites de ce modèle et les divers travaux qui ont permis de l'affiner pour décrire plus précisément la cinétique du phénomène.

Aujourd'hui la technique de confinement par diaphragme d'oxyde enterré a atteint un degré de maturité permettant le développement de technologies de plus en plus variées et performantes. Une utilisation appropriée de couches oxydées dans un VCSEL permet par exemple d'améliorer fortement la bande passante en fréquence du composant (>25GHz) [65]. Cependant, l'uniformité et la reproductibilité sont des problèmes inhérents au procédé d'oxydation dont la résolution demande une optimisation poussée et une maîtrise parfaite des paramètres influant sur le processus. En plus de cela, les contraintes mécaniques engendrées par l'oxyde affectent à la fois la cinétique d'oxydation, les performances du composant et sa fiabilité. Les conséquences peuvent parfois être dramatiques comme nous avons pu le voir dans le premier chapitre avec l'étude des modes de dégradation. De plus, l'effet d'anisotropie d'oxydation décrit précédemment peut aussi avoir un impact sur la distribution des contraintes et donc sur les performances du VCSEL.

Il est donc primordial pour les fabricants d'avoir un moyen d'évaluer ces contraintes qui ne sont pas toujours évidentes à estimer du fait de la complexité de la structure VCSEL et du procédé d'oxydation. L'objectif ensuite est de pouvoir trouver des solutions technologiques et expérimentales permettant de minimiser ces contraintes tout en gardant les mêmes critères de performances. Une étude expérimentale approfondie par caractérisations optiques des contraintes mécaniques engendrées par les étapes initiant le procédé de fabrication fera l'objet du prochain chapitre de cette thèse.

Références bibliographiques

- [1] W. T. Tsang, "Self-terminating thermal oxidation of AlAs epilayers grown on GaAs by molecular beam epitaxy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 33, no. 5, pp. 426–429, Sep. 1978.
- [2] J. M. Dallesasse, N. Holonyak, A. R. Sugg, T. A. Richard, and N. El-Zein, "Hydrolyzation oxidation of Al_xGa_{1-x}As-AlAs-GaAs quantum well heterostructures and superlattices," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 57, no. 26, pp. 2844–2846, Dec. 1990.
- [3] K. J. Knopp, R. P. Mirin, D. H. Christensen, K. A. Bertness, A. Roshko, and R. A. Synowicki, "Optical constants of (Al_{0.98}Ga_{0.02})_xO_y native oxides," *Applied Physics Letters*, vol. 73, no. 24, pp. 3512–3514, Dec. 1998.
- [4] S. A. Maranowski *et al.*, "Native-oxide defined In_{0.5}(Al_xGa_{1-x})_{0.5}P quantum well heterostructure window lasers (660 nm)," *Applied Physics Letters*, vol. 61, pp. 1688–1690, Oct. 1992.
- [5] J. M. Dallesasse and N. Holonyak, "Native-oxide stripe-geometry Al_xGa_{1-x}As-GaAs quantum well heterostructure lasers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 58, no. 4, pp. 394–396, Jan. 1991.
- [6] Yong Cheng, P. D. Dapkus, M. H. MacDougall, and Gye Mo Yang, "Lasing characteristics of high-performance narrow-stripe InGaAs-GaAs quantum-well lasers confined by AlAs native oxide," *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 8, no. 2, pp. 176–178, Feb. 1996.
- [7] K. D. Choquette, K. L. Lear, R. P. Schneider, K. M. Geib, J. J. Figiel, and R. Hull, "Fabrication and performance of selectively oxidized vertical-cavity lasers," *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 7, no. 11, pp. 1237–1239, Nov. 1995.
- [8] K. D. Choquette, R. P. Schneider, K. L. Lear, and K. M. Geib, "Low threshold voltage vertical-cavity lasers fabricated by selective oxidation," *Electronics Letters*, vol. 30, no. 24, pp. 2043–2044, Nov. 1994.
- [9] K. L. Lear, K. D. Choquette, R. P. Schneider, S. P. Kilcoyne, and K. M. Geib, "Selectively oxidized vertical cavity surface emitting lasers with 50% power conversion efficiency," *Electronics Letters*, vol. 31, no. 3, pp. 208–209, Feb. 1995.
- [10] B. Weigl, M. Grabherr, G. Reiner, and K. J. Ebeling, "High efficiency selectively oxidized MBE grown vertical-cavity surface-emitting lasers," *Electronics Letters*, vol. 32, no. 6, pp. 557–558, Mar. 1996.
- [11] Y. Hayashi *et al.*, "Record low-threshold index-guided InGaAs/GaAlAs vertical-cavity surface-emitting laser with a native oxide confinement structure," *Electronics Letters*, vol. 31, no. 7, pp. 560–562, Mar. 1995.
- [12] D. L. Huffaker and D. G. Deppe, "Spontaneous coupling to planar and index-confined quasimodes of Fabry-Pérot microcavities," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, no. 18, pp. 2594–2596, Oct. 1995.
- [13] K. D. Choquette, K. L. Lear, R. P. Schneider, and K. M. Geib, "Cavity characteristics of selectively oxidized vertical-cavity lasers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 66, no. 25, pp. 3413–3415, Jun. 1995.
- [14] M. H. MacDougall, P. D. Dapkus, V. Pudikov, Hanmin Zhao, and Gye Mo Yang, "Ultralow threshold current vertical-cavity surface-emitting lasers with AlAs oxide-GaAs distributed Bragg reflectors," *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 7, no. 3, pp. 229–231, Mar. 1995.
- [15] M. Rattier *et al.*, "Toward ultrahigh-efficiency aluminum oxide microcavity light-emitting diodes: guided mode extraction by photonic crystals," *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 8, no. 2, pp. 238–247, Mar. 2002.

- [16] V. Jayaraman, G. D. Cole, M. Robertson, A. Uddin, and A. Cable, "High-sweep-rate 1310 nm MEMS-VCSEL with 150 nm continuous tuning range," *Electronics Letters*, vol. 48, no. 14, pp. 867–869, Jul. 2012.
- [17] D. D. John *et al.*, "Wideband Electrically Pumped 1050-nm MEMS-Tunable VCSEL for Ophthalmic Imaging," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 33, no. 16, pp. 3461–3468, Aug. 2015.
- [18] A. Fiore *et al.*, "Huge birefringence in selectively oxidized GaAs/AlAs optical waveguides," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, no. 10, pp. 1320–1322, Mar. 1996.
- [19] K. Welna, M. Hugues, C. P. Reardon, L. O'Faolain, M. Hopkinson, and T. F. Krauss, "Photonic crystal nanocavities in GaAs/AlGaAs with oxidised bottom cladding," *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*, vol. 11, no. 2, pp. 139–144, May 2013.
- [20] M. J. Ries, E. I. Chen, and N. Holonyak, "Photopumped laser operation of a planar disorder- and native-oxide-defined AlAs–GaAs photonic lattice," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, no. 15, pp. 2035–2037, Apr. 1996.
- [21] E. I. Chen, N. Holonyak, and M. J. Ries, "Planar disorder- and native-oxide-defined photopumped AlAs–GaAs superlattice minidisk lasers," *Journal of Applied Physics*, vol. 79, no. 11, pp. 8204–8209, Jun. 1996.
- [22] Ki Soo Chang, Young Min Song, and Yong Tak Lee, "Microlens fabrication by selective oxidation of composition-graded digital alloy AlGaAs," *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 18, no. 1, pp. 121–123, Jan. 2006.
- [23] O. Blum, K. L. Lear, H. Q. Hou, and M. E. Warren, "Buried refractive microlenses formed by selective oxidation of AlGaAs," *Electronics Letters*, vol. 32, no. 15, pp. 1406–1408, Jul. 1996.
- [24] B. E. Deal and A. S. Grove, "General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 36, no. 12, pp. 3770–3778, Dec. 1965.
- [25] C. I. H. Ashby, J. P. Sullivan, K. D. Choquette, K. M. Geib, and H. Q. Hou, "Wet oxidation of AlGaAs: the role of hydrogen," *Journal of Applied Physics*, vol. 82, no. 6, pp. 3134–3136, Sep. 1997.
- [26] C. I. H. Ashby *et al.*, "Wet oxidation of Al_xGa_{1-x}As: Temporal evolution of composition and microstructure and the implications for metal-insulator-semiconductor applications," *Applied Physics Letters*, vol. 70, no. 18, pp. 2443–2445, May 1997.
- [27] C. I. H. Ashby, M. M. Bridges, A. A. Allerman, B. E. Hammons, and H. Q. Hou, "Origin of the time dependence of wet oxidation of AlGaAs," *Applied Physics Letters*, vol. 75, no. 1, pp. 73–75, Jul. 1999.
- [28] F. Chouchane, "Confinement électrique et optique dans la filière GaAs : Ingénierie libre par oxydation sélective et reprise d'épitaxie," Dec. 2012.
- [29] S.-K. Cheong *et al.*, "Residual arsenic site in oxidized Al_xGa_{1-x}As (x=0.96)," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, no. 17, pp. 2458–2460, Apr. 2001.
- [30] A. R. Sugg, N. Holonyak, J. E. Baker, F. A. Kish, and J. M. Dallesasse, "Native oxide stabilization of AlAs–GaAs heterostructures," *Applied Physics Letters*, vol. 58, no. 11, pp. 1199–1201, Mar. 1991.
- [31] A. R. Sugg, E. I. Chen, N. Holonyak, K. C. Hsieh, J. E. Baker, and N. Finnegan, "Effects of low-temperature annealing on the native oxide of Al_xGa_{1-x}As," *Journal of Applied Physics*, vol. 74, no. 6, pp. 3880–3885, Sep. 1993.
- [32] S. Guha, F. Agahi, B. Pezeshki, J. A. Kash, D. W. Kisker, and N. A. Bojarczuk, "Microstructure of AlGaAs-oxide heterolayers formed by wet oxidation," *Applied Physics Letters*, vol. 68, no. 7, pp. 906–908, Feb. 1996.

- [33] R. D. Twesten, D. M. Follstaedt, and K. D. Choquette, "Microstructure and Interfacial Properties of Laterally Oxidized Al_xGa_{1-x}As," *MRS Online Proceedings Library Archive*, vol. 448, ed 1996.
- [34] R. Y. Li, Z. G. Wang, B. Xu, P. Jin, X. Guo, and M. Chen, "Time dependence of wet oxidized AlGaAs/GaAs distributed Bragg reflectors," *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 23, no. 5, p. 2137, 2005.
- [35] R. Y. Li, Z. G. Wang, B. Xu, P. Jin, X. Guo, and M. Chen, "Interface of wet oxidized AlGaAs/GaAs distributed Bragg reflectors," *Appl. Phys. A*, vol. 86, no. 1, pp. 19–22, Jan. 2007.
- [36] E. Guillotel, C. Langlois, F. Ghiglieno, G. Leo, and C. Ricolleau, "TEM characterization of oxidized AlGaAs/AlAs nonlinear optical waveguides," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 43, no. 38, p. 385302, Sep. 2010.
- [37] T. Langenfelder, St. Schröder, and H. Grothe, "Lateral oxidation of buried Al_xGa_{1-x}As layers in a wet ambient," *Journal of Applied Physics*, vol. 82, no. 7, pp. 3548–3551, Oct. 1997.
- [38] R. S. Burton and T. E. Schlesinger, "Wet thermal oxidation of Al_xGa_{1-x}As compounds," *Journal of Applied Physics*, vol. 76, no. 9, pp. 5503–5507, Nov. 1994.
- [39] J. M. Dallesasse, N. El-Zein, N. Holonyak, K. C. Hsieh, R. D. Burnham, and R. D. Dupuis, "Environmental degradation of Al_xGa_{1-x}As-GaAs quantum-well heterostructures," *Journal of Applied Physics*, vol. 68, no. 5, pp. 2235–2238, Sep. 1990.
- [40] R. D. Twesten, D. M. Follstaedt, K. D. Choquette, and R. P. Schneider, "Microstructure of laterally oxidized Al_xGa_{1-x}As layers in vertical-cavity lasers," *Applied Physics Letters*, vol. 69, no. 1, pp. 19–21, Jul. 1996.
- [41] K. D. Choquette *et al.*, "Advances in selective wet oxidation of AlGaAs alloys," *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 3, no. 3, pp. 916–926, Jun. 1997.
- [42] O. Durand *et al.*, "Contraction of aluminum oxide thin layers in optical heterostructures," *Applied Physics Letters*, vol. 83, no. 13, pp. 2554–2556, Sep. 2003.
- [43] T. Takamori, K. Takemasa, and T. Kamijoh, "Interface structure of selectively oxidized AlAs/GaAs," *Applied Physics Letters*, vol. 69, no. 5, pp. 659–661, Jul. 1996.
- [44] S. A. Blokhin *et al.*, "Stresses in selectively oxidized GaAs/(AlGa)_xO_y structures," *Semiconductors*, vol. 39, no. 7, pp. 748–753, Jul. 2005.
- [45] J. P. Landesman, A. Fiore, J. Nagle, V. Berger, E. Rosencher, and P. Puech, "Local stress measurements in laterally oxidized GaAs/Al_xGa_{1-x}As heterostructures by micro-Raman spectroscopy," *Applied Physics Letters*, vol. 71, no. 17, pp. 2520–2522, Oct. 1997.
- [46] J.-H. Kim, D. H. Lim, K. S. Kim, G. M. Yang, K. Y. Lim, and H. J. Lee, "Lateral wet oxidation of Al_xGa_{1-x}As-GaAs depending on its structures," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 22, pp. 3357–3359, Nov. 1996.
- [47] Pei-Cheng Ku and C. J. Chang-Hasnain, "Thermal oxidation of AlGaAs: modeling and process control," *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 39, no. 4, pp. 577–585, Apr. 2003.
- [48] R. L. Naone and L. A. Coldren, "Surface energy model for the thickness dependence of the lateral oxidation of AlAs," *Journal of Applied Physics*, vol. 82, no. 5, pp. 2277–2280, Sep. 1997.
- [49] M. Le Dû, I. Sagnes, G. Beaudoin, L. Travers, J.-C. Esnault, and J.-C. Harmand, "Enhanced kinetics of Al_{0.97}Ga_{0.03}As wet oxidation through the use of hydrogenation," *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 11, p. 111105, Sep. 2006.
- [50] L. Huffaker, D. G. Deppe, and K. Kumar, "Native-oxide defined ring contact for low threshold vertical-cavity lme," p. 4.

- [51] K. D. Choquette *et al.*, "Selective oxidation of buried AlGaAs versus AlAs layers," *Applied Physics Letters*, vol. 69, no. 10, pp. 1385–1387, Sep. 1996.
- [52] P. O. Vaccaro, K. Koizumi, K. Fujita, and T. Ohachi, "AlAs oxidation process in GaAs/AlGaAs/AlAs heterostructures grown by molecular beam epitaxy on GaAs (n11)A substrates," *Microelectronics Journal*, vol. 30, no. 4, pp. 387–391, Apr. 1999.
- [53] K. Koizumi, P. O. Vaccaro, K. Fujita, M. Tateuchi, and T. Ohachi, "Lateral wet oxidation of AlAs layer in GaAs/AlAs heterostructures grown by MBE on GaAs (n11)A substrates," *Journal of Crystal Growth*, vol. 198–199, pp. 1136–1140, Mar. 1999.
- [54] G. Lafleur, "Nouvelles architectures de composants photoniques par l'ingénierie du confinement électrique et optique," Dec. 2016.
- [55] W. Ranke, Y. R. Xing, and G. D. Shen, "Orientation dependence of oxygen adsorption on a cylindrical GaAs crystal," *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 21, no. 2, pp. 426–428, Jul. 1982.
- [56] G. Lafleur, G. Almuneau, A. Arnoult, H. Camon, and S. Calvez, "Anisotropy in the wet thermal oxidation of AlGaAs: influence of process parameters," *Opt. Mater. Express, OME*, vol. 8, no. 7, pp. 1788–1795, Jul. 2018.
- [57] P. Debernardi, G. P. Bava, C. Degen, I. Fischer, and W. Elsasser, "Influence of anisotropies on transverse modes in oxide-confined VCSELs," *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 38, no. 1, pp. 73–84, Jan. 2002.
- [58] M. Conde, "Composants optoélectroniques à microcavités verticales sur GaAs : Technologies avancées pour de nouvelles fonctions," Nov. 2008.
- [59] M. Ochiai, G. E. Giudice, H. Temkin, J. W. Scott, and T. M. Cockerill, "Kinetics of thermal oxidation of AlAs in water vapor," *Applied Physics Letters*, vol. 68, no. 14, pp. 1898–1900, Apr. 1996.
- [60] B. Koley *et al.*, "Kinetics of growth of AlAs oxide in selectively oxidized vertical cavity surface emitting lasers," *Journal of Applied Physics*, vol. 82, no. 9, pp. 4586–4589, Nov. 1997.
- [61] K. M. Geib, K. D. Choquette, H. Q. Hou, and B. E. Hammons, "Fabrication issues of oxide-confined VCSELs," presented at the Photonics West '97, San Jose, CA, 1997, pp. 69–74.
- [62] A. C. Alonzo, X.-C. Cheng, and T. C. McGill, "Strain in wet thermally oxidized square and circular mesas," *Journal of Applied Physics*, vol. 87, no. 9, pp. 4594–4599, May 2000.
- [63] I. Suarez, M. Condé, L. Bouscayrol, C. Fontaine, and G. Almuneau, "Structure-induced effects on the selective wet thermal oxidation of digital Al_xGa_{1-x}As alloys," *Journal of Materials Research*, vol. 23, no. 11, pp. 3006–3012, Nov. 2008.
- [64] D. R. Wolters and A. T. A. Zegers-van Duynhoven, "Kinetics of dry oxidation of silicon. II. Conditions affecting the growth," *Journal of Applied Physics*, vol. 65, no. 12, pp. 5134–5141, Jun. 1989.
- [65] P. Westbergh *et al.*, "40 Gbit/s error-free operation of oxide-confined 850 nm VCSEL," *Electronics Letters*, vol. 46, no. 14, p. 1014, 2010.

Chapitre III : Etude par caractérisations optiques des contraintes mécaniques engendrées par les procédés de fabrication

III.1. Introduction

Ce troisième chapitre est dédié à l'étude par caractérisations optiques des contraintes mécaniques engendrées par les premières étapes de procédés de fabrication. Tout d'abord, nous exposons la procédure expérimentale suivie en décrivant les outils expérimentaux utilisés pour cartographier les contraintes locales ainsi que les échantillons étudiés. Dans ce cadre, des études comparatives avec des structures spécifiques permettent d'approfondir l'évaluation des effets sur les structures VCSELs. Les résultats obtenus sont ensuite présentés et discutés pour chacune des étapes technologiques initiant le processus de fabrication des VCSELs. Enfin, ceci nous permet d'exposer une solution technologique permettant de réduire les contraintes mécaniques induites par le procédé d'oxydation.

III.2. Procédure expérimentale et outils expérimentaux pour la cartographie des contraintes locales dans les semi-conducteurs

Les différentes étapes d'élaboration d'une structure (épitaxie, dépôt de diélectrique, gravure, recuit, oxydation, passivation, ...) et de *back-end* (report, mise en boîtier, encapsulation, ...) sont susceptibles d'introduire des contraintes mécaniques. Ces contraintes peuvent induire un changement de la structure de bande du matériau, créer des défauts (création ou glissement de dislocations) dans le cristal par leur relaxation et, par conséquent, affecter le fonctionnement des composants électroniques, leur fiabilité et leur durée de vie. Il est donc très important d'identifier leur origine, de les contrôler et de comprendre leurs différents effets sur les propriétés physiques des composants. Aujourd'hui, grâce aux progrès réalisés au niveau des techniques de caractérisation physico-chimique et au développement de logiciels de calcul numérique (par éléments finis) performants, il est possible non seulement de limiter les effets néfastes des contraintes engendrées par les procédés de fabrication mais aussi d'en tirer profit pour améliorer les performances des composants et pour concevoir de nouveaux procédés. A titre d'exemple, nous pouvons citer l'augmentation de la mobilité des porteurs dans les transistors MOSFETs (*Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*) grâce à une contrainte induite [1], [2], l'extension et l'ajustement de la longueur d'onde d'émission d'un puits quantique sous l'effet d'une contrainte [3], ou encore la stabilisation de la polarisation de la lumière dans les VCSELs contraints [4].

Dans la suite, nous décrivons la procédure expérimentale mise en place pour réaliser cette étude des contraintes mécaniques induites par les procédés de fabrication de structures VCSELs.

III.2.1. Principe de la mesure de degré de polarisation de la photoluminescence

Afin de mesurer le niveau de contrainte induit dans les structures VCSELs à différentes étapes du procédé de fabrication, des mesures de degré de polarisation de la photoluminescence (DOP) ont été réalisées. Ces mesures ont été effectuées en grande partie à l'Université de McMaster (Hamilton, Canada) avec l'aide du professeur Daniel T. Cassidy qui a développé le banc de mesure [5]. Ce dernier a par la suite été installé à l'Institut de Physique de Rennes en Avril 2018 dans le cadre de la collaboration. DOP désigne ici le degré de polarisation de la photoluminescence émise par le cristal semi-conducteur (à distinguer du degré de polarisation du faisceau laser émis par le composant). Dans le but de bien comprendre la relation entre mesure de DOP et niveau de contrainte, il faut tout d'abord s'intéresser aux phénomènes physiques mis en jeu dans le matériau.

Phénomènes physiques

La déformation mécanique modifie l'énergie de bande interdite (E_g) du semi-conducteur, de la manière suivante :

$$\delta E_g(\varepsilon)|_{hh} = (a_v + a_c) * (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) + A \quad (\text{III. 1})$$

$$\delta E_g(\varepsilon)|_{lh} = (a_v + a_c) * (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) - A \quad (\text{III. 2})$$

$$\text{où } A = \sqrt{d^2 * (\varepsilon_{xy}^2 + \varepsilon_{yz}^2 + \varepsilon_{zx}^2) + b^2 * (\varepsilon_{xx}^2 + \varepsilon_{yy}^2 + \varepsilon_{zz}^2 - (\varepsilon_{xx} \cdot \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{yy} \cdot \varepsilon_{zz} + \varepsilon_{zz} \cdot \varepsilon_{xx}))}$$

avec ε le tenseur de déformation ; a_v et a_c les potentiels de déformation hydrostatique de la bande de valence et conduction valant respectivement $-1,16$ eV, $-7,17$ eV ; b et d les potentiels de déformation de cisaillement valant respectivement -2 eV et $-4,8$ eV pour le GaAs [6]. Les indices hh et lh désignent la bande de valence des trous lourds (*heavy holes*), et des trous légers (*light holes*). Or, dans le cas d'une déformation hydrostatique, $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz}$ et $\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zx} = 0$. Les équations III.1 et III.2 deviennent donc :

$$\delta E_g(\varepsilon)|_{hh} = E_g(\varepsilon)|_{lh} = 3 * (a_v + a_c) * \varepsilon_{xx} \quad (\text{III. 3})$$

En d'autres termes la valeur du gap est modifiée mais les bandes des trous lourds et des trous légers restent dégénérées, ce qui décale en longueur d'onde le spectre de la photoluminescence (i.e. l'énergie du photon émis entre la bande de conduction et la bande de valence). D'autre part, si elle est exercée de manière anisotrope selon les directions de l'espace, la déformation modifie la symétrie du cristal, ce qui se traduit par une séparation énergétique des trous lourds et des trous légers dans la bande de valence [7], [8]. Le cas le plus simple est celui de la composante biaxiale de la déformation. Une déformation biaxiale correspond au cas où deux valeurs propres du tenseur sont identiques. Par exemple, si l'on considère une déformation biaxiale dans le plan (x,y), on a $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}$ et $\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zx} = 0$. Ainsi dans ce cas, les équations III.1 et III.2 deviennent respectivement :

$$\delta E_g(\varepsilon)|_{hh} = (a_v + a_c) * (2\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{zz}) + \sqrt{b^2 * (\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{zz})^2} \quad (\text{III. 4})$$

$$\delta E_g(\varepsilon)|_{lh} = (a_v + a_c) * (2\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{zz}) - \sqrt{b^2 * (\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{zz})^2} \quad (\text{III. 5})$$

Ainsi, des équations III.4 et III.5, on voit que les trous lourds et les trous légers ne réagissent pas de la même manière à la déformation appliquée, qu'elle soit compressive ($\epsilon_{xx} < 0$) ou tensile ($\epsilon_{xx} > 0$).

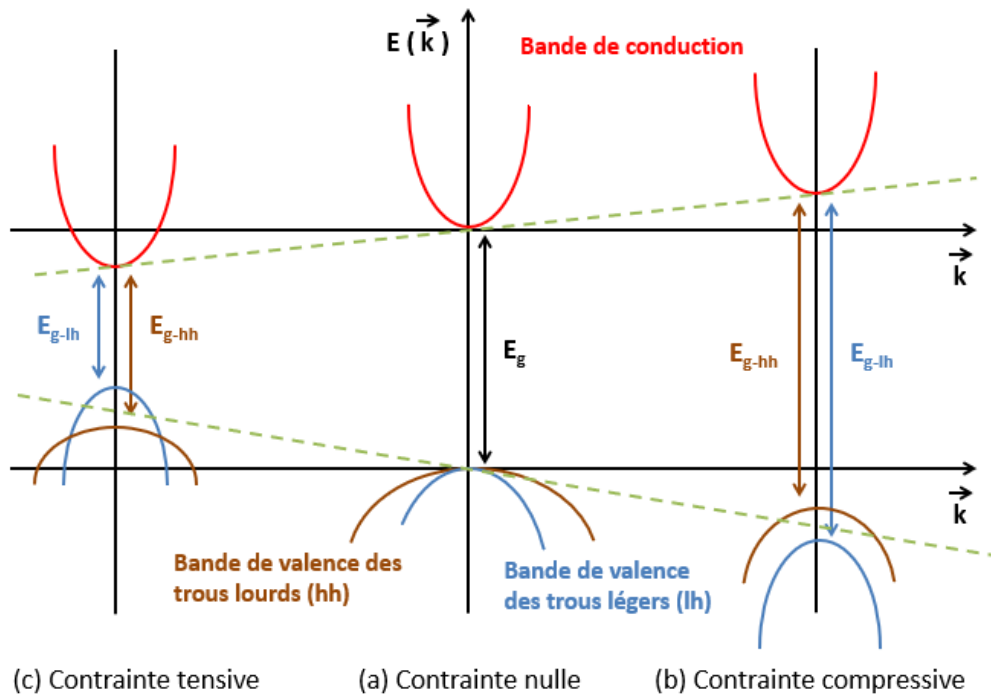


Figure III.2-1 : Représentation schématique de la structure de bande du semi-conducteur en fonction du type de contrainte appliqué : (a) contrainte nulle, (b) contrainte en compression, et (c) contrainte en tension. Le décalage de l'énergie de bande interdite (ligne pointillée oblique verte) est dû à la composante hydrostatique de la contrainte, tandis que la séparation des trous lourds et trous légers est induite par la composante biaxiale de la contrainte [9].

La figure III.2-1 (a) montre le cas pour lequel il n'y a pas de séparation de la bande des trous lourds et des trous légers dans la bande de valence. Il n'y a donc qu'une seule valeur d'énergie de bande interdite (E_g). La figure III.2-1 (b) montre le cas pour lequel les bandes des trous lourds et des trous légers sont séparées du fait de la composante biaxiale de la contrainte compressive. Dans ce cas, il y a plusieurs valeurs d'énergie de gap : E_{g-hh} pour le passage dans le bande des trous lourds et E_{g-lh} pour le passage dans la bande des trous légers. Dans ce cas-ci, la transition la moins coûteuse en énergie est la transition de la bande de conduction vers la bande de valence des trous lourds. A contrario, la figure III.2-1 (c) montre le cas pour lequel les bandes des trous lourds et des trous légers sont séparées du fait de composante biaxiale de la contrainte en tension. Dans ce cas-là, la transition correspondant à l'énergie la plus faible est la transition de la bande de conduction vers la bande de valence des trous légers. Du fait de la modification de la symétrie du cristal, et donc de la séparation des bandes de valence des trous lourds et des trous légers, la probabilité d'émission de la lumière polarisée est différente selon les directions anisotropiquement perturbées par la contrainte appliquée. La polarisation de la lumière émise est liée à la probabilité de transition des états trous lourds et trous légers et détermine le type du mode d'émission [10]. Les semi-conducteurs III-V, ayant une structure cristalline cubique zinc-blende (ex. GaAs, InP), possèdent des propriétés électro-optiques linéaires et leur photoluminescence est polarisée linéairement suivant deux états de polarisation :

- Une déformation compressive correspondant à la transition électrons-trous lourds entraîne une polarisation transversale électrique (TE) de la lumière émise et son vecteur champ électrique est orienté suivant le plan de déformation.

- Une déformation tensile correspondant à transition électrons-trous légers entraîne une polarisation transversale magnétique (TM) de la lumière émise et son vecteur champ électrique est orienté perpendiculairement au plan de déformation.

La polarisation de la photoluminescence dépend donc du niveau de contrainte, de son anisotropie dans l'échantillon étudié, et de son signe. Ainsi, toutes les composantes de la contrainte ne sont pas vues par le DOP, seules les composantes anisotropes et dans le plan d'étude, c'est-à-dire qui ne sont pas équivalentes selon les deux directions de l'espace formant le plan étudié, sont accessibles. En se basant sur ce principe et en supposant une relation linéaire entre le DOP et la déformation, c'est-à-dire en prenant pour hypothèse l'isotropie de la photoélasticité du matériau étudié (cas du GaAs et InP ayant une structure cristalline cubique zinc-blende), M. A. Fritz et al. et D. Lisak et al. ont montré respectivement dans [11] et [12], que le DOP tel que mesuré est relié à la déformation par la formule suivante :

$$DOP = \frac{L_x - L_z}{L_x + L_z} = -C_{mat} * (\epsilon_{xx} - \epsilon_{zz}) \quad (III. 6)$$

Avec :

- L_x et L_z les deux composantes de la lumière polarisée selon les axes x et z respectivement (figure III.2-2) ;
- C_{mat} un coefficient positif dépendant du matériau étudié (peut être déterminé expérimentalement pour certaines géométries) ;
- ϵ_{xx} et ϵ_{zz} les composantes normales du tenseur de déformation selon les axes x et z respectivement (figure III.2-2).

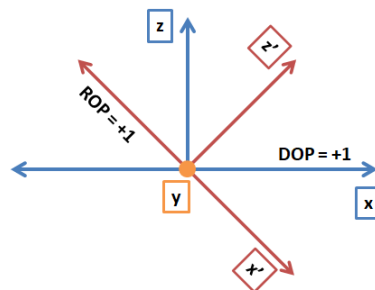


Figure III.2-2 : Schéma du repère avec les axes définissant le plan d'étude. L'axe optique y est perpendiculaire au plan.

De plus, si on considère une nouvelle mesure de DOP selon 2 axes x' et z' tournés de 45° par rapport aux axes initiaux x et z (figure III.2-2), on obtient le «ROP» (*Rotated degree Of Polarisation*) pour lequel il a été établi que [5] :

$$ROP = \frac{L_{x'} - L_{z'}}{L_{x'} + L_{z'}} = 2C_{mat} * \epsilon_{xz} \quad (III. 7)$$

Avec :

- $L_{x'}$ et $L_{z'}$ les deux composantes de la lumière polarisée selon les axes x' et z' respectivement ;
- C_{mat} le coefficient défini précédemment pour le DOP ;
- ϵ_{xz} la composante de déformation de cisaillement du tenseur dans le plan d'étude défini par les axes x et z.

En plus de la polarisation, l'intensité totale de photoluminescence (PL) émise par le matériau peut également nous renseigner sur son état global. En effet, elle est fonction de plusieurs paramètres tels que la concentration de porteurs, le dopage, les défauts présents, l'énergie de gap ou encore l'efficacité radiative du matériau. Au premier ordre, l'impact de la déformation mécanique sur l'intensité de PL devrait être inférieur à l'impact sur le DOP et le ROP. Ainsi, on s'attend à observer des cartographies de PL n'étant pas fortement corrélées à celles de DOP et de ROP. Cependant, il existe des cas où les cartographies de PL et DOP présentent des caractéristiques similaires. Suivant les cas, cela peut parfois être lié à l'état de surface du matériau dans ces zones.

Finalement, en mesurant simultanément l'intensité de PL, le DOP et le ROP, on obtient localement des informations sur les composantes du tenseur des déformations ne faisant pas intervenir la direction perpendiculaire à la surface étudiée (figure III.2-2).

Le montage expérimental

Le principe de la mesure est donc simple : on excite à température ambiante le composant grâce à un faisceau laser focalisé sur la surface d'étude et provenant d'une diode laser émettant dans le rouge à 635 nm. L'échantillon ainsi excité émet de la photoluminescence qui est polarisée en fonction de l'état de contrainte du matériau. La photoluminescence est donc collectée, via un analyseur de polarisation qui sépare les deux composantes du faisceau polarisé (figure III.2-3) [5].

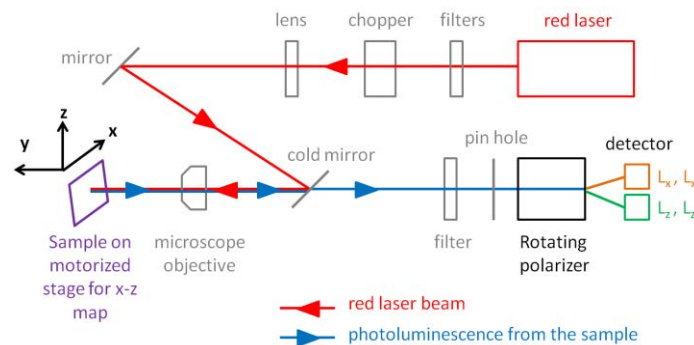


Figure III.2-3 : Représentation schématique du montage expérimental pour la mesure du DOP [5].

D'un point de vue technique, le faisceau laser passe tout d'abord par une série de filtres neutres pour atténuer la puissance incidente, puis est modulé à une fréquence de 1100 Hz [5]. La majorité des mesures a été réalisée avec une densité de puissance incidente de l'ordre du kW/cm^2 . Le faisceau passe ensuite par un objectif de microscope et frappe l'échantillon au point focal puis repart en empruntant le trajet inverse. Un filtre passe bas en énergie est placé sur le chemin du faisceau pour ne laisser passer que le signal de PL d'une plus grande longueur d'onde que le faisceau laser. En avant du détecteur constitué d'une photodiode silicium, est placé un polariseur tournant à une fréquence voisine de 200Hz permettant de créer les signaux contenant l'information sur le DOP et le ROP. Enfin un système de détection synchrone permet d'extraire, en une seule mesure, les trois composantes utiles du signal, soit $\frac{L_x - L_z}{L_x + L_z}$ pour le DOP, $\frac{L_{x'} - L_{z'}}{L_{x'} + L_{z'}}$ pour le ROP et $L_x + L_z$ pour l'intensité totale de PL. Les échantillons sont scannés avec un pas de $0,5 \mu\text{m}$ avec un diamètre de spot laser de l'ordre du micromètre, permettant d'obtenir une cartographie. L'acquisition de cette cartographie est obtenue grâce à une platine de translation permettant de déplacer l'échantillon suivant les axes x et z. Enfin, cette méthode de mesure permet un rapport signal sur bruit nécessaire à la détection

d'un DOP très faible ($\sim 10^{-5}$) autorisant ainsi la mesure de déformations de l'ordre de 10^{-4} . Typiquement, pour le GaAs, un DOP de 10^{-3} soit 1 % correspond à une valeur absolue de contrainte de 13 MPa ce qui fait de cette technique non destructive la plus sensible pour évaluer des déformations mécaniques de l'ordre du MPa.

III.2.2. Analyse spectrale par micro-photoluminescence

Nous avons complété les mesures de DOP par une analyse de micro-PL résolue spectralement. Les études spectrales par micro-PL à température ambiante dépendent du type de matériau que l'on désire caractériser.

Dans le cas d'un semi-conducteur massif, l'analyse du spectre de PL mesuré ne permet d'évaluer que la composante hydrostatique de la contrainte. En effet, à cette température il n'est pas possible de séparer spectralement les deux transitions associées aux trous lourds et aux trous légers. Ainsi, nous sondons la transition optique globale. Comme nous avons vu précédemment, la composante hydrostatique se traduit par une modification homothétique sur les niveaux d'énergies des bandes, impliquant un décalage en longueur d'onde de la PL. La compression entraîne un décalage vers les plus faibles longueurs d'onde, tandis que la tension engendre un décalage vers les plus grandes longueurs d'onde. En l'occurrence, lors d'une mesure de PL, on se limite donc au décalage global, que l'on peut associer empiriquement à la partie hydrostatique du tenseur des contraintes à l'aide de la formule suivante [9] :

$$\Delta E_{pic} = k * (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \quad (III. 8)$$

Avec k valant $-10,5 \times 10^{-8}$ meV/Pa pour le GaAs [13].

Dans le cas de l'étude de la luminescence de puits quantiques, le confinement induit une levée de dégénérescence des niveaux de trous lourds et trous légers du fait de la différence des masses effectives. Ainsi, si la levée de dégénérescence est importante et si la résolution du spectromètre le permet, il est possible de distinguer spectralement à température ambiante les deux transitions associées aux trous lourds et trous légers. De plus, si le puits quantique est intentionnellement contraint, la déformation sera élastique biaxiale et l'on se retrouve dans le cas des équations III.4 (trous lourds) et III.5 (trous légers) exposées précédemment. En l'occurrence, en se basant sur l'une ou l'autre de ces équations et en mesurant le décalage en longueur d'onde du pic correspondant à la transition concernée, il est possible de remonter aux valeurs du tenseur de déformation. Plus globalement, la mesure de micro-PL est donc complémentaire de celle du DOP car elle nous permet d'accéder à la partie hydrostatique de la contrainte, information à laquelle le DOP est insensible.

Du point de vue expérimental, nous avons travaillé avec un laser HeNe émettant à 633 nm. Un filtre neutre permet de réduire la puissance incidente du faisceau laser qui est ensuite focalisé sur l'échantillon à travers un objectif d'un microscope x100. Ceci permet d'obtenir une résolution spatiale de l'ordre du micromètre et une densité de puissance de l'ordre du kW/cm². Le spectromètre utilisé nous permet d'acquérir des spectres avec une résolution d'environ 0.08 nm. L'échantillon étant sur une platine motorisée, en le balayant dans l'une ou les deux directions de la surface on obtient un profil ou une cartographie du décalage en longueur d'onde de la PL, et donc de la contrainte locale.

III.2.3. Echantillons et étapes du procédé étudiés

Echantillons

Pour mener à bien cette étude, nous avons effectué des mesures sur des échantillons différents en fonction du procédé étudié. En effet, pour les mesures de DOP nous avons travaillé sur des structures VCSELS et sur un substrat de GaAs (100) qui nous sert de témoin alors que pour les mesures de micro-PL, nous avons travaillé sur des structures de test spécifiques.

Concernant les VCSELS, nous avons étudiés 4 designs différents réalisés par MOVPE. Les Annexes A-1 à A-4 donnent le descriptif de chacune des structures. A noter que l'unique différence entre la structure VCSEL 3 et VCSEL 4 est la fraction molaire d'AlAs des couches de confinement.

Enfin, pour compléter les études menées par mesures de DOP, des structures de test ont été réalisées dans le but d'analyser par micro-PL l'effet de la contrainte mécanique générée par le procédé d'oxydation sur les puits quantiques. Ainsi, deux structures spécifiques V0136 et V0138 ont été élaborées par MOVPE au laboratoire C2N à Marcoussis. Les Annexes A-5 et A-6 donnent le descriptif des deux structures. La figure III.2-4 (gauche) représente le schéma simplifié du design des structures. Elles sont composées de deux puits quantiques $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$ dans des barrières d' $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$ situés à une distance de 100 nm (V0136) et 50 nm (V0138) d'une couche d' $\text{Al}_{0.97}\text{Ga}_{0.03}\text{As}$ partiellement oxydée. La figure III.2-4 (droite) montre l'image TEM associée de la structure V0136 après oxydation de la couche d' $\text{Al}_{0.97}\text{Ga}_{0.03}\text{As}$. L'épaisseur de la couche de *spacer* (distance puits/oxyde) a été choisie proche de celles présentes dans les structures VCSELS. De plus, l'intérêt d'avoir des couches d'AlGaAs avec des fractions molaires d'aluminium supérieures à 45 % permet de s'assurer que la luminescence mesurée provient uniquement des puits quantiques. En effet, dans le cas des structures VCSELS les couches d' $\text{Al}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{As}$ qui composent le miroir de Bragg P absorbent le faisceau incident ce qui ne permet pas d'accéder à la luminescence des puits quantiques par la surface [14].

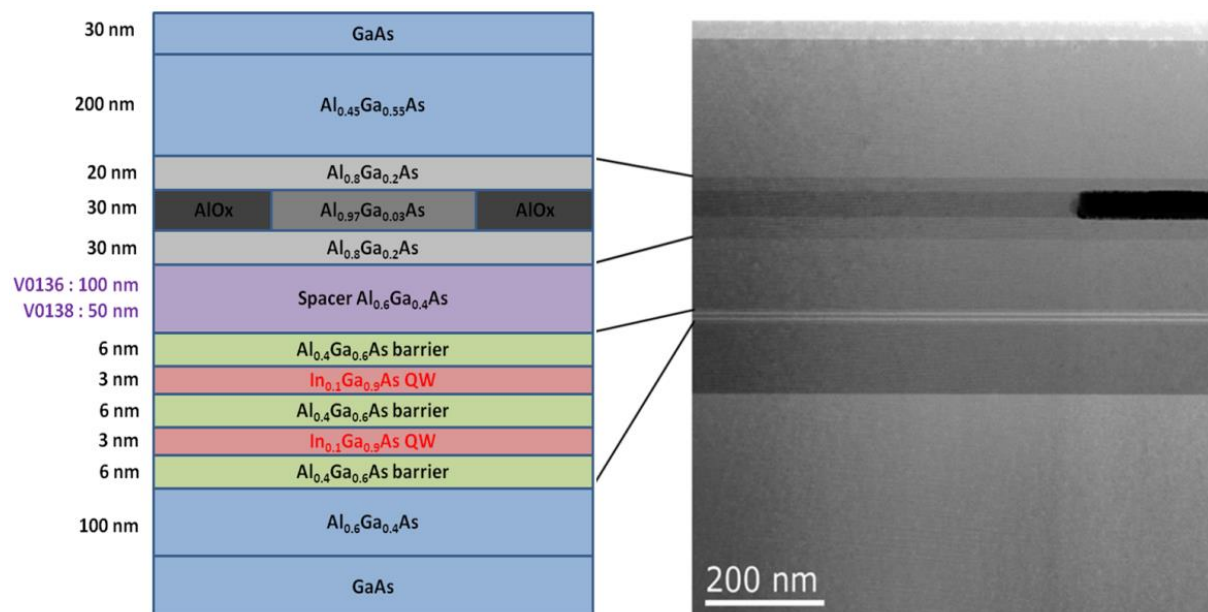


Figure III.2-4 : Schéma du design des échantillons de test V0136 et V0138 partiellement oxydés pour étude micro-PL avec l'image TEM par la tranche associée de la structure V0136 après oxydation.

Etapes de procédés étudiés

Nous nous sommes focalisés sur 3 étapes de procédés qui interviennent au début de la fabrication du composant VCSEL (après épitaxie) :

1. Dépôt de couche mince de diélectrique et gravure sèche des motifs servant de masque
2. Gravure plasma de la mesa P
3. Oxydation thermique par voie humide des couches de confinement

L'ensemble de l'enchaînement technologique des étapes d'intérêt du procédé de fabrication du composant est illustré en Annexe B.

➤ *Dépôt de couche mince diélectrique SiN_x et photolithographie :*

Tout d'abord, la méthode utilisée pour le dépôt est la PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*). C'est la méthode la plus utilisée aujourd'hui pour le dépôt de diélectriques tels que SiN_x car elle permet de limiter la température de dépôt, d'avoir une vitesse de dépôt élevée et des couches uniformes [15]. Cette technique présente également l'avantage de pouvoir contrôler l'état de contrainte des films en fonction des conditions de dépôt, contrairement à la technique de LPCVD (*Low Pressure Chemical Vapor Deposition*) où la stœchiométrie fixée du nitrure de silicium (Si₃N₄) génère systématiquement des films en tension [16]. Cette étape a été effectuée à l'aide des équipements de 3SP Technologies. Le schéma du masque que nous avons utilisé pour les structures VCSELs et celles de test est donné sur la figure III.2-5. Il présente des motifs sous forme de mesas rectangulaires orientés suivant la direction $\langle 0\bar{1}\bar{1} \rangle$ de différentes largeurs (de 25 μm à 230 μm), et également sous forme circulaire présentant des diamètres différents (de 12 à 28 μm).

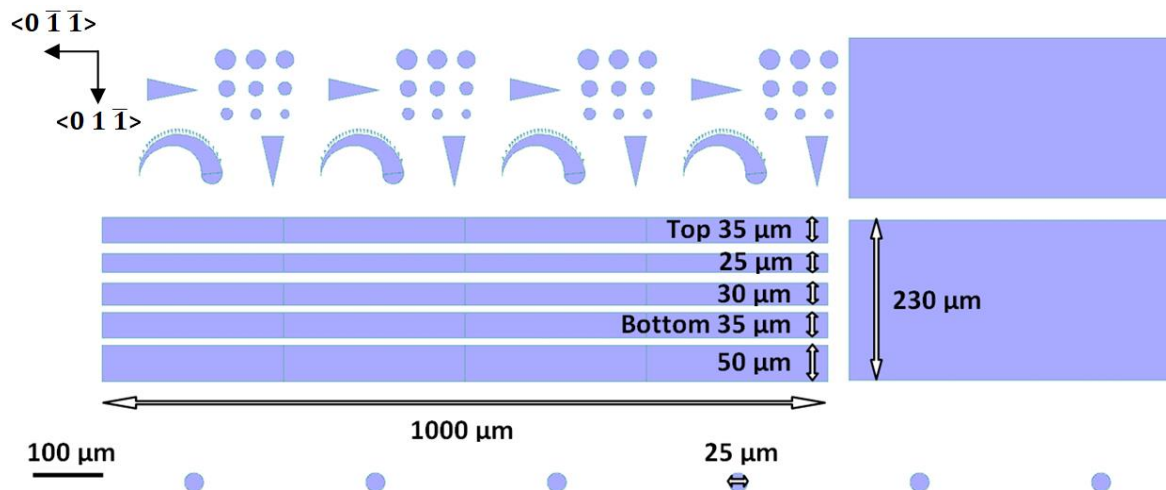


Figure III.2-5 : Schéma du masque utilisé pour les structures VCSELs.

Pour le substrat de GaAs (100) nu, le masque utilisé n'est pas le même que pour celui utilisé pour les structures VCSELs. Il nous permet d'avoir deux largeurs de rubans de 15 et 30 μm espacés de 350 μm et de longueur plusieurs dizaines de millimètres orientés suivant la direction $\langle 0\bar{1}\bar{1} \rangle$ (figure III.2-6).

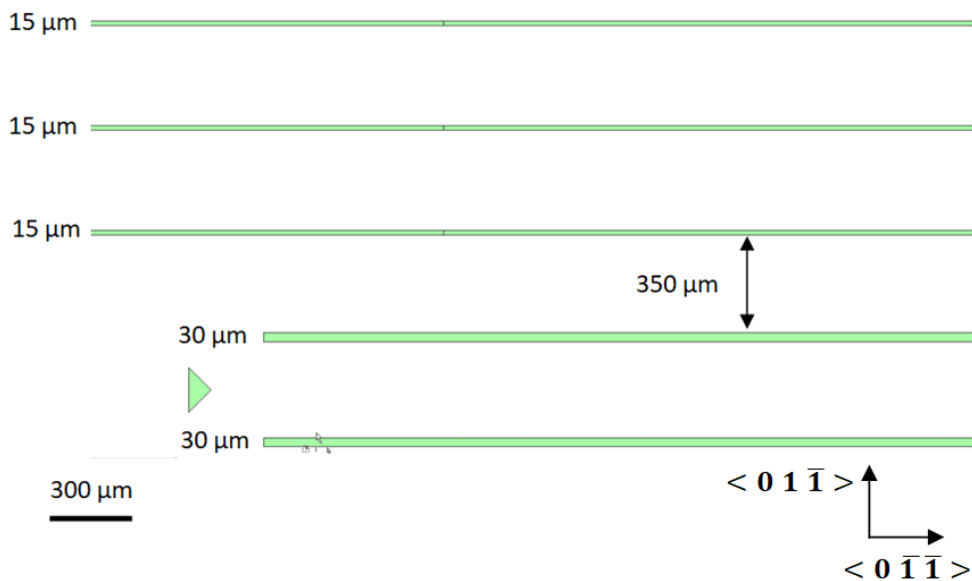


Figure III.2-6 : Schéma du masque utilisé pour le substrat de GaAs (100) nu indiquant les motifs utilisés.

➤ *Gravure plasma du semi-conducteur :*

Les gravures sèches sont réalisées par ICP (*Inductively Coupled Plasma*). Ce procédé est basé sur la génération d'un plasma par couplage inductif d'une excitation (13,56 MHz). Ce procédé permet d'obtenir des plasmas denses. L'utilisation de deux sources permet par ailleurs de contrôler séparément la densité du plasma (RF source) et l'énergie des radicaux ionisés (RF platen). Après optimisation des paramètres du procédé, ce type de gravure nous permet de définir des flancs de gravure verticaux. De plus, un système de réflectométrie nous permet de contrôler in-situ les profondeurs gravées. Cette étape a également été effectuée à l'aide des équipements de 3SP Technologies.

➤ *Oxydation thermique par voie humide*

Enfin les oxydations des couches d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ présentes dans les échantillons ont été effectuées à la centrale de technologie du LAAS affiliée au réseau RENATECH. Dans le four d'oxydation, la température, la pression de travail ainsi que les flux de gaz et d'eau injectés dans l'enceinte peuvent être contrôlés (voir synoptique en Annexe C-1). Concrètement, il permet de travailler à des pressions allant de 10 à 900 mbar et à des températures aussi élevées que 600 °C. Ces températures sont régulées sur deux zones, intérieure et extérieure, sous le suscepteur au dixième de degré près par deux boucles distinctes de rétroaction PID. L'eau servant à l'oxydation est mélangée en amont à de l'azote hydrogéné N_2H_2 , dans un système d'évaporation de liquide contrôlé CEM (*Controlled and Evaporated Mixing*) qui fait office de mélangeur et d'injecteur. Le mélange gazeux humide est ensuite injecté dans l'enceinte contenant l'échantillon à oxyder. Les flux de gaz sont ajustés par des débitmètres massiques, et la pression de l'enceinte est stabilisée par un pompage régulé par une vanne proportionnelle. Dans des conditions standards, l'oxydation se fait à une température de 420 °C, avec une pression dans le four de 500 mbar, sous un flux de N_2H_2 de 1 l/min et de 10 g/h d' H_2O . Un profil de température typique des oxydations effectuées est indiqué en Annexe C-2.

Le tableau III.2-1 ci-dessous résume et détaille les trois étapes de procédés évoquées précédemment pour chaque type de structure étudiée :

		GaAs (100)	Structures VCSELS	Structures test
Dépôt de couche mince de diélectrique et photolithographie	Dépôt de SiN _x par PECVD (SiH ₄ /N ₂ /He)	400 - 500 nm		
	Mesure de courbure de plaque pour évaluer la contrainte « pleine plaque »	-10 MPa (SiN _x en compression)	-10 MPa (SiN _x en compression) sur témoin GaAs	
	Photolithographie avec insolation UV puis RIE SiN _x (CF ₄ /O ₂)	Masque figure III.2-6	Masque figure III.2-5	Masque figure III.2-5
	Retrait de la résine (bains acétone / iso-propanol)	10 min		
Gravure plasma sèche	Gravure ICP à base d'un mélange SiCl ₄ /He Mesure profondeur gravée au profilomètre	<ul style="list-style-type: none"> • 0,44 μm • 1,42 μm • 2,17 μm 	Jusqu'à la partie supérieure du miroir de Bragg N	Jusqu'au substrat de GaAs
Oxydation thermique par voie humide	Désoxydation humide		×	
	Oxydation thermique à base d'H ₂ O/ N ₂ H ₂		400 à 450 °C	465 °C

Tableau III.2-1 : Résumé des conditions des trois étapes de procédés étudiés pour chaque type d'échantillon analysé.

III.3. Cartographie des contraintes induites par un motif de diélectrique

III.3.1. Mesure de référence après épitaxie

Avant d'étudier l'effet d'un motif de diélectrique servant de masque dur pour la gravure, nous avons effectué des cartographies de DOP sur la structure VCSEL 1 après croissance, afin d'obtenir l'état de « référence » en termes de contraintes mécaniques.

Mesure DOP par la surface (100)

Nous avons tout d'abord cartographié la surface (100) de l'échantillon VCSEL 1 sur une zone de 100 x 100 μm². Pour toutes les mesures DOP perpendiculaires à la surface nous avons utilisé l'objectif x20 qui nous permet d'avoir le meilleur compromis entre ouverture numérique et profondeur de champ. Dans cette configuration, nous avons pu observer que la PL provient essentiellement des couches d'Al_{0.12}Ga_{0.88}As présentes dans le miroir de Bragg P [14]. En effet, si l'on considère leur coefficient d'absorption à 635 nm, 95 % du signal incident est absorbé dans le miroir de Bragg P. C'est donc la déformation mécanique de ces couches que nous sondons par la surface.

Un système de fausses couleurs est utilisé pour visualiser les variations des signaux de DOP (et ROP). Les valeurs mesurées étant globalement faibles, elles sont exprimées en pourcents sur les cartographies réalisées. Les valeurs positives sont représentées en échelles de bleus et les valeurs négatives en échelles de rouges. Généralement les zones vertes correspondent aux valeurs de DOP

(et ROP) autour de 0 %. La figure III.3-1 représente la cartographie du signal DOP sondé par la surface (100) de la structure VCSEL 1 ainsi que l'histogramme de fréquence associé.

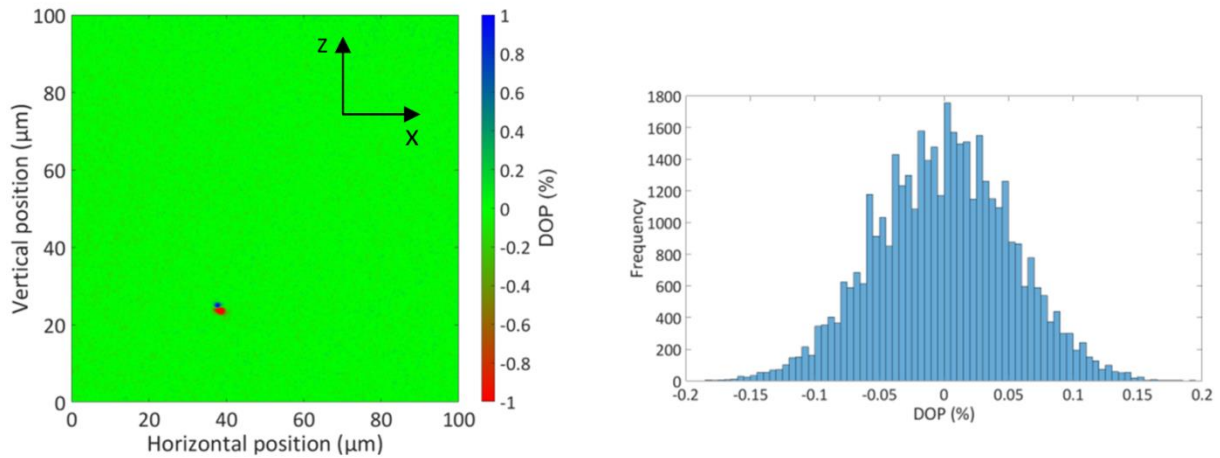


Figure III.3-1 : Gauche : cartographie du signal DOP par la surface (100) de l'échantillon VCSEL 1. Droite : histogramme correspondant représentant la fréquence de mesure DOP.

On remarque que le signal DOP est homogène et très proche de 0 % en moyenne. Après la croissance de la structure nous savons que les contraintes sont biaxiales dans le plan x-z (plan des couches), ce résultat est cohérent car la mesure de DOP n'est sensible qu'à l'anisotropie de la déformation. L'histogramme correspondant à la mesure nous permet de déterminer l'écart-type de la distribution et ainsi évaluer la stabilité de notre système. Nous mesurons donc avec une précision de +/- 0.05 % ce qui représente une anisotropie de déformation d'environ 10^{-5} . A noter sur la cartographie, un champ de déformation associé à la présence d'un défaut à la surface de l'échantillon qui permet de montrer la bonne sensibilité de la mesure.

Mesure DOP par la tranche (110)

Nous avons ensuite réalisé une mesure perpendiculaire à la facette (110) de la même structure VCSEL 1 après clivage. Pour toutes les mesures par la tranche, étant donné les faibles dimensions, nous avons utilisé l'objectif x40 cette fois-ci afin d'accroître la résolution spatiale. Nous savons que dans cette configuration, comme le matériau n'est pas massif (hétérostructure), la polarisation de la PL va être affectée par le confinement du fait de la faible épaisseur des couches qui luminescent ($\text{Al}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{As}$ dans les miroirs de Bragg P et N et les puits quantiques $\text{In}_{0.08}\text{Ga}_{0.092}\text{As}$ au sein de la zone active) [17]. La figure III.3-2 représente les spectres de micro-PL acquis par la tranche dans les trois zones d'intérêt de la structure VCSEL : miroirs de Bragg P, miroirs de Bragg N et zone active. Nous pouvons remarquer que l'intensité de PL est plus importante au niveau des miroirs de Bragg (notamment le miroir de Bragg P) qu'au niveau de la zone active. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'à cette échelle nous n'avons pas la résolution spatiale suffisante pour pouvoir sonder uniquement les puits quantiques dans cette configuration. Ainsi quand le spot laser ($\sim 1.5\mu\text{m}$ de diamètre) est centré au niveau de la zone active ($\sim 100\text{ nm}$ d'épaisseur), la différence est si importante que nous collectons la luminescence des couches d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ à faible teneur en aluminium présentes dans le miroir de Bragg N très proches de la zone active. Cela explique le pic observé autour de 775 nm. Cependant, nous pouvons remarquer que nous collectons quand même

de la luminescence des puits quantiques $\text{In}_{0.08}\text{Ga}_{0.092}\text{As}$ dans cette zone (voir l'encart de la figure III.3-2).

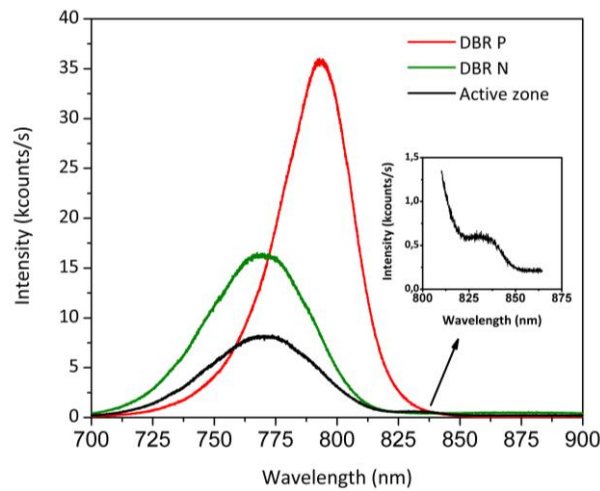


Figure III.3-2 : Spectres de PL acquis par la tranche (110) dans les trois régions d'intérêt de la structure.

La figure III.3-3 représente la cartographie de DOP mesurée par la tranche. La couleur magenta indique que l'intensité de luminescence collectée dans ces zones n'est pas suffisante pour effectuer un calcul de signal DOP. On peut distinguer les différentes parties constituant la structure VCSEL rien qu'avec le signal de DOP. Ce dernier est globalement très élevé au sein de la structure atteignant plusieurs dizaines de pourcents, notamment dans la zone active. Comme mentionné précédemment, nous mesurons en grande partie le degré de polarisation intrinsèque au confinement des porteurs dans les couches qui luminescent. En effet, le confinement quantique affecte la distribution des électrons dans l'espace réciproque ce qui conduit à la création de ce degré de polarisation intrinsèque [18]. De plus, la déformation n'est plus isotrope dans ces directions. Ainsi plus les couches seront fines, plus le DOP mesuré sera élevé. Ceci explique les valeurs importantes au niveau de la région active.

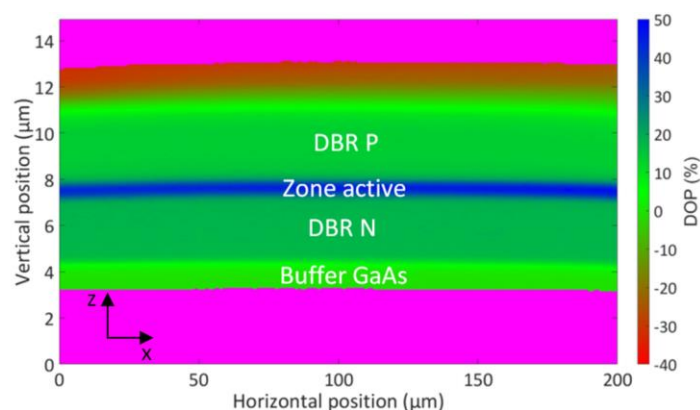


Figure III.3-3 : Cartographie du signal DOP par la tranche (110) de l'échantillon VCSEL 1.

Ainsi les valeurs de DOP mesurées dans cette configuration ne peuvent être directement liées à la contrainte. Par la suite, les mesures par la tranche (110) resteront donc pour nous un simple indicateur qualitatif des variations de DOP à chaque étape du procédé étudié pour compléter les mesures par la surface, qui elles nous donnent directement l'évolution de la déformation mécanique anisotrope.

III.3.2. Etude DOP de l'effet d'un motif de diélectrique sur substrat GaAs (100)

Nous nous sommes concentrés sur l'impact de la contrainte mécanique locale générée par un motif de nitrure de silicium (SiN_x) servant de masque dur pour la gravure plasma anisotrope de la mesa supérieure, déposé à la surface d'un substrat de GaAs (100).

La figure III.3-4 représente les cartographies par la surface des signaux de DOP, PL et ROP d'un ruban de SiN_x de 15 μm de large orienté suivant la direction $\langle 0\bar{1}\bar{1} \rangle$, et de longueur 15 mm définis par le clivage (voir figure III.2-6).

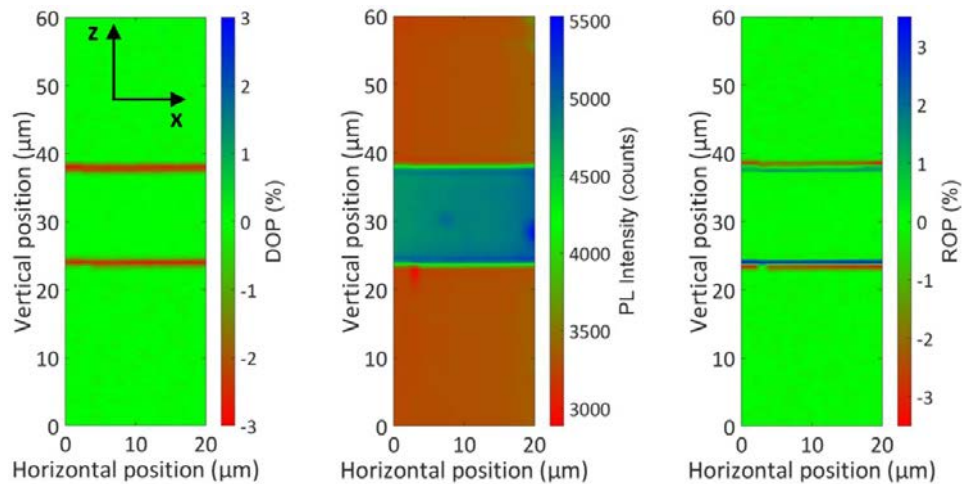


Figure III.3-4 : Cartographie des signaux de DOP (gauche), PL (centre) et ROP (droite) par la surface d'un ruban de SiN_x de 15 μm de large sur substrat GaAs (100).

A partir des données brutes de valeur du DOP en pourcentage, il est possible de tracer un profil en fonction de la position (en μm) du spot laser sur le ruban. Ce profil est la moyenne des différents profils le long du ruban. Cette moyenne permet d'augmenter le rapport signal sur bruit. Les profils pour des largeurs de rubans de 15 et 30 μm sont représentés sur la figure III.3-5.

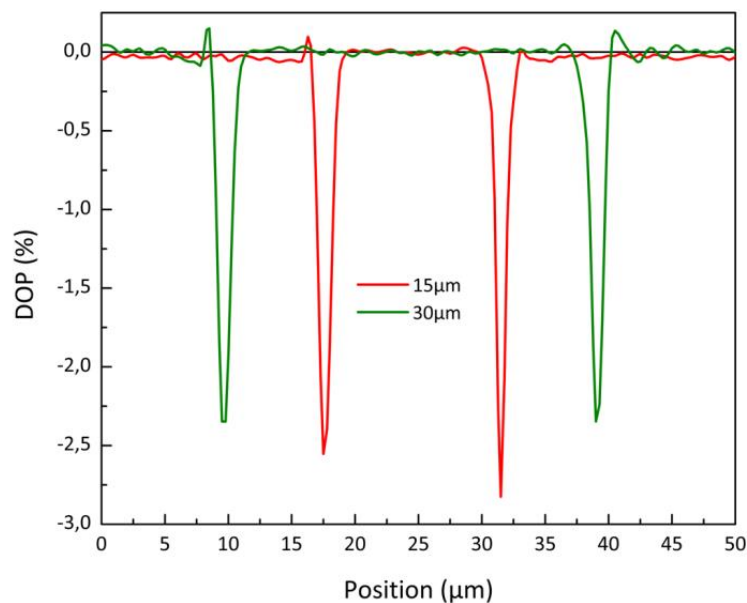


Figure III.3-5 : Profils de DOP pour des rubans de SiN_x de largeurs 15 et 30 μm sur substrat GaAs (100).

On remarque ici des pics de DOP négatifs très étroits au niveau des bords du motif et qui s'annulent à l'extérieur du ruban. Dans la région centrale sous le ruban de SiN_x, le DOP est quasiment nul également. On n'observe pas d'influence notable de la largeur du ruban. La contrainte que l'on mesure est principalement créée par la présence des bords. En effet, la présence d'une singularité au niveau des flancs des rubans provoque une variation rapide de la contrainte entre la partie sous le ruban et la partie externe. Il est important de noter le signe de la valeur du DOP car il nous renseigne sur l'état de contrainte du semi-conducteur. Après gravure du SiN_x pour former les rubans, nous avons vérifié par mesure de profilométrie qu'il n'y a plus de courbure le long de ces derniers. Ceci autorise à faire l'hypothèse que la déformation longitudinale ϵ_{xx} est très faible (en effet, le ruban pouvant être considéré comme de longueur infinie par rapport à sa largeur, un ϵ_{xx} non nul serait également quasiment constant le long du ruban, ce qui serait lié à une déformation « macroscopique » globale de la surface et donc à une courbure). Les profils de DOP décrivent donc principalement la déformation transverse ϵ_{zz} dans le substrat. Au regard des valeurs mesurées, on peut en déduire une déformation compressive locale en bord de ruban d'environ -5×10^{-4} .

On peut donc conclure que sur substrat de GaAs pour un état de contrainte en compression d'une dizaine de MPa du diélectrique déposé pleine plaque, les déformations anisotropes générées après structuration sont très localisées au niveau des bords du ruban.

III.3.3. Etude DOP de l'effet d'un motif de diélectrique sur une structure VCSEL

Motifs rectangulaires par la surface (100)

Nous avons étudié les mêmes effets sur la structure VCSEL 1. Le dépôt SiN_x a été réalisé dans les mêmes conditions que pour le substrat de GaAs. Comme introduit dans le paragraphe III.2.3, nous avons utilisé un masque nous donnant accès à des rubans orientés suivant la direction $\langle 0\bar{1}\bar{1} \rangle$ de largeurs différentes (figure III.2-5). La figure III.3-6 représente les cartographies de DOP, PL et ROP pour l'extrémité du motif de SiN_x rectangulaire de 50 μm de large et d'1 mm de longueur. Cette mesure a été faite pour les différentes largeurs de rubans et les profils de DOP associés sont représentés sur la figure III.3-7. A chaque fois, nous nous sommes assurés d'acquérir ces profils suffisamment loin de l'extrémité du ruban (plus de 100 μm) afin d'avoir une représentation de ce qui se passe au centre en évitant tout effet de bords.

La cartographie de ROP nous indique qu'il y a de la déformation de cisaillement au niveau des coins du motif rectangulaire. Concernant les profils de DOP, on remarque ici le même comportement que sur substrat GaAs, à savoir des pics négatifs très étroits au niveau des bords du motif. Dans la région centrale sous le ruban de SiN_x, le DOP est quasiment nul quelle que soit la largeur du ruban. Ainsi, pour un même protocole de dépôt, le comportement entre une structure VCSEL et un substrat de GaAs semble équivalent.

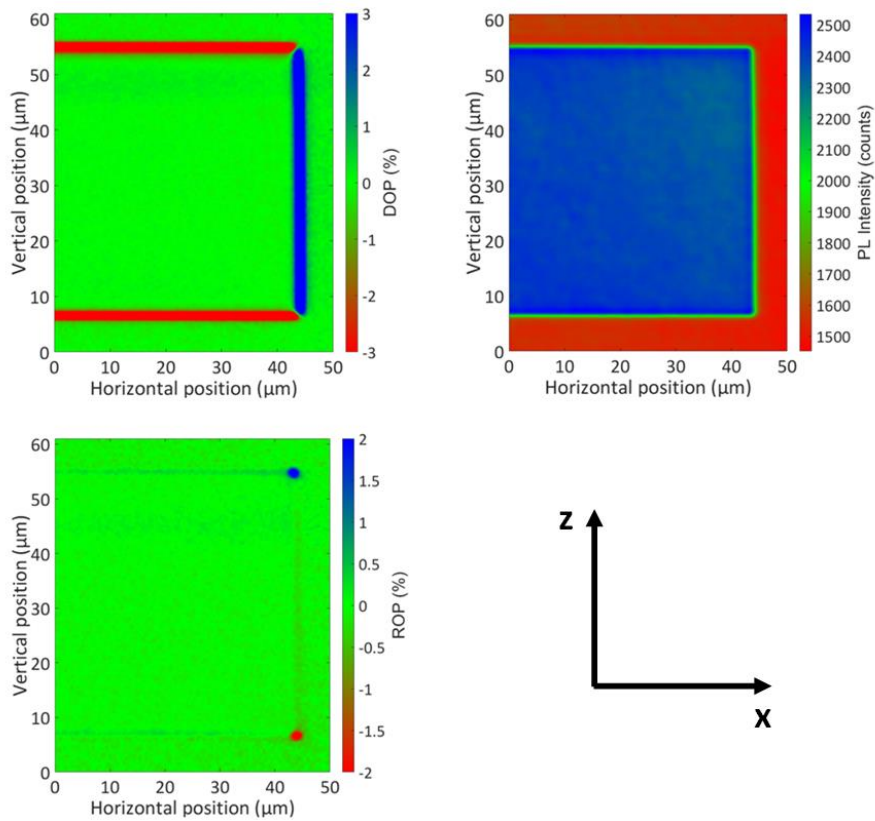


Figure III.3-6 : Cartographie du signal DOP (haut gauche), PL (haut droite) et ROP (bas gauche) par la surface (100) de la structure VCSEL 1 d'un motif de SiN_x rectangulaire de $50 \mu\text{m}$ de large.

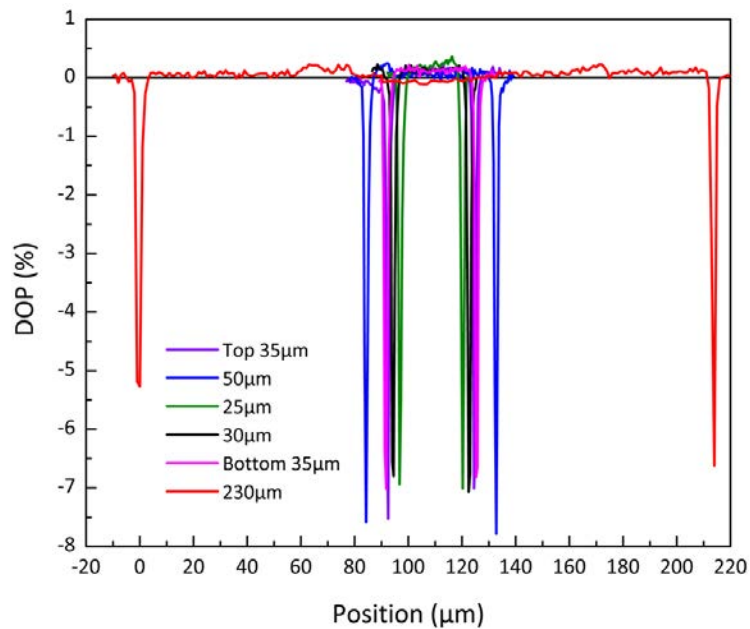


Figure III.3-7 : Profils de DOP pour plusieurs largeurs de rubans de SiN_x sur la structure VCSEL 1.

Motif circulaire par la surface (100)

Le masque utilisé nous permet d'avoir des motifs sous forme circulaire de diamètre $21 \mu\text{m}$. La figure III.3-8 représente la cartographie de DOP, de PL et de ROP pour un masque de SiN_x circulaire sur la structure VCSEL 1.

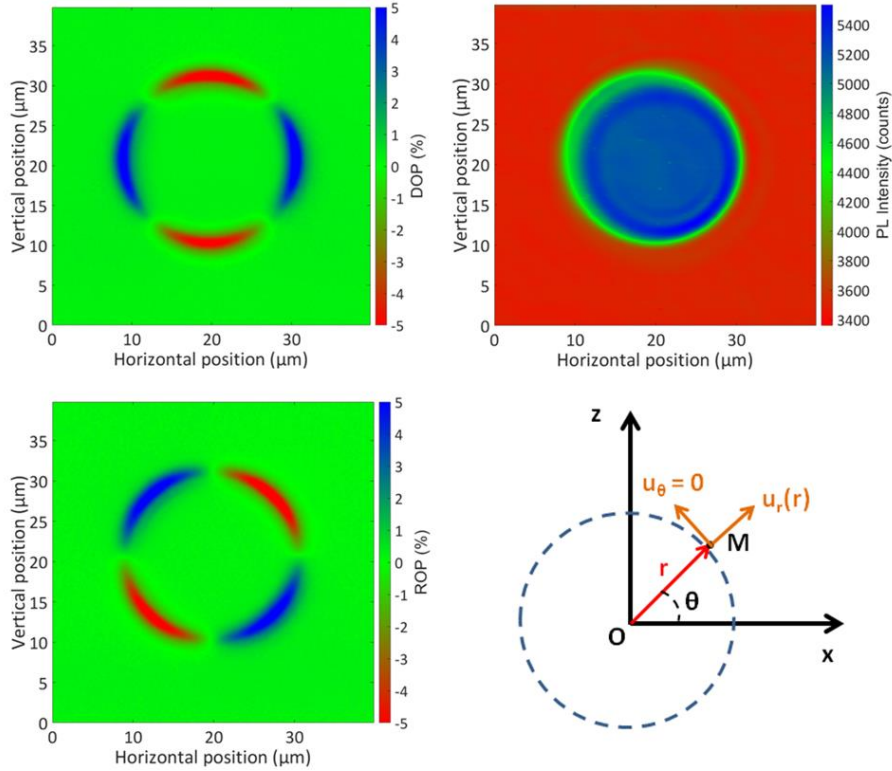


Figure III.3-8 : Cartographie du signal DOP (haut gauche), PL (haut droite) et ROP (bas gauche) par la surface (100) de la structure VCSEL 1 d'un motif circulaire de SiNx. Le repère polaire considéré est représenté en bas à droite.

Nous remarquons en premier lieu le même comportement que pour les motifs rectangulaires, à savoir une forte variation du DOP au niveau des bords du motif. Du fait de la géométrie circulaire, nous pouvons faire l'hypothèse que les déformations sont essentiellement occasionnées par les déplacements radiaux en tout point M de la matière (voir repère sur la figure III.3-8). Aussi, nous allons nous placer dans un repère polaire naturel en considérant la composante orthoradiale du champ de déplacement nulle. D'autre part, pour des raisons de symétrie, on considère que la composante radiale de déplacement n'est fonction que du rayon du point considéré. Avec ces hypothèses, nous nous retrouvons avec une seule fonction scalaire (u_r) ne dépendant que d'une seule variable (r). Ainsi, les formules liant le DOP et le ROP avec les composantes du tenseur de déformation dans le repère cartésien peuvent être redéfinies en fonction des composantes du tenseur de déformation cette fois-ci dans le repère cylindrique de la manière suivante :

$$DOP = -C_{mat} * (\epsilon_{xx} - \epsilon_{zz}) = -C_{mat} * \cos(2\theta) * (\epsilon_{rr} - \epsilon_{\theta\theta}) \quad (III. 9)$$

$$ROP = 2C_{mat} * \epsilon_{xz} = C_{mat} * \sin(2\theta) * (\epsilon_{rr} - \epsilon_{\theta\theta}) \quad (III. 10)$$

Avec :

- ϵ_{rr} et $\epsilon_{\theta\theta}$ les composantes normales du tenseur de déformation selon les coordonnées radiale r et angulaire θ respectivement (figure III.3-8) et valant : $\epsilon_{rr} = \frac{du_r}{dr}$; $\epsilon_{\theta\theta} = \frac{u_r}{r}$;
- θ la coordonnée polaire ou angle polaire (figure III.3-8).

Nous avons retracé sur la figure III.3-9 les cartographies de DOP et ROP en définissant le centre du motif de diélectrique comme origine du repère et en divisant chaque valeur expérimentale de DOP par $\cos(2\theta)$ et chaque valeur expérimentale de ROP par $\sin(2\theta)$.

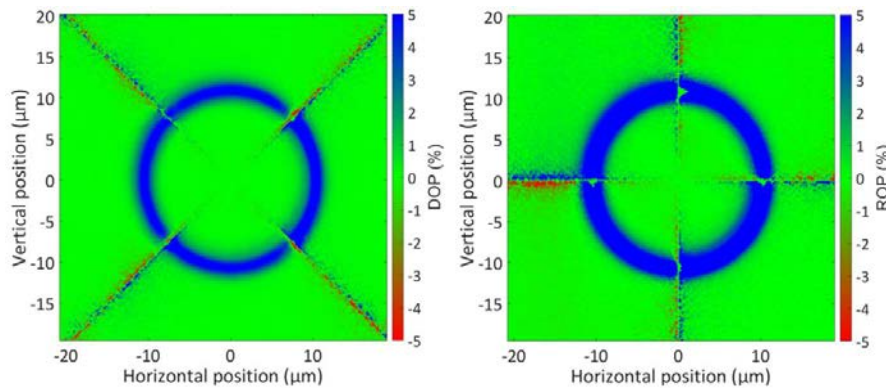


Figure III.3-9 : Cartographies du signal DOP divisé par $\cos(2\theta)$ (gauche) et ROP divisé par $\sin(2\theta)$ (droite) par la surface (100) de la structure VCSEL 1 d'un motif circulaire de SiN_x . Les lignes représentent les zones indéterminées où les fonctions cosinus et sinus s'annulent.

Les cartographies nous indiquent bien la signature d'une déformation uniforme et radiale générée par la géométrie circulaire de la couche mince et principalement localisée en bord de motif.

Cette étude expérimentale par mesure de DOP, basée sur l'analyse de la déformation générée par des motifs de diélectrique micro-structurés à la fois dans un substrat de GaAs et une structure VCSEL, a permis de décrire des détails dans la répartition de cette contrainte. En effet, pour un faible état de contrainte « pleine plaque » générée par le SiN_x (environ une dizaine de MPa), les cartographies de DOP nous indiquent une concentration des déformations induites en bords de motifs. Pour un même état de contrainte, le comportement mécanique entre les deux types de structures semble être équivalent. La mesure de DOP vient compléter la mesure de courbure après dépôt « pleine plaque » avec l'évaluation de la déformation après définition du motif désiré.

III.4. Cartographie des contraintes induites par la gravure plasma

Pour pouvoir oxyder une couche enterrée d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ dans un VCSEL, il est nécessaire de graver une mesa pour permettre l'accès des espèces oxydantes au flanc latéral de la couche. Nous avons donc poursuivi les caractérisations par mesures de DOP sur les mêmes échantillons VCSELs dans le but de cartographier les contraintes générées durant l'étape de gravure plasma de la mesa P.

III.4.1. Etude DOP de l'effet de la gravure ICP sur substrat GaAs (100)

Nous avons effectué des mesures DOP par la surface sur le même échantillon de GaAs analysé précédemment mais cette fois ci après gravure ICP. Nous avons pu effectuer 3 gravures différentes à des profondeurs de 0,44 μm, 1,42 μm et 2,17 μm (valeurs mesurées au profilomètre à posteriori). Le SiN_x présent à la surface des rubans a ensuite été retiré par gravure plasma. Les profils de DOP pour ces trois profondeurs sont représentés en figure III.4-1 pour les largeurs de rubans de 15 et 30 μm.

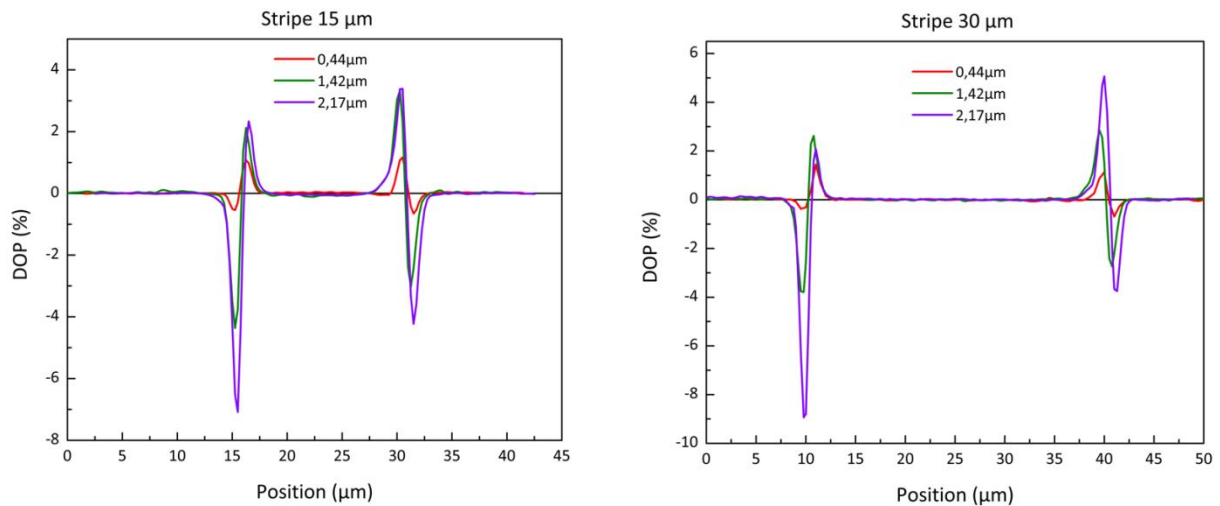


Figure III.4-1 : Profils de DOP pour plusieurs profondeurs gravées de rubans de GaAs de largeurs 15 et 30 μm .

Pour tous les profils nous observons un pic de DOP négatif à l'extérieur du ruban puis positif à l'intérieur. Ces pics près des bords sont la signature de la présence d'une singularité au niveau des flancs gravés. En effet, les discontinuités géométriques induisent toujours des singularités dans la forme des contraintes mécaniques. Comme le balayage optique est discret, donc limité en résolution spatiale, nous relevons des pics de DOP fins de fortes intensités entre le ruban et les zones gravées qui traduisent la variation rapide de la contrainte. Cette hypothèse se vérifie avec l'augmentation de l'amplitude de ces pics de DOP avec la profondeur gravée. A l'intérieur du ruban le DOP retombe brutalement à zéro ce qui nous indique que la déformation anisotrope se trouve très localisée au niveau des flancs gravés. Ainsi, comme les rubans sont larges on ne note pas d'effet de la largeur du ruban sur la déformation anisotrope. Cependant, nous serions limité par la résolution spatiale dans ce cas là (dimension du spot laser). Ces contraintes mesurées très proches des flancs gravés pourraient être expliquées par la modification de la stoechiométrie de surface pouvant être une source de déformation plastique au niveau des bords [19]–[21]. Cette hypothèse d'explication physique des effets induits par la gravure plasma reste à quantifier et à modéliser.

III.4.2. Etude DOP de l'effet de la gravure ICP sur une structure VCSEL

Nous avons suivi la même démarche pour la structure VCSEL 1. Dans ce cas, l'arrêt de la gravure s'est fait dans la partie supérieure du miroir de Bragg N pour garantir la verticalité au niveau des couches à oxyder. La profondeur mesurée au profilomètre dans ce cas est d'environ 2,8 μm . Le SiN_x est toujours présent en surface. Les mesures de DOP ont été effectuées par la surface pour les motifs rectangulaires et circulaire mais aussi par la tranche pour la mesa rectangulaire de 50 μm de large.

Motifs rectangulaires par la surface (100)

La figure III.4-2 représente les cartographies de DOP, de PL et de ROP pour la mesa rectangulaire de 50 μm de large de la structure VCSEL 1.

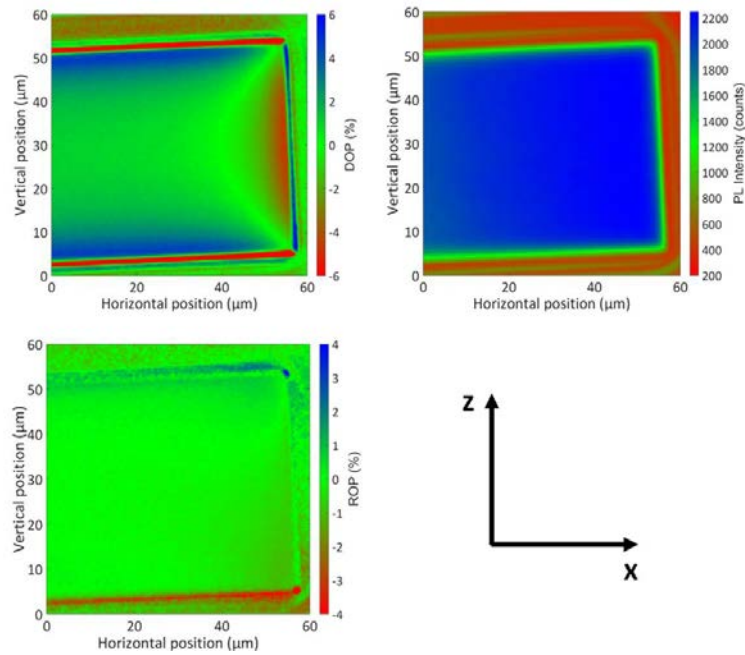


Figure III.4-2 : Cartographie du signal DOP (haut gauche), PL (haut droite) et ROP (bas gauche) par la surface (100) de la structure VCSEL 1 d'une mesa rectangulaire gravée de 50 μm de large.

L'observation nous montre tout d'abord que l'intensité de PL est plus forte au sein de la mesa puis décroît fortement dans les zones gravées. Ceci s'explique par le fait que le faisceau laser est partiellement défocalisé (profondeur gravée 2,8 μm de l'ordre de la profondeur de champ) mais aussi que l'on a de la recombinaison de surface non-radiative du fait de l'endommagement de la surface par la gravure. Les signaux de DOP et ROP dans ces zones sont donc beaucoup plus bruités. Nous remarquons ensuite la présence de DOP au sein de la structure qui décroît à partir des bords de la mesa. La cartographie de ROP quant à elle nous indique que la déformation de cisaillement est concentrée au niveau des coins et des flancs gravés. Comme précédemment, pour avoir une vision plus quantitative des effets induits, nous avons tracé les profils de DOP transverses aux mesas rectangulaires gravées pour plusieurs largeurs différentes. Une nouvelle fois, nous nous sommes assurés d'être suffisamment loin du flanc vertical (suivant z) pour ne pas être affectés par les effets de bords. Ces profils sont représentés sur la figure III.4-3.

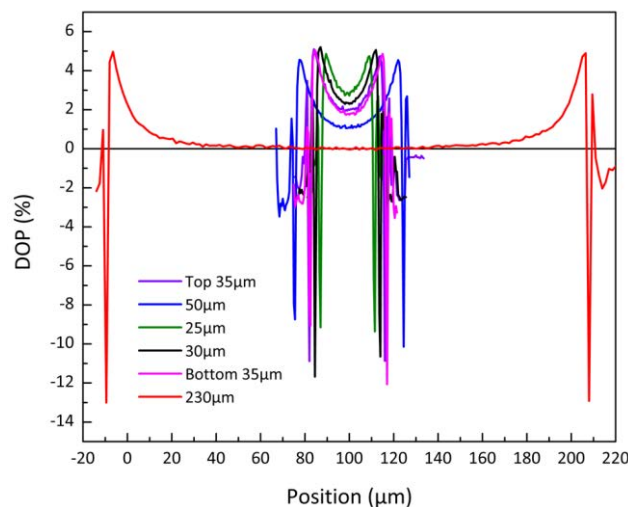


Figure III.4-3 : Profils de DOP pour plusieurs largeurs de mesas rectangulaires gravées dans la structure VCSEL 1.

Le graphique indique clairement que pour les largeurs inférieures à 100 μm , on observe du DOP résiduel au centre de la structure. Ce taux de DOP résiduel est d'autant plus élevé que la largeur de la mesa est faible. Typiquement, pour une largeur de 25 μm le DOP au centre est de 2,8 % contre 1 % pour une largeur de 50 μm . Cela indique qu'il y a un état de déformation anisotrope même dans les zones éloignées des bords. Ceci diffère des mesures effectuées sur substrat de GaAs où l'on observait que le DOP redescendait très rapidement à 0 au centre du ruban gravé de même largeur. Comme dans le cas d'un VCSEL, les couches du miroir de Bragg P sont légèrement contraintes dans le plan de croissance (déformation absolue d'environ 10^{-3} si l'on considère le désaccord de maille entre l' $\text{Al}_{0,12}\text{Ga}_{0,88}\text{As}$ et le GaAs), le fait de graver le matériau vient modifier cet état de contrainte initial. Si le motif gravé est anisotrope (ruban par exemple), il en résulte une relaxation des contraintes internes de manière anisotrope et qui va donc dépendre de la largeur du motif. Le DOP résiduel en centre est donc la conséquence de ce phénomène que l'on ne retrouve pas dans le cas de la gravure d'un substrat de GaAs non contraint initialement. Cette mesure de DOP sur un motif anisotrope comme une mesa rectangulaire est donc un bon indicateur pour évaluer l'effet de la gravure ICP dans une structure VCSEL (miroir de Bragg P).

De plus, comme pour les mesures sur substrat de GaAs, on retrouve les forts pics de DOP positifs et négatifs au niveau des flancs gravés. Comme vu précédemment, c'est plutôt la profondeur gravée qui va gouverner l'amplitude mesurée. Dans notre cas, la profondeur gravée étant équivalente pour toutes les largeurs, c'est ce qui explique que leur intensité ne semble pas dépendre de la largeur de la mesa rectangulaire.

Motif circulaire par la surface (100)

Nous avons effectué la même mesure de DOP sur une mesa circulaire de diamètre 25 μm pour la structure VCSEL 1. La figure III.4-4 représente les cartographies de DOP, de PL et de ROP associées avec le repère polaire considéré dans ce cas.

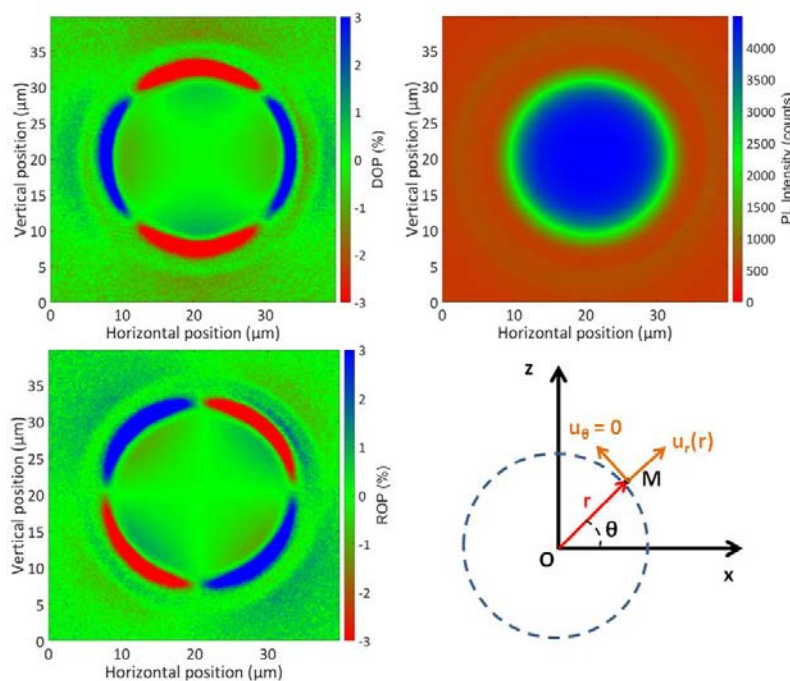


Figure III.4-4 : Cartographie du signal DOP (haut gauche), PL (haut droite) et ROP (bas gauche) par la surface (100) de la structure VCSEL 1 d'une mesa circulaire. Le repère polaire considéré est représenté en bas à droite.

Le DOP est très intense au niveau des bords puis décroît jusqu'à être nul au centre de la structure. Dans ce cas, comme le motif est isotrope, nous ne mesurons pas de déformation anisotrope au centre de la mesa circulaire. Nous mesurons également le champ de déformation induit dans les zones gravées même si le signal est plus bruité. Nous retrouvons la symétrie radiale observée dans le cas du motif de SiN_x avant gravure du semi-conducteur. La figure III.4-5 représente les cartographies de DOP et ROP en définissant le centre du motif de diélectrique comme origine du repère et en divisant chaque valeur expérimentale de DOP par $\cos(2\theta)$ et chaque valeur expérimentale de ROP par $\sin(2\theta)$. Ces résultats confirment bien la distribution radiale de la déformation induite par la gravure sèche de la mesa circulaire.

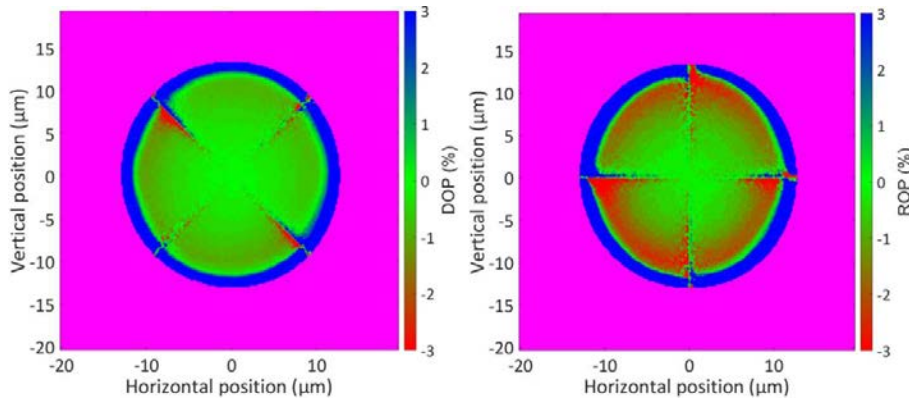


Figure III.4-5 : Cartographies du signal DOP divisé par $\cos(2\theta)$ (gauche) et ROP divisé par $\sin(2\theta)$ (droite) par la surface (100) de la structure VCSEL 1 d'une mesa circulaire. Les lignes représentent les zones indéterminées où les fonctions cosinus et sinus s'annulent.

Motif rectangulaire par la tranche (110)

Nous avons pu cliver le long de la direction transverse à la longueur de mesas rectangulaires dans le but d'effectuer une mesure de DOP par la tranche. Cette mesure n'est pas aisée car il faut être sûr que le clivage n'induit pas de défauts. La figure III.4-6 représente les cartographies de DOP, de PL et de ROP mesurées par la tranche (plan (110)) de la mesa rectangulaire de 50 μm de large. La cartographie de PL ne semble pas indiquer de défauts apparents (baisse soudaine de l'intensité) ce qui nous permet de valider notre clivage. Si l'on s'intéresse à l'intensité intégrée de PL au sein de la structure, on remarque qu'elle est plus importante dans les miroirs de Bragg P et N qu'au niveau de la zone active. Ceci vient confirmer les observations faites précédemment dans le cas des mesures effectuées par la tranche (110) sur la structure de référence (avant gravure). Ensuite, concernant la cartographie de DOP, les valeurs mesurées sont toujours très élevées dans la structure notamment au niveau de la zone active. Cependant après gravure du miroir de Bragg P, nous observons une variation du DOP au niveau des flancs gravés qui décroît vers l'intérieur du motif. Ce comportement est illustré sur la figure III.4-7 qui représente le profil de DOP le long de la mesa (section A-B) dans le miroir de Bragg P.

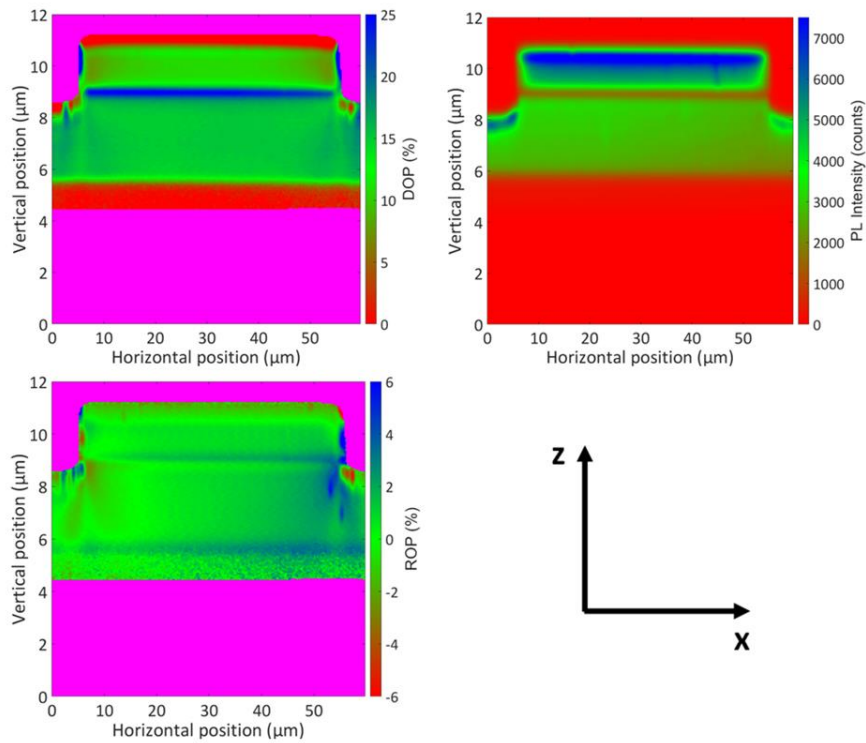


Figure III.4-6 : Cartographie du signal DOP (haut gauche), PL (haut droite) et ROP (bas gauche) par la tranche (110) de la structure VCSEL 1 d'une mesa rectangulaire de 50 µm de large.

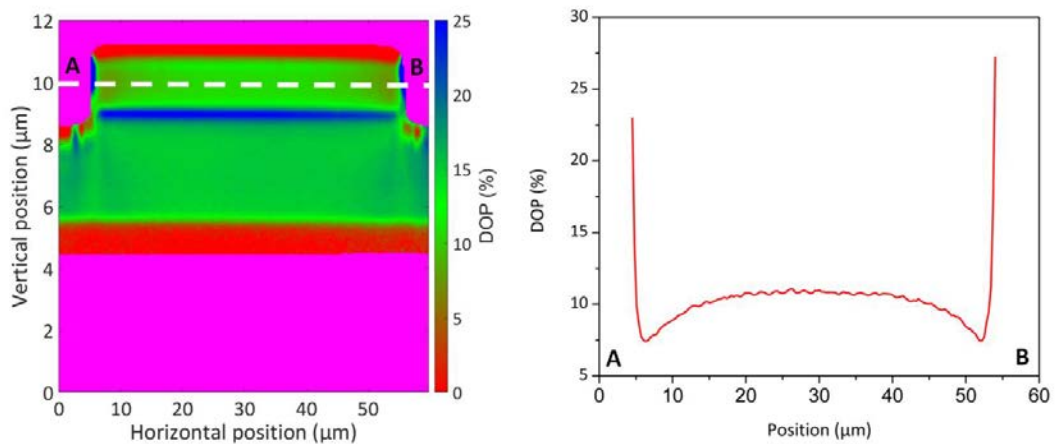


Figure III.4-7 : Profil de DOP le long de la mesa (section A-B) au sein du miroir de Bragg P.

Cette évolution du signal de DOP est la signature de la relaxation des contraintes internes de manière anisotrope dans le miroir de Bragg P et vient donc confirmer les effets observés par la surface. De plus, on remarque au niveau des pieds de gravure, de fortes valeurs de DOP et de ROP accompagnées d'une augmentation de l'intensité de PL. Ceci traduit la présence de fortes contraintes concentrées à ce niveau. Les variations de DOP et ROP émergeant de ces zones nous indiquent que la déformation se propage le long de la structure et principalement vers le miroir de Bragg N.

Cette étude qualitative par la tranche permet ainsi de compléter et confirmer les effets observés au sein de la structure par la surface après gravure ICP.

III.5. Etude des contraintes induites par le procédé d'oxydation thermique par voie humide

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'étape suivante du procédé de fabrication : l'oxydation latérale par voie humide. Pour ce faire, nous avons dans un premier temps poursuivi les caractérisations par mesures de DOP sur les structures VCSELS. Dans un second temps, nous avons effectué des mesures de micro-PL sur les structures de test décrites au début de ce chapitre.

III.5.1. Etude DOP de structures VCSELS oxydées

Le premier objectif est d'évaluer les déformations induites dans la structure VCSEL 1 par le procédé, en suivant la même démarche que précédemment. Le second objectif est de mener une étude sur l'influence des conditions du procédé sur le taux de contraintes mécaniques induit dans les structures VCSELS.

Motifs rectangulaires par la surface (100)

Les conditions d'oxydation de la structure VCSEL 1 sont résumées dans le tableau III.5-1 suivant :

Température	Pression dans le four	Durée d'oxydation	Débit d'H ₂ O	Débit d'N ₂ H ₂	Longueur oxydée
420 °C	500 mbar	20 min	10 g/h	1 l/min	9 µm

Tableau III.5-1 : Conditions d'oxydation pour la structure VCSEL 1 étudiée par DOP.

Une méthode de suivi in-situ par contraste d'image décrite en Annexe C-3 nous a permis de suivre l'évolution du front d'oxydation et ainsi viser une profondeur oxydée d'environ 8,5 µm. La figure III.5-1 représente les cartographies de DOP, de PL et de ROP mesurées par la surface de l'échantillon VCSEL 1 oxydé pour la mesa rectangulaire de 50 µm de large.

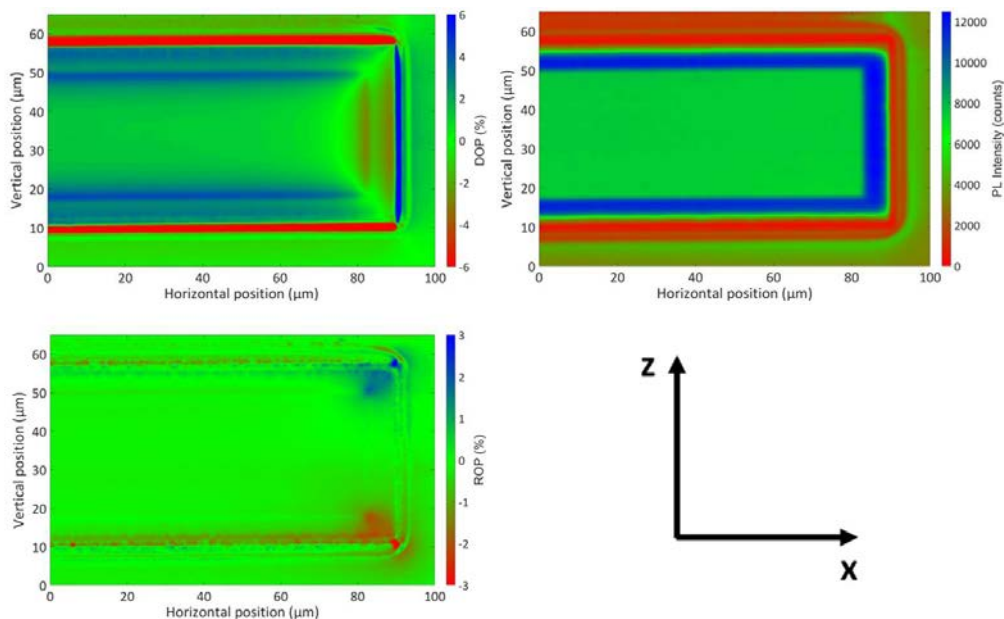


Figure III.5-1 : Cartographie du signal DOP (haut gauche), PL (haut droite) et ROP (bas gauche) par la surface (100) de la structure VCSEL 1 d'une mesa rectangulaire gravée et oxydée de 50 µm de large.

Premièrement, si l'on s'intéresse à la cartographie de l'intensité intégrée de PL, on remarque que l'on peut facilement discerner la zone oxydée de celle non oxydée. En effet, la zone oxydée montre une intensité de PL plus importante. Des mesures de micro-PL résolue spectralement ont été réalisées pour confirmer ce résultat et complètent les travaux publiés sur les caractérisations optiques effectuées [14].

Ensuite, nous pouvons remarquer sur la cartographie de DOP, une forte variation du signal au niveau du front d'oxydation. En effet, le signal de DOP augmente brutalement en valeur absolue au niveau des fronts d'oxydation. Comme nous mesurons principalement la déformation des couches d' $\text{Al}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{As}$ présentes dans le miroir de Bragg P, cela signifie que la contrainte induite par l'oxydation des couches d' $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$ enterrées à plusieurs micromètres sous la surface ne reste pas localisée mais se propage dans la structure. L'oxydation d'une mesa engendre donc de la contrainte anisotrope supplémentaire principalement localisée au niveau du front d'oxydation.

La cartographie de ROP nous indique une forte concentration des contraintes de cisaillement au niveau des coins de la mesa qui correspondent aux zones de coalescence des fronts l'oxydation selon les axes x et z. On mesure des taux de ROP jusqu'à 3 % en valeur absolue ce qui représente une déformation de cisaillement équivalente d'environ 3×10^{-4} . Dans notre configuration, la géométrie de la mesa sous forme de ruban avec des coins génère intrinsèquement de la déformation angulaire. Evaluer la distribution et les valeurs de ces déformations d'une structure à l'autre en fonction des conditions de procédé peut devenir un critère intéressant en vue de les minimiser.

Nous avons effectué le même exercice que précédemment en traçant sur la figure III.5-2 les profils de DOP transverses à plusieurs largeurs de mesas rectangulaires oxydés.

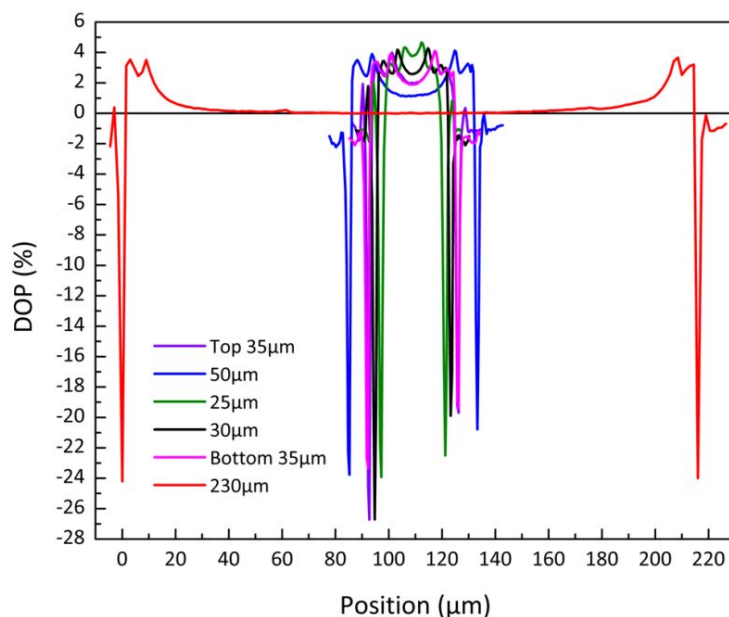


Figure III.5-2 : Profils de DOP pour plusieurs largeurs de mesas rectangulaires oxydées dans la structure VCSEL 1.

Nous pouvons clairement remarquer la remontée du taux de DOP au niveau des fronts d'oxydation dont les valeurs ne semblent pas dépendre de la largeur de la mesa. Cependant nous constatons toujours un DOP résiduel en centre de structure qui dépend cette fois-ci de la distance entre les deux fronts d'oxydation. Comme l'oxydation est commune à toutes les mesas, cette distance est directement reliée à la largeur. Dans ce cas, pour une largeur de 25 μm , le DOP au centre est de 3,8 % contre 1,1 % pour une largeur de 50 μm . L'oxydation induit donc une augmentation de

la déformation anisotrope en centre de structure et ceci d'autant plus quand la largeur de la mesa diminue. De plus, le premier pic positif en bord de structure peut en partie être associé au front d'oxydation des couches d' $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$ présentes dans le miroir de Bragg P situé à une distance beaucoup plus faible du bord que les couches de confinement (environ $1,5 \mu\text{m}$). Notre résolution spatiale ne nous permet pas de discriminer clairement cet effet sur ce pic de DOP en extrême bords de mesa par rapport à l'effet induit juste après gravure de la mesa P.

Par la suite, nous nous baserons sur ce type de profils pour étudier l'effet des conditions de procédé d'oxydation sur les valeurs de contraintes.

Motif circulaire par la surface (100)

Nous avons effectué la même mesure de DOP sur une mesa circulaire. La figure III.5-3 représente les cartographies de DOP, de PL et de ROP associées avec le repère polaire considéré dans ce cas.

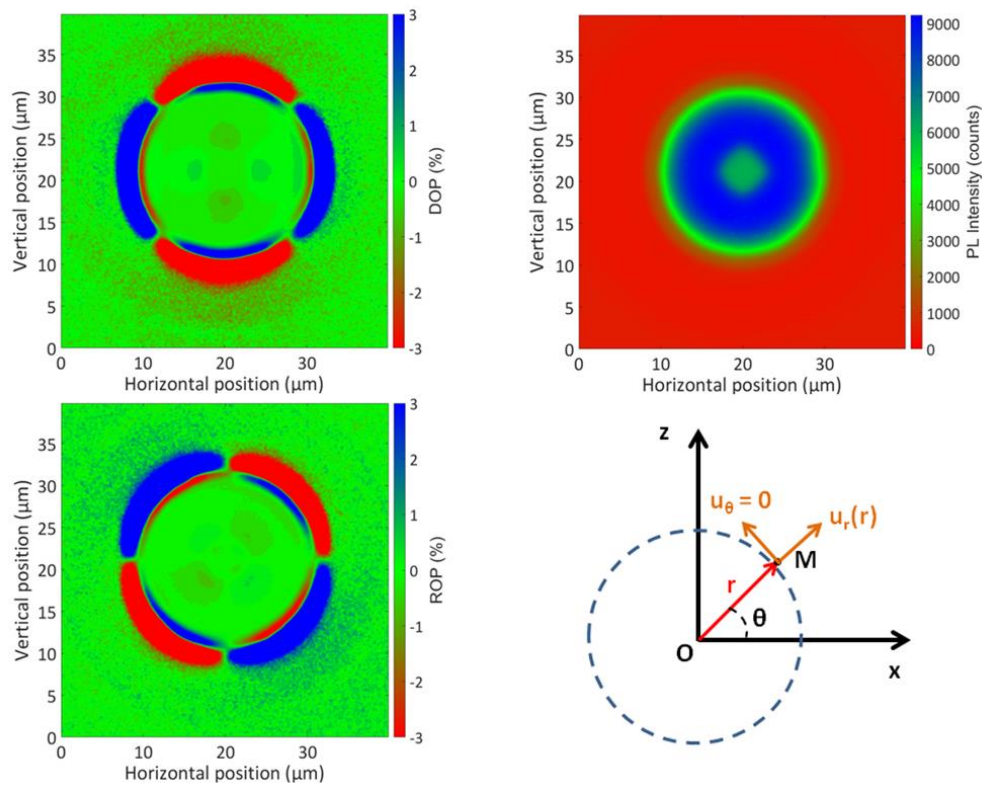


Figure III.5-3 : Cartographie du signal DOP (haut gauche), PL (haut droite) et ROP (bas gauche) par la surface (100) de la structure VCSEL 1 d'une mesa circulaire oxydée. Le repère polaire considéré est représenté en bas à droite.

Tout d'abord, si l'on s'intéresse à la cartographie de PL, comme précédemment, nous pouvons discerner la zone oxydée de celle non oxydée. Cependant, dans le cas de la géométrie circulaire nous observons très nettement l'effet d'anisotropie d'oxydation avec une structure en losange de la zone non oxydée. Cette anisotropie avait été observée lors du suivi in-situ de l'oxydation. Egalement, au niveau des bords de la mesa, nous retrouvons la symétrie radiale observée dans le cas du motif de SiN_x et la gravure plasma. La figure III.5-4 représente les cartographies de DOP et ROP en définissant le centre du motif de diélectrique comme origine du repère et en divisant chaque valeur expérimentale de DOP par $\cos(2\theta)$ et chaque valeur expérimentale de ROP par $\sin(2\theta)$.

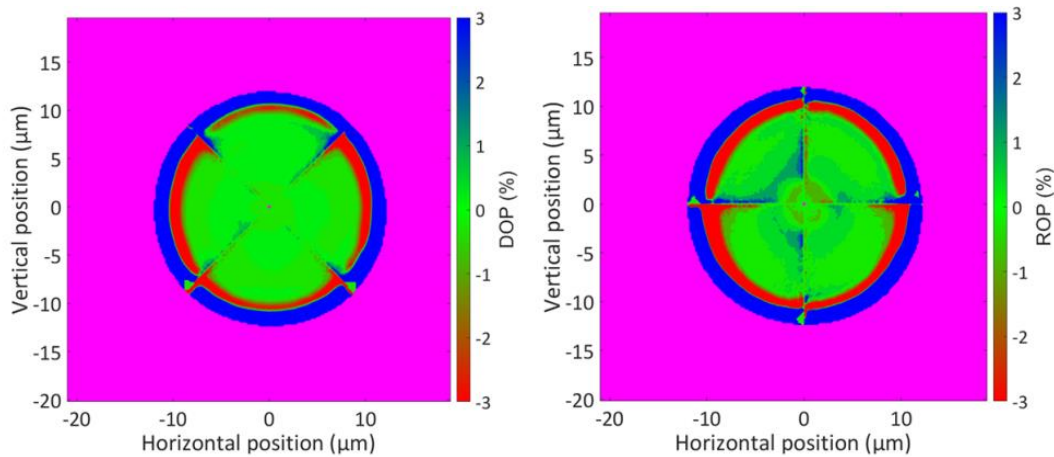


Figure III.5-4 : Cartographies du signal DOP divisé par $\cos(2\theta)$ (gauche) et ROP divisé par $\sin(2\theta)$ (droite) par la surface (100) de la structure VCSEL 1 d'une mesa circulaire oxydée. Les lignes représentent les zones indéterminées où les fonctions cosinus et sinus s'annulent.

Nous retrouvons la distribution radiale de la déformation au niveau des bords gravés de la mesa avec une inversion du signe des valeurs de DOP. Celle-ci est la signature de l'oxydation des couches d' $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$ présentes dans le miroir de Bragg P sur une distance d'environ $1,5 \mu\text{m}$.

De plus, comme pour les mesas rectangulaires, nous observons la présence d'une augmentation en valeur absolue à la fois du DOP et du ROP au niveau des fronts d'oxydation (figure III.5-3). Pour ce qui est du DOP, ces variations sont très localisées au niveau des coins du losange correspondant aux axes x et z, alors que pour le ROP, les variations sont réparties le long des côtés du losange. La distribution de la déformation n'est donc plus entièrement isotrope dans ce cas et ceci se voit très bien sur la figure III.5-4. Ainsi, la forme de l'ouverture non oxydée a une influence sur la distribution des contraintes dans la structure et ceci est à prendre en compte au cours du procédé dans l'optique d'avoir un contrôle des contraintes induites. Nous aborderons ce point lors du chapitre V consacré à la modélisation des contraintes mécaniques.

Motif rectangulaire par la tranche (110)

Nous avons effectué la même opération de clivage le long de la direction transverse aux mesas rectangulaires après oxydation dans le but d'effectuer une mesure de DOP par la tranche. La figure III.5-5 représente les cartographies de DOP, de PL et de ROP mesurées par la tranche (110) de la mesa rectangulaire de $50 \mu\text{m}$ de large.

Plusieurs choses sont à noter si l'on compare aux mêmes cartographies avant oxydation. Tout d'abord, si l'on observe la cartographie de l'intensité intégrée de PL au sein de la structure, on remarque que celle-ci augmente au niveau des zones oxydées (proche de la zone active). A cette profondeur, la seule différence entre la zone centrale et les zones de part et d'autre en bord de mesa est la présence de l'oxyde. Ainsi il apparait clairement que cette présence influe sur l'intensité de la PL des couches d' $\text{Al}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{As}$ proches de la zone active. Cette variation de l'intensité de PL dans ces zones est corrélée avec les niveaux de DOP et ROP correspondants. En effet, après oxydation des couches d' $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$ enterrées, nous observons une variation des signaux de DOP et ROP émergeants des fronts d'oxydation et se propageant de part et d'autre au sein des miroirs de Bragg P et N. Ce comportement est illustré sur la figure III.5-6 qui représente le profil de DOP le long de la mesa (section A-B) dans le miroir de Bragg P. Les flèches noires indiquent la position horizontale des fronts d'oxydation.

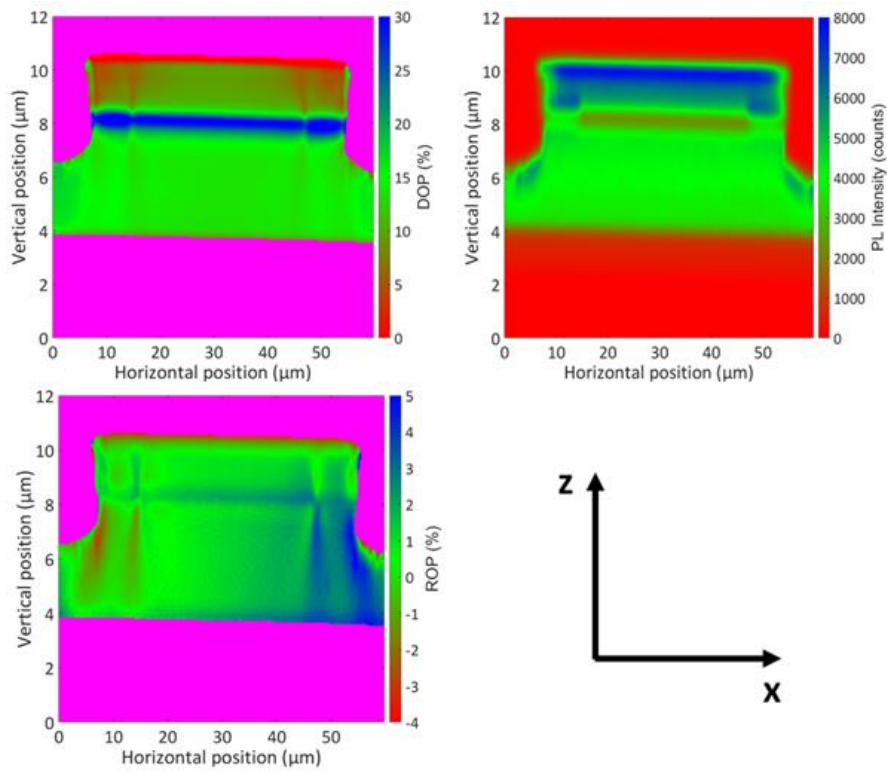


Figure III.5-5 : Cartographie du signal DOP (haut gauche), PL (haut droite) et ROP (bas gauche) par la tranche (110) de la structure VCSEL 1 d'une mesa rectangulaire de 50 μm de large oxydée.

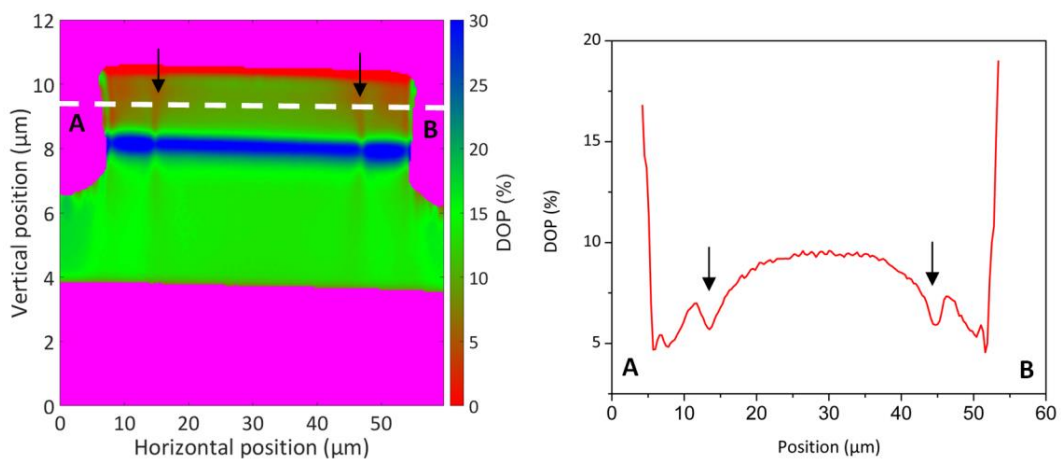


Figure III.5-6 : Profil de DOP le long de la mesa (section A-B) au sein du miroir de Bragg P après oxydation.

Ceci vient confirmer les effets induits observés par la surface et traduit la présence de fortes contraintes concentrées au niveau des couches oxydées dont les champs de déformations associés se propagent le long de la structure VCSEL. Cette étude qualitative par la tranche permet ainsi de compléter et confirmer les effets observés au sein de la structure par la surface après oxydation.

Etude des conditions d'oxydation

Nous avons ensuite mené une étude permettant d'évaluer l'influence à la fois des conditions d'oxydation mais aussi du design de la structure VCSEL en termes de déformations anisotropes induites. L'objectif étant de trouver des leviers technologiques permettant de réduire les contraintes. Pour ce faire nous avons étudié l'influence de 4 paramètres dont deux sont intrinsèques aux structures VCSELS étudiées et les deux autres sont liés au procédé en lui-même :

- La composition en aluminium des couches enterrées à oxyder
- Le nombre de paires du miroir de Bragg P
- La température d'oxydation
- L'effet d'un recuit post-oxydation

Nous avons suivi le même protocole que précédemment en effectuant des mesures de DOP sur des mesas rectangulaires de largeurs 25 et 50 μm pour ensuite tracer les profils associés. Cette fois-ci les profils obtenus ont été directement convertis en contrainte et non plus laissés en pourcentage de DOP. Si nous nous plaçons dans le domaine de l'élasticité linéaire, nous pouvons relier les composantes du tenseur des déformations à celle du tenseur des contraintes de la façon suivante :

$$\varepsilon_{xx} = \frac{1}{E} * (\sigma_{xx} - \nu * (\sigma_{yy} + \sigma_{zz})) \quad (\text{III. 11})$$

$$\varepsilon_{zz} = \frac{1}{E} * (\sigma_{zz} - \nu * (\sigma_{yy} + \sigma_{xx})) \quad (\text{III. 12})$$

- Avec E et ν respectivement le module d'Young (MPa) et le coefficient de Poisson du matériau analysé¹ ;
- Avec σ_{xx} et σ_{zz} les valeurs de la contrainte (MPa) selon les axes x et z respectivement.

Or, si l'on considère l'équation III.6 exposée au début de ce chapitre, reliant la valeur du DOP aux valeurs des composantes normales du tenseur des déformations ε_{xx} et ε_{zz} , nous pouvons relier le DOP à la contrainte anisotrope de la manière suivante :

$$\sigma_{xx} - \sigma_{zz} = DOP * \frac{E}{-c_{mat} * (1 + \nu)} \quad (\text{III. 13})$$

Ainsi à partir des valeurs de DOP, nous sommes en mesure de déterminer la contrainte anisotrope associée avec une précision de l'ordre du MPa. Nous avons donc comparé les profils obtenus pour chaque paramètre étudié.

➤ Effet de la température d'oxydation

Pour étudier l'effet de la température d'oxydation, nous avons travaillé sur la structure VCSEL 4. Nous avons effectué deux oxydations à deux températures différentes : 420 °C et 450 °C

¹ Le GaAs est normalement décrit par deux modules d'Young en fonction des plans cristallins du fait de la symétrie cubique [22] : $85,9 \times 10^3$ MPa suivant la direction [100] et 95×10^3 MPa suivant la direction [110]. Ici pour simplifier les calculs nous décidons de le décrire avec une seule valeur de E valant $85,9 \times 10^3$ MPa. Le coefficient de Poisson vaut quant à lui 0,31.

avec pour but d'oxyder la même profondeur dans les deux cas. Les vitesses d'oxydation sont également quasi égales par ajustement de la pression d'H₂O/N₂H₂. Le tableau III.5-2 ci-dessous résume les paramètres de ces deux oxydations :

Température	Pression dans le four	Durée d'oxydation	Débit d'H ₂ O	Débit d'N ₂ H ₂	Longueur oxydée
420 °C	500 mbar	34 min	10 g/h	1 l/min	8,5 μm
450 °C	30 mbar	33 min			

Tableau III.5-2 : Paramètres d'oxydation de la structure VCSEL 4 pour étude DOP de l'effet de la température d'oxydation.

La figure III.5-7 représente les profils de contrainte anisotrope associés pour des mesas rectangulaires de 25 et 50 μm de large.

Comme vu précédemment, si l'on compare les deux largeurs de mesas, nous observons un effet de la proximité des deux fronts d'oxydation (indirectement des deux bords de mesa) sur la valeur de la contrainte en centre de structure. Dans ce cas, nous constatons que la température d'oxydation pour l'intervalle [420-450 °C] n'a pas d'effet notable sur la contrainte anisotrope induite dans la structure VCSEL étudiée. Il est cependant probable qu'en élargissant cet intervalle de température, des effets puissent être observés.

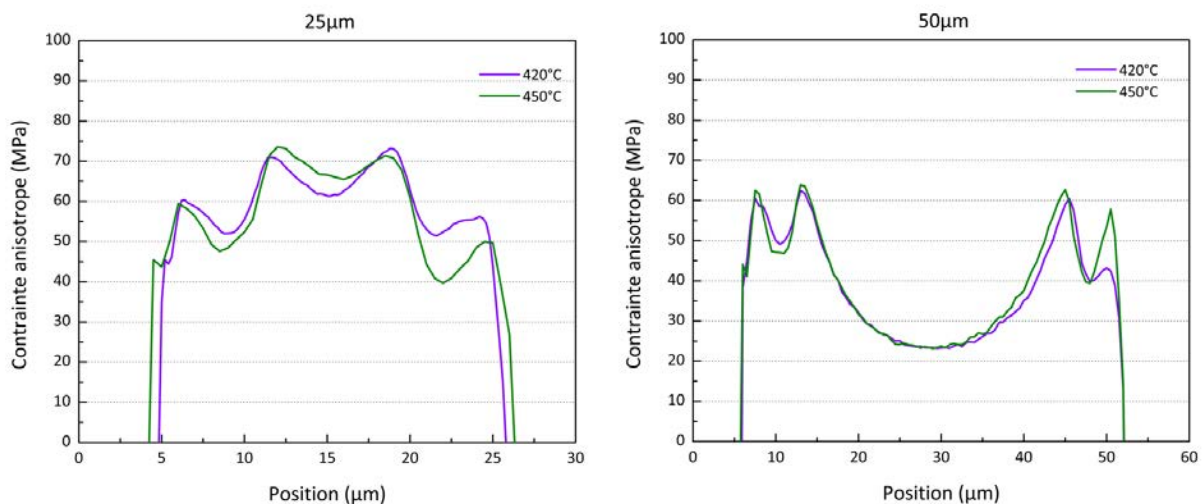


Figure III.5-7 : Profils de contrainte anisotrope de la structure VCSEL 4 oxydée à 420 et 450 °C pour des mesas rectangulaires de largeurs 25 μm (gauche) et 50 μm (droite).

➤ Effet d'un recuit post-oxydation

Nous avons voulu étudier l'effet d'un recuit post-oxydation sur la contrainte anisotrope. Pour ce faire, nous avons travaillé sur la structure VCSEL 1. Nous avons effectué deux oxydations à la même pression de 500 mbar et à la même température de 420 °C mais pour l'un des échantillons, un recuit est effectué pendant un temps court après coupure des flux d'eau et d'azote hydrogéné alors que pour l'autre, la chauffe est interrompue directement à la fin du procédé. Le suivi in-situ permet de s'assurer que la longueur oxydée n'est pas modifiée par le recuit. Le tableau III.5-3 ci-dessous résume les paramètres de ces oxydations :

Température	Pression d'H ₂ O	Durée d'oxydation	Débit d'H ₂ O	Débit d'N ₂ H ₂	Longueur oxydée	Durée du recuit
420 °C	500 mbar	20 min	10 g/h	1 l/min	9 µm	Courte
420 °C		23 min			9,5 µm	

Tableau III.5-3 : Paramètres d'oxydation de la structure VCSEL 1 pour étude DOP de l'effet d'un recuit post-oxydation.

La figure III.5-8 représente les profils de contraintes anisotropes associés pour des mesas rectangulaires de 25 et 50 µm.

Ici, d'après la mesure de DOP, il apparaît clairement que le recuit post-oxydation abaisse globalement la contrainte anisotrope au sein de la structure. On peut relever une diminution relative de 25 % au niveau de la zone non oxydée. D'après les études bibliographiques menées dans le chapitre précédent, cette observation peut s'expliquer par l'évacuation des produits de réaction qui sont des potentielles sources de contraintes. Ainsi, le recuit permet aux espèces volatiles d'exodiffuser et ainsi d'homogénéiser les interfaces et le front d'oxydation. Ces points seront abordés lors du chapitre suivant consacré à l'étude de la microstructure des couches oxydées.

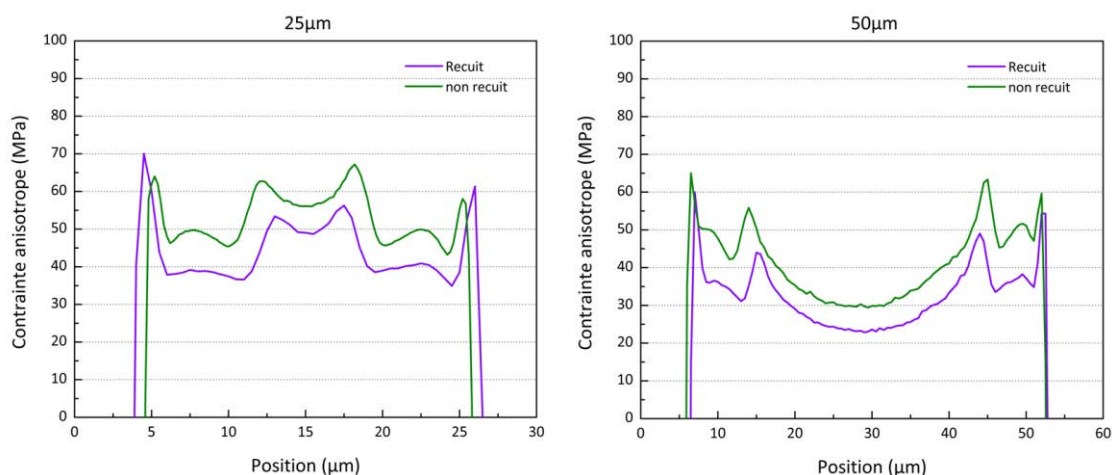


Figure III.5-8 : Profils de contrainte anisotrope de la structure VCSEL 1 oxydée avec et sans recuit post-oxydation pour des mesas rectangulaires de largeurs 25 µm (gauche) et 50 µm (droite).

➤ Effet de la composition en aluminium des couches enterrées à oxyder

Nous avons également voulu étudier l'effet de la composition en aluminium des couches d'Al_xGa_{1-x}As enterrées sur la contrainte anisotrope. Pour ce faire, nous avons travaillé sur les structures VCSEL 3 et VCSEL 4. Ces structures sont équivalentes en termes de design à la seule différence de la teneur en aluminium des couches à oxyder (tableaux III.2-3 et III.2-4). Le tableau III.5-4 ci-dessous résume les paramètres de ces oxydations :

Echantillons	Teneur Al %	Température	Pression d'H ₂ O	Durée d'oxydation	Longueur oxydée	Débit d'H ₂ O	Débit d'N ₂ H ₂
VCSEL 3	95 %	450 °C	30 mbar	50 min	8,5 µm	10 g/h	1 l/min
VCSEL 4	97 %	450 °C		33 min			

Tableau III.5-4 : Paramètres d'oxydation des structures VCSEL 3 et VCSEL 4 pour étude DOP de la teneur en aluminium des couches enterrées à oxyder.

La figure III.5-9 représente les profils de contrainte anisotrope associés pour des mesas rectangulaires de 25 et 50 μm .

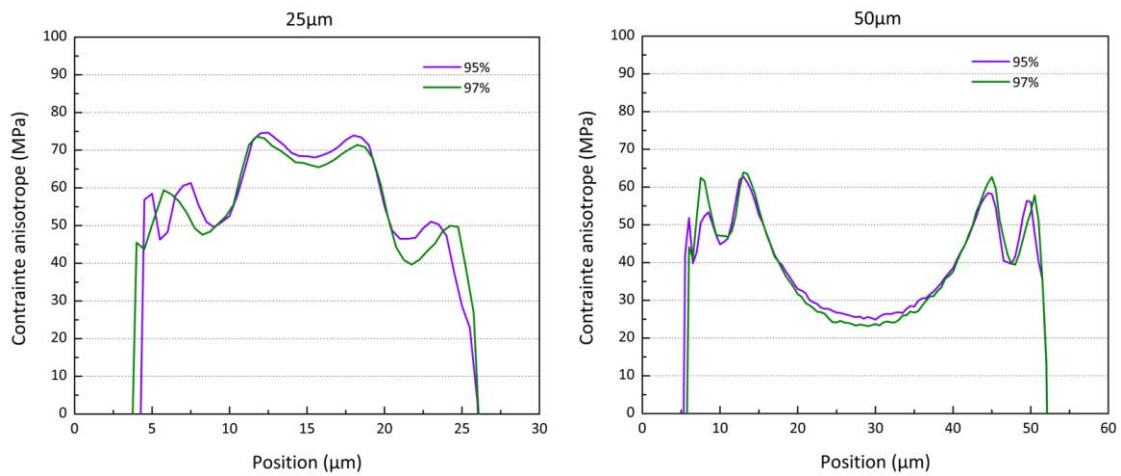


Figure III.5-9 : Profils de contrainte anisotrope des structures VCSEL 3 et VCSEL 4 oxydées pour des mesas rectangulaires de largeurs 25 μm (gauche) et 50 μm (droite).

Les mesures nous indiquent que la composition initiale en aluminium des couches à oxyder dans l'intervalle [95-97 %] n'a pas d'effet notable sur la contrainte anisotrope induite dans la structure VCSEL. Il est cependant probable qu'en élargissant cet intervalle de composition, des effets puissent être observés.

➤ *Effet du nombre de paires du miroir de Bragg P*

Enfin, nous avons voulu étudier l'effet du nombre de paires de couches dans le miroir de Bragg P sur la contrainte anisotrope mesurée. Cette mesure a pour but d'appuyer les observations précédentes, à savoir que la contrainte induite par le procédé d'oxydation génère un champ de déformation le long du miroir de Bragg P émergeant du front d'oxydation. Ainsi, si l'on fait varier l'épaisseur du miroir de Bragg P, tout autre paramètre égal, on s'attend à une variation du DOP (et donc de la contrainte) mesuré par la surface. Pour ce faire, nous avons travaillé les structures VCSEL 2 et VCSEL 4. La structure VCSEL 2 possède 4 paires de couches de Bragg P en moins par rapport à la structure VCSEL 4, ce qui représente une réduction de l'épaisseur totale du miroir de Bragg P d'environ 15 % (voir tableaux III.2-2 et III.2-4). Le tableau III.5-5 ci-dessous résume les paramètres de ces oxydations :

Echantillons	Nombre de paires Bragg P	Température	Pression d' H_2O	Durée d'oxydation	Longueur oxydée	Débit d' H_2O	Débit d' N_2H_2
VCSEL 2	20	450 °C	30 mbar	40 min	8,5 μm	10 g/h	1 l/min
VCSEL 4	24			33 min			

Tableau III.5-5 : Paramètres d'oxydation des structures VCSEL 2 et VCSEL 4 pour étude DOP du nombre de paires du miroir de Bragg P.

La figure III.5-10 représente les profils de contrainte anisotrope associés pour des mesas rectangulaires de 25 et 50 μm .

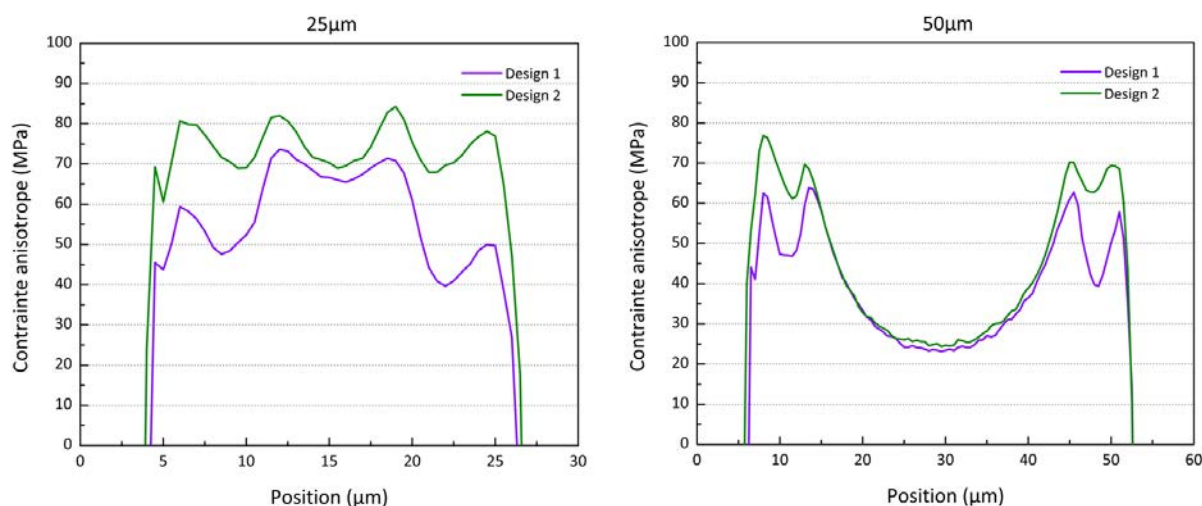


Figure III.5-10 : Profils de contrainte anisotrope des structures VCSEL 2 et VCSEL 4 oxydées pour des mesas rectangulaires de largeurs 25 µm (gauche) et 50 µm (droite).

Nous observons une contrainte anisotrope plus importante pour la structure VCSEL 2 par rapport à la structure VCSEL 4 dans les zones oxydées. Cette mesure sur ces échantillons vient donc confirmer l’hypothèse que nous avons avancée concernant le champ de déformation induit par le procédé d’oxydation.

Pour conclure, nous avons pu étudier l’effet de certains paramètres du procédé d’oxydation sur les contraintes mécaniques induites avec une méthode non destructive telle que la mesure de DOP. Ceci nous a permis de valider le bénéfice d’effectuer un recuit post-oxydation qui permet de réduire jusqu’à 25 % les contraintes mécaniques engendrées par le procédé. Enfin, cette étude est à compléter par l’analyse des paramètres de recuit (température, durée, etc.) dans le but d’optimiser la réduction des contraintes mécaniques.

III.5.2. Etude par micro-photoluminescence

Dans cette partie nous allons décrire notre étude par micro-PL à température ambiante effectuée sur les échantillons de test. Comme évoqué au début du chapitre, les puits quantiques ont été placés pour les échantillons V0138 et V0136 à respectivement 50 nm et 100 nm en dessous de la couche d’Al_{0,97}Ga_{0,03}As. Ainsi nous restons proches de la distance existant dans les structures VCSELS. Ensuite, par photolithographie UV nous avons défini les mêmes motifs rectangulaires étudiés précédemment. La gravure a été faite par ICP jusqu’au substrat de GaAs afin d’ouvrir l’accès à la surface latérale de la couche d’Al_{0,97}Ga_{0,03}As à oxyder. Puis, les échantillons ont été oxydés avec des vitesses équivalentes aux autres conditions utilisées par ailleurs. Le tableau III.5-6 ci-dessous résume les paramètres d’oxydation pour les deux structures :

Température	Pression dans le four	Durée d’oxydation	Débit d’H ₂ O	Débit d’N ₂ H ₂	Longueur oxydée
465 °C	10 mbar	25 min	25 g/h	0,9 l/min	8 µm

Tableau III.5-6 : Paramètres d’oxydation des structures de test V0136 et V0138 pour étude micro-PL.

Si l’on prend le cas des puits quantiques InGaAs/AlGaAs tels que ceux étudiés, ils sont contraints du fait de la différence entre les paramètres de maille de l’alliage In_{0,10}Ga_{0,9}As (5,6938 Å)

et du GaAs (5,6533Å). Les puits sont sous contrainte élastique biaxiale compressive. Si l'on considère le plan x-y comme le plan des puits, on peut faire l'hypothèse que la déformation induite par l'oxydation sera principalement suivant l'axe z (axe de croissance) du fait de la contraction des couches oxydées. Ainsi, partant de cette hypothèse, si l'on considère les équations III.4 et III.5, l'effet de l'oxyde va principalement affecter la composante ε_{zz} du tenseur de déformation. En mesurant le décalage du pic de PL d'une des transitions entre une zone oxydée et zone non oxydée, nous pouvons donc en déduire la déformation induite de la façon suivante :

$$\Delta E_{pic} = (a_v + a_c) * \Delta\varepsilon_{zz} \quad (III. 14)$$

Avec a_v et a_c les potentiels de déformation hydrostatique de la bande de valence et la bande de conduction valant respectivement -1,16 eV et -7,17 eV pour le GaAs [6].

La figure III.5-11 montre une vue de dessus prise par microscopie optique de la partie analysée par micro-PL d'une mesa de 25 μm de large partiellement oxydée de l'échantillon V0138. On peut facilement distinguer en rose les zones oxydées en bords de mesa et la zone non oxydée au centre. Nous avons effectué un profil en micro-PL transverse à la longueur de la mesa du point A au point B avec un pas de 0,2 μm . Ceci nous a permis d'acquérir suffisamment de spectres avec une forte résolution spatiale.

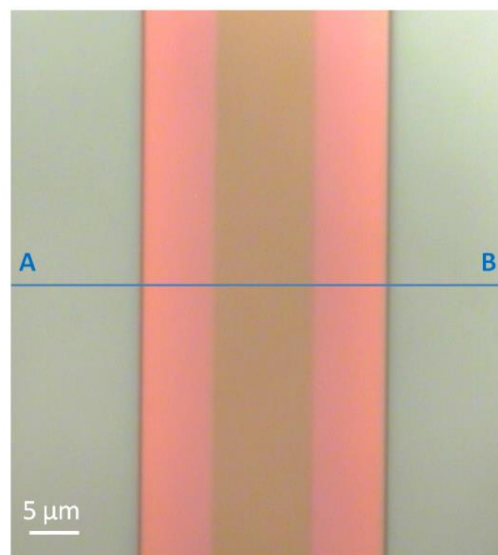


Figure III.5-11 : Image au microscope optique (x100) de la mesa rectangulaire partiellement oxydée. Le profil A-B représente le trajet de la mesure effectuée en micro-PL.

La figure III.5-12 représente les spectres de PL des puits quantiques acquis au-dessus de la zone non oxydée et au-dessus d'une des zones oxydées pour la structure V0138. On observe pour ces deux spectres l'épaule à plus basse longueur d'onde qui correspond à la transition créée par la levée de dégénérescence des trous lourds et trous légers. Le pic principal correspond à la transition entre la bande de conduction et la bande de valence des trous lourds et l'épaule correspond quant à lui à la transition entre la bande de conduction et la bande de valence des trous légers [23]. Nous remarquons également que l'intensité du spectre de PL des puits est beaucoup moins intense dans la région oxydée. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'interface oxyde/semi-conducteur présente de fortes densités d'état pouvant soit absorber le faisceau incident ou agir comme centres de recombinaisons pour les photo-porteurs générés dans la couche active.

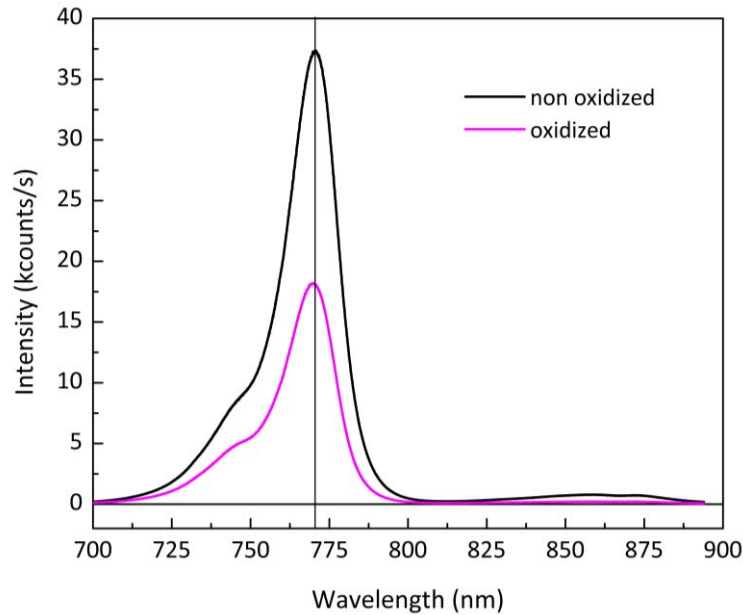


Figure III.5-12 : Spectres de micro-PL des puits quantiques acquis au-dessus d'une zone non oxydée (noir) et oxydée (magenta).

Après avoir réalisé le profil complet le long de la ligne A-B sur les deux échantillons, nous sommes focalisés sur la position du pic principal de PL (le plus intense) correspondant à la transition des trous lourds. Ainsi, nous avons pu ajuster ce pic de PL avec une gaussienne asymétrique. La figure III.5-13 représente ces ajustements des maxima des spectres de PL acquis dans la zone oxydée et la zone non-oxydée pour l'échantillon V0138.

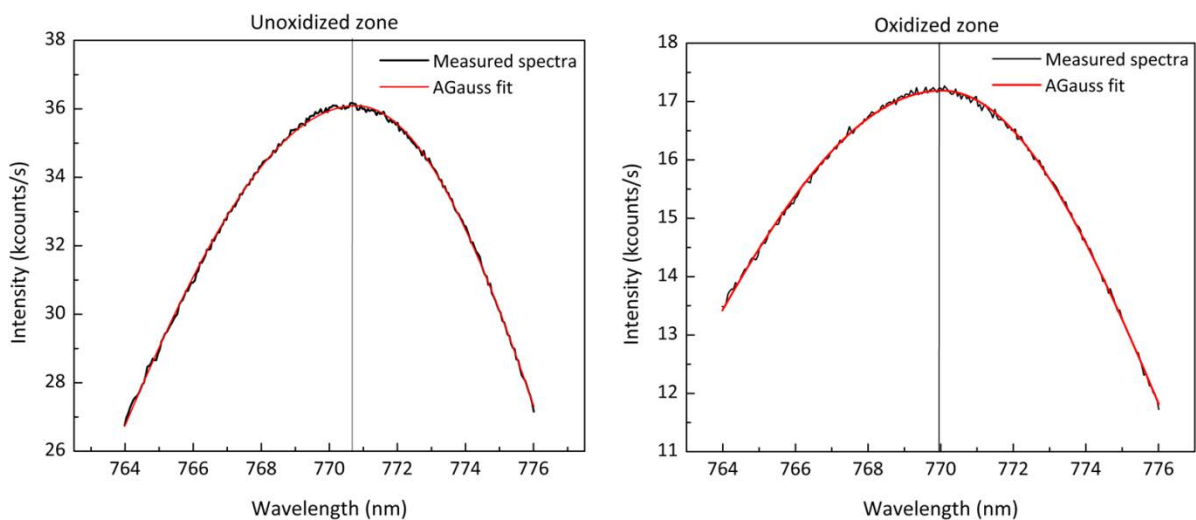


Figure III.5-13 : Ajustement du maximum des pics de PL acquis dans la zone oxydée et non oxydée avec une gaussienne asymétrique pour la structure V0138.

Cette méthode nous permet donc d'en déduire la position en longueur d'onde du maximum du pic, le long de la mesa partiellement oxydée avec une précision de l'ordre de 5×10^{-3} nm. On remarque déjà sur la figure un décalage de la position du maximum du pic entre la région non oxydée et oxydée. La figure III.5-14 représente ainsi l'évolution de la longueur d'onde du pic d'émission principal de micro-PL des puits quantiques au sein de la mesa en fonction de la position du spot laser pour les deux structures.

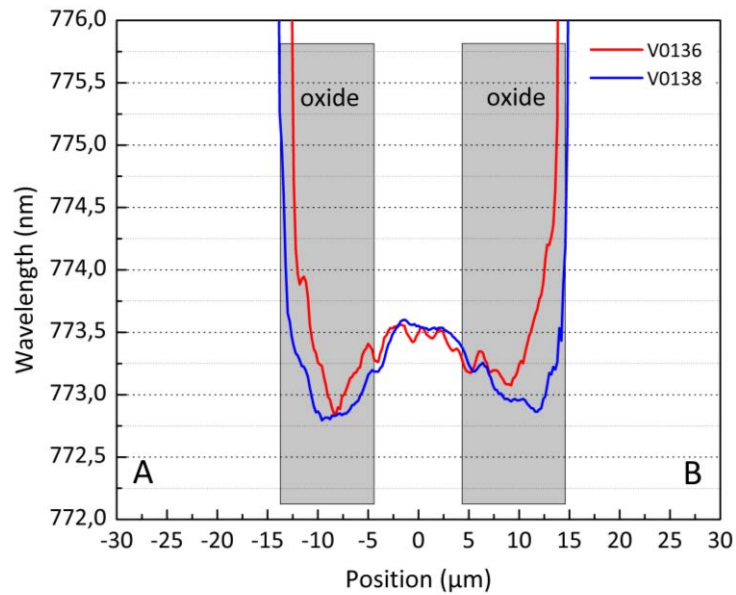


Figure III.5-14 : Evolution de la longueur d'onde du maximum du pic d'émission des puits quantiques le long de la section A-B.

Pour conforter ces mesures, nous avons également effectué les mêmes profils sur les deux échantillons avant oxydation dans le but d'avoir une référence. La figure III.5-15 représente les comparaisons des profils obtenus pour les structures V0138 et V0136 avant et après oxydation.

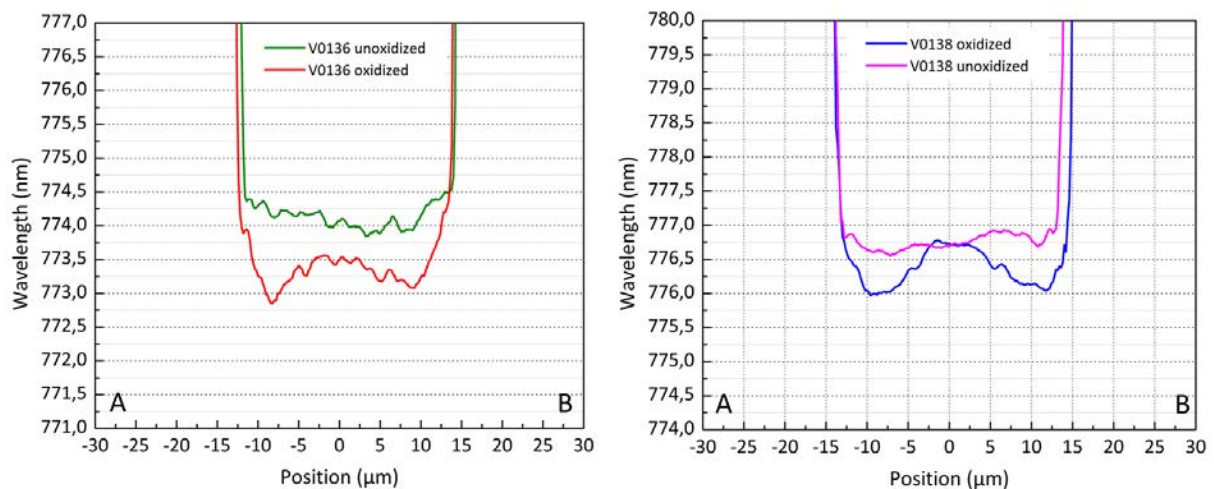


Figure III.5-15 : Comparaison avant et après oxydation de l'évolution de la longueur d'onde du maximum du pic d'émission des puits quantiques le long de la section A-B pour les structures V0136 (gauche) et V0138 (droite)

Nous observons pour les structures partiellement oxydées un décalage de la longueur d'onde vers le bleu en traversant le front d'oxydation dans ces zones. Ce décalage peut avoir 3 origines possibles :

- Un effet de microcavité optique ;
- Une différence de température entre la zone oxydée et la zone non oxydée due à la différence d'absorption de la puissance optique du laser d'excitation ;
- Des contraintes mécaniques associées au changement de volume de la couche lors de l'oxydation.

Nous avons au préalable simulé le spectre de réflectivité de la structure ce qui nous permet de rejeter la première hypothèse (pas d'effet de microcavité optique). Etant à température ambiante pour la mesure avec une faible puissance d'excitation (0,01 mW), la différence de température entre la zone oxydée et la zone non oxydée due à la différence d'absorption de la puissance optique du laser d'excitation dans les deux zones est d'environ 10^{-1} K. Sachant que la variation de la longueur d'onde d'émission d'un puits quantique InGaAs/GaAs en fonction de la température est de l'ordre de 10^{-1} nm/K [24], [25], alors le décalage de la longueur d'onde de l'émission des puits quantiques liée à la différence de température entre les deux zones est négligeable ($<10^{-2}$ nm). Nous pouvons ainsi conclure que le décalage mesuré par micro-PL est principalement associé à la contrainte mécanique induite par l'oxydation.

D'après la figure III.5-15, nous pouvons relever un décalage entre zone oxydée et zone non oxydée d'environ $\Delta\lambda_1 \approx -0,5$ nm pour l'échantillon V0136 et environ $\Delta\lambda_2 \approx -0,6$ nm pour l'échantillon V0138 nm. Ces valeurs sont cohérentes car les puits étant plus proches de la couche à oxyder pour l'échantillon V0138, on s'attend à mesurer un décalage plus important. De ces valeurs de décalage de maximum du pic d'émission de PL des puits, nous pouvons en déduire la déformation associée à l'aide de la formule (III.14) exposée précédemment. Ainsi, nous mesurons une déformation extensive d'environ $1,15 \times 10^{-4}$ et $1,38 \times 10^{-4}$ pour les échantillons V0136 et V0138 respectivement. Ces déformations correspondent respectivement à des contraintes équivalentes de 9,8 MPa et 11,8 MPa. Ces valeurs sont faibles comparées à celles de la littérature obtenues par spectroscopie Raman et exposées dans le chapitre précédent (environ la centaine de MPa), mais explicables par plusieurs facteurs. Le premier est que nous travaillons sur une structure simple qui possède un état de déformation initial beaucoup moins important qu'une structure VCSEL avec les miroirs de Bragg. De plus, nous n'avons oxydé qu'une seule couche d' $\text{Al}_{0.97}\text{Ga}_{0.03}\text{As}$ de faible épaisseur initiale (30 nm). A titre de comparaison, des études similaires d'évaluation des contraintes mécaniques par mesure de micro-PL ont été effectuées au LAAS par Chouchane et al [24]. Dans leur cas, la couche d'AlAs oxydée avait une épaisseur de 50 nm et le puits était situé au-dessus de la couche oxydée à seulement 25 nm (50 et 100 nm pour nos échantillons). Ils ont ainsi pu mesurer à basse température (77K) un décalage d'environ 1 nm. Nous sommes donc dans les mêmes ordres de grandeur. Effectuer la mesure à température ambiante nous permet d'être plus proche des conditions de fonctionnement du composant par rapport à des mesures à basse température où le comportement mécanique du matériau change. De plus, notre configuration d'échantillon se rapproche du design des structures VCSELS avec la couche d'oxyde au-dessus de la zone active à plusieurs dizaines de nm.

Notre mesure nous permet donc d'évaluer de manière très sensible la contrainte équivalente induite par l'oxydation sur les puits quantiques. Elle vient également compléter les études menées par DOP qui nous donnaient des informations sur la déformation des couches d' $\text{Al}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{As}$ au sein du miroir de Bragg P. Cependant, la principale limitation de cette technique reste la résolution spatiale.

III.6. Conclusion et perspectives

Dans ce troisième chapitre nous avons pu caractériser optiquement les contraintes mécaniques induites par les procédés de fabrication clés.

Après avoir exposé la procédure expérimentale suivie en décrivant les échantillons étudiés ainsi que les outils de caractérisation utilisés, nous avons pu discuter des résultats obtenus. La technique non-destructive de mesure de DOP nous a permis d'obtenir une vision précise des effets induits après le dépôt de diélectrique comme masque dur pour la gravure, la gravure de la mesa P et l'oxydation thermique par voie humide des couches de confinement. Nous avons pu voir que chaque étape induit de la déformation mécanique dans le matériau. Les déformations induites par un motif de diélectrique faiblement contraint initialement sont principalement localisées au niveau des bords du motif. Ensuite, la gravure plasma vient induire de la contrainte au sein de la mesa, ce qui conduit à la relaxation des couches du miroir de Bragg P vers les flancs gravés. Enfin l'oxydation des couches enterrées génère un champ de déformation important émergeant du front d'oxydation et se propageant tout au long de la structure. En couplant les mesures de DOP par la surface (100) avec les mesures par la tranche (110), nous avons obtenu une vision globale des effets induits et ceci a facilité l'interprétation des résultats.

Une étude comparative menée sur les conditions d'oxydation a permis de trouver une solution technologique permettant de réduire les contraintes mécaniques. En effet, effectuer un recuit post-oxydation a conduit à abaisser jusqu'à 25 % les contraintes dans une structure VCSEL.

Enfin, des mesures de micro-PL ont été réalisées sur des structures de test dans le but d'évaluer la contrainte mécanique induite par l'oxydation thermique par voie humide d'une unique couche d' $\text{Al}_{0.97}\text{Ga}_{0.03}\text{As}$ sur des puits quantiques. Nous avons ainsi pu relever des contraintes tensives de l'ordre de 10 MPa.

Une analyse de la distribution des contraintes par TEM (holographie ou Moiré) pourrait confirmer ces résultats et compléter sur ces aspects avec des informations beaucoup plus locales.

Un travail de modélisation analytique et numérique (simulation par éléments finis) a été réalisé dans le but de modéliser et compléter ces résultats de mesures expérimentales des contraintes engendrées par les procédés de fabrication. Ce travail est exposé au chapitre V de ce manuscrit. Pour finir, une étude à l'échelle nanométrique de la microstructure de l'oxyde en fonction des conditions d'oxydation fait l'objet du prochain chapitre de cette thèse.

Références bibliographiques

- [1] K. Uchida *et al.*, "Experimental study of biaxial and uniaxial strain effects on carrier mobility in bulk and ultrathin-body SOI MOSFETs," in *IEDM Technical Digest. IEEE International Electron Devices Meeting, 2004.*, 2004, pp. 229–232.
- [2] J. Huang, S.-T. Chang, B.-F. Hsieh, M.-H. Liao, W.-C. Wang, and C.-C. Lee, "Strain engineering of nanoscale Si MOS devices," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 6, Supplement 1, pp. S241–S245, Jan. 2010.
- [3] P. J. A. Thijs, L. F. Tiemeijer, P. I. Kuindersma, J. J. M. Binsma, and T. V. Dongen, "High-performance 1.5 μ m wavelength InGaAs-InGaAsP strained quantum well lasers and amplifiers," *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 27, no. 6, pp. 1426–1439, Jun. 1991.
- [4] F. M. di Sopra, M. Brunner, and R. Hovel, "Polarization control in strained T-bar VCSELs," *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 14, no. 8, pp. 1034–1036, Aug. 2002.
- [5] D. T. Cassidy, S. K. K. Lam, B. Lakshmi, and D. M. Bruce, "Strain mapping by measurement of the degree of polarization of photoluminescence," *Applied Optics*, vol. 43, no. 9, p. 1811, Mar. 2004.
- [6] I. Vurgaftman, J. Á. Meyer, and L. Á. Ram-Mohan, "Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys". *Journal of applied physics*, 89(11), 5815-5875. 2001.
- [7] F. H. Pollak and M. Cardona, "Piezo-Electroreflectance in Ge, GaAs, and Si," *Phys. Rev.*, vol. 172, no. 3, pp. 816–837, Aug. 1968.
- [8] S. F. Fang *et al.*, "Gallium arsenide and other compound semiconductors on silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 68, no. 7, pp. R31–R58, Oct. 1990.
- [9] J. Jimenez and J. W. Tomm, *Spectroscopic Analysis of Optoelectronic Semiconductors*, vol. 202. Cham: Springer International Publishing, 2016.
- [10] M. Levy, Y. Berk, and Y. Karni, "Effect of compressive and tensile strain on the performance of 808-nm QW high power laser diodes," in *High-Power Diode Laser Technology and Applications IV*, 2006, vol. 6104, p. 61040B.
- [11] M. A. Fritz and D. T. Cassidy, "Extraction of bonding strain data in diode lasers from polarization-resolved photoluminescence measurements," *Microelectronics Reliability*, vol. 44, no. 5, pp. 787–796, May 2004.
- [12] D. Lisak, D. T. Cassidy, and A. H. Moore, "Bonding stress and reliability of high power GaAs-based lasers," *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, vol. 24, no. 1, pp. 92–98, Mar. 2001.
- [13] Z. XueShu, L. Guohua, H. Hexiang, W. Zhaoping, T. Ruming, and W. Lijun, "High pressure study of GaAs-AlxGa1-xAs multiple quantum well structure," *Chinese Phys. Lett.*, vol. 4, no. 6, pp. 261–264, Jun. 1987.
- [14] M. Mokhtari *et al.*, "Optical Characterizations of VCSEL for Emission at 850 nm with Al Oxide Confinement Layers," *Journal of Electronic Materials*, vol. 47, no. 9, pp. 4987–4992, Sep. 2018.
- [15] L. Liu, W. Liu, N. Cao, and C. Cai, "Study on The Performance of PECVD Silicon Nitride Thin Films," *Defence Technology*, vol. 9, no. 2, pp. 121–126, Jun. 2013.
- [16] G. Raymond, "Etude mécanique des films de nitrure de silicium fortement contraints utilisés pour augmenter les performances des transistors CMOS," Dec. 2009.
- [17] P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties*, 4th ed. Berlin; New York: Springer, 2010.
- [18] B. Lakshmi, D. T. Cassidy, and B. J. Robinson, "Quantum-well strain and thickness characterization by degree of polarization," *J. Appl. Phys.*, vol. 79, no. 10, pp. 7640–7645, May 1996.

- [19] M. Fouchier *et al.*, "Characterization of Plasma Induced Damage and Strain on InP Patterns and Their Impact on Luminescence," *MRS Advances*, vol. 3, no. 57–58, pp. 3373–3378, ed 2018.
- [20] T. R. Hayes, U. K. Chakrabarti, F. A. Baiocchi, A. B. Emerson, H. S. Luftman, and W. C. Dautremont-Smith, "Damage to InP and InGaAsP surfaces resulting from CH₄/H₂ reactive ion etching," *Journal of Applied Physics*, vol. 68, no. 2, pp. 785–792, Jul. 1990.
- [21] M. Heinbach, J. Kaindl, and G. Franz, "Lattice damage in III/V compound semiconductors caused by dry etching," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, no. 14, pp. 2034–2036, Oct. 1995.
- [22] R. I. Cottam and G. A. Saunders, "The elastic constants of GaAs from 2 K to 320 K," *J. Phys. C: Solid State Phys.*, vol. 6, no. 13, p. 2105, Jul. 1973.
- [23] F. Martelli, M. G. Proietti, M. G. Simeone, M. R. Bruni, and M. Zugarini, "Room-temperature photoluminescence in strained quantum wells of InGaAs/GaAs grown by molecular-beam epitaxy," *Journal of Applied Physics*, vol. 71, no. 1, pp. 539–541, Jan. 1992.
- [24] F. Chouchane *et al.*, "Observation of overstrain in the coalescence zone of AlAs/AlOx oxidation fronts," *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 26, p. 261921, Jun. 2011.
- [25] J. D. Thomson, H. D. Summers, P. M. Smowton, E. Herrmann, P. Blood, and M. Hopkinson, "Temperature dependence of the lasing wavelength of InGaAs quantum dot lasers," *Journal of Applied Physics*, vol. 90, no. 9, pp. 4859–4861, Oct. 2001.

Chapitre IV : Etude de la composition atomique des oxydes par analyses STEM-EELS

IV.1. Introduction

Ce chapitre décrit les mesures de composition locale effectuées à partir des analyses par EELS des oxydes obtenus dans nos VCSELS. Tout d'abord, après une brève présentation des échantillons étudiés, leurs conditions d'oxydation et leur préparation, nous commentons la morphologie des couches oxydées au travers d'observations d'images de haute résolution acquises par STEM. Ceci nous permet d'effectuer des comparaisons entre les oxydes en fonction des designs de VCSELS et des paramètres choisis pour le procédé d'oxydation. La partie suivante traite l'étude de la microstructure par EELS. En premier lieu, nous exposons succinctement le principe de la technique et sa mise en œuvre. Ensuite, nous décrivons la démarche suivie pour le traitement des spectres et l'obtention des cartographies d'éléments chimiques correspondantes. Enfin, nous discutons les résultats obtenus au niveau des couches oxydées de nos échantillons permettant de confirmer les hypothèses avancées précédemment.

IV.2. Etude de la morphologie des oxydes par STEM

Après avoir mené une étude par caractérisation optique des contraintes mécaniques induites par les procédés de fabrication, nous voulions nous intéresser plus particulièrement aux couches oxydées et à leur morphologie. Pour ce faire, dans le cadre d'une collaboration avec le CCEM basé à l'Université de McMaster, nous avons analysé nos échantillons au travers d'images acquises par STEM.

IV.2.1. Echantillons étudiés et préparation

Pour mener à bien les analyses, nous avons travaillé sur trois des quatre structures VCSELS décrites au chapitre précédent (Annexes A-1 à A-4) et qui ont été oxydées dans les conditions présentées dans le tableau IV.2-1 suivant :

Références	Structures	Température	Pression d'H ₂ O	Temps d'oxydation	Débit d'H ₂ O	Débit d'N ₂ H ₂	Longueur oxydée	Durée du recuit
A	VCSEL 1	420 °C	500 mbar	20 min	10 g/h	1 l/min	9 µm	Moyenne
B				25 min			11,5 µm	Longue
C	VCSEL 2	450 °C	30 mbar	40 min			8,5 µm	Longue
D				50 min			8,5 µm	

Tableau IV.2-1 : Références des échantillons étudiés avec leurs conditions d'oxydation.

La pression est ajustée en fonction de la température d'oxydation pour essayer de conserver des vitesses d'oxydation voisines. L'échantillon B possède une longueur oxydée plus importante que les trois autres échantillons et ceci de manière non intentionnelle.

En pratique, pour acquérir des images TEM, il est nécessaire d'amincir les échantillons à de faibles épaisseurs, typiquement la centaine de nanomètres. Les lames échantillons sont préparées par découpe FIB couplé à un SEM (*Scanning Electron Microscope*).

Le microscope utilisé est un Zeiss NVision40 à double faisceau combinant à la fois le faisceau d'électron à émission de champ Schottky avec détection d'électrons secondaires (partie SEM) et un faisceau d'ions gallium focalisés (partie FIB) au travers d'une colonne montée en accessoire. La combinaison du FIB et du SEM permet d'identifier et d'extraire la zone d'intérêt par micro-usinage, le plus souvent pour la fabrication d'une lamelle mince pour analyse TEM mais aussi pour d'autres applications impliquant le retrait précis et contrôlé de matériaux aux micro et nano échelles. Ainsi dans notre cas, le FIB va nous permettre de réaliser l'étape de micro-usinage de la zone de la structure VCSEL désirée puis la préparation de celle-ci en lame mince spécifique pour la TEM. La figure IV.2-1 représente les images SEM acquises lors de l'étape de découpe FIB de la structure VCSEL 1. Nos échantillons ont tous été caractérisés juste après l'étape d'oxydation, on peut donc observer la présence de la couche de diélectrique SiN_x qui a servi de masque dur en surface de la mesa. Sur l'image a) nous observons la mesa P avec la zone d'intérêt ciblée. L'image b) nous donne une vision par la tranche de la structure après ablation du matériau à l'aide du faisceau d'ions gallium. L'étape qui suit est un dépôt de tungstène sur la zone à analyser ultérieurement par TEM dans le but d'éviter le transfert de défauts morphologiques. Ces derniers sont générés par le fait que le faisceau d'ions a des taux de pulvérisation différents selon la nature des matériaux à graver (transfert de la rugosité de surface par exemple). Les images c) et d) nous montrent la zone d'intérêt protégée par la couche de tungstène déposée en surface.

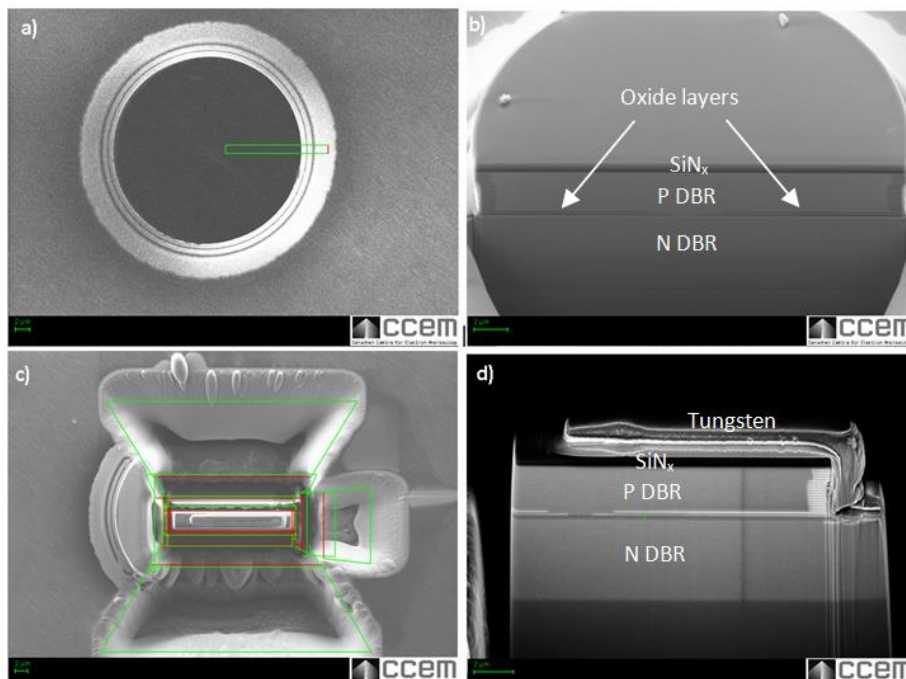


Figure IV.2-1 : Images SEM lors de l'étape de micro-usinage FIB de l'échantillon A.

Après avoir découpé ce motif, il faut ensuite l'amincir. La figure IV.2-2 représente l'image au cours de cette préparation. Nous avons fait le choix d'observer deux fenêtres d'analyse : (1) le centre de la structure avec le front d'oxydation des couches de confinement et (2) le bord de la mesa P avec notamment les couches oxydées du miroir de Bragg P (contraste clair). On peut voir sur cette image

qu'au niveau de ces deux fenêtres, le matériau est gravé par attaque du faisceau d'ions gallium perpendiculaire à la surface de la méso (flèches bleues). Ainsi, par étapes successives, le faisceau vient éroder la matière pour à la fin obtenir deux zones d'environ 80 nm d'épaisseur. Cette dernière étape est critique car il est important d'avoir un volume d'analyse globalement homogène pour les lamelles réalisées. Toutes ces étapes décrites ont été effectuées pour toutes les structures étudiées sauf pour l'échantillon A qui ne possède qu'une seule fenêtre d'analyse au niveau du front d'oxydation.

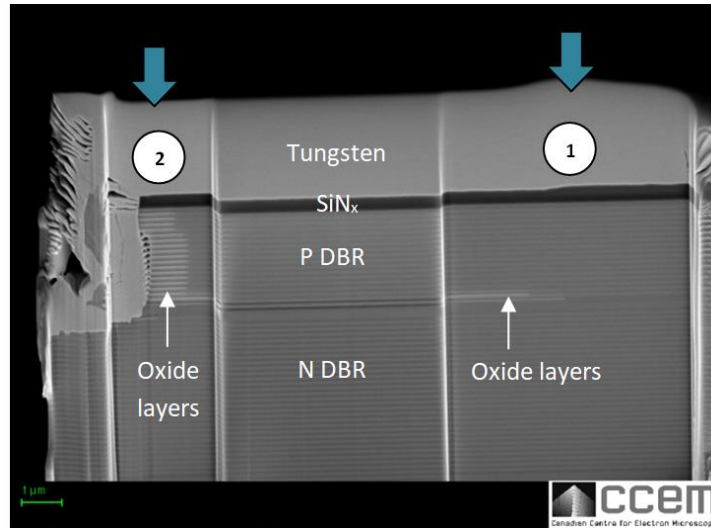


Figure IV.2-2 : Image SEM lors de la réalisation par FIB de la lamelle fine sur deux fenêtres d'analyse : front d'oxydation (1) et bords de méso de l'échantillon A (2).

IV.2.2. Observations STEM

Après avoir obtenu des lames fines des échantillons, celles-ci sont transférées dans le microscope. Nous avons utilisé un microscope de type FEI Titan 80-300 HB qui permet d'obtenir des images à très haute résolution (de l'ordre de l'angström).

Echantillon A

L'échantillon A possède deux couches de confinement d' $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$ de 30 nm d'épaisseur adjacentes à des couches d' $\text{Al}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}$ côté miroir de Bragg N (Annexe A-1). La figure IV.2-3 montre l'image TEM au niveau des fronts d'oxydation. Grâce au mode *Z-contrast*, on distingue clairement les différentes couches composant la structure ainsi que les différentes extensions latérales de l'oxyde (en noir). Les couches d' AlGaAs sont monocristallines et apparaissent claires quand elles sont riches en gallium et plus foncées quand elles sont riches en aluminium. Les couches d' AlO_x sont amorphes et apparaissent noires. On voit que les fronts d'oxydation ne sont pas rigoureusement alignés avec une différence d'extension latérale d'environ 250 nm. Cette différence est à relativiser par rapport à la longueur totale d'oxyde d'environ 8 µm (soit ~3%) et peut s'expliquer par deux facteurs. Le premier concerne le flanc de la méso qui n'est pas rigoureusement vertical et le second peut potentiellement être une différence de composition en aluminium des deux couches avant oxydation. Nous avons vu au chapitre II que ceci influe fortement la cinétique du procédé. Une variation de la fraction molaire d' AlAs d'environ 0,1% autour de 98% (ce qui est très possible) impliquerait une différence d'extension latérale de l'ordre de celle mesurée : environ 250 nm.

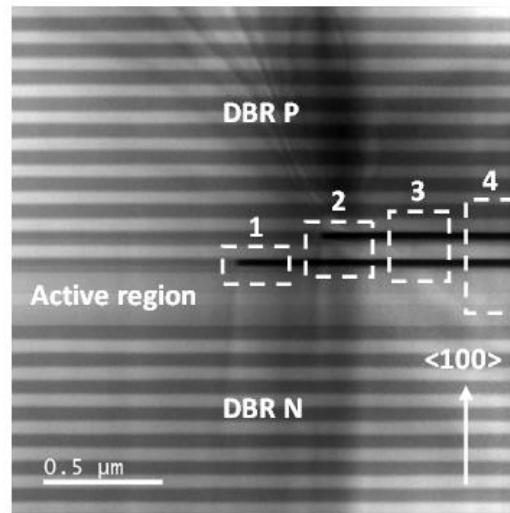


Figure IV.2-3 : Image TEM des deux couches oxydées de l'échantillon A.

Les images 1 et 2 de la figure IV.2-4 représentent les deux fronts d'oxydation identifiés sur la figure IV.2-3. On peut très facilement distinguer la couche oxydée (flèches bleues). Les pores noirs le long du centre de ces couches sont des artefacts de mesures dus au balayage du faisceau d'électrons. En effet, en faisant varier l'énergie du faisceau et en tournant l'échantillon, nous avons pu voir que ces pores noirs au sein de l'oxyde suivaient la direction du balayage. Par la suite, l'énergie des électrons a été diminuée, en passant de 300 à 200 kV, ce qui nous a permis d'éviter leur apparition. On observe également une zone d'interface au niveau de la frontière entre l' AlO_x et l' $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$ mais également à la frontière latérale avec la couche d' $\text{Al}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}$ (flèches rouges). Ces observations rejoignent celles faites par Twesten et al. [1] (évoquées dans le chapitre II). D'après la littérature, cette région d'interface est principalement composée des produits intermédiaires issus de la réaction d'oxydation (hydroxyde d'aluminium, oxyde d'aluminium amorphe, oxyde d'arsenic) qui servent de précurseurs à la formation de la couche poreuse d'alumine $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ poly-cristalline.

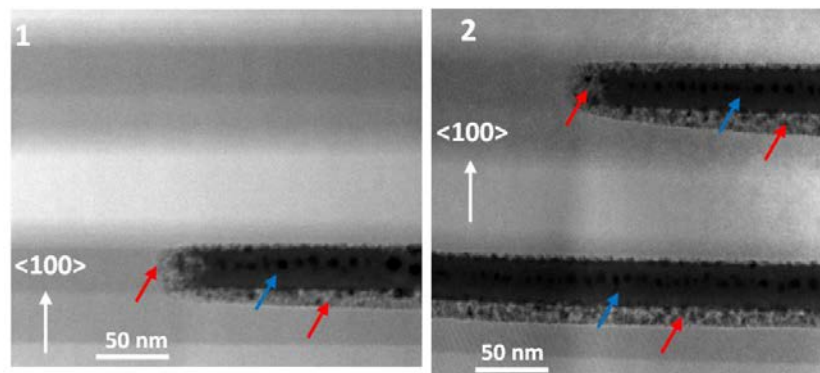


Figure IV.2-4 : Images TEM 1 et 2 des fronts d'oxydation des deux couches d' AlO_x de l'échantillon A. Les flèches bleues indiquent la couche d' $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$ oxydée et les rouges indiquent la zone d'interface.

Les images 3 et 4 de la figure IV.2-5 représentent les deux couches loin du front d'oxydation identifiées sur la figure IV.2-3. On remarque ici que la couche latérale d' $\text{Al}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}$ a été partiellement oxydée (contraste plus foncé). On distingue donc toujours la couche d' $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$ oxydée (flèches bleues), la couche d' $\text{Al}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}$ oxydée avec une teinte un peu plus claire (flèches vertes) et en dessous encore la zone d'interface (flèches rouges). On observe dans ce cas-là

l'oxydation perpendiculaire à la direction principale, c'est-à-dire le long des interfaces entre les couches. On peut noter la forte rugosité de l'interface entre cette zone de transition et la couche semi-conductrice non oxydée (environ 7 nm). Il n'apparaît pas ici de zone de délamination au niveau des interfaces.

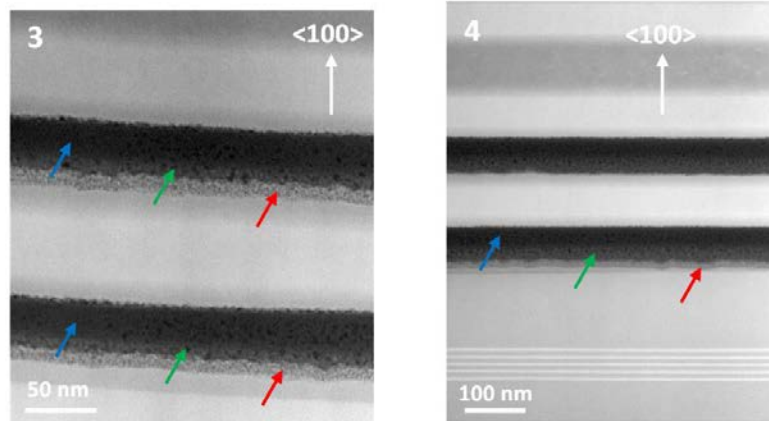


Figure IV.2-5 : Images TEM 3 et 4 des deux couches d' AlO_x de l'échantillon A loin des fronts d'oxydation. Les flèches rouges indiquent la zone d'interface, les vertes la couche d' $\text{Al}_{0,80}\text{Ga}_{0,20}\text{As}$ oxydée les bleues la couche d' $\text{Al}_{0,98}\text{Ga}_{0,02}\text{As}$ oxydée.

Echantillon B

L'échantillon B est issu de la même structure que l'échantillon précédent. Comme exposé au tableau IV.2-1, cet échantillon a subi une durée d'oxydation un peu plus longue (25 min) et une durée de recuit plus longue. Sur la figure IV.2-6 on peut distinguer les deux couches avec toujours une extension latérale différente. Comme l'oxydation a été plus longue, la différence est plus importante que pour l'échantillon précédent (environ 800 nm). On peut remarquer que la couche oxydée du côté miroir de Bragg N est quasiment « fermée » (mesa de 23 μm de diamètre).

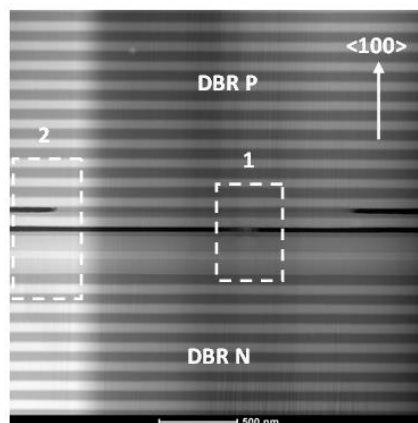


Figure IV.2-6 : Image TEM des deux couches oxydées de l'échantillon B.

Les images 1 et 2 de la figure IV.2-7 représentent les deux fronts d'oxydation identifiés sur la figure IV.2-6. Les images 3 et 4, quant à elles, ne sont pas visibles sur la figure IV.2-6 et représentent les couches oxydées en s'éloignant des fronts ($\sim 1 \mu\text{m}$).

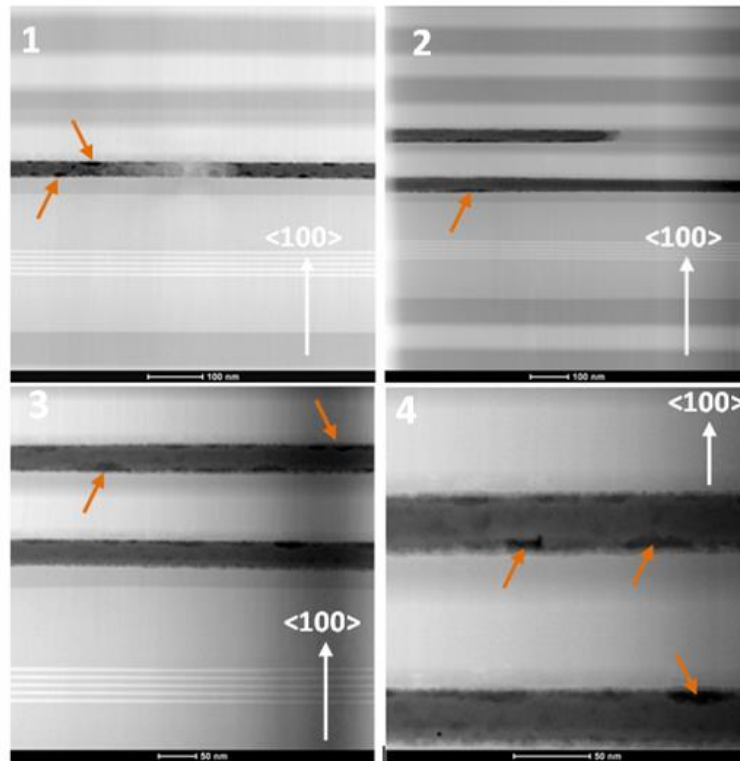


Figure IV.2-7 : Images TEM des deux couches d' AlO_x de l'échantillon B. Les images 1 et 2 montrent les couches au niveau des fronts d'oxydation et les images 3 et 4 montrent les couches en s'éloignant des fronts ($\sim 1\mu\text{m}$). Les flèches orange indiquent les porosités aux interfaces.

On remarque toujours la présence de la zone de transition à la frontière entre l'oxyde et l' AlGaAs non oxydé. Cependant, on observe cette fois-ci au même niveau, la présence de zones sombres localisées (flèches orange). Comme évoqué lors du chapitre II, la formation de ces porosités a déjà été rapportée dans la littérature. Elles seraient les conséquences des délaminations dues aux contraintes aux interfaces suite à la réduction de volume dans la direction de croissance de la couche d' $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$ lorsqu'elle se transforme en Al_2O_3 . Elles constitueraient les bouches d'échappement pour les produits volatiles résultant du processus d'oxydation [2]. Ainsi, si l'on part du principe que la découpe FIB n'engendre pas de contraintes supplémentaires (relaxation transverse au plan d'étude), il semblerait ici qu'une oxydation plus longue suivie d'un recuit plus long induise la présence de zones poreuses aux interfaces des couches oxydées. Ashby et al. [3] avaient émis l'hypothèse qu'une oxydation et/ou un chauffage continu après l'évacuation des espèces à base d'arsenic telles que l'arsine ou l' $\alpha\text{-As}_2\text{O}_3$ des couches d'oxyde d'aluminium pouvait entraîner la cristallisation de l' Al_2O_3 (amorphe initialement) et ainsi l'apparition de délaminations au niveau des interfaces. Il est donc possible que dans notre cas, l'oxydation ayant été plus longue, la durée du recuit qui a suivi fût trop importante provoquant ainsi la cristallisation et la délamination de certaines zones.

Echantillon C

En premier lieu, l'échantillon C possède un design différent des autres structures étudiées. En effet, les deux couches de confinement ont une fraction molaire d'aluminium initiale de 97 % et sont adjacentes à des couches d' $\text{Al}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}$ côté miroir de Bragg N (Annexe A-2). Les conditions d'oxydation sont cette fois-ci différentes car la structure a été oxydée à plus haute température (450°C) et s'en est suivi un recuit d'une durée équivalente à l'échantillon B (tableau IV.2-1). Les images 1

et 2 de la figure IV.2-8 montrent les deux couches oxydées proches des fronts d'oxydation, l'image 3 montre ces deux couches plus loin et l'image 4 montre le bord de la mesa avec les couches d' $\text{Al}_{0.93}\text{Ga}_{0.07}\text{As}$ du miroir de Bragg P partiellement oxydées.

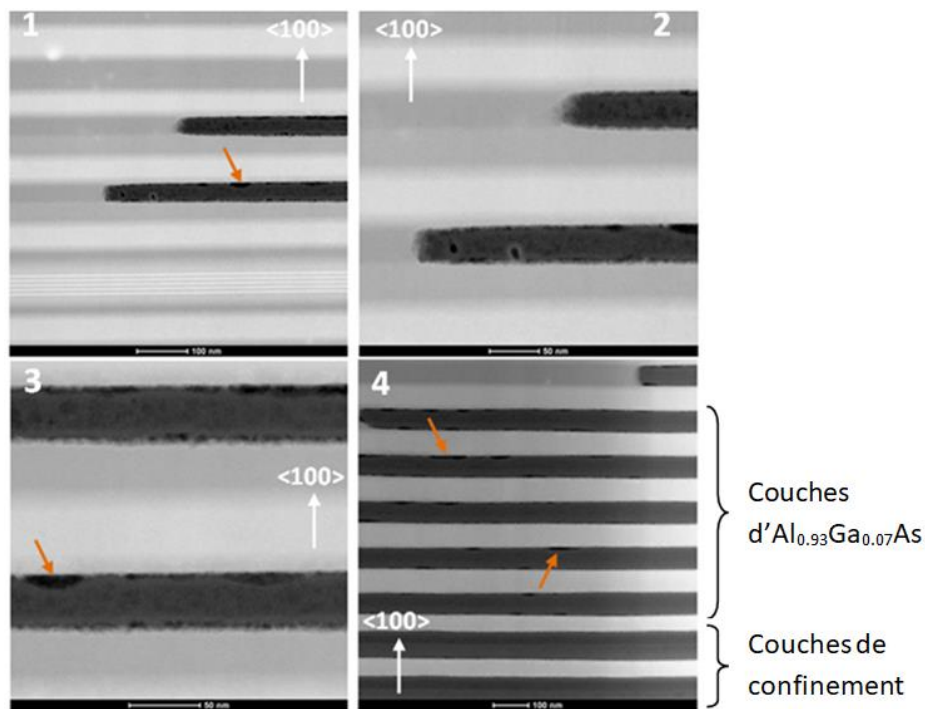


Figure IV.2-8 : Images TEM des couches d' AlO_x de l'échantillon C. Les images 1 et 2 montrent les couches au niveau des fronts d'oxydation, l'image 3 montre les couches en s'éloignant des fronts ($\sim 1\mu\text{m}$) et l'image 4 montre les couches oxydées du miroir de Bragg P en bord de la mesa. Les flèches orange indiquent la présence de zones sombres aux interfaces.

Ici les observations sont les mêmes que pour l'échantillon B. On remarque toujours la présence de la zone de transition à la frontière entre l'oxyde et l'AlGaAs non oxydé, mais également celle de zones sombres ponctuelles (flèches orange). Dans le cas de cet échantillon, la durée d'oxydation a été plus longue car la teneur en aluminium des couches de confinement est de 97 % contre 98 % pour la structure précédente. Ainsi, ces images nous confirment que ce qui semble manifestement influencer l'apparition de ces zones sombres, autres le changement de structure, est la durée d'oxydation et de recuit post-oxydation. A noter que sur l'image TEM en bord de mesa, ces zones sont très nettement repérables au niveau des interfaces des couches d' $\text{Al}_{0.93}\text{Ga}_{0.07}\text{As}$ partiellement oxydées du miroir de Bragg P.

Echantillon D

Le dernier échantillon possède un design différent des deux autres types de structures étudiées. En effet, les deux couches de confinement ont une fraction molaire d'aluminium initiale de 95% et sont adjacentes à des couches d' $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$ côté miroir de Bragg N (Annexe A-3). Concernant les conditions d'oxydation, la structure a été oxydée à 450 °C mais cette fois-ci sans recuit post-oxydation (tableau IV.2-1). Les images de la figure IV.2-9 représentent les deux couches oxydées dans les zones proches des fronts d'oxydation. Comme précédemment, nous avons également ajouté une image en bord de la mesa avec les couches d' $\text{Al}_{0.93}\text{Ga}_{0.07}\text{As}$ du miroir de Bragg P partiellement oxydées.

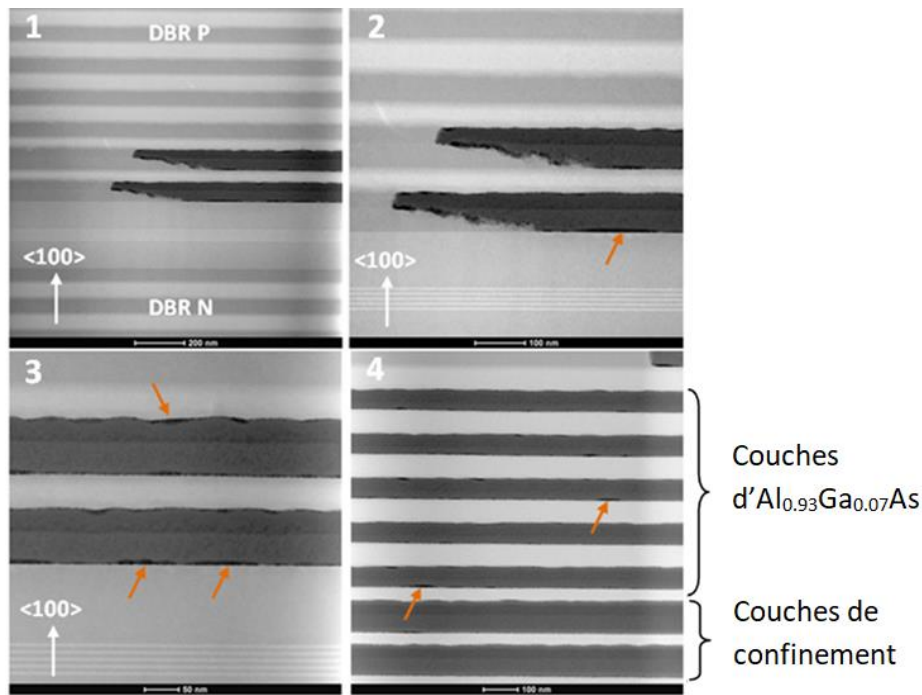


Figure IV.2-9 : Images TEM des couches d'AlO_x de l'échantillon D avec la présence de zones sombres aux interfaces. Les images 1 et 2 montrent les couches au niveau des fronts d'oxydation, l'image 3 montre les couches en s'éloignant des fronts (~1µm) et l'image 4 montre les couches oxydées du miroir de Bragg P en bord de la mesa. Les flèches orange indiquent la présence de zones sombres aux interfaces.

On peut tout d'abord remarquer que la couche adjacente d'Al_{0.9}Ga_{0.1}As s'est oxydée quasiment à la même vitesse que la couche d'Al_{0.95}Ga_{0.05}As comme en témoigne le front d'oxydation avec la présence de la zone de transition à ce niveau. Cette observation confirme le fait que l'environnement de la couche oxydée à plus haute teneur initiale en aluminium, influe sur la cinétique d'oxydation par l'oxydation perpendiculaire à la direction principale. Egalement, on remarque que les interfaces côté N et côté P n'ont pas la même rugosité. L'interface côté P paraît rugueuse (~5nm) contrairement à l'interface côté N qui elle est plus abrupte. Les fronts d'oxydation présentent également une forte rugosité notamment au niveau de la couche d'Al_{0.9}Ga_{0.1}As. De plus, on note toujours la présence de zones sombres aux interface oxyde/semi-conducteur à la fois au niveau des couches de confinement mais aussi en bord de mesa au niveau des couches d'Al_{0.93}Ga_{0.07}As partiellement oxydées du miroir de Bragg P (flèches orange). Cependant si l'on compare à l'échantillon B et l'échantillon C leur densité est plus faible. Dans ce cas, la durée d'oxydation a été plus longue que les autres échantillons (50 min) mais il n'y a pas eu de recuit post-oxydation. Il est tout à fait envisageable que les produits de réaction générés en fin de processus d'oxydation se soient accumulés dans ces cavités et qu'ils n'aient pas eu le temps d'être évacués. Ceci peut expliquer les fortes contraintes dans ces zones pouvant entraîner la délamination [4].

Pour conclure, au vu de ces observations qualitatives de la morphologie des oxydes obtenus pour des conditions d'oxydation différentes, nous avons pu remarquer dans la plupart des cas la présence de zones de délamination au niveau des interfaces oxyde/AlGaAs. Si l'on se base sur les résultats publiés, cette étude semble nous indiquer que la température d'oxydation et la durée du recuit post-oxydation jouent un rôle sur l'apparition de ces zones. En fonction de la température d'oxydation, les durées d'oxydation et de recuit post-oxydation doivent être suffisantes pour permettre aux produits de réaction d'être évacués. Cependant, nous avons pu voir que cette durée

ne doit pas être trop longue au risque de cristalliser des phases présentes aux interfaces comme l'oxyde d'arsenic ou l'oxyde de gallium entraînant ainsi une augmentation de la contrainte mécanique locale et qui conduit à la délamination. L'objectif par la suite est de pouvoir identifier les composants chimiques présents dans nos oxydes, à la fois au sein de la couche et aux interfaces.

IV.3. Etude de la composition atomique locale des oxydes par EELS

Après avoir analysé les images TEM en termes de morphologie des oxydes, nous avons également réalisé une étude par spectroscopie de perte d'énergie électronique. Le but de cette étude est de pouvoir identifier à l'échelle sub-nanométrique les éléments atomiques d'intérêt présents au niveau des couches partiellement oxydées. Après avoir expliqué le principe de la technique et sa mise en œuvre nous discuterons les résultats obtenus sur nos échantillons.

IV.3.1. Spectroscopie de perte d'énergie électronique (EELS)

Notre but n'est pas ici de donner une vision exhaustive de la perte d'énergie mais simplement de décrire quelques généralités permettant d'en comprendre le principe et son exploitation.

Lors d'une mesure EELS, une large partie des électrons transmis est collectée par un spectromètre (l'angle de collection est déterminé par le diaphragme d'ouverture de ce dernier). La figure IV.3-1 montre le schéma de principe du système de collection permettant la conversion des électrons transmis par l'échantillon, après avoir subi deux dispersions énergétiques, en photons vers le détecteur CCD (*Charge-Coupled Device*).

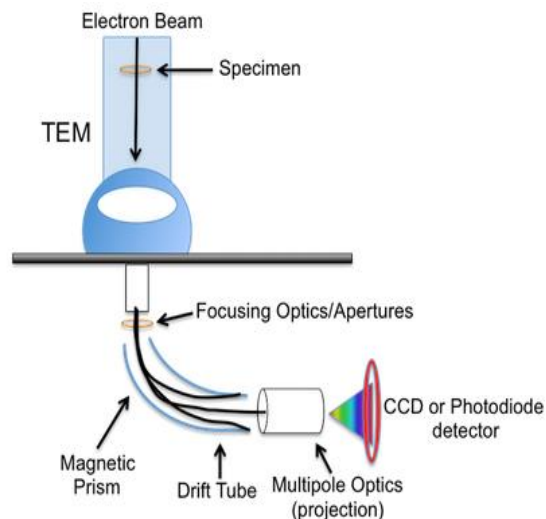


Figure IV.3-1 : Schéma de principe simplifié de l'instrumentation EELS au sein d'une colonne de TEM standard [5]

On récupère ainsi un spectre donnant le nombre de coups enregistrés par canal d'énergie. Un spectre EELS standard couvre généralement une large étendue spectrale qui se décompose en trois régions (figure IV.3-2) :

- Le pic le plus intense du spectre correspond aux électrons n'ayant pas perdu de l'énergie (ou ayant perdu une quantité trop petite pour être mesurée ; <1 eV dans notre système). On parle alors du pic élastique ou de pic "de pertes nulles", désigné généralement par son acronyme anglais ZLP (*Zero Loss Peak*). La largeur à mi-hauteur du ZLP permet d'évaluer la résolution en énergie de l'ensemble microscope-spectromètre. Un des problèmes qui peuvent se poser lors de l'acquisition de données EELS comprenant un ZLP est la saturation de la caméra par un signal très intense. Dans le cas d'un échantillon mince, ce pic contient plus de la moitié de l'intensité totale du spectre. Il peut s'avérer parfois utile d'acquérir des spectres excluant le ZLP afin de pouvoir exposer plus longtemps le détecteur CCD, ce qui permettra d'améliorer le rapport signal sur bruit des données. Cependant, l'acquisition du ZLP reste souvent très utile car les caractéristiques du ZLP sont utilisées pour effectuer les réglages du spectromètre, la calibration absolue du spectre, l'estimation de l'épaisseur de l'échantillon, une évaluation de l'importance de la diffusion multiple et des quantifications absolues d'éléments chimiques présents.
- La deuxième région (1 à 50 eV environ) correspond aux pertes faibles, dites aussi pertes proches ou *low-loss*. Il s'agit de pertes d'énergie dues aux interactions inélastiques des électrons incidents avec les électrons des couches externes (*outer shell*) et correspondant soit à des excitations collectives (les plasmons) soit à des excitations individuelles (transitions intra-/inter- bandes). L'EELS en pertes proches (*low-loss EELS*) permet essentiellement l'estimation de l'épaisseur locale de l'échantillon (en comparant l'intensité globale avec celle du pic élastique, la détection d'éléments très légers tels que l'hélium et le sondage des propriétés optiques, plasmoniques et diélectriques du matériau).
- La troisième, au-delà de 50 eV, correspond aux pertes lointaines et traduit les excitations de couches internes des atomes (*inner shell*) superposées sur un fond décroissant en fonction des pertes d'énergie. L'EELS en pertes lointaines *core-loss* permet de procéder à des quantifications relatives ou absolues des éléments présents dans l'échantillon (basées sur les mesures des intensités sous les seuils et la connaissance des sections efficaces correspondant aux excitations concernées) mais aussi de récupérer des informations concernant l'état d'oxydation et la nature des liaisons des atomes à partir de la structure fine spectrale.

Signalons que pour les pertes proches, il existe moins de méthodes standards de traitements que pour les pertes lointaines.

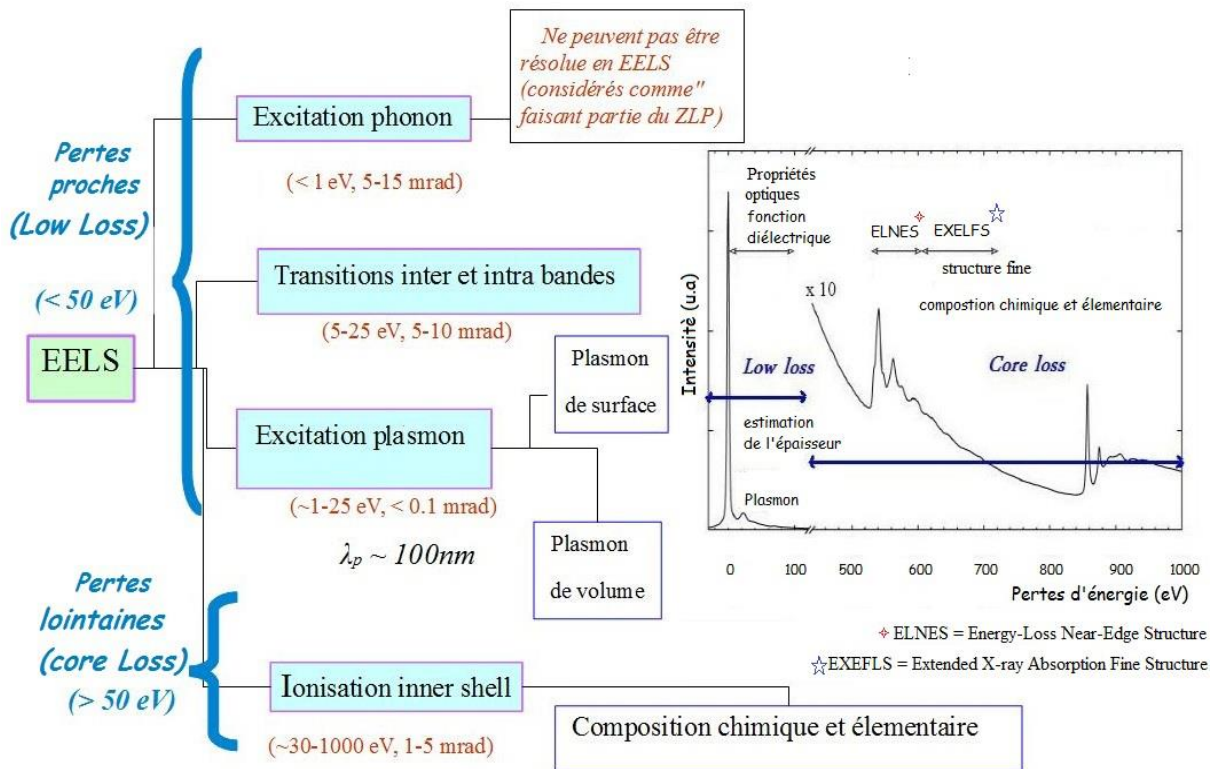


Figure IV.3-2 : Exemple d'un spectre EELS : distinction entre région de pertes nulles (ZLP), de pertes proches (*low-core*) et de pertes lointaines (*core-loss*) avec origines de ces pertes d'énergie [6].

IV.3.2. Quantification et images chimiques par EELS

Nous avons utilisé le microscope en mode STEM dans le but de cartographier spatialement l'échantillon analysé. Ainsi, il a ensuite été possible grâce au logiciel GMS (*GATAN Microscopy Suite*) d'effectuer le traitement post-acquisition des spectres EELS. La figure IV.3-3 représente un des spectres expérimentaux obtenu au niveau d'une couche oxydée.

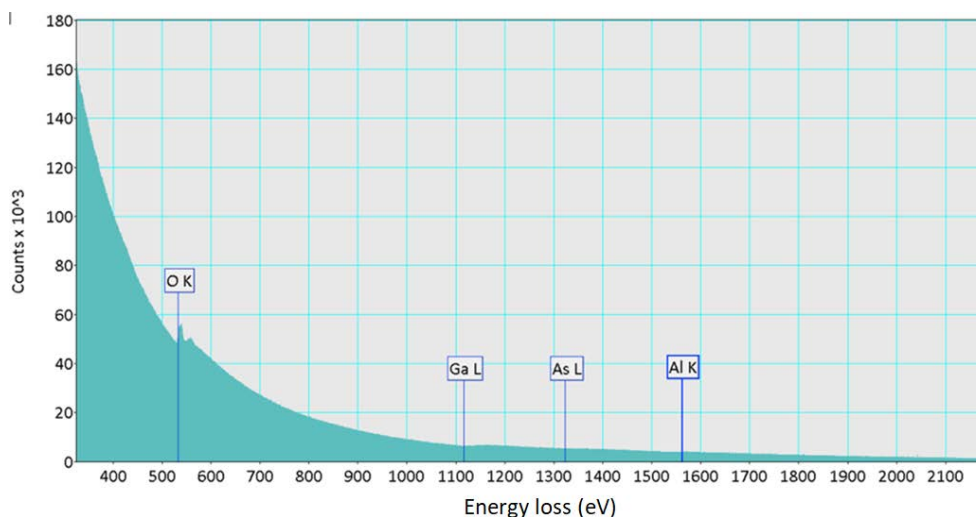


Figure IV.3-3 : Spectre typique EELS expérimental obtenu sur une couche oxydée.

A l'aide de sa base de données, le logiciel repère la position des niveaux sondés qui sont pour nous : le niveau K pour l'oxygène et l'aluminium et le niveau L pour le gallium et l'arsenic. Ensuite, il

faut tenir compte de l'intensité du fond de perte continu sous-jacent. Le plus courant est d'utiliser une loi de puissance décroissante de la forme :

$$J(E) = Ae^{-rE} \quad (IV. 1)$$

Avec A une constante de calibration, E l'énergie et r le coefficient de pente (généralement entre 2 et 6). En fonction des conditions initiales d'excitation et des caractéristiques de l'échantillon, le logiciel détermine les paramètres qui permettent de modéliser au mieux ce fond de perte. L'étape suivante de la quantification nécessite d'extraire les intensités des seuils d'absorption du spectre correspondant aux éléments qui nous intéressent. A partir du modèle d'*Hartree Slater* [7]–[10] implanté dans le logiciel, nous pouvons intégrer le signal de chaque niveau souhaité par atome (figure IV.3-4). La principale erreur systématique dans notre cas est celle du calcul de section efficace des seuils d'absorption analysés, estimée entre 5 et 10% pour les niveaux K entre 10 et 20% pour les niveaux L et tend en général à minimiser le résultat (signal intégré plus faible que le signal mesuré).

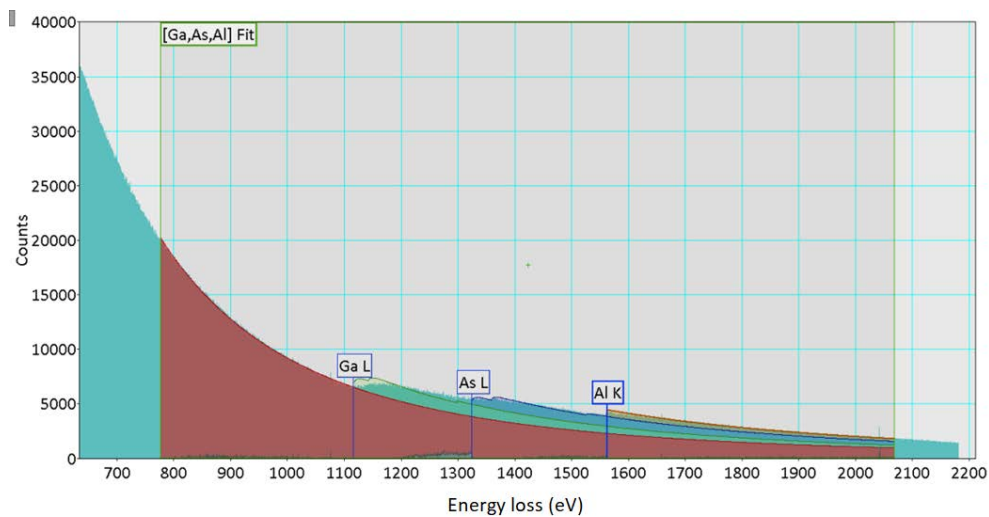


Figure IV.3-4 : Spectre EELS avec l'identification des niveaux de cœurs en tenant compte de l'intensité du fond sous-jacent.

Dans notre cas, il est indispensable de tenir compte du recouvrement entre niveaux proches. La figure IV.3-5 illustre cette problématique pour le cas du gallium et l'arsenic qui possèdent des seuils L proches en énergie.

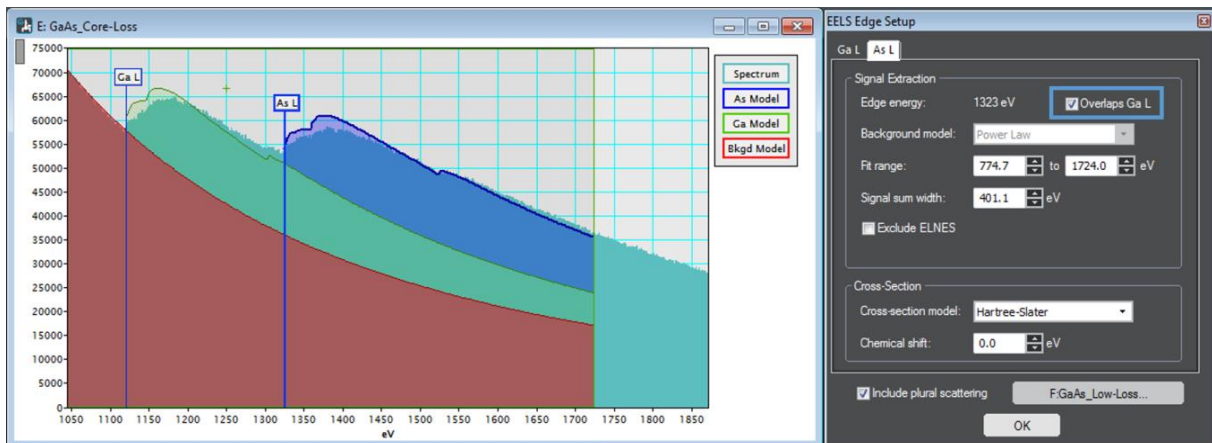


Figure IV.3-5 : Illustration de la prise en compte du recouvrement entre les niveaux L du gallium et de l'arsenic.

Nous en avons donc tenu compte pour toutes nos quantifications. Cependant malgré cela, il est difficile pour les modèles d'intégrer parfaitement les formes des seuils notamment pour le niveau L de l'arsenic qui se trouve entre les niveaux L du gallium et K de l'aluminium (figure IV.3-4). En effet, toute variation des signaux de gallium et d'aluminium (cas de nos couches d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$) va modifier l'intensité du fond pour le niveau d'arsenic. Pour évaluer l'impact de ce point nous avons tout d'abord réalisé une cartographie dans une zone non oxydée de l'échantillon B. La figure IV.3-6 représente la zone analysée en EELS au niveau du front d'oxydation de la couche quasi-fermée. Nous avons effectué un balayage de cette zone avec un pas de 0,3 nm dans les deux directions et un temps d'acquisition par point de 9,84 ms.

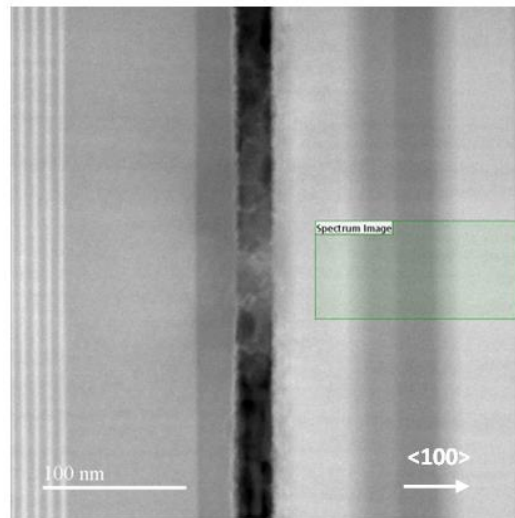


Figure IV.3-6 : Zone non oxydée de l'échantillon B cartographiée en EELS.

Le traitement décrit précédemment nous permet de générer les cartographies du signal intégré pour chaque atome présent. L'image TEM de la région scannée ainsi que les images associées des intensités intégrées pour chaque atome à partir des spectres acquis sont représentées sur la figure IV.3-7. Pour chaque élément, plus la nuance de couleur correspondante est claire plus le signal d'intensité intégrée est important et inversement plus la nuance de couleur est sombre plus le signal d'intensité intégré est faible.



Figure IV.3-7 : Cartographies de l'intensité EELS intégrée pour le gallium, l'arsenic et l'aluminium de l'échantillon B.

On peut voir que ces images d'intensités intégrées sont cohérentes avec ce qui est attendu pour l'aluminium et le gallium notamment.

Il est possible de tracer des profils afin de visualiser plus clairement les intensités dans les différentes couches. La figure IV.3-8 montre les profils des intensités intégrées perpendiculaires aux couches pour chaque élément. Afin d'optimiser le rapport signal sur bruit et réduire les erreurs, nous avons moyenné verticalement ces profils sur la largeur de la fenêtre (67 nm). Sur les profils obtenus de gallium et d'aluminium sont indiqués les fractions molaires nominales d'AIA exprimés en pourcentage. Les flèches schématisent les couches épitaxiées graduelles. Ces couches ont des taux

d'aluminium (respectivement de gallium) variant de la composition de départ (couche inférieure) à la composition finale (couche supérieure).

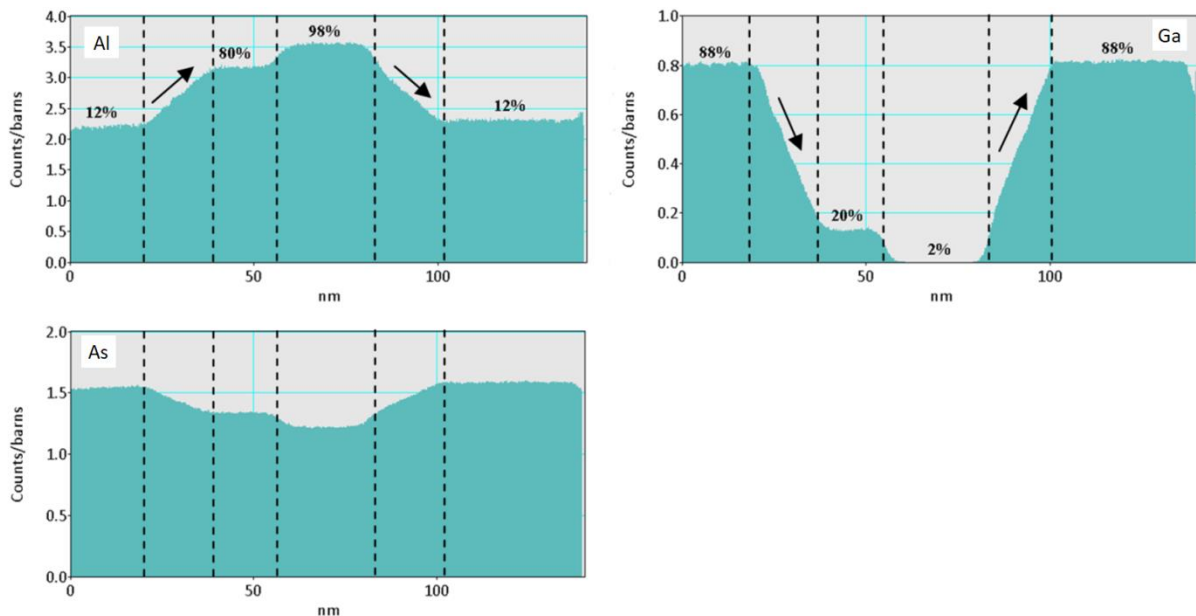


Figure IV.3-8 : Profils des signaux intégrés d'aluminium, de gallium et d'arsenic perpendiculaires aux couches de l'échantillon B.

On peut voir que les évolutions de signaux de gallium et d'aluminium suivent très bien les variations nominales. Notamment, en travers des couches graduelles, les variations d'intensités sont quasiment linéaires.

Cependant, concernant l'arsenic, on remarque que l'intensité n'est pas constante comme on pourrait s'y attendre. En effet, l'intensité d'arsenic au centre des couches semble diminuer avec la composition en aluminium. Cette observation illustre la perturbation du signal d'arsenic à cause de la proximité du signal d'aluminium.

IV.3.3. Etude des compositions atomiques au niveau des couches oxydées

Dans cette dernière partie, nous nous sommes intéressés aux couches oxydées. Dans un premier temps, nous discutons les résultats obtenus pour quelques cartographies pertinentes réalisées sur nos échantillons. Enfin, nous nous sommes intéressés aux compositions atomiques mesurées au niveau des centres de couches oxydées et aux interfaces en fonction de la fraction molaire nominale d'aluminium initiale.

Cartographies d'intensités et profils des couches oxydées

➤ *Echantillon B : Interfaces des couches oxydées*

La figure IV.3-9 représente la zone analysée en EELS au niveau du front d'oxydation de la couche de confinement côté miroir de Bragg P. Nous avons effectué un balayage de cette zone avec un pas de 0,22 nm dans les deux directions et un temps d'acquisition par point de 2,46 ms.

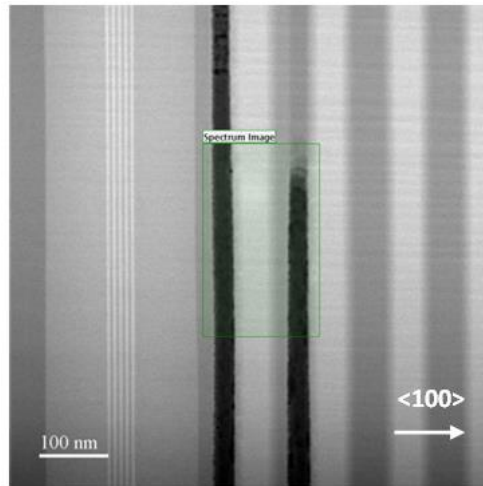


Figure IV.3-9 : Zone cartographiée en EELS au niveau d'un des fronts d'oxydation de l'échantillon B.

Comme précédemment nous pouvons générer les cartographies du signal intégré pour chaque atome présent. L'image TEM de la région scannée ainsi que les images associées des intensités intégrées à partir des spectres acquis sont représentés sur la figure IV.3-10.

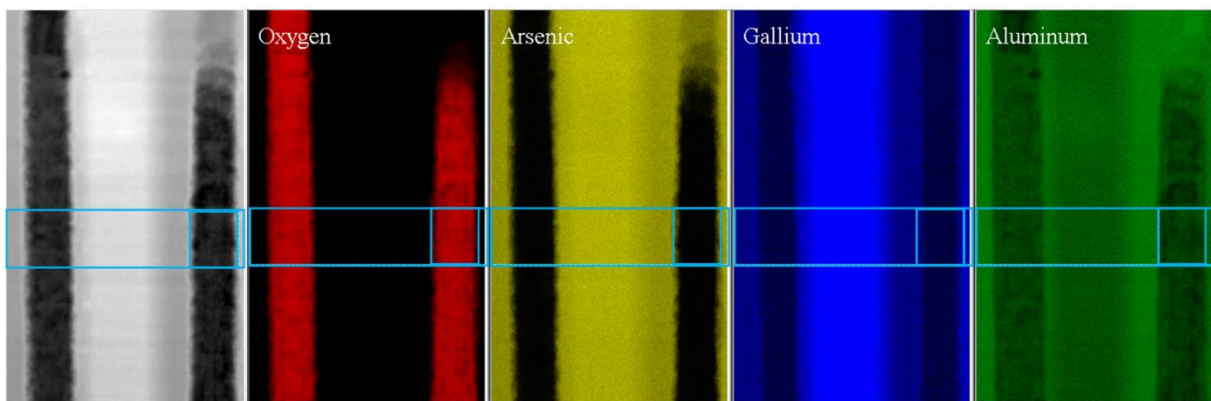


Figure IV.3-10 : Cartographies de l'intensité EELS intégrée des éléments présents.

On observe bien la présence d'oxygène couplée à la forte diminution du signal d'arsenic et de gallium dans les couches oxydées. On remarque également que l'intensité du signal d'aluminium semble plus faible au sein de la couche oxydée qu'au sein des couches non oxydées. L'hypothèse qui nous semble la plus plausible pour expliquer cette baisse est l'augmentation de l'approximation d'intégration du signal dans le cas de l'aluminium. En effet, en regardant de plus près les spectres nous avons remarqué que la forme du seuil pour le niveau L de l'aluminium diffère grandement entre zone oxydée et zone non oxydée. Dans un cas, l'aluminium est lié à l'oxygène (Al_2O_3) et dans l'autre il est lié à l'arsenic et au gallium ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$). La figure IV.3-11 illustre ce point. Or le modèle utilisé pour l'intégration du signal ne prend pas en compte cette différence de forme de pic liée à l'environnement chimique de l'élément. Ainsi, pour un spectre acquis au sein d'une région oxydée, une partie du signal d'aluminium n'est pas intégrée correctement et l'intensité est donc sous-estimée. La quantification de l'aluminium ne sera donc pas considérée pour nos interprétations.

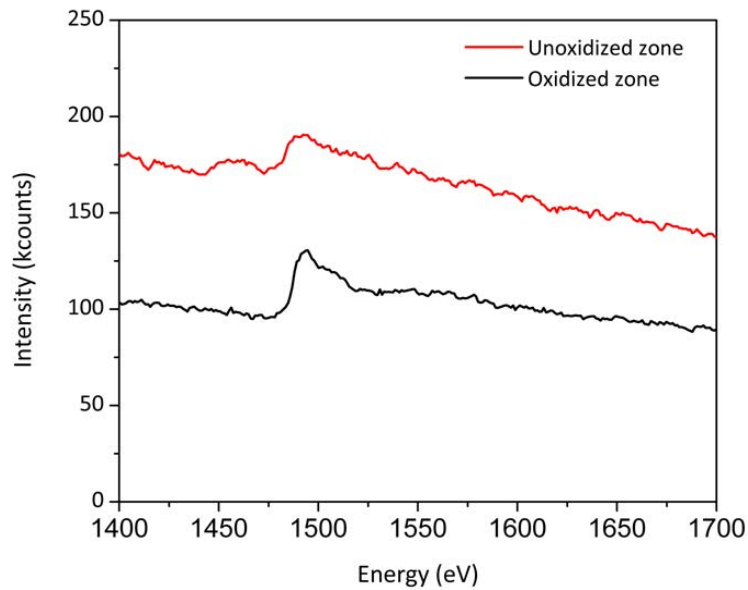


Figure IV.3-11 : Spectres EELS centrés sur le seuil d'Al pour une zone non oxydée (rouge) et oxydée (noire) avec un temps d'acquisition de 2,46 ms et une énergie de faisceau d'électrons de 200 kV. La forme du seuil est différente suivant l'environnement chimique de l'atome sondé.

Nous avons tracé sur la figure IV.3-12, les profils perpendiculaires aux deux couches oxydées en moyennant verticalement sur 50 nm ce qui correspond au cadre indiqué sur les images d'intensités (figure IV.3-10). Sur ces profils, nous avons placé des curseurs qui délimitent la couche oxydée côté miroir de Bragg P avec la correspondance sur les images d'intensité intégrée.

Tout d'abord, nous pouvons distinguer les deux couches oxydées sur le profil de l'oxygène et ceci nous permet d'évaluer leurs épaisseurs. Nous mesurons un signal d'oxygène sur environ 36,67 nm ce qui confirme que nous avons commencé à oxyder la couche d' $\text{Al}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{As}$ adjacente côté miroir de Bragg N. Cependant, on remarque une augmentation du signal de gallium très localisée à l'interface avec l' $\text{Al}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{As}$ non oxydé indiquée sur la figure par la flèche. Cette même augmentation est observée pour l'autre couche oxydée côté miroir de Bragg N. Sur le profil d'oxygène, on observe au même niveau (interface du côté miroir de Bragg N) un épaulement du signal. Ainsi, cette corrélation semble être la signature de l'oxydation du gallium au niveau de l'interface et n'est pas un artefact dû à une mauvaise intégration du signal de gallium.

De plus, si l'on s'intéresse au profil d'arsenic, on voit que le signal remonte bien avant la frontière entre l'oxyde et la couche semi-conductrice adjacente. Au centre de la couche, le niveau mesuré est très faible. Au vu de notre pas de mesure et de la pente, cette transition signifie que nous avons de l'arsenic aux interfaces. Comme nous nous trouvons à proximité du front d'oxydation, cette mesure vient appuyer l'hypothèse énoncée au chapitre II, à savoir que durant le procédé d'oxydation, l'arsenic migre vers les interfaces réagissant pour former de l'oxyde d'arsenic ou de l'arsine. C'est donc cet arsenic que nous sondons.

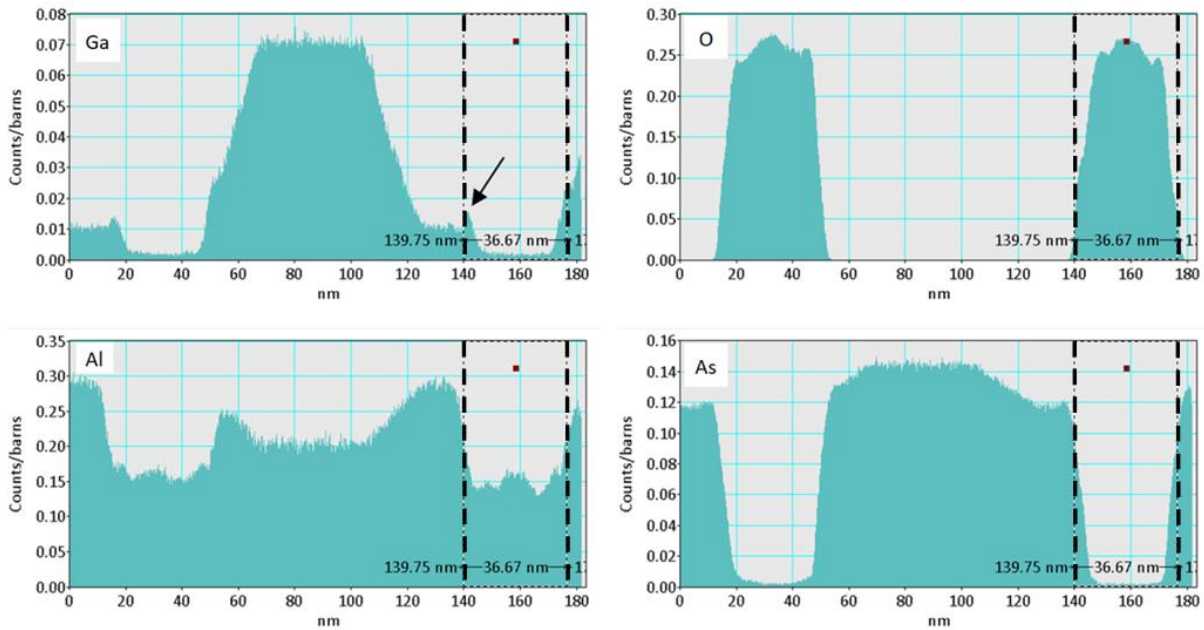


Figure IV.3-12 : Profils des signaux intégrés des éléments présents perpendiculaires aux couches oxydées.

➤ *Echantillon C : Front d'oxydation*

Nous nous sommes ensuite intéressés au front d'oxydation d'une des couches de l'échantillon C. Nous avons suivi la même démarche que précédemment. La figure IV.3-13 représente la zone analysée en EELS. La zone a été cartographiée avec un pas de 0,1 nm dans les deux directions et un temps d'acquisition par point de 2,46 ms.

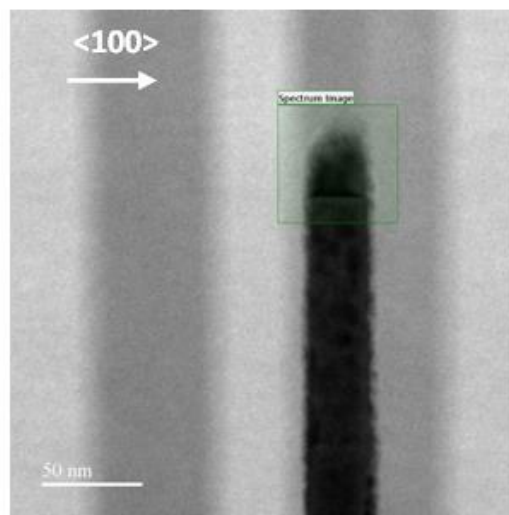


Figure IV.3-13 : Zone cartographiée en EELS au niveau d'un des fronts d'oxydation de l'échantillon C.

L'image TEM de la région scannée ainsi que les images associées des intensités intégrées à partir des spectres acquis sont représentés sur la figure IV.3-14. Nous avons tracé sur la figure IV.3-15, les profils au travers de la couche oxydée en moyennant verticalement dans le cadre indiqué sur les images d'intensités (figure IV.3-14).

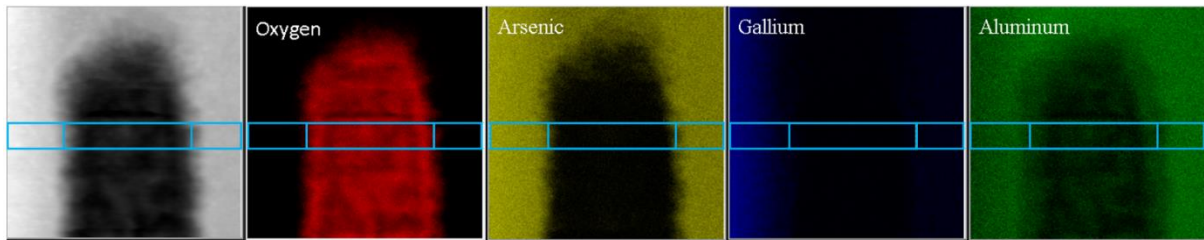


Figure IV.3-14 : Cartographies de l'intensité EELS intégrée des éléments présents.

Ici nous ne remarquons pas d'augmentation localisée du signal de gallium aux interfaces. Comme nous sommes au niveau du front d'oxydation, le gallium présent dans les couches adjacentes n'a pas eu le temps de s'oxyder. Ainsi, le signal de gallium reste constant au niveau des interfaces.

Concernant l'arsenic, l'observation faite précédemment se confirme avec une intensité non négligeable au niveau des interfaces de la couche oxydée contrairement au centre de la couche où le niveau est plus faible. Cette nouvelle mesure vient appuyer le fait que l'arsenic s'accumule aux interfaces.

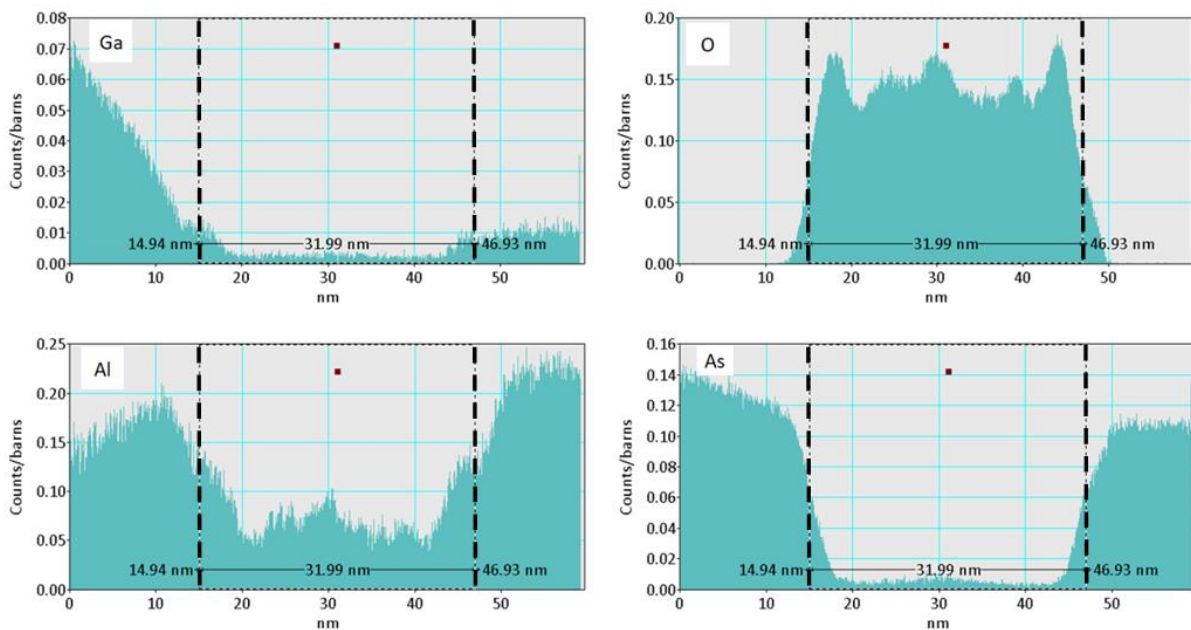


Figure IV.3-15 : Profils des signaux intégrés des éléments présents perpendiculaires à la couche proche du front d'oxydation.

➤ *Echantillon D : Zone de délamination*

Pour finir, nous avons effectué une cartographie dans le but de sonder une zone de délamination présente sur l'échantillon D. La figure IV.3-16 représente la zone analysée en EELS proche des fronts d'oxydation. Cette fois-ci le pas est de 0,5 nm dans les deux directions avec toujours un temps d'acquisition par point de 2,46 ms.

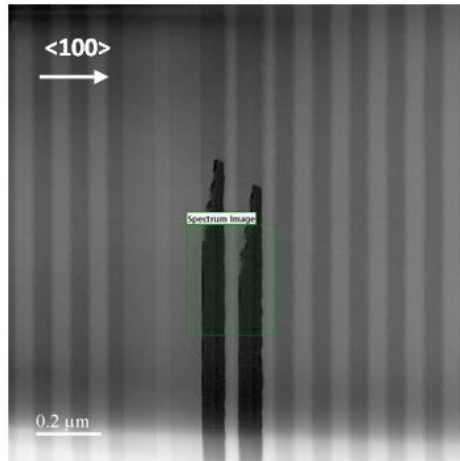


Figure IV.3-16 : Zone cartographiée en EELS au niveau proche des fronts d'oxydation de l'échantillon D.

L'image TEM de la région scannée ainsi que les images associées des intensités intégrées à partir des spectres acquis sont représentés sur la figure IV.3-17. Comme précédemment, nous avons tracé sur la figure IV.3-18, les profils à travers les deux couches oxydées en moyennant verticalement dans le cadre indiqué sur les images d'intensités. Les curseurs ont été placés au niveau de la zone de délamination à l'interface de la couche oxydée (figure IV.3-17).

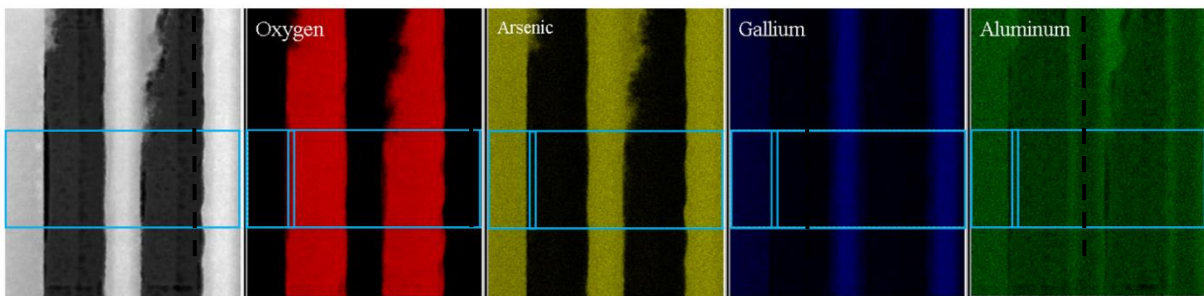


Figure IV.3-17 : Cartographies de l'intensité EELS intégrée des éléments présents.

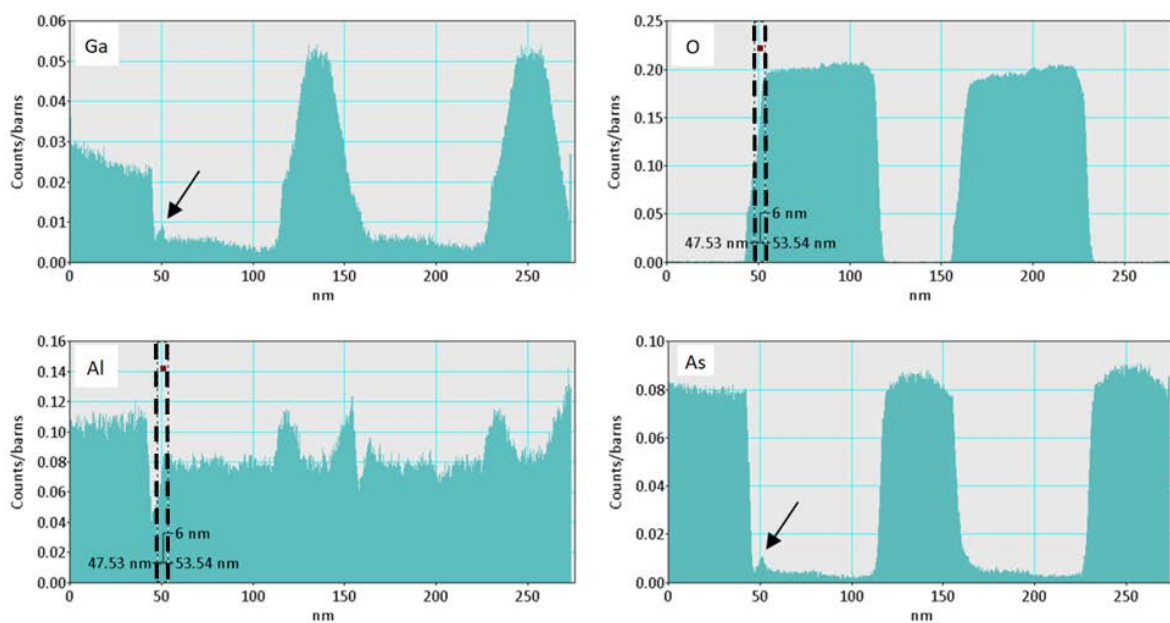


Figure IV.3-18 : Profils des signaux intégrés des éléments présents perpendiculaires aux deux couches oxydées.

On observe dans ce cas-là une augmentation localisée au niveau de la délamination des signaux de gallium et d'arsenic. Nous mesurons également de l'oxygène dans cette zone avec une forte baisse du signal d'aluminium. Nous savons que cet échantillon n'a pas subi de recuit post-oxydation, il est donc fort probable que nous sondons les produits intermédiaires issus de la réaction d'oxydation accumulés au niveau de ce pore qui n'ont pas eu le temps de s'évacuer (composés d'arsenic).

Etude des compositions atomiques

Pour finir, nous avons mené une étude semi-quantitative de la composition au centre des couches oxydées et aux interfaces pour les quatre échantillons étudiés. Pour le centre des couches, nous avons fait une analyse en fonction de la fraction molaire nominale d'aluminium initiale. Pour les interfaces, nous avons ciblé les couches de confinement uniquement en comparant les échantillons. L'objectif de cette étude n'est pas de conclure sur des valeurs absolues mais de voir si des tendances peuvent éventuellement se dégager par comparaison.

➤ *Etude au centre des couches oxydées*

Nous nous sommes tout d'abord focalisés sur les pourcentages atomiques de l'arsenic, du gallium et de l'oxygène mesurés au centre des couches oxydées pour chaque échantillon. La figure IV.3-19 montre l'évolution de ces pourcentages atomiques pour les différents échantillons en fonction de la fraction molaire d'aluminium initiale de la couche oxydée. Les valeurs pour le gallium et l'arsenic sont estimées à 0,1 at% près (barres d'erreur) alors que pour l'oxygène les valeurs sont données à 1 at% près (barres d'erreur).

En premier lieu, on remarque logiquement que la composition en gallium diminue avec la fraction molaire d'AIAs initiale. Cependant, on observe également la même tendance pour l'arsenic ce qui est moins trivial. Plus la teneur en aluminium de la couche à oxydée est élevée, plus la composition atomique d'arsenic au centre de cette couche après oxydation est faible. Les baisses relevées sont plus importantes que celles liées à la perturbation du signal intégré du fait de la proximité du signal d'aluminium qui sont plutôt d'1 % entre les couches de fractions molaires d'AIAs de 80 % et 98 %. Ceci peut s'expliquer par le fait que les composés d'arsenic issus des produits de réactions sont plus facilement évacués du centre vers les interfaces dans le cas de couches à forte teneur en aluminium. Concernant le taux d'oxygène mesuré, il n'y a pas vraiment de tendance nette qui se dégage si ce n'est qu'il semble y avoir une augmentation avec le taux d'aluminium initial de la couche oxydée.

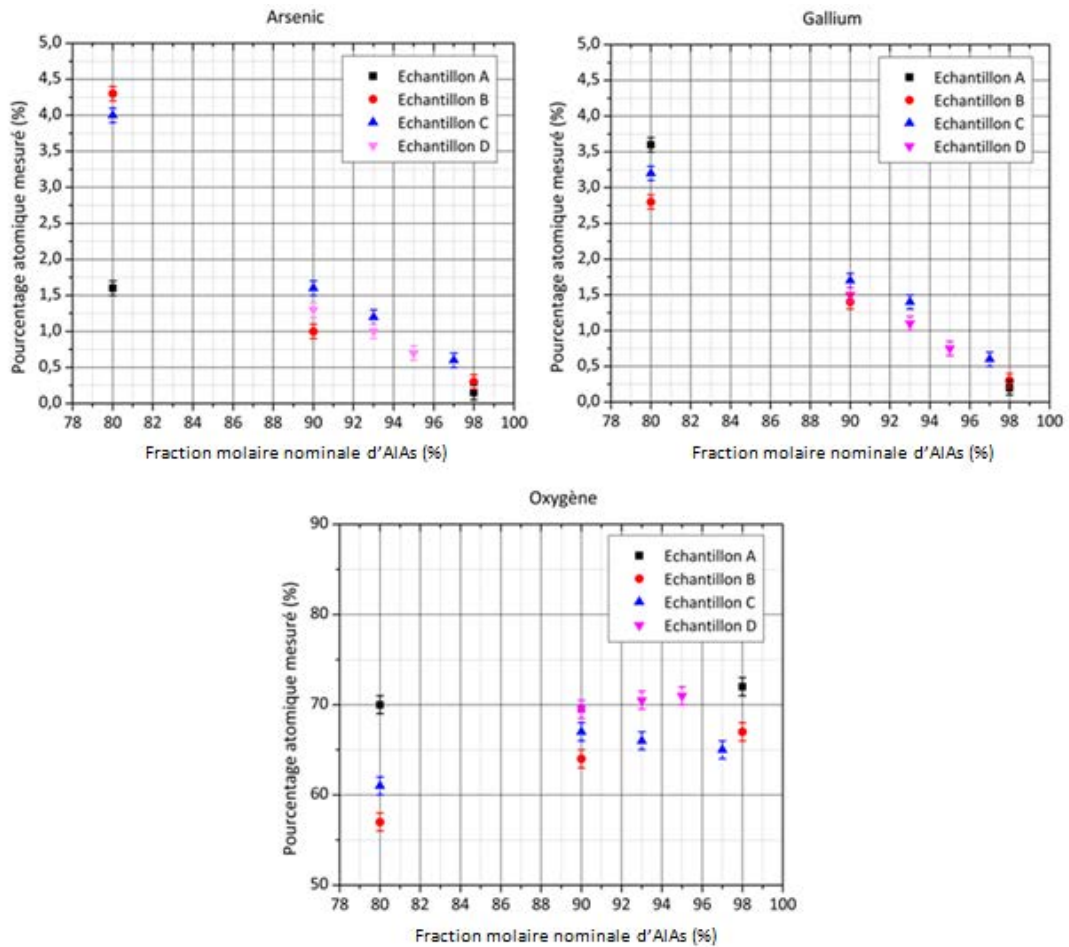


Figure IV.3-19 : Pourcentages atomiques de l'arsenic, du gallium et de l'oxygène mesurés au centre des couches oxydées en fonction de la fraction molaire nominale en aluminium de celles-ci.

➤ *Etudes aux interfaces des couches oxydées*

Nous nous sommes ensuite intéressés aux interfaces des couches de confinement oxydées à environ 1 µm des fronts d'oxydation pour chaque échantillon. Les compositions relevées sont résumées dans le tableau IV.3-1 suivant :

		Echantillon A			Echantillon B			Echantillon C			Echantillon D		
		O	Ga	As	O	Ga	As	O	Ga	As	O	Ga	As
Compositions relevées aux interfaces	Côté DBR P	34 %	3 %	20 %	34 %	3,5 %	20 %	35 %	5 %	20 %	35 %	3 %	21 %
	Côté DBR N	35 %	3 %	20 %	34 %	4 %	21 %	35 %	5,5 %	20 %	35 %	3,5 %	20 %

Tableau IV.3-1 : Tableau résumant les compositions atomiques de gallium, arsenic et oxygène relevées aux interfaces des couches de confinement oxydées pour les quatre échantillons.

Nous pouvons remarquer que les compositions d'arsenic et d'oxygène ne varient quasiment pas selon l'échantillon, il n'y a donc pas de tendance observable. Cependant, pour ce qui est du gallium, on remarque que pour les couches de confinement de l'échantillon C, la composition est plus importante que les autres. Cet échantillon est celui qui a subi la chauffe la plus longue (durée

d'oxydation + recuit post-oxydation), il est donc possible que le gallium présent aux interfaces se soit oxydé augmentant ainsi le signal de gallium localement.

Pour conclure, cette étude EELS nous a permis d'obtenir des cartographies à l'échelle sub-nanométrique des éléments présents au niveau des couches oxydées. Nous avons pu mettre en évidence la présence de gallium probablement sous forme d'oxyde au niveau des interfaces proches des fronts d'oxydation dans le cas de recuit de longue durée. Ce point a été confirmé par la mesure des compositions atomiques aux interfaces des couches de confinement. Egalement, nous avons relevé une concentration en arsenic plus importante au niveau des interfaces qu'au centre des couches, avec notamment une accumulation au niveau des porosités. Ces analyses viennent appuyer les conclusions apportées après observation des images TEM en fonction des conditions d'oxydation.

IV.4. Conclusion et perspectives

Dans ce quatrième chapitre nous avons pu mener une étude de la composition atomique des oxydes par analyses STEM-EELS. Après avoir exposé les échantillons étudiés et leurs caractéristiques nous avons décrit leur préparation par FIB sous forme de lames minces. Ensuite, l'observation des images STEM pour chaque échantillon nous a permis de relever la présence de zones de transition aux interfaces entre oxyde et couche semi-conductrice mais également la présence de porosités aux interfaces. L'étude comparative entre nos échantillons en fonction des conditions d'oxydation semble indiquer que la durée de l'oxydation mais aussi la durée du recuit, le cas échéant, jouent un rôle important dans l'apparition de ces porosités. En effet, si l'on recoupe avec les travaux de la littérature, il y a un compromis à trouver entre une durée d'oxydation suffisante pour permettre aux produits volatiles résultants du processus d'oxydation d'être évacués et le risque de cristalliser des phases présentes aux interfaces comme l'oxyde d'arsenic ou l'oxyde de gallium. Dans les deux cas, ceci entraîne une augmentation de la contrainte mécanique locale et conduit à la délamination.

Pour finir, nous avons réalisé une étude semi-quantitative de la composition des oxydes par spectroscopie de perte d'énergie. Ceci nous a permis d'obtenir des cartographies très résolues spatialement des éléments chimiques présents au niveau des couches oxydées proche des fronts d'oxydation. Ainsi, nous avons pu mettre en évidence la présence d'une couche de transition d'oxyde de gallium entre zone oxydée et non oxydée notamment dans le cas d'oxydation longue. De plus, nous avons relevé une concentration plus importante d'arsenic aux interfaces des couches oxydées par rapport au centre des couches, mais aussi localisée au niveau des porosités observées. Ces analyses viennent appuyer les conclusions apportées après observation des images STEM en fonction des conditions d'oxydation.

Concernant l'étude EELS, nous avons fait le choix de mener une analyse qualitative sur des échantillons afin d'avoir une vision globale sous forme de cartographies. Nous avons tout de même pu relever certaines limites dans les modèles utilisés. Par la suite, il serait intéressant de travailler sur ces modèles dans le but d'affiner l'intégration des seuils des niveaux sondés et ainsi obtenir des résultats encore plus robustes. De plus, nous ne nous sommes pas focalisés sur les structures fines présentes au-delà du seuil des pics qui peuvent nous permettre de remonter à des informations supplémentaires tels que les taux d'oxydation. Cela nécessite un travail d'analyse complémentaire envisageable dans le futur.

Références bibliographiques

- [1] R. D. Twesten, D. M. Follstaedt, and K. D. Choquette, "Microstructure and Interfacial Properties of Laterally Oxidized Al_xGa_{1-x}As," *MRS Online Proceedings Library Archive*, vol. 448, ed 1996.
- [2] S. Guha, F. Agahi, B. Pezeshki, J. A. Kash, D. W. Kisker, and N. A. Bojarczuk, "Microstructure of AlGaAs-oxide heterolayers formed by wet oxidation," *Applied Physics Letters*, vol. 68, no. 7, pp. 906–908, Feb. 1996.
- [3] C. I. H. Ashby *et al.*, "Wet oxidation of Al_xGa_{1-x}As: Temporal evolution of composition and microstructure and the implications for metal-insulator-semiconductor applications," *Applied Physics Letters*, vol. 70, no. 18, pp. 2443–2445, May 1997.
- [4] R. Y. Li, Z. G. Wang, B. Xu, P. Jin, X. Guo, and M. Chen, "Interface of wet oxidized AlGaAs/GaAs distributed Bragg reflectors," *Appl. Phys. A*, vol. 86, no. 1, pp. 19–22, Jan. 2007.
- [5] A. R. Barron, "Physical Methods in Chemistry and Nano Science," *openstax cnx*, 2015.
- [6] F. Attouchi, "Études par spectroscopie EELS de nanobulles d'hélium et de nanoparticules bimétalliques or-argent (Au@Ag)," Nov. 2014.
- [7] J. Verbeeck and S. Van Aert, "Model based quantification of EELS spectra," *Ultramicroscopy*, vol. 101, no. 2, pp. 207–224, Nov. 2004.
- [8] P. J. Thomas and R. D. Twesten, "A Simple, Model Based Approach for Robust Quantification of EELS Spectra and Spectrum-Images," *Microscopy and Microanalysis*, vol. 18, no. S2, pp. 968–969, Jul. 2012.
- [9] R. D. Leapman, P. Rez, and D. F. Mayers, "K, L, and M shell generalized oscillator strengths and ionization cross sections for fast electron collisions," *J. Chem. Phys.*, vol. 72, no. 2, pp. 1232–1243, Jan. 1980.
- [10] P. Rez, "Cross-sections for energy loss spectrometry," *Ultramicroscopy*, vol. 9, no. 3, pp. 283–287, Jan. 1982.

Chapitre V : Modélisation des déformations mécaniques

V.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la modélisation des déformations mécaniques engendrées par les étapes de procédés de fabrication étudiés au chapitre III. Pour ce faire, nous avons utilisé la simulation numérique sous COMSOL *Multiphysics*. Nous présentons les résultats de simulation obtenus pour le dépôt du diélectrique, la gravure ICP et l'oxydation thermique par voie humide. Pour chaque effet étudié, en fonction de notre compréhension physique du système et de sa géométrie, des hypothèses sur l'origine des déformations ont été formulées via les conditions initiales dans le but d'obtenir des résultats similaires aux mesures de DOP présentées au chapitre III. Ces résultats sont ensuite discutés et une évaluation des déformations maximales engendrées est effectuée dans le but de quantifier les effets induits en comparant l'étape de gravure et d'oxydation. Enfin, pour le procédé d'oxydation, nous étudions l'effet de l'anisotropie d'oxydation (ouverture circulaire ou en losange) sur la répartition spatiale du DOP donc indirectement des déformations induites.

V.2. Effet du masque diélectrique

Nous nous sommes intéressés en premier lieu à l'effet du motif de diélectrique de géométrie circulaire servant de masque de gravure et permettant par la suite la fabrication de la mesa des VCSELS. Cependant, nous avons également mené en parallèle une étude basée sur la modélisation analytique pour la géométrie ruban. Cette étape de simulation analytique des profils de DOP nous a permis de formuler des hypothèses réalistes sur ce qui se passe dans les VCSELS de façon à les implanter dans la simulation sous COMSOL. Nous avons pu transposer les conditions appliquées pour des géométries rubans à la géométrie circulaire des VCSELS. Cette étude analytique est placée en Annexe D.

V.2.1. Présentation du modèle et hypothèses

La première étape consiste à créer la structure en 3D avec la géométrie appropriée. Pour ce faire, nous avons défini un substrat parallélépipédique visible sur la figure V.2-1. Dans la réalité, le substrat est très grand par rapport aux motifs étudiés expérimentalement mais plus notre structure complète sera grande dans la simulation numérique, plus celle-ci nécessitera une puissance de calcul importante pour converger vers une solution. Par conséquent, la structure doit être optimisée en choisissant des dimensions raisonnables qui ont été fixés dans notre cas à 500 μm de long et de large pour une hauteur de 300 μm .

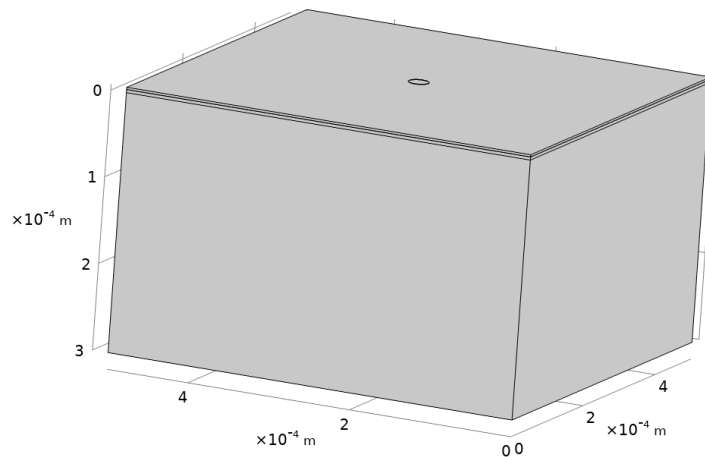


Figure V.2-1 : Vision d'ensemble de la structure VCSEL et le substrat.

Nous avons ensuite créé les différentes régions de la structure VCSEL 1 étudiée au chapitre III. Le miroir de Bragg N a une épaisseur de $3,5 \mu\text{m}$, la zone active d'épaisseur 200 nm et le miroir de Bragg P d'épaisseur $2,5 \mu\text{m}$. Pour finir, nous avons défini un motif circulaire de diamètre $21 \mu\text{m}$ et d'épaisseur 450 nm au-dessus de la structure VCSEL qui modélise le diélectrique déposé par PECVD et structuré par photolithographie.

L'étape suivante est de choisir les matériaux utilisés pour chaque région. Tous les matériaux utilisés pour les simulations proviennent de la base de matériaux de COMSOL. Nous avons fait le choix de décrire toute la structure VCSEL comme du GaAs en faisant l'hypothèse que les propriétés mécaniques (module d'Young, coefficient de Poisson) des couches d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ qui composent la structure restent proches de celles du GaAs¹. Le diélectrique a lui été choisi comme étant du Si_3N_4 pur pour simplifier car il est difficile d'évaluer la stœchiométrie exacte des SiN_x déposés. La figure V.2-2 représente une vue par la tranche de la géométrie réalisée :

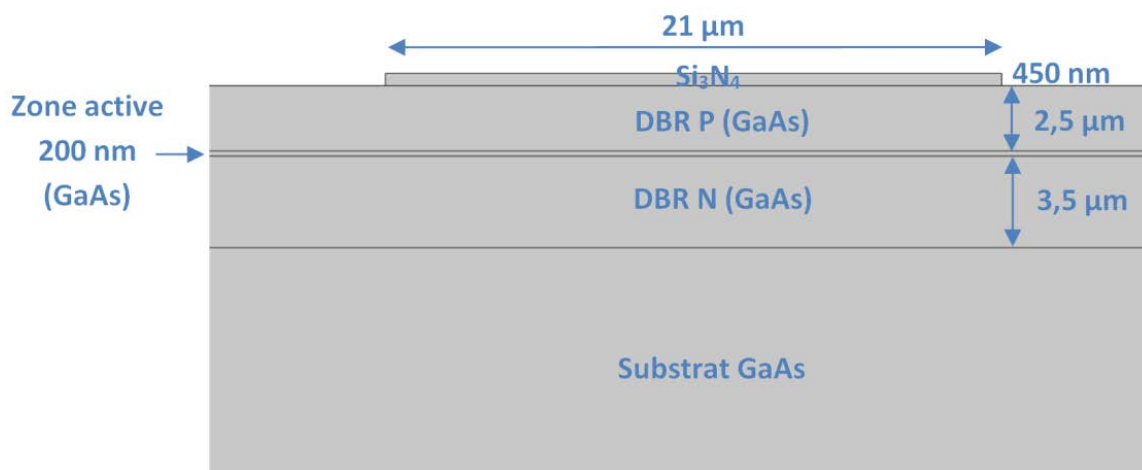


Figure V.2-2 : Vue par la tranche restreinte sur la structure VCSEL modélisée avec les différentes régions, leur dimension et les matériaux choisis.

¹ Comme introduit au chapitre III, nous considérons un comportement mécanique isotrope des matériaux en décrivant le module d'Young du GaAs et de l'AlAs avec seule valeur. Ainsi, le module d'Young et le coefficient de Poisson de l'AlAs pur sont respectivement de $85,3 \text{ GPa}$ et $0,32$ alors que pour le GaAs ils valent respectivement $85,8 \text{ GPa}$ et $0,31$ [1].

Après avoir construit la géométrie et défini les matériaux qui constituent la structure, nous avons constitué le maillage de la structure dans COMSOL. Les structures telles qu'exposées précédemment présentent des spécificités dimensionnelles. En effet, nous avons des couches très épaisses (substrat de hauteur 300 μm) et des couches très fines (zone active de 200 nm d'épaisseur). Au premier ordre ceci peut générer des problèmes pour la définition du maillage. Cependant, avec COMSOL, il est possible de générer manuellement des maillages adaptatifs suivant les différentes régions qui composent notre structure. Ainsi le maillage prédéfini le plus fin a été choisi pour les zones de faibles dimensions (miroirs de Bragg P et N et zone active). A noter qu'au moment de la construction du maillage, celui est automatiquement affiné aux abords de singularités géométriques.

Nous avons ensuite établi les conditions de déformation au sein de la structure. Nous avons considéré un modèle purement élastique (*Linear Elastic Model*). Les couches d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ qui composent les miroirs de Bragg N et P sont légèrement déformées dans le plan de croissance du fait du désaccord de maille avec le substrat de GaAs. En effet, si l'on considère le paramètre de maille des couches d' $\text{Al}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{As}$ par rapport à celui du GaAs, on peut estimer une déformation en compression d'environ $1,65 \times 10^{-4}$. Ainsi, nous avons fixé une constante de déformation en compression biaxiale dans le plan des couches des miroirs de Bragg P et N modélisant ce phénomène.

Concernant la zone active, celle-ci est constituée de puits quantiques qui sont contraints en compression du fait de la présence d'indium. De ce fait, en considérant le désaccord de maille entre le GaAs et les puits quantiques d' $\text{In}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{As}$, on peut estimer la valeur de cette déformation à environ $5,73 \times 10^{-3}$. Nous avons également modélisé cette déformation dans le plan de croissance.

De plus, une partie de la déformation induite dans la structure VCSEL a pour origine la différence de coefficient de dilatation thermique (CTE : *Coefficient of Thermal Expansion*) entre les matériaux (GaAs et Si_3N_4). En effet, au moment de la redescente en température après le dépôt PECVD, les deux matériaux ne vont pas se déformer de la même manière et la déformation induite dans la structure VCSEL peut être quantifiée grâce à la formule suivante :

$$\varepsilon_{\text{GaAs}} = (CTE_{\text{Si}_3\text{N}_4} - CTE_{\text{GaAs}}) * \Delta T \quad (\text{V. 1})$$

Avec :

- CTE_{GaAs} et $CTE_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ les CTE du GaAs et Si_3N_4 valant respectivement $2,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $5,73 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.
- ΔT la différence entre la température ambiante de mesure (25 °C) et celle utilisée lors du dépôt, soit $25^\circ\text{C} - 250^\circ\text{C} = -225^\circ\text{C}$.

Cette composante de déformation engendrée par la descente en température après le dépôt a été ajoutée pour tout notre système.

Enfin, en plus de la contribution de la différence des CTE, nous avons considéré une seconde composante de déformation. Cette composante est induite par la délimitation du motif diélectrique. Elle décrit la géométrie circulaire et est liée à la déformation après dépôt pleine plaque. Elle n'a d'effet que sous le Si_3N_4 au sein du miroir de Bragg P. L'étude analytique (exposée en Annexe D) sur des géométries rubans nous a permis de valider cette hypothèse et de l'inclure dans la simulation COMSOL. Ainsi, cette nouvelle composante de déformation radiale est une fonction qui augmente exponentiellement à l'approche des bords du motif ce qui permet de traduire la relaxation des déformations sous le masque à ce niveau. Elle est de la forme suivante :

$$\varepsilon_{rr} = Ae^{\frac{(r-\text{rayon})}{r_0}} \quad (\text{V. 2})$$

Avec r la coordonnée radiale, A l'amplitude de cette déformation dans le miroir de Bragg P en bord de motif valant -9×10^{-4} , r_0 la largeur caractéristique de la relaxation valant $3,5 \mu\text{m}$ et le rayon du motif valant $10,5 \mu\text{m}$. Les valeurs de ces paramètres ont été ajustées pour correspondre aux mesures de DOP.

Pour finir, afin d'éliminer toute composante de translation globale de la structure dans la solution (problème habituel en simulation par éléments finis), nous avons imposé un déplacement nul pour la face inférieure du substrat (figure V.2-3). En réalité, on peut considérer ce plan comme la ligne neutre vue par la tranche dans le substrat après dépôt d'un film mince diélectrique.

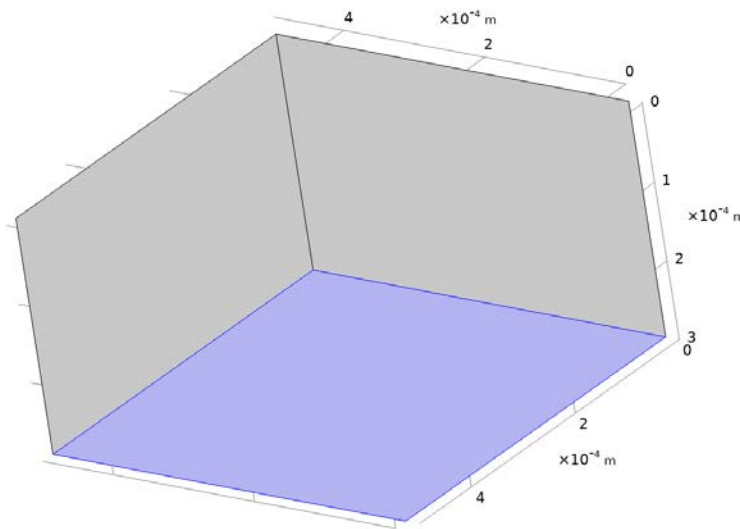


Figure V.2-3 : Face inférieure du substrat dont le déplacement a été imposé nul.

Le tableau V.2-1 résume les paramètres et les conditions initiales définis avant de lancer la simulation de résolution en mode stationnaire :

Régions	Dimensions dans le plan de croissance (x,z)	Epaisseur (axe y)	Matériau	Conditions initiales de déformation
Diélectrique	21 μm de diamètre	450 nm	Si_3N_4	
Miroir de Bragg P	500 μm x 500 μm	2,5 μm	GaAs	$\varepsilon_{rr} = 9 \times 10^{-4} \times e^{\frac{(r-10,5)}{3,5}}$ (sous le diélectrique)
Zone active		200 nm		$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{zz} = -1,65 \times 10^{-4}$
Miroir de Bragg N		3,5 μm		$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{zz} = -5,73 \times 10^{-3}$
Substrat		300 μm		$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{zz} = -1,65 \times 10^{-4}$

Tableau V.2-1 : Résumé des paramètres et conditions définis pour modéliser l'effet du motif circulaire de diélectrique sur la structure VCSEL.

V.2.2. Résultats et discussion

L'objectif que nous nous fixons dans cette simulation est de pouvoir reproduire qualitativement le même comportement que les cartographies de DOP obtenues expérimentalement (variations, signe). Dans la partie *post-processing* de COMSOL, nous avons accès aux composantes normales du tenseur de déformations ϵ_{xx} et ϵ_{zz} selon les axes x et z, et nous avons ainsi défini la grandeur DOP simulé comme :

$$DOP (\%) = -C_{mat} * (solid.eXX - solid.eZZ) * 100 \quad (V. 3)$$

Avec *solid.eXX* et *solid.eZZ* les composantes normales du tenseur de déformation ϵ_{xx} et ϵ_{zz} données par COMSOL et C_{mat} le coefficient positif qui vaut 50 ± 10 pour le GaAs [2].

La figure V.2-4 représente les cartographies de DOP en pourcents obtenus expérimentalement (gauche) et par simulation (droite). Nous avons essayé de respecter les mêmes échelles de couleurs pour les résultats de simulation que pour les valeurs expérimentales. Pour la simulation, la cartographie de DOP calculé dans le plan (x,z) a été représentée à une profondeur de 100 nm sous la surface du miroir de Bragg P. Nous avons utilisé cette approche simplifiée car elle permet d'avoir une représentation de la déformation des couches proches de la surface. En réalité, la mesure de DOP expérimentale est une somme de la contribution de chaque couche pondérée par l'absorption optique du faisceau en profondeur. La valeur de 100 nm a été choisie comme résultat d'un compromis entre une profondeur suffisante pour ne pas être trop affecté par les effets proches de la surface mais modérée pour être sûr d'avoir une vision des déformations des couches proches de la surface dont le poids pour la mesure de DOP est important. Typiquement à 100 nm sous la surface, 20 % du faisceau incident est absorbé dans la structure.

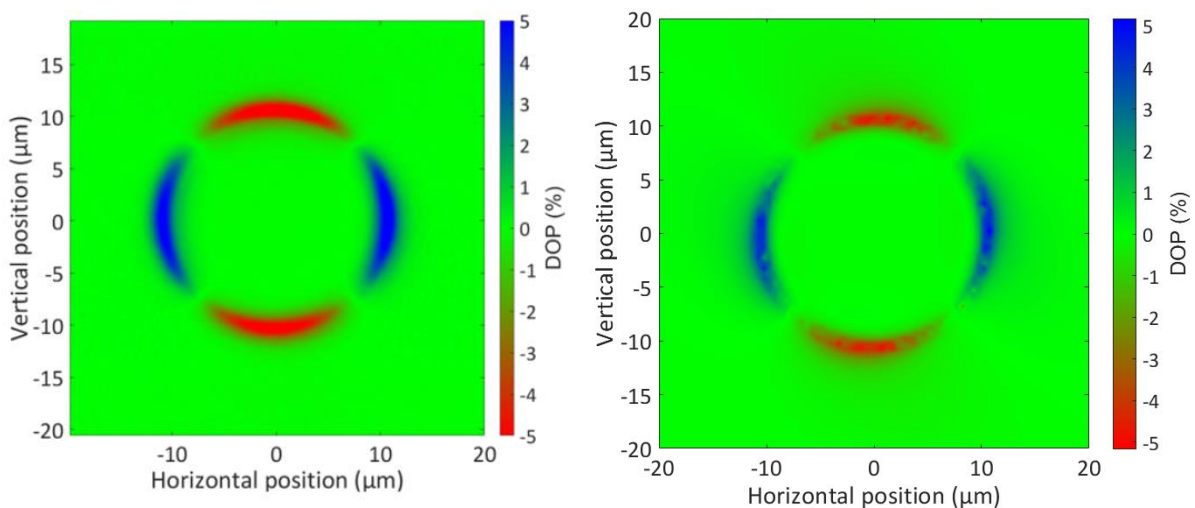


Figure V.2-4 : Cartographies du signal de DOP expérimental (gauche) et simulé (droite) pour l'étude de l'effet d'un motif de diélectrique circulaire sur une structure VCSEL.

On remarque que le signe et la répartition des valeurs de DOP simulés correspondent bien à ce que nous avons mesuré. Ce résultat permet de confirmer et valider les hypothèses émises quant à la répartition des déformations induites par le motif diélectrique sur la structure VCSEL. Par ailleurs, on peut voir qu'au niveau des bords du motif, les valeurs simulées semblent bruitées. Ceci s'explique par la présence de la singularité géométrique. Chaque discontinuité géométrique est une zone

sensible pour le calcul de la solution. De plus, certaines composantes du tenseur de déformation présentent une très forte variation dans cette région [3]. Nous en avons donc tenu compte par la suite dans la définition du maillage permettant de limiter ces effets pour l'interpolation numérique.

Nous avons ensuite tracé le profil de DOP simulé le long de l'axe x (horizontal) accompagné du profil expérimental sur la figure V.2-5. On constate un très bon accord entre la mesure et la simulation. Les faibles écarts observés sont principalement situés au niveau des pics de DOP positifs en bords de motif de diélectrique et en dehors. Cela met en avant la différence de résolution spatiale entre l'analyse expérimentale où l'on mesure des effets moyennés de l'ordre de la dimension du spot laser et la simulation où la résolution spatiale est bien meilleure car le maillage est plus fin. Cependant au sein de la structure VCSEL sous le motif circulaire, le profil simulé s'accorde bien avec le profil expérimental ce qui conforte l'hypothèse formulée sur l'origine d'une déformation intrinsèque localisée principalement en bord de motif lors de la définition de celui-ci. Cette déformation venant s'ajouter à celle induite par la simple différence de CTE entre les deux matériaux.

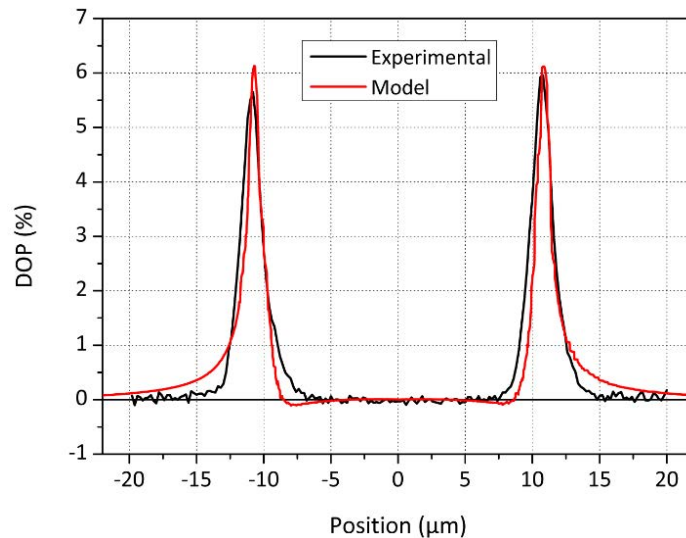


Figure V.2-5 : Profils du signal de DOP mesuré expérimentalement et simulé le long de l'axe horizontal pour l'étude de l'effet d'un motif de diélectrique circulaire sur une structure VCSEL.

Le modèle développé sous COMSOL est fortement inspiré de la modélisation analytique réalisée en parallèle (Annexe D) pour simuler l'effet du masque de gravure sur la structure VCSEL. Ces études couplées nous permettent de comprendre davantage comment la répartition des déformations s'établit.

V.3. Effet de la gravure plasma

V.3.1. Présentation du modèle et hypothèses

Pour modéliser l'étape de la gravure ICP, nous avons modifié la géométrie précédente dans le but d'obtenir une mesa de diamètre $25\ \mu\text{m}$ et de hauteur de $2,8\ \mu\text{m}$ (pénétrant de $100\ \text{nm}$ dans le miroir de Bragg N). Ces paramètres correspondent à la réalité de cette étape de la réalisation du composant (voir chapitre III). Nous avons également retiré le diélectrique Si_3N_4 pour simplifier la simulation. La figure V.3-1 représente une vue par la tranche de la structure.

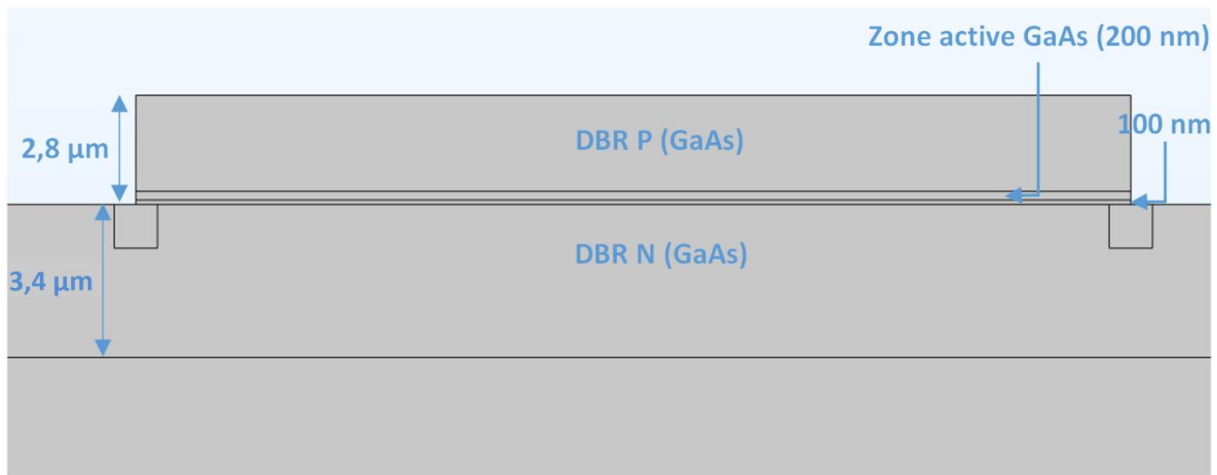


Figure V.3-1 : Vue par la tranche de la structure VCSEL utilisée pour simuler l'effet de la gravure avec les différentes régions, leurs dimensions et les matériaux choisis

Les deux carrés situés dans le miroir de Bragg N au niveau des bords de la mesa ont été définis dans le but d'affiner le maillage dans ces régions qui sont critiques pour le calcul au vu de la profondeur gravée. En effet, comme évoqué précédemment, pour le calcul sous COMSOL, toute présence de singularités géométriques doit être prise en compte au moment de la définition du maillage afin d'obtenir la solution la plus précise possible.

Comme nous avons retiré le masque diélectrique de gravure pour nous focaliser exclusivement sur l'effet de la gravure, nous avons supprimé la déformation induite par la différence des CTE et la déformation intrinsèque. Ensuite, nous avons considéré que les déformations internes fixées précédemment dans le miroir de Bragg P et la zone active sont modifiées par la gravure. En effet, la définition d'une mesa au sein de couches initialement déformées induit une relaxation de celles-ci suivant la géométrie de définition. Dans le cas d'une géométrie circulaire, cette relaxation va s'effectuer avec une symétrie radiale. Ainsi, nous avons modélisé ce phénomène par une déformation tensile qui augmente exponentiellement du centre de la structure vers les flancs gravés de la forme suivante :

$$\varepsilon_{rr} = B e^{\frac{(r-\text{rayon})}{r_1}} \quad (\text{V. 4})$$

Avec B l'amplitude de la déformation en tension en bord de motif et proportionnelle à la déformation initiale dans la zone considérée et r_1 la largeur caractéristique de la relaxation. B vaut $8,65 \times 10^{-4}$ dans le miroir de Bragg P et $6,43 \times 10^{-3}$ dans la zone active. Le rayon de la mesa valant $12,5 \mu\text{m}$, nous avons fixé r_1 à la même valeur de $12,5 \mu\text{m}$ en considérant que les déformations relaxent sur cette longueur caractéristique. Comme précédemment, les valeurs de B dans le miroir de Bragg P et la zone active ont été obtenues en les ajustant afin de reproduire les mesures de DOP.

Le tableau V.3-1 résume les paramètres et les conditions initiales définies avant de lancer la simulation de résolution en mode stationnaire.

Régions	Dimensions dans le plan de croissance (x,z)	Epaisseur (axe y)	Matériau	Conditions initiales de déformation
Miroir de Bragg P	25 μm de diamètre (mesa)	2,5 μm	GaAs	$\epsilon_{rr} = 8,65 \times 10^{-4} \times e^{\frac{(r-12,5)}{12,5}}$
Zone active		200 nm		$\epsilon_{rr} = 6,43 \times 10^{-3} \times e^{\frac{(r-12,5)}{12,5}}$
Miroir de Bragg N (gravé)		100 nm		$\epsilon_{rr} = 8,65 \times 10^{-4} \times e^{\frac{(r-12,5)}{12,5}}$
Miroir de Bragg N	500 μm x 500 μm	3,4 μm		$\epsilon_{xx} = \epsilon_{zz} = -1,65 \times 10^{-4}$
Substrat		300 μm		

Tableau V.3-1 : Résumé des paramètres et conditions définis pour modéliser l'effet de la gravure du la mesa circulaire dans une structure VCSEL.

V.3.2. Résultats et discussion

Comme pour le cas du diélectrique, la simulation a été effectuée et le DOP a été calculé afin de comparer aux résultats expérimentaux.

Mesa circulaire

La figure V.3-2 représente les cartographies de DOP en pourcents obtenus expérimentalement (gauche) et par simulation (droite). Comme précédemment, le DOP est calculé dans le plan (x,z) à une profondeur de 100 nm sous la surface du miroir de Bragg P et dans les zones gravées à 100 nm sous la surface gravée dans le miroir de Bragg N.

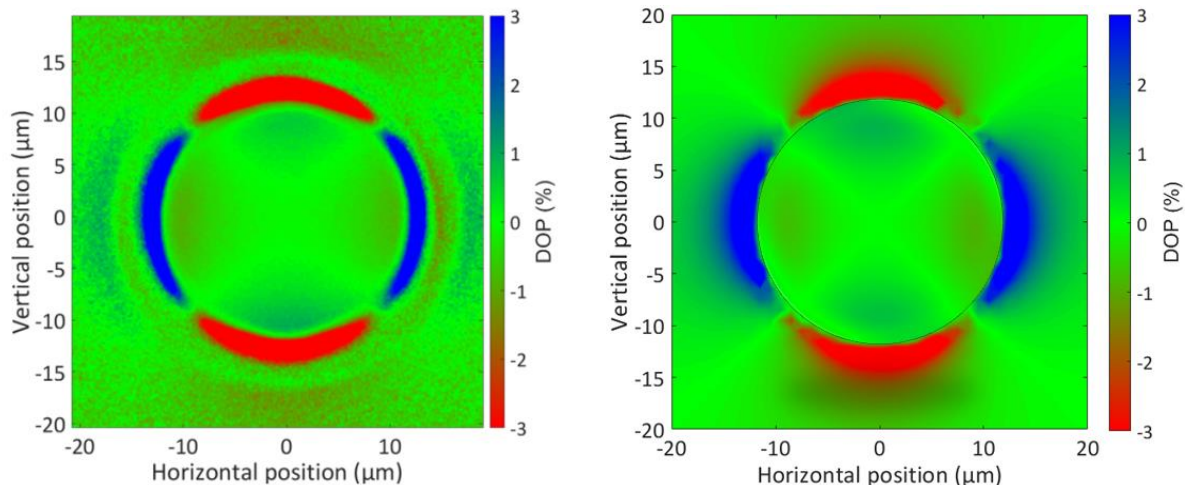


Figure V.3-2 : Cartographies du signal de DOP expérimental (gauche) et simulé (droite) pour l'étude de l'effet de la gravure d'une mesa circulaire dans une structure VCSEL.

On remarque que le signe et la répartition des valeurs de DOP simulés correspondent bien à ce que nous avons mesuré. Ceci confirme l'hypothèse émise sur la relaxation des déformations internes du fait de la gravure. Comme précédemment, nous avons tracé sur la figure V.3-3, le profil de DOP simulé le long de l'axe x accompagné du profil expérimental.

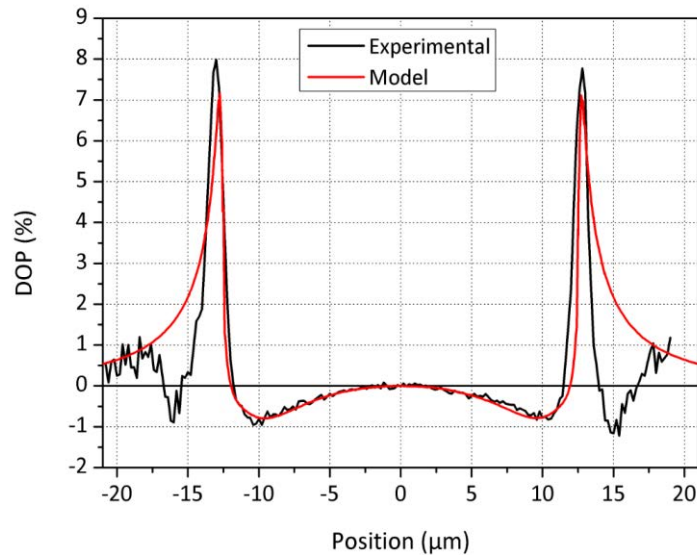


Figure V.3-3 : Profils du signal de DOP mesuré expérimentalement et simulé sous COMSOL le long de l'axe horizontal pour l'étude de l'effet de la gravure d'une mesa circulaire dans une structure VCSEL.

On constate, au sein de la mesa, un très bon accord entre la mesure et la simulation. Cependant, on remarque qu'il est difficile d'ajuster proprement les pics de fort signal de DOP et les valeurs dans les zones gravées. Comme expliqué dans le cadre de l'étude de l'effet du diélectrique, cela s'explique en partie par la différence de résolution spatiale entre la mesure expérimentale et la simulation numérique mais également par le fait qu'en réalité les flancs gravés ne sont pas complètement verticaux et possèdent des pieds qui s'étalent sur une certaine distance. Une image SEM du flanc gravé d'une structure VCSEL a été placée Annexe D (figure D-8) permettant d'illustrer ce point. De plus, la rugosité de surface dans le fond gravé rend la mesure expérimentale bruitée et donc très difficile à modéliser simplement.

Grâce à ce modèle, il nous est possible, après simulation, de relever les valeurs maximales de la déformation radiale en centre de structure et en bord de mesa (tableau V.3-2) :

	Centre	Bord
Déformation $ \epsilon_{rr} $ maximale	0,035 %	0,06 %

Tableau V.3-2 : Valeurs maximales de la déformation radiale relevées en centre et en bord de structure circulaire après simulation de la gravure.

Ces valeurs de déformation permettent de quantifier l'effet induit par la gravure de la mesa P et vont nous servir de valeurs de références pour évaluer l'effet de l'étape suivante d'oxydation.

Mesas rectangulaires

Même si la géométrie des VCSELS est circulaire nous avons aussi réalisé des simulations en considérant les motifs rectangulaires de largeurs différentes afin de conforter notre modèle et les hypothèses formulées précédemment. Dans ce cas, la relaxation des déformations induite par la gravure ne se fait plus de manière radiale mais de manière anisotrope de par la géométrie rectangulaire de la mesa définie (c'est-à-dire, suivant la largeur de la mesa). Nous avons maintenu les mêmes valeurs de B avec une valeur de $8,65 \times 10^{-4}$ dans le miroir de Bragg P et $6,43 \times 10^{-3}$ dans la zone active. La grandeur r_1 quant à elle vaut à chaque fois la moitié de la largeur de la mesa rectangulaire

considérée (équivalent au rayon pour la géométrie circulaire). Les conditions dans le miroir de Bragg N ne changent pas par rapport à la mesa circulaire. Comme pour l'étude de l'effet du film de diélectrique, nous avons également mené en parallèle un travail basé sur la modélisation analytique de l'effet de la gravure pour la géométrie rectangulaire. Celui-ci est placé en Annexe D et nous a aussi permis d'orienter les hypothèses formulées pour la simulation sous COMSOL.

Les cartographies de DOP exprimées en pourcents obtenues expérimentalement (gauche) et par simulation (droite) pour une mesa de 50 μm de large sont présentées sur la figure V.3-4. Comme pour la simulation dans le cas de la géométrie circulaire, le DOP est calculé dans le plan (x,z) à une profondeur de 100 nm sous la surface du miroir de Bragg P et dans les zones gravées à 100 nm sous la surface gravée, dans le miroir de Bragg N.

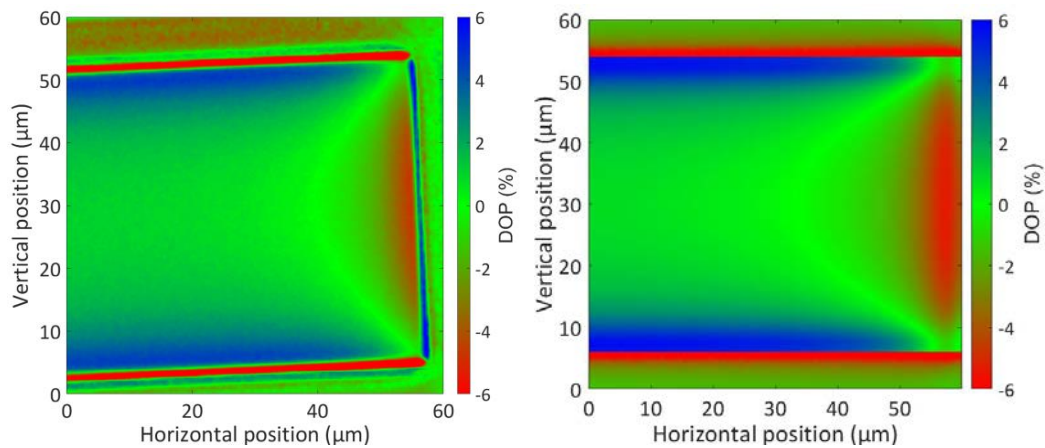


Figure V.3-4 : Cartographies du signal de DOP expérimental (gauche) et simulé (droite) pour l'étude de l'effet de la gravure d'une mesa rectangulaire dans une structure VCSEL.

On remarque que le signe et la répartition des valeurs de DOP simulés correspondent bien à ce que nous avons mesuré avec de fortes valeurs en bord de mesa et une baisse vers le centre. Ceci confirme bien que la relaxation des déformations internes dans le cas de la gravure d'un motif rectangulaire s'effectue de manière anisotrope.

Nous avons tracé sur la figure V.3-5, les profils de DOP simulés à plus de 100 μm de l'extrémité le long de l'axe z transverse aux mesas rectangulaires accompagnés des profils expérimentaux correspondant aux deux largeurs simulées : 25 et 50 μm .

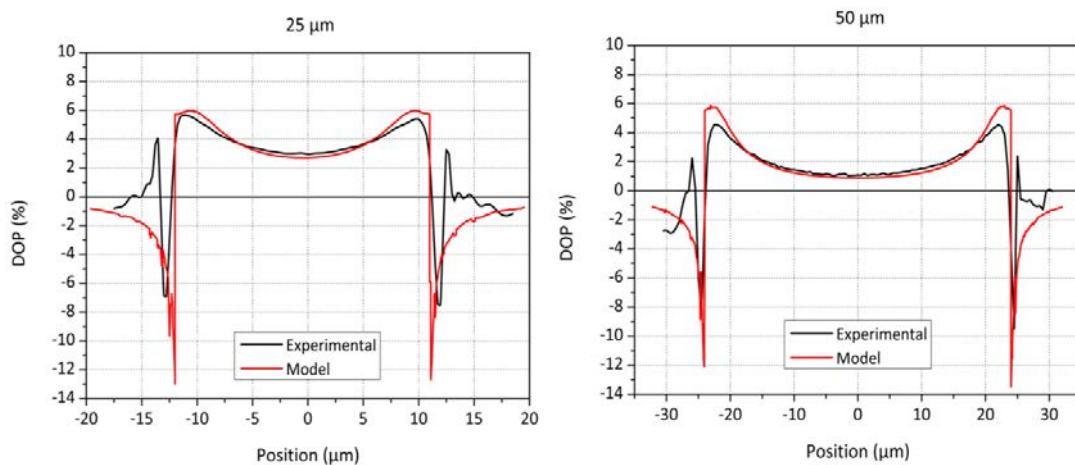


Figure V.3-5 : Profils du signal de DOP mesuré et simulé suivant la largeur de mesas rectangulaires (25 μm à gauche et 50 μm à droite) pour l'étude de l'effet de la gravure dans une structure VCSEL

Les profils issus de la modélisation suivent bien les profils mesurés au sein de la mesa. Nous pouvons effectuer le même constat que pour la géométrie circulaire, à savoir qu'il est difficile de pouvoir ajuster de manière précise le DOP en bord de structure du fait de la singularité géométrique et dans les zones gravées du fait de la rugosité de surface. Enfin, nous avons fait varier les largeurs de la mesa dans le modèle et tracé les profils de DOP correspondants sur un même graphique sur la figure V.3-6.

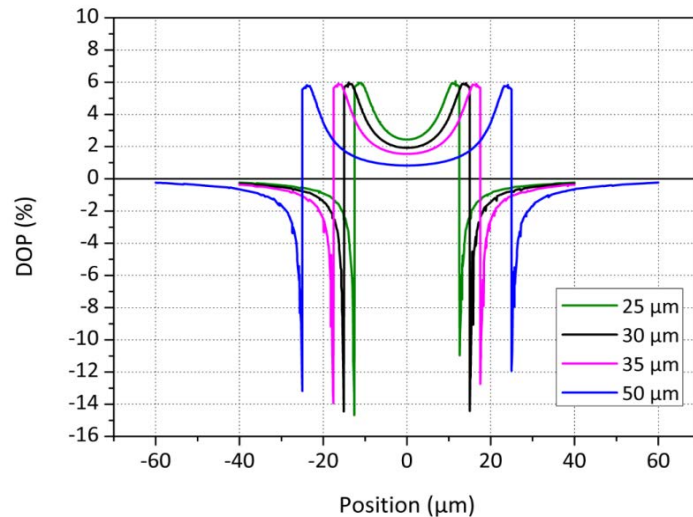


Figure V.3-6 : Profils du signal de DOP simulé suivant la largeur de plusieurs mesas rectangulaires de largeurs différentes.

Ceci permet de mettre en évidence, par la simulation, l'effet de la largeur de la mesa rectangulaire sur le DOP résiduel en centre de structure. Cela confirme donc les observations faites au chapitre III et conforte les hypothèses avancées pour modéliser avec peu de paramètres l'effet de la gravure de la mesa P sur une structure VCSEL.

V.4. Effet de l'oxydation thermique par voie humide

V.4.1. Présentation du modèle et hypothèses

La modélisation des déformations induites par l'oxydation thermique par voie humide de couches d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ a déjà fait l'objet de travaux dans la littérature [4]–[8].

Nous avons modifié la géométrie précédente en incluant à 100 nm au-dessus de la zone active, une couche d'alumine Al_2O_3 définie dans la base de matériaux COMSOL, d'une épaisseur de 60 nm (2 couches de 30 nm) et de longueur 8,5 μm. En effet, en l'absence de connaissances précises des propriétés mécaniques de l'oxyde AlO_x (mélange d'alumine γ - Al_2O_3 , d'oxyde d'aluminium amorphe et d'oxyde d'arsenic As_2O_3) celles-ci ont été assimilées à celles de l'alumine. Nous avons également ajouté dans la zone non oxydée à hauteur de l'oxyde, une couche de 60 nm d'AlAs. Au niveau de l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlAs}$ nous avons introduit une zone intermédiaire de 100 nm d'épaisseur où les propriétés mécaniques du matériau évoluent linéairement pour passer de celles de l'alumine γ - Al_2O_3 (module d'Young $E= 350$ GPa, coefficient de Poisson $\nu= 0,22$ [4]) à celles de l'AlAs ($E=85,3$ GPa, $\nu= 0,32$ [1]). Cette considération est inspirée de l'analyse faite par F. Chouchane dans le cadre de sa thèse pour étudier l'effet de la contrainte engendrée par l'oxydation dans un système plus simple [5], [6]. Enfin au vu des mesures de DOP exposées au chapitre III, nous avons également pris en compte l'oxydation des couches d' $\text{Al}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{As}$ du miroir de Bragg P en introduisant une zone de

longueur de 1,5 μm d' Al_2O_3 sur les bords des flancs gravés (voir figure D-8 en Annexe D). En effet, ces couches induisent de la déformation visible sur les cartographies et profils de DOP. La figure V.4-1 représente une vue par la tranche de la structure.

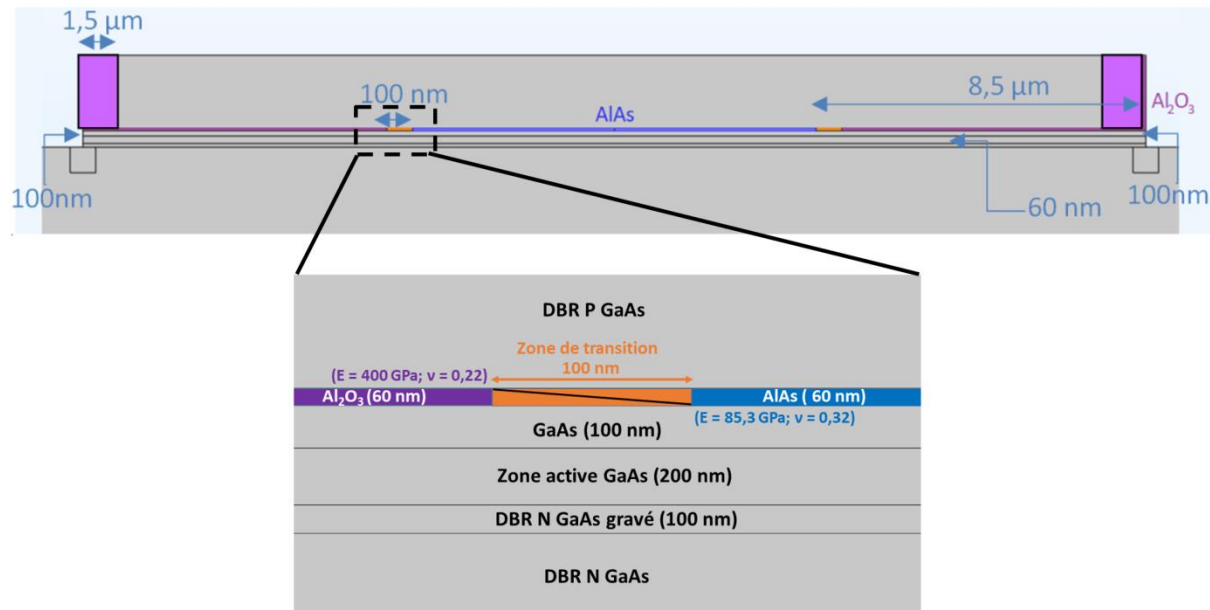


Figure V.4-1 : Vue par la tranche de la structure VCSEL pour modéliser l'effet de l'oxydation avec les différentes régions, leur dimension et les matériaux choisis. L'encart représente la zone de transition modélisant le front d'oxydation.

Après avoir construit la géométrie et défini les matériaux qui constituent la structure, nous avons de nouveau formulé des hypothèses afin d'établir les conditions de déformation initiales. Nous sommes partis du schéma défini pour l'étude de la gravure en ajoutant de nouvelles composantes pour modéliser l'effet de l'oxydation. Nous savons que l'oxydation des couches d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ engendre une contraction du volume de celles-ci. Ainsi, nous avons défini différentes valeurs de déformations en compression selon les zones oxydées afin d'ajuster au mieux les mesures de DOP expérimentales. Le tableau V.4-1 présente les valeurs choisies :

	Oxyde en bord de miroir de Bragg P	Couche d'oxyde de confinement	Zone de transition au niveau du front d'oxydation
Valeurs des composantes du tenseur de déformation	$\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{zz} = -3 \times 10^{-3}$	$\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{zz} = -3 \times 10^{-3}$	$\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{zz} = -4 \times 10^{-2}$

Tableau V.4-1 : Valeurs de déformation en compression fixées dans les différentes régions d'oxyde de la structure VCSEL.

Nous avons fixé les mêmes valeurs de déformation au sein de la couche de confinement et des couches d'oxyde en bord de miroir de Bragg P. Concernant la zone de transition, celle-ci possède une valeur de déformation plus importante. Si l'on considère les mesures de DOP effectuées par la tranche exposées au chapitre III, on a pu remarquer que les déformations étaient très intenses dans cette région et se propageaient le long de la structure. Ces observations peuvent en partie s'expliquer par le fait qu'au niveau de cette zone de transition, certains produits intermédiaires de réaction n'ont pas eu le temps d'exodiffuser et peuvent être source de contrainte locale. Ces éléments permettent donc de justifier la valeur plus importante de déformation fixée dans cette région.

V.4.2. Résultats et discussions

Mesa circulaire

Pour l'étude de la géométrie circulaire, nous avons considéré deux cas différents : un front d'oxydation circulaire et un front d'oxydation en forme de losange qui traduit l'anisotropie d'oxydation observée sur nos échantillons. Ceci nous permet d'évaluer la distribution du champ de déformations dans les deux cas en comparant au cas de l'ouverture en losange mesurée expérimentalement (extrait de la figure III.5-3 du chapitre III). La figure V.4-2 illustre les géométries considérées.

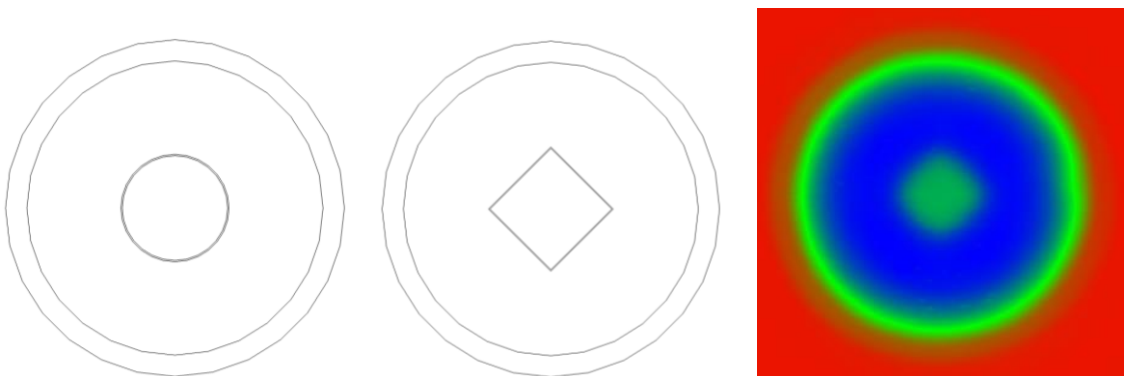


Figure V.4-2 : Illustration des deux formes considérées pour la simulation de la géométrie du front d'oxydation : circulaire (gauche) et losange (centre). Dans les deux cas le front d'oxydation comporte la zone amorphe de transition de longueur 100 nm et l'oxyde en bord de méssa a une extension latérale de 1,5 μm . Droite : cartographie de PL obtenue expérimentalement permettant d'illustrer la géométrie en losange.

➤ Simulation de l'ouverture circulaire

La figure V.4-3 représente les cartographies de DOP obtenus expérimentalement (gauche) et par simulation (droite). Le DOP est toujours calculé dans le plan (x,z) à une profondeur de 100 nm sous la surface du miroir de Bragg P et dans les zones gravées à 100 nm sous la surface gravée dans le miroir de Bragg N.

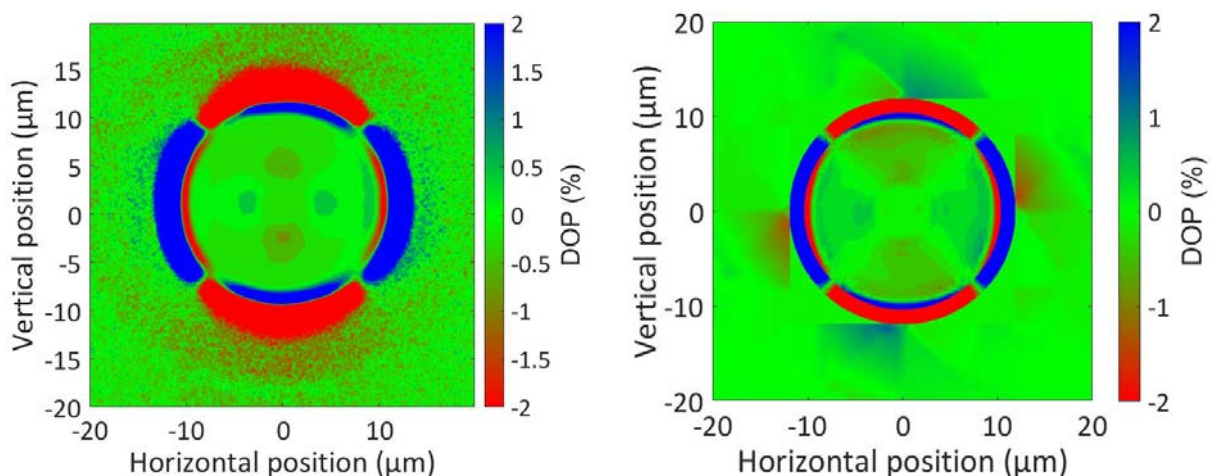


Figure V.4-3 : Cartographies du signal de DOP expérimental (gauche) et simulé (droite) pour l'étude de l'effet de l'oxydation avec ouverture circulaire d'une mesa circulaire dans une structure VCSEL.

On remarque que le signe et la répartition des valeurs de DOP simulés correspondent bien à ce que nous avons mesuré. Nous pouvons relever une inversion du signe du DOP au niveau du front d'oxydation des couches d' $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$ présentes dans le miroir de Bragg P. De plus, on remarque la présence de DOP résiduel au niveau du front d'oxydation des couches de confinement $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$ mais le champ est beaucoup moins localisé que pour la cartographie expérimentale. En effet, le champ de DOP est beaucoup plus réparti le long du front circulaire. Toutefois, la présence de ce niveau de DOP résiduel à hauteur du front d'oxydation est la conséquence directe de la déformation importante introduite dans cette zone. Ceci permet donc de confirmer les hypothèses avancées. Comme précédemment, nous avons tracé le profil de DOP simulé le long de l'axe x (horizontal) accompagné du profil expérimental sur la figure V.4-4.

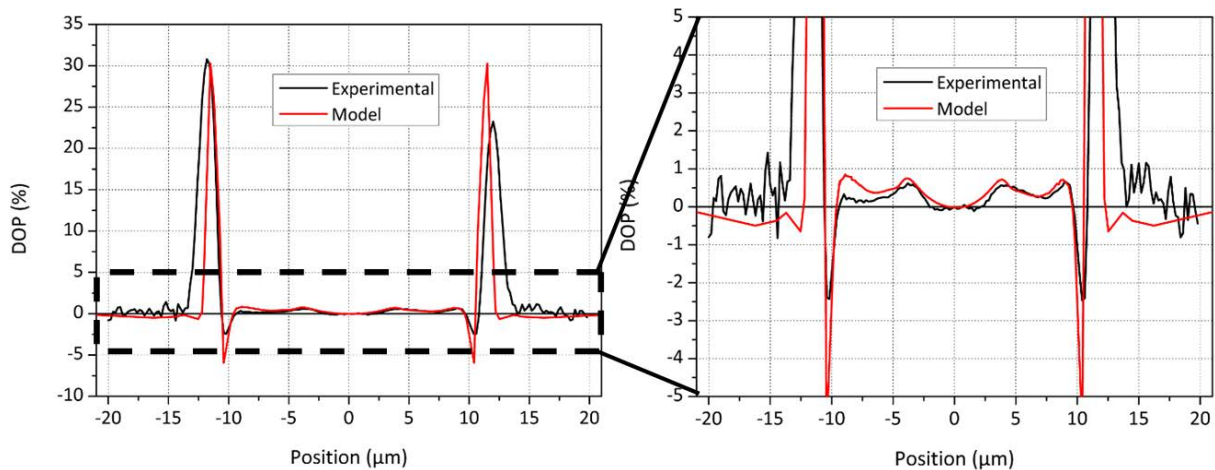


Figure V.4-4 : Profils du signal de DOP mesuré et simulé le long de l'axe horizontal pour l'étude de l'effet de l'oxydation avec une ouverture circulaire d'une mesa circulaire dans une structure VCSEL.

Les profils issus de la modélisation reproduisent bien les profils acquis expérimentalement notamment au sein de la mesa. Comme mentionné pour le cas de la gravure, les régions présentant de fortes intensités de DOP très localisées sont toujours difficiles à ajuster proprement. De plus, si l'on se focalise sur l'évolution du niveau de DOP à hauteur du front d'oxydation puis dans la zone non oxydée, on remarque un léger écart. Ceci peut en partie s'expliquer par le choix de la géométrie du front qui ne correspond pas rigoureusement à celle que l'on a mesuré. Cette observation a en partie motivé le choix d'étudier le cas d'une ouverture en losange.

➤ Ouverture en losange

La figure V.4-5 représente les cartographies de DOP en pourcents obtenus expérimentalement (gauche) et par simulation (droite).

Comme pour l'ouverture circulaire, on observe globalement un bon accord entre la mesure et la simulation. Cependant, dans le cas d'une ouverture en losange, on remarque que les champs de déformation au niveau des fronts d'oxydation (sommets du losange) sont beaucoup plus localisés, ce qui correspond bien à ce qui a été observé expérimentalement. Nous pouvons donc en déduire qu'il est nécessaire de considérer la géométrie du front d'oxydation dans le modèle car celle-ci a un impact sur la répartition des déformations induites au sein de la structure. Nous avons ensuite tracé sur la figure V.4-6, les profils de DOP expérimental et simulé le long de l'axe x (horizontal).

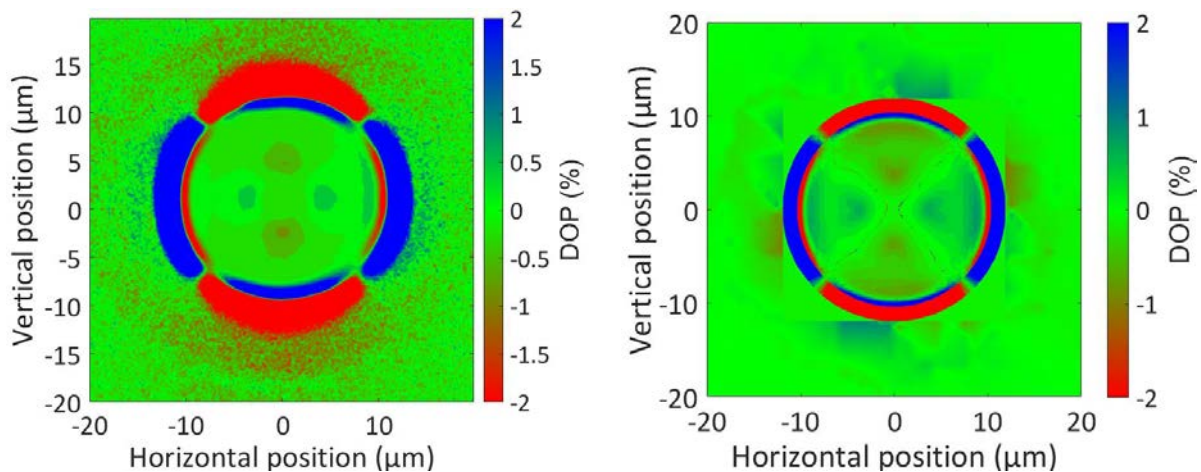


Figure V.4-5 : Cartographies du signal de DOP expérimental (gauche) et simulé (droite) pour l'étude de l'effet de l'oxydation avec ouverture en losange d'une mesa circulaire dans une structure VCSEL.

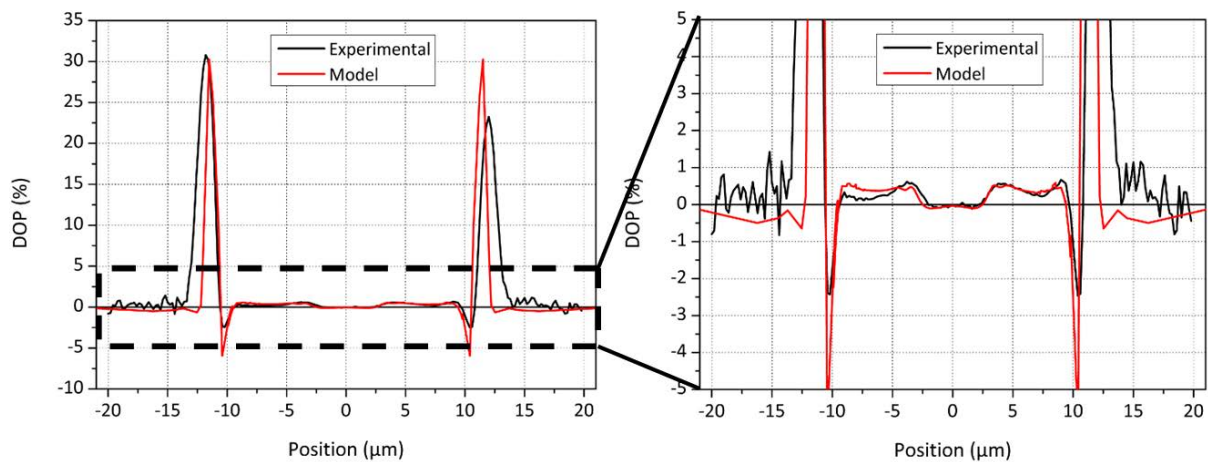


Figure V.4-6 : Profils du signal de DOP mesuré et simulé le long de l'axe horizontal pour l'étude de l'effet de l'oxydation avec une ouverture en losange d'une mesa circulaire dans une structure VCSEL.

Cette fois-ci encore, nous pouvons observer que le niveau de DOP mesuré expérimentalement au niveau des fronts d'oxydation et de la zone non oxydée est bien reproduit par la simulation.

Grâce à ce modèle, comme pour le cas de la gravure, il nous est possible d'évaluer les valeurs maximales de la déformation radiale en centre de structure et en bord de mesa (tableau V.4-2) :

Déformation $ \varepsilon_{rr} $ maximale	Après gravure		Après oxydation	
	Centre	Bord	Centre	Bord
	0,035 %	0,06 %	0,05 %	0,2 %

Tableau V.4-2 : Valeurs maximales de la déformation radiale relevées en centre et en bord de structure circulaire après simulation de la gravure et après simulation de l'oxydation.

On constate une augmentation très importante (300 % environ) de la déformation maximale relevée en bord de mesa. Ceci s'explique par l'oxydation partielle des nombreuses couches d' $Al_{0,9}Ga_{0,1}As$ au bord du miroir de Bragg P dont l'accumulation des déformations induites pour chacune d'elle se traduit par une forte augmentation de la déformation globale en bord de structure.

De plus, la déformation maximale en centre de mesa augmente également mais dans une moindre mesure (150 % environ). Cependant, même si cette augmentation de la déformation reste plus faible qu'en bord de mesa, il est nécessaire d'en tenir compte car cette région constitue la zone d'émission du VCSEL, donc le cœur du composant. Cette modélisation nous permet donc d'évaluer les valeurs de déformations et ceci s'avère très utile dans l'objectif de pouvoir les contrôler et surtout les minimiser.

Mesas rectangulaires

Pour finir, comme pour l'étude de la gravure, nous avons réalisé la même simulation pour une géométrie de mesa rectangulaire en conservant les mêmes paramètres définis précédemment. Les cartographies de DOP exprimées en pourcents obtenues expérimentalement (gauche) et par simulation (droite) pour une mesa de 30 μm de large sont présentées sur la figure V.4-7.

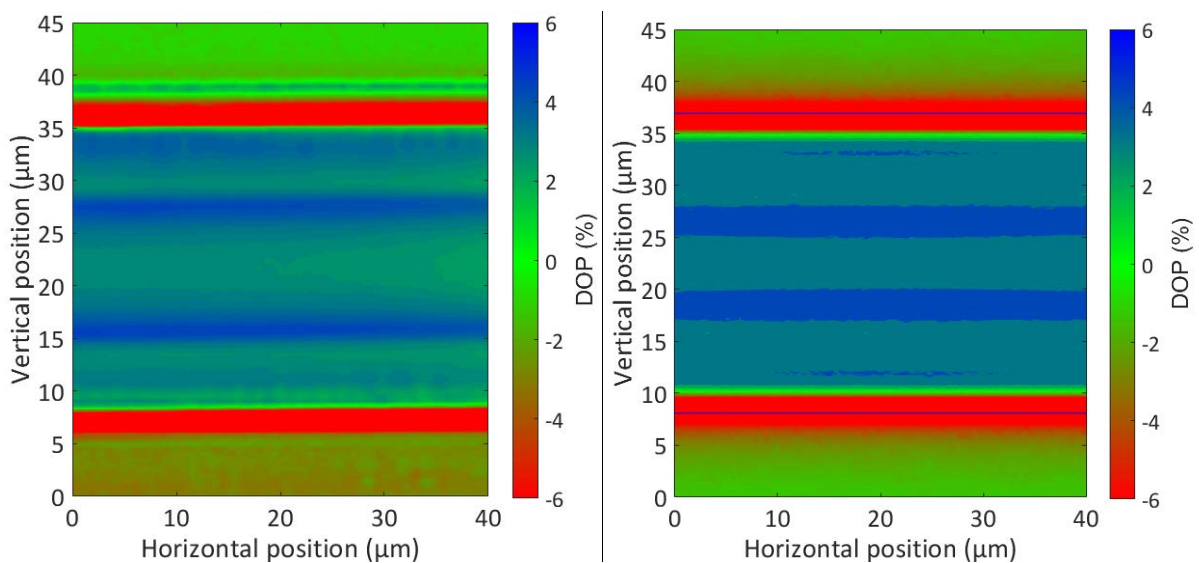


Figure V.4-7 : Cartographies du signal de DOP expérimental (gauche) et simulé (droite) pour l'étude de l'effet de l'oxydation d'une mesa rectangulaire dans une structure VCSEL

On observe une évolution comparable du niveau de DOP entre la simulation et la mesure expérimentale avec de fortes au niveau du front d'oxydation. On peut toutefois remarquer un écart sur la distance entre les deux fronts d'oxydation qui signifie que la longueur oxydée choisie pour la simulation n'est pas rigoureusement celle que l'on a réellement et observable expérimentalement. Ce paramètre reste cependant ajustable. Ceci confirme bien que la déformation au niveau du front d'oxydation est plus importante et se propage le long de la structure. Cela appuie donc les observations faites au chapitre III et conforte les hypothèses avancées pour modéliser avec peu de paramètres l'effet de l'oxydation dans une structure VCSEL.

V.5. Conclusion et perspectives

Dans ce cinquième chapitre nous avons pu simuler sous COMSOL les déformations induites par les étapes de procédé étudiées expérimentalement au chapitre III. Après avoir brièvement présenté le logiciel et les objectifs, nous avons réalisé un modèle différent pour chaque étape de procédé.

Nous avons commencé par étudier l'effet du dépôt du masque de gravure sur la structure VCSEL. La simulation couplée à une modélisation analytique effectuée en parallèle (Annexe D) nous a permis de formuler des hypothèses quant à l'origine des déformations induites par la présence du masque de gravure. Celles-ci sont en premier lieu dues à la différence de coefficient de dilatation thermique entre le GaAs et le Si_3N_4 (dépôt PECVD à 250°C). Une seconde contribution à la déformation provient, lors de la structuration du film de diélectrique sous forme de motif, de la relaxation des déformations subies par le matériau lors du dépôt. La comparaison avec les résultats expérimentaux et le bon accord obtenu nous a permis de valider et conforter ces hypothèses avancées.

Ensuite, nous avons modélisé le cas de la gravure ICP. De même que pour l'étude de l'effet du diélectrique, nous avons formulé des hypothèses au travers de la simulation et de la modélisation analytique. La structure avant gravure (miroir de Bragg P et la zone active) étant initialement déformée en compression du fait des désaccords de maille avec le substrat de GaAs, cet état de déformation est modifié après gravure. La définition d'une mesa induit une relaxation des déformations dans les couches suivant la géométrie de définition. Ces hypothèses ont pu être confirmées par la simulation numérique sous COMSOL et la modélisation analytique qui présentent un bon accord avec les mesures expérimentales notamment au sein de la mesa.

Enfin, les déformations engendrées par le procédé d'oxydation ont été modélisées en considérant la contraction volumique des couches d'oxyde formées. Le bon accord obtenu avec les mesures de DOP expérimentales nous a permis de mettre en avant l'effet de l'oxydation partielle des nombreuses couches d' $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$ présentes dans le miroir de Bragg P qui contribue fortement à la déformation globale de la structure en bord de mesa. De plus, les résultats issus de la simulation ont mis en évidence ce qui avait été observé lors des mesures expérimentales, à savoir, la présence d'une concentration importante de déformations mécaniques au niveau des fronts d'oxydation. Pour finir, nous avons pu mettre en lumière les différences sur la distribution du champ de déformations au niveau d'une ouverture non oxydée considérée comme parfaitement circulaire et au niveau d'une ouverture anisotrope sous forme de losange. Ceci souligne l'importance de tenir compte de la forme géométrique du front d'oxydation dans l'étude des contraintes mécaniques engendrées par le procédé.

Globalement, les modèles réalisés nous permettent d'avoir accès aux valeurs de déformations et contraintes en tout point de la structure étape par étape. Dans cette optique, nous avons ainsi pu relever, les valeurs de déformations maximales dans la structure avant et après l'étape d'oxydation. Ceci a permis de mettre en évidence une augmentation de ces valeurs à la fois en bord et en centre de mesa. Le couplage avec les mesures peut permettre d'évaluer l'impact de certains paramètres utilisés au cours du procédé.

A l'avenir, au vu des résultats obtenus sur des structures ayant subi des recuits post-oxydation, il serait intéressant de traiter ce cas dans les simulations en considérant l'aspect thermique. Ainsi, nous pourrions étudier l'évolution des valeurs des paramètres et leur localisation.

Références bibliographiques

- [1] S. Adachi, "GaAs, AlAs, and Al_xGa_{1-x}As: Material parameters for use in research and device applications," *Journal of Applied Physics*, vol. 58, no. 3, pp. R1–R29, Aug. 1985.
- [2] D. T. Cassidy, S. K. K. Lam, B. Lakshmi, and D. M. Bruce, "Strain mapping by measurement of the degree of polarization of photoluminescence," *Applied Optics*, vol. 43, no. 9, p. 1811, Mar. 2004.
- [3] J. Vanhellefont, S. Amelinckx, and C. Claeys, "Film-edge-induced dislocation generation in silicon substrates. I. Theoretical model," *Journal of Applied Physics*, vol. 61, no. 6, pp. 2170–2175, Mar. 1987.
- [4] F. Chouchane, G. Almuneau, N. Cherkashin, A. Arnoult, G. Lacoste, and C. Fontaine, "Local stress-induced effects on AlGaAs/AlO_x oxidation front shape," *Applied Physics Letters*, vol. 105, no. 4, p. 041909, Jul. 2014.
- [5] F. Chouchane *et al.*, "Observation of overstrain in the coalescence zone of AlAs/AlO_x oxidation fronts," *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 26, p. 261921, Jun. 2011.
- [6] F. Chouchane, "Confinement électrique et optique dans la filière GaAs : Ingénierie libre par oxydation sélective et reprise d'épitaxie," Dec. 2012.
- [7] R. R. Keller, A. Roshko, R. H. Geiss, K. A. Bertness, and T. P. Quinn, "EBSD measurement of strains in GaAs due to oxidation of buried AlGaAs layers," *Microelectronic Engineering*, vol. 75, no. 1, pp. 96–102, Jul. 2004.
- [8] F. Kießling *et al.*, "Strain field of a buried oxide aperture," *Phys. Rev. B*, vol. 91, no. 7, p. 075306, Feb. 2015.

Chapitre VI : Caractérisation électrique et optique des VCSELS

VI.1. Introduction

Ce dernier chapitre présente les premiers résultats de caractérisation électrique et optique des VCSELS. Après une brève introduction des caractéristiques des deux types de composants étudiés, nous exposons les résultats obtenus pour chacun d'eux. Des mesures statiques de puissance et tension en fonction du courant injecté à différentes températures et des mesures spectrales permettent d'évaluer le comportement électro-optique de ces composants. Des mesures de réponse en fréquence sont ensuite présentées. Pour finir, nous montrons des résultats de distribution des valeurs caractéristiques des composants à l'échelle d'une plaque dans le but d'évaluer la maîtrise et l'homogénéité du procédé de fabrication.

VI.2. Caractérisations électriques et optiques sur composants

VI.2.1. Composants étudiés

Nous avons caractérisé deux composants issus de deux types de structures épitaxiées différentes : la structure VCSEL 2 et VCSEL 4. La structure VCSEL 2 possède une épaisseur de cavité de $\frac{\lambda}{2n}$ et 20 paires de couches du miroir de Bragg P alors que la structure VCSEL 4 possède une épaisseur de cavité de $\frac{3\lambda}{2n}$ et 24 paires de couches du miroir de Bragg P (λ étant la longueur d'onde d'émission qui vaut 850 nm et n l'indice de réfraction de la cavité valant autour de 3.4). Le tableau VI.2-1 ci-dessous résume les conditions d'oxydation pour les deux composants.

Structures	Épaisseur de la cavité	Nombre de paires Bragg P	Température	Pression d'H ₂ O	Temps d'oxydation	Débit d'H ₂ O	Débit d'N ₂ H ₂	Diamètre de l'ouverture d'oxyde	Durée du recuit
VCSEL 4	$\frac{3\lambda}{2n}$	24	420°C	500 mbar	40 min	10 g/h	1 l/min	6,5 µm	Moyenne
VCSEL 2	$\frac{\lambda}{2n}$	20			45 min				

Tableau VI.2-1 : Références des structures caractérisées avec leurs conditions d'oxydation.

Ces structures ont ensuite suivi un procédé de fabrication similaire à celui partiellement décrit en Annexe B. Une partie des mesures sur composants uniques a été réalisée à 3SP Technologies via les équipements de mesures internes mais aussi à l'ISAE à Toulouse. Les cartographies sur plaques ont quant à elles été réalisées à l'entreprise VI-S localisée à Berlin. L'acquisition de ces cartographies est entièrement automatisée avec un système de reconnaissance des composants sur plaques. Le déplacement des pointes pour l'injection de courant est mécanique et les mesures spectrales se font à l'aide d'un photodétecteur couplé à un spectromètre.

VI.2.2. Résultats pour la structure VCSEL 4 (cavité en $3\lambda/2$)

La figure VI.2-1 représente mesures de puissance optique et de tension en fonction du courant injecté pour différentes températures allant de 15 à 85 °C pour la structure VCSEL 2.

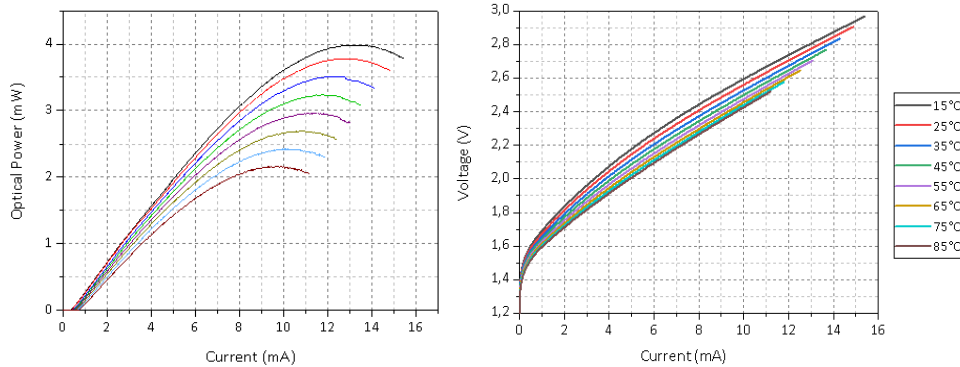


Figure VI.2-1 : Puissance optique émise en fonction du courant injecté (gauche) et caractéristiques tension-courant (droite) à différentes températures pour la structure VCSEL 4.

On observe une variation linéaire de la puissance avec le courant sur la gamme [1-6 mA] avec une pente d'environ 0,5 mW/mA. Il est possible d'extraire la valeur de la résistance série d'environ 50 Ω à 7 mA qui correspond au point de fonctionnement lorsque le VCSEL est en modulation. La puissance et la tension diminuent tous deux avec la température, avec une sensibilité moins marquée pour la tension. Le courant de seuil augmente avec la température mais reste inférieur à 1 mA. Il est possible d'estimer le rendement global « à la prise » (*wall-plug efficiency*) pour un courant de 7 mA. A 25 °C, pour cette condition de courant, on relève une tension de 2,36 V ce qui donne une puissance de 16,52 mW ($2,36 \times 7$) contre une puissance mesurée de 2,65 mW ce qui nous donne un rendement global de 16 %. Les valeurs typiques pour les VCSELS GaAs standards sont situées entre 15 et 30 % pour l'application visée¹.

Nous avons ensuite tracé sur la figure VI.2-2 l'évolution de la puissance optique et de la tension en fonction de la température pour un courant injecté de 7 mA. Une telle injection correspond à un courant largement supérieur à celui du seuil mais reste inférieure aux courants de *rollover* thermique (baisse de la puissance optique due aux effets thermiques).

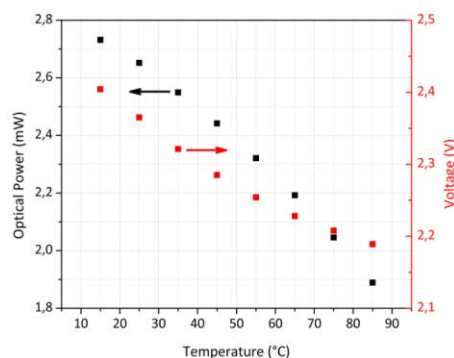


Figure VI.2-2 : Variation de la puissance optique et de la tension en fonction de la température pour un courant appliqué de 7mA pour la structure VCSEL 4.

¹ Shammi, S. Variable Laser Wall-plug Efficiency. Preprints 2018, 2018100217

On observe une baisse quasi linéaire de la puissance optique de sortie et de la tension avec la température. A température ambiante (25 °C), nous relevons une puissance de sortie de 2,65 mW et une tension de 2,36 V.

Les spectres d'émission ont ensuite été mesurés à un courant nominal de 7 mA pour trois températures différentes : 25, 45 et 85 °C. La figure VI.2-3 représente ces spectres mesurés.

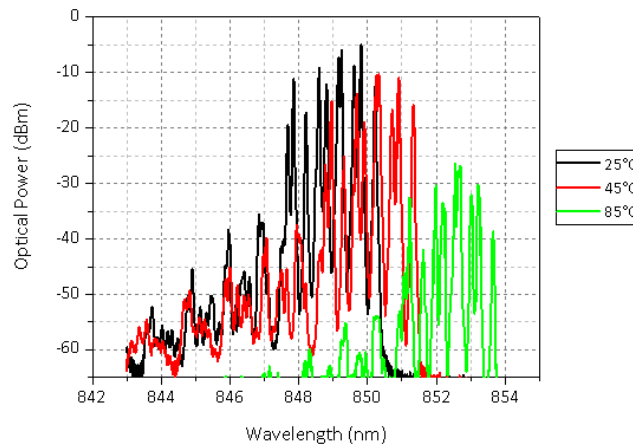


Figure VI.2-3 : Spectres optiques de sortie pour un courant nominal de 7 mA à différentes températures : 25°C, 45°C, 85°C pour la structure VCSEL 4.

On remarque plusieurs pics d'intensité pour toutes les températures étudiées. Ces multiples pics indiquent que nous avons un composant présentant une émission multimode liée aux différents modes transverses de la cavité. En effet, comme évoqué au chapitre I, l'intervalle spectral libre étant très grand dans un VCSEL, ces pics multiples spectralement rapprochés ne peuvent correspondre qu'aux modes transverses. Pour les applications *datacom* sur des très courtes distances (centaine de mètres), ceci ne pose pas de problème car dans ce cas-là, le caractère multimode transverse influe peu sur la qualité des transmissions optiques. De plus, on relève, comme attendu, un décalage du spectre vers les grandes longueurs d'onde avec la température, accompagné d'une diminution globale de la puissance. Ceci est en accord avec les mesures de puissance montrées précédemment.

Enfin nous avons mesuré, à température ambiante (25°C), la réponse relative en fréquence du composant pour différentes valeurs de courant injecté. La figure VI.2-4 représente cette réponse relative en fréquence en fonction de la fréquence de modulation pour différentes valeurs de courant d'excitation. Nous avons également représenté sur la même figure l'évolution de la fréquence de coupure à -3 dB qui nous donne la bande passante du composant en fonction du courant injecté.

On remarque une augmentation de la bande passante du composant avec le courant injecté jusqu'à 7 mA puis une baisse au-delà. Si l'on considère un courant de fonctionnement de 7 mA, nous relevons une fréquence de coupure à -3 dB de 15 GHz qui est supérieure à la valeur minimale requise qui est de 14 GHz (voir tableau chapitre I.2-1). De plus, les réponses présentent un plateau à faible fréquence de modulation sans *overshoot* apparent. L'objectif pour ces composants était de garantir une très bonne qualité de transmission sans forcément viser des performances importantes en termes de bande passante et fréquence de coupure. Dans ce cas, on peut dire que l'objectif est atteint afin d'obtenir d'un débit de transmission à 25 Gbps de bonne qualité.

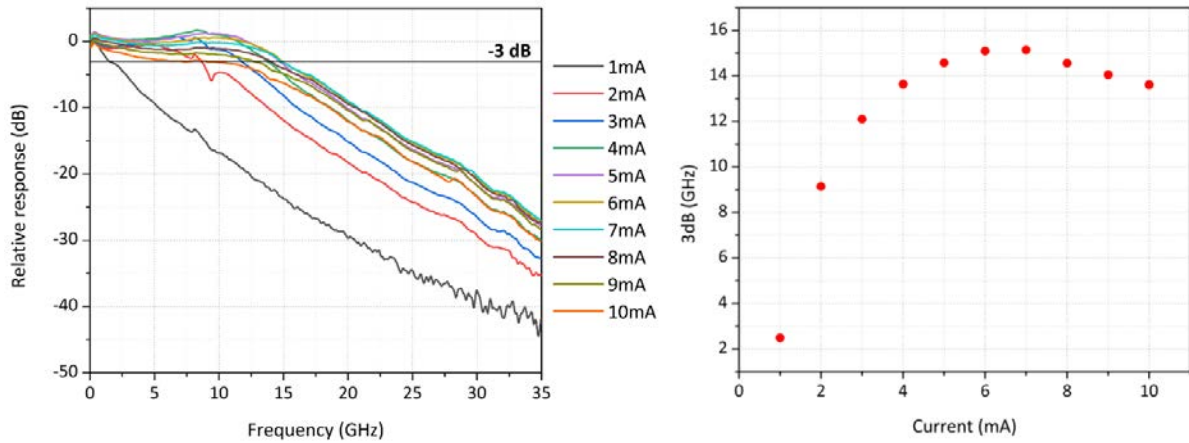


Figure VI.2-4 : Gauche : Réponse relative en fréquence à différents courants d'excitation à 25°C pour la structure VCSEL 4. Droite : Evolution de la fréquence de coupure à -3 dB associée en fonction du courant injecté.

VI.2.3. Résultats pour structure VCSEL 2 (cavité en $\lambda/2$)

Comme pour la structure VCSEL 4, nous avons effectué les mêmes mesures de puissance optique et de tension en fonction du courant pour différentes températures. La figure VI.2-5 représente les résultats obtenus pour la structure VCSEL 2.

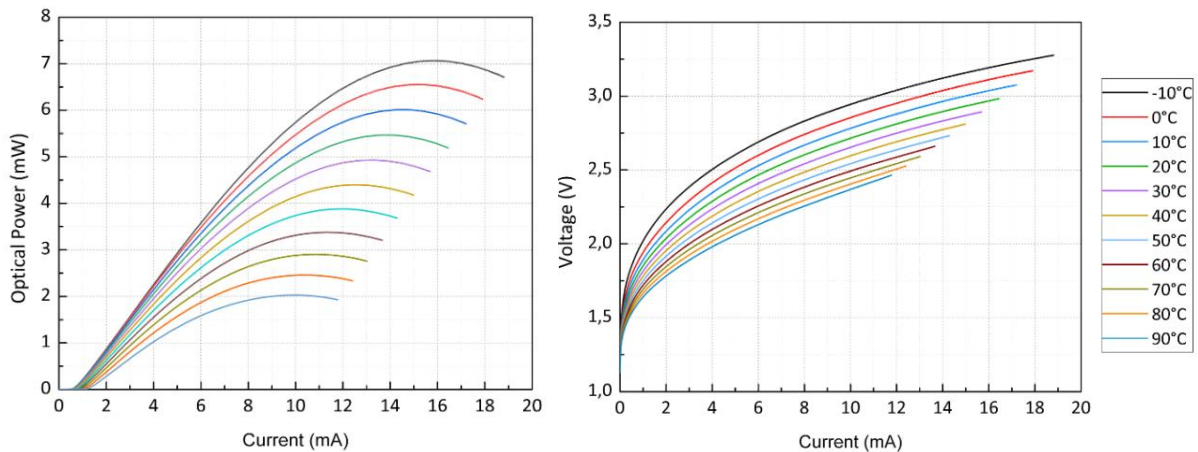


Figure VI.2-5 : Puissance optique émise en fonction du courant injecté (gauche) et caractéristiques tension-courant (droite) à différentes températures pour la structure VCSEL 2.

On observe cette fois-ci une variation linéaire de la puissance avec le courant sur la gamme [1-6 mA] plus importante avec une pente d'environ 0,7 mW/mA. Globalement le comportement en puissance est meilleur pour cette structure que pour la structure VCSEL 4 commentée précédemment. Ceci était attendu puisque pour cette cavité plus courte le nombre de paires du miroir de Bragg P est inférieur (20 contre 24 pour la structure VCSEL 4) impliquant une baisse de la réflectivité du miroir et donc une puissance de sortie plus importante. En revanche, cela se traduit par une augmentation des courants de seuil du fait des pertes mais qui restent toutefois très modérés et légèrement supérieurs au milliampère. Finalement, le rendement global de ces VCSELS est amélioré passant de 16 % à 20 % pour un courant d'injection de 7 mA. Evidemment, le comportement des tensions et des puissances optiques émises reste similaire au composant précédent. La résistance série est estimée à environ 50 Ω à 7 mA. La puissance et la tension diminuent tout deux avec la température et ceci est principalement associé à des effets thermiques.

Nous avons ensuite tracé sur la figure VI.2-6 l'évolution de la puissance optique et de la tension en fonction de la température pour un courant injecté de fonctionnement de 7 mA.

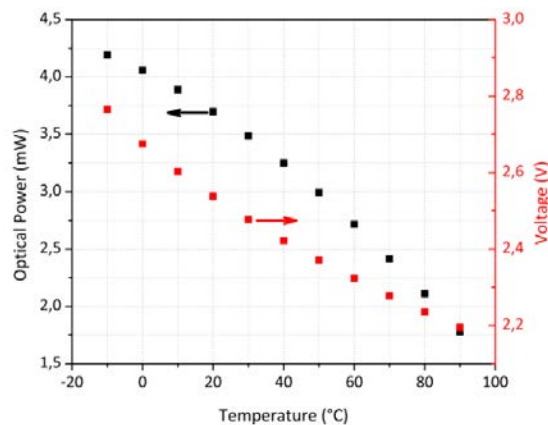


Figure VI.2-6 : Variation de la puissance optique et de la tension en fonction de la température pour un courant appliqué de 7mA pour la structure VCSEL 2.

A une température de 25°C, nous relevons une puissance de sortie de 3,6 mW (contre 2,65 mW pour la structure VCSEL 4) et une tension de 2,5 V (contre 2,36 V pour la structure VCSEL 4).

La figure VI.2-7 représente les spectres d'émission mesurés à un courant nominal de 7 mA pour trois températures différentes : 25, 45 et 85 °C.

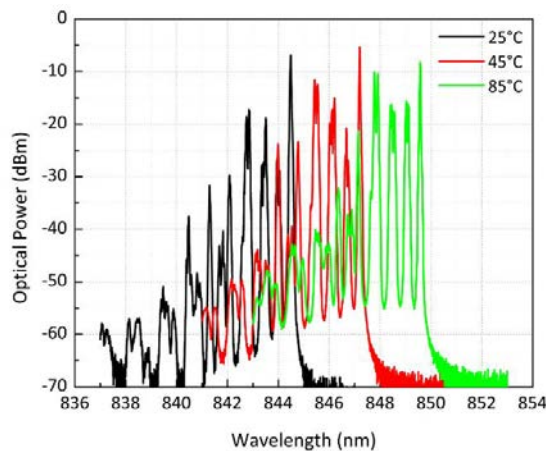


Figure VI.2-7 : Spectres optique de sortie pour un courant nominal de 7mA à différentes températures : 25°C, 45°C, 85°C pour la structure VCSEL 2.

Nous pouvons effectuer le même constat que pour la structure VCSEL 4, à savoir que l'on mesure différents modes transverses quelle que soit la température. On relève toujours un décalage vers les hautes longueurs d'onde du spectre avec la température mais cette fois-ci la baisse de puissance est beaucoup moins marquée que pour la structure VCSEL 4.

Pour finir, nous avons mesuré, à température ambiante (25°C), la réponse relative en fréquence du composant pour différentes valeurs de courant injecté. La figure VI.2-8 représente cette réponse relative en fréquence en fonction de la fréquence de modulation pour différentes valeurs de courant d'excitation. Comme précédemment, nous avons également représenté sur la même figure l'évolution de la fréquence de coupure à -3 dB qui nous donne la bande passante du composant en fonction du courant injecté.

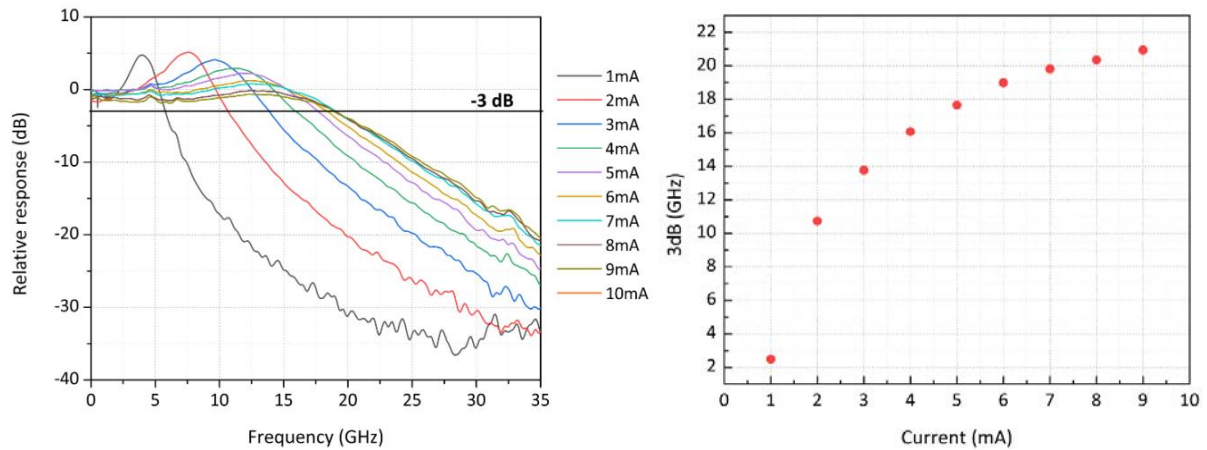


Figure VI.2-8 : Gauche : Réponse relative en fréquence à différents courants d'excitation à 25°C pour la structure VCSEL 4. Droite : Evolution de la fréquence de coupure à -3 dB associée en fonction du courant injecté

On remarque une augmentation de la bande passante du composant avec le courant injecté sans baisse à partir d'une certaine valeur de courant. Ceci nous pousse à croire qu'il est possible d'augmenter la fréquence de coupure en augmentant le courant contrairement à la structure VCSEL 4 où la baisse a été constatée à partir de 7 mA. Si l'on considère un courant de fonctionnement de 7 mA, nous relevons une fréquence de coupure à 20 GHz (contre 15 pour la structure VCSEL 4) ce qui est un bon résultat dans l'optique de viser des fréquences de modulation autour de 25 GHz, ou des débits de transmission supérieurs à 40 Gbps.

VI.3. Distribution de grandeurs caractéristiques sur plaque entière

Cette dernière partie est consacrée à l'évaluation de la distribution de grandeurs caractéristiques des composants VCSELS à l'échelle d'une plaque de diamètre 3 pouces. Nous nous sommes focalisés uniquement sur la structure VCSEL 2 car le procédé de fabrication est similaire pour les deux types de structure. Nous avons étudié, à 25 °C, les distributions des caractéristiques suivantes :

- Longueur d'onde centrale d'émission
- Largeur d'émission spectrale
- Puissance optique à 7 mA de courant nominal
- Courant de seuil

La figure VI.3-1 représente la distribution de la longueur d'onde centrale d'émission mesurée pour les composants de toute la plaque avec la fréquence associée sous forme de graphique. La mesure automatique de cette grandeur consiste à effectuer la somme des différentes contributions à partir du spectre exposé précédemment en ne tenant compte que des puissances supérieures à -20 dB de la puissance maximale mesurée (mode transverse principal). Ainsi, il est possible de déterminer la longueur d'onde centrale d'émission mais aussi la largeur spectrale.

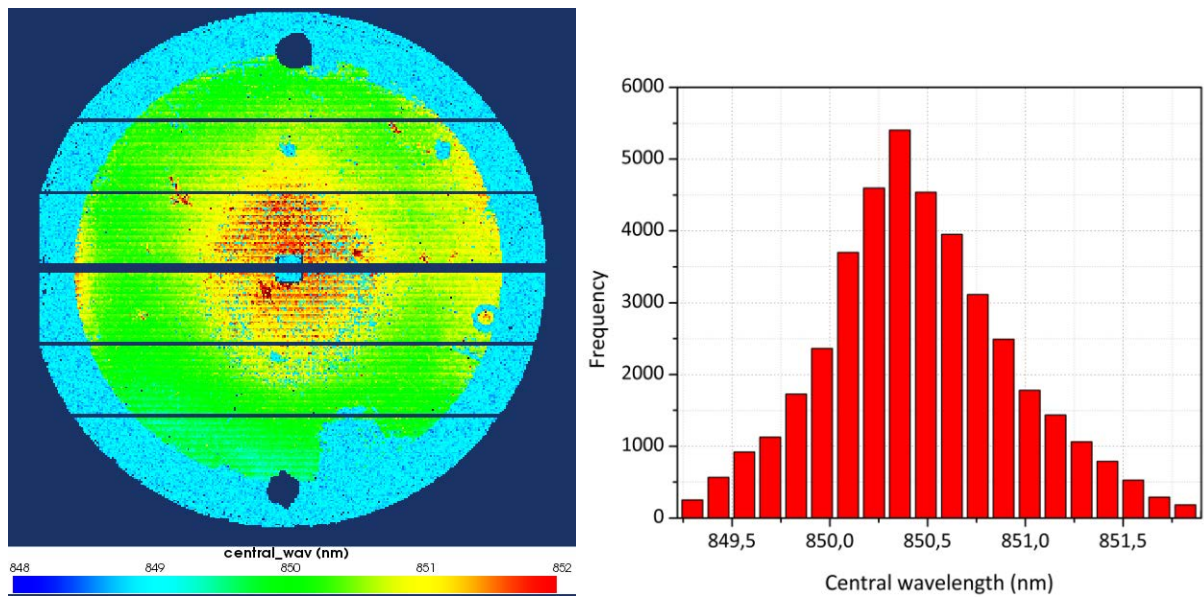


Figure VI.3-1 : Cartographie de la longueur d'onde centrale d'émission à 25 °C d'une plaque 3 pouces VCSEL 2 (gauche) avec la distribution associée sous forme d'histogramme en fréquence (droite).

On remarque une variation de la longueur d'onde d'émission entre 849,5 nm et 851,5 nm sur la plaque avec une fréquence maximum autour de 850,4 nm. Ces variations à 25 °C respectent les spécifications demandées sur le marché pour ce type de composant à savoir une émission entre 840 et 860 nm (voir tableau I.2-1 du chapitre I). Si on considère maintenant une largeur à mi-hauteur pour cette distribution de longueur d'onde, on peut dire la longueur d'onde varie de +/- 0,5 nm ce qui montre la bonne homogénéité du procédé de fabrication pour ces premières plaques. Nous pouvons même corrélérer cette mesure avec la cartographie du *dip* de la réflectivité spectrale qui avait été réalisée sur la même plaque post-épitaxie avant le début du procédé. La figure VI.3-2 présente ces deux cartographies et l'on peut clairement observer la corrélation entre position du *dip* et longueur d'onde centrale d'émission du composant.

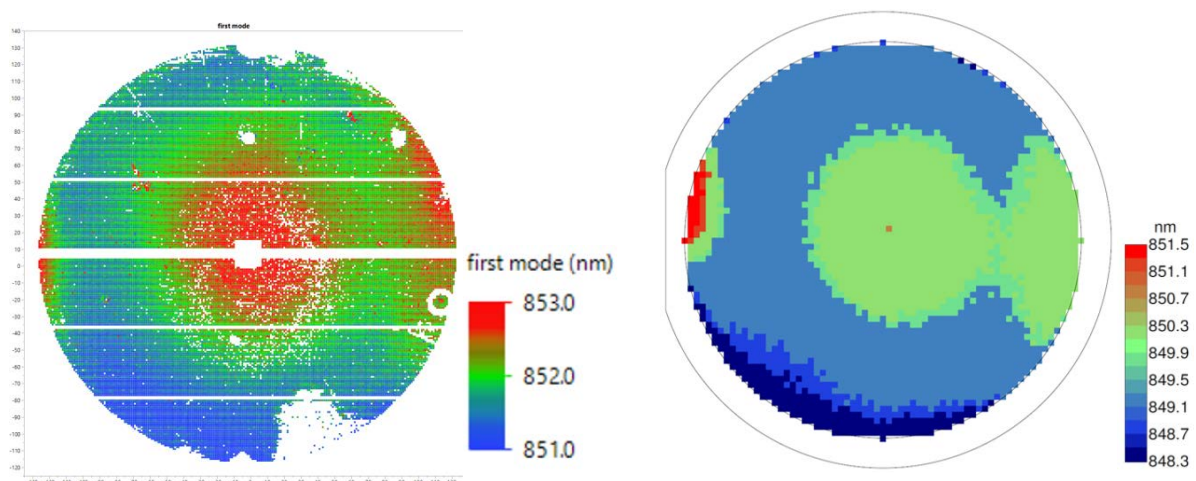


Figure VI.3-2 : Cartographies de la longueur d'onde centrale d'émission (gauche) et du *dip* de la réflectivité post-épitaxie (droite) à 25 °C d'une plaque 3 pouces VCSEL 2.

Nous avons ensuite représenté sur la figure VI.3-3 de la même manière la distribution de la largeur spectrale d'émission.

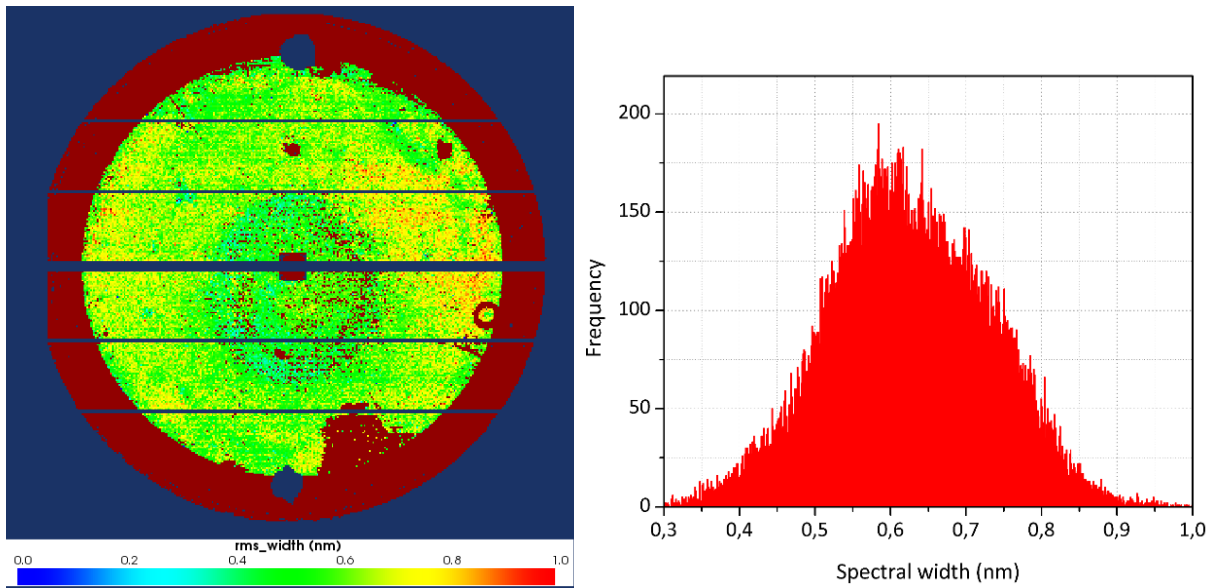


Figure VI.3-3 : Cartographie de la largeur spectrale d'émission à 25 °C d'une plaque 3 pouces VCSEL 2 (gauche) avec la distribution associée sous forme d'histogramme en fréquence (droite).

Nous pouvons relever une largeur spectrale moyenne sur la plaque d'environ 0,62 nm avec une variation de +/- 0,1 nm. Dans ce cas présent, ces valeurs à 25°C sont à la limite des spécifications qui indiquent une largeur maximale de 0,6 nm (voir tableau I.2-1 du chapitre I). Cependant, l'homogénéité du procédé de fabrication est bonne et permet de garantir une faible variation.

Nous avons ensuite représenté sur la figure VI.3-4 de la même manière la distribution de la puissance optique mesurée pour un courant nominal de 7 mA.

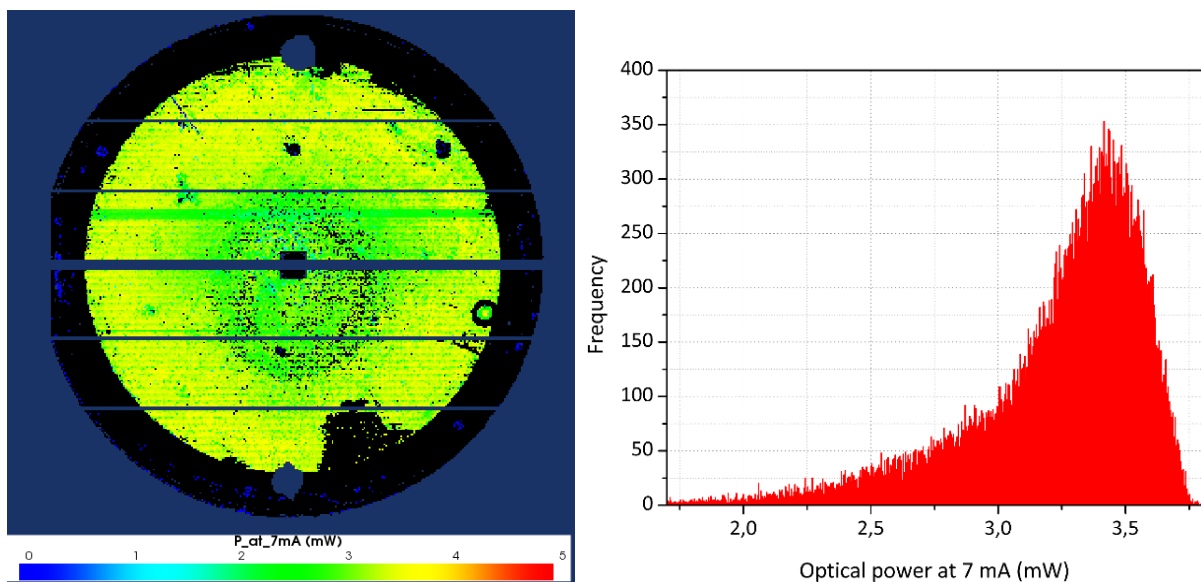


Figure VI.3-4 : Cartographie de la puissance optique à 25 °C pour un courant à 7 mA d'une plaque 3 pouces VCSEL 2 (gauche) avec la distribution associée sous forme d'histogramme en fréquence (droite).

La puissance optique de sortie moyenne mesurée est d'environ 3,4 mW avec une variation de la distribution de +/- 0,3 mW. De même que pour les caractéristiques en longueur d'onde du faisceau, la puissance de sortie à 25°C respecte les spécifications attendues indiquant une puissance

de sortie entre 2,2 et 5,5 mW (voir tableau I.2-1 du chapitre I) avec encore une fois une bonne homogénéité du procédé de fabrication au vu des faibles variations mesurées.

Pour finir, nous avons représenté sur la figure VI.3-5 de la même manière la distribution du courant de seuil.

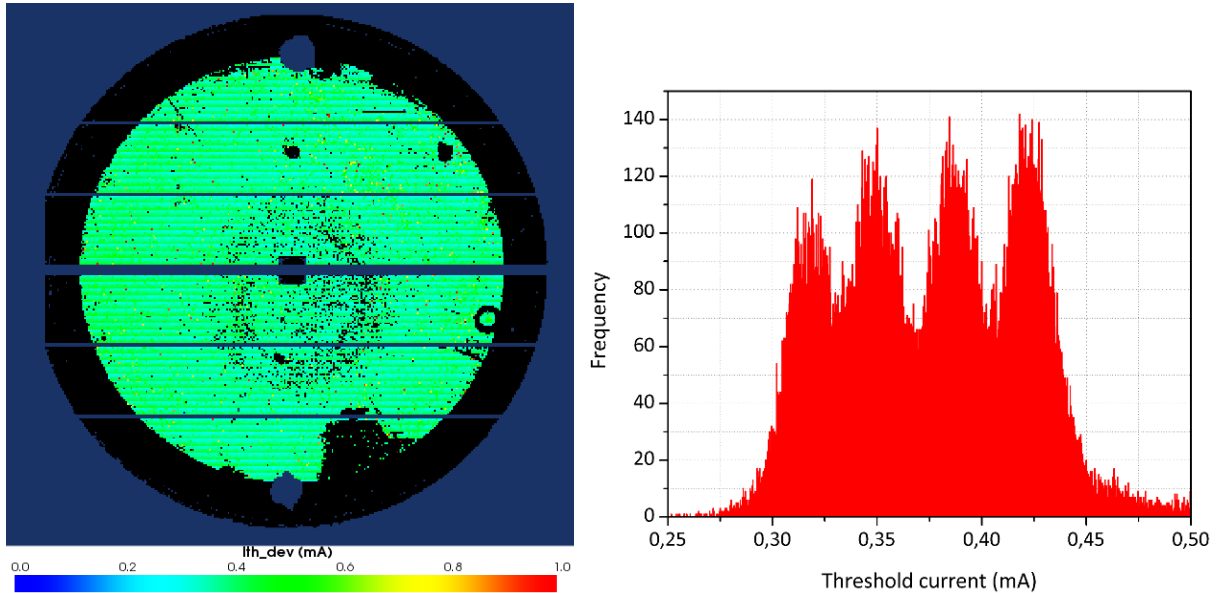


Figure VI.3-5 : Cartographie du courant de seuil à 25 °C d'une plaque 3 pouces VCSEL 2 (gauche) avec la distribution associée sous forme d'historgramme en fréquence (droite).

Nous observons quatre distributions. Celles-ci sont associées à 4 types de VCSELS différents présents sur la plaque qui diffèrent par leur diamètre d'ouverture et ceci implique un courant de seuil propre à chacun. En effet, les diamètres allant de 6 à 7,5 μm par pas de 0,5 μm , nous mesurons des courants de seuils allant de 0,31 à 0,425 mA par pas de 0,04 mA environ. Les variations pour chaque courant de seuil sont estimées à +/- 0,015 mA. Ceci montre que le procédé est bien maîtrisé.

VI.4. Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre nous avons pu présenter des premiers résultats de caractérisation électrique et optique sur des composants VCSELs.

Dans un premier temps, après avoir présenté les deux types de structures VCSELs étudiées, nous avons exposé les différentes mesures effectuées pour chacune d'elle. Des mesures statiques de puissance et tension en fonction du courant injecté à différentes températures ont permis de montrer des bons résultats avec les faibles valeurs de courant de seuil autour d'1 mA. Egalement, nous avons réalisé des mesures spectrales permettant de confirmer le caractère multimode transverse des composants. Enfin, des mesures de réponse en fréquence ont montré de bons résultats avec une bande passante relevée pour 7 mA, à 15 GHz pour la structure en $3\lambda/2$ ce qui laisse présager des débits de transmission supérieurs à 25 Gbps. La structure en $\lambda/2$ présentant des fréquences de coupure voisines de 20 GHz peut permettre des débits de transmission supérieurs ou égaux à 40 Gbps.

Pour finir, nous avons effectués des mesures à température ambiante sur toute une plaque dans le but d'évaluer la distribution de grandeurs caractéristiques des composants telles que la longueur d'onde centrale d'émission et la largeur correspondante, la puissance optique ou encore le courant de seuil. Ceci nous a permis de confirmer les bons résultats avec des valeurs qui respectent les spécifications requises pour ce type de composants avec de très faibles variations à l'échelle d'une plaque ce qui montre que le procédé de fabrication est homogène et maîtrisé bien que pouvant être optimisé en termes de rendement.

Ces résultats n'étant que préliminaires, l'étape suivante est de mener une étude de fiabilité en effectuant des mesures de vieillissement sur ces VCSELs. Ainsi, il nous sera possible d'effectuer des analyses statistiques dans le but de mettre éventuellement en corrélation les résultats de caractérisations optiques obtenus sur les matériaux avec les caractérisations électriques et optiques des composants.

Conclusion générale et perspectives

Afin de clore ce mémoire, nous présentons un bilan des travaux effectués et des résultats obtenus, pour finir avec les perspectives qu'ouvrent cette étude.

Bilan des travaux effectués et apports

Ainsi, afin de répondre à nos objectifs, nous avons tout d'abord dressé un état de l'art des VCSELS avec l'introduction des différentes briques technologiques nous permettant de se familiariser avec la structure. Nous nous sommes ensuite focalisés sur les mécanismes de l'oxydation thermique par voie humide dans les structures GaAs/Al_xGa_{1-x}As au travers des différents travaux que l'on peut trouver dans la littérature. Ce bilan a permis de poser les bases dans le but de comprendre l'origine physique des contraintes mécaniques générées dans les structures et plus particulièrement par cette étape d'oxydation.

Par la suite, l'utilisation des techniques non-destructives telles que les mesures de DOP et de micro-PL nous a permis d'obtenir une vision précise à la fois spatiale et quantitative des effets induits dans les structures VCSELS après le dépôt de diélectrique comme masque dur pour la gravure, la gravure de la mesa P et l'oxydation thermique par voie humide des couches de confinement. Nous avons pu mesurer par DOP, des valeurs de contraintes de plusieurs dizaines de MPa au sein d'une structure VCSEL qui a subi les étapes de procédés jusqu'à l'oxydation. Cependant ces valeurs mesurées restent inférieures au seuil de déformation plastique du GaAs estimé à 85 MPa. Nous avons aussi pu montrer que ces contraintes sont très importantes au niveau du front d'oxydation et que le champ de déformation émergent se propage au travers de toute la structure.

De plus, en effectuant des études comparatives, nous avons pu démontrer expérimentalement, qu'il est possible de réduire les contraintes mécaniques engendrées par le procédé d'oxydation en effectuant un recuit post-oxydation. Concrètement, l'ajout de cette étape dans le procédé d'oxydation a conduit à abaisser jusqu'à 25 % les contraintes dans une structure VCSEL.

L'utilisation de la micro-PL sur des structures de test nous a permis de quantifier de manière très sensible la contrainte à température ambiante induite par une unique couche d'oxyde située à une distance des puits quantiques contraints comparable à celle que l'on retrouve dans les structures VCSELS. Dans ces conditions nous avons été capable de mesurer une contrainte en tension des puits quantiques d'une valeur de 10 MPa. A notre connaissance, ceci n'avait pas encore été fait dans des conditions similaires. Toutefois, cette valeur reste faible comparée à la contrainte compressive intrinsèque des puits quantiques dans le plan des couches.

Egalement l'étude de la morphologie et de la composition atomique des oxydes par STEM-EELS à une échelle locale a complété l'étude menée par mesures du DOP et a permis d'affiner l'interprétation physique de l'effet d'un recuit post-oxydation. Nous concluons par le fait que dans l'optique de réduire les contraintes mécaniques au sein de la structure, la durée de ce recuit post-oxydation doit être suffisante pour permettre aux espèces volatiles non évacuées d'exodiffuser mais modérée pour éviter la cristallisation des espèces amorphes présentes aux interfaces telles que les oxydes d'arsenic mais aussi les oxydes de gallium. Le phénomène de cristallisation des espèces amorphes, peu abordé par la communauté dans le cas de l'étude des contraintes mécaniques, peut être critique car il influe sur la morphologie de l'oxyde et donc sur les contraintes mécaniques générées localement.

Pour compléter les mesures expérimentales, un travail de modélisation analytique et numérique (simulation par éléments finis) a été réalisé dans le but de simuler les déformations mécaniques induites par les étapes de procédés citées précédemment. En se basant sur les résultats expérimentaux de DOP, nous avons ainsi démontré la validité des hypothèses formulées quant à l'origine physique de la génération de ces déformations mécaniques. Lors de la gravure de la mesa P, nous observons une relaxation des contraintes déjà présentes dans la structure dont la distribution dépend de la forme du motif gravé. L'oxydation quant à elle provoque des déformations mécaniques en tension dans la structure du fait de la contraction des couches oxydées.

Pour finir, nous avons exposé les premiers résultats de caractérisations électrique et optique sur les VCSELS. A l'heure actuelle, ces résultats très préliminaires permettent de montrer que les composants réalisés entrent dans les spécifications internes et que le procédé de fabrication est globalement homogène et maîtrisé bien que perfectible en termes de rendement.

D'après nos connaissances de l'état de l'art dans le domaine de la caractérisation des contraintes mécaniques dans des structures VCSELS, nous apportons de nouveaux éléments basés sur à la fois sur l'utilisation d'une technique originale et sensible comme la mesure du DOP mais aussi sur l'analyse de la composition atomique des oxydes enterrés par STEM-EELS. À travers les mesures expérimentales de DOP, nous proposons une étude qualitative et quantitative aboutie sur l'évaluation non destructive des déformations mécaniques résiduelles liées aux étapes initiant le procédé de fabrication. La création d'un modèle numérique basé sur cette étude a permis de simuler les déformations mécaniques induites. Une fois les calculs et les modèles validés, il nous est désormais possible de prévoir les niveaux de contrainte générés dans les diodes laser à différentes étapes de procédé.

Une approche originale basée sur l'estimation de la composition atomique des oxydes par STEM-EELS s'est révélée très pertinente dans le but d'affiner la compréhension à l'échelle nanométrique des mécanismes de l'oxydation thermique par voie humide de couches enterrées GaAs/Al_xGa_{1-x}As en fonction des conditions expérimentales, et de la température en particulier.

Perspectives

Dans le contexte global du projet de développement de VCSELS à 3SP Technologies, mes travaux constituent une première étude approfondie sur la caractérisation des contraintes mécaniques induites par les premières étapes du procédé de fabrication. Aujourd'hui, à la suite de ces travaux, je suis en mesure de pouvoir proposer différentes pistes d'exploration afin d'approfondir les investigations menées dans le but de mettre en œuvre des solutions technologiques permettant de réduire les contraintes. Ces contraintes sont principalement engendrées lors du procédé d'oxydation et se situent au niveau des bords de méso gravés et du front d'oxydation des couches de confinement.

Ayant développé des capacités à gérer un projet impliquant diverses collaborations internationales, l'objectif est de poursuivre dans cette voie en continuant de solliciter des partenaires extérieurs. Dans ce cadre, l'une des premières pistes déjà amorcée concerne l'utilisation de nouvelles méthodes de caractérisation faisant appel à des techniques non destructives de mesures des déformations mécaniques telles que la cathodoluminescence à l'Université de Valladolid avec le professeur Juan Jiménez et la spectroscopie Raman à l'IPR sur les structures de test analysées en micro-PL. De plus, dans le cadre d'une collaboration qui s'est construite durant ma thèse avec

Alexandre Pofelski, doctorant à l'Université de McMaster, nous avons démarré une analyse de la distribution des contraintes par TEM (holographie ou Moiré) au sein des structures de test qui pourra confirmer certaines hypothèses émises.

Egalement, le travail de modélisation numérique sous COMSOL est à poursuivre en améliorant les modèles pour les rendre encore plus réalistes dans le but de tirer d'avantage d'information. Quelques pistes d'amélioration peuvent être la prise en compte des effets thermiques pour pouvoir simuler les effets de recuit sur les contraintes mécaniques au moment de l'étape d'oxydation ; la prise en compte des effets optiques pour modéliser l'absorption du faisceau incident et ainsi être plus rigoureux quant à la comparaison avec les résultats de DOP ; effectuer des simulations dépendantes du temps ce qui peut être pertinent pour modéliser simplement l'effet de la gravure plasma en considérant une ablation de matière continue qui introduit de la déformation mécanique par exemple.

Aussi, à la suite des mesures de DOP avec la possibilité de pouvoir comparer les déformations mécaniques induites par le procédé d'oxydation par voie humide dans les structures VCSELs en fonction de leur design mais aussi des conditions d'oxydation, nous réfléchissons à mettre en place un plan d'expérience pensé et construit sur la base de nos acquis. En effet, les comparaisons effectuées durant les travaux de thèse ayant portés sur un nombre restreint de paramètres, l'objectif est d'avoir à disposition une grande gamme de paramètres variables. Ces derniers peuvent être intrinsèques à la structure (comme la teneur en aluminium des couches à oxyder) ou bien liées aux conditions d'oxydation (température, pression, débits, recuit etc.). De nombreux leviers étant loin d'être figés dans le cadre du projet, cette étude, même si elle nécessite un travail de caractérisation important, a été jugée nécessaire car elle permettra d'avoir une réelle expertise pour donner les directions d'amélioration.

Enfin, ceci nous amène à la dernière perspective qui permettra de faire le lien entre mes travaux bien en amont du procédé de fabrication des composants et l'étude des modes de dégradation après tests de vieillissement accéléré. Connaissant maintenant la méthodologie, la technologie, et au vu des premiers résultats de caractérisation de VCSELs à haute performance électrique et optique, nous allons pouvoir lancer ces tests de vieillissement accéléré, sur un grand nombre d'échantillons, afin de corrélérer de façon statistique et quantitative, durée de vie et conditions d'oxydation. Les premiers résultats sont attendus dans le courant de l'année 2020.

Annexes

Annexes A : Descriptif des structures

VCSEL 1					
	Matériau	Répétition	x % (Al ou In)	Epaisseur	Type
Couche de contact P	GaAs			30 nm	
Miroir de Bragg P	$Al_xGa_{1-x}As$	x16	12 %	30 nm	P
	$Al_xGa_{1-x}As$		90 %	50 nm	
	$Al_xGa_{1-x}As$		12 %	40 nm	
Zone des couches de confinement	$Al_xGa_{1-x}As$		Couche graduelle	20 nm	P
	$Al_xGa_{1-x}As$		98 %	30 nm	
	$Al_xGa_{1-x}As$		80 %	20 nm	
	$Al_xGa_{1-x}As$		Couche graduelle	20 nm	
	$Al_xGa_{1-x}As$		12 %	40 nm	
	$Al_xGa_{1-x}As$		Couche graduelle	20 nm	
	$Al_xGa_{1-x}As$		98 %	30 nm	
	$Al_xGa_{1-x}As$		80 %	30 nm	
Zone active	$Al_xGa_{1-x}As$	x5	Couche graduelle	80 nm	Non Dopé
	$Al_xGa_{1-x}As$		40 %	10 nm	
	$Al_xGa_{1-x}As$		40 %	6 nm	
	$In_xGa_{1-x}As$		8 %	4 nm	
	$Al_xGa_{1-x}As$		40 %	20 nm	
	$Al_xGa_{1-x}As$		Couche graduelle	80 nm	
Miroir de Bragg N	$Al_xGa_{1-x}As$	x30	90 %	60 nm	N
	$Al_xGa_{1-x}As$		12 %	40 nm	
	$Al_xGa_{1-x}As$		90 %	50 nm	
	$Al_xGa_{1-x}As$		Couche graduelle	20 nm	
Couche de contact N	GaAs			1500 nm	

Annexe A-1 : Descriptif de la structure VCSEL 1 avec les différentes zones. Les flèches indiquent que la composition de la couche varie intentionnellement dans le sens de croissance (graduelle). Les couches en violet et vert sont les couches des miroirs de Bragg P et N respectivement, en rouge les multi puits quantiques et barrières et en gris les couches de confinement.

VCSEL 2					
	Matériau	Répétition	x % (Al ou In)	Epaisseur	Type
Couche de contact P	GaAs			30 nm	
Miroir de Bragg P	Al _x Ga _{1-x} As	x15	12 %	20 nm	
	Al _x Ga _{1-x} As		90 %	50 nm	
	Al _x Ga _{1-x} As		12 %	40 nm	
	Al _x Ga _{1-x} As		90 %	50 nm	
	Al _x Ga _{1-x} As	x5	12 %	40 nm	
	Al _x Ga _{1-x} As		93 %	30 nm	
	Al _x Ga _{1-x} As		90 %	20 nm	
Zone des couches de confinement	Al _x Ga _{1-x} As		Couche graduelle	20 nm	P
	Al _x Ga _{1-x} As		12 %	20 nm	
	Al _x Ga _{1-x} As		Couche graduelle	20 nm	
	Al _x Ga _{1-x} As		97 %	30 nm	
	Al _x Ga _{1-x} As		Couche graduelle	10 nm	
	Al _x Ga _{1-x} As		80 %	30 nm	
	Al _x Ga _{1-x} As		Couche graduelle	20 nm	
	Al _x Ga _{1-x} As		12 %	30 nm	
	Al _x Ga _{1-x} As		Couche graduelle	20 nm	
	Al _x Ga _{1-x} As		97 %	30 nm	
	Al _x Ga _{1-x} As		Couche graduelle	10 nm	
	Al _x Ga _{1-x} As		80 %	30 nm	
	Al _x Ga _{1-x} As		Couche graduelle	20 nm	
	Al _x Ga _{1-x} As		12 %	40 nm	
	Al _x Ga _{1-x} As		Couche graduelle	20 nm	
	Al _x Ga _{1-x} As		90 %	10 nm	
	Al _x Ga _{1-x} As		Couche graduelle	20 nm	
Zone active	Al _x Ga _{1-x} As	x5	40 %	10 nm	Non Dopé
	In _x Ga _{1-x} As		6 %	4 nm	
	Al _x Ga _{1-x} As		40 %	5 nm	
	Al _x Ga _{1-x} As		40 %	10 nm	
Miroir de Bragg N	Al _x Ga _{1-x} As	x36	Couche graduelle	20 nm	N
	Al _x Ga _{1-x} As		90 %	10 nm	
	Al _x Ga _{1-x} As		Couche graduelle	20 nm	
	Al _x Ga _{1-x} As		12 %	40 nm	
	Al _x Ga _{1-x} As		90 %	50 nm	
	Al _x Ga _{1-x} As		Couche graduelle	20 nm	
Couche de contact N	GaAs			1500 nm	

Annexe A-2 : Descriptif de la structure VCSEL 2 avec les différentes zones.

VCSEL 3					
	Matériau	Répétition	x % (Al ou In)	Epaisseur	Type
Couche de contact P	GaAs			30 nm	P
Miroir de Bragg P	$Al_xGa_{1-x}As$	x19	12 %	20 nm	
	$Al_xGa_{1-x}As$		90 %	50 nm	
	$Al_xGa_{1-x}As$		12 %	40 nm	
	$Al_xGa_{1-x}As$	x5	90 %	50 nm	
	$Al_xGa_{1-x}As$		12 %	40 nm	
	$Al_xGa_{1-x}As$		93 %	30 nm	
	$Al_xGa_{1-x}As$		90 %	20 nm	
Zone des couches de confinement	$Al_xGa_{1-x}As$		12 %	20 nm	
	$Al_xGa_{1-x}As$		Couche graduelle	20 nm	
	$Al_xGa_{1-x}As$		95 %	30 nm	
	$Al_xGa_{1-x}As$		90 %	50 nm	
	$Al_xGa_{1-x}As$		Couche graduelle	20 nm	
	$Al_xGa_{1-x}As$		12 %	10 nm	
	$Al_xGa_{1-x}As$		Couche graduelle	20 nm	
	$Al_xGa_{1-x}As$		95 %	30 nm	
	$Al_xGa_{1-x}As$		90 %	50 nm	
	$Al_xGa_{1-x}As$		Couche graduelle	90 nm	
Zone active	$Al_xGa_{1-x}As$	x5	40%	20 nm	
	$Al_xGa_{1-x}As$		40 %	6 nm	
	$In_xGa_{1-x}As$		6 %	4 nm	
	$Al_xGa_{1-x}As$		40 %	20 nm	
Miroir de Bragg N	$Al_xGa_{1-x}As$	x35	Couche graduelle	90 nm	N
	$Al_xGa_{1-x}As$		90 %	50 nm	
	$Al_xGa_{1-x}As$		12 %	40 nm	
	$Al_xGa_{1-x}As$		90 %	50 nm	
	$Al_xGa_{1-x}As$		Couche graduelle	20 nm	
Couche de contact N	GaAs			1500 nm	

Annexe A-3 : Descriptif de la structure VCSEL 3 avec les différentes zones.

VCSEL 4					
	Matériau	Répétition	x % (Al ou In)	Epaisseur	Type
Couche de contact P	GaAs			30 nm	P
Miroir de Bragg P	$Al_xGa_{1-x}As$	x19	12 %	20 nm	
	$Al_xGa_{1-x}As$		90 %	50 nm	
	$Al_xGa_{1-x}As$		12 %	40 nm	
	$Al_xGa_{1-x}As$		90 %	50 nm	
	$Al_xGa_{1-x}As$	x5	12 %	40 nm	
	$Al_xGa_{1-x}As$		93 %	30 nm	
	$Al_xGa_{1-x}As$		90 %	20 nm	
$Al_xGa_{1-x}As$	12 %		20 nm		
Zone des couches de confinement	$Al_xGa_{1-x}As$		Couche graduelle	20 nm	
	$Al_xGa_{1-x}As$		97 %	30 nm	
	$Al_xGa_{1-x}As$		90 %	50 nm	
	$Al_xGa_{1-x}As$		Couche graduelle	20 nm	
	$Al_xGa_{1-x}As$		12 %	10 nm	
	$Al_xGa_{1-x}As$		Couche graduelle	20 nm	
	$Al_xGa_{1-x}As$		97 %	30 nm	
	$Al_xGa_{1-x}As$		90 %	50 nm	
	$Al_xGa_{1-x}As$		Couche graduelle	90 nm	
	Zone active	$Al_xGa_{1-x}As$	x5	40 %	
$Al_xGa_{1-x}As$		40 %		6 nm	
$In_xGa_{1-x}As$		6 %		4 nm	
$Al_xGa_{1-x}As$		37 %		20 nm	
Miroir de Bragg N	$Al_xGa_{1-x}As$	x35	Couche graduelle	90 nm	N
	$Al_xGa_{1-x}As$		90 %	50 nm	
	$Al_xGa_{1-x}As$		12 %	40 nm	
	$Al_xGa_{1-x}As$		90 %	50 nm	
	$Al_xGa_{1-x}As$		Couche graduelle	20 nm	
Couche de contact N	GaAs			1500 nm	

Annexe A-3 : Descriptif de la structure VCSEL 4 avec les différentes zones.

Structure de test V0136					
	Matériau	Répétition	x % (Al ou In)	Epaisseur	Type
Cladding supérieur	GaAs			30 nm	Non Dopé
	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$		45 %	200 nm	
Zone de couche de confinement	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$		80 %	20 nm	
	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$		98 %	30 nm	
	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$		80 %	30 nm	
Spacer	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$		60 %	100 nm	
Zone active	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$		40 %	6 nm	
	$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$		10 %	3 nm	
	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$		40 %	6 nm	
	$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$		10 %	3 nm	
	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$		40 %	6 nm	
Cladding inférieur	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$		60 %	100 nm	
Substrat	GaAs				

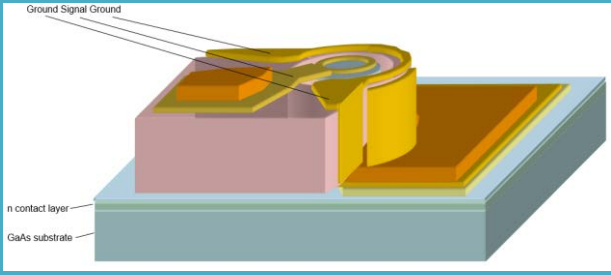
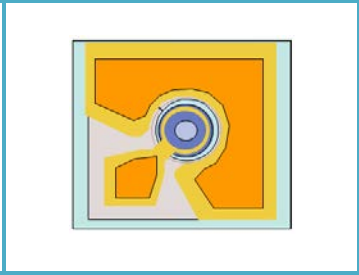
Annexe A-5 : Descriptif de la structure de test V0136 avec les différentes zones.

Structure de test V0138					
	Matériau	Répétition	x % (Al ou In)	Epaisseur	Type
Cladding supérieur	GaAs			30 nm	Non Dopé
	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$		45 %	200 nm	
Zone des couches de confinement	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$		80 %	20 nm	
	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$		98 %	30 nm	
	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$		80 %	30 nm	
Spacer	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$		60 %	50 nm	
Zone active	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$		40 %	6 nm	
	$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$		10 %	3 nm	
	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$		40 %	6 nm	
	$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$		10 %	3 nm	
	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$		40 %	6 nm	
Cladding inférieur	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$		60 %	100 nm	
Substrat	GaAs				

Annexe A-6 : Descriptif de la structure de test V0138 avec les différentes zones.

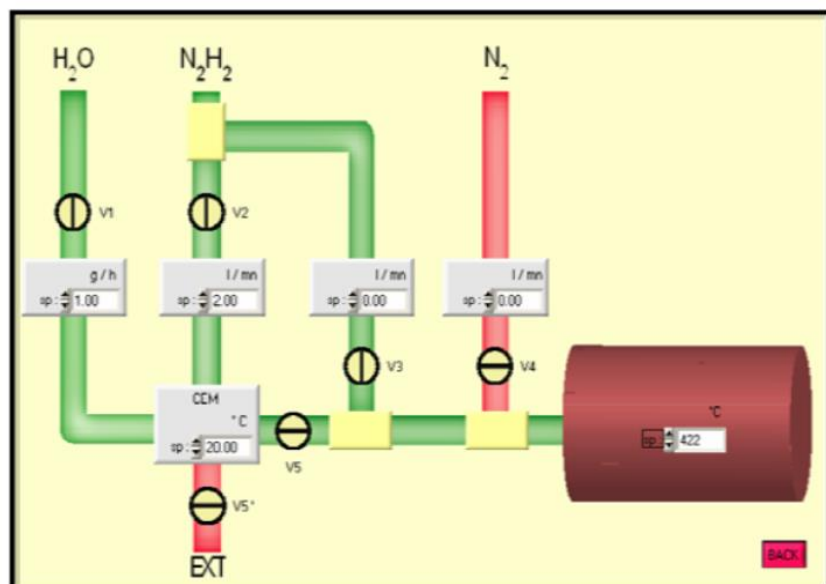
Annexe B : Synoptique du procédé de fabrication

Etape	Vue 3D schématique	Vue de dessus schématique
Epitaxie		
Dépôt PECVD SiN_x		
Photolithographie mesa 1		
Gravure SiN_x par RIE		
Gravure ICP mesa 1		
Oxydation thermique humide et gravure du SiN_x		

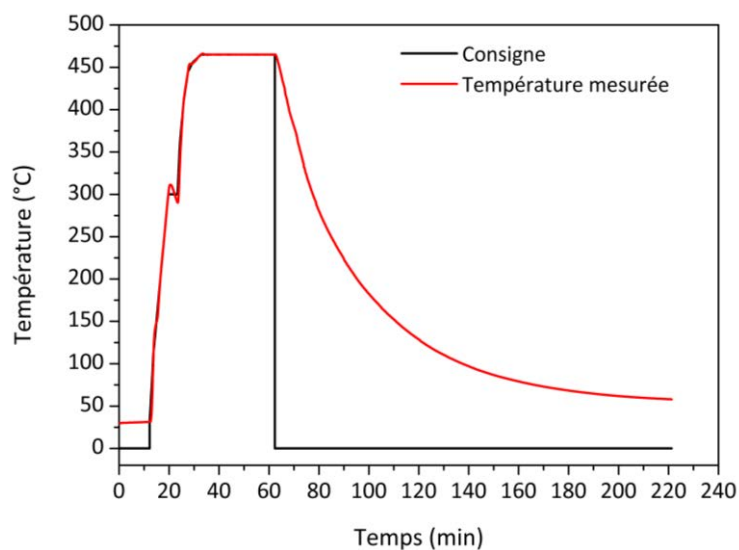
<ul style="list-style-type: none">•••	Séquence traditionnelle de photolithographie, gravure ICP, dépôt des contacts métalliques etc.	
Composant final		

Annexe B : Synoptique des étapes d'intérêt du procédé de fabrication du composant VCSEL.

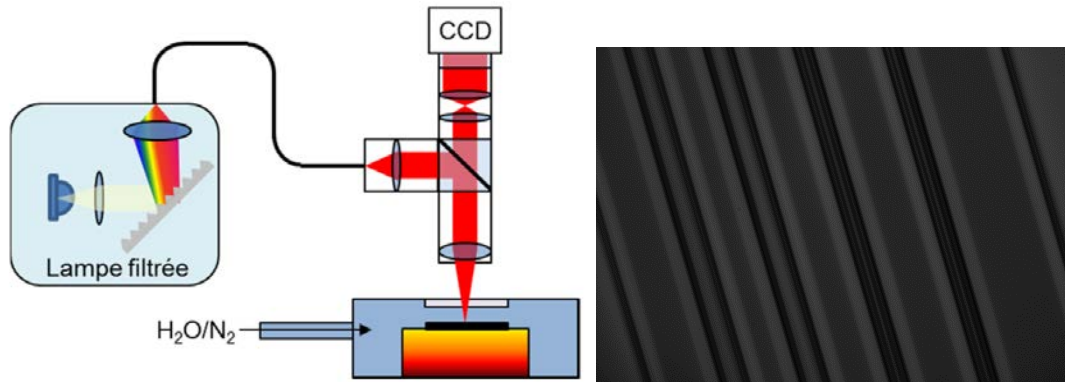
Annexe C : Données sur le procédé d'oxydation



Annexe C-1 : Schéma du circuit d'alimentation en gaz du four d'oxydation (thèse G. Lafleur).



Annexe C-2 : Profils de température typiques (ici palier de 30 min à 465 °C) pour l'oxydation des structures.



Annexe C-3 : Gauche : schéma du système in situ de suivi optique du procédé d'oxydation. Droite : image obtenue après oxydation partielle de mesas rectangulaire. (Thèse G. Lafleur)

Pour permettre un contrôle en temps réel de la progression de l'oxydation, le four d'oxydation est équipé d'un système d'imagerie basé sur les différences de réflectivité, dans la gamme du proche infrarouge, entre les zones où la couche enterrée d'AlAs a été ou pas oxydée. L'AlOx ayant un indice de réfraction beaucoup plus faible que l'AlAs (~ 3 dans les longueurs d'onde visibles contre ~ 1.6 pour l'AlOx), l'oxydation induit un changement des épaisseurs optiques des couches oxydées, qui, à leur tour, modifient le spectre de réflectivité et donc leur couleur depuis la surface de l'échantillon. Si l'on calcule les coefficients de réflectivité et de transmission de la structure suivante : GaAs substrat / AlAs 70nm / GaAs 50nm, on obtient un coefficient de réflexion de 0.35 à 670 nm. Lorsque la couche d'AlAs s'oxyde, le coefficient de réflexion de la structure passe à 0.81. Ce changement de réflectivité lors de l'oxydation explique le fait que l'on puisse observer l'oxydation in situ.

Annexes D : Modélisation analytique

Modélisation analytique de l'effet du ruban de diélectrique

Présentation du modèle et hypothèses

La création d'un modèle analytique va nous permettre de décrire quantitativement l'effet induit par les rubans de diélectrique contraints déposés sur substrats semi-conducteurs. Le modèle que l'on a utilisé possède deux composantes.

La première composante est issue du modèle dit *edge-force*. Ce modèle a été introduit dans la littérature pour évaluer modéliser la contrainte induite par des rubans de nitrure dans des substrats de silicium¹. Il décrit l'effet de la présence d'une singularité qui apparaît sur les bords du ruban de diélectrique. Cette singularité crée une force localisée qui s'applique à la surface du matériau, le long de la ligne de discontinuité géométrique, de par la présence d'une face libre dans le diélectrique. Nous considérons dans ce modèle que la force exercée par le bord du ruban sur le substrat est perpendiculaire à la surface de ce bord et le sens dépend de l'état de contrainte du diélectrique (compression ou en tension) après dépôt (figure D-1). Dans cette configuration, les composantes de la contrainte dans le matériau sur lequel est déposé le diélectrique ont été décrites de la façon suivante :

$$\sigma_{zz} = -\frac{2f}{\pi} * \frac{z^3}{(z^2+y^2)^2} \quad (D.1)$$

$$\sigma_{yy} = -\frac{2f}{\pi} * \frac{y^3}{(z^2+y^2)^2} \quad (D.2)$$

$$\tau_{yz} = -\frac{2f}{\pi} * \frac{y^2z}{(z^2+y^2)^2} \quad (D.3)$$

où $f = \sigma_f h$ est la force par unité de longueur appliquée par le bord du ruban dans le semi-conducteur, σ_f étant la contrainte dans le film diélectrique et h son épaisseur, z est la direction dans le plan, perpendiculaire à la longueur du ruban et y la profondeur (figure D-1). La composante selon x est nulle car aucune force n'est appliquée dans cette direction. On se rend compte que lorsque z et y tendent vers 0, la fonction diverge, ce qui est la conséquence directe de la présence de la singularité géométrique.

¹ J. Vanhellefont, S. Amelinckx, and C. Claeys, "Film-edge-induced dislocation generation in silicon substrates. I. Theoretical model," *Journal of Applied Physics*, vol. 61, no. 6, pp. 2170–2175, Mar. 1987.

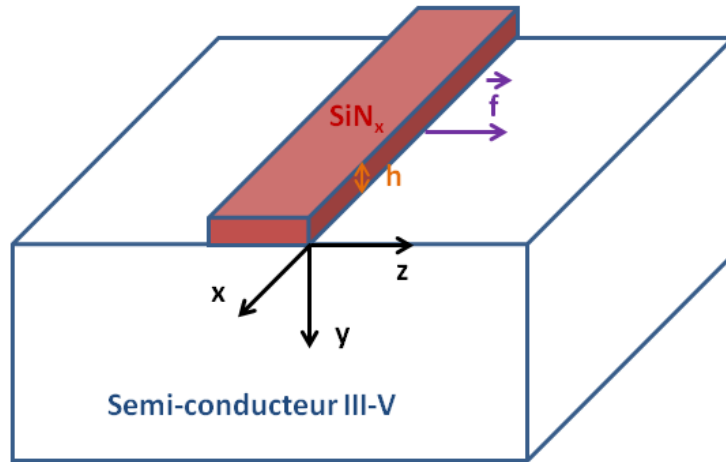


Figure D-1 : Schéma de la configuration adoptée pour l'effet d'un ruban de diélectrique.

En un point (y,z) , le tenseur des contraintes induites par la force f est donc:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{2f}{\pi} * \frac{y^3}{(z^2+y^2)^2} & -\frac{2f}{\pi} * \frac{y^2z}{(z^2+y^2)^2} \\ 0 & -\frac{2f}{\pi} * \frac{y^2z}{(z^2+y^2)^2} & -\frac{2f}{\pi} * \frac{z^3}{(z^2+y^2)^2} \end{pmatrix} \quad (D.4)$$

Nous savons que le DOP que nous mesurons est décrit par la formule introduite au chapitre III (équation III.6) :

$$DOP_y = -C_{mat} * (\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{zz})$$

Grâce à la relation reliant la déformation et la contrainte (équations III.11 et III.12), il en découle que :

$$\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{zz} = \frac{1+\nu}{E} * (\sigma_{xx} - \sigma_{zz}) \quad (D.5)$$

Or on suppose de par notre configuration que $\sigma_{xx} = 0$, soit la fonction que l'on nomme DOP_{EF} décrivant le DOP selon l'axe z transverse aux rubans :

$$DOP_{EF} = \frac{-C_{mat}(1+\nu)}{E} * (-\sigma_{zz}) = K * \left(\frac{(z-z_1)^3}{((z-z_1)^2+y^2)^2} - \frac{(z-z_2)^3}{((z-z_2)^2+y^2)^2} \right) \quad (D.6)$$

Avec $K = \frac{-C_{mat}(1+\nu)}{E} * \frac{2f}{\pi}$ et z_1 et z_2 les coordonnées de chaque bord de ruban. Ce modèle donne un signal de DOP présentant des pics étroits en bords du ruban, avec une même amplitude sous le ruban et à l'extérieur. Ces variations sont représentées sur la figure D-2 pour le cas d'un ruban de 100 μm de large. Elles peuvent être comparables à une fonction en $1/x$ quand on s'écarte du point de discontinuité. La déformation diverge au voisinage immédiat des bords de ruban, ceci traduit le phénomène de contrainte appliquée par la présence d'une singularité géométrique à la surface du substrat.

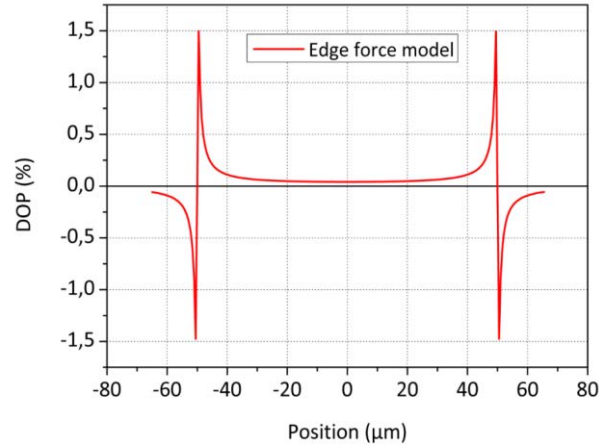


Figure D-2 : Représentation des variations du signal DOP pour le modèle *edge force*.

Si l'on compare l'allure du profil issu de ce modèle simple aux profils de DOP expérimentaux exposés au chapitre III (figures III.3-5 et III.3-7), on remarque que l'amplitude du DOP mesurée aux bords et sous le ruban n'est pas bien reproduite. En effet, on se rend compte que les profils mesurés ne présentent pas de pics positifs à l'intérieur des rubans. Ce modèle seul ne peut donc pas convenir et il est nécessaire d'ajouter une seconde composante de contrainte afin de se rapprocher au mieux des mesures de DOP expérimentales.

Nous pouvons considérer deux causes à la contrainte induite par le ruban diélectrique :

- La contrainte due à la présence de discontinuités géométriques : modèle *edge force* décrit précédemment. Cette contrainte a un effet à l'intérieur comme à l'extérieur du ruban (figure D-2).
- La contrainte due à la structuration du motif sous forme de ruban, qui décrit la géométrie anisotrope et qui est liée à la contrainte après dépôt pleine plaque. Cette contrainte n'a d'effet que sous le ruban en dehors du modèle *edge force*. Le tenseur associé à cette contrainte peut à priori être écrit sous la forme :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx}^{int} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz}^{int} \end{pmatrix} \quad (D.7)$$

Cette nouvelle composante est une fonction qui varie de façon exponentielle à l'approche des bords ce qui permet de traduire la relaxation des déformations sous le ruban à ce niveau. Cette composante que l'on nomme *DOP_anisotropic* est de la forme :

$$DOP_{anisotropic} = A \left(1 + B e^{-\frac{(z-z_1)}{D}} \right) * \left(1 + B e^{\frac{(z-z_2)}{D}} \right) \quad (D.8)$$

A étant la valeur qui traduit l'amplitude du DOP au centre, soit la valeur de la déformation anisotrope du film structuré. B correspond à l'amplitude de la relaxation pour les deux bords aux coordonnées z_1 et z_2 , et D la largeur sur laquelle cette relaxation a lieu. Cette contribution n'est ajoutée que sous le ruban et ne contribue donc pas à la valeur du DOP en dehors. Une représentation est schématisée sur la figure D-3 avec la contribution du modèle *edge force* :

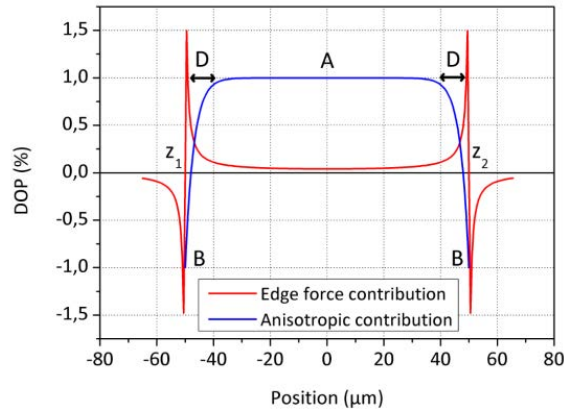


Figure D-3 : Représentation des variations du signal DOP pour le modèle *edge force* (rouge) ainsi que la contribution due à l'anisotropie (bleu) avec les paramètres caractéristiques.

Notons que ces deux effets ne sont pas indépendants car leur cause est commune, mais qu'il est nécessaire de les décrire séparément, afin d'expliquer leur rôle dans la répartition de la contrainte locale. Le modèle complet utilisé est donc composé schématiquement d'une contribution apportée par les bords du ruban et une contribution sous le ruban. Ces deux contributions sont additionnées selon le principe de superposition des contraintes. De plus, étant donné que la contrainte exprimée pour la composante *edge force* du modèle dépend de la profondeur y , nous avons pris en compte l'absorption du faisceau incident en intégrant l'intensité de la contribution en profondeur suivant la loi d'absorption de Beer-Lambert :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Pour } z_1 < z < z_2 : \text{Model_DOP} = \int_{y=0}^{\infty} \text{DOP_EF} * e^{-\alpha y} dy + \text{DOP_anisotropic} \\ \text{Pour } z < z_1 \text{ et } z > z_2 : \text{Model_DOP} = \int_{y=0}^{\infty} \text{DOP_EF} * e^{-\alpha y} dy \end{array} \right. \quad (\text{D.9})$$

avec α le coefficient d'absorption du matériau à la longueur d'onde d'excitation (635 nm).

Globalement, notre modélisation ajuste les paramètres résumés dans le tableau D-1 suivant afin de coller au mieux aux résultats expérimentaux :

Paramètres ajustables	
K	Constante du modèle <i>edge force</i> (\Leftrightarrow force localisée f)
A	Constante d'anisotropie au centre du ruban
B	Amplitude de la relaxation en bord de ruban
D	Largeur caractéristique de relaxation en bord de ruban
Paramètres fixés	
α	Coefficient d'absorption du matériau
Poids 1	Poids affecté aux points $n-1$ et $n+1$
Poids 2	Poids affecté aux points $n-2$ et $n+2$

Tableau D-1 : Tableau des paramètres ajustables et fixes du modèle analytique développé pour décrire l'effet d'un ruban de diélectrique sur un semi-conducteur III-V.

Les deux paramètres « poids » sont introduits pour rendre compte de façon simple de la résolution spatiale finie de la mesure expérimentale. En principe, il faudrait effectuer une convolution des valeurs calculées du signal DOP à chaque point de mesure par une gaussienne caractérisant la résolution, mais ceci est trop coûteux en temps de calcul pour l'ajustement. Nous avons donc choisi cette approche simplifiée : *poids 1* et *poids 2* valant respectivement 50 % et 13 % (calculés en considérant un faisceau incident gaussien) sont des poids permettant de modéliser la contribution des points de mesure voisins (pas de mesure de 0,5 μm).

Résultats et discussions

Les ajustements du modèle avec les valeurs expérimentales ont été réalisés à l'aide du solveur d'Excel, en résolution d'équation non linéaire. Nous avons tout d'abord ajusté les profils de DOP exposés au chapitre III (figure III.3-7) pour toutes les largeurs de rubans de diélectrique déposés sur la structure VCSEL 1. Rappelons que dans ce cas-là, le SiN_x déposé est contraint en compression avec une contrainte estimée de -10 MPa (mesure de courbure de plaque). La figure D-4 représente les résultats d'ajustement obtenus sur les rubans de diélectriques de 25 et 50 μm de largeur.

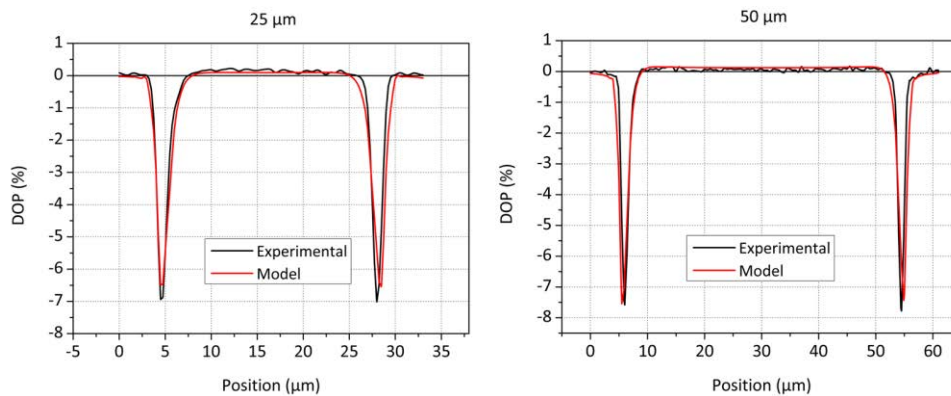


Figure D-4 : Ajustements des profils de DOP expérimentaux pour les rubans de diélectrique déposés sur la structure VCSEL 1 de largeur 25 et 50 μm .

On observe que le modèle s'accorde bien avec les mesures expérimentales et ce pour les deux largeurs. La figure D-5 représente les paramètres K et A extraits du modèle pour chaque largeur de ruban sur la structure VCSEL 1. Les valeurs absolues n'étant pas directement liée à une valeur réelle de contraintes dans ces deux cas, seules les tendances sont à considérer en première approche.

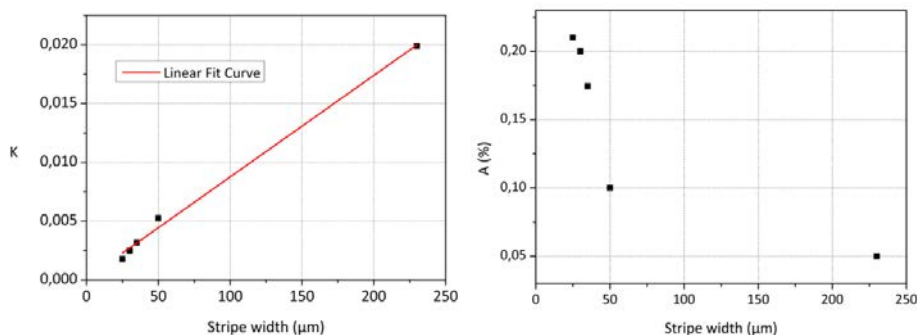


Figure D-5 : Evolution des constantes K et A en fonction de la largeur des rubans de diélectrique déposés sur la structure VCSEL 1.

On remarque qu'une tendance se dégage en fonction de la largeur des rubans pour ces deux paramètres. En effet, la constante K qui permet de quantifier la contribution *edge force* dans le modèle, et proportionnelle à la force localisée, augmente linéairement avec la largeur des rubans analysés. Cette observation est difficilement explicable car, en première approche, la force linéique ne devrait pas dépendre principalement de la largeur du motif défini après photolithographie. Pour confirmer ce point, il serait intéressant de réaliser le même ajustement pour un diélectrique déposé avec une contrainte initiale évaluée par mesure de courbure plus importante.

De même, la constante A qui permet de quantifier la contribution d'anisotropie pour le signal de DOP en centre de ruban diminue quand la largeur augmente. Ceci est cohérent car plus la largeur du ruban est importante plus le facteur d'anisotropie du motif diminue ce qui se répercute directement sur la constante ajustée.

Pour confirmer que le modèle fonctionne bien, une étude expérimentale a été menée en parallèle sur des rubans diélectriques plus ou moins contraints volontairement (en tension et compression) déposés initialement par PECVD sur substrat d'InP massif. Ainsi, il a été possible de mesurer expérimentalement des profils de DOP sur des largeurs de rubans différentes avec des contraintes mesurées par courbure de plaque variables. Les tendances des paramètres K et A extraits du modèle en fonction de l'état de contrainte initiale du SiN_x déposé sont représentés sur la figure D-6 suivante :

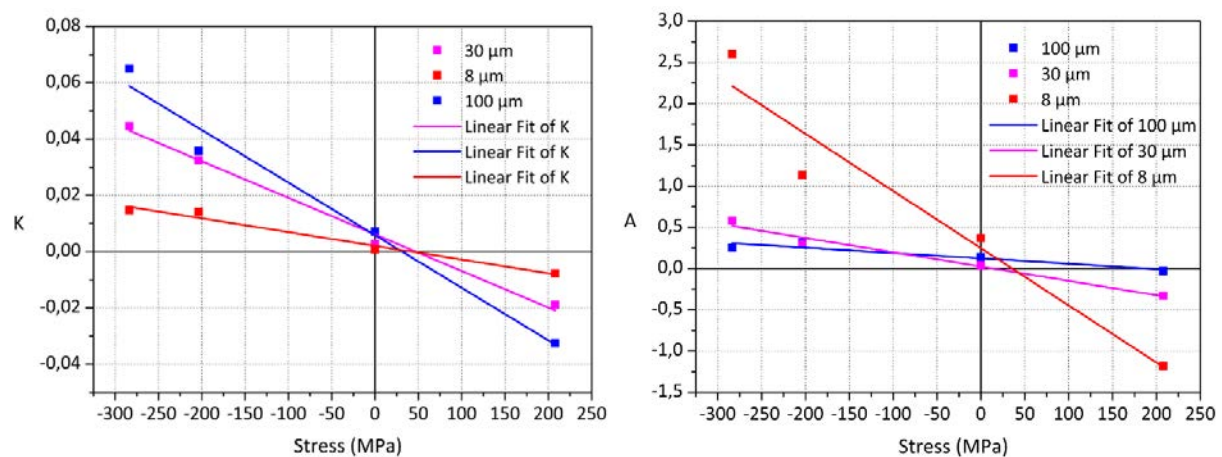


Figure D-6 : Evolution des constantes K et A en fonction de l'état de contrainte « pleine plaque » mesuré par courbure du substrat InP pour différentes largeurs de ruban de diélectrique

Pour chaque largeur de ruban, les points semblent bien alignés indiquant que la constante K varie linéairement en fonction de la contrainte biaxiale mesurée par courbure du substrat. La tendance sur les valeurs absolues et le signe de la contrainte semble cohérente avec les valeurs trouvées par mesure de courbure. La tendance sur la constante A (anisotropie de déformation dans le plan) en centre de ruban semble aussi montrer une variation linéaire en fonction de la contrainte biaxiale mesurée par courbure du substrat. En effet, plus l'échantillon est contraint plus la valeur au centre est élevée et son signe varie aussi avec le sens d'une contrainte en compression (valeurs de A positives) ou en tension (valeurs de A négatives).

Ce modèle développé permet donc de décrire analytiquement l'effet de la contrainte appliquée par un film de diélectrique dans un semi-conducteur III-V de manière générale.

Modélisation analytique de l'effet de la gravure pour motifs rectangulaires

Présentation du modèle et hypothèses

Pour simuler le cas de la gravure plasma, comme les variations sont plus fortes et surtout très localisées au niveau des bords gravés de mesas, nous avons, cette fois-ci, traduit la variation de la contrainte induite à l'approche des flancs par des fonctions exponentielles. Dans ce cas, comme évoqué au chapitre III, les couches composant le miroir de Bragg P sont légèrement contraintes dans le plan de croissance. Le fait de graver le matériau vient modifier cet état de contrainte initial. En effet, après gravure d'un motif anisotrope, ces déformations relaxent à l'approche des bords gravés de manière anisotrope. Nous avons choisi de modéliser cette relaxation par des fonctions exponentielles dans la mesa et à l'extérieur avec une composante interne au sein de la mesa qui traduit le facteur d'anisotropie du motif et donc le DOP résiduel en centre. Ce DOP résiduel en centre est la conséquence du phénomène décrit que l'on ne retrouve pas dans le cas de la gravure d'un substrat de GaAs non contraint initialement. La figure D-7 représente le schéma des fonctions adoptées (équation D.10) pour décrire les variations de contraintes et le tableau D-2 expose avec les paramètres d'ajustement associés :

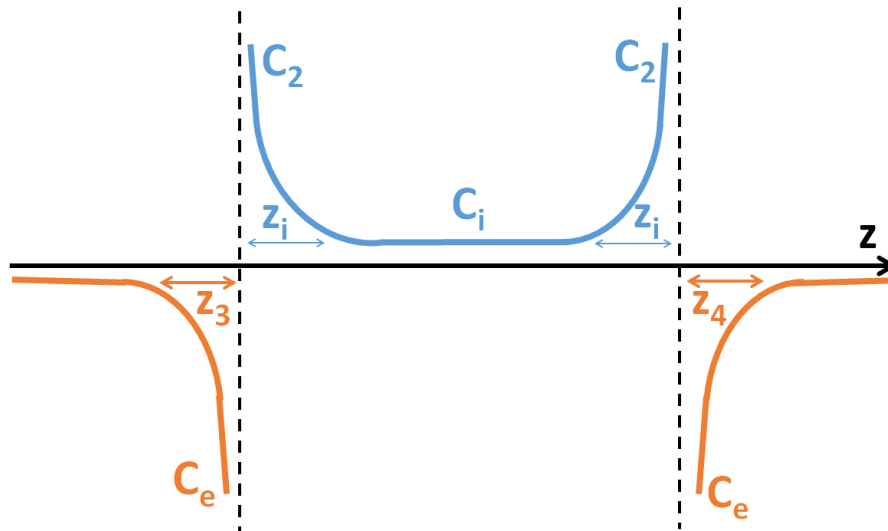


Figure D-7 : Schéma illustrant les fonctions utilisées pour décrire les variations de contraintes après gravure plasma.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Pour } z_1 < z < z_2 : Model_DOP = C_i * \left(1 + C_2 e^{\frac{-(z-z_1)}{z_i}} \right) * \left(1 + C_2 e^{\frac{(z-z_2)}{z_i}} \right) \\ \text{Pour } z < z_1 : Model_DOP = C_e * e^{\frac{(z-z_1)}{z_3}} \\ \text{Pour } z > z_2 : Model_DOP = C_e * e^{\frac{-(z-z_2)}{z_4}} \end{array} \right. \quad (D.10)$$

Paramètres ajustables	
C_1	Amplitude de la contrainte anisotrope au centre dans le miroir de Bragg P
z_1	Largeur de la relaxation aux bords internes
C_2	Amplitude de la relaxation aux bords internes
C_e	Amplitude de la relaxation aux bords externes
z_3	Distance caractéristique de la relaxation en bord externe gauche
z_4	Distance caractéristique de la relaxation en bord externe droite
Paramètres fixés	
α	Coefficient d'absorption du matériau
Poids 1	Poids affecté aux points n-1 et n+1
Poids 2	Poids affecté aux points n-2 et n+2

Tableau D-2 : Tableau des paramètres ajustables et fixés du modèle analytique développé pour décrire l'effet de la gravure ICP dans une structure VCSEL (miroir de Bragg P).

A titre d'indication, la figure D-8 représente une image SEM du bord de la méso gravée dans une structure VCSEL après oxydation. On remarque le pied issu du procédé de gravure plasma qui s'étend sur plusieurs micromètres.

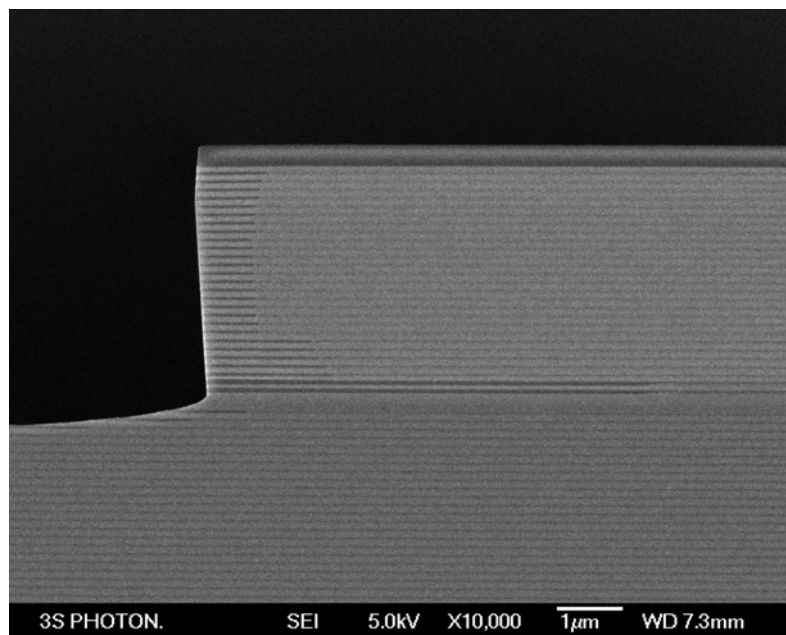


Figure D-8 : Image SEM du bord de la mesa gravée dans une structure VCSEL après oxydation.

Résultats et discussions

Nous avons ajusté les profils de DOP exposés au chapitre III (figure III.4-3) pour toutes les largeurs de mesas gravées dans la structure VCSEL 1. Rappelons que dans ce cas-là $2,8 \mu\text{m}$ ont été gravés. La figure D-9 représente les résultats d'ajustement obtenus pour les mesas rectangulaires de 25 et $50 \mu\text{m}$ de largeur.

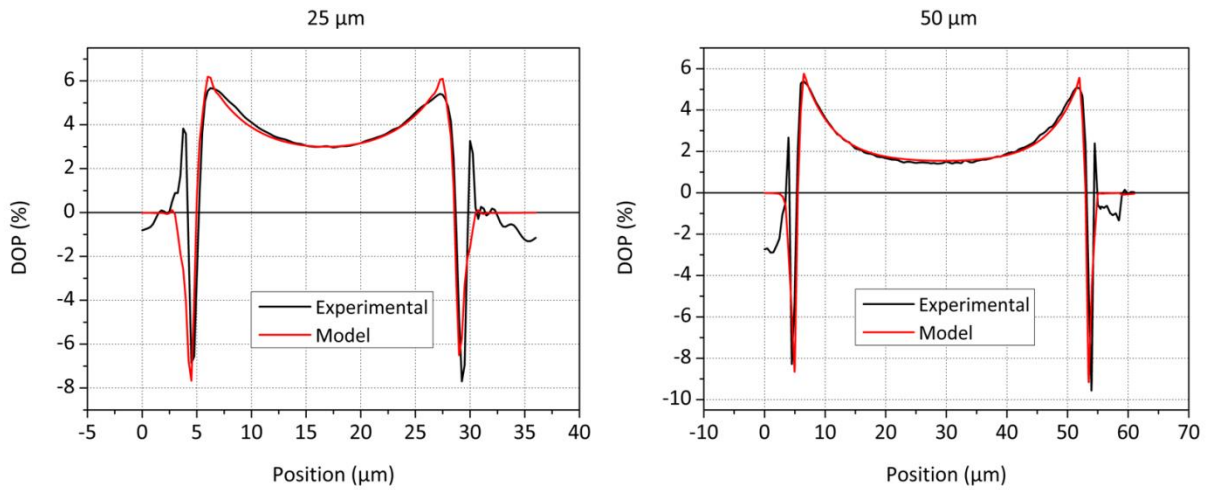


Figure D-9 : Ajustements des profils de DOP expérimentaux pour les mesas rectangulaires gravées de largeur 25 et 50 μm dans la structure VCSEL 1.

On observe que le modèle s'accorde bien avec les mesures expérimentales et ce pour les deux largeurs. Cependant, nous remarquons qu'il est difficile d'avoir un bon accord avec les mesures dans les zones gravées à l'extérieur de la mesa. En effet, comme évoqué dans le chapitre III, le signal de PL est très faible dans ces zones ce qui rend le signal de DOP mesuré dans ces régions beaucoup plus bruité et donc difficilement ajustable par le modèle. Nous avons donc porté notre attention sur les paramètres qui décrivent le comportement au sein de la mesa gravée (miroir de Bragg P). Comme pour le cas du diélectrique, nous avons tracé les tendances pour ces paramètres ajustés du modèle. La figure D-10 représente les paramètres C_1 , C_2 et z_i extraits du modèle pour chaque largeur de ruban sur la structure VCSEL 1. Les valeurs absolues n'étant pas représentatives d'une valeur réelle de contraintes dans ces deux cas, seules les tendances sont à considérer.

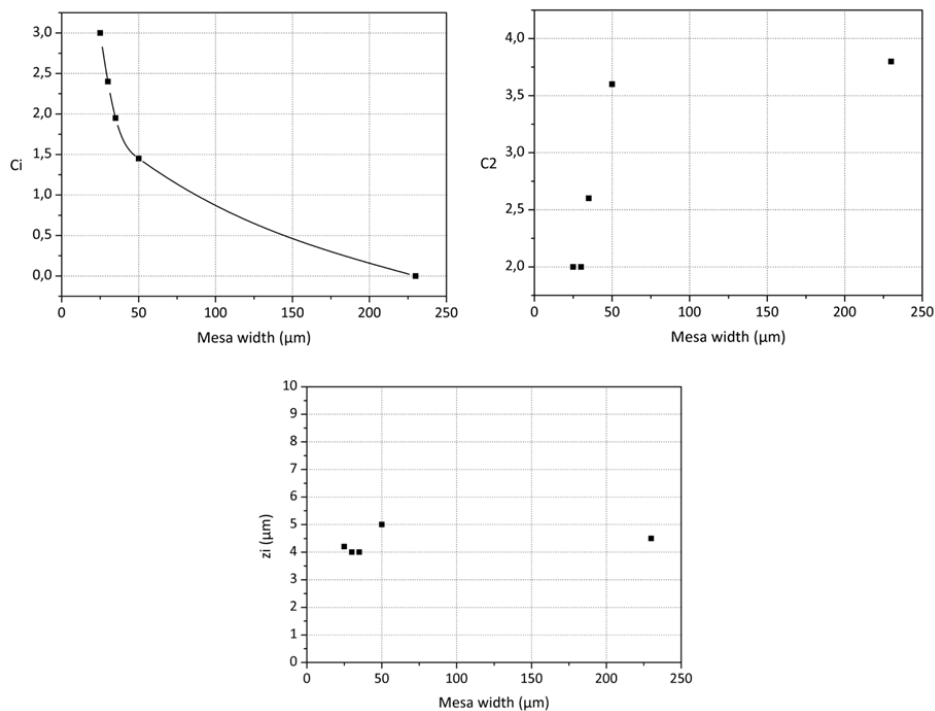


Figure D-10 : Evolution des constantes C_1 , C_2 et z_i en fonction de la largeur des mesas rectangulaires gravées pour la structure VCSEL 1.

En premier lieu, concernant la constante C_i qui décrit la contrainte anisotrope interne au centre du miroir de Bragg P, nous observons que celle-ci décroît avec la largeur de la mesa. En effet, plus la largeur de la mesa est faible plus le facteur d'anisotropie est important, ce qui se traduit par une augmentation de la constante C_i . Pour les largeurs inférieures à 50 μm , la constante augmente fortement. On pourra toutefois noter qu'il est fort probable que C_i s'annule avant que la largeur de mesa n'atteigne 230 μm . Faute de mesa de largeur intermédiaire, la mesure expérimentale n'a pas pu être faite.

La constante C_2 décrivant l'amplitude de la relaxation au niveau des bords gravés augmente avec la largeur des rubans. Enfin, concernant la distance caractéristique de la relaxation z_i au niveau des flancs de gravure, nous remarquons qu'elle ne varie pas significativement suivant la largeur de la mesa. Elle reste comprise entre 4 et 5 μm , ce qui reste réaliste et cohérent, au vu des valeurs des largeurs de mesas rectangulaires étudiées. En première approche, en combinant les deux tendances pour les paramètres C_2 et z_i , comme l'amplitude caractéristique de la relaxation augmente avec la largeur et la distance caractéristique quant à elle varie peu, cela signifie que la courbure du signal de DOP au niveau des bords internes est plus importante.

Ce modèle analytique développé nous permet d'ajuster correctement les profils de DOP mesurés après gravure de mesas rectangulaires dans une structure VCSEL. Cela nous a permis de mettre en évidence l'effet de la relaxation des déformations des couches du miroir de Bragg P au niveau des flancs pour différentes largeurs de mesas avec des tendances qui se dégagent. La contrainte anisotrope interne en centre de miroir de Bragg P diminue avec la largeur des rubans alors que l'amplitude de la relaxation au niveau des bords gravés, quant à elle, augmente sans pour autant que la largeur caractéristique correspondante varie.

Titre : Étude physique des défauts induits par les procédés de fabrication de lasers à émission par la surface (VCSEL) à confinement par diaphragme d'oxyde

Mots clés : VCSEL, Semi-conducteurs III-V, Oxydation latérale, Photoluminescence, Polarisation, Contrainte mécanique

Résumé : Les VCSELs sont aujourd'hui des composants incontournables pour les applications *datacom*. Les travaux présentés ont comme objectif principal l'étude des déformations mécaniques induites par les étapes initiant le procédé de fabrication de VCSELs GaAs à confinement par diaphragme d'oxyde émettant à 850 nm. L'utilisation de techniques non-destructives telles que la mesure du degré de polarisation de la photo-luminescence (DOP) et la micro-photoluminescence nous a permis d'obtenir une vision précise, à la fois spatiale et quantitative de ces déformations. Les effets induits dans les structures VCSELs après le dépôt de diélectrique comme couche de masquage pour la gravure, la gravure plasma de la mesa P, mais aussi l'oxydation thermique par voie humide des couches de confinement ont ainsi été caractérisés. Des valeurs de contraintes de plusieurs dizaines de MPa ont été mesurées au sein d'une structure VCSEL qui a subi les étapes de procédé jusqu'à l'oxydation.

Nous avons pu démontrer expérimentalement qu'il est possible de réduire jusqu'à 25 % les contraintes mécaniques engendrées par le procédé d'oxydation en effectuant un recuit post-oxydation. Une étude par STEM-EELS de la morphologie et de la composition atomique des oxydes à une échelle locale nous a permis d'affiner l'interprétation physique de l'effet de ce recuit. En se basant sur les résultats expérimentaux de DOP, nous avons réalisé un travail de modélisation analytique et numérique afin de prédire les déformations mécaniques induites par les étapes de procédés citées précédemment. Enfin, nous avons exposé les premiers résultats de caractérisations électriques et optiques de tels VCSELs montrant que les composants étudiés entrent dans les spécifications internes avec un procédé de fabrication globalement uniforme.

Title : Investigation of processing-induced defects in GaAs based vertical cavity surface emitting lasers (VCSEL) with aluminum-oxide confinement layers

Keywords : VCSEL, III-V semi-conductors, Lateral oxidation, Photoluminescence, Polarization, Mechanical stress

Abstract : Nowadays, VCSELs are key components for *datacom* applications. The work presented is focused on the study of the mechanical deformations induced by the steps initiating the manufacturing process of GaAs based VCSELs operating at 850 nm and including aluminum-oxide as confinement layers. The use of non-destructive techniques such as the measurement of the degree of polarization of photoluminescence (DOP) and micro-photoluminescence allowed us to obtain a precise vision both spatially and quantitatively of these mechanical deformations. The effects induced in VCSEL structures after dielectric deposition used as a hard mask for etching, plasma etching of the P-mesa and wet thermal oxidation of the confinement layers have thus been characterized. Stress values of several tens of MPa were measured in a VCSEL structure conducted through the various process steps up to oxidation.

We have experimentally demonstrated that it is possible to reduce the mechanical stress generated by the oxidation process by up to 25% by performing a post-oxidation annealing. A study by STEM-EELS of the oxide morphology and its atomic composition at a local scale has helped us to refine the physical interpretation of the effect related to this annealing. Based on the experimental DOP results, analytical and numerical modeling approaches were also carried out to predict the mechanical deformations induced by the different process steps mentioned above. Finally, we presented the first electrical and optical characterizations performed on such VCSELs showing that the studied devices are in agreement with the internal specifications and that the fabrication process can be considered as uniform.