

# ECOLE CENTRALE DE LYON

## THESE

Présentée en vue de l'obtention du grade de  
DOCTEUR DE L'ECOLE CENTRALE DE LYON

Discipline : Matériaux

Par

**Artur TURALA**

**CROISSANCE LOCALISEE DE BOITES QUANTIQUES D'INAS SUR UNE  
SURFACE NANOSTRUCTUREE D'INP(001) POUR UNE APPLICATION EN  
COMPOSANTS PHOTONIQUES.**

*Directeurs de thèse : M. Michel Gendry  
M. Pedro Rojo-Romeo*

Soutenue le 11 Octobre 2007 devant la Commission d'Examen

Jury :	<b>Mme I. SAGNES</b>	Examinatrice
	<b>Mme C. FONTAINE</b>	Rapporteur
	<b>Mme I. BERBEZIER</b>	Rapporteur
	<b>Mme. C. PRIESTER</b>	Examinatrice
	<b>M. M. GENDRY</b>	Directeur de thèse
	<b>M. P. ROJO-ROMEIO</b>	Co-Directeur de thèse



## REMERCIEMENTS

Ce travail a été mené à l'Institut de Nanotechnologies de Lyon (INL), ancien Laboratoire d'Electronique, Optoélectronique et Microsystèmes (LEOM) de l'Ecole Centrale de Lyon. J'adresse ma profonde reconnaissance à Monsieur Guy Hollinger, le directeur de l'INL, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

J'exprime tous mes remerciements à mes deux directeurs de thèse, Michel Gendry et Pedro Rojo-Romeo, pour m'avoir encadré et guidé tout au long de ces années. Je tiens à leur exprimer toute ma gratitude pour leur soutien constant, leur disponibilité sans faille, leur patience et pédagogie remarquables. Leur aide ne s'est pas limitée aux domaines professionnels, Michel et Pedro ont rendu ma vie d'étudiant étranger en France (pas facile parfois) certainement beaucoup plus simple. Plusieurs objectifs sur mon chemin ne se seraient jamais réalisés sans cette aide. Je regrette de ne pas trouver les mots convenables pour exprimer toute ma reconnaissance pour leur sympathie, leur attention et la confiance qu'ils m'ont accordée. J'espère, un jour, pouvoir leur retourner l'ascenseur.

Ce projet n'aurait pu aboutir sans la collaboration, l'aide et le soutien de plusieurs personnes auxquelles j'aimerais adresser mes remerciements : Edmond Cambрил du LPN Marcoussis (pour la lithographie électronique à haute résolution) et Edern Tranvouez du LPM INSA-Lyon (pour la nanostructuration AFM). J'exprime ma gratitude et l'expression de ma plus vive reconnaissance à Madame Catherine Priester de l'ISEN-IEMN Lille pour sa contribution exceptionnelle - les travaux théoriques grâce auxquels ce travail a pu gagner de façon substantielle en valeur scientifique. Je voudrais aussi remercier Catherine pour m'avoir fait approfondir ma connaissance du vocabulaire français en me faisant travailler dur pour décrypter ses messages électroniques contenant des mots et des expressions qui ne sont reconnus par aucun traducteur automatique.

Je remercie les membres du jury : Madame la Présidente Isabelle Sagnes et les deux rapporteurs, Madame Chantal Fontaine et Madame Isabelle Berbezier qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail de thèse et pour leurs commentaires sur le manuscrit.

J'exprime aussi tous mes remerciements à Philippe Regreny, Guillaume Saint Girons, Christian Seassal, Yves Robach et Michel Garrigues pour leur contribution très importante dans ce travail de thèse, pour m'avoir fait profiter de leurs expériences et conseils sur l'épitaxie, la lithographie électronique, la caractérisation AFM et la photoluminescence. Je remercie aussi Jean-Louis Leclercq pour m'avoir fait profiter de ses compétences en nanofabrication et en chimie ainsi que de sa connaissance des équipements de salle blanche. Je me rappellerai aussi de sa bonne humeur et son sens de l'humour irréprochable. Jean-Louis, si jamais j'ai contribué à une consommation surélevée des solvants au labo (éthanol surtout) c'était seulement pour des raisons scientifiques.

Je remercie Pierre Cremillieu, J.B. Goure, Claude Botella et Laurent Carrel pour leur soutien technique et leur sympathie exceptionnelle. Je remercie aussi Madame Geneviève Grenet pour m'avoir apporté du réconfort et supporté lors des moments difficiles. J'exprime également toute ma sympathie au personnel administratif de l'INL-site ECL, en particulier Mesdames Nicole Durand et Rozenn Schohe.

Je tiens à remercier tous mes amis thésards qui ont partagé ces années avec moi, pour tous les bons moments passés ensemble dans une ambiance sympathique et chaleureuse: Moïra, Emmanuel, Loïc, Sébastien et Remi – mes colocataires de bureau et les collègues de l'équipe « Matériaux » : Clément, Mario, Gabriel, Ludovic, Paco, Salim, Fred et mes frères d'arme

Badhise et Alfonso (IMM Madrid). Merci aussi à Radek et à mes autres amis polonais qui ont éclairé les journées (soirées principalement) de notre séjour en France, qui est devenue, finalement, notre deuxième patrie.

J'adresse tous mes remerciements à ceux que je n'ai pas mentionné mais que j'ai eu le plaisir de rencontrer et dont j'ai pu compter sur leur aide et leur soutien pendant la durée de mon aventure de thèse à l'INL.

Finalement je remercie ma famille : Beata et ma petite fille Karolina. Leur patience énorme et leur soutien constant ont été d'un grand secours surtout pendant des périodes difficiles de la rédaction.



# SOMMAIRE

<b>SOMMAIRE</b> .....	5
<b>INTRODUCTION : CONTEXTE D'ETUDES</b> .....	9
<b>CHAPITRE 1</b> .....	11
1.1. Introduction .....	13
1.2. Les boîtes quantiques en cavité pour les nanosources de photons .....	13
1.3. Les Boîtes Quantiques : nanostructures de basse dimensionnalité .....	19
1.3.1. Nanostructures de basse dimensionnalité .....	19
1.3.2. Les Boîtes Quantiques par croissance auto-organisée .....	21
1.3.2.1. Le mode de croissance Stranski-Krastanov .....	21
1.3.2.2. Boîtes quantiques réelles : en population ou à l'unité .....	22
1.3.3. Les boîtes quantiques d'InAs sur InP(001) .....	23
1.4. La localisation des boîtes quantiques SK .....	24
1.4.1. Introduction .....	24
1.4.2. Localisation sur nanotrous .....	25
1.4.2.1. Nanostructuration de surface par AFM .....	25
1.4.2.2. Nanostructuration de surface par une pointe STM .....	26
1.4.2.3. Nanostructuration de surface by faisceau d'ions (FIB) .....	27
1.4.2.4. Nanostructuration de surface par lithographie électronique (EBL) .....	28
1.4.2.4.1. Nanostructuration avec de la résine électro-sensible (ex-situ) .....	29
1.4.2.4.2. Nanostructuration par lithographie électronique (EBL) et photo- oxydation (in-situ) .....	30
1.4.2.4.3. Nanostructuration par nano-dépôt en lithographie électronique .....	31
1.4.3. Localisation sur nanomésas à modulation de contrainte .....	31
1.4.4. Lithographie par nanoimpression (NIL) .....	33
1.4.5. Autres méthodes de localisation .....	34
1.4.6. Approches étudiées à l'INL .....	35
1.5. Conclusions .....	36
<b>CHAPITRE 2</b> .....	37
2.1. Introduction .....	39
2.2. L'Épitaxie par Jets Moléculaires (EJM) .....	39
2.2.1. Principe .....	39
2.2.2. Les mécanismes élémentaires de la croissance épitaxiale de semiconducteurs III-V par EJM .....	40
2.2.3. Anisotropie de croissance des semiconducteurs III-V .....	42
2.2.4. La diffraction RHEED .....	43
2.2.4.1. Principe .....	43
2.2.4.2. Diagramme RHEED et morphologies de surface .....	44
2.2.4.3. Diagramme RHEED et reconstructions de surface .....	46
2.2.4.4. Oscillations RHEED et vitesse de croissance .....	46
2.3. La lithographie électronique .....	48
2.3.1. Le principe de fonctionnement d'un système de lithographie EBL .....	48
2.3.2. Les paramètres de la lithographie électronique .....	49
2.3.3. Écriture par un faisceau d'électrons .....	49
2.3.3.1. Résine positive (PMMA) .....	50
2.3.3.2. Résine négative – ma-N 2403 .....	50

2.3.4. Le système MEB/EBL à l'INL.....	51
2.3.5. Effets de proximité .....	51
2.4. Les techniques de gravure .....	56
2.4.1. Introduction à la gravure sèche et humide.....	56
2.4.2. Gravure sèche .....	57
2.4.2.1. Gravure ionique d'InP et d'InGaAs dans un plasma CH <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> .....	57
2.4.3. Gravure humide.....	60
2.5. Conclusions .....	61
<b>CHAPITRE 3</b> .....	<b>63</b>
3.1. Introduction .....	65
3.2. Concept et simulations .....	65
3.2.1. Concept de la localisation sur mésas contraintes .....	65
3.2.2. Simulation par des calculs d'élasticité en milieu continu .....	66
3.2.2.1. Méthodologie et rappel d'élasticité linéaire en milieu continu .....	66
3.2.2.2. Résultats .....	69
3.2.2.2.1. A la surface de la méssa nue .....	70
3.2.2.2.2. Pour une couche 2D d'InAs .....	70
3.2.2.2.3. A la surface de la méssa avec îlot d'InAs .....	72
3.2.2.2.4. Influence de la forme des mésas .....	75
3.2.2.3. Conclusions sur les résultats de simulation.....	76
3.3. Procédés technologiques pour la fabrication des mésas.....	76
3.3.1. Les préstructures .....	76
3.3.1.1. Sur la nature du stresseur .....	78
3.3.1.2. Sur le dépôt du masque dur de SiO <sub>2</sub> .....	80
3.3.2. Réalisation des motifs .....	81
3.3.2.1. Résines négatives .....	81
3.3.2.1.1. Fonctionnalisation des surfaces SiO <sub>2</sub> .....	83
3.3.2.1.2. Transfert des motifs.....	84
3.3.2.1.3. Résultats .....	84
3.3.2.2. Résines positives .....	87
3.3.2.2.1. Description des masques .....	88
3.3.2.2.2. Réalisations .....	90
3.3.3. Conclusions sur les méthodes de la fabrication des mésas .....	91
3.4. Croissance sur mésas.....	92
3.4.1. Préparation de surface pour la reprise de croissance.....	92
3.4.2. La croissance sur méssa .....	93
3.4.2.1. Traitement thermique .....	93
3.4.2.2. Croissance d'InP .....	94
3.4.2.3. Croissance d'InAs .....	94
3.4.2.3.1. Croissance sur mésas avec stresseur en tension.....	94
3.4.2.3.2. Croissance sur mésas avec stresseur en compression .....	99
3.5. Caractérisation PL par photoluminescence .....	100
3.6. Conclusions et perspectives .....	102
<b>CHAPITRE 4</b> .....	<b>105</b>
4.1. Introduction .....	107
4.2. Procédés technologiques pour la réalisation des réseaux de trous .....	107
4.2.1. Les préstructures .....	107
4.2.2. Réalisation des réseaux de trous.....	108

4.3. La croissance sur les surfaces d'InP nanostructurées.....	112
4.3.1. Préparation de la surface pour la reprise de croissance.....	113
4.3.2. Reprise de croissance sur surface d'InP après gravure de la couche sacrificielle d'InGaAs (sur surfaces non-nanostructurées) .....	114
4.3.3. Croissance d'InAs sur des surfaces nanostructurées et sans couche tampon d'InP.	120
4.3.4. Croissance d'InAs sur des surfaces nanostructurées et avec une couche tampon d'InP .....	126
4.3.4.1. Croissance d'une couche tampon d'InP .....	127
4.3.4.2. Croissance d'InAs : échantillon A3.....	131
4.4. Résultats de photoluminescence (PL) .....	133
4.5. Conclusions .....	135
 <b>CONCLUSIONS GENERALES</b> .....	 137
 <b>ANNEXE</b> .....	 141
Annexe A : Propriétés de semiconducteurs les plus communs .....	141
Annexe B : Liste des acronymes .....	143
 <b>REFERENCES</b> .....	 145



## INTRODUCTION : CONTEXTE D'ETUDES

Le XX<sup>ème</sup> siècle a été le siècle de la microélectronique. Les dernières décades ont été marquées par une évolution rapide des technologies basées sur l'utilisation des matériaux semiconducteurs. L'invention du transistor et des circuits intégrés a été à l'origine de la civilisation "électronique" qui règne de nos jours. Le développement de ces technologies a rendu possible l'avènement de la transmission et du traitement rapide des informations, et aussi du stockage des données. Pour aller encore plus loin dans ce sens, elle deviendra certainement une civilisation "photonique" et à coup sûr une civilisation "nanotechnologique". Qu'ils soient de voie descendante (top-down) comme les techniques de lithographie ou de voie montante (bottom-up) comme, par exemple, les techniques d'épitaxie par jets moléculaires qui permettent la fabrication de nouveaux matériaux et des structures de tailles nanométriques, le développement des "outils" dans le domaine des nanotechnologies rend possible la réalisation des dispositifs électroniques, optoélectroniques ou photoniques encore plus miniaturisés qui permettront de traiter la transmission et le traitement de l'information de plus en plus rapidement et efficacement.

L'industrie des dispositifs électroniques est une des plus dynamiques au monde. Elle n'est pas limitée seulement aux télécommunications et aux technologies informatiques, mais elle prend aussi une place importante dans la protection de l'environnement, l'automatique, les technologies militaires et la médecine. La demande de marché d'ordinateurs personnels ou de dispositifs de communication est une force d'entraînement pour les avancées technologiques dans ce domaine. La transmission optique, en remplacement de la transmission électronique, permet d'obtenir des vitesses de l'ordre du téra ou petabit par seconde car elle n'est plus limitée par les résistances, capacités et inductances des circuits électroniques.

Par ailleurs, durant la dernière décade, la course à la miniaturisation a suscité beaucoup d'intérêt pour des structures de basse dimensionnalité. Ces nanostructures peuvent se classer en différents types selon le degré de liberté qu'elles offrent aux porteurs de charge : les puits, les fils et notamment les boîtes quantiques. Ces dernières, du fait de leurs propriétés physiques particulières qui les apparentent à des atomes artificiels, notamment une quantification d'énergie qui conduit à des niveaux d'énergie discrets, sont très attractives pour la nouvelle génération de composants optoélectroniques et photoniques. Elles sont des candidats potentiels pour la réalisation des composants classiques, comme les microsources lasers à seuil réduit, mais aussi et peut-être surtout pour des composants plus exploratoires comme les émetteurs de photons uniques visant des applications telles que l'information quantique ou la cryptographie quantique.

L'intérêt des boîtes quantiques d'InAs/InP, qui sont étudiées dans le cadre de ce travail, est qu'elles sont capables d'émettre de la lumière à la longueur d'onde de 1,55  $\mu\text{m}$  des télécommunications optiques. Elles sont produites « naturellement » selon un mode de croissance dit « Stranski-Krastanov » qui conduit à une auto-organisation en taille qui peut être satisfaisante mais à une localisation spatiale toujours trop aléatoire. Pour les applications de type nanolasers ou sources de photons uniques qui exploiteront des boîtes quantiques uniques mises en cavité, le contrôle de la localisation spatiale est une condition nécessaire pour pouvoir coupler le plus efficacement possible le mode excitonique de ces boîtes quantiques avec le mode optique d'une microcavité.

L'objectif de ce travail est de contrôler la localisation spatiale des boîtes quantiques d'InAs/InP(001) produites selon le mode de croissance Stranski-Krastanov. Le contrôle de la localisation spatiale, qui peut aussi présenter l'avantage de pouvoir contrôler leur densité, est recherché en réalisant la croissance sur des surfaces nanostructurées qui vont privilégier leur nucléation sur des sites préférentiels.

Dans le premier chapitre, on présente quelques généralités sur les boîtes quantiques en cavité pour les nanosources de photons qui vont motiver le contrôle de leur positionnement par rapport au mode de la cavité. On décrit ensuite brièvement les structures semiconductrices de basse dimensionnalité: puits, fils et boîtes quantiques, et leurs principales propriétés physiques, en montrant leur intérêt pour des applications optoélectroniques. On présente le mode de croissance Stranski-Krastanov qui permet d'obtenir des boîtes quantiques dites « auto-organisées » avec de bonnes propriétés optiques. Les caractéristiques des îlots quantiques produits dans le système InAs/InP, en particulier ceux produits par EJM à sources solides à l'INL, sont ensuite présentées. Ensuite, on dresse un état de l'art des méthodes de contrôle de la croissance des îlots quantiques, actuellement les plus étudiées. C'est sur ces bases que nous motivons enfin les choix que nous avons faits pour la nanostructuration de surface (nanomésas et nanotrous) et pour la technique de structuration (lithographie électronique et gravure).

Dans le chapitre 2, on présente les principales techniques expérimentales exploitées dans ce travail : l'épitaxie par jets moléculaires à sources solides, la lithographie électronique et les techniques de gravure sèche et humide.

Le chapitre 3 est consacré à la première voie étudiée de la localisation sur nanomésas contraintes. Nous présentons d'abord le concept de localisation sur des mésas d'InP contraintes par une couche « stresseur » de GaInAs riche en gallium (couche contrainte en tension dans InP) et la modélisation qui en a été faite par des calculs d'élasticité en milieu continu réalisés par C. Priester (ISEN-IEMN). Nous présentons ensuite les différentes procédures technologiques qui ont été mises en œuvre (lithographie électronique, gravure, traitement chimique, etc..) pour aboutir au résultat visé. Si la localisation apparaît avoir été atteinte par cette méthode, la qualité opto-électronique des îlots localisés n'a cependant pas pu être validée.

Le chapitre 4 est consacré à la deuxième voie étudiée de la localisation sur nanotrous. On décrit d'abord les techniques expérimentales de lithographie et surtout de gravure qui permettent de réaliser des réseaux de nanotrous avec les dimensions souhaitées. On montrera ensuite qu'il est possible de localiser les îlots d'InAs/InP dans des trous dès lors que l'épaisseur d'InAs (déposé et échangé) est inférieure à l'épaisseur critique pour la transition 2D/3D du mode croissance. On présente ensuite les mécanismes de localisation de l'InAs contraint en bord de trou pour conduire à la formation d'anneaux puis de boîtes. Nous nous appuyerons sur le modèle de D. Srolovitz, qui met en jeu le potentiel chimique local d'une surface non-plane, pour interpréter ces résultats. On montre enfin que pour produire des îlots présentant des propriétés de photoluminescence, il est nécessaire de faire croître une couche tampon d'InP sur la surface nanostructurée préalablement à la croissance de l'InAs.

Nous concluons enfin en proposant quelques perspectives à ce travail.

# **CHAPITRE 1**

## **LES BOITES QUANTIQUES POUR LES NANOSOURCES DE PHOTONS**





## 1.1. Introduction

La fabrication de sources qui seraient à la fois en état solide, intégrables, efficaces, monomodes, pompées électriquement et capables de générer des états quantiques de la lumière (notamment pour des applications à la longueur d'onde des télécommunications optiques de 1.55µm) est aujourd'hui un enjeu essentiel pour la mise en oeuvre des technologies de l'information et des communications quantiques. Pour ce faire, les domaines de l'information quantique misent actuellement sur les boîtes quantiques uniques (BQUs). Le travail de cette thèse s'inscrit dans cette démarche. Il a été réalisé dans le cadre du projet d'Action Concertée Incitative (ACI) « *NanoQUB* » dont le titre était : Nanosources à boîte quantique unique en microcavité à bande interdite photonique : vers des nanosources solides innovantes à nombre contrôlé de photons. Ce projet, coordonné par I. Robert-Philip (LPN), visait deux objectifs principaux :

- les **nanosources de photons uniques** qui permettraient l'émission efficace de photons uniques à la demande
- les **nanolasers à une seule boîte quantique** qui permettraient l'émission cohérente d'un nombre contrôlé de photons

Il existe déjà des structures qui sont capables de fournir des photons uniques à partir de boîtes quantiques, comme les cavités de type « micropilier ». Toutefois, l'efficacité quantique de telles sources est limitée à 70% [1]. Il apparaît que cette limite peut être repoussée et que des valeurs supérieures à 95% sont attendues en insérant des boîtes quantiques dans des cavités de cristaux photoniques [2]. Un des verrous technologiques à cet objectif concerne l'accord spatial entre le mode excitonique de la boîte quantique et le mode optique de la microcavité. Cet accord spatial passe par un positionnement contrôlé de la boîte quantique par rapport au mode optique de la cavité. L'objectif de ce travail de thèse était de contrôler cette position en mettant en oeuvre des technologies de nanostructuration de surface.

## 1.2. Les boîtes quantiques en cavité pour les nanosources de photons

Les boîtes quantiques (BQs) sont des structures semi-conductrices entourées par un matériau de plus grande bande interdite, qui confinent le mouvement de l'exciton. Ce confinement qui est dû aux tailles nanométriques des BQs, a pour résultat de produire des niveaux d'énergie discrets et des raies d'émission très étroites en régime de faible excitation lorsqu'elles sont sondées à l'unité. Les premiers états électroniques de conduction et de valence, discrétisés par le confinement 3D, sont bien séparés en énergie. Dans ce sens, elles sont souvent dénommées « atomes artificiels ».

Un émetteur, tel qu'une BQ, placé dans une microcavité couplera sous certaines conditions l'ensemble de son émission spontanée à cet unique mode électromagnétique s'il est en résonance. Le couplage entre le mode excitonique de la BQ et le mode confiné de la microcavité mène à une augmentation importante du taux d'émission spontanée, d'un facteur appelé *facteur de Purcell*  $F_p$  :

$$F_p = \left( \frac{3}{4\pi^2} \right) \left( \frac{\lambda_{cav}}{n} \right)^3 \left( \frac{Q}{V} \right) \quad \text{Équation 1-1}$$

$F_p$  – facteur de Purcell,  $Q$  – facteur de qualité du mode particulier de cavité,  $V$ - volume modal effectif,  $\lambda_{cav}/n$  - longueur d'onde du mode résonnant de cavité dans le milieu d'indice de réfraction  $n$ .

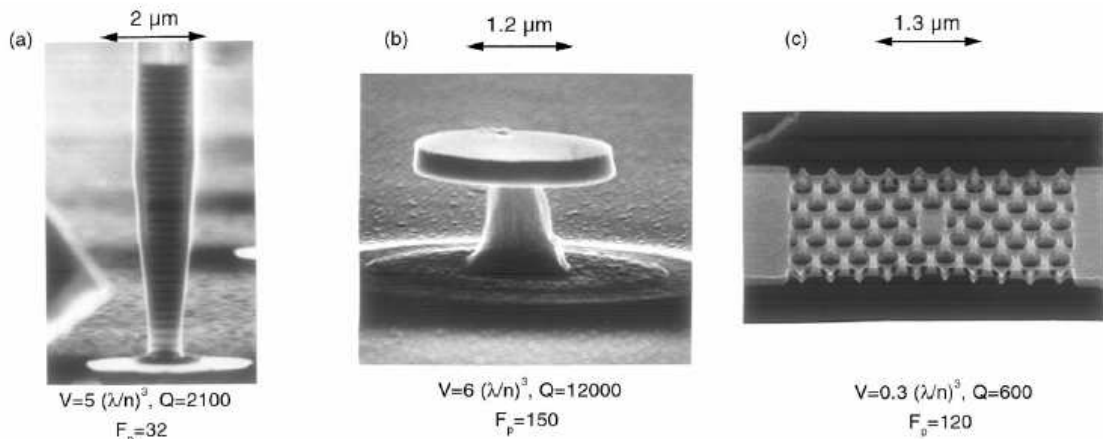
L'interaction entre une BQ et une cavité peut se faire de deux façons selon les caractéristiques respectives de l'émetteur et de la cavité. Selon le cas, on parle donc de **couplage faible** ou de **couplage fort**, ces deux régimes donnant lieu à des domaines d'application différents.

Le développement des microcavités est conduit par le désir d'obtenir la valeur la plus élevée possible de  $Q$  et le plus petit volume modal  $V$  possible, pour l'augmentation maximale de l'interaction matière-lumière. Les expériences récentes ont montré que les émetteurs à photon unique peuvent être réalisés en positionnant une boîte quantique possédant un spectre d'émission très fin, sous faible excitation dans une microcavité optique qui supporte simultanément un grand facteur de qualité  $Q$  et un petit volume  $V$  de modes électromagnétiques. Il est alors possible d'obtenir un laser en utilisant une BQU comme milieu actif. De plus, puisque la cavité n'est pas perturbée par les autres BQs, il est possible d'atteindre les valeurs de  $Q$  sensiblement plus fortes.

L'amplitude de l'effet Purcell peut être plus grande pour une BQ unique que pour un ensemble de BQs, dès lors que celle-là est raisonnablement bien placée spatialement et spectralement par rapport au mode de cavité. Le maximum du rapport des modes optimise l'interaction des excitons capturés dans la boîte quantique avec le champ électromagnétique confiné dans la cavité. Alors les propriétés d'un émetteur à deux niveaux comme une boîte dans une microcavité peuvent être modifiées drastiquement si la durée de vie du photon (déterminée par le facteur de qualité  $Q$ ) est grande et le champ électrique par photon dans une cavité, (déterminé par la racine du volume réciproque de la cavité  $V$ ) est important [3]. Des valeurs importantes de  $Q/\sqrt{V}$  sont nécessaires pour observer le couplage fort entre le mode excitonique d'une BQ et le mode optique d'une microcavité. Le choix de l'émetteur est essentiel, parce que sa largeur spectrale indique la limite pour la valeur de  $Q$  qui peut être utilisée. Les structures les plus récentes peuvent fournir le confinement 3D pour les modes optiques avec des volumes de mode approchant la limite fondamentale  $(\lambda/2n)^3$ .

L'énergie d'excitation du système BQ-cavité est échangée entre l'état de l'exciton de la BQ et l'état du photon de la cavité (menant aux oscillations de Rabi) seulement si le taux d'échange d'énergie est plus fort que le taux de dissipation d'énergie (processus de décohérence). Le couplage fort exciton-photon mène à la formation de deux états propres qui peuvent s'appeler les états d'exciton-polariton de microcavité. La séparation d'énergie entre les deux états de polariton augmente lorsque la force de couplage d'exciton-photon augmente. Dans le régime de couplage fort (où le dédoublement de Rabi excède la somme des LMHs) les largeurs des deux modes deviennent identiques à la résonance, cependant la réalisation et l'observation du couplage fort dépendent de facteurs comme la taille de la BQ (la force d'oscillateur) et la position de la boîte dans la microcavité (couplage spatial). Si les conditions pour le couplage fort ne sont pas remplies (où le dédoublement de Rabi peut ne pas être observable), le système exciton-photon peut entrer dans le régime de couplage faible qui se manifeste par l'effet Purcell, c'est-à-dire une amplification du taux de recombinaison d'exciton à la résonance avec le mode de cavité. La transition entre les deux régimes est continue.

Il existe trois principaux types de structures qui permettent un couplage effectif du mode optique d'une cavité et du mode excitonique d'une BQ [4] (Figure 1-1) :



**Figure 1-1.** Exemples de microcavités 3D réalisées au LETI/CEA : (a) micropilier GaAs/AlAs, (b) microdisque GaAs, (c) 2D microcavité à cristaux photoniques. [4]

**Les micropiliers** (Figure 1-1a) qui sont obtenus par la gravure verticale de microcylindres dans des cavités Fabry-Perot formées par deux réflecteurs de Bragg distribués (DBR) réalisés par des empilements de couches semiconductrices [5]. Les cavités de type « micropilier » semblent avoir des valeurs de  $Q$  qui sont limitées à 3000 pour de petits volumes modaux  $V_c \sim 100 (\lambda/2n)^3$ . Ces faibles valeurs empêchent l'utilisation de ces structures pour l'électrodynamique quantique en cavité (CQED). Les meilleures estimations montrent que l'efficacité quantique de ces sources est limitée à 70%. Cependant, elles conduisent à un bon rendement directionnel et à un couplage facile à une fibre optique. Elles sont bien adaptées à des applications de sources de photons uniques.

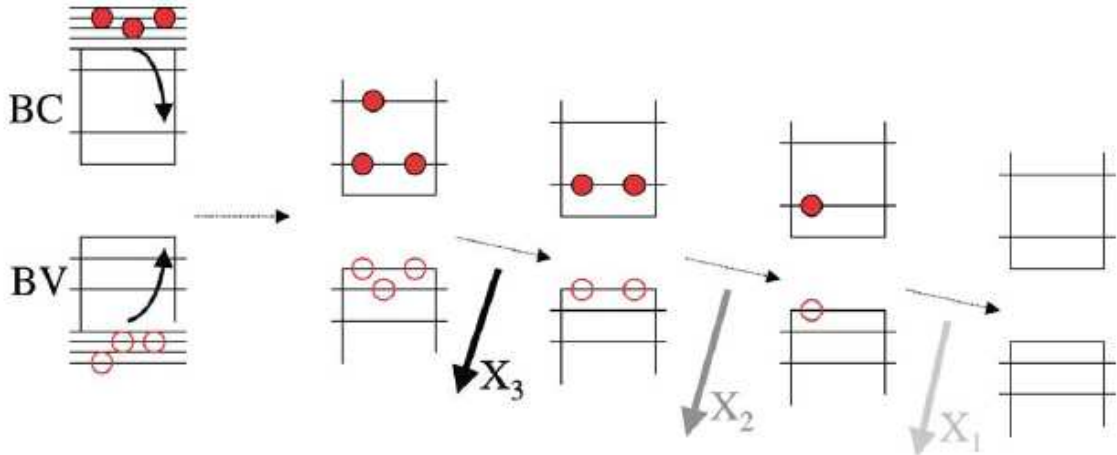
Les cavités de type « **microdisque** » (Figure 1-1b) qui peuvent avoir des valeurs de  $Q > 10\,000$  ainsi qu'un petit volume modal  $V_c \sim 50 (\lambda/2n)^3$ . Elles ne conduisent cependant pas à de bons rendements directionnels [6].

Les cavités de « **cristaux photoniques** » (Figure 1-1c) [7] [8]. Dans le domaine de l'optique, un cristal photonique (CP) est une structure diélectrique avec des variations périodiques de l'indice de réfraction à l'échelle de la longueur d'onde de la lumière (quelques centaines de nanomètres). Cette variation peut être obtenue, par exemple, par la présence de trous arrangés périodiquement dans un matériau. La diffraction de la lumière dans cet arrangement a pour résultat de générer une interférence qui se manifeste sous la forme de bandes d'énergie photoniques permises et interdites (dites bandes interdites photoniques), où la propagation de certaines fréquences de la radiation électromagnétique est interdite. L'introduction de défauts dans ces réseaux périodiques constitue une microcavité dans laquelle les modes sont situés dans la bande interdite et qui permet de confiner le flux de photons. Un cristal photonique bidimensionnel assure ainsi un confinement latéral des photons.

Adopter une géométrie à cristal photonique doit permettre de repousser la limite atteinte avec les micropiliers. Les cavités des cristaux photoniques peuvent avoir des valeurs de  $Q$  très élevées et de très faibles volumes modaux  $V_c$  de l'ordre de  $4 (\lambda/2n)^3$ . Elles permettent également de bons rendements directionnels. Les cristaux photoniques offrent donc de nouvelles perspectives pour l'électrodynamique quantique en cavité avec des boîtes quantiques.

Certaines applications comme la cryptographie quantique ou l'informatique quantique ont besoin *des sources de photons uniques* qui ne nécessitent qu'un **couplage faible**. Une source de photons uniques est un composant capable d'émettre de façon déterministe des impulsions lumineuses contenant un seul photon. Une solution au problème de l'émission de photons uniques a été proposée en 1998 par J. M. Gérard. Une BQ possède plusieurs états confinés d'électrons et de trous. Si nous excitons une BQ avec une impulsion de laser, nous créons

plusieurs paires électron-trou dans une BQ, susceptibles de se recombiner en émettant en séquence plusieurs photons (Figure 1-2). Il est possible d'isoler spectralement le photon unique émis par la recombinaison de la dernière paire électron-trou en utilisant le filtrage qui tire profit de la forte interaction coulombienne entre les électrons et les trous piégés dans une BQ [6].



**Figure 1-2** Illustration schématique d'une « cascade radiative » dans une BQ et du protocole employé pour générer un photon unique. [6]

Les facteurs Q mesurés pour certaines cavités de CP 2D démontrent que ces structures sont déjà bien appropriées aux applications dans le régime de couplage faible.

Le taux d'émission spontanée est attribué à l'interaction du dipôle de l'émetteur (l'atome, la molécule ou dans notre cas la BQ) avec les fluctuations de champ électromagnétique d'environnement qui peuvent être modifiées de manière contrôlée en introduisant une microcavité optique qui soutient une résonance simple. Les BQs fournissent le confinement pour des électrons qui conduit aux niveaux d'énergie discrets, tandis que la microcavité du CP 2D fournit le confinement des photons à l'échelle submicronique dans chacune des trois dimensions de l'espace. La cavité peut être ajustée dans le régime optique par des paramètres de conception<sup>1</sup> qui conduisent à des résonateurs capables de modifier les propriétés d'émission spontanée en augmentant le facteur de Purcell. Il consiste en une exaltation sélective de l'émission spontanée d'un émetteur dans un mode confiné de la microcavité avec lequel il est en résonance. Dans le cas des BQs d'InAs, l'effet Purcell est si marqué que le taux d'émission spontanée d'une BQ couplée au mode peut être jusqu'à 20 fois plus grand que pour une BQ qui n'est couplée qu'aux seuls modes non-résonnants [9].

Dans ce cas, les BQs d'InAs placées dans une microcavité sont dans un régime de couplage faible où l'émission spontanée (ES) reste un phénomène irréversible. Cependant il est également possible, dans ce régime, de modifier et de contrôler dans une très large mesure les propriétés d'un émetteur, comme une modification du diagramme de rayonnement, en changeant la densité de modes optiques auxquels il est couplé, par l'exaltation et l'inhibition du taux d'ES dans ce régime. On considère le dipôle localisé (longueur d'onde  $\lambda_{em}$ , largeur à mi-hauteur LMH  $\Delta\lambda_{em}$ ) qui est placé en résonance avec le mode de cavité unique (longueur d'onde  $\lambda_{cav}$ , LMH  $\Delta\lambda_{cav}$ , facteur de qualité  $Q = \lambda_{cav}/\Delta\lambda_{cav}$ ). Si  $\Delta\lambda_{em} \ll \Delta\lambda_{cav}$  le temps d'échappement de photons par émission spontanée hors de la cavité SE est beaucoup plus court que la durée de vie radiative, et la réabsorption est négligeable. En régime de couplage

<sup>1</sup> Dans le cas d'une cavité de cristal photonique 2D, les paramètres critiques qui peuvent être modifiés pour ajuster les énergies des modes de cavité sont : le rayon des trous, le paramètre de maille et l'épaisseur de la membrane.

faible, l'excitation atomique est perdue de façon irréversible dans le champ, le taux d'ES est donné par la Règle d'Or de Fermi. [5]

$$\frac{1}{\tau} = \frac{4\pi}{\hbar} \rho_{cav}(\omega) \left\langle \left| \vec{d} \cdot \vec{\mathcal{E}}(\vec{r}_e) \right|^2 \right\rangle \quad \text{Équation 1-2}$$

$\vec{r}_e$  - position de l'émetteur

$\vec{d}$  - moment dipolaire électrique de l'émetteur

$\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}_e)$  - amplitude de champ électrique à la position de l'émetteur  $\vec{r}$ ,

$\rho_{cav}(\omega)$  - densité d'états photoniques accessibles,  $\rho(\omega)$ , à la fréquence de transition  $\omega$ .

Ainsi, en modifiant  $\rho(\omega_e)$ , l'émission spontanée peut être renforcée ou au contraire inhibée. Un moyen de faire varier  $\rho(\omega_e)$  consiste à utiliser une cavité optique qui réduit le nombre de modes permis, mais augmente la densité d'états locale dans les modes résonnants. L'émission spontanée peut être amplifiée à la résonance de la cavité, ou inhibée en dehors de la résonance.

Le **couplage fort** est réalisé lorsqu'un émetteur, initialement dans un état excité, est couplé de façon résonnante et exclusive avec un mode d'une cavité électromagnétique sans pertes. L'émission spontanée devient un phénomène réversible, parce qu'un photon émis est réabsorbé avant qu'il ait pu quitter la cavité. Un critère simple pour l'apparition du régime de couplage fort en présence de décohérence est la condition suivante :

$$2\hbar\Omega > \Delta\lambda_{em} + \Delta\lambda_{cav} \quad \text{Équation 1-3}$$

où  $\Delta\lambda_{em}$  et  $\Delta\lambda_{cav}$  sont les largeurs spectrales de l'émetteur et du mode de cavité respectivement avant couplage, et l'oscillation de Rabi à la pulsation  $\Omega$  est donnée par l'expression suivante :

$$\hbar\Omega = \left| \vec{d} \cdot \vec{\mathcal{E}}(\vec{r}_e) \right| \quad \text{Équation 1-4}$$

$\vec{r}_e$  - position de l'émetteur

$\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}_e)$  - amplitude de champ pour un photon dans le mode de cavité

$\vec{d}$  - moment dipolaire électrique de l'émetteur.

En pratique, le régime de couplage fort peut être observé à la condition que *tous* les mécanismes de décohérence soient plus faibles que l'oscillation de Rabi. Les mécanismes de décohérence possibles incluent par exemple la fuite des photons hors de la cavité, ainsi que l'émission spontanée dans d'autres modes hors résonance, s'ils existent. Dans les systèmes à l'état solide, d'autres phénomènes peuvent jouer un rôle majeur pour l'émetteur, tels que l'élargissement homogène dû aux interactions électron-électron ou électron-phonon [9]. Les états propres du système couplé sont des modes mixtes exciton-photon, dont les énergies sont séparées par  $2\hbar\Omega$  (dédoublément de Rabi).

L'oscillation laser dans un tel système est obtenue lorsque la durée de vie des dipôles émetteurs est plus courte que la durée de vie des photons dans la cavité. Un tel régime peut être atteint en réduisant la durée de vie des dipôles émetteurs par l'effet Purcell et en accroissant le facteur de qualité Q de la cavité.

La voie actuelle pour réaliser des sources exploitant ces concepts consiste à mettre en oeuvre un émetteur unique qui requiert l'utilisation des boîtes quantiques uniques. Une méthode



étudiée pour fabriquer les BQU pour les nanosources est d'utiliser des BQ auto-organisées en très faible densité lorsque le système exploré le permet. Il est maintenant bien démontré que les boîtes quantiques SK obtenues par croissance auto-organisée possèdent des propriétés intrinsèques de confinement électronique capables de conduire à des avancées majeures dans le développement de composants optoélectroniques ultimes. Prises individuellement, elles possèdent naturellement, de par leur méthode de fabrication épitaxiale, des propriétés structurales d'interface similaires à celles des puits quantiques épitaxiés. Pour ce qui est de l'utilisation de boîtes quantiques à l'unité, nous sommes actuellement confrontés aux limitations intrinsèques liées à l'utilisation des boîtes quantiques diluées (obtenues en faible densité par croissance auto-organisée). Dans le cas des BQs d'InAs/GaAs, on peut aboutir à des densités de quelques  $10^8$  à  $10^9$  par  $\text{cm}^{-2}$  et donc pouvoir positionner quelques BQs dans une cavité photonique (typiquement de l'ordre du micron<sup>2</sup>) par la méthode probabiliste. Ce n'est pas le cas des BQs d'InAs/InP, avec une densité typique de l'ordre  $10^{10}$ - $10^{11}$   $\text{cm}^{-2}$  pour lesquelles il est très difficile d'atteindre ces faibles densités. Une autre limitation de l'utilisation de BQs diluées est une réussite aléatoire du couplage des modes excitonique et photonique, dû au positionnement lui même aléatoire des BQs par rapport au mode de la microcavité. Le principal verrou technologique au développement de ces composants est donc de savoir positionner une ou plusieurs BQs à l'endroit où le couplage avec le mode de la microcavité sera optimum. Contrôle de densité et localisation spatiale seront donc deux étapes inévitables pour l'exploitation des boîtes quantiques uniques. Il devient donc nécessaire d'éliminer cette limitation, en termes de localisation spatiale aléatoire, en tirant profit des outils de nanolithographie disponibles aujourd'hui. Le contrôle de la nucléation de ces boîtes quantiques porte non seulement sur leur localisation spatiale mais aussi sur leur densité. Ces deux objectifs semblent incontournables pour une fabrication et une exploitation de boîtes quantiques uniques visant les futurs composants optoélectroniques ultimes tels que les nanolasers ou les sources à un photon.

Les cristaux photoniques offrent donc des possibilités très variées dans le choix des paramètres qui permettent d'obtenir des valeurs élevées du facteur de Purcell. On peut ainsi tirer le meilleur profit d'un facteur de qualité élevé associé à un faible volume modal, pour réaliser un couplage fort en utilisant un nombre réduit de BQs dans la cavité. L'isolation d'une boîte quantique dans une microcavité pour obtenir un couplage optique efficace constitue un défi technologique important. En effet, si l'émetteur n'est pas situé au maximum du champ électromagnétique de la cavité, le taux d'émission spontané ES ne sera pas maximum. La qualité des couplages spectral et spatial de la résonance de la BQ avec le mode de cavité est le facteur principal qui limite la possibilité d'obtenir une source efficace. Concernant le couplage spectral, une des solutions à ce problème est celle de l'accord thermique, avec lequel on ajuste la longueur d'onde d'émission des BQs en changeant la température de l'échantillon. Elle est cependant loin d'être optimale, car l'augmentation de la température de l'échantillon augmente le déphasage du dipôle [10] et interdit ainsi potentiellement l'observation du régime de couplage fort [7]. Une autre solution est d'ajuster la taille des BQs par le biais des conditions de croissance. Cet ajustement peut se révéler assez délicat dans le cas de BQs en faible densité. Pour ce qui est du couplage spatial, une solution est de repérer les boîtes par microscopie (structure à empilement de 2 plans dont le deuxième est non encapsulé en surface) et de réaliser la technologie du cristal photonique à posteriori. Une autre solution est de contrôler la position de la boîte quantique en utilisant des techniques de nanostructuration de surface qui contrôlent leur nucléation et d'aligner la technologie du cristal photonique à celle de la nanostructuration de surface. C'est cette dernière voie qui a été suivie dans ce travail.

### 1.3. Les Boîtes Quantiques : nanostructures de basse dimensionnalité

#### 1.3.1. Nanostructures de basse dimensionnalité

La microélectronique comme l'optoélectronique se caractérisent par une évolution vers une miniaturisation constante des composants. Deux raisons expliquent cette tendance : d'une part, une raison économique visant à intégrer le plus de composants possibles sur une même surface (une même puce) et d'autre part, une raison fondamentale puisque les propriétés de la matière et donc du composant sont complètement modifiées pour des dimensions inférieures à la longueur d'onde de De Broglie. Cette longueur est donnée par :

$$\lambda_B = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m_{eff}(E - E_g)}} \quad \text{Équation 1-2}$$

Où  $\hbar$  est la constante de Planck,  $m_{eff}$  la masse effective de l'électron, la différence  $E - E_g$  est l'énergie en excès par rapport à la bande interdite. Pour de telles dimensions, la notion de trajectoire d'un électron doit alors être remplacée par celle d'états quantiques et de fonctions d'onde.

Pour qu'il y ait quantification, il faut toutefois que cette énergie  $E - E_g$  soit supérieure à l'énergie thermique  $kT$  (avec  $k$  la constante de Boltzmann) dont la longueur d'onde associée, appelée longueur d'onde de De Broglie thermique, est donnée par la relation :

$$\lambda_{th} = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m_{eff}kT}} \quad \text{Équation 1-6}$$

De fait, les objets dont la taille est supérieure à  $\lambda_{th}$  ne présenteront pas d'effets quantiques parce que ceux-ci seront masqués par l'agitation thermique.

En fonction du degré de liberté des porteurs, on distinguera le matériau massif avec trois degrés de liberté (3D), les puits quantiques avec deux degrés de liberté (2D), les fils quantiques avec 1 degré de liberté (1D) et finalement les boîtes quantiques avec zéro degré de liberté (0D) qui représente le niveau ultime de confinement. Le degré de liberté des porteurs a des répercussions importantes sur le comportement absorptif ou émissif d'un semiconducteur de par la densité d'états qui lui est associée.

L'évaluation de la densité d'états en fonction du confinement a été effectuée par Arakawa et Sakaki [11] et la dépendance en énergie est telle que :

- dans le cas d'un matériau massif 3D :  $D(E) \propto \sqrt{E}$  Équation 1-7

- dans le cas d'un puits quantique 2D :  $D(E) \propto \sum_{n_z} \theta(E - \varepsilon_{n_z})$  Équation 1-8

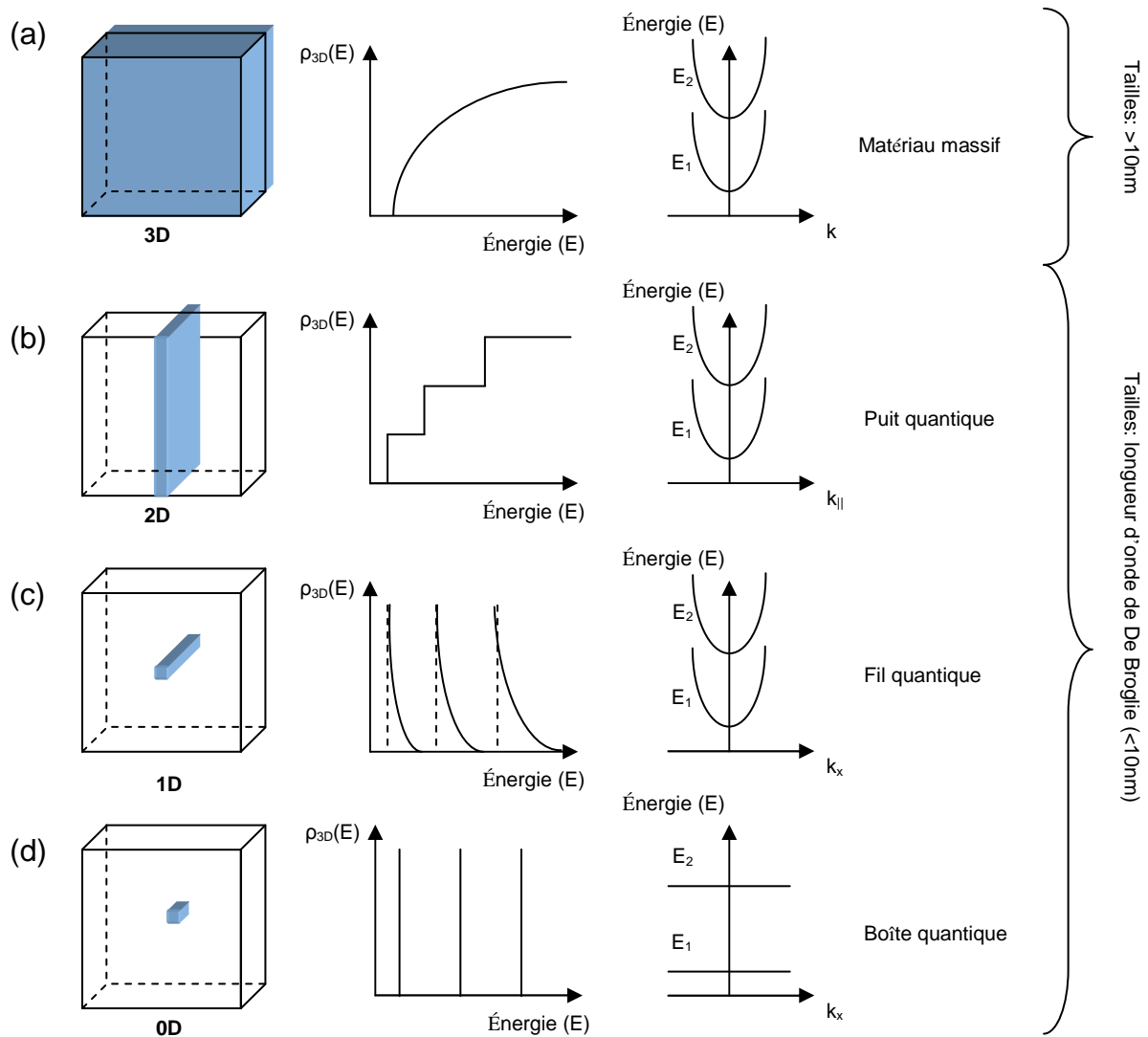
avec  $\theta$  la fonction « marche » (*de Heaviside*)

- dans le cas d'un fil quantique 1D :

$$D(E) \propto \sum_{n_y, n_z} \frac{1}{\sqrt{E - \varepsilon_{n_y} - \varepsilon_{n_z}}} \text{ pour } E - \varepsilon_{n_y} - \varepsilon_{n_z} > 0 \quad \text{Équation 1-9}$$

- dans le cas d'une boîte quantique 0D :  $D(E) \propto \sum_{n_x, n_y, n_z} \delta(E - \varepsilon_{n_x} - \varepsilon_{n_y} - \varepsilon_{n_z})$  Équation 1-10

La Figure 1-3 représente graphiquement ces équations :



**Figure 1-3.** Description de la relation entre l'effet de confinement des porteurs, de la densité d'états et de la structure électronique dans : (a) un matériau massif 3D, (b) un puits quantique 2D, (c) un fil quantique 1D (d) une boîte quantique.

Ainsi, dans le cas 3D (équation 1-7), une distribution continue des états d'énergie est obtenue. Dans le cas 2D (équation 1-8), l'état de plus basse énergie est décalé, par rapport au cas précédent, vers les hautes énergies en raison d'une quantification de l'énergie de la première sous bande. Lorsque cette sous bande est atteinte, la densité d'état, nulle au départ, passe alors à une valeur constante, qui est maintenue jusqu'à ce que la prochaine sous bande soit atteinte (fonction en escalier). Dans le cas 1D (équation 1-9), la densité d'états se comporte également par sauts lorsqu'une nouvelle sous bande d'énergie supérieure est atteinte, mais elle décroît alors proportionnellement à  $\varepsilon^{-1/2}$  jusqu'à ce que la sous bande suivante soit atteinte. Finalement, dans le cas 0D (équation 1-10), il n'existe que des niveaux discrets d'énergie, et la densité d'états est alors la somme de fonctions de Dirac. Ainsi, dans le cas d'une boîte quantique, seuls 2 électrons (de spin up et down) peuvent peupler chaque niveau.



### 1.3.2. Les Boîtes Quantiques par croissance auto-organisée

Un effort très important est mené depuis environ une vingtaine d'années concernant la fabrication des nanostructures semiconductrices. Initialement, ce sont les techniques de lithographie (réalisation de motifs de surface et gravure des couches semiconductrices) qui furent envisagées et développées pour cette fabrication. La mise en oeuvre de cette méthode de fabrication (approche descendante ou « top-down ») issue directement de l'amélioration des techniques classiques de la microélectronique, est animée par la recherche constante d'une meilleure résolution. Des boîtes quantiques ont été réalisées à partir d'hétérostructures à puits quantiques. En effet, la résolution en taille est souvent supérieure aux dimensions nécessaires à l'obtention d'un confinement des électrons. De plus, la création de nombreux défauts dans le matériau (dus à la méthode, à la complexité et au nombre des étapes technologiques employées) reste encore à l'heure actuelle un frein au développement de ce procédé de fabrication.

Un autre procédé est beaucoup plus utilisé pour produire des boîtes quantiques : la croissance auto-organisée d'îlots 3D produits selon le mode de croissance Stranski-Krastanov des couches contraintes. Les boîtes quantiques sont ainsi fabriquées que par la seule technique d'épitaxie. C'est ce type de boîtes quantiques que nous avons exploitées dans ce travail.

#### 1.3.2.1. Le mode de croissance Stranski-Krastanov

L'épitaxie est un processus de croissance cristalline d'une couche monocristalline dont l'orientation est fixée par le substrat monocristallin hôte. Ainsi, il est possible de distinguer deux catégories d'épitaxie :

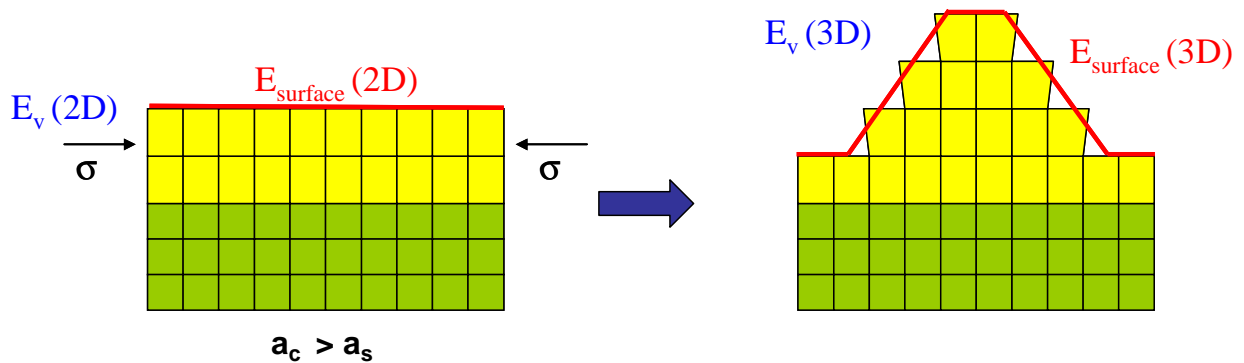
- l'homoépitaxie pour laquelle le matériau déposé est identique au substrat ;
- l'hétéroépitaxie où le matériau déposé est de nature chimique différente de celle du substrat et le plus souvent aussi de paramètre de maille différent. On définit le désaccord paramétrique  $\epsilon$  par la relation :

$$\epsilon = \frac{a_s - a_c}{a_c} \quad \text{Équation 1-11}$$

avec  $a_s$  le paramètre de maille du substrat et  $a_c$  le paramètre de maille naturel du matériau de la couche épitaxiée.

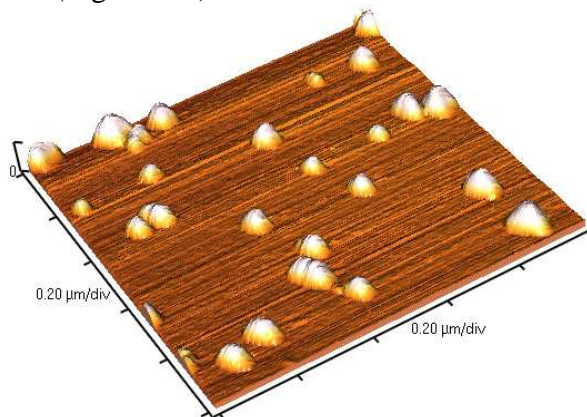
Au début d'une croissance hétéroépitaxiale, la maille du matériau déposé s'adapte dans le plan de la surface à celle du substrat, par déformation élastique. La couche est alors soumise à une contrainte biaxiale et son énergie totale augmente. Si la croissance reste bidimensionnelle et pseudomorphe, la couche contrainte emmagasine de l'énergie élastique proportionnellement à son épaisseur. En effet, l'épaisseur de la couche épitaxiale étant faible devant celle du substrat, pratiquement toute l'énergie due aux contraintes est emmagasinée par la couche. Lorsque l'énergie de contrainte ne peut plus être accommodée élastiquement, la couche a alors atteint une épaisseur dite critique ( $h_c$ ) et une relaxation de cette énergie doit intervenir. Elle peut se faire plastiquement par création de dislocations, généralement lorsque le désaccord de maille est faible ( $\epsilon < 2\%$ ), ou élastiquement par un passage en mode de croissance tridimensionnel (3D), lorsque le désaccord de maille est plus fort ( $\epsilon \geq 2\%$ ). Dans ce dernier cas, la croissance épitaxiale passe donc d'un mode de croissance 2D à un mode de croissance 3D : on parle alors d'un mode de croissance de type « Stranski-Krastanov » (S-K). Le mode de croissance S-K se caractérise ainsi par une transition 2D / 3D du mode de croissance qui est observée pour une épaisseur critique  $H_{3D}$  (Figure 1-4). Le mode de croissance tridimensionnel conduit à la formation d'îlots cohérents (i.e. sans défauts) de dimensions nanométriques. Le passage pour le matériau contraint d'un mode de croissance en

couche par couche à un mode de croissance 3D résulte d'une balance énergétique entre l'énergie de contrainte de volume  $E_v$  mieux relaxée en mode 3D et l'énergie de surface  $E_s$  supérieure en mode 3D car proportionnelle à la surface mise en jeu.



**Figure 1-4.** Illustration schématique du mode croissance Stranski-Krastanov et de la transition 2D/3D du mode de croissance.

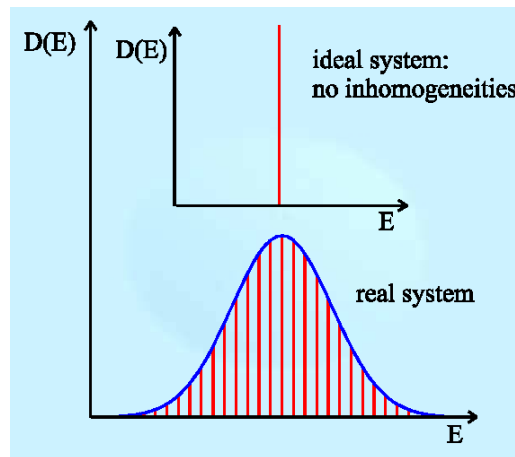
La croissance de couches contraintes permet ainsi, par la seule étape d'épitaxie (via ce mode de croissance S-K), de fabriquer des îlots tridimensionnels dont les dimensions nanométriques les apparentent à des boîtes ou des fils quantiques. La formation d'îlots quantiques cohérents d'InAs sur GaAs par EJM a été observée pour la première fois par microscopie électronique en transmission (MET) en 1985 [12]. Ce procédé entraîne une simplification drastique de mise en œuvre par rapport aux procédés de lithographie et de gravure. Par contre, le processus étant spontané, le contrôle des caractéristiques des objets obtenus nécessite un effort particulier pour contrôler les formes, tailles et dispersions en taille. L'autre problème qui concerne plus particulièrement nos objectifs est la position relativement aléatoire de ces îlots sur la surface de croissance (Figure 1-5).



**Figure 1-5.** Image AFM d'îlots d'InAs/InP(001) montrant le caractère aléatoire de la position des îlots produits selon le mode de croissance Stranski-Krastanov.

### 1.3.2.2. Boîtes quantiques réelles : en population ou à l'unité

De par les inhomogénéités de taille et de forme, les propriétés de boîtes quantiques auto-organisées sont donc sensiblement différentes de leurs propriétés théoriques. La Figure 1-6 compare la densité d'états d'une population de boîtes idéalement identiques à celle d'une population réelle de boîtes auto-organisées présentant des inhomogénéités [13].

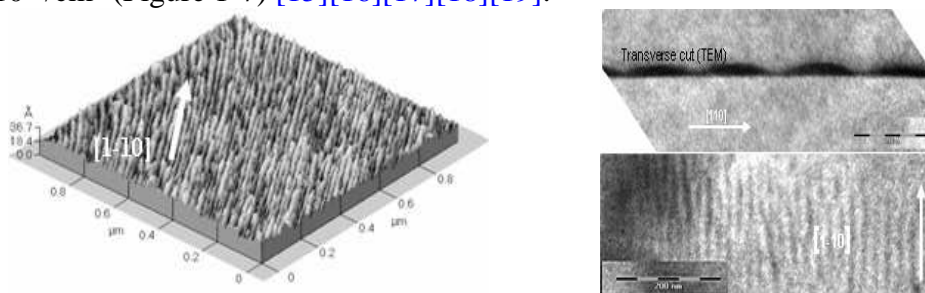


**Figure 1-6.** Comparaison de la densité d'états d'une population de boîtes idéalement identiques à celle d'une population réelle de boîtes auto-organisées. [13]

Même pour des applications qui vont utiliser des boîtes quantiques uniques, la dispersion en taille est critique pour obtenir un bon couplage avec une cavité donnée ou tout simplement conduire à des dispositifs aux caractéristiques similaires.

### 1.3.3. Les boîtes quantiques d'InAs sur InP(001)

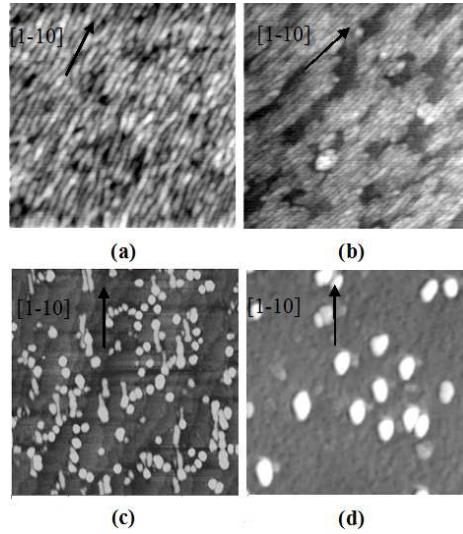
Ce travail concerne le système InAs/InP qui est très attractif de par la possibilité de réaliser des boîtes quantiques ouvrant l'accès à la gamme des longueurs d'onde des télécommunications par fibres optiques, en particulier autour de  $1.55 \mu\text{m}$ . Nous avons vu que le mécanisme de formation des îlots quantiques selon le mode de croissance SK est gouverné par une balance énergétique entre un gain en énergie de volume et un coût en énergie de surface. En raison d'un désaccord de maille relativement faible dans ce système (3.2%), les effets liés à la composante « énergie de surface » semblent être prépondérants dans ce système en comparaison à d'autres systèmes plus contraints (InAs/GaAs par exemple). La reconstruction de surface de l'InAs peut ainsi avoir une influence non négligeable sur la forme et la densité des îlots d'InAs/InP [14]. Sur InP(001) et dans des conditions standard de croissance, les îlots ont une forme allongée selon la direction [1-10] (ils prennent ainsi le nom de bâtonnets quantiques ou de quantum dashes) et sont produits en très forte densité proche de  $10^{11}/\text{cm}^2$  (Figure 1-7) [15][16][17][18][19].



**Figure 1-7.** Image AFM et images TEM des bâtonnets quantiques InAs/InP(001) produits à l'INL dans des conditions standard de croissance par EJMSS.

L'optimisation des conditions de croissance a permis de réaliser des populations de bâtonnets quantiques présentant une très faible largeur de raies de PL de la transition fondamentale de 22 meV à 8K qui a été associée à une faible dispersion en taille (principalement la hauteur) de ces bâtonnets quantiques [15][20].

Des îlots plus isotropes et en plus faible densité peuvent être produits en exploitant un mécanisme de coalescence des bâtonnets [21] lorsqu'ils sont refroidis sous pression d'arsenic (Figure 1-8). Des densités de quelques  $10^8/\text{cm}^2$  peuvent ainsi être obtenues.



**Figure 1-8.** Images AFM ( $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ ) illustrant les différents stades de la coalescence des bâtonnets quantiques épitaxiés à  $510^\circ\text{C}$ , lorsqu'ils sont refroidis sous pression d'arsenic : (a) bâtonnets quantiques, (b) coalescence à  $470^\circ\text{C}$ , (c) coalescence à  $430^\circ\text{C}$ , (d) coalescence à  $400^\circ\text{C}$ . On notera que pour obtenir les images pour différentes températures de refroidissement, un « switch » As/P du flux d'élément V est réalisé à la température considérée pour « geler » le mécanisme de coalescence.

Ce système se caractérise enfin par des réactions d'échange P/As ou As/P très importantes [22][23][24][25] qui peuvent modifier notablement la taille des îlots, de manière contrôlée ou non.

On peut donc conclure sur ce système InAs/InP(001) qu'il se caractérise par des propriétés qui ne sont pas toutes favorables à la production d'îlots isotropes et en faible densité.

## 1.4. La localisation des boîtes quantiques SK

### 1.4.1. Introduction

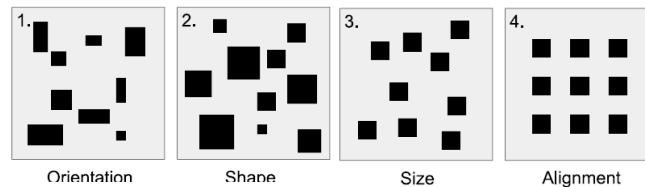
Il y a trois méthodes généralement employées pour réaliser le couplage spatial des modes excitonique et photonique pour des nanosources de type « BQU en microcavité » qui viserait un régime de couplage fort :

*Le positionnement probabiliste* : il s'agit de placer les cavités au hasard en espérant "capturer" une BQ au maximum du champ électromagnétique du mode de la cavité. La fabrication d'un grand nombre de cavités permet de s'assurer qu'au moins quelques boîtes seront positionnées correctement dans la cavité et posséderont l'énergie d'émission adéquate pour se coupler au mode de la cavité. Cependant, si l'on considère les très petits volumes modaux des cavités des cristaux photoniques, la probabilité de couplage est aussi, dans ce cas, extrêmement faible.

*L'alignement avec des « traceurs »* : C'est une méthode proposée par Hennessy [26] qui consiste à faire croître des boîtes quantiques (en faible densité) en empilant différents plans successifs. Par l'effet d'alignement vertical bien connu dans ces structures empilées, les boîtes de la dernière couche non recouverte en surface, servent de « traceurs » (aux boîtes actives du premier plan) qui peuvent être détectées en microscopie électronique et servir pour aligner la lithographie du cristal photonique. En utilisant cette méthode, la précision de positionnement d'une boîte par rapport au mode d'une cavité peut atteindre 25 nm.

*Le positionnement contrôlé des boîtes quantiques* : Il s'agit là de faire croître les boîtes quantiques SK sur des sites de nucléation préférentiels en utilisant des surfaces

nanostructurées. Une hiérarchie de l'ordre (arrangement) a été proposée [27] pour les nanostructures semiconductrices auto-organisées (Figure 1-9). Le premier niveau d'ordre concerne l'orientation des nanostructures, le deuxième niveau concerne leur forme. Ces deux niveaux peuvent être réalisés par optimisation des paramètres de croissance. Toutefois, les autres niveaux qui concernent l'uniformité des tailles (troisième niveau) et le positionnement spatial (quatrième niveau) ne peuvent pas être réalisés sans traitement supplémentaire, comme la nanostructuration de la surface.



**Figure 1-9.** Hiérarchie d'ordre (quatre niveaux) pour des nanostructures [27] [28].

De nombreux groupes travaillent sur le problème de l'amélioration de l'organisation et de la localisation des boîtes quantiques SK. Les solutions doivent être compatibles avec la technologie de fabrication ultérieure du dispositif. Par exemple, dans notre cas, la méthode de fabrication des BQs localisées doit être compatible avec la fabrication ultérieure des cristaux photoniques.

Une manière de réaliser le quatrième niveau de l'ordre est d'employer une lithographie de haute résolution pour créer les sites de la nucléation privilégiée des boîtes quantiques SK. Les sites de nucléation peuvent être des trous ou des mésas de dimensions nanométriques [24]. Le potentiel chimique et les mécanismes de relaxation de contrainte constituent une force motrice pour localiser les boîtes dans des trous ou sur des mésas. La lithographie de haute résolution est réalisée aujourd'hui par l'utilisation de techniques telles que le microscope à force atomique (AFM), le microscope à effet tunnel (STM), les faisceaux d'ions focalisés (FIB) ou enfin la lithographie électronique (EBL). Les principes de chaque méthode, la présentation de quelques résultats significatifs, ainsi que leurs avantages et inconvénients sont discutés dans les paragraphes qui suivent.

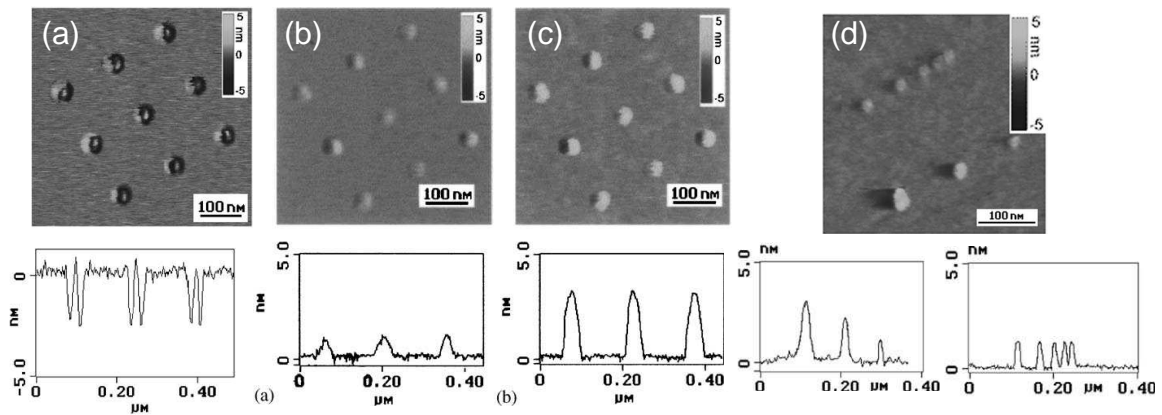
## 1.4.2. Localisation sur nanotrous

### 1.4.2.1. Nanostructuration de surface par AFM

Une des méthodes de nanostructuration de surface utilisées aujourd'hui et déjà explorée à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL) est la structuration d'une surface par une pointe AFM [29][30]. La nanostructuration est réalisée par l'application locale d'un champ électrique à la surface d'un substrat, placé dans un environnement oxydant, avec une pointe AFM polarisée.

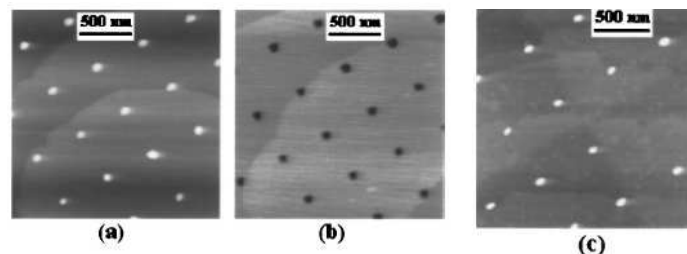
A l'issue de l'application de la tension, des plots d'oxyde sont formés en surface. La taille des plots d'oxyde est fonction de l'amplitude et de la durée de l'impulsion de tension. Le plot d'oxyde est ensuite gravé chimiquement ex-situ (par exemple dans HF/BOE pour  $\text{InPO}_4$ ). Cette deuxième méthode est plutôt appliquée au GaAs qu'aux substrats d'InP, en raison d'une meilleure stabilité thermique de GaAs. Les dimensions latérales des trous obtenus de cette manière correspondent bien aux dimensions des plots d'oxydes et se situent dans la gamme 20-120 nm. Les profondeurs des trous fabriqués par cette méthode peuvent atteindre une quinzaine de nanomètres. La nature de la nanostructuration AFM n'impose pas de période minimale des réseaux des plots/trous obtenus et permet de réaliser des réseaux extrêmement denses (périodicité inférieure à 100 nm).

La localisation de BQs d'InGaAs/GaAs de périodicité variable a ainsi été démontrée par Song [31]. La sélectivité de la nucléation est réelle et les îlots ne sont formés que dans les trous. Les îlots les plus petits produits par cette méthode ont un diamètre de 20 nm et sont espacés de 30 nm environ (Figure 1-10).



**Figure 1-10.** Localisation de BQs d' $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$  sur GaAs nanostructuré par AFM. Les trous ont un diamètre de 50 nm et une profondeur de 3 nm. (a) 1.0 MC d'InGaAs, (b) 2.5 MC d'InGaAs (c) 3.5 MC d'InGaAs, (d) Taille des BQs en fonction de la distance de séparation [31].

Sur les substrats d'InP(001), des îlots d'InAs ont aussi été localisés de cette manière par croissance MOCVD [32]. Les plots d'oxyde font 80-110 nm de diamètre pour une périodicité 500 nm. Les plots de 5-6 nm de hauteur donnent des trous de 3-4 nm après la gravure dans HCl. La profondeur est ensuite diminuée à 1.7-2.3 nm après le traitement thermique sous  $\text{PH}_3$ . Après la croissance de 1.4 MC d'InAs, les îlots localisés dans les trous ont un diamètre de 70-100 nm et une hauteur de 7-9 nm



**Figure 1-11.** Localisation d'îlots d'InAs sur InP nanostructuré par AFM : Images AFM (a) des plots d'oxyde, (b) des trous après gravure chimique, (c) des îlots d'InAs après le dépôt de 1.4 MC d'InAs par MOCVD [32].

La nanostructuration par une pointe AFM peut être très précise, et des structures extrêmement petites peuvent être fabriquées avec une période très courte. La profondeur et la dimension latérale peuvent être également réglées avec une bonne précision. Grâce à la gravure chimique des plots d'oxyde, l'interface entre une couche de substrat et une couche d'îlots est faiblement détériorée, en comparaison de la gravure ionique RIE. La désoxydation thermique peut être également appliquée pour améliorer l'interface entre les futures BQs et le substrat. Néanmoins, cette méthode est très chère en temps de fabrication et donc peu exploitable pour les applications industrielles. Un autre problème est la durée de vie d'une pointe AFM, à cause du courant qui la traverse et qui peut la détruire pendant les phases de nanostructuration.

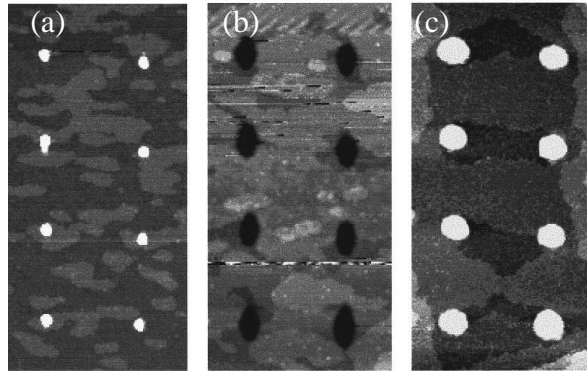
#### 1.4.2.2. Nanostructuration de surface par une pointe STM

La nanostructuration peut être effectuée en utilisant une pointe STM (Scanning Tunnel Microscope), suivant deux modes possibles décrits dans la littérature. Le premier mode, dit de diffusion sous pointe, peut conduire à une accumulation d'atomes du substrat sous la pointe



par l'application prolongée d'une tension relativement faible entre la pointe et le substrat [33]. Au contraire, si le STM fonctionne dans une configuration électrique inverse (l'échantillon est mis à la terre alors que la polarisation est mise sur la pointe STM), l'application de la tension entraînera un déplacement des atomes du substrat placé sous la pointe pour conduire à la formation de trous. La nanostructuration par une pointe STM est caractérisée par une très haute résolution grâce aux pointes ultra fines qui peuvent être utilisées ( $\text{Pt}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}$  par exemple). Cette méthode de nanostructuration a été démontrée par Kapsa et coll [34]. Des trous de diamètre  $11 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$  ont été réalisés avec une profondeur de  $3 \text{ nm} \pm 0.8 \text{ nm}$  et une périodicité de réseau de  $50 \text{ nm}$ .

Le deuxième mode de fonctionnement est présenté dans le travail de Kohmoto et coll. [35][36][37]. Ce mode exploite un procédé de dépôt du matériau constituant la pointe. En raison des trains d'impulsions électriques appliquées entre la pointe et la surface de GaAs(001), des nano-dépôts sont formés, contenant principalement du tungstène. Ils ont un diamètre de  $16 \text{ nm}$  à la base et de  $3 \text{ nm}$  au sommet. Les nano-dépôts agissent comme un masque pour le GaAs qui ne croît pas sur ces derniers pendant la phase initiale de la croissance et des trous sont ainsi créés aux emplacements des nano-dépôts. Les trous obtenus ont une profondeur de  $4 \text{ nm}$  et des dimensions de  $27 \text{ nm} \times 42 \text{ nm}$  suivant les deux orientations cristallographiques [110].



**Figure 1-12.** Localisation de BQs d'InAs sur une surface de GaAs nanostructurée par STM : (a) nano-dépôts obtenus à partir d'une pointe STM (b) trous obtenus par croissance de GaAs, (c) îlots localisés d'InAs (1.1 MC déposé). [35]

Les boîtes quantiques obtenues après le dépôt de  $1.1 \text{ MC}$  d'InAs ont un diamètre de  $30 \text{ nm}$  et une hauteur de  $6 \text{ nm}$ . La pointe est consommée au fur et à mesure de son utilisation et on considère qu'environ  $10000$  sites de nucléation peuvent être définis avec une même pointe STM.

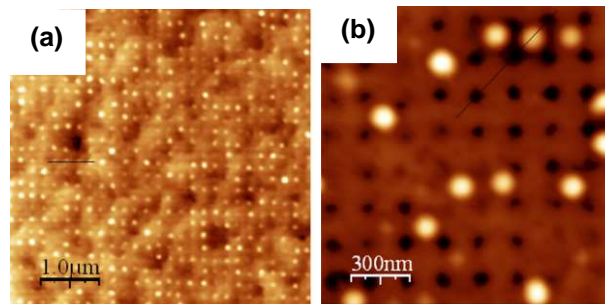
Cette technique fournit donc une possibilité de localisation des BQs avec une précision extrêmement élevée (de l'ordre du nanomètre). Comme pour la structuration de surface par AFM, elle coûte cependant extrêmement cher en temps de fabrication.

#### 1.4.2.3. Nanostructuration de surface by faisceau d'ions (FIB)

Le FIB permet d'obtenir un faisceau d'ions de taille de l'ordre de la dizaine de nanomètres (nano-FIB). Par arrachage d'atomes, il est alors possible former des trous de dimensions nanométriques. Morishita et coll [38] ont obtenu des trous de diamètre de  $20$  à  $80 \text{ nm}$  et de profondeur allant de  $10$  à  $300 \text{ nm}$ , sur des surfaces de GaAs(001). Après le dépôt de  $2.0 \text{ MC}$  d'InAs par MBE sur une couche tampon de GaAs ( $10 \text{ nm}$ ), deux effets ont été observés selon le diamètre des trous : les îlots d'InAs sont sélectivement développés sur les parois latérales ou au fond des trous. Pour des grands trous de diamètre  $400$  à  $500 \text{ nm}$ , on observe la croissance des BQs le long des parois latérales, alors que pour de plus petits trous ( $300 \text{ nm}$ ),

les BQs sont formées au fond des trous. Pour les diamètres les plus grands, plusieurs BQs de diamètre 50 nm sont localisées dans chaque trou.

Des résultats récents sur la localisation de BQs de Ge ont été obtenus par Karmous et coll. [39][40] sur des substrats de Si(001) nanostructurés par FIB avec une densité de trous d'environ  $4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . Les trous ont un diamètre d'environ 40 nm. Une couche de Ge de 1,4 nm est ensuite déposée par MBE. En fonction de la température de croissance, deux effets différents et opposés sont observés : A la température de  $550^\circ\text{C}$ , les îlots de Ge sont localisés au fond des trous (Figure 1-13a). Si la température de croissance est plus élevée ( $700^\circ\text{C}$ ) les îlots sont localisés aux bords des trous (Figure 1-13b). Cette localisation en bord de trou est interprétée sur la base d'un modèle analytique, proposé par D. Srolovitz [41], qui décrit le potentiel chimique local d'une surface non-plane. Selon ce modèle, la localisation aux bords des trous s'explique par une relaxation plus facile de la contrainte. Si la mobilité des adatoms n'est pas suffisante, les fonds des trous peuvent devenir les lieux privilégiés de nucléation.



**Figure 1-13.** Localisation de BQs de Ge sur une surface de Si nanostructurée par FIB : (a) au fond des trous pour une faible température de croissance ( $550^\circ\text{C}$ ), (b) aux bords des trous pour une température de croissance plus élevée ( $700^\circ\text{C}$ ). [39][40]

#### 1.4.2.4. Nanostructuration de surface par lithographie électronique (EBL)

La lithographie électronique est devenue une des méthodes les plus exploitées pour localiser des boîtes quantiques. Trois modes de fonctionnement sont utilisés :

1- La méthode classique, par utilisation de résines électro-sensibles. Le faisceau d'électrons modifie les liaisons existant dans la couche polymérisée de la résine, rendant les sites exposés plus ou moins sensibles à la solution de révélation, selon la tonalité (négative ou positive) de la résine utilisée. Ensuite une gravure sèche ou humide transfère les motifs dans le substrat. Cette méthode est souvent combinée avec d'autres méthodes de contrôle de la localisation spatiale, telles que l'épitaxie sélective. La nanostructuration par EBL a quelques limitations principalement dues à l'existence d'effets de proximité qui limitent la résolution de la lithographie.

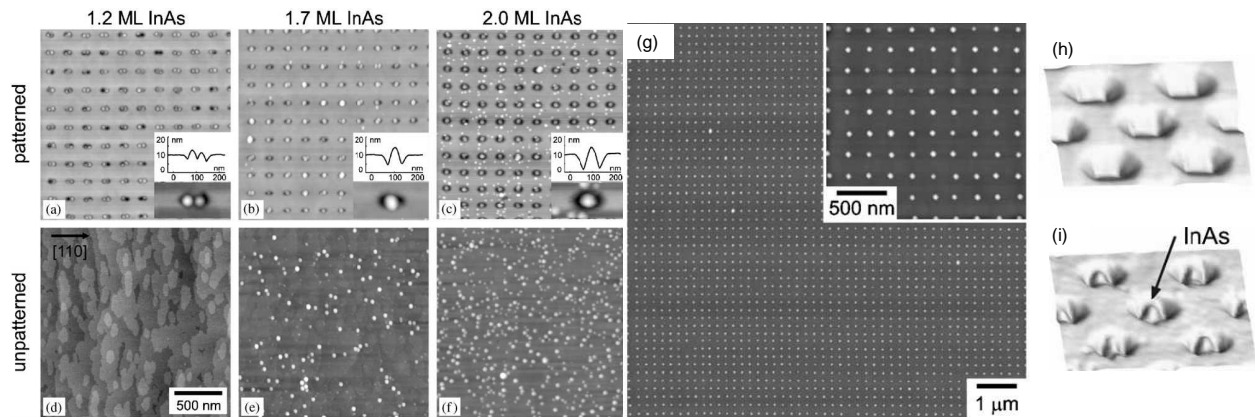
2- La deuxième méthode consiste en la photo-oxydation de la surface du substrat par photo-irradiation UV à l'aide d'une lampe halogène sous atmosphère saturée avec de l'oxygène. Dans ce processus, une couche mince d'oxyde est formée sur la surface, qui sert de masque dur pour la gravure ionique. Le faisceau d'électrons change localement la résistance à la gravure dans  $\text{Cl}_2$ : la gravure est accélérée dans des zones exposées.

3- La troisième méthode exploite le phénomène de formation de nano-dépôts carbonés sur une surface exposée au faisceau d'électrons. Le faisceau d'électrons brise les molécules d'hydrocarbures qui proviennent de l'huile de la pompe de vide du système de lithographie, ce qui provoque le dépôt de carbone sur la surface de substrat. Ces nano-dépôts peuvent être utilisés comme des masques pour structurer la surface.



#### 1.4.2.4.1. Nanostructuration avec de la résine électro-sensible (ex-situ).

La structuration de surface par un faisceau d'électrons avec utilisation de résine est le moyen le plus classique pour la nanofabrication dans le domaine des technologies des semi-conducteurs. Les motifs sont transférés au semiconducteur par gravure chimique humide ou gravure sèche. Des travaux sur la localisation des boîtes quantiques en utilisant la lithographie électronique sont menés depuis quelques années par Schmidt et Kiravittaya [28][42][43][44][45]. La majorité des travaux concerne le système In(Ga)As/GaAs(001), mais également Ge/Si.

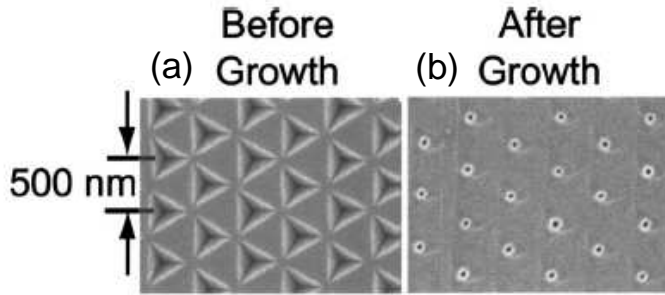


**Figure 1-14.** Localisation de BQs d'In(Ga)As sur une surface de GaAs nanostructurée par EBL classique : (a)-(c) Images AFM de BQs pour différentes quantités d'InAs déposé, (d)-(f) Effet de la croissance de la même quantité d'InAs sur une surface non-nanostructurée [43] (g) Image AFM 10x10 mm<sup>2</sup> du deuxième plan de BQs d'une structure empilée [43], (h) Image AFM des trous après la croissance d'une couche tampon de GaAs (36 MC), (i) après la croissance d'une couche tampon de GaAs (18 MC) et de 2MC d'InAs [45].

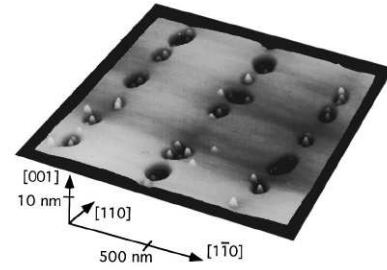
La Figure 1-14(a)-(c) et (g) montre l'effet de la localisation des îlots d'InAs dans des trous fabriqués par lithographie électronique et gravure ionique RIE. Les réseaux des trous de périodicité de 160 nm à 210 nm ont été gravés en utilisant SiCl<sub>4</sub>. Une couche de tampon de 18-36MC de GaAs est déposée dans les trous, ce qui permet d'obtenir les flancs facettés de l'intérieur des trous (Figure 1-14(h)-(i)). Les auteurs observent une formation de *bimolécules* pour seulement 1.2 MC d'InAs (Figure 1-14a) déposé dans des trous, tandis que sur une surface plane, il n'y a que des îlots 2D d'InAs (Figure 1-14d). Lorsque la quantité d'InAs augmente à 1.7 MC, des îlots plus grands sont formés par un effet de coalescence (Figure 1-14b). Pour 2.0 MC d'InAs, les îlots commencent à nucléer entre les trous (Figure 1-14c). Les auteurs proposent une méthode pour produire un empilement 3D de boîtes localisées (alignement vertical). Pour l'alignement vertical un plan d'îlots obtenus avec 1.5 MC d'InAs déposé sert de surface de départ. Les différentes couches de BQs sont espacées par une couche d'Al(Ga)As et de GaAs. Le deuxième plan semble être quasiment sans lacunes (Figure 1-14g) avec cependant un certain nombre "d'espaces vides", et une distribution bimodale en taille. Après la croissance des 6 plans de BQs, la distribution en taille devient monomodale avec une taille plus large. Schmidt a obtenu une distribution en taille d'îlots très faible, moins de 5% en diamètre et en hauteur, qui représente l'état de l'art actuel pour le système InAs/GaAs. Les spectres de PL deviennent plus étroits et plus intenses avec l'augmentation du nombre de plans de BQs.

Une technique de localisation qui utilise la lithographie électronique et la gravure humide a aussi été démontrée par Kapon et coll. [46][47][48]. Cette technique utilise des réseaux de "pyramides inversées" de périodicité 300 nm ou 500 nm en tant que sites de la nucléation préférentielle pour localiser des BQs de GaAs sur des substrats d'AlGaAs/GaAs(111)B. La forme pyramidale (Figure 1-15) des trous a été obtenue en gravant les substrats avec du Br<sub>2</sub>.

Les pyramides sont délimitées par les flancs (111)A. La croissance a été effectuée par MOCVD. Les auteurs observent un pic de micro-photoluminescence à 1.612 eV avec une largeur à mi-hauteur de 1 meV correspondant aux BQs de GaAs localisées au fond de ces pyramides inversées.



**Figure 1-15.** Localisation de BQs de GaAs sur une surface de AlGaAs/GaAs(111)B nanostructurée par EBL classique : Réseau des pyramides inversées de périodicité 500 nm : (a) Avant la croissance et (b) Après la croissance. [46]

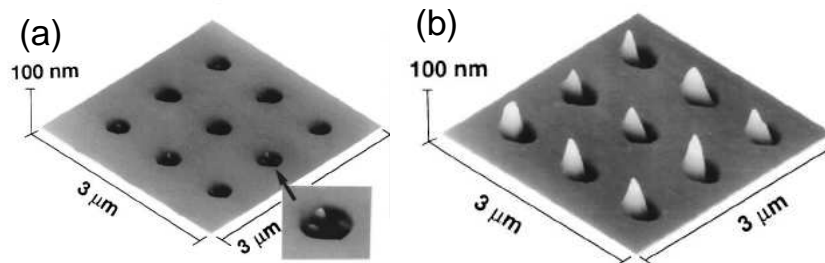


**Figure 1-16.** Localisation de BQs d'InAs (croissance par CBE) sur une surface de GaAs nanostructurée par EBL classique. [49]

Un autre exemple de nanostructuration par lithographie électronique est le travail de Jeppesen et coll. [49] La croissance est effectuée par CBE (Chemical Beam Epitaxy) dans le système InAs/GaAs(001) (Figure 1-16). C'est un des premiers travaux qui concernent l'utilisation de la lithographie électronique pour localiser des BQs. Les trous ont des tailles latérales de 100 nm à quelques microns et une profondeur de 100 à 300 nm, avec des îlots d'InAs localisés préférentiellement dans les trous.

#### 1.4.2.4.2. Nanostructuration par lithographie électronique (EBL) et photo-oxydation (in-situ).

Une nanostructuration sans utilisation de résine électro-sensible a été démontrée par Ishikawa et coll. [36][50][51][52] dans le système InAs/GaAs(001) et avec croissance par MBE. Un substrat de GaAs est chargé dans un système permettant toutes les opérations (oxydation UV, EBL, MBE et gravure sèche) in situ, ce qui permet d'éviter la pollution des échantillons. Les trous obtenus ont un diamètre de 200-400 nm, une profondeur de 30-80 nm et une périodicité de réseau de 1  $\mu$ m. L'oxyde restant après nanostructuration a été traité thermiquement sous arsenic à 570°C. L'InAs a été déposé en quantité variant jusqu'à 1.8 MC. Les petits îlots localisés sont formés après le dépôt de 1.4 MC d'InAs. Après le dépôt de 1.8 MC les petits îlots coalescent et forment un grand îlot dans chaque trou (Figure 1-17).



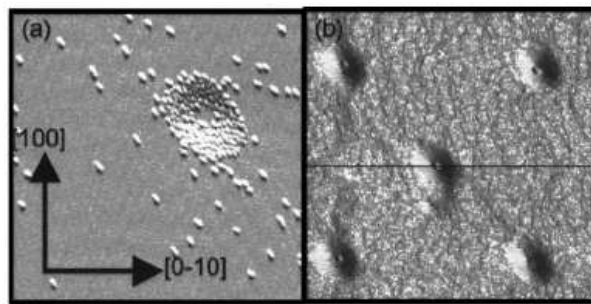
**Figure 1-17.** Localisation de BQs d'InAs sur une surface de GaAs nanostructurée par EBL+photo-oxydation : (a) Petits îlots après le dépôt de 1.4 MC d'InAs, (b) Îlots coalescés après le dépôt de 1.8 MC. [50]

Le nombre d'îlots localisés par nano-trou dépend également de la profondeur des trous. Des îlots multiples ont été obtenus dans les trous profonds de 5 nm (15 à 25 îlots), les trous de 3 nm de profondeur comportent 5 à 15 îlots, les trous de 1.5 nm de profondeur comportent 1 à 2

îlots. Les trous de profondeur d'un nanomètre ne comportent pas d'îlot. Cette profondeur représente donc un seuil pour ce type de croissance (1.8 MC d'InAs déposé à 460-490°C, épaisseur supérieure à l'épaisseur critique pour le système d'InAs/GaAs).

#### 1.4.2.4.3. Nanostructuration par nano-dépôt en lithographie électronique

Cette voie a été exploitée par Borgström and coll [53] sur InP(001) et GaAs(001). Des nano-dépôts (plots) de carbone sont réalisés pendant les expositions (100-200 ms à 35 kV, courant de 20 pA) au faisceau d'électrons. L'excès éventuel de carbone est enlevé par un plasma oxygène. Les plots après traitement dans un plasma oxygène ont environ 50 nm de diamètre et 20 nm de hauteur. Le carbone étant très stable chimiquement, différents types de traitement peuvent être appliqués. Une couche tampon a ensuite été déposée (InP ou GaAs) pour couvrir partiellement les plots de carbone. Les plots sont ensuite complètement enlevés par gravure sèche, en laissant des trous sur la surface. La croissance a été conduite en utilisant la technique de croissance MOVPE. Sur InP, des îlots uniques d'InAs sont formés dans les trous uniquement par échange P/As avec un recuit sous arsine [54]. Des îlots multiples localisés sont formés après la croissance de 0.9 MC d'InAs (Figure 1-18).

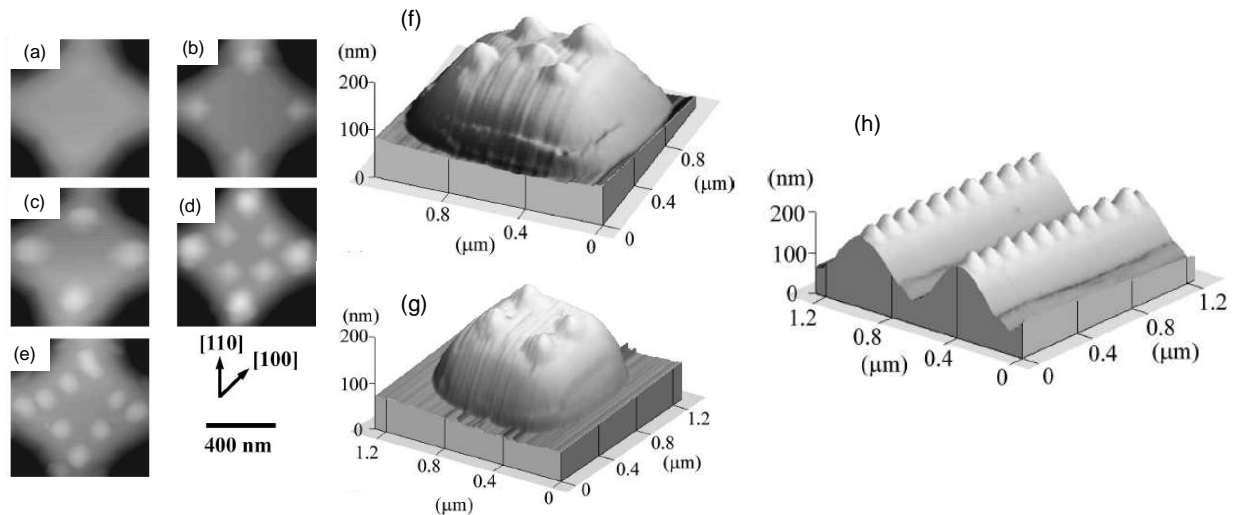


**Figure 1-18.** Localisation de BQs d'InAs sur une surface d'InP nanostructurée par nanodépôts réalisés par EBL : (a) Îlots multiples après la croissance de 0.9 MC d'InAs, (b) Îlots uniques formés au fond des trous par échange P/As. [53]

#### 1.4.3. Localisation sur nanomésas à modulation de contrainte

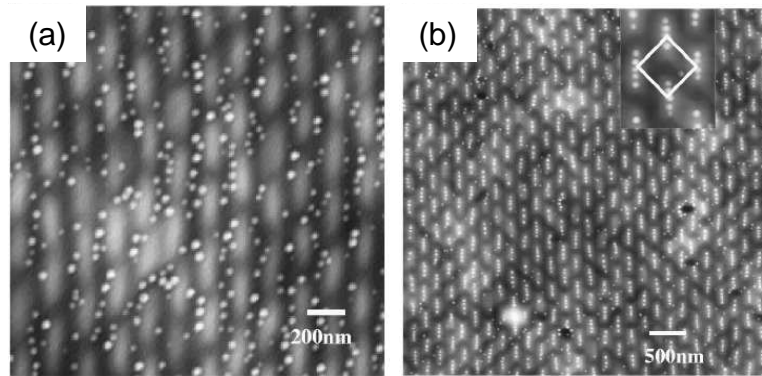
Une autre manière de contrôler la localisation des boîtes quantiques est d'utiliser des mésas. Le mécanisme de la localisation sur les mésas est principalement gouverné par des effets de modulation de contrainte (strain engineering).

Une méthode de localisation de BQs de Ge sur des mésas de Si(001) a été présentée par Jin et coll. [55][56]. Ils ont employé la lithographie optique pour faire des ouvertures dans un masque de SiO<sub>2</sub> et ont ensuite fait croître du Ge par MBE dans ces ouvertures. Le dépôt de Ge (0.4 à 1.7 nm) a donné lieu à la formation de BQs localisées dans les zones énergétiquement favorables pour leur nucléation c'est à dire, en bord de méso où la relaxation de la contrainte est favorisée (Figure 1-19).



**Figure 1-19.** Localisation de BQs de Ge sur des mésas carrées de Si : pour (a) 0.4 nm, (b) 0.8 nm, (c) 1.1 nm (d) 1.3 nm, (e) 1.7 nm de Ge déposé [56]. (f) Image AFM 3D de 5 BQs de Ge pour 10 MC de Ge déposé et (g) de 4 BQs pour 9 MC de Ge déposé. (h) BQs de Ge (10 MC) sur des mésas allongées. [55]

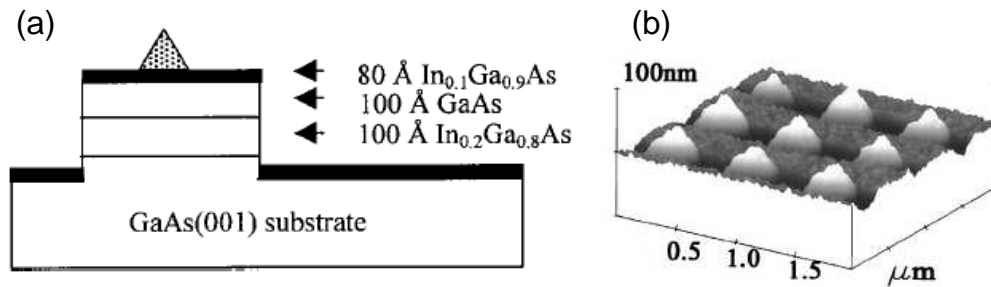
Le mécanisme de relaxation de la contrainte peut devenir plus efficace si une couche de contrainte contrôlée (stresseur) est introduite dans la structure. L'idée d'utiliser une couche de stresseur a été exploitée par H. Lee et coll. [57] pour localiser des BQs d'InAs/GaAs(001). La structuration de surface a été réalisée par lithographie holographique. La topographie ressemble à un réseau de pyramides tronquées allongées de 50 nm x 200 nm de côté et de 5 nm de hauteur. Les images AFM (Figure 1-20) montrent que les îlots se localisent préférentiellement dans les vallées pour les mésas sans stresseur alors qu'ils sont localisés sur les mésas lorsqu'un stresseur y a été introduit.



**Figure 1-20.** Localisation de BQs d'InAs sur des mésas de GaAs : (a) sans stresseur, (b) avec stresseur. [57]

B.C. Lee et coll. [58] ont réussi à obtenir des boîtes quantiques uniques (BQU) d'InAs/GaAs(001) en utilisant une procédure similaire. Ils ont utilisé la lithographie électronique pour réaliser des mésas de taille suffisamment petite (250 nm x 150 nm) pour ne localiser qu'un seul îlot par méso (Figure 1-21).



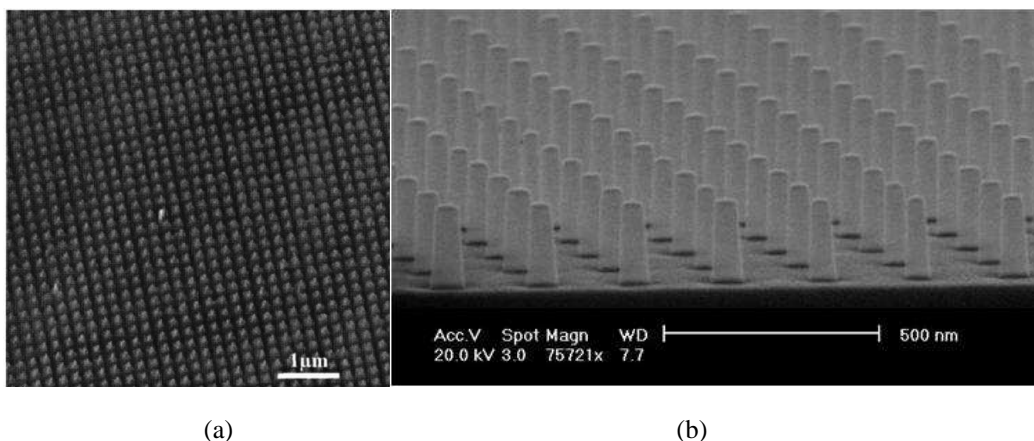


**Figure 1-21.** Localisation de BQs d'InAs sur des mésas de GaAs avec stresser : (a) Schéma de la structure à mésa contraint, b) Image AFM des BQs d'InAs localisées sur ces mésas. [58]

#### 1.4.4. Lithographie par nanoimpression (NIL)

Cette méthode de lithographie permet de structurer une surface en utilisant des moules avec une topologie prédéfinie. Les matériaux typiquement utilisés pour fabriquer les moules sont : Si, SiO<sub>2</sub>, SiC, SiN, métaux, saphir, et diamant. Le principal avantage de cette technique est de pouvoir réaliser une nanostructuration parallèle à grande échelle et avec une résolution nanométrique. Les motifs sont répliqués d'abord dans la résine par pressage mécanique et ensuite transférés dans le semiconducteur par gravure.

La résine est typiquement un polymère ou un monomère de propriétés physicochimiques spécifiques optimisées pour la nanoimpression thermoplastique ou pour la nanoimpression assistée par UV, qui sont les deux techniques le plus employées. Dans le cas de la nanoimpression thermoplastique, au moment du contact la résine est solidifiée par le traitement thermique au delà de sa température de transition vitreuse avec une pression de quelques dizaines de bars. Après le dégagement du moule, il reste des motifs à la surface du substrat, qui constituent un masque lors du transfert des motifs dans le semiconducteur. Pour cette raison, la résine doit posséder des propriétés physicochimiques adéquates pour résister au plasma pendant la gravure. Dans le cas de la nanoimpression assistée par UV, le moule est fabriqué dans un matériau transparent, tel que le quartz. La nanoimpression est réalisée à température ambiante, sous une faible pression. La résine est photopolymérisée par un rayonnement UV.



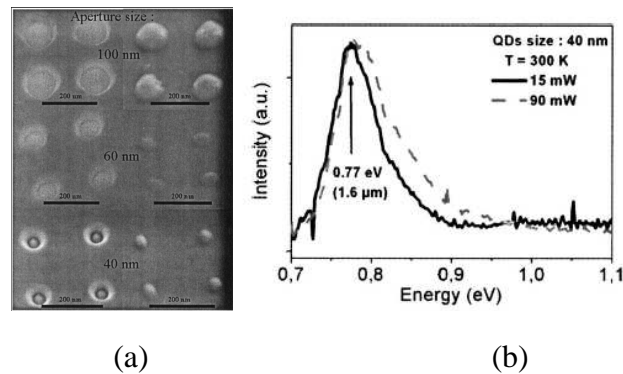
**Figure 1-22.** (a) Image MEB d'une surface de GaAs nanostructurée par nanoimpression avec l'utilisation d'un promoteur d'adhésion APDEMS, réalisée au LAAS-CNRS [60]. [b] Image MEB d'une surface nanostructurée avec un réseau de piliers fabriqués par nanoimpression [59].

Cette technique est relativement simple, et la résine peut être utilisée pour la plupart des substrats. L'effet de proximité typique de la lithographie électronique est éliminé et la forme

des motifs ne dépend pas de la dose d'insolation, comme dans le cas de la lithographie électronique. L'effet de proximité dans le cas de la nanoimpression est relié au déplacement de la résine pendant le pressage et à la formation d'une couche résiduelle néfaste au procédé. De nombreux efforts sont actuellement consacrés à l'élaboration de résines de faible viscosité [60] qui permettent de réaliser une nanostructuration sur des substrats plus fragiles, comme les matériaux III-Vs, la force d'impression pouvant être diminuée. La faible viscosité de la résine permet de fabriquer les micro- et nano-motifs en diminuant l'épaisseur de la couche résiduelle. Des motifs de dimensions de quelques dizaines de nm peuvent ainsi être obtenus.

#### 1.4.5. Autres méthodes de localisation

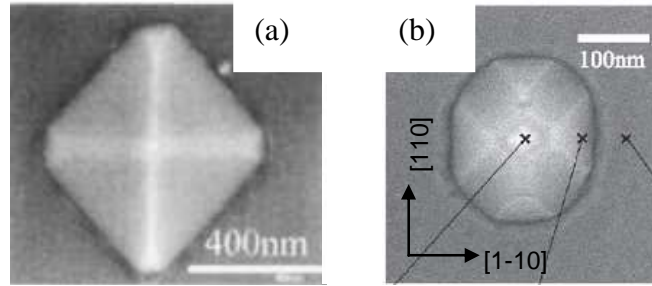
La méthode la plus simple pour contrôler l'organisation spatiale de BQs est la croissance sélective. Elle est basée sur l'idée de masquer les zones où les boîtes ne sont pas désirées. Les premières réalisations exploitent la lithographie optique et les plus récentes la lithographie électronique.



**Figure 1-23.** (a) Îlots d'InAs développés sélectivement sur InP dans les ouvertures dans le masque de  $\text{SiN}_x$ . Les images de droite montrent les îlots d'InAs après enlèvement de la couche de  $\text{SiN}_x$ . (b) Spectre de PL des îlots localisés de 40 nm de diamètre. [61]

J.M. Benoit et coll. [61] ont présenté la réalisation par MOCVD de BQs d'InAs/InP(001) localisées dans des fenêtres ouvertes dans un masque de  $\text{SiN}_x$  (Figure 1-23). La densité des BQs a été fixée à  $2.5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ . La mesure de PL des BQs ainsi localisées montre un pic à  $1.6 \mu\text{m}$  avec une largeur à mi-hauteur de 50 meV à 300K qui suggère une dispersion en taille d'environ 8%.

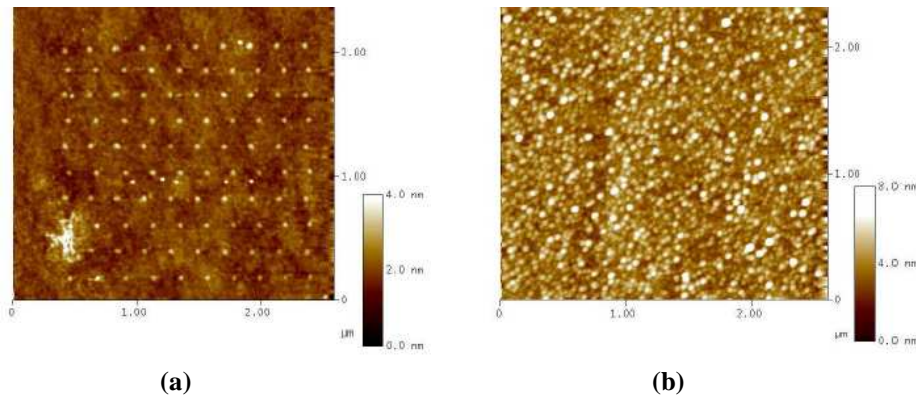
Enfin, parmi les travaux les plus aboutis (Figure 1-24), on peut citer ceux réalisés par D. Chithrani et coll. [62][63][64] qui combinent la croissance sélective avec la croissance CBE et ceux de Y. Yoshida et coll. [65] qui utilisent l'épitaxie à modulation de flux (FME pour *flow rate modulation epitaxy*) pour localiser des BQs d'InAs sur des mésas d'InP. Dans les travaux de D. Chithrani et coll., les mésas sont réalisés sur des substrats d'InP(001) masqués une couche de  $\text{SiO}_2$  avec des ouvertures carrées dont les côtés sont orientés selon [100] et [010]. Des pyramides tronquées d'InP sont développées, par croissance dans ces fenêtres carrées, avec les facettes cristallographiques {101}. La croissance ultérieure de l'InAs conduit à la nucléation préférentielle d'îlots d'InAs aux sommets de ces pyramides tronquées (Figure 1-24a). Des îlots de 25 à 35 nm de diamètre nucléent au sommet des mésas et leur nombre dépend de la dimension de la pyramide.



**Figure 1-24.** Localisation de BQs d'InAs sur des pyramides tronquées d'InP : (a) pyramide d'InP obtenue par CBE [63], (b) pyramide d'InP obtenue par FME [65].

#### 1.4.6. Approches étudiées à l'INL

Notre objectif était d'utiliser la lithographie électronique pour structurer la surface d'InP. Cette méthode nous paraît être un bon compromis en termes de reproductibilité, de dimensions de surfaces structurées et de temps de structuration. Au début de ce travail, notre expérience se limitait à des essais de localisation de BQs d'InAs sur des réseaux de trous réalisés sur des surfaces d'InP avec une pointe AFM (travail réalisé dans le cadre de la thèse d'E. Tranvouez [66]). Il ressortait de ces premiers essais qu'il n'y avait aucun effet de localisation sélective d'îlots dans ces trous et que la densité des îlots était aussi élevée que sur une surface plane (Figure 1-25).



**Figure 1-25.** Images AFM : a) plots d'oxyde réalisés par oxydation sous pointe AFM, b) îlots d'InAs après gravure HF des plots d'oxyde et croissance de 1,5 MC d'InAs [66].

Il faut toutefois noter que ces premiers essais avaient été réalisés avec une épaisseur d'InAs légèrement supérieure à la transition 2D/3D (1,5 MC d'InAs déposé + 1 MC d'InAs par réaction d'échange P/As lors de la mise sous arsenic de la surface d'InP). Nous verrons par la suite que ce n'était pas, ce point de vue, les bonnes conditions pour observer un effet de localisation sélective. Sachant que les densités d'îlots dans ce système étaient toujours relativement élevées avec une croissance par EJM à sources solides, ce résultat ne nous a cependant pas surpris et nous pensions que la localisation sur trous ne serait donc pas possible. Nous avons donc orienté notre réflexion pour trouver une méthode de localisation plus adaptée et plus « universelle » à ce système InAs/InP. La localisation sur nanomésas nous paraissait être la seule voie qui nous permettrait d'atteindre notre objectif. Nous avons alors imaginé un concept de localisation sur nanomésas avec un design original permis par ce système : l'incorporation d'une « couche stresser » de GaInAs contrainte en tension dans les nanomésas d'InP (voir chapitre 3).

En parallèle avec la voie « localisation sur nanomésas », nous avons cependant continué d'étudier la voie de la localisation sur nanotrous qui nous est apparue, par d'autres égards, beaucoup plus facile à mettre en œuvre (voir chapitre 4).

Les deux voies de localisation, sur nanomésas et sur nanotrous, ont donc été étudiées.

### **1.5. Conclusions**

Dans ce chapitre, nous avons tenté de montrer l'enjeu que représente la localisation des boîtes quantiques produites selon le mode de croissance Stranski-Krastanov pour ce qui est de leurs applications dans les composants optoélectroniques et photoniques. Nous montrerons que ces enjeux sont encore plus grands pour les nanosources de photons qui utilisent un nombre limité de ces boîtes quantiques voire même des boîtes quantiques uniques. Nous avons montré quel pouvait être l'intérêt de coupler ces boîtes quantiques avec le mode optique des cavités de cristaux photoniques à faible module modal. Dans les composants de type nanolasers qui nécessiteront un couplage fort, l'accord spatial des modes excitonique et optique devient un verrou qu'il est incontournable de savoir surmonter.

Après avoir fait un état de l'art des techniques qui permettent de localiser les îlots quantiques SK, nous avons choisi d'utiliser la lithographie électronique comme technique de nanostructuration de surface, technique qui nous paraissait être la plus adaptée pour étudier et développer les deux méthodes de localisation de boîtes quantiques envisagées dans ce travail (nanomésas et nanotrous).



## **CHAPITRE 2**

# **TECHNIQUES EXPERIMENTALES**



## 2.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons succinctement les principales techniques expérimentales utilisées pour la réalisation de cette étude. Il s'agit d'abord de l'épitaxie par jets moléculaires (EJM) qui est la technique permettant de fabriquer les boîtes quantiques selon le mode de croissance dit de Stranski-Krastanov. Nous mettrons l'accent sur la qualité des surfaces qu'il est nécessaire d'atteindre pour qu'une croissance épitaxiale puisse avoir lieu. Nous présenterons ensuite les techniques que nous avons utilisées à l'INL pour nanostructurer les surfaces d'InP : la lithographie électronique suivie d'une gravure sèche par RIE ou humide en solution. Là aussi, nous indiquerons les principales causes de défauts induits par ces techniques et les voies permettant de nous en affranchir pour une reprise de croissance de qualité.

## 2.2. L'Épitaxie par Jets Moléculaires (EJM)

### 2.2.1. Principe

L'épitaxie par jets moléculaires (EJM) a été développée au début des années 1970 par les Laboratoires Bell [67][68]. C'est une technique de croissance de couches minces monocristallines sur un substrat monocristallin et dont l'orientation cristalline de la couche mince sera définie par celle du substrat. La croissance est réalisée selon un mécanisme de condensation sur la surface du substrat, d'atomes ou de molécules issus de l'évaporation ou de la sublimation des éléments placés dans des creusets (Figure 2-1). Les pressions équivalentes dans les flux de ces éléments étant de l'ordre de  $10^{-7}$  à  $10^{-5}$  Torr, l'épitaxie par jets moléculaires est réalisée dans un réacteur placé sous ultra-vide (la pression résiduelle doit être de l'ordre de  $10^{-10}$  Torr) pour éviter la pollution de ces flux et celle de la surface du substrat et conduire à la croissance de matériaux suffisamment purs. Le substrat est chauffé par un filament pour activer thermiquement la mobilité des atomes de surface, ou adatoms, pour leur permettre de s'incorporer sur un site de moindre énergie tel qu'un bord ou un coin de marche, mécanisme principalement à l'origine de la croissance épitaxiale. Pour les composés III-V, cette température est généralement située entre la température d'évaporation des éléments V et celle des éléments III (méthode dite des 3 températures). Pour l'EJM à sources solides, les éléments III sont évaporés sous forme atomique à partir de cellules (dans lesquelles sont placés des creusets) contenant l'élément III à l'état liquide. Les flux des éléments III sont contrôlés par la température à laquelle sont portés les creusets. Les éléments V (arsenic et phosphore) sont issus de cellules à grande capacité à cracker permettant de produire les molécules  $As_2$  et  $P_2$ . Les flux d'élément V sont contrôlés par l'ouverture d'une vanne. Chaque cellule d'élément III est équipée d'un cache qui peut couper le flux en direction du substrat. Un cache général est aussi placé entre la bride cellules et le substrat. Le substrat est situé sur un four chauffant au centre du réacteur, au point de convergence des flux atomiques ou moléculaires. Pour assurer une meilleure homogénéité en composition et en épaisseur des couches, le porte-substrat (ou molyblock) est mis en rotation pendant la croissance. La température du substrat est mesurée par un thermocouple situé dans un tuyau sur la face arrière du molyblock et par un pyromètre optique visant la face avant du substrat.

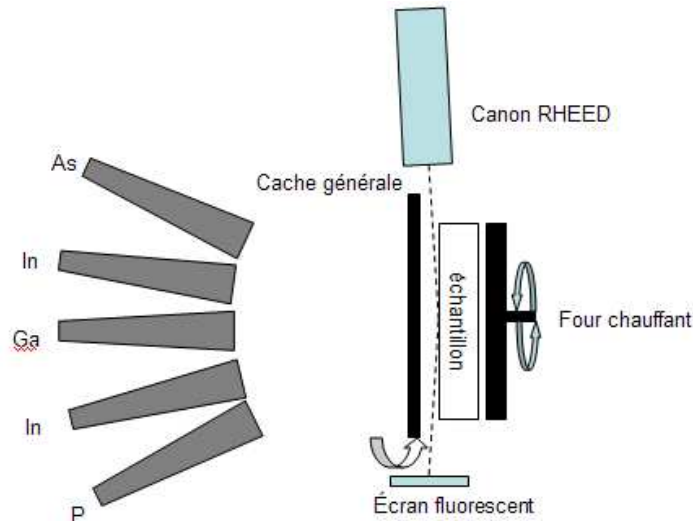


Figure 2-1. Représentation schématique d'un réacteur de croissance EJM.

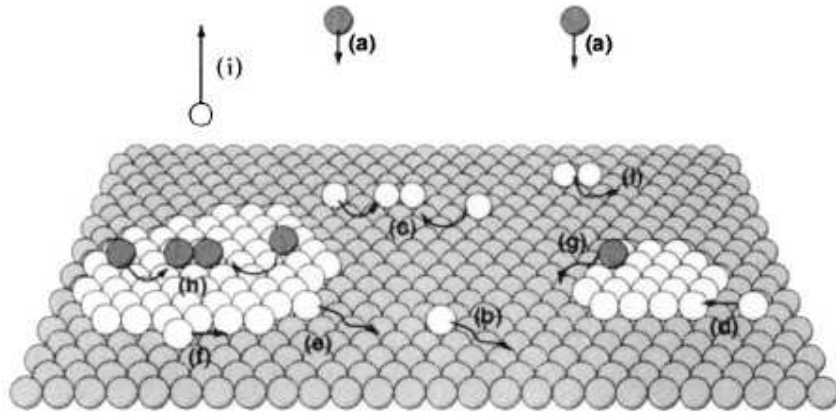
L'équipement de l'INL que nous avons utilisé est un réacteur d'épitaxie par jets moléculaires à sources solides (EJMSS) RIBER 2300. Il contient une cellule de gallium, deux cellules d'indium pour permettre la croissance de couches différentes sans interruption de croissance, une cellule de silicium (pour le dopage n) et une cellule de béryllium (pour le dopage p). Les éléments V, arsenic et phosphore, sont obtenus à partir de cellules de grande capacité munies d'un cracquer pour produire respectivement les dimères  $As_2$  et  $P_2$ . Les flux d'arsenic et de phosphore sont contrôlés avec une vanne. Les pressions équivalentes dans les flux (PEF) sont mesurées à l'aide d'une jauge Bayard-Alpert située sur le manipulateur.

Le réacteur est relié sous ultra-vide à un « modutrac » qui est un système de transfert d'échantillons comprenant un four de dégazage et sur lequel sont connectés une chambre de spectroscopie XPS et une chambre de dépôt par PECVD avec plasma ECR. Cet ensemble a permis en particulier la réalisation des préstructures nécessaires à ce travail, qui comprenaient une hétérostructure épitaxiée sur laquelle est déposé le masque dur de  $SiO_2$ . La spectroscopie XPS a aussi été utilisée pour mettre au point certaines procédures de nettoyage de surfaces avant reprise de croissance.

### 2.2.2. Les mécanismes élémentaires de la croissance épitaxiale de semiconducteurs III-V par EJM

Les différents processus élémentaires ayant lieu à la surface de la couche lors de la croissance épitaxiale sont (Figure 2-2):

- l'adsorption des atomes ou des molécules issus du flux incident (a)
- la diffusion de surface des adatoms (b) (e) (f) (i)
- l'incorporation des atomes dans le réseau cristallin de surface (c) (d) (g) (h)
- la désorption des espèces non-incorporées (i)



**Figure 2-2.** Processus élémentaires mis en jeu pendant la croissance épitaxiale [69].

Pour les matériaux III-V, et en raison de la règle des 3 températures, c'est le flux des éléments III qui impose la vitesse de croissance. L'élément V est « envoyé » en excès et ne s'incorporera dans la couche que s'il peut se lier avec un atome d'élément III libre. Après leur adsorption, les adatoms d'éléments III vont diffuser en surface (b) par activation thermique, fonction de la température du substrat. Ils peuvent rencontrer d'autres atomes et conduire à la nucléation d'îlots 2D (c, h) ou s'attacher aux îlots 2D existant (d). Ils peuvent se détacher du bord d'un îlot 2D (e) ou bien diffuser le long d'un bord de marche (f). Pour des températures adaptées, ils finiront par s'incorporer au réseau cristallin de surface. Pour des températures trop élevées les adatoms d'éléments III désorberont (i).

Une des caractéristiques essentielles d'une croissance épitaxiale est qu'elle peut être bidimensionnelle, en se développant monocouche par monocouche. Dans ce cas, la qualité de la croissance dépend principalement de la mobilité de surface des adatoms III, qui elle-même varie avec la température du substrat et du flux des éléments V.

La cinétique de surface des adatoms est caractérisée par le temps moyen de résidence  $\tau$  d'un atome en surface, fonction de l'énergie d'activation à l'adsorption  $E_A$  et de la température de croissance  $T$  selon :

$$\tau = \tau_0 \exp(E_A / kT) \quad \text{Équation 2-1}$$

et par le coefficient de diffusion  $D$ , fonction de l'énergie d'activation à la diffusion  $E_D$  et de la température de croissance  $T$  selon :

$$D = D_0 \exp(-E_D / kT) \quad \text{Équation 2-2}$$

La hauteur de la barrière à la diffusion  $E_d$  dépend de la nature de l'adsorbat et du substrat. Pendant le temps de résidence  $\tau$ , la longueur de diffusion  $\lambda$  de l'adatome est définie par :

$$\lambda = \sqrt{2D\tau} \quad \text{Équation 2-3}$$

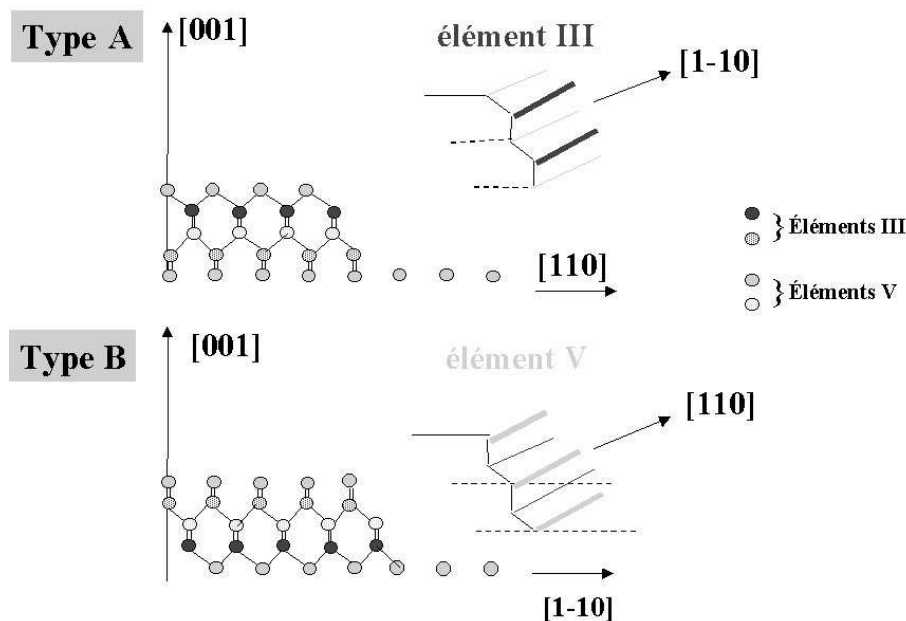
Pour que la croissance puisse s'effectuer monocouche par monocouche, il faut que les adatoms d'éléments III puissent migrer sur la surface de manière à se lier dans les sites d'incorporation que sont les bords ou les crans de marches. En effet, un atome qui arrive à la surface dispose de plusieurs sites d'incorporation qui diffèrent par le nombre de liaisons que l'atome est susceptible de former avec le réseau cristallin de surface. Le site est d'autant plus énergétiquement favorable qu'il est plus fortement lié au réseau. Il s'agit donc préférentiellement d'un coin de marche du réseau de surface. Un tel mécanisme d'incorporation conduit au lissage de la surface et donc à la diminution de son énergie.

La température du substrat a un effet bénéfique sur la diffusion de surface qui est activée thermiquement. Par contre, l'augmentation de la pression d'arsenic a pour effet de limiter la mobilité de surface des adatoms III en multipliant le nombre d'interactions possibles avec des espèces d'éléments V avant qu'ils n'atteignent un bord de marche. Enfin, la mobilité de surface pourra être ralentie voire stoppée sur des défauts cristallins de surface ou des contaminations chimiques de surface.

Une nucléation hétérogène pourra avoir lieu à ces endroits pour annihiler le mode de croissance bidimensionnel. C'est afin d'éliminer ces nucléations hétérogènes que la « préparation » d'un point de vue structural et chimique de la surface est une condition incontournable à la mise en œuvre d'une croissance ou d'une reprise de croissance épitaxiale de qualité.

### 2.2.3. Anisotropie de croissance des semiconducteurs III-V

Une surface réelle, même de très bonne qualité, comporte toujours une densité de marches non négligeable. Ces marches, qui sont réparties aléatoirement sur la surface, sont dues en partie à une coupe imparfaite du substrat de départ et aussi au mode de croissance épitaxiale. Leur orientation dépend du réseau cristallin de surface. Pour une surface (001) d'un semiconducteur III-V de structure zinc-blende, ces marches sont orientées selon [110] et [1-10]. Une surface en cours de croissance est donc constituée d'îlots 2D dont les bords de marches et les crans de marches, représentant des sites préférentiels d'incorporation, sont orientés selon [110] ou [1-10]. Dans le cas de composés III-V, ces marches se distinguent par la nature des liaisons pendantes qui en émergent (Figure 2-3). Les liaisons pendantes de surface des éléments III (Al, In, Ga) sont orientées suivant [110], alors que celles des éléments V (As, P) sont orientées suivant [1-10]. Les marches parallèles à [1-10] présentent donc des liaisons pendantes d'éléments III et sont appelées marches A. Les marches parallèles à [110] présentent des liaisons pendantes d'éléments V et sont appelées marches B.



**Figure 2-3.** Représentation schématique des bords de marche d'un semiconducteur III-V: marche A parallèle à [1-10] et à liaisons pendantes d'éléments III et marche B parallèle à [110] et à liaisons pendantes d'éléments V. [70]

Ainsi, selon la nature de la marche, la diffusion en bord de marche et l'incorporation des adatoms s'effectueront de façon différente. L'une des caractéristiques de la croissance des

semiconducteurs III-V tels que GaAs / GaAs(001) [71] ou  $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$  / InP(001) [72] est l'allongement des îlots 2D selon la direction [1-10]. Cette anisotropie peut être simulée en prenant en compte les longueurs de diffusion plus importantes des adatoms III le long des marches A que des marches B [73]. Cette anisotropie du front de croissance, i.e. des îlots 2D, a aussi été discutée et associée à la reconstruction de surface (2 x 4) généralement observée dans des conditions d'épitaxie standard (i.e. croissance en stabilisation « éléments V ») en terme d'énergie de formation de marches [74] ou de sites de nucléation préférentiels [75][76][77].

## 2.2.4. La diffraction RHEED

### 2.2.4.1. Principe

La diffraction RHEED (*Reflection High Energy Electron Diffraction*) est une technique de caractérisation structurale des surfaces exploitant la diffusion élastique des électrons. Le principe est de faire interagir, sous incidence rasante (1 à 3°), un faisceau d'électrons monoénergétiques et de haute énergie (10 à 20 keV), avec la surface de l'échantillon (Figure 2-4). Dans ces conditions, la profondeur de pénétration des électrons n'est que de quelques plans atomiques et l'information obtenue sera celle d'une diffraction par réflexion et ne concernera donc que la surface de l'échantillon.

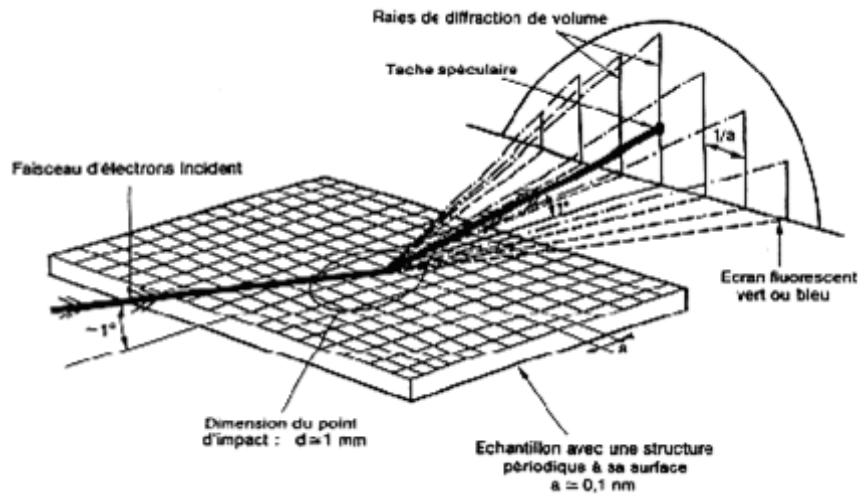
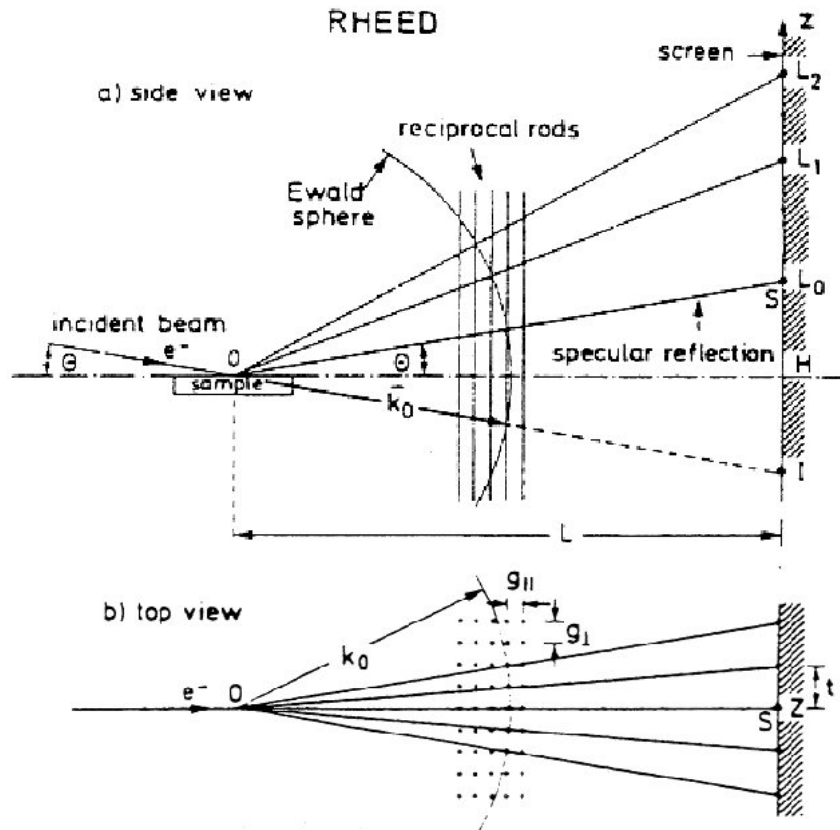


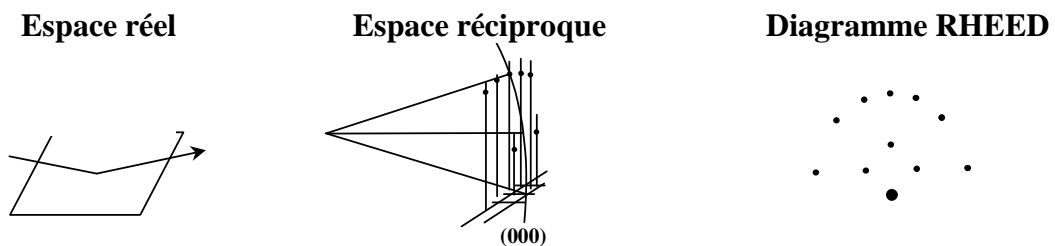
Figure 2-4. Schéma de principe de la diffraction RHEED

Les électrons sont donc diffusés élastiquement sur la surface. Une partie du faisceau est simplement réfléchi et donne la tache spéculaire. L'autre partie est diffractée par les premiers plans atomiques de surface. Le diagramme de diffraction est une image, projetée sur un écran phosphorescent, de l'intersection de la sphère d'Ewald de rayon  $2\pi / \lambda$  (avec  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau incident) avec le réseau réciproque (Figure 2-5).



**Figure 2-5.** Illustration de la construction d'Ewald conduisant à un diagramme de diffraction RHEED typique d'une surface idéale. (a) vue de côté, où les points  $L_n$  indiquent les différentes zones de Laue et (b) vue de dessus, où  $g_{\perp}$  et  $g_{\parallel}$  sont les vecteurs du réseau réciproque [78]

Dans le cas d'une surface idéale (plane et lisse), le réseau réciproque est un réseau de tiges perpendiculaires à la surface, de paramètre de maille  $2\pi/a$  (avec  $a$  le paramètre de maille de surface du réseau direct). Le diagramme RHEED qui correspond à l'intersection de ce réseau avec la sphère d'Ewald sera donc un diagramme de points (Figure 2-6).

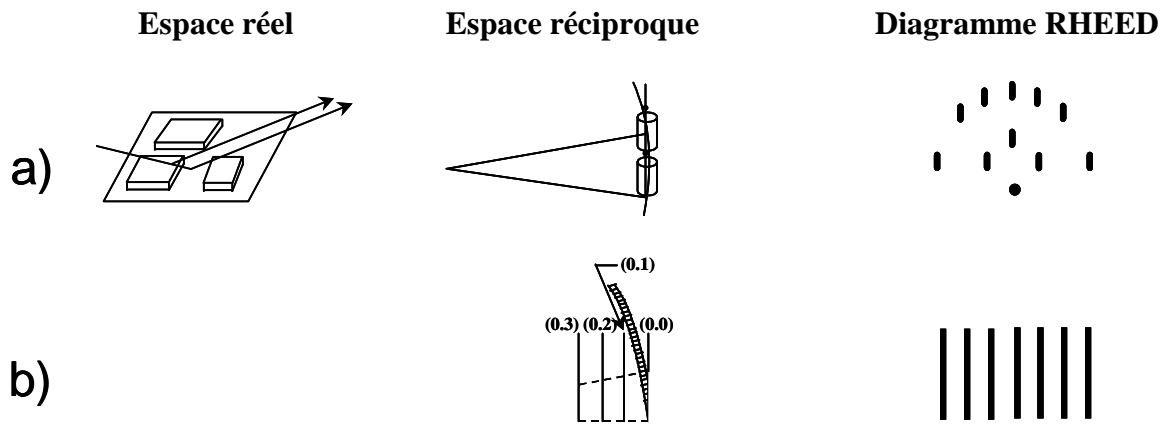


**Figure 2-6.** Illustration de l'obtention d'un diagramme de points pour le cas d'une surface idéale. [79]

### 2.2.4.2. Diagramme RHEED et morphologies de surface

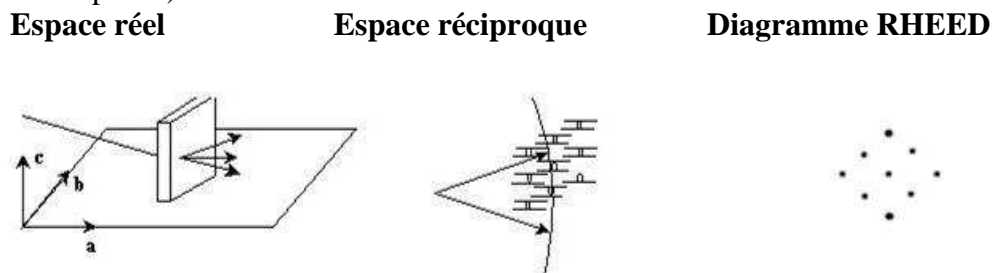
Dans le cas d'une surface réelle, les tiges du réseau réciproque vont être élargies par le désordre structural lié, par exemple à la présence d'îlots 2D, et devenir cylindriques. L'intersection de ces tiges cylindriques avec la sphère d'Ewald conduit à la formation de taches fines et allongées sur le diagramme RHEED (Figure 2-7a). Si l'on tient de l'épaisseur de la sphère d'Ewald, engendrée par un faisceau non parfaitement monoénergétique, et de son grand rayon comparé au paramètre de maille du réseau réciproque, ces taches vont s'allonger suffisamment pour que leur projection sur l'écran conduise à un diagramme de raies (Figure 2-7b).





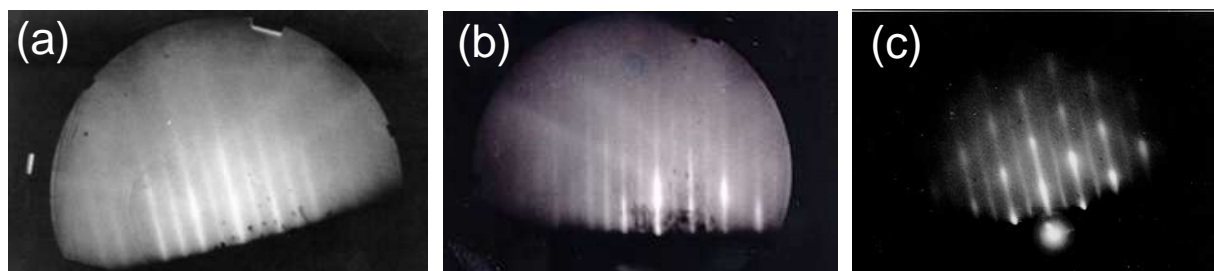
**Figure 2-7.** Illustration de l'obtention d'un diagramme de raies pour le cas d'une surface réelle : (a) par l'élargissement des tiges du réseau réciproque et (b) par l'épaisseur et le grand rayon de la sphère d'Ewald.

Lorsque la surface devient très rugueuse, soit par la présence d'îlots 2D de hauteur supérieure à quelques monocouches, soit par la présence d'îlots 3D, les électrons peuvent alors traverser les sommets de ces îlots et la diffraction devient alors une diffraction par transmission (Figure 2-8). Le réseau réciproque est alors classiquement constitué d'un réseau de points et le diagramme RHEED est alors constitué de taches, appelées taches de Bragg car étant associées à un nœud du réseau réciproque et donc à une famille de plans du réseau réel (lois d'extinction comprises).



**Figure 2-8.** Illustration de l'obtention d'un diagramme de taches issu d'une diffraction par transmission pour le cas d'une surface 2D très rugueuse ou d'une surface 3D.

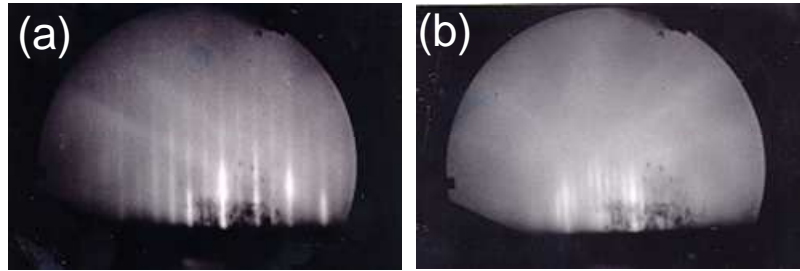
Lors de la croissance d'une couche, la diffraction RHEED permet donc d'apprécier qualitativement la rugosité du front de croissance, voire de connaître son mode de croissance 2D ou 3D. En effet, une augmentation de la rugosité ou bien une transition d'un mode de croissance bidimensionnel (2D) à un mode croissance tridimensionnel (3D) se traduira par l'évolution d'un diagramme de raies vers un diagramme de taches (Figure 2-9). Dans le cas d'un mode de croissance de type Stranski-Krastanov, cela permet de mesurer précisément l'épaisseur critique de la transition 2D/3D du mode de croissance.



**Figure 2-9.** Diagrammes RHEED selon [110] : (a) d'une surface 2D réelle lisse, (b) d'une surface 2D réelle rugueuse et (c) et d'une surface 3D.

### 2.2.4.3. Diagramme RHEED et reconstructions de surface

L'organisation des atomes du dernier plan d'une surface est appelée « reconstruction de surface ». Le dernier plan possède en effet des liaisons pendantes qui constituent un coût en énergie de surface que le système va tendre à minimiser par cette reconstruction. Dans le cas d'une surface (001) d'un semiconducteur III-V, l'énergie de surface va être réduite par la dimérisation des atomes de surface (saturation des liaisons pendantes) et la mise en ordre de ces dimères. La périodicité propre de cet ordre de surface va être plus grande que la périodicité de la surface non reconstruite (identique à celle du volume). Pour un semiconducteur III-V, la reconstruction  $[n \times m]$  de la surface (001) correspond à une maille du réseau de surface  $n$  fois plus grande suivant  $[1-10]$  et  $m$  fois plus grande suivant  $[110]$  que celle de la surface non reconstruite. La diffraction RHEED permet de visualiser le type de reconstruction de surface : il apparaît sur le diagramme de diffraction un sous-réseau de lignes dites « secondaires » dont la périodicité observée selon un azimut donné de diffraction correspond à la périodicité du réseau de surface selon l'azimut perpendiculaire. Une reconstruction caractéristique de la surface des semiconducteurs III-V riche en éléments V est la reconstruction  $(2 \times 4)$  (Figure 2-10) observable pour un taux de couverture en élément V typiquement compris entre 25 et 75%.



**Figure 2-10.** Reconstruction  $(2 \times 4)$  de la surface d'InP observée sur le diagramme RHEED : (a) selon  $[110]$  et (b) selon  $[1-10]$ .

Cette reconstruction de surface peut donc disparaître en fonction de la température et de la pression en éléments V. Un changement de reconstruction peut donc servir à étalonner précisément la température de croissance. Par exemple, la reconstruction de surface  $(2 \times 4)$  de la surface d'InP placée sous une pression de phosphore de  $1 \cdot 10^{-5}$  Torr va disparaître au profit d'une reconstruction  $(2 \times 1)$  lorsque la température de l'échantillon (elle-même étalonnée par rapport à la température de fusion de InSb en ultra-vide qui est égale à  $530^\circ\text{C}$ ) est abaissée en dessous de  $470^\circ\text{C}$ . Toutes les températures de croissance données dans ce manuscrit (mesurées soit avec le thermocouple, soit avec le pyromètre), sont étalonnées par rapport à cette température de  $470^\circ\text{C}$ .

### 2.2.4.4. Oscillations RHEED et vitesse de croissance

La partie du faisceau incident qui est purement réfléchi entraîne la présence de la tache spéculaire sur le diagramme RHEED. L'intensité de cette tache spéculaire est très sensible à la rugosité de la surface. En effet, les marches de surface diffusent une partie des électrons qui ne seront plus collectés dans la tache spéculaire. Ainsi, l'intensité de la tache spéculaire est directement liée à la densité de marches présentes sur la surface. Or, lors d'une croissance monocouche par monocouche par îlots 2D, la formation de ces îlots et des marches associées se fait de façon cyclique : sur une surface idéalement plane, des îlots 2D nucléent et se développent. Puis les atomes arrivant sur la surface s'incorporent préférentiellement aux bords des îlots existants. Lorsque ces îlots atteignent une taille suffisante, ils coalescent pour finalement former à un nouveau plan cristallin complet. Ce cycle peut être observé en suivant

l'intensité de la tache spéculaire qui présente une oscillation de périodicité  $T$  (Figure 2-11). Les maxima d'intensité réfléchie correspondent aux moments où la couche est la plus proche d'un plan cristallin idéal ( $\theta = 0$  et  $\theta = 1$ ). Les minima correspondent aux moments où la monocouche est à moitié remplie. Le temps séparant deux maxima d'intensité correspond donc au temps de dépôt d'une monocouche, i.e. dans le cas d'un semiconducteur III-V, un plan d'éléments III + un plan d'éléments V. Ainsi la mesure du temps séparant deux maxima permet de déterminer la vitesse de croissance  $v$  par la relation simple  $v = a/2T$  (avec  $a$  le paramètre de maille de la couche).

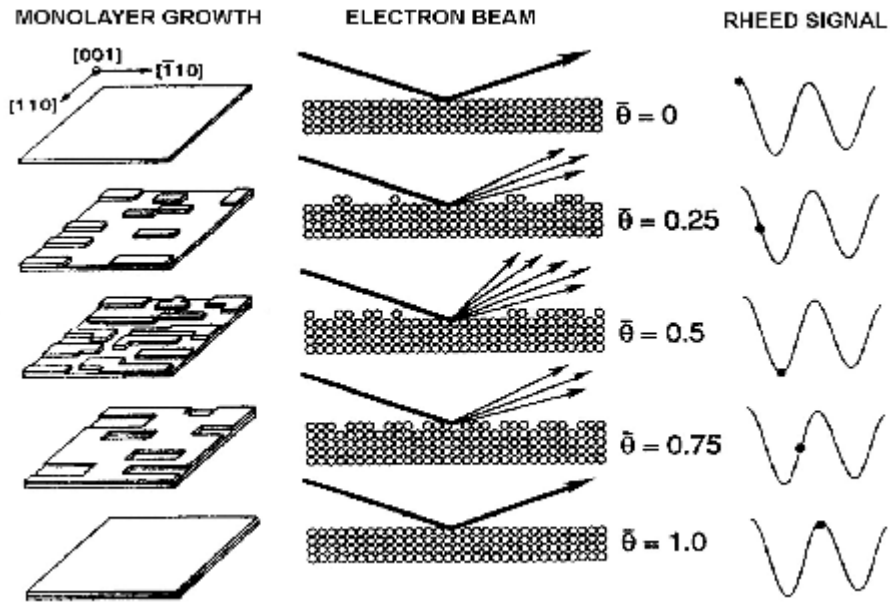


Figure 2-11. Variation de l'intensité d'un faisceau spéculaire lors de la croissance d'une monocouche. [80]

Cette méthode permet une assez grande précision, que l'on peut estimer à +/- 5%, sur la vitesse de croissance et sur l'épaisseur des couches déposées. La Figure 2-12 montre ainsi les oscillations RHEED mesurées pour étalonner la vitesse de croissance des couches d'InAs réalisées dans ce travail. Pour des vitesses de croissance relativement faibles telles que nous avons employées (autour de 0,2  $\mu\text{m/h}$ ), le temps de croissance d'une monocouche est de 5 secondes et des fractions de monocouches sont alors très faciles à contrôler et réalisées avec une très bonne précision.

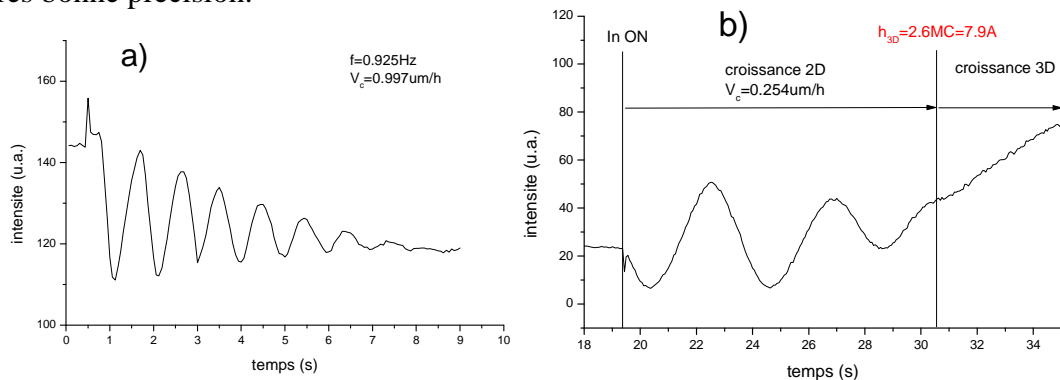


Figure 2-12. Oscillations RHEED réalisées pour l'étalonnage de la vitesse de croissance d'InAs. (a) Croissance d'InP/InP, (b) Croissance d'InAs/InP avant la transition 2D/3D du mode croissance.

## 2.3. La lithographie électronique

Nous présentons maintenant la description détaillée de la technique de la lithographie par un faisceau d'électrons (EBL pour *Electron Beam Lithography*), qui a été l'outil de base utilisé dans ce travail pour la nanostructuration des surfaces. L'EBL est une technique qui permet de créer des motifs avec la résolution nanométrique, non accessible par la lithographie optique classique [81][82]. L'EBL a été employée dès les années 1960 comme une extension de la technologie existante de microscopie électronique de balayage. L'EBL classique utilise des électrons d'énergie élevée pour la génération de motifs dans une couche de résine électro-sensible, en modifiant la solubilité de cette résine dans une solution de développement. Un des mérites de cette technique est une flexibilité importante. Elle permet, en effet, la réalisation de motifs multiples sans la nécessité d'utiliser des masques "physiques" de coût élevé comme pour la lithographie optique, avec des résolutions inaccessibles par la lithographie optique. Toutefois, par rapport à cette dernière, le processus de lithographie est un processus "en série", motif par motif, limité par la vitesse d'écriture. Il est donc coûteux en temps d'écriture des motifs, particulièrement ceux de grande surface, et fait que la lithographie électronique n'est pas très bien adaptée pour une exploitation industrielle massive. Elle représente cependant un excellent outil de travail de laboratoire, d'une flexibilité extrême et d'un bon compromis temps / coût de fabrication, / résolution. Parmi les techniques accessibles à l'INL, la lithographie EBL nous est donc apparue comme le choix le plus approprié aux objectifs de ce travail.

### 2.3.1. Le principe de fonctionnement d'un système de lithographie EBL

La Figure 2-13 montre un schéma de principe d'une colonne MEB/EBL. Les électrons sont produits à partir d'un filament de tungstène relié au générateur à haute tension qui fournit l'énergie suffisante pour que les électrons surmontent la barrière de la fonction de travail de sortie du conducteur. Les électrons sont accélérés et guidés par les objectifs électrostatiques ou magnétiques, jouant le rôle d'objectifs optiques. Des diaphragmes contrôlent le faisceau et son alignement par rapport à l'axe optique. Les déflecteurs de faisceau sont employés pour changer la position du faisceau sur l'échantillon, sans changer la position de l'échantillon elle-même, sur des distances de quelques centaines de micromètres. Les déflecteurs de faisceau sont constitués de lentilles électromagnétiques capables de créer un champ magnétique ou électrostatique avec les lignes de champ perpendiculaires à l'axe vertical Z. Comme ils peuvent être la source de déformations additionnelles du faisceau (aberrations), la déflexion doit être limitée. Habituellement, les déflecteurs de longue portée sont magnétiques, alors que la déflexion de courte portée est induite de façon électrostatique. Un réglage d'astigmatisme est employé pour corriger les imperfections de la construction et l'alignement de la colonne et de la déformation d'image résultante. Cette déviation d'alignement est compensée par des générateurs de champ magnétique ou électrostatique localisés autour de l'axe longitudinal. Le masqueur de faisceau (*beam blanker*) est un système de déflecteurs électrostatiques amplifiés pour masquer très rapidement le faisceau d'électrons. Il se compose de deux électrodes parallèles dans le trajet du faisceau, reliées à un amplificateur rapide. Le *beam blanker* est critique pour la phase d'écriture, parce qu'il permet de dévier le faisceau hors de la zone d'écriture tant qu'il n'est pas stabilisé, lors de chacun de ses déplacements. Le système est équipé d'une cage de Faraday pour mesurer le courant de faisceau. Cette information est nécessaire pour assurer une dose appropriée d'énergie fournie par le faisceau d'électrons à la résine pendant la lithographie.

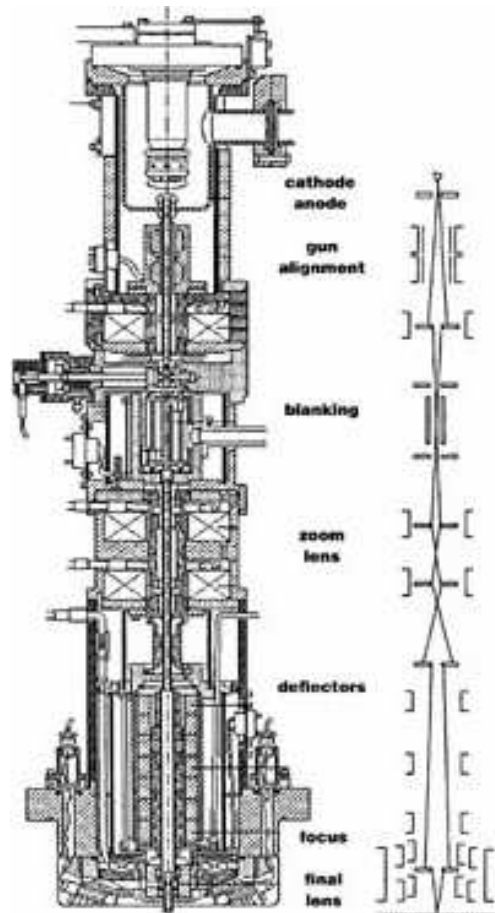


Figure 2-13. Une colonne du MEB/EBL (figure LEICA).

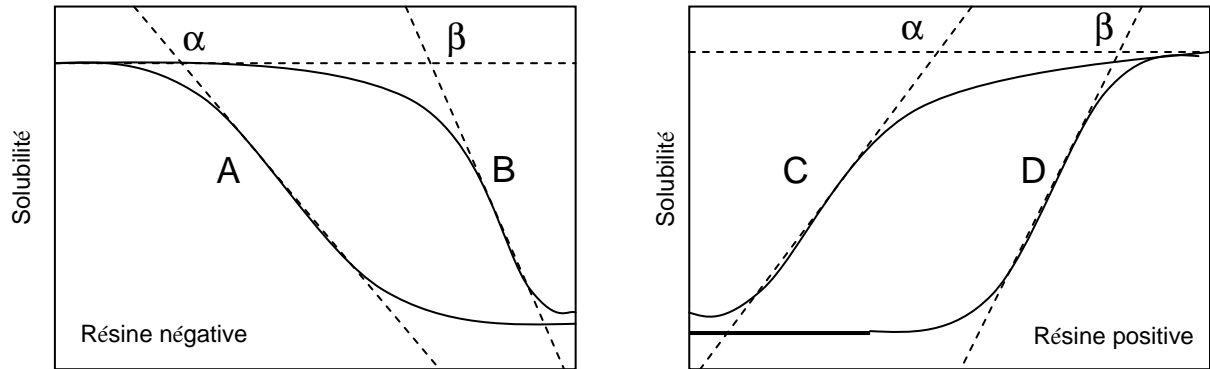
### 2.3.2. Les paramètres de la lithographie électronique

La résolution de la lithographie est déterminée par deux facteurs : la qualité intrinsèque de la colonne et le résultat des interactions du faisceau avec le matériau "cible" (résine, masque dur,...). Du point de vue du système, la résolution est déterminée par le diamètre de faisceau, fonction de la source d'électrons (filament et wehnelt), et des imperfections de la colonne et des objectifs électromagnétiques, qui doivent être pris en compte. L'aberration sphérique de lentilles fait qu'il y a une tendance à focaliser plus fortement les zones périphériques du faisceau que le centre. Pour réduire cet effet, un diaphragme peut être utilisé, au prix d'une réduction du courant de faisceau. L'aberration chromatique vient du fait que les électrons de basse énergie sont plus facilement déviés ou focalisés par des lentilles que les électrons d'énergie plus élevée. Enfin, les électrons sont associés à une longueur d'onde qui peut augmenter le diamètre de faisceau via une diffraction classique. Le deuxième facteur qui influence la qualité de la lithographie est lié aux électrons eux-mêmes : contribution de collisions des électrons dans le substrat et dans la résine, dispersion des électrons primaires, diffusion et retrodiffusion des électrons, génération d'électrons secondaires et effets de proximité.

### 2.3.3. Ecriture par un faisceau d'électrons

Les résines électro-sensibles sont utilisées le plus souvent comme des media d'enregistrement et transfert pour la lithographie électronique. Les résines sont de type positif ou négatif. Une exposition au faisceau d'électrons modifie la structure de la résine, la rendant plus (pour les résines positives) ou moins (pour les résines négatives) sensible à l'action d'un développeur.

Les motifs peuvent être ensuite transférés dans un masque dur, puis dans le substrat par gravure sèche ou humide (en solution). La Figure 2-14 montre la sensibilité des résines négatives et positives au faisceau d'électrons. Pour les résines positives les zones exposées sont ensuite dissoutes dans une solution de développement. Pour les résines négatives, les zones exposées sont les seules qui résistent à l'étape de développement. Pour obtenir de bonnes résolutions, on est amené à rechercher des résines caractérisées par un fort contraste, c'est-à-dire des résines pour lesquelles la variation de la courbe de sensibilité en fonction de la dose d'insolation est la plus abrupte (les angles d'inclinaison  $\alpha$  et  $\beta$  seraient proches de  $90^\circ$ ). Cette haute sensibilité permet également une plus grande vitesse d'écriture, car moins d'électrons sont nécessaires pour insoler la zone exposée.



**Figure 2-14.** Solubilité des résines négative et positive en fonction de la dose d'insolation. Les courbes A-D présentent les résines de : A,C – haute sensibilité, faible contraste, B,D – faible sensibilité, haut contraste. Pour la résine négative et de pente  $\alpha > \beta$ , la résine A est plus sensible que la résine B. Pour la résine positive et de pente  $\alpha > \beta$ , la résine C est plus sensible que la résine D.

### 2.3.3.1. Résine positive (PMMA)

La résine positive PMMA [83] (polyméthylméthacrylate) fabriquée par MicroChem [84] a été employée en tant que résine positive. La PMMA est déposée sur un échantillon en utilisant une tournette (spin coating). Après l'étape de dépôt, la résine est polymérisée par recuit (à  $180^\circ\text{C}$  pendant 90 s). Le faisceau d'électrons casse les liaisons des chaînes de polymère qui constituent la couche en laissant les fragments qui sont ensuite dissous préférentiellement dans un bain de développement, comme une solution de MIBK diluée dans de l'isopropanol IPA pour limiter la dissolution des zones non exposées. La PMMA est caractérisée par une très bonne adhésion au masque dur ( $\text{SiO}_2$ ) sur lequel elle forme une couche homogène sans utilisation d'un promoteur d'adhérence, une bonne sensibilité au faisceau d'électrons (avec un seuil de  $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) et une faible sensibilité au rayonnement X, qui limite les effets de proximité. La PMMA est aussi sensible au rayonnement UV lointain. Deux résines PMMA ont été utilisées : 950 A4 et A6 (poids moléculaire de 950 000 dissous dans 4% - 6% d'anisole). L'épaisseur finale après étalement dépend de la concentration d'anisole, qui influence la viscosité. L'épaisseur de résine est de l'ordre de 200 nm. Les motifs sont développés dans une solution de MIBK/IPA 1:3 pendant 45 s, et l'échantillon est ensuite recuit à  $100^\circ\text{C}$  pendant 60s. La résine PMMA n'est pas résistante au plasma oxygène et aux solvants, comme l'acétone, qui sont utilisés pour enlever les résidus de la résine.

### 2.3.3.2. Résine négative – ma-N 2403

L'exposition de la résine négative au faisceau d'électrons lie les chaînes de polymère ensemble, ce qui diminue leur solubilité dans un bain de développement. La résine négative ma-N 2403 fabriquée par Micro Resist Technology [85] montre une sensibilité au faisceau

d'électrons et lointains UV. Elle peut être développée dans des solutions alcalino – aqueuses et présente une bonne résistance aux solutions acides et basiques. Avant le dépôt de la résine les échantillons sont nettoyés par un plasma O<sub>2</sub> pour enlever les contaminations organiques de la surface. L'épaisseur de la résine négative, déposée dans les conditions de laboratoire (température 23°C, humidité 30%) est de 250-300 nm pour une vitesse de 5000 tours/minute pendant 30 s et 200-250 nm pour une vitesse de 7000 tours/minute, pour les échantillons non fonctionnalisés. Pour les échantillons fonctionnalisés (c.f Chapitre 3), l'épaisseur augmente jusqu'aux 400 nm (5000 tours/minute). L'épaisseur est déterminée aussi par la taille de l'échantillon en raison des effets de bord et varie en fonction de la tournette utilisée. Un recuit de la résine d'une minute à 90°C est effectué afin de la polymériser. La résine ma-N a un avantage important par rapport à une autre résine disponible dans le commerce et très populaire (NEB). Elle n'est pas sensible à la lumière blanche, ce qui est un critère important pour les conditions expérimentales à l'INL.

#### **2.3.4. Le système MEB/EBL à l'INL**

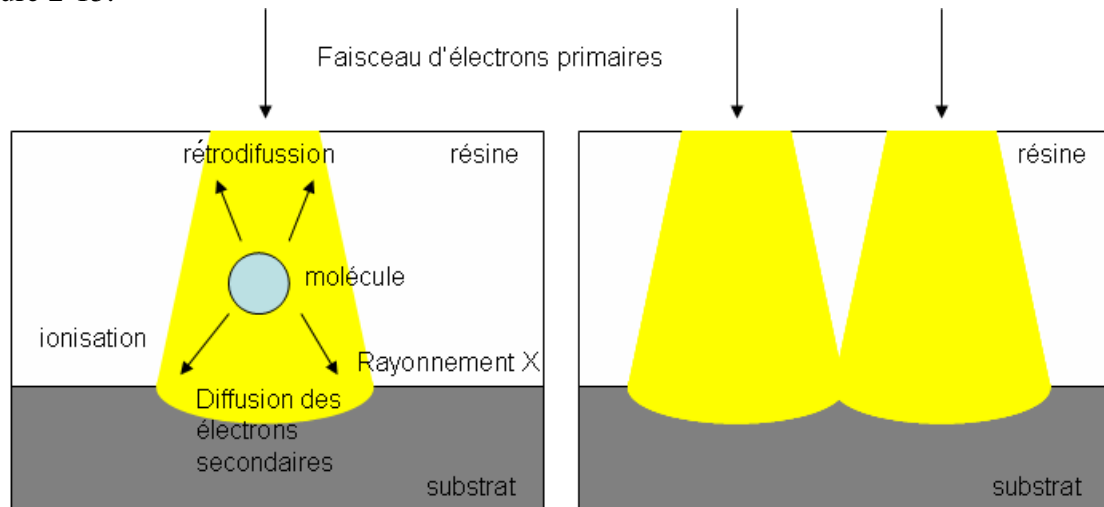
Le système EBL utilisé dans ce travail est constitué d'un microscope électronique à balayage (MEB) JEOL 5500 modifié, équipé d'un système d'écriture Elphy (RAITH GmbH). Le système se compose de la colonne proprement dite, décrite aux paragraphes précédents, et de la chambre où se situe la platine porte – échantillon. Cette chambre est reliée à un système de pompage, nécessaire pour maintenir le niveau de vide pendant le fonctionnement de la machine (10<sup>-4</sup> Pa). Le système est placé sur une table anti-vibrations qui doit isoler le système des vibrations externes. Le déplacement de l'échantillon sous le faisceau est assuré par des platines motorisées. Le déplacement vertical est manuel. Le faisceau peut être déplacé sur les petites distances (<10 µm) en utilisant les déflecteurs électromagnétiques, sans nécessité de déplacer physiquement l'échantillon. Le système est commandé par un PC qui pilote les différentes fonctions et paramètres du MEB. La tension d'accélération maximale est de 30 kV et la distance de travail est de 8-11 nm. La résolution théorique maximale est de 4 nm pour la distance de 6 mm.

#### **2.3.5. Effets de proximité**

Les systèmes EBL sont capables de créer des motifs très fins, mais ce n'est pas le diamètre du faisceau qui détermine la résolution de la lithographie. La nature et l'intensité des mécanismes d'interaction entre les électrons de haute énergie, les particules et les molécules de la résine déterminent la résolution de la lithographie à un degré beaucoup plus important que le diamètre du faisceau. Les électrons accélérés dans le tube de MEB ont des énergies plus hautes que l'énergie de liaison de la cible. En fonction de l'énergie des électrons de faisceau (électrons primaires), ils peuvent agir avec les électrons de bandes externes des atomes de cible (résine et substrat) qui sont responsables des propriétés chimiques des matériaux, mais également avec les électrons des bandes intérieures en perdant une partie de leur énergie. Un électron frappant un atome de cible induira un certain nombre de réactions secondaires et gênera des électrons secondaires d'énergie plus basse, desquelles trajectoires ne sont pas forcément parallèles aux chemins des électrons primaires. En raison des forces répulsives électrostatiques entre les électrons de charge négative, la zone affectée par les électrons secondaires peut s'élargir vers le fond. Ce phénomène est appelé la diffusion et la rétrodiffusion des électrons (*scattering* et *backscattering*). Les électrons des bandes extérieures sont forcés de remplir les bandes intérieures où manquent des électrons frappés par des électrons primaires. Cette « relaxation électronique » est accompagnée par l'émission d'un rayonnement X, qui n'est pas unidirectionnelle. Ce rayonnement est adsorbé par la résine et peut changer sa solubilité autour de la zone où la réaction a lieu. Le faisceau est



influencé aussi par les champs électriques et magnétiques de sources externes qui peuvent contribuer à l'élargissement du faisceau. Les réactions qui interviennent sont montrées sur la Figure 2-15.



**Figure 2-15.** Représentation schématique de l'effet de proximité.

Une conséquence des réactions décrites ci-dessus est l'effet de proximité, qui est un des facteurs les plus importants qui limitent la résolution de la lithographie. La Figure 2-15 montre la situation où deux zones proches sont exposées au faisceau des électrons. La région entre les deux motifs est exposée de manière indirecte, ce qui conduit à la dégradation de la forme envisagée. Au lieu de deux trous ronds, on obtiendra un trou plus grand de forme allongée. Ce problème est particulièrement important pour des réseaux de motifs de très haute densité (dans notre cas, les réseaux des trous ou des mesas de périodicités inférieures à 200 nm) ou si des motifs carrés sont envisagés. Avec la diminution des dimensions, la forme carrée sera de plus en plus perturbée et finalement une forme arrondie sera obtenue, avec le rayon des coins plus grands que le rayon du faisceau original des électrons primaires. Pour réduire l'effet de proximité il existe plusieurs solutions :

- augmenter la tension d'accélération :

L'augmentation de la tension d'accélération conduit à la réduction des modifications des trajectoires des électrons en raison du faible temps de passage des électrons fortement accélérés. Le faisceau sera également plus cohérent. Les électrons pénétreront plus profondément dans la structure et auront moins d'influence sur la résine par rétrodiffusion. De plus, les influences d'environnement (les champs électriques et magnétiques) seront moins significatives.

- diminuer le courant de faisceau :

Un courant de faisceau faible diminue les forces répulsives entre les électrons du faisceau, la concentration des électrons est plus faible et le nombre des réactions cascades générées par les électrons primaires est aussi plus faible. Par contre, la diminution de courant de faisceau impose l'augmentation des temps d'exposition.

- diminuer l'épaisseur de la résine :

Une épaisseur de résine plus faible conduit à la diminution de l'effet d'élargissement du faisceau dans la résine. La génération des électrons secondaires dans la couche de résine est ainsi limitée dans les couches suffisamment fines.

- utiliser des masques intermédiaires de matériaux constitués d'éléments de nombre atomique plus grand :



L'utilisation des matériaux lourds abaissera l'énergie des électrons et diminuera la retrodiffusion et la transmission du rayonnement X. Ceci permettra de diminuer la divergence au niveau de la zone exposée et d'obtenir une résolution plus élevée.

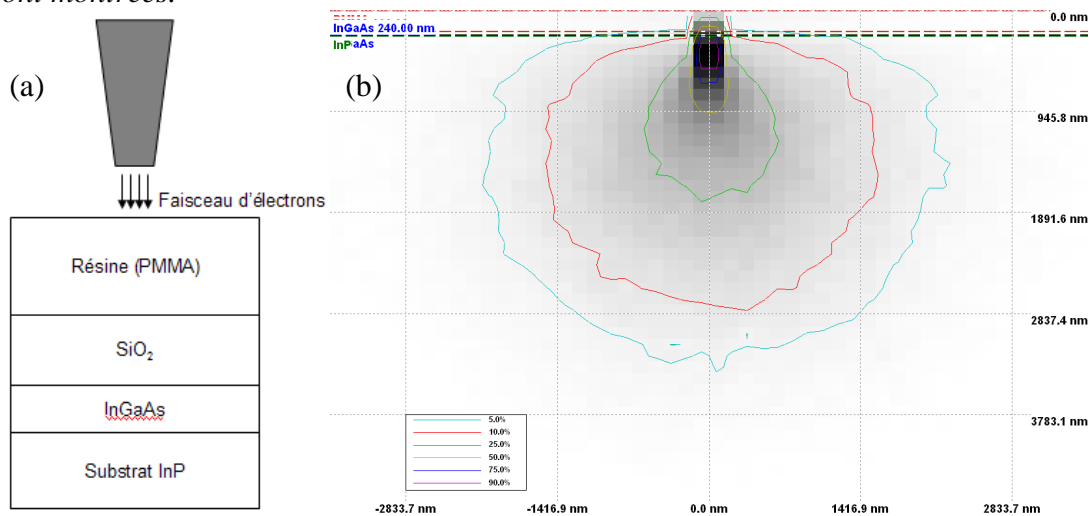
- utiliser des algorithmes de correction :

Les algorithmes de correction de l'effet de proximité prennent en compte les distances entre les motifs et règlent les doses pour éviter les surexpositions. Les algorithmes de correction sont en général disponibles avec les logiciels fournis avec les systèmes MEB/EBL.

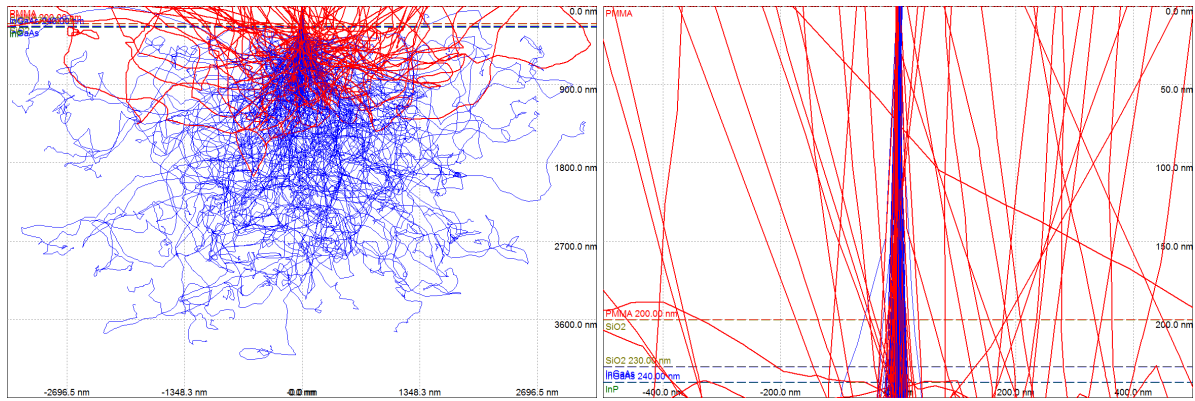
Pour quantifier l'influence des facteurs exposés ci-dessus et pour retrouver les limites supérieures en résolution de notre équipement e-beam, nous avons effectué des simulations de trajectoires d'électrons dans nos préstructures avec nos conditions expérimentales (tension d'accélération, largeur de faisceau d'électrons) en utilisant le logiciel CASINO© [86] (voir figures ci-après).

*Le logiciel CASINO a été développé à l'Université de Sherbrooke pour modéliser les interactions entre électrons et matière dans un faisceau d'électrons qui interagit avec une couche mince. Sachant que les effets de proximité jouent un rôle parfois prédominant dans la formation de motifs à haute densité, le logiciel permet de rendre compte de la différence existant entre la conception (design de motifs) et les motifs obtenus dans une résine ou un substrat. Le logiciel utilise la méthode Monte Carlo et plusieurs modèles physiques pour simuler les trajectoires des électrons (prenant en compte les électrons retrodiffusés, le rayonnement X et l'énergie absorbée par l'échantillon) dans des hétérostructures avec des couches de composition chimique, épaisseur et largeur définies par l'utilisateur (voir Figure 2-16) L'interface graphique permet d'observer les trajectoires d'un certain nombre d'électrons et de calculer leurs énergies à travers les différentes couches de l'hétérostructure et d'estimer les effets d'exposition en termes de géométrie des motifs résultants.*

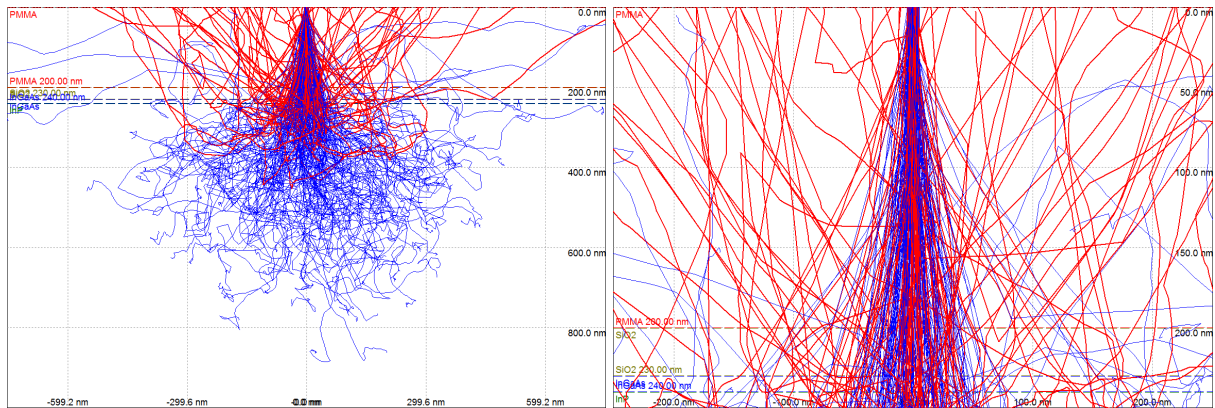
*Dans les Figures 2-17 - 2.22 qui suivent et qui montrent les résultats de nos simulations, la couleur bleue indique les trajets des électrons diffusés et la couleur rouge indique les trajets des électrons retrodiffusés. L'image de gauche est à l'échelle et l'image de droite montre un grandissement de la surface de l'échantillon simulé. Les lignes horizontales représentent les frontières entre les différentes couches. La simulation est réalisée pour 200 électrons et pour un diamètre de faisceau de 10 nm. Seules les trajectoires des électrons d'énergie >0.5keV sont montrées.*



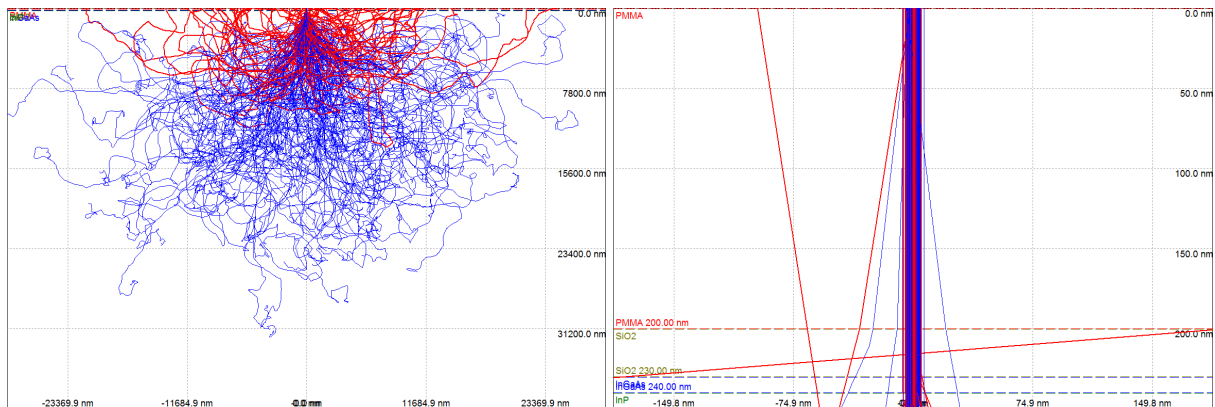
**Figure 2-16.** (a) Schéma de la préstructure utilisée pour les simulations. (b) Distribution de l'énergie dissipée dans une structure pendant l'exposition au faisceau d'électrons, pour une tension de 30 kV, une épaisseur de PMMA de 200 nm et une épaisseur de SiO<sub>2</sub> de 30 nm. La ligne horizontale supérieure représente la surface de la couche de PMMA.



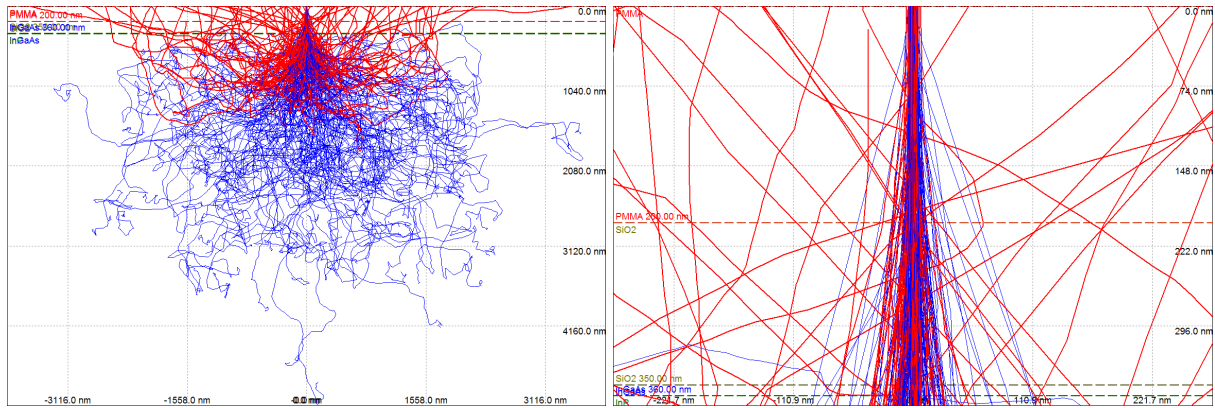
**Figure 2-17.** Distribution des électrons (trajectoires) dans une structure : PMMA (200 nm) / SiO<sub>2</sub> (30 nm) / InGaAs (10 nm) / InP pour une tension d'accélération de 30 kV.



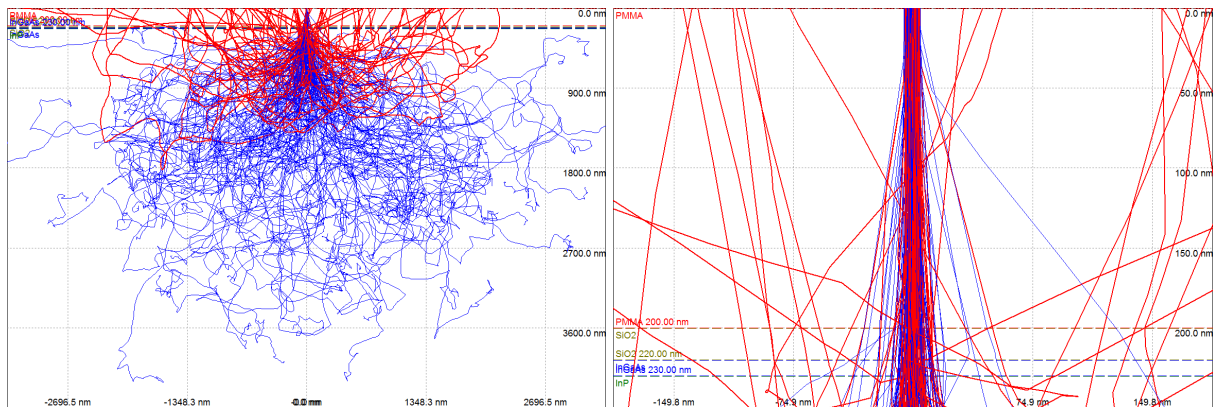
**Figure 2-18.** Distribution des électrons (trajectoires) dans une structure PMMA (200 nm) / SiO<sub>2</sub> (30 nm) / InGaAs (10 nm) / InP pour une tension d'accélération de 10 kV.



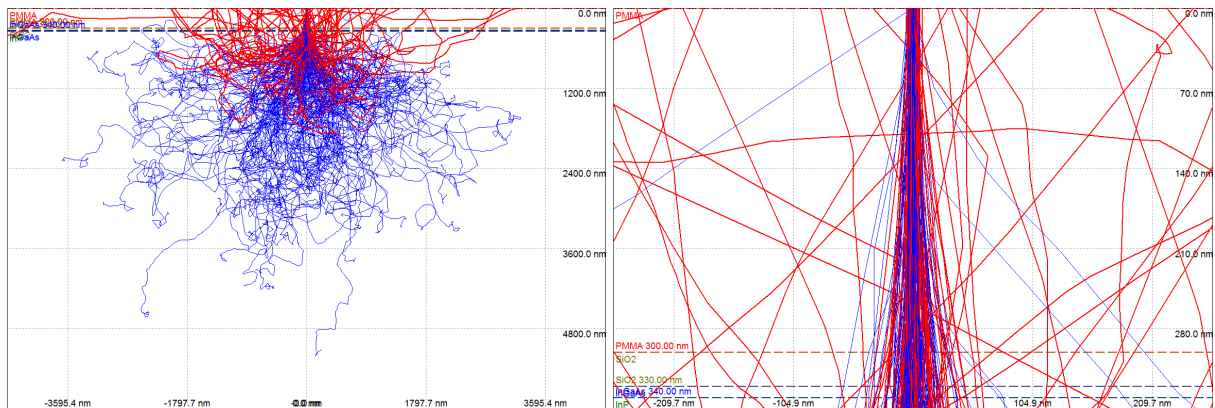
**Figure 2-19.** Distribution des électrons (trajectoires) dans une structure PMMA (200 nm) / SiO<sub>2</sub> (30 nm) / InGaAs (10 nm) / InP. La tension d'accélération est 100 kV.



**Figure 2-20.** Distribution des électrons (trajectoires) dans une structure PMMA (200 nm) / SiO<sub>2</sub> (150 nm) / InGaAs (10 nm) / InP. La tension d'accélération est 30 kV.



**Figure 2-21** Distribution des électrons (trajectoires) dans une structure PMMA (200 nm) / SiO<sub>2</sub> (20 nm) / InGaAs (10 nm) / InP. La tension d'accélération est 30 kV.



**Figure 2-22** Distribution des électrons (trajectoires) dans une structure PMMA (300 nm) / SiO<sub>2</sub> (20 nm) / InGaAs (10 nm) / InP. La tension d'accélération est 30 kV.

L'échantillon simulé est constitué d'un substrat d'InP, d'une couche d'InGaAs de 10 nm, d'une couche de SiO<sub>2</sub> et d'une couche de résine PMMA. Le diamètre du faisceau d'électrons généré par le système EB a été fixé à 10 nm. Les Figure 2-16 et Figure 2-17 montrent respectivement la distribution d'énergie dissipée dans la structure et les trajectoires des électrons diffusés et rétrodiffusés dans cette structure pour les conditions classiques. La profondeur de pénétration des électrons peut atteindre quelques  $\mu\text{m}$ . Les Figure 2-18 et Figure 2-19 montrent respectivement les résultats pour une tension 10 kV et de 100 kV. Pour 10 kV, la largeur du faisceau à la surface augmente jusqu'à 200 nm et la profondeur de pénétration

est de 800 nm. Les meilleurs résultats, en termes de diminution de l'effet de proximité, sont obtenus avec la tension de 100 kV. Le diamètre du faisceau étant constant et égal à 10 nm, le faisceau ne diverge donc pas dans la zone de la résine. Notre système ne pouvant pas générer une tension 100 kV, le résultat n'est présenté qu'à titre de référence. L'effet de l'augmentation de l'épaisseur de la couche de SiO<sub>2</sub> de 20 à 150 nm est montré sur les Figure 2-20 et Figure 2-21. Une augmentation de 25% de la largeur du faisceau est observée, ainsi qu'une diminution de la profondeur de pénétration (environ 300 nm). Dans la pratique, l'épaisseur de cette couche doit être diminuée pour limiter la gravure isotrope. Les Figure 2-21 et Figure 2-22 montrent l'effet de l'épaisseur de la résine. En augmentant la valeur de 200 à 300 nm, la largeur du faisceau est augmentée de 45 à 70 nm.

Le diamètre des trous/mésas éventuellement gravés est égal au diamètre du faisceau à l'interface résine/SiO<sub>2</sub>. Pour ce cas, la valeur du diamètre du faisceau à la surface est d'environ 45 nm, ce qui est en bon accord avec nos résultats expérimentaux (en prenant en compte une légère augmentation de taille à cause de la gravure). Cependant dans les simulations nous avons considéré une stabilité idéale de la colonne du microscope, ce qui n'est pas forcément le cas expérimentalement. La résolution de la lithographie est aussi déterminée par le type de développeur utilisé et par la stabilité de la colonne du microscope, qui est en fait le facteur déterminant et spécifique pour chaque système de lithographie.

## 2.4. Les techniques de gravure

### 2.4.1. Introduction à la gravure sèche et humide

Les étapes de gravure sont nécessaires pour la fabrication des nanostructures dans les technologies « top-down ». Les motifs sont créés par le déplacement local de matériau qui constitue le substrat. Indépendamment du type gravure (chimique humide, photo et électrochimique ou sèche, ionique) nous définissons la masse du matériau enlevé ( $M_{\text{grav}}$ ) comme un produit du taux de gravure  $r_{\text{grav}}$ , de la durée  $t_{\text{grav}}$ , de la surface de gravure  $A$  et de la densité du matériau de cible  $\rho$  :

$$M_{\text{grav}} = r_{\text{grav}} \cdot t_{\text{grav}} \cdot A \cdot \rho \quad \text{Équation 2-4}$$

Le taux de gravure ( $r_{\text{grav}}$ ) est le rapport entre la profondeur des motifs gravés ( $p_{\text{grav}}$ ) et le temps de gravure :

$$(t_{\text{grav}}) : r_{\text{grav}} = p_{\text{grav}} / t_{\text{grav}} \quad \text{Équation 2-5}$$

Un des principaux problèmes de la gravure est la sélectivité, définie comme le rapport des vitesses d'enlèvement du matériau cible et du/des autres matériaux. La gravure humide en solution est caractérisée par une sélectivité élevée comparée à la gravure sèche, ce qui est important en cas de structures multicouches composées de couches fonctionnelles minces. Toutefois, la gravure sèche a un intérêt particulier pour la micro - nanotechnologie, particulièrement pour des structures de complexité élevée, en raison de la direction préférentielle de gravure (anisotropie élevée) et du mécanisme d'enlèvement des produits de gravure, par comparaison aux techniques de la gravure humide. La gravure sèche a été développée pendant les 30 dernières années et les procédures ont été bien établies pour graver aussi bien des matériaux utilisés en microélectronique silicium que des matériaux III-V.

Dans ce travail nous avons dû graver différents matériaux pour réaliser la nanostructuration de surface : substrat d'InP, couche sacrificielle d'InGaAs et masque dur de silice. Le travail en échelle nanométrique exige le choix et l'optimisation appropriés des méthodes de gravure sèche et humide. Les solutions généralement utilisées pour graver les mêmes matériaux à

l'échelle micrométrique (profondeur de gravure de quelques centaines de nanomètres à quelques microns), ne peuvent pas s'employer directement : les surfaces et profondeurs de gravure mises en jeu sont très différentes, et la nature des interfaces, ainsi que leur état de contamination, jouent un rôle primordial sur les vitesses de gravure. En plus, la vitesse de gravure dépend de la géométrie et de la taille des motifs nanostructurés, principalement à cause du taux variable d'évacuation des produits de gravure. Pour les motifs tridimensionnels il faut prendre en compte l'anisotropie de gravure, c'est-à-dire les différences de vitesse de gravure selon la direction cristallographique, et la durée de l'attaque doit être soigneusement ajustée en fonction de chaque cas particulier. Une méthode rigoureuse pour déterminer les bonnes conditions de gravure est d'utiliser des échantillons témoins nanostructurés par lithographie électronique avec les vraies dimensions de motifs et de caractériser les échantillons obtenus par AFM. Pour ce travail, nous avons employé les deux méthodes de gravure, la gravure « humide » et la gravure « sèche » par RIE (Reactive Ion Etching).

### 2.4.2. Gravure sèche

Le système de gravure ionique (sèche) [87] est constitué d'une chambre (enceinte) reliée à un système de pompage permettant d'atteindre un vide de travail de l'ordre de 100 mTorr, et d'un générateur à haute fréquence pour la production du plasma. Dans le cas de la gravure ionique simple, les ions non réactifs d'énergie élevée sont accélérés de l'anode vers la cathode et frappent les atomes de cible, les éjectant par action mécanique. L'énergie cinétique de tels ions doit être plus haute que l'énergie de liaison des atomes de matériau de cible. Le matériau de cible est converti en phase gazeuse et emporté par la convection. Les lignes de la force du champ électrique sont approximativement perpendiculaires au substrat, et la gravure est fortement directive et verticale. La vitesse de gravure mécanique dans ce type de réacteurs dépend de la puissance appliquée et de la pression d'utilisation. Le processus de gravure sèche peut être contrôlé plus efficacement, quand la génération d'ions est indépendante de la source d'ions. Dans ce cas-ci, le contrôle précis des énergies et d'une forte densité d'ions permet une gravure précise sans dommages potentiels de la cible, induits thermiquement ou par le plasma.

Dans les réacteurs RIE, la gravure sèche « mécanique » est cependant accompagnée par de la gravure chimique due à la réactivité chimique du matériau avec les espèces « gravantes ». La composante chimique du processus de gravure augmente l'isotropie (rapport de la vitesse des attaques selon les directions parallèle et perpendiculaire au plan du substrat), ayant pour résultat des sous-gravures typiques des techniques de gravure humide. Cet effet peut être réduit au minimum en induisant chimiquement la passivation des surfaces parallèles aux trajets des ions. La couche de passivation s'appelle une couche d'inhibiteur et empêche le déplacement matériel excessif des surfaces verticales. Un problème important avec la gravure ionique est le fait que l'impact des ions fortement énergiques peut endommager la surface, induisant des défauts cristallins et modifier les propriétés électroniques comme la conductivité électronique.

Le réacteur RIE de l'INL, NEXTRAL NE 110 est équipé d'un système de contrôle in-situ de fin de gravure (Jobin-Yvon/Sofie) par interférométrie laser, qui permet de détecter les interfaces entre les couches gravées et de calculer la vitesse de gravure pour les couches suffisamment épaisses.

#### 2.4.2.1. Gravure ionique d'InP et d'InGaAs dans un plasma $\text{CH}_4:\text{H}_2$

La gravure ionique RIE est caractérisée par une bonne reproduction des motifs du masque, un bon contrôle de la vitesse de gravure (pour les couches relativement épaisses, pour lesquelles le temps d'activation est négligeable par comparaison avec le temps de gravure), de bonnes



reproductibilité et uniformité sur une grande surface. Un mélange de méthane et d'hydrogène  $\text{CH}_4:\text{H}_2$  [88][89][90][91][92][102], ou un milieu chloré [93][94][95] sont les gaz les plus utilisés pour graver les composés binaires, ternaires et quaternaires contenant In, Ga, P et As. La gravure sèche peut être une source de dégradation de la surface gravée et influencer les résultats de reprise de croissance épitaxiale sur ce type de surfaces.

La gravure RIE s'accompagne souvent d'un dépôt d'espèces telles que des polymères [96][97]. La gravure sèche dans le plasma  $\text{CH}_4:\text{H}_2$  crée des espèces insaturées (principalement des hydrocarbures) qui vont former un dépôt inhibiteur sur les parois latérales. L'anisotropie de gravure se produit en raison de deux mécanismes généraux : un effet de bombardement ionique et la formation de cette couche dite « inhibitrice » sur les surfaces verticales [89][98]. Le polymère se forme aussi sur les surfaces horizontales, mais les surfaces horizontales sont mieux exposées au plasma et la vitesse de gravure est plus forte que le taux de dépôt de polymère. Les surfaces verticales sont exposées aux ions indirectement par suite de la dispersion et de la réflexion des particules sur les surfaces horizontales voisines. Le flux d'ions est fortement réduit par rapport aux surfaces horizontales. Cette couche inhibitrice empêche les réactions et la désorption des produits de la gravure des surfaces verticales. La présence d'oxygène pendant la gravure peut réduire le dépôt de polymères sur les flancs, mais dans le même temps peut réduire la directionnalité de gravure, la couche inhibitrice ne protégeant plus les flancs.

La vitesse de gravure est liée à la tension d'auto-polarisation  $V_{\text{bias}}$ , à la densité de puissance RF, au flux de gaz, au rapport  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ , et à la pression dans l'enceinte. Les taux de dépôt et de gravure d'InP augmentent avec le débit de gaz, à cause du nombre plus important de molécules disponibles pour les réactions par unité de temps. Les paramètres de la gravure pour les III-V dans l'enceinte ont été optimisés en prenant en compte la reproductibilité, l'uniformité de taux de gravure, un faible dépôt de polymère et une bonne anisotropie. Dans nos conditions expérimentales<sup>2</sup>, la vitesse de gravure d'InP est d'environ 1 nm/s, celle d'InGaAs est d'environ 0.5 nm/s et l'anisotropie de gravure (le rapport de gravure dans la direction verticale et dans la direction horizontale) est de 12:1.

Les produits de la gravure d'InP et d'InGaAs ont été identifiés comme étant principalement  $\text{In}(\text{CH}_3)$ ,  $\text{Ga}(\text{CH}_3)$ ,  $(\text{GaH}_3)_2$ ,  $\text{PH}_3$  et  $\text{AsH}_3$ . Les radicaux organiques ( $\text{CH}_4$ ) sont responsables de la volatilisation des éléments III (sous forme d'espèces organométalliques) et l'hydrogène enlève les éléments V (sous forme d'hydrures). Les différences dans le caractère volatile des produits de gravure conduisent à la désorption préférentielle d'un des éléments (l'élément V) et donc à une non-stœchiométrie de ces matériaux. L'hydrogène est principalement responsable pour la désorption de phosphore, alors que les radicaux organiques sont responsables de la désorption d'In. Les autres produits de gravure d'InP sont :  $\text{PCH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{P}^+$ ,  $\text{CH}_2\text{P}_2$ , les ions atomiques et moléculaires :  $\text{P}^-$ ,  $\text{PC}^-$ ,  $\text{PO}^-$ ,  $\text{P}_2$ ,  $\text{P}_2\text{H}^-$ ,  $\text{P}_2\text{OH}^-$ ,  $\text{P}_3$ ,  $\text{In}^-$ ,  $\text{InO}^-$ ,  $\text{InP}^-$ ,  $\text{InP}_2$ . L'identification des masses par spectrométrie indique les produits :  $\text{PH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{P}^+$ ,  $\text{CH}_2\text{P}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{PH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{PH}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$  qui sont caractéristiques de la gravure de phosphore. Pour le cas des éléments III, l'identification est plus compliquée, mais In peut être désorbé dans :  $\text{CH}_3\text{In}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{InH}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{In}^+$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{In}^+$  [89]. L'analyse a aussi montré la présence dans l'enceinte de clusters de carbone et d'hydrocarbonés :  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Les contaminations ( $\text{C}_9\text{H}_x$ ) carbonées ont été retrouvées sur les murs de l'enceinte ; il est nécessaire de nettoyer ou passiver les murs de réacteur avant de réaliser le processus de gravure pour éviter des espèces réactives additionnelles.

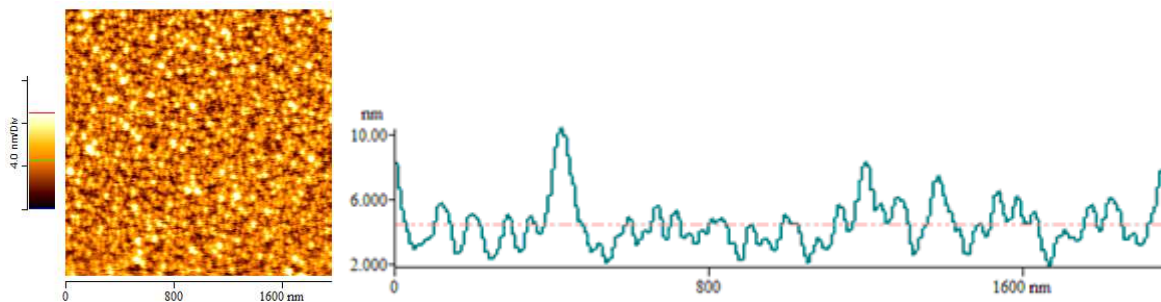
La gravure ionique est une source de dégradation du matériau gravé. L'énergie des ions, leur densité et les réactions chimiques entre le substrat et les espèces ioniques jouent un rôle prédominant dans la création de défauts et dans leur concentration.

<sup>2</sup> Plasma  $\text{CH}_4:\text{H}_2$ , débit de gaz 15/30 sccm, pression 100 mTorr, puissance 100 W.

Il a été montré que la stoechiométrie de l'InP gravé par RIE n'est pas conservée [99] [100] [101]. Des mesures d'AES (Auger Electron Spectroscopy) et de SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) sur des surfaces d'InP gravées prouvent qu'elles sont déplétées en phosphore. Des zones riches en indium (In-riche) sont facilement oxydées lors de l'exposition à l'air. La déplétion en phosphore dépend de l'énergie des ions utilisés pour la gravure. La profondeur de la désorption du phosphore peut atteindre 10 nm pour une gravure de 30 nm. Les mesures de PL ont indiqué que les dommages électriques du substrat gravé se prolongent beaucoup plus profondément que les dommages structuraux. Une forte densité des ions peut provoquer la coalescence de l'indium et créer des agrégats d'indium métallique sur la surface. La déplétion de phosphore [102][103][104][105] qui se produit généralement lors de la gravure sèche d'InP provient des effets physiques (pulvérisation préférentielle de P de façon analogue à la gravure par faisceau d'ions FIB) [106][107], des effets chimiques (volatilisation préférentielle des produits  $\text{PH}_x$ ) ou d'une combinaison des deux mécanismes.

Les surfaces exposées à l'hydrogène pur s'avèrent sensiblement appauvries en phosphore [89] et une formation de gouttelettes d'indium peut être observée sur les surfaces gravées sous certaines conditions [104][108][109]. De plus les produits contenant l'indium sont incorporés aux polymères sur les surfaces situées à proximité des zones gravées, en tant que produits de la pulvérisation des produits non-volatiles (ou de faible volatilité) [89] Finalement, le rapport méthane / hydrogène est un paramètre important pour contrôler la vitesse de gravure, la vitesse de dépôt des composés hydrocarbonés, la stoechiométrie de la surface et l'anisotropie de gravure. Une augmentation de l'hydrogène dans la composition du plasma conduit à la formation des surfaces moins stoechiométriques et à une déplétion de phosphore plus importante. L'augmentation de méthane dans la composition conduit à une stoechiométrie mieux respectée mais aussi à la formation importante de polymères.

Diniz [110] a noté une « rugosification » de la surface pendant la gravure de l'InP dans un plasma ICP de  $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$ , et qu'il explique par une perte préférentielle de l'élément V. Cette perte préférentielle se produit pour toutes les compositions du plasma. Les liaisons des alliages ternaires ou quaternaires comme InGaAs ou InGaAsP sont plus fortes que celles des alliages binaires. En conséquence, la perte préférentielle de l'élément V et la vitesse de gravure sont réduites pour ces composés. C'est ce que nous avons aussi observé pour les conditions de gravure utilisées. Les temps de gravure d'InGaAs sont environ deux fois plus longs que ceux d'InP pour avoir la même profondeur de gravure. La rugosité de la surface d'InP après la gravure est assez importante (1.5 nm) même pour des gravures relativement courtes et peu profondes (Figure 2-23).



**Figure 2-23.** Image AFM d'une surface d'InP gravée par RIE dans un plasma  $\text{CH}_4:\text{H}_2$  pendant 30 s et avec une vitesse de gravure de 1 nm/s.

Finalement, des réactions avec des espaces actifs issues des parois du bâti peuvent aussi interférer avec le processus de gravure. Pour améliorer la reproductibilité de la gravure, nous avons employé une procédure de pré-traitement du bâti avant chaque processus de gravure. Le bâti est nettoyé par un plasma  $\text{Ar}:\text{O}_2$  et passivé par un plasma  $\text{CH}_4:\text{H}_2$ .

### 2.4.3. Gravure humide

Dans ce paragraphe, nous présentons les solutions utilisées pour la gravure humide des matériaux semi-conducteurs à base de Phosphore d'Indium et d'Arséniure de Gallium et d'Indium. La gravure humide est grandement utilisée dans la microélectronique. En raison de la sélectivité élevée, elle est largement répandue pour la structuration de surface visant les motifs des dimensions nanométriques. La gravure humide est généralement caractérisée par une plus grande isotropie que la gravure sèche. Cette isotropie est cependant très dépendante des solutions employées et des directions cristallographiques, dans le cas de matériaux cristallins. La sous-gravure peut atteindre des valeurs très élevées qui limitent l'application de la gravure humide dans les processus de nanostructuration de surface visant des motifs tels que les mésas. Par contre, la sélectivité importante, impossible à atteindre par une gravure ionique, est très intéressante pour la gravure des couches extrêmement fines (jusqu'à une monocouche). De manière générale, le processus de la gravure des matériaux mentionnés ci-dessus s'effectue principalement par une oxydation du matériau par de l'eau oxygénée et une attaque par une solution de type acide ou basique. La solution « gravante » peut être fortement diluée dans l'eau afin de changer la cinétique de gravure. Pour les structures qui ne sont pas mécaniquement fragiles, la gravure est réalisée sous agitation. L'agitation permet d'augmenter la mobilité des espèces et d'évacuer les produits de gravure de manière plus efficace. La vitesse de gravure dépend de la température à laquelle la réaction est réalisée. La majorité de nos gravures ont été effectuées à la température ambiante (sauf lorsque les réactions sont exothermiques).

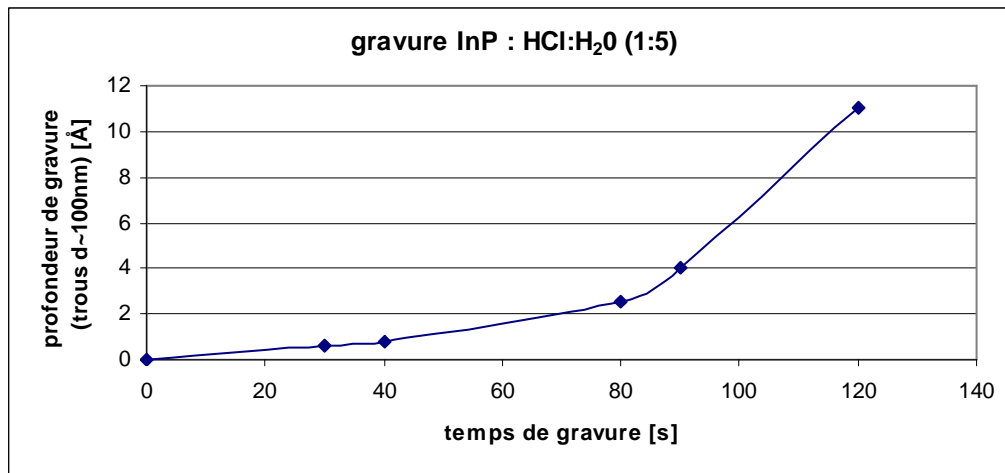
Les préstructures utilisées dans ce travail sont constituées de substrats d'InP, de couches d'InGaAs (couche de protection ou stresseur) et de masque dur de SiO<sub>2</sub>. Pour chaque morphologie d'échantillon (taille des motifs à graver, densité, profondeur visée...) il faut déterminer les paramètres de gravure les mieux adaptés pour assurer la sélectivité, une anisotropie élevée et une vitesse de gravure très précisément contrôlable. Les contraintes principales sont :

- La nécessité de réaliser des mesures sur les systèmes réels, c'est-à-dire sur les échantillons nanostructurés pour lesquels les temps de réalisation sont assez importants.
- L'estimation difficile de l'influence de l'oxydation du matériau au cours des différentes étapes (en particulier pour les couches très fines) et donc de la sélectivité et de la profondeur de gravure (par exemple, comme c'est le cas de l'interface InGaAs/InP gravé dans la solution H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).
- Les temps d'activation de la gravure qui sont importants.
- La sélectivité très élevée qui est nécessaire pour les motifs très peu profonds (quelques monocouches)
- Les inhomogénéités d'attaque chimique suivant la profondeur d'immersion de l'échantillon, et qui dépendent de la solution « gravante », de la forme du bécher, de l'efficacité d'agitation, etc... .
- La difficulté de la caractérisation.

De nombreuses solutions sont utilisées pour graver l'InP. Des solutions à base d'acide hydrochlorique [111][112][113][114], d'acide bromhydrique [111], ou d'acide sulfurique [111] sont utilisées le plus souvent. Nous avons principalement utilisé des solutions à base d'acide hydrochlorique dilué dans l'eau. La durée de la gravure des échantillons nanostructurés devrait être raisonnablement courte, pour éviter aussi bien les sous-gravures excessives que la dégradation de la forme des trous en raison des différences élevées dans la



vitesse de gravure selon les directions cristallographiques spécifiques. Cependant, pour pouvoir bien contrôler la profondeur de gravure (de l'ordre de quelques nanomètres), la vitesse de gravure ne devrait pas dépasser une monocouche par seconde pour InP et un nanomètre par seconde pour InGaAs. Les cinétiques de gravure pouvant être différentes de celles extraites de la littérature sur surface plane, nous avons réalisés des étalonnages de gravures d'InP et de GaInAs sur des surfaces nanostructurées à trous. Nous avons utilisé une solution HCl:H<sub>2</sub>O (1:5). La non-linéarité de la profondeur de gravure (Figure 2-24) en fonction du temps signifie que le temps d'activation de la réaction de gravure est important au fond du trou.



**Figure 2-24.** Profondeur de gravure de l'InP dans des trous (diamètre ~ 100 nm) dans une solution HCl/H<sub>2</sub>O (1:5).

Pour graver le GaInAs sélectivement par rapport à l'InP des solutions à base d'acide orthophosphorique [115][116][117], d'acide citrique [118][119] ou de chlorure de fer [120] peuvent être envisagées. Nous avons principalement utilisé une solution de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O (10:1:50).

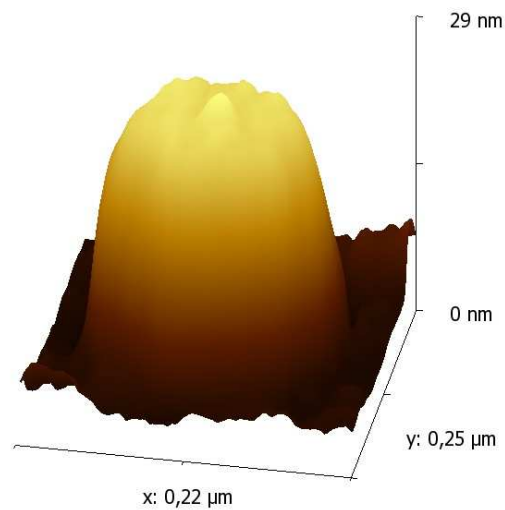
## 2.5. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons introduit les différents procédés technologiques élémentaires utilisés pour la fabrication et la localisation de boîtes quantiques semiconductrices : l'épitaxie par jets moléculaires, la lithographie électronique et les méthodes de transfert de motifs. La résolution de notre système de lithographie devrait nous permettre de réaliser des motifs de dimensions inférieures à 80 nm (en diamètre) qui semble être suffisante pour réaliser les mésas mais peut-être insuffisante dans le cas des trous, pour atteindre notre objectif de n'avoir qu'une boîte quantique par motif. Pour la gravure des trous, nous privilégierons les gravures humides, par rapport à la gravure RIE, pour avoir un meilleur contrôle de profondeur de gravure, une meilleure sélectivité et enfin moins de dommages structuraux et de contaminations. Pour ce qui est de la gravure des mésas pour lesquels il s'agit de respecter un certain rapport d'aspect et des flancs abrupts, il sera incontournable d'avoir recours à la gravure ionique RIE qui est plus directionnelle.



## CHAPITRE 3

# Localisation spatiale des boîtes quantiques sur des mésas





### 3.1. Introduction

Le but de ce travail est de contrôler la localisation spatiale des îlots d'InAs/InP qui se forment lors de la croissance épitaxiale dans ce système contraint. La localisation aux sommets de mésas de dimensions nanométriques est la première des deux méthodes que nous avons explorées. Dans ce chapitre, nous présenterons d'abord le concept de localisation sur des mésas d'InP contraintes par une couche « stresser » de GaInAs riche en gallium (couche contrainte en tension dans InP) et la modélisation qui en a été faite par des calculs d'élasticité en milieu continu réalisés par C. Priester (ISEN-IEMN). Nous présenterons ensuite les différentes procédures technologiques qui ont été mises en œuvre (lithographie électronique, gravure, traitement chimique, etc..) pour aboutir au résultat visé.

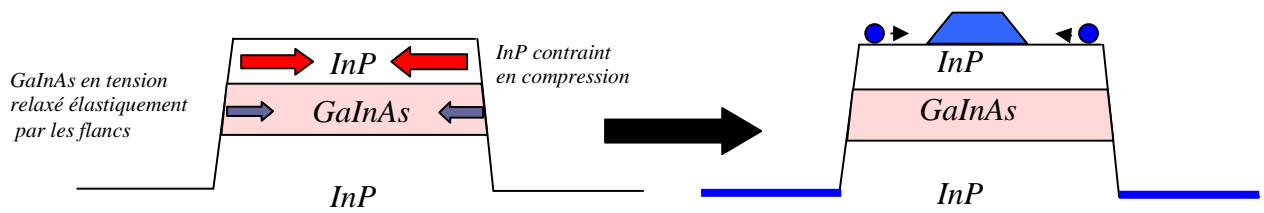
### 3.2. Concept et simulations

#### 3.2.1. Concept de la localisation sur mésas contraintes

Notre objectif est de contrôler la nucléation de boîtes quantiques dans le système InAs/InP et de les produire en faible densité (typiquement  $1 \text{ BQ}/\mu\text{m}^2$ ). Dans ce système, l'InAs est contraint en compression sur InP. Pour des systèmes similaires tels que InAs/GaAs et Ge/Si, des nanomésas incluant une couche « stresser » contrainte en compression ont déjà été utilisées comme sites privilégiés de nucléation (cf. chapitre 1). La relaxation élastique permise par les bords de méso va conduire à un paramètre de maille (dans le plan) au sommet de la méso qui va se rapprocher du paramètre de maille du matériau « boîte ». Celui-ci sera donc moins contraint au sommet de la méso qui devient alors le lieu privilégié de la nucléation de l'îlot. Si les distances entre mésas sont typiquement les mêmes qu'entre les boîtes d'InAs sur un substrat d'InP plan et si les flancs de la méso sont assez doux pour permettre des échanges entre la base et le sommet de la méso, on « ramassera » tout l'InAs déposé pour n'avoir des îlots qu'aux sommets des mésas. Le système InAs/InP se caractérisant par une très forte densité d'îlots quantiques lorsqu'ils sont produits par croissance auto-organisée [121][122][123][124], nous pensons que ce « ramassage » de tout l'InAs n'est pas possible et que des îlots parasites seront présents entre les mésas. Nous pensons donc que ce système nécessite de concevoir un design mécanique spécifique pour la méso (par comparaison avec les systèmes InAs/GaAs et Ge/Si).

Le concept est le suivant : si la couche « stresser » est maintenant une couche contrainte en tension, la relaxation élastique permise par les bords de méso conduira cette fois à éloigner le paramètre de maille du sommet de la méso du paramètre de maille de l'InAs. Une couche d'InAs en haut de méso sera alors plus contrainte qu'une couche située entre les mésas, et la transition 2D/3D devrait ainsi s'en trouver être plus précoce au sommet de la méso. Si les flancs de la méso sont suffisamment abrupts pour ne pas permettre les échanges d'adomes entre le sommet de la méso et la surface entre les mésas, on peut alors espérer trouver une gamme d'épaisseurs de dépôt d'InAs qui soit trop faible pour que se forment des îlots entre les mésas mais suffisante pour que des îlots se forment au sommet de la méso. Un calcul simple montre que pour n'avoir qu'un seul îlot par méso dans le cas du système InAs/InP pour lequel 1) les îlots font typiquement de 40 nm de diamètre et de 3 nm de hauteur, et 2) la transition 2D/3D intervient à 2,5 MC (0,75 nm), il faut des largeurs de mésas de l'ordre de 80 nm.

Enfin, la relaxation élastique de la méso étant d'autant plus forte que l'on se rapproche de son bord, nous pensons que, pour un tel design mécanique, le site de nucléation de l'îlot pourrait être privilégié au centre de la méso. La Figure 3-1 illustre schématiquement les mécanismes invoqués.



**Figure 3-1.** Illustration schématique de la localisation d'un îlot d'InAs au sommet d'une méso d'InP incluant une couche « stresser » de GaInAs contrainte en tension.

C'est ce concept que nous avons demandé à C. Priester de formaliser et d'évaluer (le cas échéant de confirmer) par des calculs d'élasticité en milieu continu. L'autre objectif de ces simulations était de rendre compte de l'influence respective des différents paramètres géométriques et mécaniques de la méso contrainte (hauteur, largeur, épaisseur et taux de contrainte de la couche « stresser », hauteur de la couche « stresser » dans la méso, etc..) et ainsi d'optimiser le design mécanique des mésas. En effet, on peut imaginer l'importance des facteurs géométriques dans ce processus d' "anticipation de la transition 2D-3D" en haut de mésas. Ainsi, la largeur de méso doit être suffisamment faible pour que le stresser soit significativement relaxé [125][126][127] (le rapport épaisseur de stresser /largeur de nanoméso doit être supérieur à 1/10), mais pas trop pour ne pas repousser la transition 2D-3D à cause de la relaxation par les bords [127].

### 3.2.2. Simulation par des calculs d'élasticité en milieu continu

L'objectif de ces simulations était, en premier lieu, de valider ou non le concept d'une méso d'InP incluant une couche stresser de GaInAs riche gallium contrainte en tension pour : 1) anticiper la transition 2D/3D du mode de croissance au sommet de la méso et 2) localiser préférentiellement l'îlot au centre de la méso. D'autre part, il s'agissait de simuler l'influence de différents paramètres géométriques et mécaniques afin d'optimiser le design des mésas.

#### 3.2.2.1. Méthodologie et rappel d'élasticité linéaire en milieu continu

Il s'agissait dans ce travail de simuler d'abord les déformations élastiques d'une méso d'InP imposées par la présence d'une couche stresser, puis ce qu'elles devenaient après l'ajout d'une couche 2D ou d'un îlot 3D d'InAs. Le calcul des contraintes et des déformations dans ces matériaux se fait classiquement en utilisant la théorie de l'élasticité linéaire des milieux continus. La solution ultime pour simuler le comportement de notre système aurait été d'utiliser des méthodes atomistiques basées sur l'utilisation de potentiels d'interaction entre atomes voisins. Cependant, si ces simulations sont sans doute plus « représentatives » du comportement microscopique d'un système, elles présentent en revanche de gros inconvénients, comme par exemple le temps de calcul nécessaire pour suivre l'évolution d'un système comprenant une méso (taille de l'ordre de cent nanomètres) et une boîte quantique (plusieurs milliers d'atomes). Dans ce travail, les simulations ont donc été réalisées sur la base de calculs d'élasticité linéaires des milieux continus et par la méthode des éléments finis en utilisant un maillage parallélépipédique adapté au problème traité. Les tenseurs des contraintes sont déduits des tenseurs des déformations par l'application de la loi de Hooke. La minimisation de l'énergie élastique a été réalisée par différences finies et gradients conjugués, en tenant compte d'éventuels coûts d'énergie de surface.

### Loi de Hooke

L'élasticité linéaire, valable pour des déformations de faible amplitude, permet de relier les contraintes aux déformations par l'intermédiaire des constantes élastiques du matériau. Elle est régie par la loi de Hooke qui s'exprime sous la forme tensorielle :

$$[\sigma] = [C][\varepsilon] \quad \text{Équation 3-1}$$

Où  $[\sigma]$  et  $[\varepsilon]$  sont respectivement les tenseurs de contraintes et de déformation et  $[C]$  le tenseur des constantes élastiques. En tenant compte de la symétrie des matériaux cubiques, le tenseur des constantes élastiques ne fait intervenir que 3 termes indépendants et la relation entre contraintes et déformations s'écrit alors :

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} \\ \varepsilon_{12} \end{bmatrix} \quad \text{Équation 3-2}$$

Les constantes élastiques  $C_{ij}$  sont données pour les directions  $\langle 100 \rangle$  du cristal. Pour des matériaux isotropes, le tenseur des constantes élastiques se réduit à une matrice (3x3) qui ne fait intervenir que les constantes élastiques  $C_{11}$  et  $C_{12}$ .

L'élasticité linéaire fait intervenir 3 grandeurs caractéristiques: le module d'Young  $E$  qui traduit la relation de la contrainte à la déformation, le coefficient de Poisson  $\nu$  qui traduit le rapport de la contraction transverse à la déformation et le module de cisaillement  $\mu$ . Ces grandeurs peuvent s'exprimer en fonction des constantes élastiques selon les relations :

$$\text{Module d'Young :} \quad E = \frac{(C_{11} + 2C_{12})(C_{11} - C_{12})}{C_{11} + C_{12}} \quad \text{Équation 3-3}$$

$$\text{Coefficient de Poisson :} \quad \nu = \frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}} \quad \text{Équation 3-4}$$

$$\text{Module de cisaillement :} \quad \mu = \frac{C_{11} + C_{12}}{2} \quad \text{Équation 3-5}$$

Dans le cas des matériaux anisotropes, tels que les semiconducteurs III-V, les propriétés élastiques sont spécifiques de la direction considérée. On définit alors un coefficient  $A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12})$  qui rend compte de l'anisotropie du cristal. Il est également possible de prendre en compte le caractère anisotrope des matériaux en appliquant les expressions généralisées proposées par W. Brantley [128] qui permet de le calcul direct des constantes élastiques dans une direction donnée à partir de celles données suivant les directions  $\langle 100 \rangle$  du cristal.

### Energie élastique emmagasinée dans une couche contrainte

Une couche contrainte biaxialement par un désaccord de maille avec un substrat emmagasine de l'énergie élastique qui est fonction du carré du désaccord de maille  $\varepsilon_{//}$  (qui rend compte des déformations dans la couche), de son épaisseur  $h$  et des grandeurs  $\mu$  et  $\nu$  définies ci-dessus. Elle s'exprime selon la relation:

$$E_{elas} = 2\mu \frac{(1+\nu)}{(1-\nu)} \varepsilon_{//}^2 h, \quad \text{Équation 3-6}$$

$$\text{avec } \varepsilon_{//} = \frac{a_0 - a_x}{a_x}, \quad \text{Équation 3-7}$$

$a_0$  : paramètre de maille de substrat

$a_x$  : paramètre de maille de couche épitaxiale.

L'énergie élastique peut donc aussi s'exprimer à partir des coefficients élastiques suivant la relation :

$$E_{Elas} = \left[ C_{11} + C_{12} \left( 1 - 2 \frac{C_{12}}{C_{11}} \right) \right] \varepsilon_{//}^2 h \quad \text{Équation 3-8}$$

Pour un puits de dimensions finies, on peut exprimer la densité d'énergie élastique par unité d'épaisseur par la relation:

$$\frac{E_{Elas}}{h} = \left[ C_{11} + C_{12} \left( 1 - 2 \frac{C_{12}}{C_{11}} \right) \right] \varepsilon_{//}^2 \quad \text{Équation 3-9}$$

La Figure 3-2 représente par exemple la densité d'énergie d'une couche d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  ( $0 < x < 1$ ) en fonction de la composition en indium. Pour ce calcul, les valeurs de  $C_{11}$  et  $C_{12}$  sont exprimées en fonction de la composition en indium  $x$  selon:

$$C_{11}(x) = -3,581x + 11,91$$

$$C_{12}(x) = -0,855x + 5,381$$

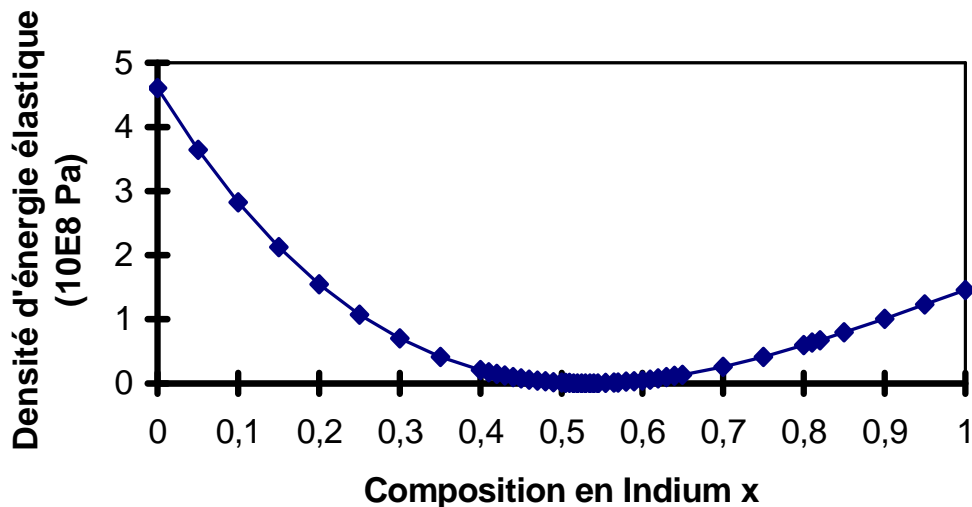
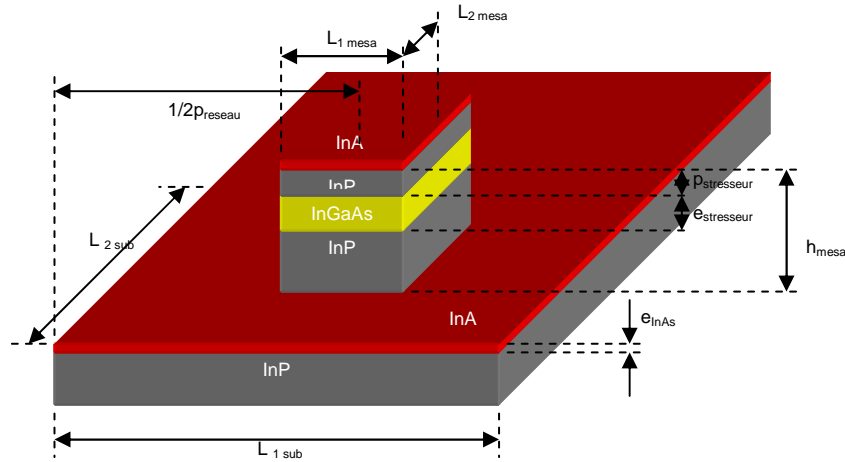


Figure 3-2. Densité d'énergie élastique par unité d'épaisseur emmagasinée dans une couche de  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$  ( $0 < x < 1$ ) contrainte sur InP [129].



### 3.2.2.2. Résultats

La géométrie simplifiée des mésas qui a été utilisée pour les calculs est représentée sur la Figure 3-3.



**Figure 3-3.** Géométrie des mésas considérée pour les simulations.

Avec les caractéristiques suivantes:

$E_{InAs}$  : épaisseur de la couche d'InAs

$h_{mesa}$  : hauteur de la mesa

$L_1$  et  $L_2$  : largeurs de la mesa

$p_{stresseur}$  : profondeur de la couche stressant de GaInAs

$e_{stresseur}$  : épaisseur de la couche stressant de GaInAs

$p_{reseau}$  : périodicité du réseau

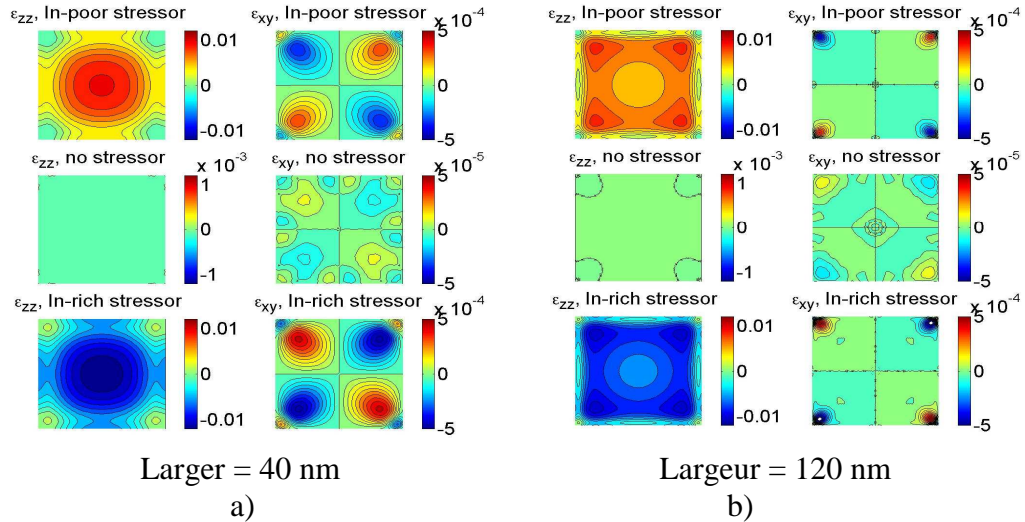
Le choix de la composition et de l'épaisseur de la couche stressant a été dicté par deux facteurs : 1) elle devait être la plus efficace possible en terme d'énergie de contrainte élastique emmagasinée, caractérisée par le produit  $h \cdot (\Delta a/a)^2$  (le meilleur couple désaccord de maille-épaisseur devait être choisi) et 2) elle ne devait pas être relaxée plastiquement. Les connaissances acquises au laboratoire sur la relaxation des couches de GaInAs contraintes en tension sur InP [129][130] nous ont amenés à choisir une couche stressant de  $In_{0.33}Ga_{0.67}As$  (désaccord de maille de +1.4% avec InP) de 10 nm d'épaisseur (voir résultats expérimentaux). Pour les calculs, nous avons donc utilisé cette valeur de désaccord de maille (cas *In-poor stressor*). Pour permettre une comparaison, des calculs ont aussi été menés avec une couche stressant de GaInAs contrainte en compression dans InP avec un désaccord de maille de -1.8% (composition  $In_{0.80}Ga_{0.20}As$  - cas *In-rich stressor*) et avec une mesa sans stressant (cas *no stressor*). Les simulations ont d'abord été réalisées avec des mésas de 30 nm de hauteur et une couche stressant (de 10 nm d'épaisseur) située à 5 nm au-dessous la surface de la mesa.

Les simulations ont été menées en trois étapes :

- calcul des déformations à la surface de la mesa nue (surface d'InP).
- calcul des déformations et de l'énergie élastique réduite (énergie élastique par atome) pour une couche 2D d'InAs recouvrant toute la surface de la mesa. L'énergie élastique réduite est définie comme étant égale à la différence entre l'énergie du système mesa avec couche et l'énergie du système mesa sans couche, cette différence étant ensuite divisée par le nombre d'atomes dans la couche.
- calcul de l'énergie totale (élastique + surface) réduite à la surface de la mesa sur laquelle est placé un îlot d'InAs.

### 3.2.2.2.1. A la surface de la méssa nue

La Figure 3-4 montre les cartographies des déformations, à la surface de mésas nues, pour deux composantes significatives que sont la composante uniaxiale  $\epsilon_{zz}$  représentant la déformation dans la direction [001] et la composante de cisaillement  $\epsilon_{xy}$ . Il sera présenté ici le cas des mésas à base carrée de 40 ou 120 nm de côté, afin de rendre compte de l'influence de la largeur des mésas.

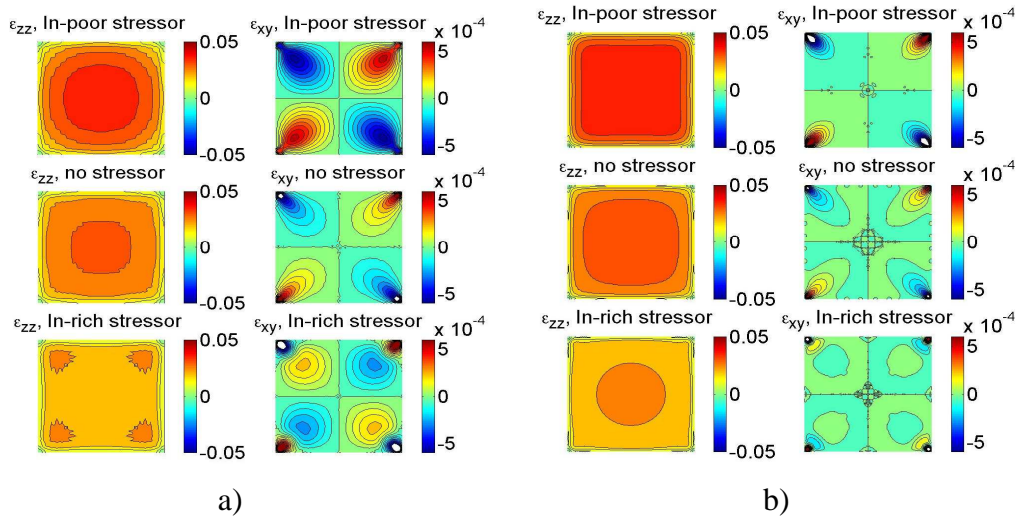


**Figure 3-4.** Cartographies des composantes  $\epsilon_{zz}$  et  $\epsilon_{xy}$  à la surface de mésas carrées de côté : a) 40 nm et b) 120 nm. Comparaison du cas « avec couche stressor contrainte en tension (*In-poor stressor*) » avec les cas « sans couche stressor (*no stressor*) » et « avec couche stressor contrainte en compression (*In-rich stressor*) ». L'échelle des couleurs a été choisie de telle manière que les zones vertes correspondent à une composante de déformation nulle.

Comme on pouvait s'y attendre la surface d'une méssa sans stressor ne présente pas de déformations. Par contre, si un stressor est présent dans la méssa, des champs de déformations sont bien présents dans celle-ci. Les variations de faible amplitude ( $10^{-6}$ ) qui sont visibles sur les figures viennent du fait qu'il existe un certain écart entre les dimensions réelles et celles utilisées dans la simulation (reliées aux dimensions de la maille). On peut aussi noter que les cisaillements sont de même amplitude mais de signe différent. Cette antisymétrie vient de la manière dont sont définis les cisaillements dans le logiciel qui a été utilisé pour les calculs. On constate d'abord qu'entre les cas du stressor en tension et du stressor en compression, il existe bien un effet de couleurs opposées rouge/bleue qui rend compte du changement de signe dans les valeurs des déformations. Les champs des déformations s'étendent sur toute la surface de la méssa – les cisaillements étant toutefois localisés vers les coins. On observe aussi que la composante uniaxiale  $\epsilon_{zz}$  est d'autant plus faible que les mésas sont larges. Ceci résulte simplement du fait d'une moins grande possibilité de relaxation du stressor par les bords.

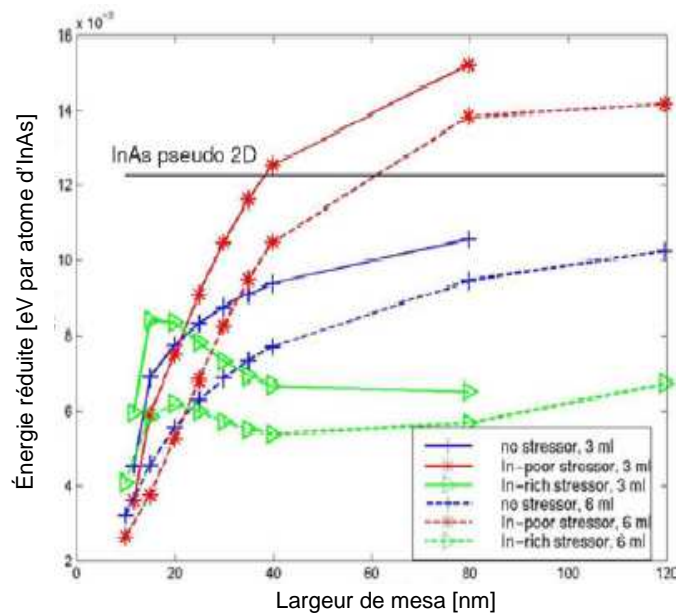
### 3.2.2.2.2. Pour une couche 2D d'InAs

La Figure 3-5 montre les cartographies des déformations  $\epsilon_{zz}$  et  $\epsilon_{xy}$  à la surface d'une couche 2D d'InAs placée au sommet de la méssa. Comme pour le cas précédent, on présentera le cas de deux largeurs de méssa, 40 nm et 120 nm, pour rendre compte de son influence.



**Figure 3-5.** Cartographies des composantes  $\epsilon_{zz}$  et  $\epsilon_{xy}$  à la surface d'une couche 2D d'InAs placée au sommet de mésas carrés de côté: a) 40 nm (avec 3 MC d'InAs) et b) 120 nm (avec 6 MC d'InAs). Comparaison du cas « avec couche stressor en tension (*In-poor stressor*) » avec les cas « sans couche stressor (*no stressor*) » et « avec couche stressor en compression (*In-rich stressor*) ».

Si l'on regarde la colonne des  $\epsilon_{zz}$ , l'information principale que l'on peut tirer de cette simulation est que, comme imaginé dans notre concept, la présence d'une couche stressor contrainte en tension augmente bien la contrainte dans la couche d'InAs comparativement à une méso sans couche stressor. Cet effet est observable pour les deux largeurs de mésas simulées, 40 nm et 120 nm. On peut aussi voir, qu'au contraire, avec une couche stressor contraint en compression, la contrainte dans la couche d'InAs est abaissée. Au regard des colonnes  $\epsilon_{xy}$ , on peut voir que le cisaillement s'étend sur presque toute la largeur des mésas de 40 nm de côté, alors qu'il est confiné dans les coins pour les mésas de 120 nm de côté. L'énergie élastique réduite liée à la présence de la couche 2D d'InAs a ensuite été calculée. Le calcul a été mené pour les deux cas de couche stressor et pour le cas sans stressor.



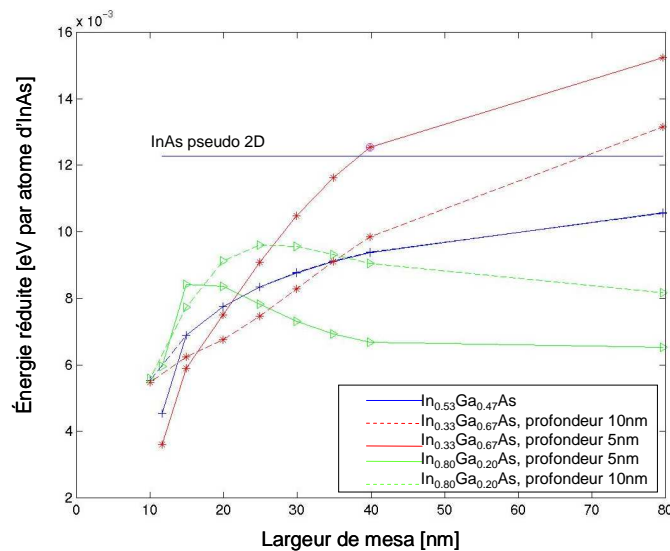
**Figure 3-6.** Variation de l'énergie élastique réduite d'une couche 2D d'InAs déposée sur une méso en fonction de la largeur de celle-ci, pour les trois cas étudiés (stressor en tension *In-poor*, sans stressor et stressor en compression *In-rich*). Deux épaisseurs sont considérées (3 MC et 6 MC). La ligne horizontale représente l'énergie réduite d'une couche 2D d'InAs déposée sur un substrat d'InP.

La Figure 3-6 montre comment l'énergie élastique réduite varie en fonction de la largeur des mésas (deux épaisseurs de couche d'InAs ont aussi considérées : 3 MC et 6 MC). Cette énergie réduite est comparée à celle d'une couche 2D pseudomorphique d'InAs sur un substrat d'InP (représentative de la couche 2D placée entre les mésas). Sachant que la nucléation d'îlot 3D intervient quand l'énergie élastique emmagasinée dans une couche 2D est suffisamment grande, on peut ainsi prédire à la vue de ces courbes qu'il y aura une largeur minimale de méso pour produire des îlots 3D : pour des mésas trop étroites ( $< 40$  nm), la relaxation par les bords sera toujours trop importante pour qu'une couche 2D évolue en îlots 3D.

L'autre information importante est que pour des mésas avec stresser en tension (cas *In-poor*) de largeur supérieure à 40 nm (60 nm), l'énergie réduite d'une couche d'InAs d'épaisseur de 3 MC (6 MC) déposée sur celle-ci devient supérieure à l'énergie réduite d'une couche d'InAs 2D pseudomorphique. On peut en conclure que la transition 2D/3D sera anticipée sur ces mésas comparativement à la surface d'InP située entre ces mésas. On confirme ainsi le concept avancé dans ce travail. Au contraire, l'énergie réduite d'une couche d'InAs déposée sur une méso sans stresser ou avec stresser en compression (cas *In-rich*), l'énergie réduite reste inférieure à celle de la couche d'InAs 2D pseudomorphique et la transition 2D/3D en sera retardée.

La

Figure 3-7 montre l'effet de la profondeur de la couche stresser dans la méso. On note que le stresser est d'autant plus efficace qu'il est situé près de la surface de la méso (courbe plus éloignée de la courbe sans stresser). Ainsi, dans le cas du stresser en tension qui nous intéresse, si l'on veut que la transition 2D/3D au sommet de la méso se fasse bien avant celle entre les mésas, il est indispensable que le stresser soit assez proche du haut de la méso.



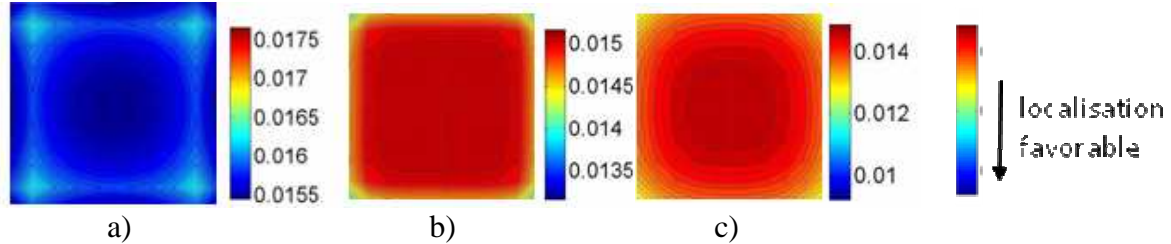
**Figure 3-7.** Influence de la profondeur de la couche stresser dans la méso sur l'énergie élastique réduite d'une couche 2D d'InAs.

### 3.2.2.3. A la surface de la méso avec îlot d'InAs

L'étape suivante a été de rechercher la localisation optimale d'un îlot 3D (en forme de pavé carré) sur la méso en calculant l'énergie totale (élastique + surface) réduite au sommet d'une méso carrée de 213 nm de côté sur laquelle était positionné un îlot « pavé » de 53 nm de côté, et ce en fonction de la position de l'îlot sur la méso. Pour les calculs de l'énergie totale réduite, l'énergie de surface a été prise en compte à travers l'énergie de surface des flancs des

îlots, ici 0,34 eV/atome pour des flancs verticaux de type (110). Les calculs sont réalisés à volume d'îlot constant et la largeur de l'îlot est donc fonction de sa hauteur.

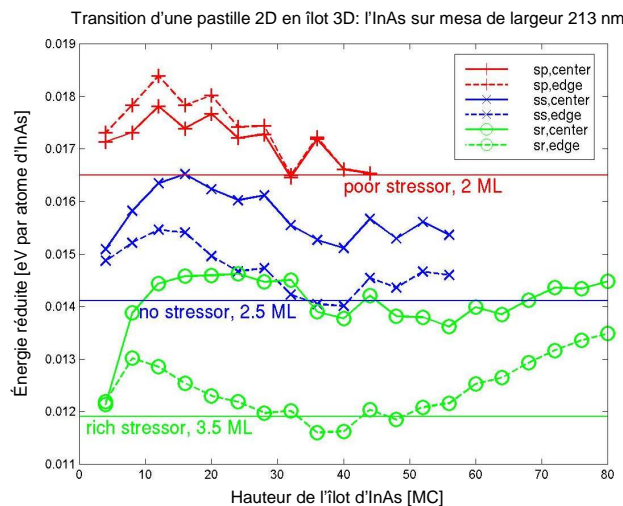
La Figure 3-8 montre les cartographies de l'énergie totale réduite pour les trois cas considérés. Pour le code des couleurs, la position sera d'autant plus favorable que la couleur sera bleue (énergie réduite la plus faible) et d'autant moins favorable qu'elle sera rouge (énergie réduite la plus forte). Ces couleurs sont référencées par rapport à la couleur verte qui correspond à l'énergie réduite pour une même quantité d'InAs qui recouvrirait toute la surface de la méso.



**Figure 3-8.** Cartographies de l'énergie totale (élastique + surface) réduite à la surface de mésas en fonction du placement de l'îlot. Les valeurs d'énergie réduite sont calculées pour chaque position (X,Y) d'un îlot. Paramètres du calcul :  $L_{\text{mesa}} = 213$  nm (mesa carrée),  $L_{\text{îlot}} = 53$  nm (îlot carré « pavé » pour 2.5MC d'InAs déposé), énergie de surface de 0,34 eV/atome. a) méso avec stressor en tension (*cas In-poor*), b) méso sans stressor, c) méso avec stressor en compression (*cas In-rich*).

De ces cartographies, il ressort que dans cette configuration géométrique et pour le cas de méso avec stressor en tension, la position la plus favorable pour l'îlot est le centre de la méso. Ce résultat confirme de nouveau le concept avancé dans ce travail. Par comparaison, on peut observer que pour les mésas sans stressor et avec stressor en compression, ce sont les bords de mésas qui seront les plus favorables pour la localisation des îlots.

Les variations de l'énergie totale réduite au moment du passage d'une pastille 2D à un îlot 3D, sont représentées sur la Figure 3-9 en fonction de la hauteur des îlots d'InAs (au centre et au bord de telles mésas et pour les trois cas considérés). Les lignes horizontales représentent les niveaux d'énergie réduite pour une couche 2D « pastille » recouvrant le sommet de la méso.

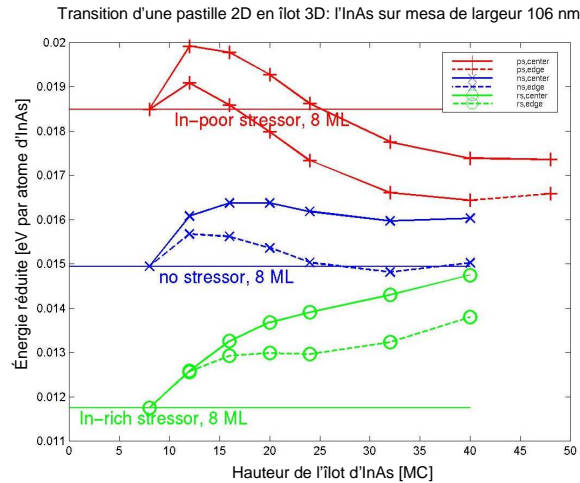


**Figure 3-9.** Variation de l'énergie totale réduite à la surface de mésas carrées, de 213 nm de côté, en fonction de la hauteur des îlots de forme « pavé » avec une énergie de surface de 0,34 eV/atome (pour les 3 cas considérés).

Il ressort de ces courbes qu'il existe une hauteur optimale (et donc largeur correspondante pour une quantité d'InAs donnée) pour les îlots correspondant au minimum de l'énergie réduite et pour que celle-ci soit inférieure à celle d'une pastille 2D. Avec la valeur d'énergie de surface considérée, cette hauteur est voisine de 30 MC (~ 9 nm). Ce calcul confirme aussi

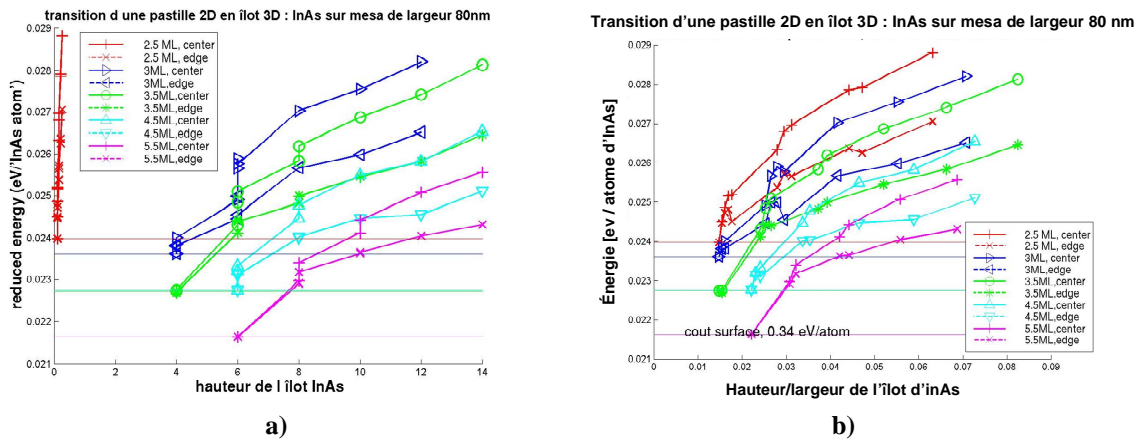


que pour cette taille de méso, le centre des mésas avec stressor en tension (cas *In-poor*) est le lieu privilégié pour la localisation des îlots (à la différence des deux autres cas). Cette tendance est cependant différente lorsque la taille des mésas est plus faible (voir Figure 3-10 pour des mésas carrées de 106 nm de côté). Les bords de mésas deviennent alors aussi les lieux privilégiés de positionnement des îlots même pour le cas des mésas avec stressor en tension (cas *In-poor*).



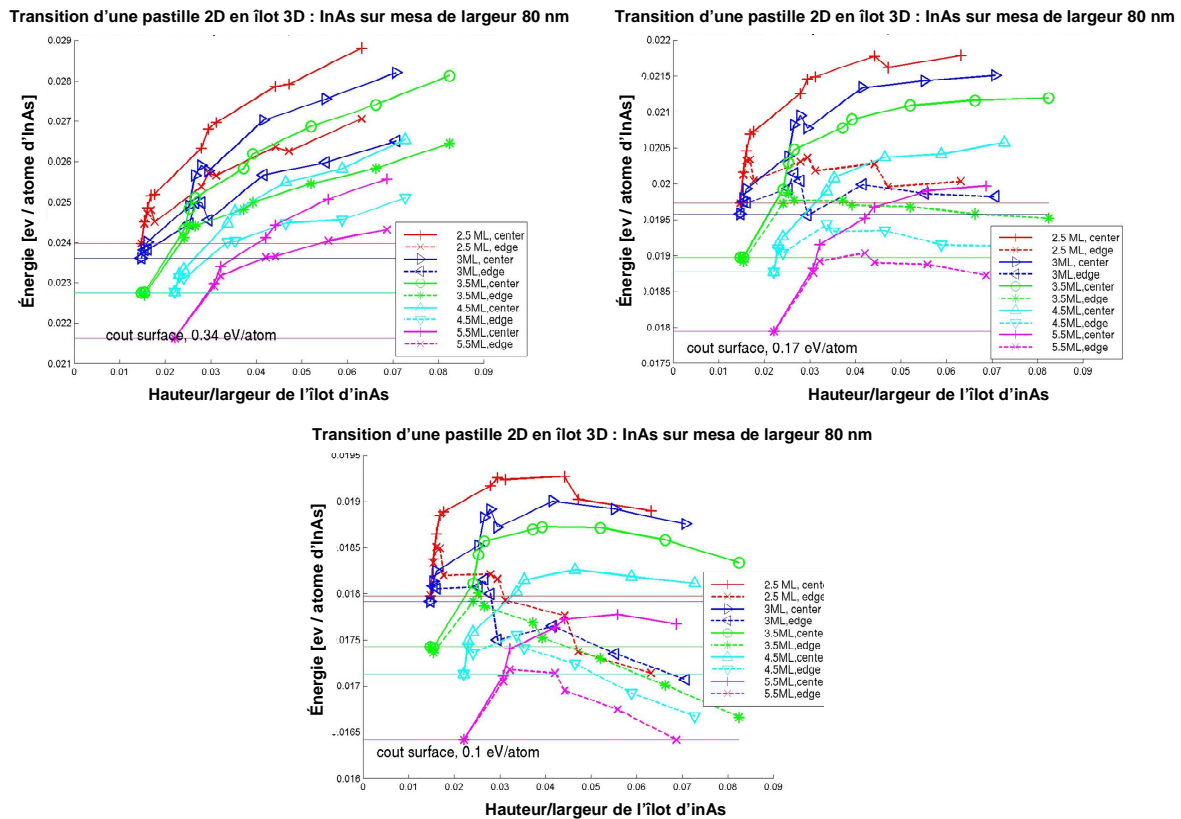
**Figure 3-10.** Variation de l'énergie totale réduite à la surface de mésas carrées, de 106 nm de coté, en fonction de la hauteur des îlots de forme « pavé » avec une énergie de surface de 0,34 eV/atome (pour les 3 cas considérés).

Enfin, pour des cotés de mésas encore plus faibles (80 nm par exemple), la pastille 2D peut être toujours plus favorable que l'îlot 3D de forme « pavé », lorsque l'épaisseur d'InAs déposée (pour laquelle est choisie la transition 2D/3D) est faible. La forme et les dimensions de l'îlot et surtout l'énergie de surface associée peuvent cependant avoir des influences déterminantes sur ces résultats. Nous avons rendu compte de ces influences en plusieurs étapes. Nous avons d'abord considéré non plus une forme « pavé » pour les îlots, mais une forme « pyramidale » plus proche de la réalité, mais en conservant une énergie de surface identique à celle considérée jusqu'à maintenant de 0,34 eV/atome. Dans ces conditions pour des cotés de mésas de 80 nm, la pastille 2D reste favorable (Figure 3-11).



**Figure 3-11.** Variation de l'énergie totale réduite à la surface de mésas carrées, de 80 nm de coté, en fonction : a) de la hauteur et b) du rapport hauteur/largeur des îlots de forme pyramidale avec une énergie de surface de 0,34 eV/atome (cas du stressor contraint en tension, cas *In-poor*).

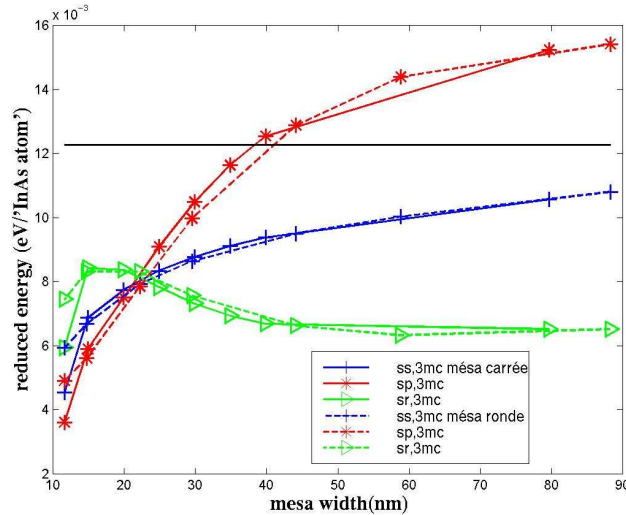
Cependant, pour des facettes d'îlots de type (114) qui pourraient donc être reconstruites, cette valeur d'énergie de surface doit être surestimée. Les mêmes calculs ont donc ensuite été menés avec des îlots de forme pyramidale mais avec des énergies de surface plus faibles, 0,17 eV/atome et 0,1 eV/atome. Dans ces conditions, même pour des mésas de faibles dimensions (80 nm par exemple) on retrouve alors un rapport hauteur/largeur (grandeur plus représentative que la seule hauteur pour ces îlots de forme pyramidale) pour lequel l'îlot 3D est plus favorable que la pastille 2D (Figure 3-12). On note cependant que le bord de la méssa reste plus favorable que le centre pour la localisation de l'îlot.



**Figure 3-12.** Variation de l'énergie totale réduite à la surface de mésas carrées, de 80 nm de côté, en fonction du rapport hauteur/largeur des îlots de forme pyramidale et pour différentes énergies de surface considérées, respectivement 0,34, 0,17 et 0,1 eV/atome (pour le cas du stresser contraint en tension, cas In-poor)

### 3.2.2.2.4. Influence de la forme des mésas

D'autres paramètres géométriques de mésas comme l'inclinaison des flancs, l'orientation des mésas sur surface (parallèle à  $\langle 110 \rangle$  ou à  $\langle 100 \rangle$ ) ou bien encore la forme des mésas (carrée ou ronde), ont été simulés. Il en est ressorti que ces paramètres n'avaient que très peu d'influence sur le résultat final. La Figure 3-13 montre par exemple l'influence négligeable de la forme carrée ou ronde de la méssa sur les variations de l'énergie élastique réduite en fonction de la largeur de la méssa.



**Figure 3-13.** Influence de la forme (carrée ou ronde) des mésas sur la variation de l'énergie élastique réduite, pour un dépôt de 3 MC, en fonction de la largeur des mésas.

### 3.2.2.3. Conclusions sur les résultats de simulation

De ces résultats de simulation relatifs au concept de localisation avancé au début de ce travail, il ressort les quelques conclusions suivantes :

- Tous les effets liés au stresser placé dans la mesa seront d'autant plus efficaces que le stresser sera placé près de la surface de celle-ci.
- Le concept de l'anticipation de la transition 2D/3D sur une mesa avec stresser en tension comparativement à une surface plane, a été confirmé dès lors que la largeur des mésas est  $>40$  nm (pour le stresser enterrée de 5 nm sous la surface de la mesa).
- L'anticipation est cependant très dépendante de la forme, des dimensions (rapport hauteur/largeur) et des énergies de surface des facettes considérées. Pour des énergies de surface trop grandes, l'anticipation ne pourra être observée que si les dimensions latérales des mésas sont plus grandes qu'une centaine de nm. Si l'énergie de surface est abaissée, l'anticipation pourra être observée pour des mésas de dimensions plus petite (80 nm par exemple).
- La localisation préférentielle des îlots au centre des mésas a aussi été confirmée pour ces mésas à stresser en tension, dès lors que leurs dimensions latérales sont suffisamment grandes, typiquement supérieures à une centaine de nm. En deçà de cette dimension, la relaxation par les bords peut devenir prédominante et ces derniers deviendraient les lieux privilégiés pour le positionnement des îlots.
- Si ces simulations permettent des comparaisons assez fines pour ce qui est de la localisation optimale d'un îlot de taille et de forme fixées, et de mettre en évidence le jeu des interactions élastiques entre stresser et matériau déposé, il est par contre difficile d'en tirer des résultats quantitatifs pour ce qui est de la détermination précise de l'épaisseur critique pour la nucléation des îlots, à cause de l'incertitude sur les énergies de surface introduites dans le modèle.

## 3.3. Procédés technologiques pour la fabrication des mésas

### 3.3.1. Les préstructures

Les essais de localisation des BQs sur des mésas ont été menés sur deux types de préstructures. Les premières avec stresser en tension pour valider le concept développé dans



le paragraphe précédent, et les secondes avec stresser en compression pour comparaison. Les préstructures ont été épitaxiées sur des plaques d'InP(001) « prêtes à emploi » fournies par InPACT. Les plaques sont placées sur les molyblocks « indium free », donc sans utilisation de l'indium fondu pour que les échantillons aient la face arrière aussi plane que possible. C'est une condition nécessaire pour la lithographie électronique pour diminuer les effets de divergence de faisceau d'électrons en fonction de sa position sur l'échantillon. Les plaques sont ensuite dégazées à 250-300°C à 10<sup>-8</sup> Torr dans le modutrac et transférées dans la chambre d'épitaxie. Les plaques « prêtes à l'emploi » sont recouvertes d'une couche d'oxyde native d'une dizaine d'angströms d'épaisseur, qui est éliminée thermiquement sous une pression de phosphore de 1·10<sup>-5</sup> Torr. La température est augmentée de 50°C/min jusqu'à l'apparition de la reconstruction de surface [2x1] puis de la reconstruction [2x4] vers 530°C, caractéristique d'une désoxydation complète de la surface d'InP. La température de croissance est ensuite calibrée par rapport à la température de disparition de la reconstruction [2x4] suivant la direction cristallographique [1-10] qui a lieu à 470°C (±5°C). Toutes ces températures sont elles-mêmes calibrées par rapport à la température de fusion d'InSb de 525°C en ambiance ultravide. La température est suivie sur deux indicateurs, un thermocouple et un pyromètre optique, pour un meilleur contrôle de la température.

La température de croissance est ensuite fixée à 480°C et un tampon d'InP d'épaisseur 200-300 nm est épitaxié pour lisser la surface du substrat d'InP. La rugosité RMS est ainsi typiquement diminuée de 0,5 à 0,1 nm. La couche de stresser de In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As est ensuite épitaxiée à une température de 450°C pour éviter la relaxation plastique de celle-ci (voir ci-après). La couche stresser est finalement recouverte par une fine couche d'InP ayant une épaisseur de quelques nanomètres.

### Données expérimentales

Pour la croissance de couches de In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As désaccordées en maille avec InP, il est nécessaire de calculer le rapport R'' des pressions équivalentes dans les flux (PEF ou BEP : Beam Equivalent Pressure) d'indium et de gallium :  $P_{In}/P_{Ga}$ . Ces valeurs sont calculées à partir du rapport  $R = P_{In}/P_{Ga}$  pour une couche d'InGaAs accordée en maille (In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As) avec InP selon la relation  $R'' = R(x/1-x) / R'$  avec  $R' = 0,53/0,47 = 1,1413$  le rapport des flux d'indium et de gallium pour une couche de GaInAs accordée en maille avec InP.

Par exemple, si  $R = 2,07$ , le rapport R'' pour une couche de In<sub>0.33</sub>Ga<sub>0.67</sub>As sera égal à :  
 $R'' = 2,07 (0,33/0,67) / 1,1413 = 0,893$

La vitesse de croissance de la couche de In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As ( $V_{C_{In_xGa_{1-x}As}}$ ) peut ensuite être calculée à partir de la vitesse de croissance de la couche de InGaAs accordée en maille avec InP ( $V_{C_{In_{0.53}Ga_{0.47}As}}$  ou  $V_{C_{InGaAs_{LM}}}$ ) ayant la même somme des PEF d'In et de Ga, selon les expressions suivantes :

$$V_{C_{In_xGa_{1-x}As}} = \frac{V_{C_{InGaAs_{LM}}} - (x - 0.53) \cdot V_{C_{InGaAs_{LM}}}}{1 - \frac{x - 0.53}{0.47(R + 1)}} \text{ pour } x > 0.53 \text{ (stresser en compression)}$$

Équation 3-10

$$V_{C_{In_xGa_{1-x}As}} = \frac{(x + 0.47) \cdot V_{C_{InGaAs_{LM}}}}{1 - \frac{R(0.53 - x)}{0.53(R + 1)}} \text{ pour } x < 0.53 \text{ (stresser en tension)}$$

Équation 3-11

### 3.3.1.1. Sur la nature du stresser

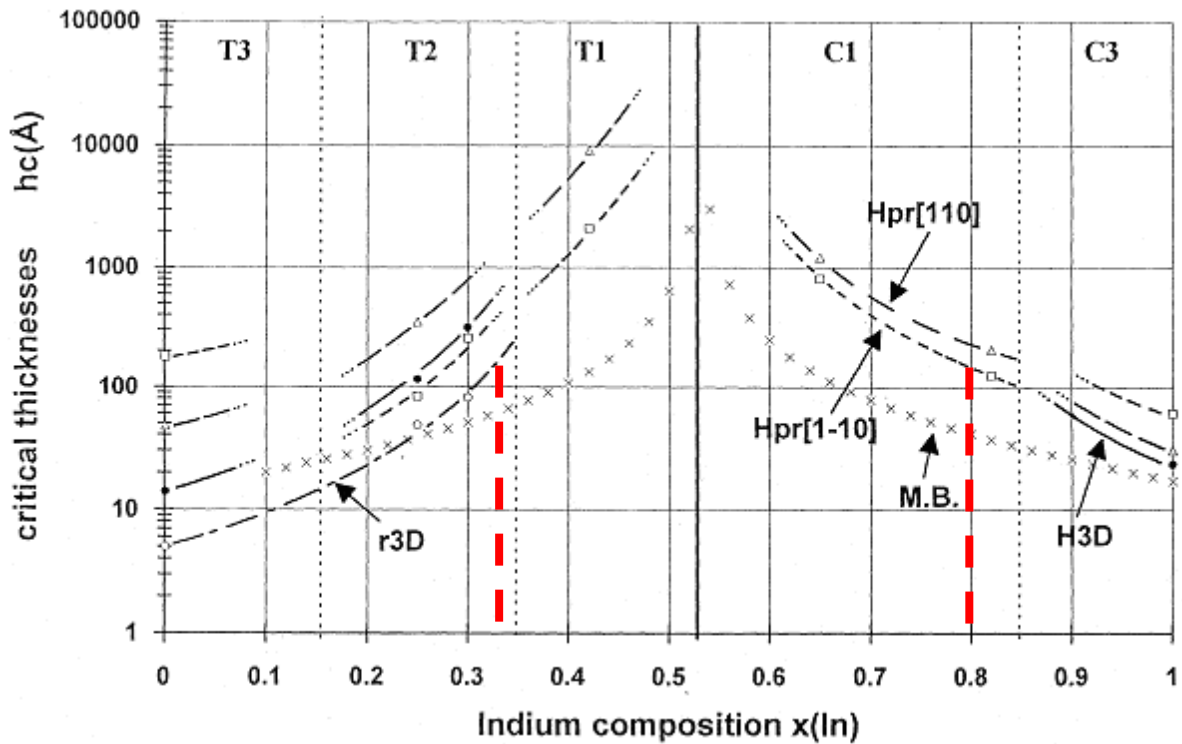
En fonction de sa composition, le stresser de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  peut être en tension (pour  $x < 0.53$ ) ou en compression (pour  $x > 0.53$ ). A stresser donné, son effet sur la déformation de la méso sera d'autant plus important que l'énergie élastique emmagasinée en son sein sera élevée. Pour une couche contrainte, cette énergie est liée au désaccord de maille  $\epsilon$  avec le substrat et à son épaisseur  $h$  selon l'expression [131]:

$$E = A h \epsilon^2 \quad \text{Équation 3-12}$$

Le stresser pour être utile à la localisation ne doit cependant pas être relaxé plastiquement et son épaisseur doit donc être inférieure à son épaisseur de relaxation plastique. Celle-ci sera d'autant élevée que la température de croissance sera faible [132].

A partir des courbes d'épaisseurs critiques de relaxation des couches de GaInAs en fonction de leur composition mesurées à 450°C [129] (voir Figure 3-14) nous avons choisi les couples  $\epsilon, h$  suivants pour les 2 types de stresser :

- pour les stresser de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  en tension, le couple  $\epsilon \sim +1.4\%$  ( $x = 0,33$ ) et  $h = 10$  nm;
- pour les stresser de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  en compression, le couple  $\epsilon \sim -1.8\%$  ( $x = 0,80$ ) et  $h = 10$  nm;



**Figure 3-14.** Courbes d'épaisseurs critiques expérimentales  $h_{PR [1-10]}$ ,  $h_{PR [110]}$ ,  $r_{3D}$ ,  $h_{3D}$  pour le système  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  ( $0 < x < 1$ ) à  $T_c = 450^\circ\text{C}$  (rapport V/III=20,  $V_c = 1 \mu\text{m/h}$ ).

$H_{pr}$  correspond à la relaxation plastique (déduite de la variation de l'écart entre les lignes de diffraction RHEED).

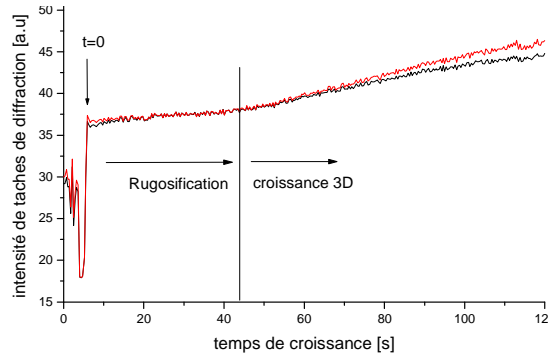
$H_{3D}$  correspond à l'épaisseur critique pour la transition 2D/3D du mode de croissance.

$R_{3D}$  correspond à l'épaisseur critique de la « rugosification » de la surface.

Comparaison avec les épaisseurs critiques déduites du modèle de Matthews-Blakeslee [129][130] [133].

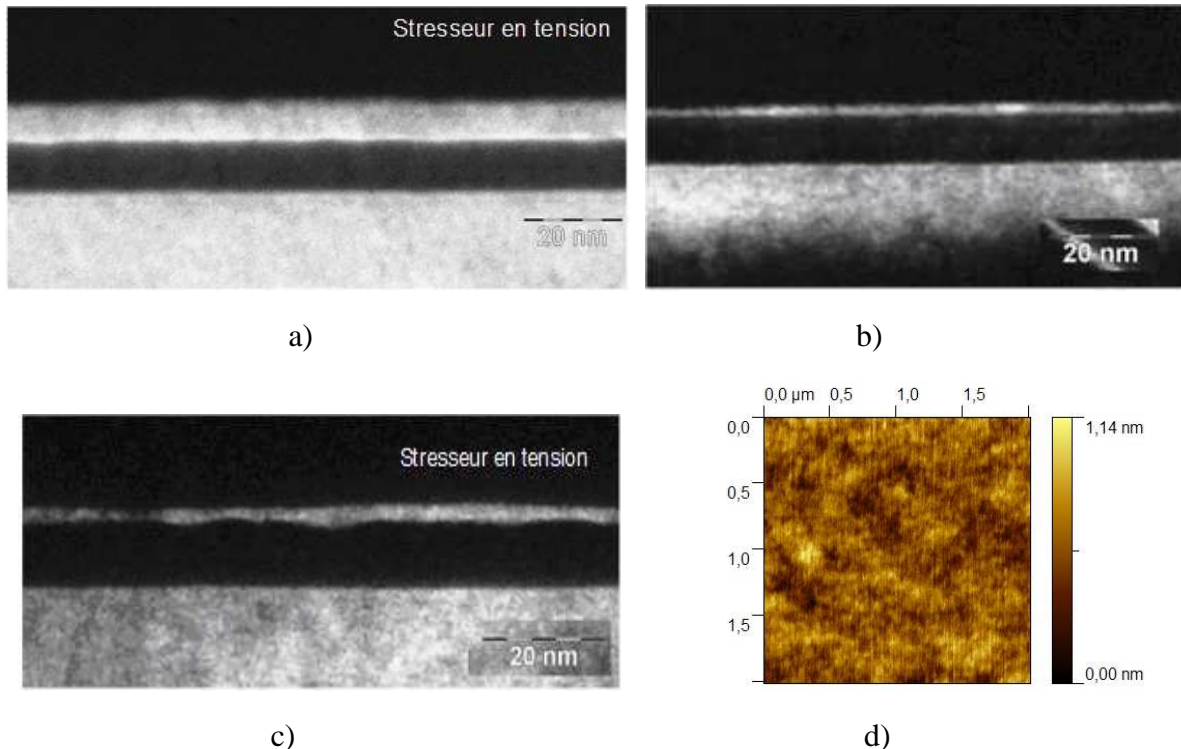
Pour une couche de  $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}$  crûe à 450°C, la figure 14 montre que la première cause de dégradation de la couche est une « rugosification » de sa surface. Nous avons donc d'abord vérifié, par des mesures sur le diagramme RHEED, que pour les conditions de croissance

utilisées,  $V_c=1\mu\text{m/h}$ ,  $R_{V/III}=20$ ,  $T_c=450^\circ\text{C}$ , cette « rugosification » intervenait bien au-delà des 10 nm choisis pour l'épaisseur de la couche stresser. Le début de la « rugosification », qui se traduit par une très légère augmentation de l'intensité des taches de Bragg, a été mesuré aux environs de  $\sim 12$  nm. (Figure 3-16).



**Figure 3-15.** Intensité d'une tache de Bragg pendant la croissance d' $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}$  à  $450^\circ\text{C}$  ( $V_c=1\mu\text{m/h}$ ). Le début de la croissance 3D a lieu vers 42 s soit environ  $\sim 12$  nm.

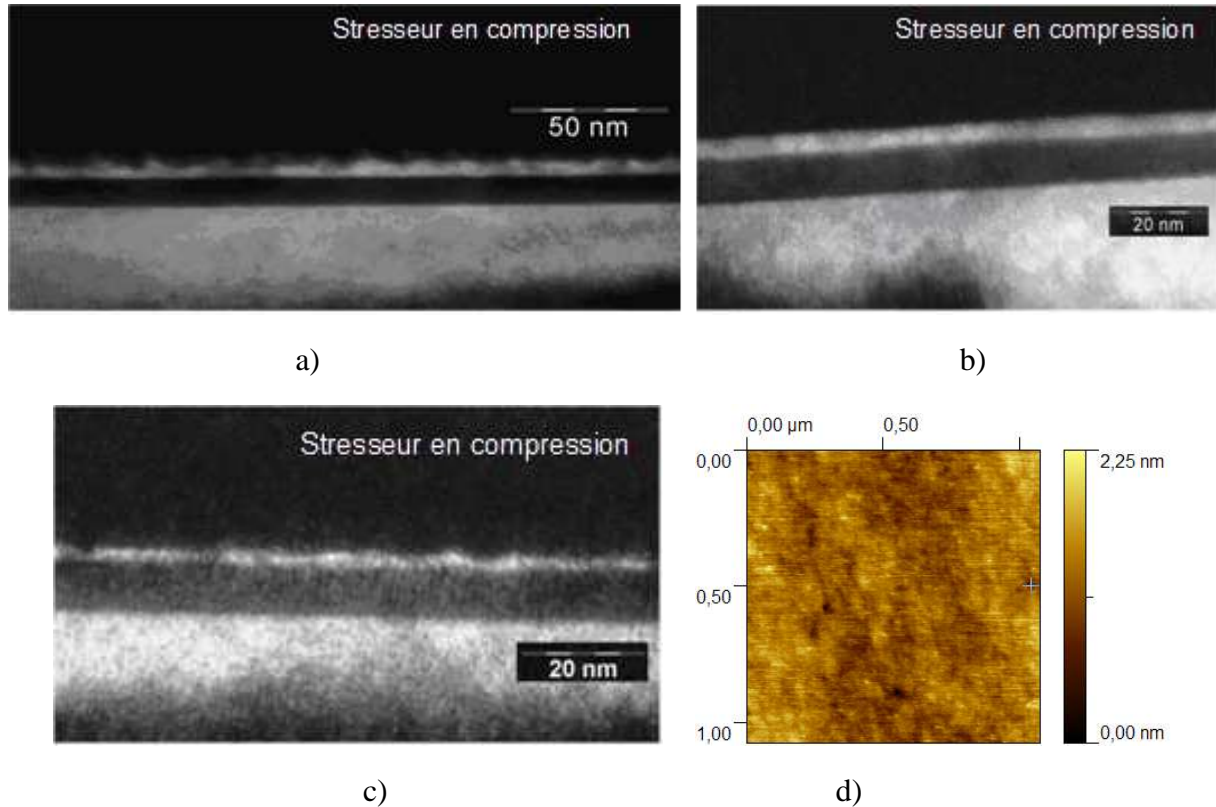
Les préstructures ont donc été réalisées dans ces conditions de croissance. Quelques unes d'entre elles ont été caractérisées par microscopie électronique en transmission (TEM) par G. Patriarche (LPN) pour s'assurer de leur qualité : interfaces planes, absence de dislocations. Pour les préstructures avec stresser en tension, des interfaces planes sont obtenues pour la température de croissance de  $450^\circ\text{C}$  (Figure 3-16a et b). Si la température de croissance était mal contrôlée et supérieure à  $450^\circ\text{C}$ , la surface du stresser se révélait rugueuse (Figure 3-16c).



**Figure 3-16.** Images TEM en coupe transverse de préstructures avec un stresser en tension ( $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}$ ) : a), b) avec une interface  $\text{InGaAs}/\text{InP}$  cap lisse, c) avec une interface rugueuse, d) Image AFM de la surface d' $\text{InP}$  cap (d'épaisseur de 3 nm) ( $\text{RMS}=0,14$  nm).

Les observations AFM de la surface de l'InP cap montraient, dans tous les cas, des surfaces très planes (Figure 3-16d) avec des valeurs de RMS voisines de 0,14 nm.

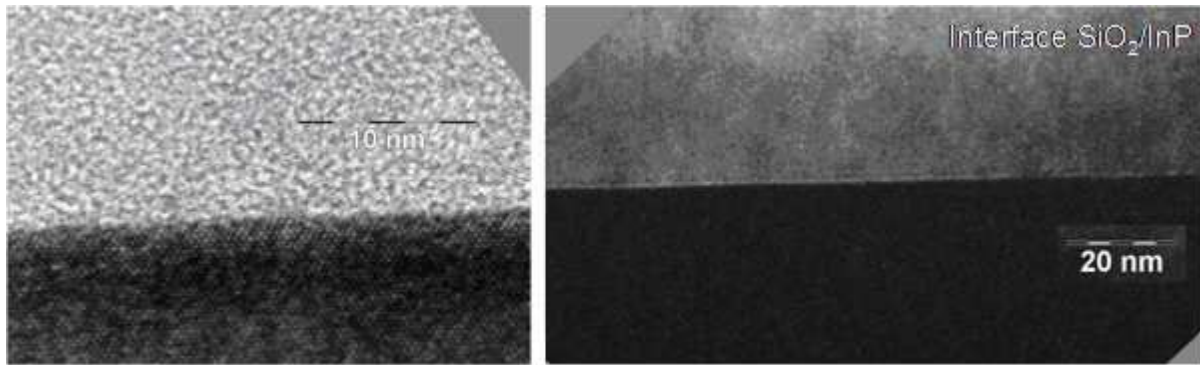
Dans le cas des préstructures avec stresser en compression, il a souvent été observé que même si la couche stresser était bien 2D, la surface de la couche d'InP cap était souvent rugueuse (Figure 3-17).



**Figure 3-17.** a) , b) et c) Images TEM en coupe transverse de préstructures avec un stresser en compression ( $\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}$ ), d) Image AFM de la surface d'InP cap (épaisseur 3 nm) (RMS=0,23 nm).

### 3.3.1.2. Sur le dépôt du masque dur de $\text{SiO}_2$

L'étape suivante consiste à déposer un masque dur pour protéger la surface de la structure lors des étapes technologiques de lithographie. La couche du masque dur constitue une protection plus efficace que la résine qui peut polluer la surface d'InP. La solution retenue consiste donc en un dépôt d'un masque dur de  $\text{SiO}_2$  par PECVD/ECR qui affecte peu l'état de surface d'InP. Le système PECVD-ECR est connecté sous ultra-vide avec le réacteur d'épitaxie. La sélectivité de gravure pendant le transfert de motifs permet d'utiliser des couches fines (10-50 nm). Pour la réalisation des couches plus épaisses (50-150 nm) qui sont nécessaires pour la lithographie avec utilisation de la résine positive (processus de lift-off) le masque est réalisé en deux étapes : dépôt de  $\text{SiO}_2$  (10 nm) par PECVD-ECR suivi par le dépôt de  $\text{SiO}_2$  par pulvérisation cathodique qui est plus rapide. Le dépôt initial par PECVD-ECR permet d'éviter une dégradation de la surface d'InP dans le réacteur de pulvérisation cathodique. Les images TEM montrent que, dans ces conditions, l'interface  $\text{SiO}_2/\text{InP}$  est très abrupte (Figure 3-18).



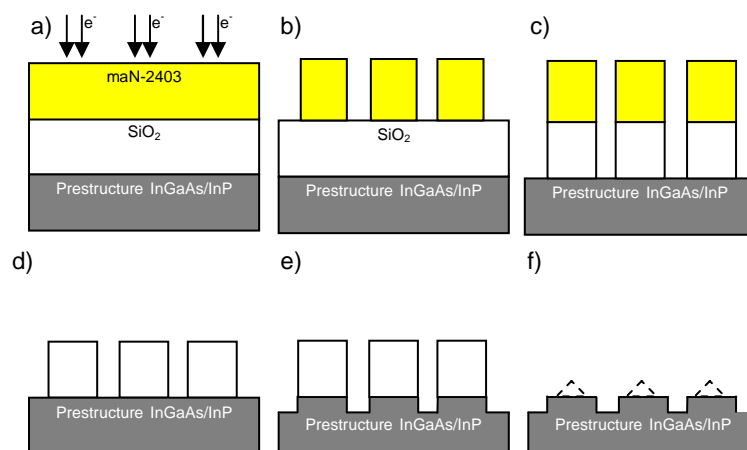
**Figure 3-18.** Images TEM en coupe transverse montrant l'interface entre l'InP et SiO<sub>2</sub> déposée par PECVD-ECR.

### 3.3.2. Réalisation des motifs

Les mésas ont été réalisés par lithographie électronique et gravure ionique réactive RIE en utilisant des résines électro-sensibles : soit la résine négative m-aN 2403, soit la résine positive de type PMMA. L'utilisation de la lithographie électronique EBL permet de réaliser plusieurs motifs différents sur un même échantillon grâce à un logiciel permettant la reproduction de masques numériques de conceptions différentes. Les motifs sont constitués de réseaux de mésas rondes ou carrées de périodicité variable (de 200 nm à 3 μm). Pour faciliter la caractérisation AFM, les réseaux font typiquement 3600 μm<sup>2</sup>. Dans les deux sections suivantes, nous présentons les résultats obtenus avec les deux types de résine utilisés dans ce travail pour la fabrication des mésas.

#### 3.3.2.1. Résines négatives

La méthode à priori la plus simple pour la fabrication des mésas consiste à utiliser une résine négative. Ce sont les zones insolées (exposées au faisceau d'électrons) qui restent après révélation. Les différentes étapes de la fabrication sont schématisées sur la Figure 3-19 et rassemblées dans le Tableau 3-1.

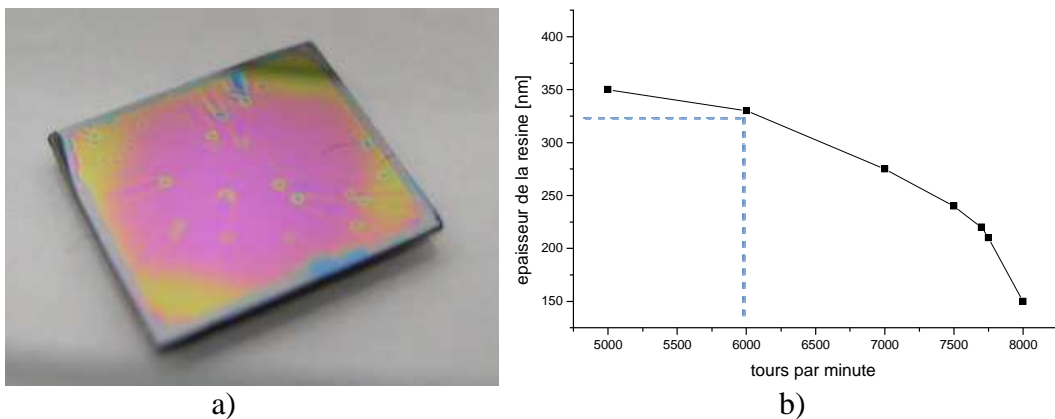


**Figure 3-19.** Différentes étapes de fabrication des mésas avec la résine de tonalité négative : a) définition des motifs par EBL, b) révélation des motifs (piliers), c) gravure du masque de SiO<sub>2</sub> par RIE (CHF<sub>3</sub>), d) enlèvement de la résine par RIE (O<sub>2</sub>), e) gravure des III-Vs par RIE (CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>), f) enlèvement de la silice (HF/BOE). Les petits triangles indiquent des endroits de la croissance préférentielle des îlots.

Etape de préparation	Conditions de gravure (nature de gravure, gaz, puissance, pression, flux)	Temps de gravure [s]
Ouverture du masque de SiO <sub>2</sub>	RIE : CHF <sub>3</sub> 45.4sccm, 100W, 16mTorr	120
Stripping résine ma-N 2403	RIE : O <sub>2</sub> , 20sccm, 100W, 100mTorr	300
Gravure III-V	RIE : CH <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> , 15/30sccm, 200W, 30mTorr	40*
Nettoyage échantillon	RIE : O <sub>2</sub> , 20sccm, 100W, 100mTorr	300
Enlèvement de SiO <sub>2</sub>	Gravure humide: HF	60
Désoxydation surface (avant la reprise d'épitaxie)	BOE Traitement thermique sous vide	60

**Tableau 3-1.** Conditions de fabrication des mésas. Etapes de transfert des motifs lithographies dans III-V par la gravure RIE. \* Profondeur de gravure nécessaire pour obtenir des mésas de 30 nm de hauteur.

Nous avons utilisé la résine de type ma-N 2403 (Micro Resist Technology). L'adhésion de ce type de résine sur le masque de SiO<sub>2</sub> est problématique en raison du caractère hydrophile de SiO<sub>2</sub> et du caractère hydrophobe de la résine. Il est ainsi nécessaire de bien évaporer l'humidité adsorbée à la surface de l'échantillon avant le dépôt de la résine. La solution retenue a consisté en un nettoyage de la surface par un plasma oxygène suivi d'un recuit de quelques minutes à une température >100°C. La résine est ensuite étalée par une tournette pour donner une couche quasiment uniforme au centre de l'échantillon. L'épaisseur de la couche est fonction de la vitesse de rotation de la tournette (Figure 3-20b). La force centrifuge provoque le transport de la résine vers les bords de l'échantillon où la couche devient plus épaisse (Figure 3-20a). Le changement de la couleur (diffraction de la lumière dans la couche mince) indique des variations de l'épaisseur.

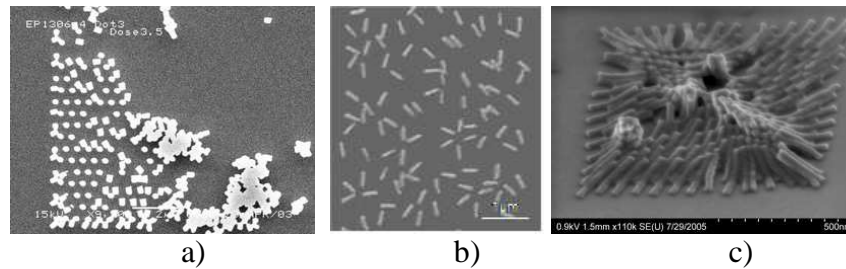


**Figure 3-20.** a) Surface d'un échantillon après le dépôt de la résine maN-2403, b) Epaisseur de la couche de résine en fonction de vitesse de rotation de la tournette (surface fonctionnalisée).

L'épaisseur de la couche de résine étalée dans des conditions typiques (5000 tours/min, 30s) est de 250-280 nm. Un recuit d'une minute à 90°C est effectué en fin de dépôt pour polymériser la résine. Après l'étape de la lithographie électronique, les motifs (piliers) sont révélés en plongeant l'échantillon dans le développeur (ma-D 532 ou MIF 726) qui enlève les zones non insolées. Les étapes suivantes consistent au rinçage dans de l'eau désionisée, au séchage sous azote et en un recuit d'une minute à 90°C pour stabiliser les motifs. Le développement, le rinçage et le séchage sont des étapes critiques en raison de la possibilité d'endommagement des motifs. Les piliers de la résine peuvent être facilement endommagés à cause de forces provoquées par le mouvement d'un liquide (révélateur ou eau) ou par le soufflage N<sub>2</sub> (séchage) en raison de leur faible adhérence sur une surface de SiO<sub>2</sub> et du facteur de forme des piliers de résine lithographiés (grand rapport hauteur/diamètre des piliers avec le diamètre à la base ~ 100 nm). Pour éviter des dommages de motifs comme le détachement ou



l'affaissement des piliers (Figure 3-21) les motifs doivent être révélés sans agitation et séchés prudemment sous le flux de N<sub>2</sub> (normal à la surface).



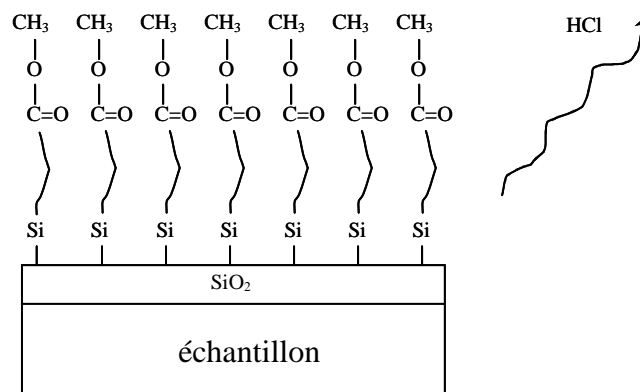
**Figure 3-21.** Réseaux de piliers détruits lors des étapes de rinçage/séchage.

Les piliers de facteur de forme trop important ne peuvent pas supporter les contraintes exercées par les fluides lors des étapes de révélation et rinçage. Le problème peut être résolu en diminuant l'épaisseur de la résine, c'est-à-dire, en augmentant la vitesse de la tournette. La couche de résine n'est cependant pas homogène pour les vitesses supérieures à 6000 tours/min. Une autre solution prometteuse pour résoudre le problème d'adhérence est d'utiliser un promoteur d'adhérence qui est constitué d'une couche de type SAM (Self-Assembled Monolayer). On parle alors de surfaces fonctionnalisées.

### 3.3.2.1.1. Fonctionnalisation des surfaces SiO<sub>2</sub>

Une solution pour augmenter l'adhésion de la résine négative est de fonctionnaliser la surface. La faible adhésion de la résine négative sur une surface de SiO<sub>2</sub> vient du caractère fortement hydrophile de celle-ci et du caractère hydrophobe de la résine. Il y a alors une tendance à limiter la surface de contact entre la résine et la surface de SiO<sub>2</sub>. Un simple recuit de l'échantillon avant le dépôt de résine n'est pas suffisamment efficace, même dans les conditions de la salle blanche où le taux d'humidité est relativement bas (environ 30%) ne suffit pas à inverser cette tendance.

Une fonctionnalisation de surface a été proposée et mise au point par F. Besseuille et coll. [134]. Ils ont proposé une couche auto-assemblée (SAM) qui peut fonctionnaliser les surfaces de SiO<sub>2</sub> de façon covalente par des dérivés du silane SiH<sub>4</sub> portant des groupements hydrolysables substitués à l'hydrogène et une chaîne organique carbonée, greffée par hydrosilylation (Figure 3-22).



**Figure 3-22.** Mécanismes de fonctionnalisation des surfaces de SiO<sub>2</sub>.

Les agents de couplage comportent deux groupements fonctionnels distincts : l'un est destiné à lier l'agent de couplage sur le support, et l'autre est destiné à fixer la molécule active. Les expériences montrent que, bien que l'adhésion soit en effet améliorée, la couche n'est pas



toujours uniforme et que les résultats ne sont pas reproductibles. L'étude originale avait été menée [134] pour les surfaces de Si oxydées thermiquement. Dans notre cas, la couche de SiO<sub>2</sub> a été déposée soit par pulvérisation soit par PECVD et la rugosité de surface de ces couches peut être à l'origine de ces difficultés.

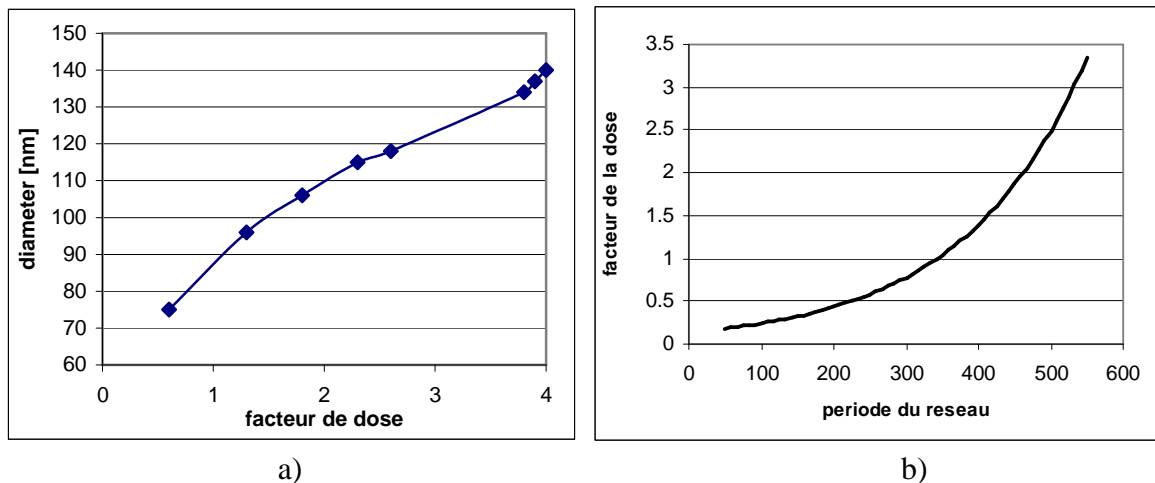
On notera enfin que l'épaisseur de la résine déposée dans les conditions normales (5000 tours/minute, 30 s) est augmentée à 330 nm avec la couche de fonctionnalisation

### 3.3.2.1.2. Transfert des motifs

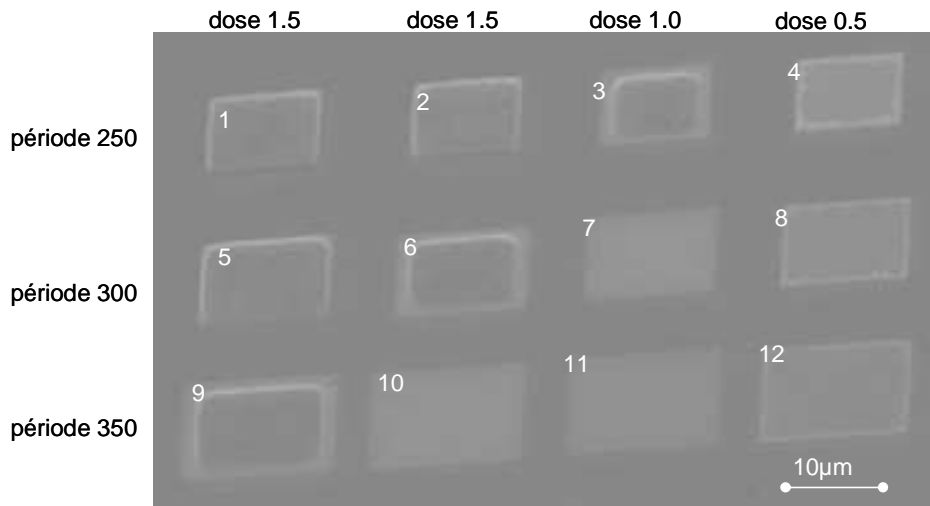
Le transfert des motifs lithographiés est ensuite réalisé par gravure ionique réactive RIE (voir Figure 3-19 et Figure 3-29) qui, en raison de l'anisotropie de la gravure ionique, permet d'obtenir des flancs presque verticaux avec peu de sous-gravures. Les piliers de résine sont plus stables mécaniquement après une fonctionnalisation de la surface de SiO<sub>2</sub>. Le bâti RIE est nettoyé avant et après chaque procédé de gravure par un plasma Ar/O<sub>2</sub> (conditions : 20 sccm O<sub>2</sub>, 20 sccm Ar, puissance R<sub>F</sub> max, 100 mT, 300 s). Avant la gravure, la cathode est passivée par une couche de polymère (20 sccm CH<sub>4</sub>, puissance R<sub>F</sub> max, 100 mTorr, 300 s). Après la gravure de SiO<sub>2</sub>, la ligne de CHF<sub>3</sub> est purgée et rincée avec de l'Ar. Les vitesses de gravure dans les conditions présentées ici sont de ~1 nm/s pour l'InP et de ~0.5 nm/s pour l'InGaAs. Le temps 40 s permet de réaliser des mésas de 30 nm de hauteur avec un stresser d'InGaAs de 10 nm d'épaisseur localisé 5 nm au-dessous de surface de la méso.

### 3.3.2.1.3. Résultats

Les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant de la résine m-aN-2403 déposée sur un masque de SiO<sub>2</sub> fonctionnalisé, et pour une tension d'accélération de 30 keV. Les piliers sont insolés comme points simples sans utilisation de l'algorithme de correction de la dose. La dose pour toutes les mésas dans les réseaux est alors constante et égale à la valeur du courant de faisceau multipliée par le temps d'exposition. Le diamètre des mésas dépend directement de la dose et aussi de la périodicité de réseau (en raison de l'effet de proximité). Le facteur de la dose 1 (FD=1.0) est égal à  $48 \cdot 10^{-12}$  A·s et a été optimisé (Figure 3-23) pour une périodicité spécifique pour éviter des sous- et sur-expositions (Figure 3-24).

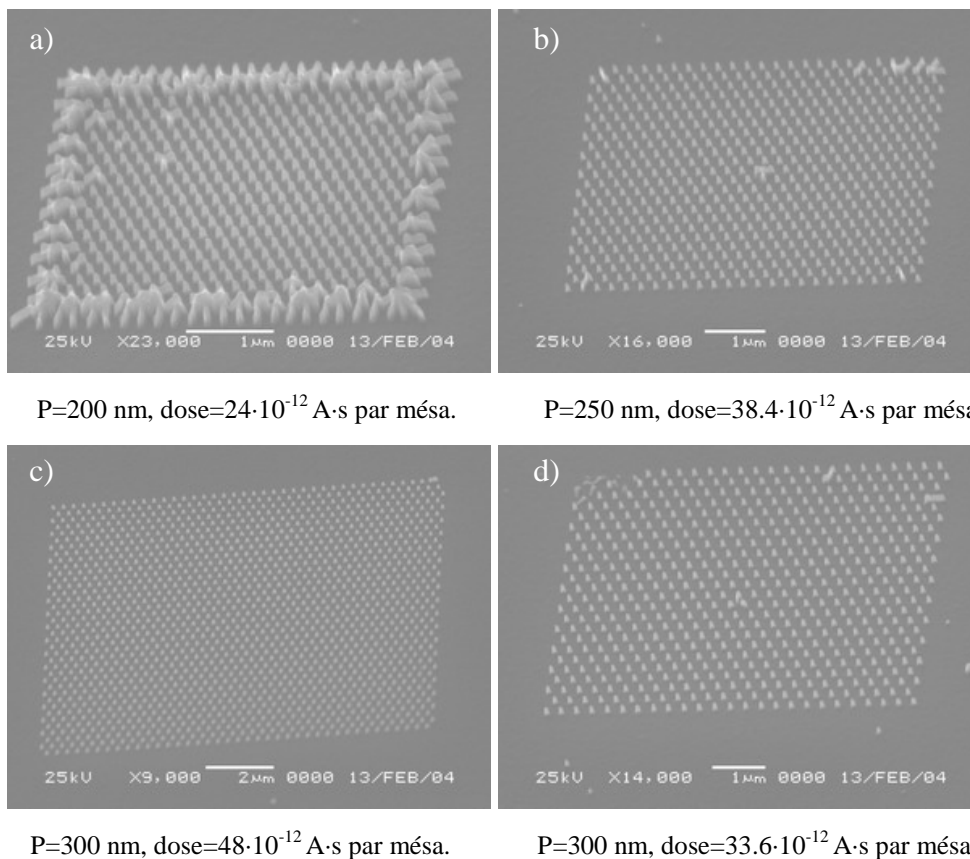


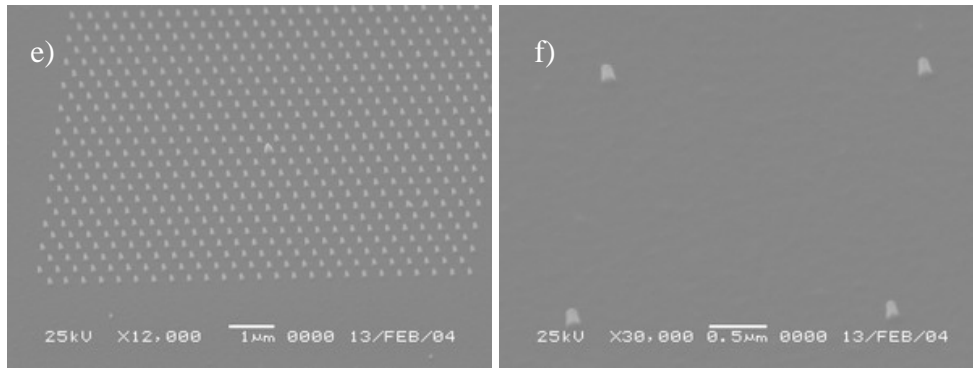
**Figure 3-23.** a) Courbe de dépendance du diamètre des piliers avec le facteur de dose pour des piliers isolés (la séparation entre les piliers est de 3 μm) ; b) Courbe approximative de la dépendance de la périodicité de réseau avec le facteur de dose pour les piliers de diamètre 100 nm (piliers mécaniquement stables).



**Figure 3-24.** Effets de sur- (réseaux 1,2,5 et partiellement 3,6,9) et sous exposition (réseaux 4,8,12) en fonction de la dose et de la périodicité du réseau. Les réseaux 7, 10, 11 ont été exposés correctement.

Les Figure 3-25 et Figure 3-26 montrent des images MEB de réseaux de mésas réalisés à l'INL pour différentes périodicités (200 nm à 3 μm) et doses. Les images sont prises à l'angle 45° par rapport à la surface de SiO<sub>2</sub>.

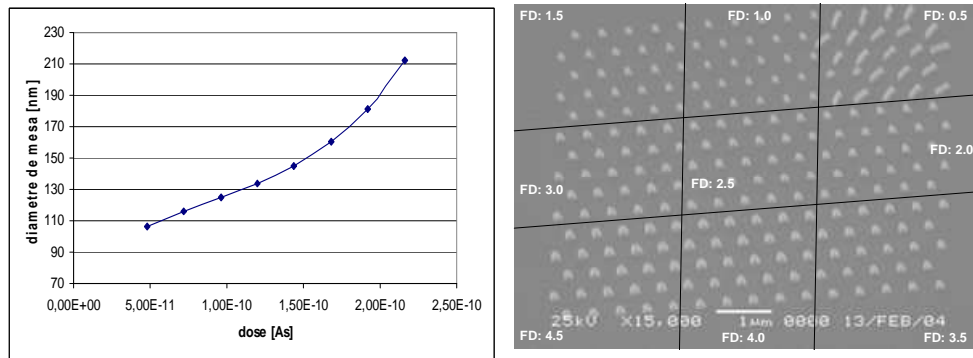




P=400nm, dose=48·10<sup>-12</sup> A·s par méso.

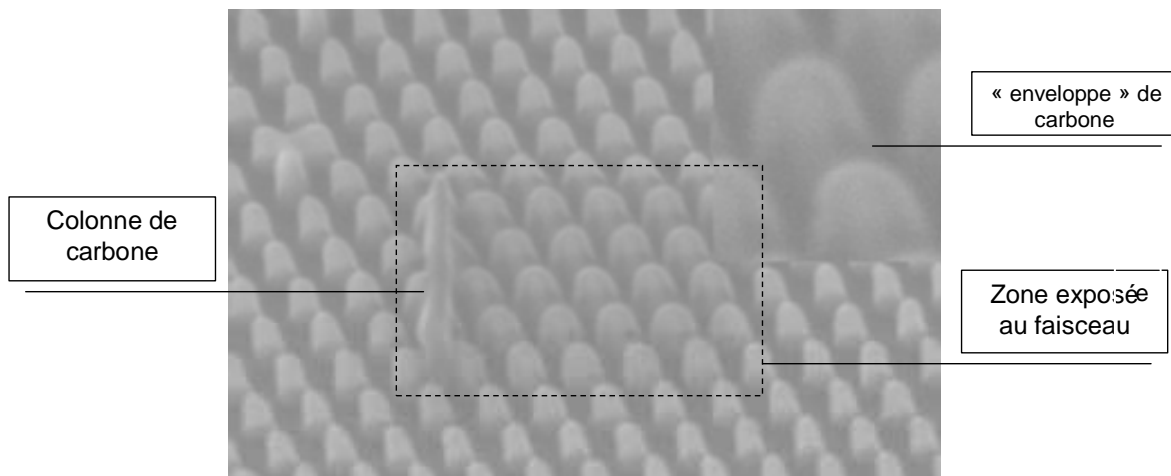
P=3μm, dose=24·10<sup>-12</sup> A·s par méso.

**Figure 3-25.** Images MEB de réseaux de mésas réalisés pour différentes périodicités P et doses.



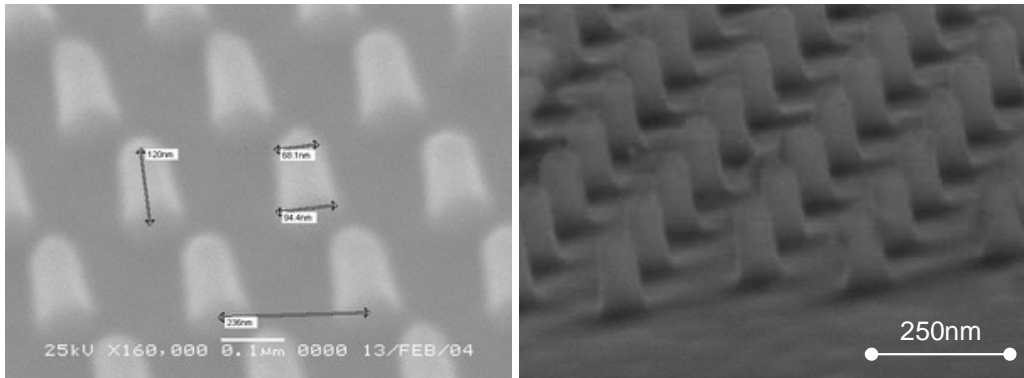
**Figure 3-26.** Diamètre des mésas en fonction de la dose pour des réseaux de périodicité 500 nm (sans correction de l'effet de proximité). AV=30 keV, courant du faisceau 6 pA. Les mésas plus fins (FD=0.5) sont tombés en raison d'un facteur de forme trop important.

Une des difficultés pour déterminer les dimensions des structures fabriquées est liée au fait que du carbone se dépose très rapidement sur les motifs pendant les observations par MEB. La zone encadrée de la Figure 3-27 qui a été exposée au faisceau d'électrons montre que des dépôts de carbone forment des « enveloppes » sur les mésas. Le carbone vient du system de pompage de MEB et il est inevitable dans la majorité de microscopes. Si une zone est exposée pendant le temps suffisamment longue, on peut observer le « colonne » de carbone (voir la Figure 3-27)



**Figure 3-27.** Illustration des enveloppes de carbone induites par les observations MEB.

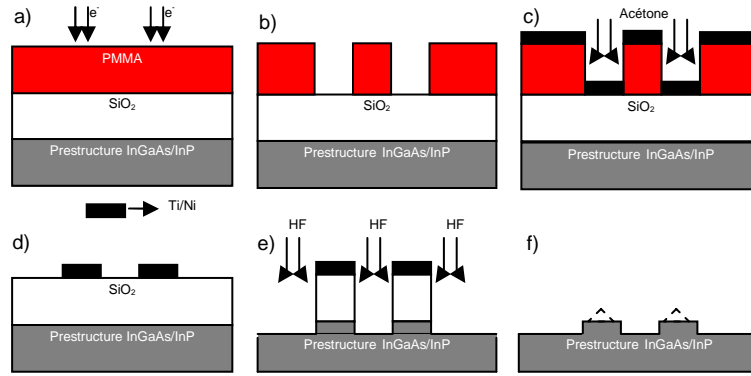
En conclusion, le système EBL JEOL 5500 de l'INL permet de réaliser des mésas ronds de diamètre  $\sim 80\text{-}100$  nm à la base et  $60\text{-}80$  au sommet et des réseaux de périodicité minimale  $200$  nm (Figure 3-28). L'inclinaison de flancs est  $\sim 85^\circ$ .



**Figure 3-28.** Images MEB de réseaux de mésas réalisés à l'INL avec le système EBL JEOL 5500 : Périodicité  $250$  nm, diamètre typique des mésas :  $100\text{-}120$  nm à la base et  $70\text{-}80$  nm au sommet.

### 3.3.2.2. Résines positives

La deuxième méthode de fabrication des mésas consiste à utiliser de la résine de type positive, comme le PMMA. Dans ce cas, les zones exposées au faisceau sont les zones qui sont retirées pendant la révélation. Les différentes étapes de la fabrication sont schématisées sur la Figure 3-29. En insolant des points comme zones de futures mésas, nous obtenons un « négatif » des motifs visés. Une étape supplémentaire est alors nécessaire : le dépôt d'une couche de masque métallique suivi d'un lift-off. L'utilisation de la résine positive présente de nombreux avantages : la résine s'étale bien sur la surface de  $\text{SiO}_2$ , la couche est plus uniforme en épaisseur et l'adhérence pose moins de problème que pour la résine négative. De plus, en raison de la large surface de contact de la couche résine avec le masque dur de  $\text{SiO}_2$ , les motifs obtenus après développement sont beaucoup plus stables mécaniquement que les piliers obtenus par utilisation de la résine négative et donc moins sensibles aux dommages qui peuvent être causés par le rinçage ou le séchage. Nous avons utilisé de la résine de type PMMA A4 et A6 qui forme des couches de  $200\text{-}300$  nm, en fonction de la vitesse de tournette. Les échantillons sont nettoyés par un plasma  $\text{O}_2$  préalablement au dépôt de la résine. Après le développement les échantillons sont rincés, séchés et la résine est polymérisée par un recuit d'une minute. Ensuite, une fine couche de métal est déposée par évaporation. Le matériau de cette couche devra être capable de résister au plasma  $\text{CHF}_3$  qui est utilisé pour la gravure de la couche de  $\text{SiO}_2$  et bien adhérer à la surface de  $\text{SiO}_2$ . La couche métallique est évaporée en incidence normale à la surface d'échantillon. Pour rendre possible le lift-off, il est nécessaire d'avoir une épaisseur de masque métallique réduite au minimum. Nous avons utilisé une double couche de Ti/Ni d'épaisseur respectivement de  $2$  nm /  $2$  nm. Le titane adhère bien à la surface de  $\text{SiO}_2$  mais il n'est pas résistant à la gravure dans le plasma  $\text{CHF}_3$ . C'est pour cette raison que nous déposons une fine couche de nickel sur celle de titane. Le lift-off est ensuite réalisé dans de l'acétone chaud en présence d'ultrasons.



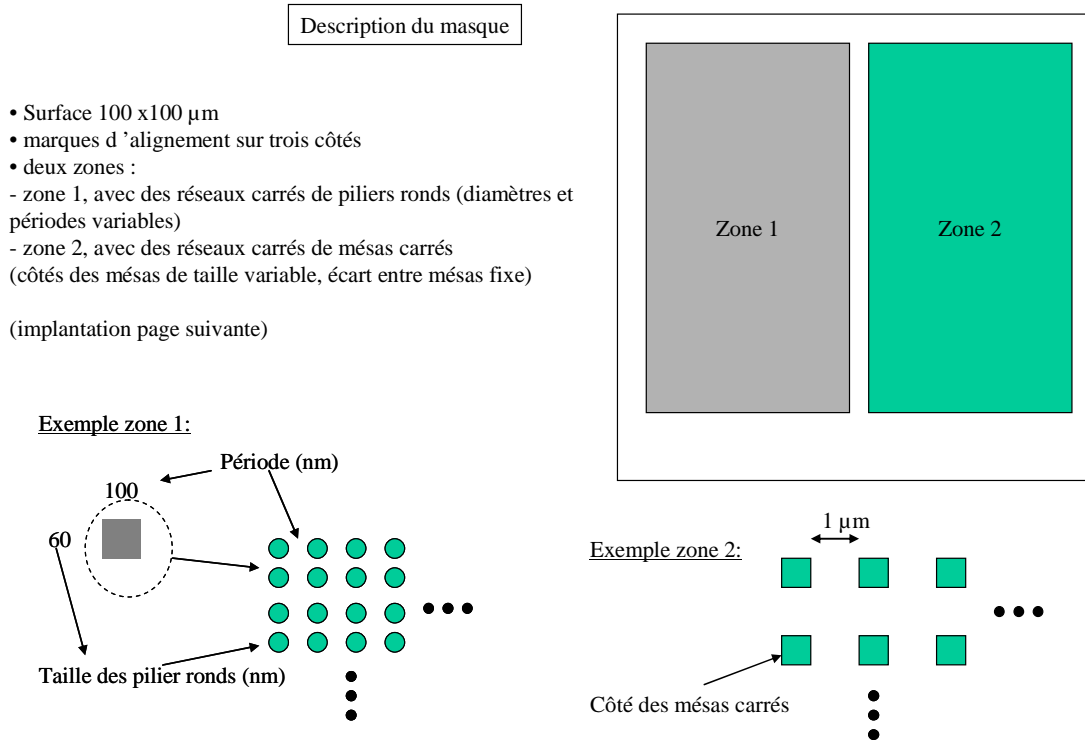
**Figure 3-29.** Différentes étapes de fabrication des mésas avec la résine de type positive : a) définition des motifs par EBL, b) révélation des motifs, c) dépôt d'une couche métallique (Ti/Ni) par évaporation, d) lift-off I : acétone + US, e) gravure du masque de SiO<sub>2</sub> par RIE (CHF<sub>3</sub>) et des III-Vs par RIE (CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>), f) lift-off II : HF/BOE.

Les étapes suivantes sont analogues à celles suivies avec la résine négative. Le masque de SiO<sub>2</sub> est gravé par un plasma CHF<sub>3</sub> et les III-Vs par un plasma CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>. Le masque de SiO<sub>2</sub> et les résidus de métaux sont retirés dans une solution de HF/BOE (lift-off II).

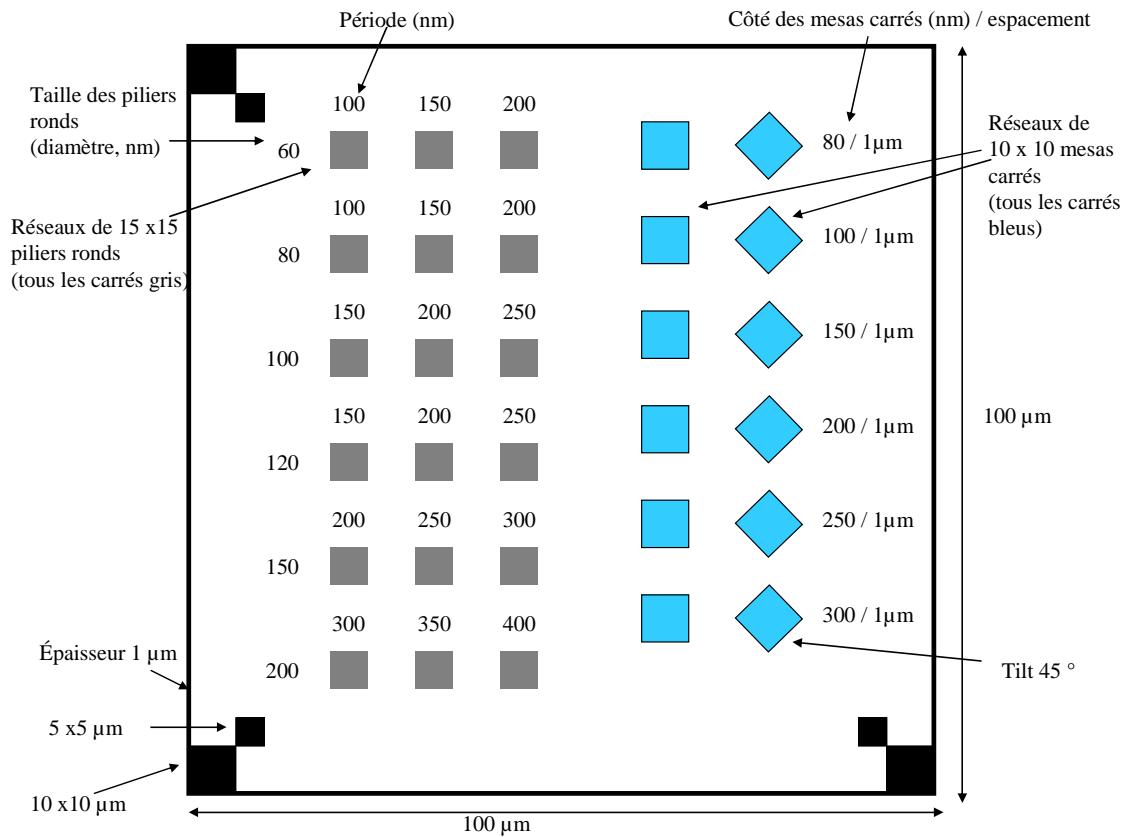
### 3.3.2.2.1. Description des masques

Des motifs ont été lithographiés à l'INL et au LPN (collaboration avec E. Cambil). L'équipement de l'INL ne permet pas de réaliser des motifs avec des densités qui approchent la densité naturelle des boîtes quantiques auto-organisées ( $10^{10}$  -  $10^{11}/\text{cm}^2$ ) en raison d'un effet de proximité trop important à la tension d'accélération maximale permise par l'équipement ( $V_{\text{max}}=30$  kV). L'équipement du LPN (JEOL JBX 5D2U,  $V_{\text{max}}=100$  kV) possède une meilleure résolution et permet donc de réaliser des motifs en plus grande densité (périodicité inférieure à 100 nm). L'épaisseur de la couche de métal peut aussi être augmentée. L'épaisseur de la couche de métal (Ni) sur les échantillons réalisés au LPN est ainsi de 30 nm. Les effets de proximité sont aussi négligeables et toutes les mésas dans un réseau auront le même diamètre, indépendamment de sa position dans un réseau, de la taille et de la périodicité du réseau.

Les motifs s'écrivent dans un carré de côté 100  $\mu\text{m}$  avec des marques d'alignement dans trois coins. Le carré est divisé en deux zones (Figure 3-30 et Figure 3-31). La première zone contient des réseaux (15x15 mésas) de mésas rondes de périodicité de 100 à 400 nm et de diamètre de 60 à 200 nm. La deuxième zone contient des réseaux de mésas carrées de côté 80-300 nm et de périodicité 1  $\mu\text{m}$  avec des côtés parallèles aux directions [110] et [1-10] ou aux directions [100] et [110] (tilt de 45°).



**Figure 3-30.** Description du masque informatique utilisé pour la lithographie à haute résolution au LPN (100 kV).



**Figure 3-31.** Description du masque informatique utilisé pour la lithographie à haute résolution au LPN (100 kV).

Les masques réalisés à l'INL sont différents parce que les effets de proximité doivent être pris en considération. Pour établir l'uniformité des motifs, la zone lithographiée ( $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ ) ne contient qu'un seul réseau ( $60 \times 60 \mu\text{m}^2$ ) de piliers. Un motif ne contient qu'un seul réseau avec une seule périodicité. Les masques informatiques sont identiques à ceux utilisés pour la réalisation de réseaux de trous (cf. chapitre 4).

### 3.3.2.2.2. Réalisations

Les figures suivantes (Figure 3-32 à Figure 3-36) montrent des exemples de mésas obtenues par lithographie électronique à l'INL en utilisant de la résine PMMA et après gravure RIE. Des diamètres de méssa de 55 nm au sommet ont pu être obtenus, avec des périodicités de 500 à 1000 nm. L'inclinaison de flancs a été évaluée à  $5^\circ$ .

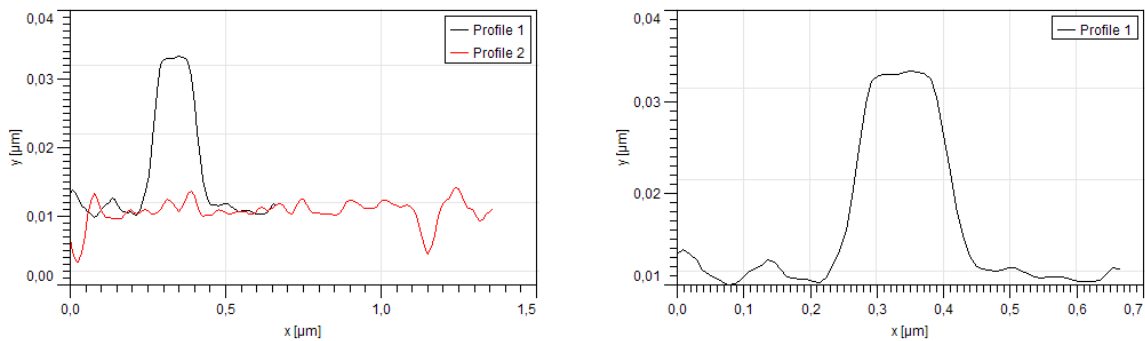
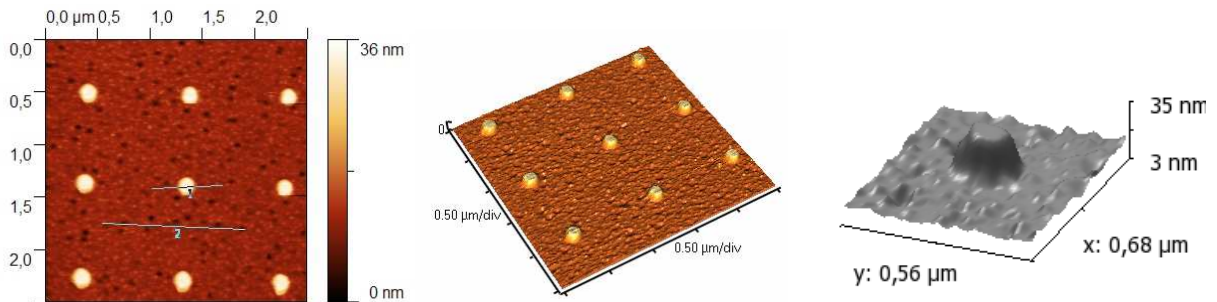


Figure 3-32. Lithographie électronique INL : Périodicité 500 nm, résine PMMA A6,  $\phi = 130$  nm.

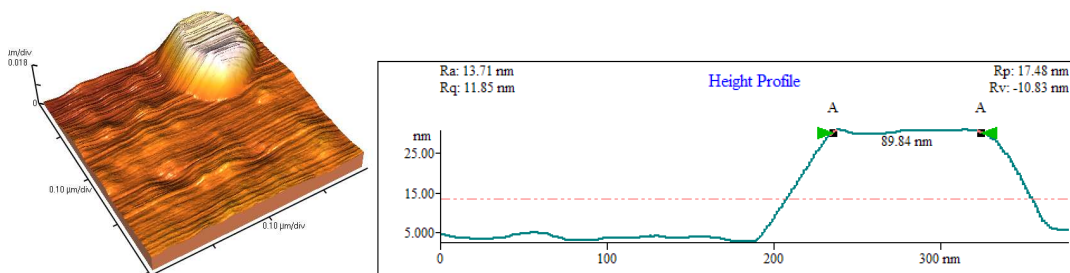


Figure 3-33. Lithographie électronique INL : Périodicité 500 nm, résine PMMA A4,  $\phi = 90$  nm.



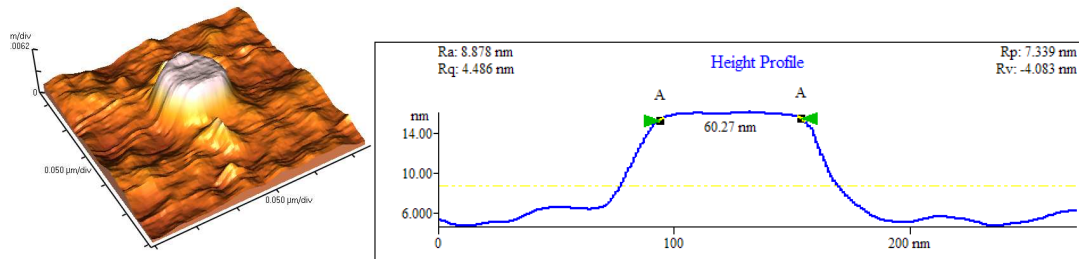


Figure 3-34. Lithographie électronique INL : Périodicité 1000 nm, résine PMMA A4,  $\phi = 60$  nm.

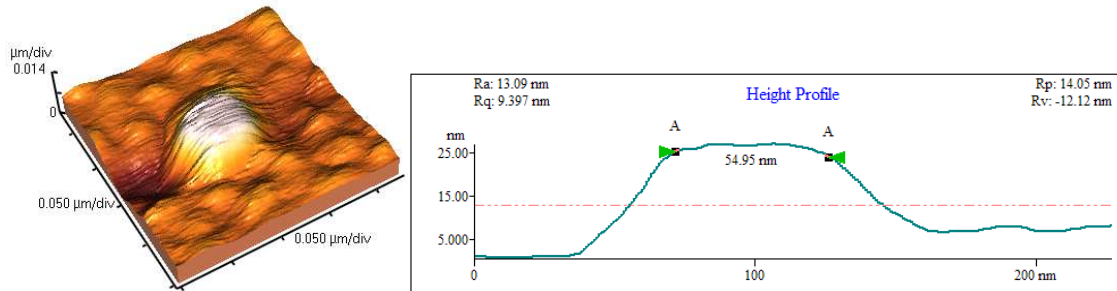


Figure 3-35. Lithographie électronique INL : Périodicité 1000 nm, résine PMMA A4,  $\phi = 55$  nm.

La Figure 3-36 montre un réseau de mésas réalisé par lithographie électronique au LPN. Des diamètres de méssa de 70 nm (voire 50 nm) ont pu être obtenus avec des périodicités de 150 nm.

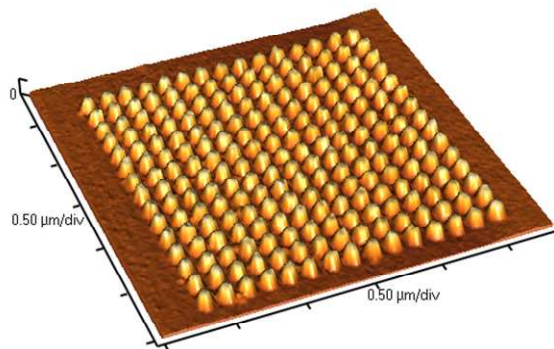


Figure 3-36. Lithographie électronique LPN : Périodicité 150 nm  $\phi = 80$  nm.

Concernant maintenant l'étape de gravure, on constatera sur les différentes images des figures précédentes que la gravure RIE conduit à un fond de gravure très perturbé en raison de non-uniformités des vitesses de gravure des éléments III et V des binaires (InP) et des ternaires (InGaAs). La gravure ionique par le plasma  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  favorise l'écart à la stoechiométrie. La profondeur de gravure est aussi difficile à contrôler. Cette technique a cependant été choisie pour assurer l'anisotropie de gravure nécessaire à la réalisation de flancs abrupts, impossible à atteindre par gravure chimique humide. D'autres techniques de gravure ont été envisagées, la gravure ICP par exemple, pour tenter de résoudre ce problème. Elles n'ont cependant pas été testées, car l'effort s'est porté sur la voie « nanotrous » abordée dans le chapitre 4.

### 3.3.3. Conclusions sur les méthodes de la fabrication des mésas

Les mésas peuvent être réalisées par utilisation de résine positive ou négative. Nous avons utilisé un masque dur de  $\text{SiO}_2$  comme une couche intermédiaire entre la surface d'InP et la

résine, pour protéger la surface d'InP durant les différentes étapes technologiques. La fabrication des mésas avec de la résine négative s'est révélée très problématique en raison de la faible adhésion des piliers de résines de faible diamètre sur le masque de SiO<sub>2</sub>. La réalisation des mésas par cette méthode n'a été possible qu'en procédant à la fonctionnalisation de la surface de SiO<sub>2</sub> pour s'affranchir de son caractère hydrophile. Ce traitement permet alors de réduire le diamètre des mésas réalisables en permettant l'agitation des échantillons pendant la révélation.

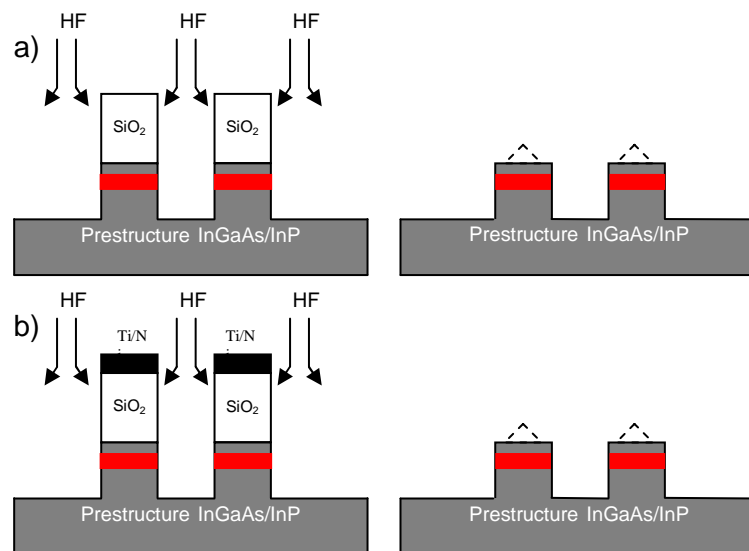
Alternativement, les mésas peuvent être réalisées avec bien meilleure reproductibilité en utilisant de la résine positive de type PMMA. Les structures obtenues de cette façon sont moins fragiles vis-à-vis des différentes étapes de fabrication.

Concernant les dimensions des mésas réalisées, nous avons été limités dans deux cas par la résolution du système de lithographie de l'INL, qui ne permet pas de réaliser les motifs de dimensions plus petites que 60 nm pour une périodicité minimale de réseaux de 200 nm. Le nanomasqueur du LPN avec une tension de 100 kV a permis d'obtenir des réseaux de périodicité 150 nm avec des diamètres de méssa de 60 nm.

### 3.4. Croissance sur mésas

#### 3.4.1. Préparation de surface pour la reprise de croissance

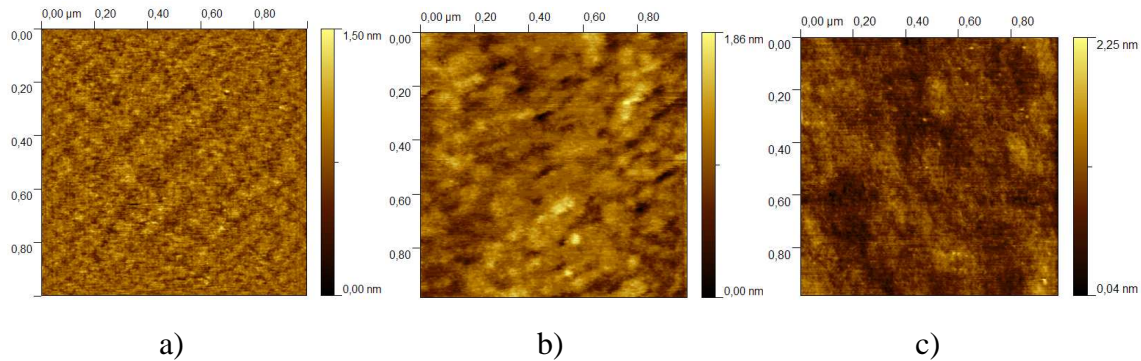
Pour les deux types de résine, la dernière étape qui laisse apparaître la surface des mésas, sur laquelle la reprise de croissance sera réalisée, est donc la gravure du masque dur de SiO<sub>2</sub> par une solution de HF-BOE (Figure 3-37). Avant l'introduction dans l'enceinte UHV, les échantillons sont nettoyés par un traitement « UV-ozone » de 30 minutes, qui permet d'éliminer les contaminations carbonées, et désoxydés chimiquement dans une solution de BOE (1-3 minutes). Les échantillons sont finalement rincés dans de l'eau désionisée et séchés dans une vapeur d'isopropanol qui permet d'éliminer les traces d'eau éventuelles.



**Figure 3-37.** Dernières étapes avant la reprise de croissance : a) cas de la résine négative, b) cas de la résine positive.

Les images AFM (Figure 3-38) montrent des surfaces caractéristiques du sommet des mésas (échantillons témoins) pour trois types de préstructures : a) sans stresser b) stresser en tension, c) stresser en compression. Les valeurs RMS avoisinent 0,15 - 0,25 nm et varient quelque peu en fonction du stresser utilisé. Les valeurs RMS augmentent légèrement par rapport à celles des préstructures sur lesquelles le masque de SiO<sub>2</sub> n'a pas été déposé, sauf

pour le cas de la préstructure avec un stresser en compression pour laquelle la valeur RMS qui était déjà élevée (0,23 nm) reste pratiquement inchangée (0,25 nm).



**Figure 3-38.** Image AFM de la surface d'InP après gravure HF-BOE de SiO<sub>2</sub> a) sans stresser (RMS 0,16 nm) b) stresser en tension 10nm, enterré 3nm au-dessous de la surface (RMS 0,20nm) c) stresser en compression 10nm, enterré 3nm au-dessous de la surface (RMS 0,25 nm).

### 3.4.2. La croissance sur méso

Les échantillons (typiquement 5x6 mm) sont collés sur le molyblock par de l'indium fondu.

**Remarque :** Pour la calibration en température, par rapport à la température d'apparition de la reconstruction (2x4) de l'InP ( $T=530^{\circ}\text{C}$ ) ou de la transition (2x4)  $\rightarrow$  (2x1) ( $T=470^{\circ}\text{C}$ ), les échantillons nanostructurés sont accompagnés d'un échantillon témoin d'InP sur lesquels il est plus facile de suivre la reconstruction de surface sur le diagramme RHEED. Il faut en effet mentionner que la taille des zones nanostructurées est typiquement de  $5 \cdot 10^4 \mu\text{m}^2$  ( $\sim 300 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$ ) et ne permet donc pas de suivre la reconstruction de surface uniquement de cette zone. De plus, il s'est révélé impossible de recueillir une information RHEED pour la reconstruction des surfaces gravées RIE (qui sont celles de la quasi-totalité des échantillons après nanostructuration) qui sont caractérisées par une rugosité très importante (quelques nm). La qualité de la croissance sur les surfaces nanostructurées ne peut être connue qu'à posteriori par une observation AFM, par exemple.

Les échantillons sont ensuite dégazés sous vide à 200-300°C puis introduits dans l'enceinte EJM. Ils sont désoxydés, selon une procédure standard, vers 530°C (température d'apparition de la reconstruction (2x4)) sous une pression de phosphore  $1 \times 10^{-5}$  Torr. Il est important de ne pas dépasser la température 530°C en raison de la faible stabilité en température des mésas (voir plus loin). L'échantillon est ensuite porté à la température de croissance. La croissance est typiquement réalisée à 500°C. Les études suivantes ont été menées :

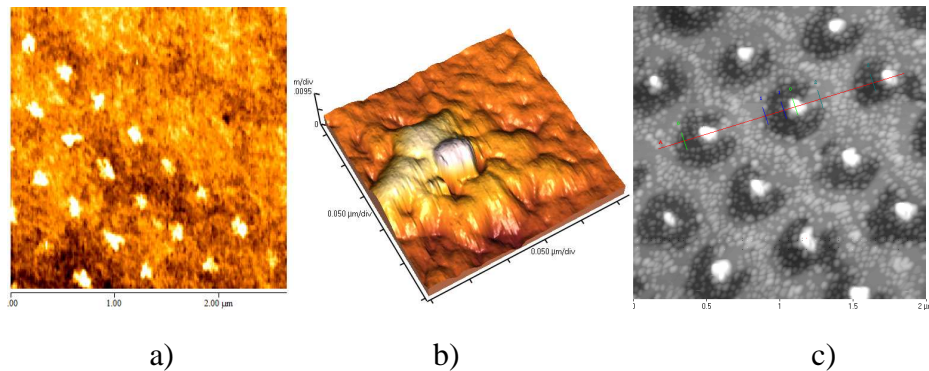
- la stabilité en température des mésas
- les effets de la croissance d'une fine couche d'InP (3-5nm)
- la croissance d'InAs (avec une épaisseur inférieure à la transition 2D/3D sur une surface plane d'InP)

Les croissances d'InP et d'InAs sont réalisées avec une vitesse de croissance 0.2  $\mu\text{m}/\text{h}$  et respectivement, une pression de phosphore de  $4 \cdot 10^{-6}$  Torr et d'arsenic de  $2 \cdot 10^{-6}$  Torr.

#### 3.4.2.1. Traitement thermique

La désoxydation d'un substrat d'InP, dit « prêt à l'emploi », sous un flux de phosphore de  $1 \cdot 10^{-5}$  Torr est généralement observée vers 530°C. Nous avons donc adopté la même

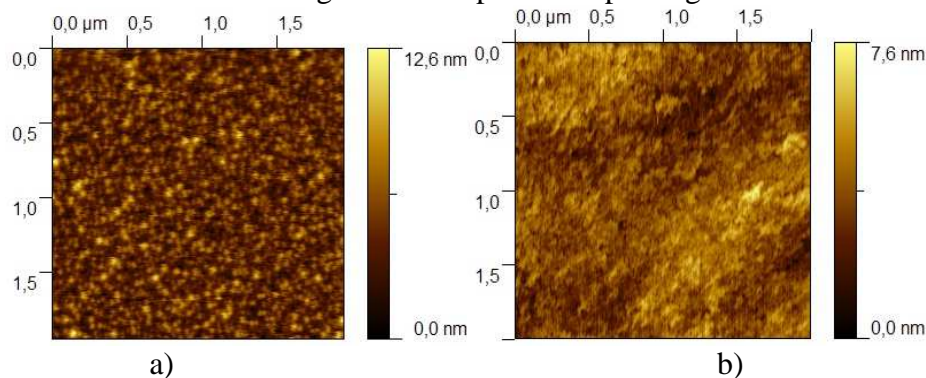
procédure pour les surfaces nanostructurées avec mésas. Nous avons constaté qu'il ne fallait absolument pas dépasser cette température du fait d'un risque de dégradation irréversible des mésas (voir Figure 3-39).



**Figure 3-39.** a) et b) L'état des motifs après un traitement thermique de désoxydation à  $T=540^{\circ}\text{C}$ , c) après croissance d'InAs.

### 3.4.2.2. Croissance d'InP

Nous avons réalisé la croissance d'une fine couche d'InP sur les surfaces nanostructurées avec mésas. Le but était de lisser la surface du sommet des mésas préalablement à la croissance d'InAs mais aussi celle du fond de gravure très perturbée par la gravure RIE.



**Figure 3-40.** Rugosité de la surface d'InP épitaxiée après la gravure de durée 30 s par RIE a) avant le dépôt de la couche d'InP RMS : 1.5 nm b) après le dépôt de 3 nm d'InP RMS : 0.9 nm

La Figure 3-40 a) montre une surface de InP gravée pendant 30 s (profondeur de gravure de 30 nm) dans un plasma  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ . La Figure 3-40 b) montre cette même surface après la croissance de 3 nm d'InP. Nous observons un lissage relativement efficace de la surface, la rugosité RMS étant diminuée de 1.5 nm à 0.9 nm.

### 3.4.2.3. Croissance d'InAs

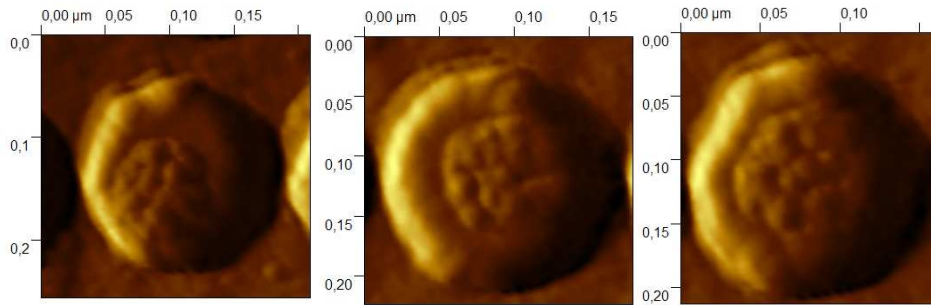
#### 3.4.2.3.1. Croissance sur mésas avec stresser en tension

Des croissances de 1.2 MC d'InAs ont donc été réalisées directement sur les surfaces nanostructurées (sans croissance de buffer d'InP). Cette épaisseur a été choisie car inférieure à l'épaisseur critique de la transition 2D/3D sur une surface plane d'InP qui est de 1,5 MC. Il faut à cette valeur rajouter 1 MC formée par réaction d'échange P/As pour avoir la véritable épaisseur critique de 2,5 MC. Les échantillons sont ensuite refroidis sous pression d'As. La croissance d'une telle épaisseur d'InAs devait nous permettre d'obtenir l'effet de la sélectivité de nucléation.



- sur mésas larges ( $D=100-150$  nm)

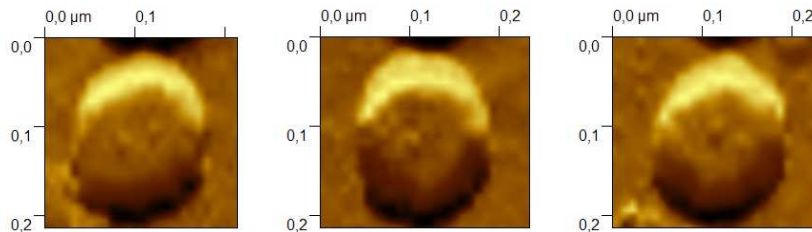
La Figure 3-41 montre des images AFM (le signal dérivé) les mésas larges de diamètre 100-150 nm et de périodicité 200 nm. Un certain nombre d'îlots en « grappe » sont formés aux sommets de ces mésas (6-10 îlots par méso). Les dimensions de ces îlots sont équivalentes (diamètre  $\sim 30$  nm,  $h \sim 2 - 3.5$  nm) aux dimensions des îlots développés sur les surfaces planes sous-jacentes. Le volume équivalent des îlots obtenu sur une méso est comparable au volume d'InAs déposé sur une surface de diamètre comparable à la surface d'une méso. Les calculs sont très approximatifs en raison de l'effet de convolution de la pointe et ils ne prennent pas en compte le matériau qui constitue la couche de mouillage éventuelle.



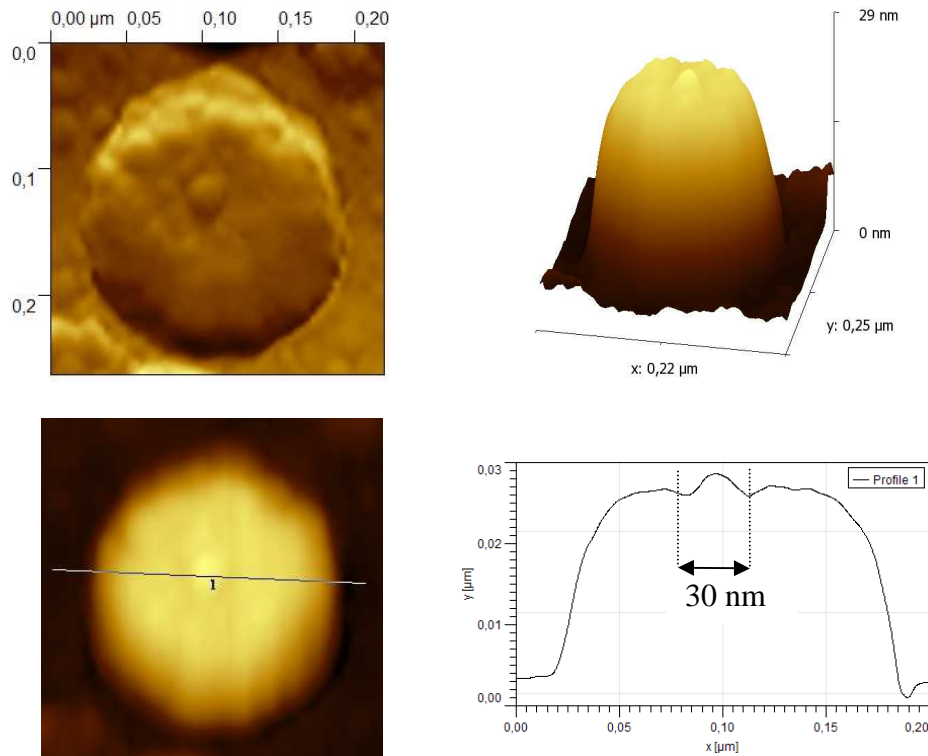
**Figure 3-41.** Ilots d'InAs (1,2MC) sur des mésas larges ( $\phi=150$  nm, périodicité 200 nm) avec stresser en tension.

Nous observons que les « grappes » ne sont pas localisées forcément au centre des mésas. Nous expliquons cet effet par la profondeur d'enterrement du stresser (5 – 8 nm) qui peut affaiblir l'effet du stresser. La localisation au bord peut être le fruit de la compétition entre deux mécanismes moteurs : 1) la localisation au centre induite par la présence du stresser en tension et 2) la localisation au bord induite par la relaxation permise par les bords, de manière similaire au cas des mésas sans stresser.

Nous avons observé sporadiquement des îlots uniques d'InAs localisés au milieu de certains mésas larges (Figure 3-42). Ces îlots possèdent une taille typique : 30-40 nm de diamètre et 2-3 nm de hauteur (Figure 3-43). Nous pensons que ce résultat peut être le fruit d'une bonne qualité de surface de la méso qui permettrait la présence d'une couche de mouillage non négligeable pour expliquer la formation d'un seul îlot (voire deux). La présence d'une « grappe » d'îlots serait alors expliquée par une surface de méso plus rugueuse conduisant à une transition 2D/3D plus précoce et à la nucléation de plusieurs îlots.



**Figure 3-42.** Ilots d'InAs (1,2MC) uniques sur mésas larges ( $\phi=150$  nm) avec stresser en tension.



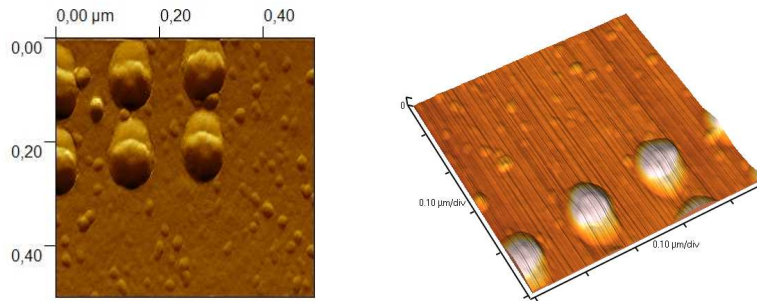
**Figure 3-43.** Îlot d'InAs (1,2MC) unique sur mésas larges ( $\phi=100-150$  nm, périodicité 200 nm) avec stresser en tension.

- **sur mésas étroites ( $D = 50-70$  nm)**

L'objectif était cependant de valider notre concept pour le cas favorable des mésas étroites de 50-70 nm de diamètre pour lesquelles il est attendu 1 seul îlot par méso.

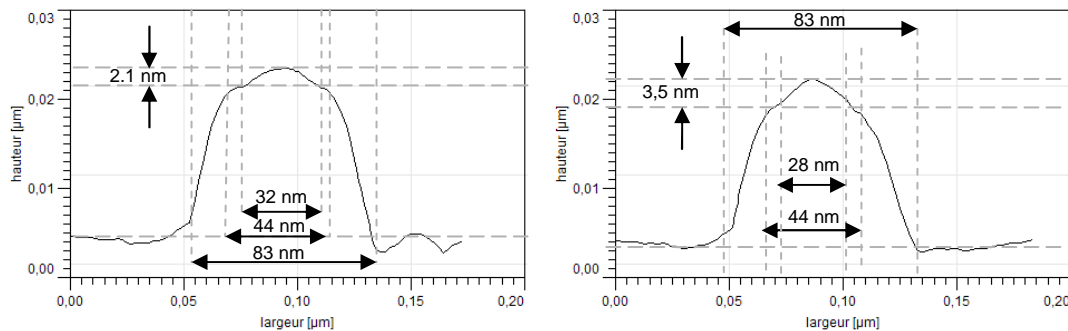
*Remarque : Un îlot isotrope d'InAs développé sur une surface plane possède les dimensions suivantes:  $D=30-40$  nm,  $h=3-4$  nm. En prenant une forme de dôme, son volume équivalent est donc compris entre 1100 et 2500 nm<sup>3</sup>. Si nous nous plaçons à l'épaisseur critique pour la transition 2D/3D de 2,5 MC (1 MC + 1,5 MC), le calcul nous montre que pour n'avoir qu'un îlot par méso, cette méso ne devra pas dépasser un diamètre de 50-70 nm.*

La figure Figure 3-44 montre des images AFM de ce type de méso, après la croissance d'InAs (1,2 MC). Dans ce cas des mésas de faibles dimensions, le problème de la convolution de la pointe AFM est plus important. Les images dérivées (et images 3D) ont cependant permis de mettre en évidence la présence d'un seul îlot par méso et que l'îlot est positionné au centre de la méso. On observe aussi des îlots entre les mésas. **Ces images semblent donc valider le concept avancé au début de ce chapitre, en ce qui concerne la localisation préférentielle de l'îlot au centre des mésas avec stresser en tension.** L'observation des îlots entre les mésas montre que la sélectivité de la nucléation des îlots au sommet des mésas, associée à une transition 2D/3D plus précoce, n'a pu être vérifiée avec ces fonds de gravure si perturbés.



**Figure 3-44.** Images AFM d'îlots d'InAs localisés sur des mésas de diamètre  $\phi \sim 50$  nm (périodicité 150 nm), avec stresser en tension : a) image dérivée, b) image 3D. Épaisseur d'InAs déposé : 1,2 MC

La Figure 3-45 montre des profils réalisés sur des mésas de diamètre au sommet de 40 - 50 nm (valeurs tirées des profils AFM). Pour ces diamètres, avec 1,2 MC d'InAs déposé auquel on rajoute 1 MC d'InAs par réactions d'échange P/As, nous obtenons un volume équivalent d'InAs présent aux sommets des mésas compris dans la gamme 830 – 1300 nm<sup>3</sup> (pas d'échanges entre le bas ou les flancs de la mésa et son sommet). Après une correction des profils mesurés (voir remarque ci-après et l'illustration de la Figure 3-48, on peut estimer les dimensions des îlots d'InAs localisés au sommet des mésas comme étant de : 20-25 nm de diamètre (au lieu de 30-35 nm) et 2-3,5 nm de hauteur. Le volume équivalent des îlots est donc compris dans la gamme 320 – 880 nm<sup>3</sup>. Il est donc bien comparable au volume équivalent d'InAs présent aux sommets des mésas (surtout si l'on considère la présence possible d'une couche de mouillage).



**Figure 3-45.** Profils AFM de mésas de diamètre au sommet  $\phi \sim 40-50$  nm (périodicité 150 nm) avec îlots d'InAs localisés sur ces mésas. Épaisseur d'InAs déposé : 1,2 MC.

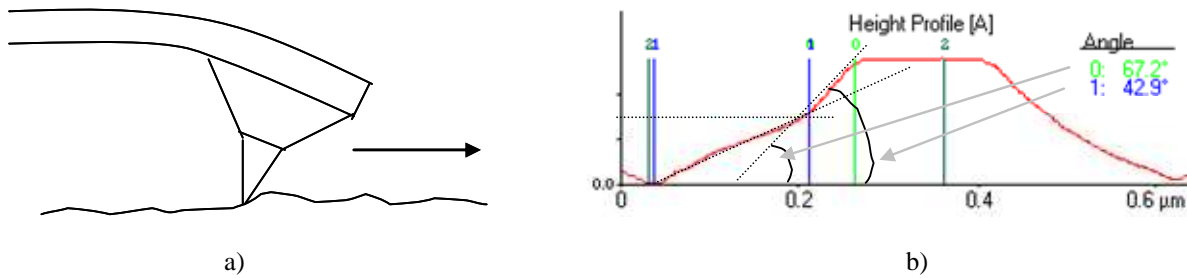
**Remarque:** On notera que les images AFM ont été relativement difficiles à acquérir et à interpréter pour les raisons suivantes :

Les échantillons à mesas sont caractérisés par AFM en mode contact principalement avec une pointe VEECO MSCT D/E, de forme pyramidale et symétrique, dont l'angle d'inclinaison des flancs est de 35°, la hauteur de la pointe est de 2,5-3,5 µm et le rayon de courbure est de 30 nm (c.f. annexe AFM) Une force appliquée sur ce type de pointe est relativement faible (quelques nN) et adéquate pour caractériser des mesas qui sont des structures assez délicates. Nous utilisons aussi l'AFM en mode non contact avec une pointe VEECO MPP211 NCM non-symétrique (les angles sont de 15-17°) mais plus fine (ROC <10 nm) qui permet de diminuer l'effet de convolution de la pointe. Le mode contact est utilisé plus souvent en raison de la rapidité de la mesure. La convolution de la pointe constitue un problème d'imagerie important pour les deux cas suivants:

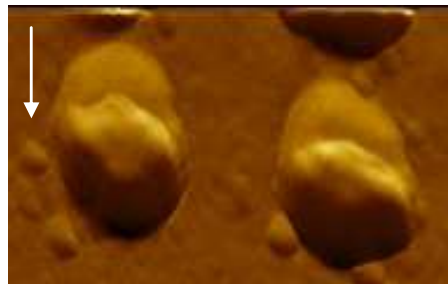
- la mesure de l'inclinaison des flancs



La pointe est montée sur un cantilever « ressort » qui ne reste pas droit lors du balayage (Figure 3-46a), ce qui se traduit par une non-symétrie des profils (mésas de faible hauteur) ou des profils à double pente, pour les mésas très hautes (> 200 nm) (Figure 3-46b). Ainsi, pour l'image AFM de la Figure 3-47 pour laquelle le sens de balayage est de haut en bas: à la montée, l'angle d'inclinaison de la pointe est plus important et des « reliefs » apparaissent, alors qu'à la descente, l'angle d'inclinaison est plus faible et les flancs des mésas apparaissent plus abrupts.

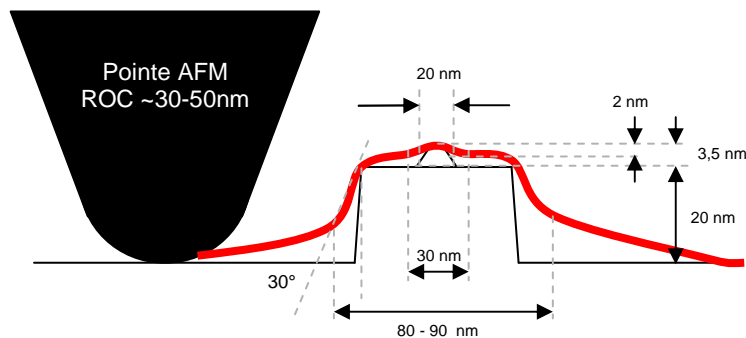


**Figure 3-46.** a) Déformation de la pointe lors du balayage, b) Profil à double pente des mésas. (direction de balayage ←)



**Figure 3-47.** Artefact d'imagerie: des « reliefs » apparaissent dans le sens de la montée.

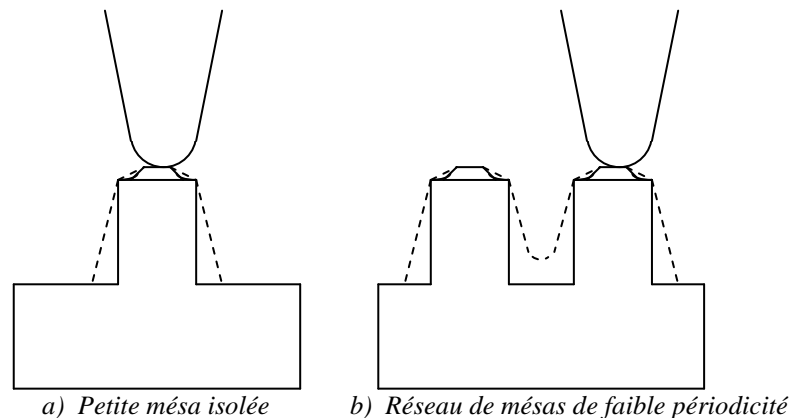
- la caractérisation des îlots au sommet d'une méssa en raison de son rayon de courbure. Ainsi, les îlots d'InAs visibles sur les images AFM, et dont le profil (Figure 3-45) conduirait à une hauteur égale à 2 nm et à une largeur égale à 30 nm, peuvent avoir en réalité une hauteur plus grande (3,5 nm) et une largeur plus petite (20 nm) (voir illustration de Figure 3-48).



**Figure 3-48.** Illustration du problème de convolution de la pointe pour la caractérisation des îlots localisés sur les mésas de petites dimensions (interprétation des profils présentés sur la Figure 3-45).

- *la caractérisation des réseaux de mésas denses*

Les distances entre les mésas sont inférieures à la dimension de la pointe, ce qui nous empêche de caractériser la surface entre les mésas (Figure 3-49b).



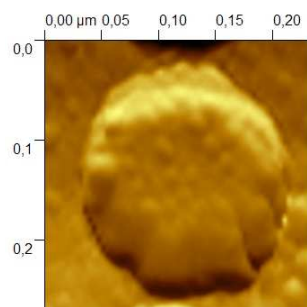
**Figure 3-49.** Problèmes d'imagerie des réseaux de mésas trop denses.

A la fin de cette étude sur la croissance d'InAs sur des mésas avec stresser en tension, nous pouvions affirmer que le concept de la localisation d'îlots au centre de telles mésas semblait validé. Pour conforter cette conclusion, nous avons mené des croissances équivalentes d'InAs sur des mésas avec stresser en compression afin de nous assurer que le même type de localisation n'était alors pas observé. Ces résultats sont présentés ci-après.

### 3.4.2.3.2. Croissance sur mésas avec stresser en compression

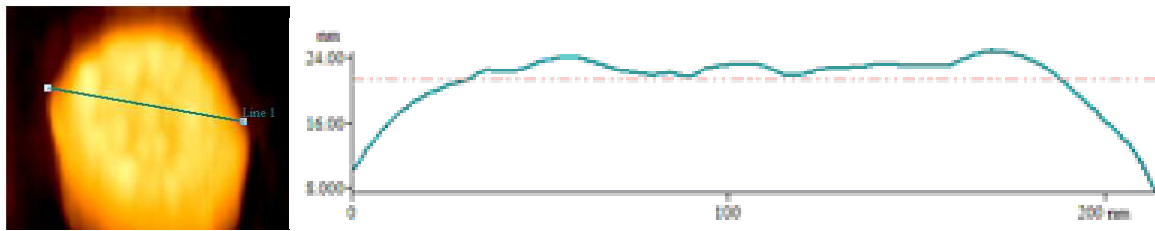
Pour des mésas larges de diamètre 150-200 nm avec un stresser en compression, nous observons deux effets sur la croissance d'InAs :

1 - Aucun îlot n'est réellement développé à la surface des mésas pour une quantité d'InAs déposée équivalente (1,2 MC). L'InAs semble croître de façon bidimensionnelle avec une rugosité assez forte (Figure 3-50) que nous avons reliée à celle de la surface des mésas. et des petits îlots parasites en phase initiale de croissance se forment en raison de certaine rugosité de surface de méssa.



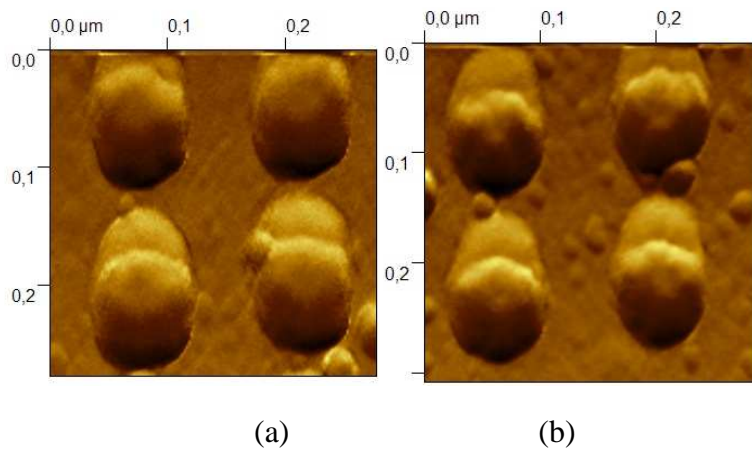
**Figure 3-50.** Croissance d'InAs (1,2MC) sur des mésas larges ( $\phi=200$  nm, périodicité 250 nm) avec stresser en compression.

2 - Si des îlots se développent (épaisseur déposée > 1,2 MC), ils couvrent toute la surface de la méssa. Les îlots se développent nettement moins au centre que sur les bords de la méssa et une « couronne » se forme en bord de méssa (Figure 3-51). Nous pensons que ces résultats sont en accord avec les résultats de simulation qui montraient que les bords des mésas avec stresser en compression étaient des lieux privilégiés de positionnement des îlots. Des résultats analogues ont été observés avec des mésas sans stresser.



**Figure 3-51.** Formation d'une couronne d'îlots d'InAs sur des mésas larges ( $\phi=200$  nm, périodicité 250 nm) avec stresser en compression.

Pour des mésas de petit diamètre voisin de 60 nm et pour une épaisseur déposée équivalente 1,2 MC, aucun îlot n'est observé sur les mésas avec stresser en compression (Figure 3-52 ). Nous pensons que les mésas sont suffisamment petites pour que la relaxation par les bords s'étende jusqu'au centre de la mésa. L'InAs reste alors sous forme d'une « pastille » bidimensionnelle au sommet de la mésa.



**Figure 3-52.** Croissance d'InAs (1,2MC) sur des mésas de petites dimensions ( $\phi=50-70$  nm, périodicité 150 nm) a) avec stresser en compression, b) pour rappel : avec stresser en tension.

### 3.5. Caractérisation PL par photoluminescence

Afin d'évaluer la qualité des îlots qui étaient localisés au sommet des mésas, nous avons tenté de les caractériser par photoluminescence (PL). Des cartographies de PL ( $150 \times 150 \mu\text{m}$ ) autour des zones nanostructurées ont d'abord été réalisées dans la gamme de longueurs d'onde  $1.2 \mu\text{m}-1.8 \mu\text{m}$  avec un pas de 50 nm. Le diamètre du faisceau laser était de  $2 \mu\text{m}$  et la densité de puissance du laser de  $6 \text{ kW}/\text{cm}^2$ . Les mesures ont été réalisées à la température ambiante. La cartographie réalisée à  $1.45 \mu\text{m}$  mettait en évidence les contours des motifs lithographiés (Figure 3-53) qui pouvait laisser croire que nous observions la PL des îlots d'InAs. Les spectres de PL mesurés dans une zone nanostructurée de forte intensité montraient un pic assez large centré à  $1,46 \mu\text{m}$  (Figure 3-54, spectre rouge). Nous avons cependant réalisé un spectre de PL de la préstructure, non-nanostructurée, et nous avons observé le même spectre centré à  $1,46 \mu\text{m}$  (Figure 3-54, spectre noir). La superposition des 2 spectres montre qu'ils sont quasiment identiques, ce qui signifie que la luminescence observée n'est due qu'à la couche de  $\text{Ga}_{0,67}\text{In}_{0,33}\text{As}$  du stresser qui se comporte comme un puits quantiques de 10 nm d'épaisseur.

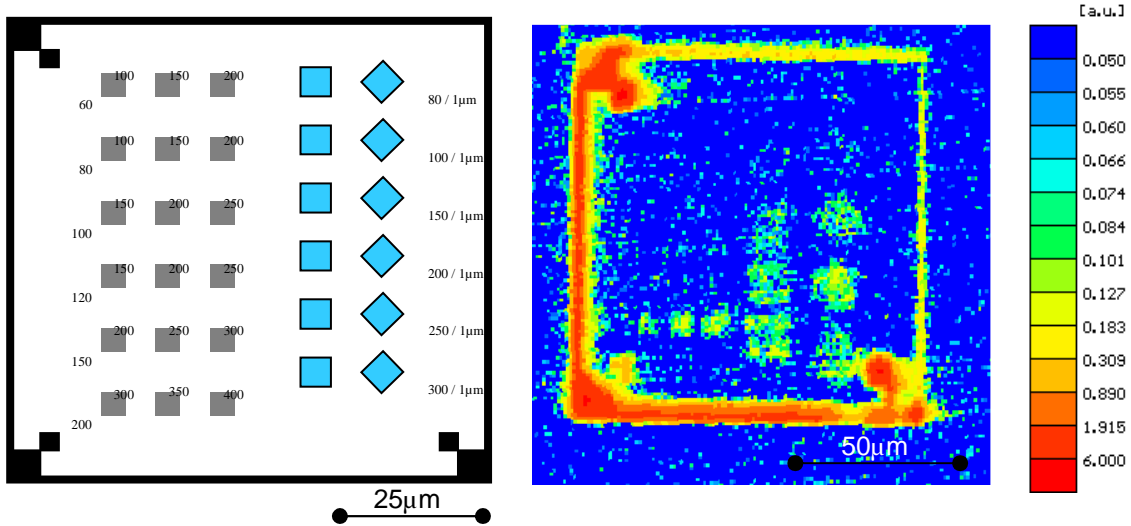


Figure 3-53. Dessin du masque et cartographie de PL (à 300K) à 1.45µm de la zone nanostructurée.

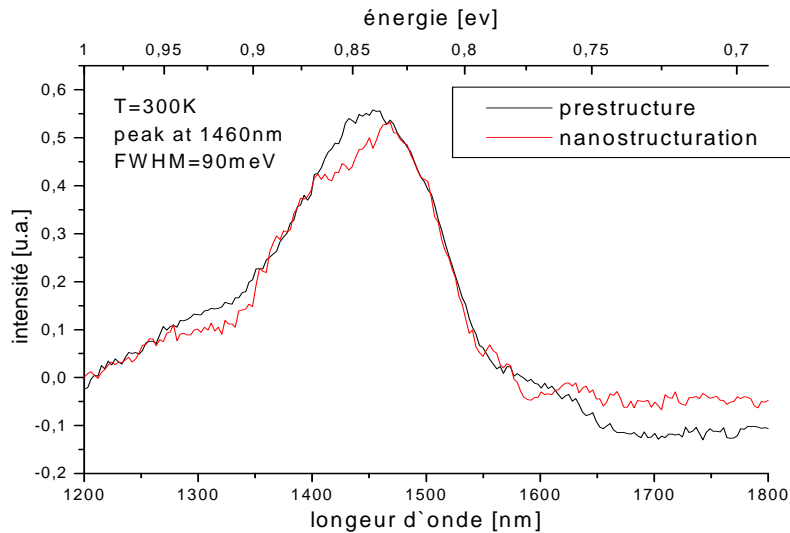


Figure 3-54. Spectres de macroPL (à 300K) de la zone nanostructurée (spectre rouge) et de la préstructure avec stresser en tension (spectre noir).

A ce stade, nous pouvons donc dire que même si des îlots émettant dans la gamme de longueur d'onde correspondant à la largeur du spectre, typiquement entre 1,2 et 1,7 µm, ils ne pourraient pas être détectés sur le spectre de macro-PL à 300K. Des caractérisations par micro-PL à basse température ont donc été envisagées à l'INL-site INSA. L'équipement n'a cependant pas permis de retrouver les zones nanostructurées pour lesquelles aucun motif « macroscopique » n'avait été prévu pour repérer ces zones, une fois l'échantillon placé dans le cryostat. Enfin, nous touchons là à une des faiblesses du concept liée à la présence de ce puits quantique de GaInAs émettant vers 1,46 µm, et qui peut donc se comporter comme un piège à porteurs placé au voisinage des îlots d'InAs localisés. La probabilité de capture de ce puits émettant à 1,46 µm (gap=0,85 eV) ne doit laisser que peu de chance à une recombinaison dans un îlot d'InAs émettant vers 1,55 µm (gap=0,83 eV). On peut cependant supposer que des îlots émettant au-delà de 1,8 µm (gap<0,69 eV) puissent avoir une probabilité de capture suffisante pour pallier ce problème et que ce concept de localisation puisse alors être utilisé pour ce type d'îlots d'InAs/InP.

### 3.6. Conclusions et perspectives

Nous avons étudié le concept de la localisation d'îlots d'InAs sur des mésas de dimensions nanométriques d'InP et contenant une couche de stresser d'InGaAs en tension. Le rôle attendu de ce stresser était d'une part, de n'avoir une transition 2D/3D qu'au sommet des mésas (sélectivité) si l'épaisseur déposée d'InAs était bien choisie, et d'autre part, de positionner les îlots au centre de ces mésas.

Les résultats de simulation d'élasticité en milieu continu ont d'abord permis de valider le concept en précisant les limites de celui-ci en termes de dimensions des mésas, en particulier ses dimensions latérales. Les simulations ont ainsi montré qu'il était possible d'avoir une transition 2D/3D plus précoce sur les mésas avec stresser en tension que sur une surface plane et donc avoir une croissance sélective sur ces mésas. La simulation montre cependant que les dimensions latérales des mésas (diamètre ou côtés) doivent être supérieures à 40-60 nm (en fonction de la profondeur du stresser dans la méso). Cette dimension est cependant bien compatible avec la dimension visée de 70-80 nm pour n'avoir qu'un seul îlot d'InAs au sommet de la méso. Pour ce qui est de la localisation de l'îlot au centre de la méso, les simulations montrent que celle-ci est possible pour une dimension latérale de méso suffisamment grande, typiquement supérieure à une centaine de nanomètres, pour que les bords de méso ne deviennent pas un lieu privilégié de positionnement des îlots. Les calculs montrent cependant que le résultat est très dépendant de l'énergie de surface qui est prise pour les facettes de l'îlot. C'est ce qui peut expliquer que, expérimentalement, des îlots ont pu être localisés au centre de mésas dont le diamètre était voisin de 60 nm.

D'un point de vue expérimental, la réussite du procédé s'est avérée très difficile à mettre en œuvre, de par les nombreuses étapes à optimiser en termes de lithographie et gravure, avant même d'optimiser l'étape non moins cruciale de la reprise de croissance sur les nanomésas. Nous avons cependant mis au point une procédure reproductible de fabrication de telles nanomésas en employant une résine positive, ce qui évite d'être confronté aux problèmes d'adhésion rencontrés avec une résine négative. Les techniques de nanostructuration utilisant une résine positive ont permis de réaliser des réseaux de mésas de diamètre de 60 nm et dont le pas limite est fonction de la tension d'accélération du système de lithographie électronique : 200 nm pour une tension 30 kV (système INL) et 100-150 nm pour une tension de 100 kV (système LPN).

Après une optimisation des procédures de nettoyage de la surface des nanomésas, nous avons validé expérimentalement le concept de la localisation des boîtes d'InAs au centre de nanomésas contenant un stresser en tension lorsque nous déposons seulement 1.2 MC d'InAs, c.a.d. une épaisseur inférieure à celle nécessaire pour la formation des îlots d'InAs/InP sur une surface plane (1,5 MC). Nous n'avons cependant pu vérifier la sélectivité de la croissance des îlots sur ces seuls nanomésas en raison de fonds de gravure, induits par la gravure RIE, trop perturbés et qui favorisaient aussi la nucléation des îlots pour cette épaisseur d'InAs. Nous avons aussi pu vérifier que les mésas de diamètre de 60 nm « n'accueillaient » qu'un seul îlot. Pour conforter ces résultats, nous avons vérifié que dans les mêmes conditions de croissance et d'épaisseur déposée (1,2 MC) aucun îlot ne se forme sur le même type de mésas mais contenant un stresser en compression, ce qui était aussi prédit par la simulation (dans ce cas, la transition 2D/3D est repoussée).

La qualité « optoélectronique » de ces îlots n'a cependant pas pu être estimée par des mesures de photoluminescence et aussi de micro-photoluminescence pour différentes raisons (masquage de l'émission des îlots par l'émission de la couche stresser, plus grande probabilité de capture des porteurs par la couche stresser que par les îlots d'InAs, difficulté à retrouver les zones nanostructurées).

A ce stade de l'étude, il aurait été utile d'optimiser et de pousser plus loin l'investigation de ces îlots localisés sur nanomésas. Nous avons, en effet, atteint notre objectif d'une

localisation sélective d'îlots par cette voie qui, au début de cette étude, nous paraissait être la seule possible au regard des résultats préliminaires de localisation dans des nanotrous qui était non sélective. Cependant, les études menées en parallèle sur cette voie « localisation sur nanotrous » ont conduit à des résultats positifs dès lors que certaines « règles » étaient respectées (ce qui n'était donc pas le cas pour nos essais préliminaires). Dès lors que la localisation dans les nanotrous a donné ces résultats positifs, de part sa simplicité de mise en œuvre (comparativement à la voie « nanomésas »), nous avons mis l'essentiel de nos forces sur l'optimisation de cette dernière et la voie « nanomésas » en est restée à ce stade, certes honorable mais non optimisée.

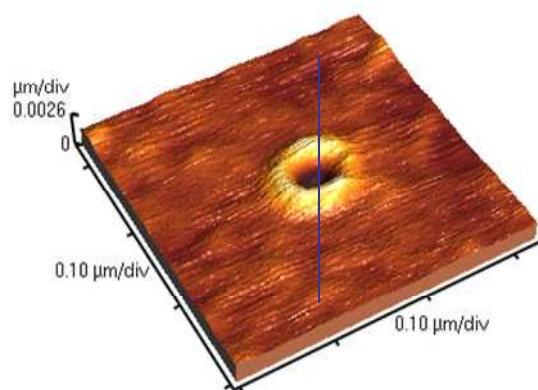
L'objet du prochain chapitre est donc de présenter l'étude menée sur la voie alternative de la localisation des îlots d'InAs dans des nanotrous fabriqués à la surface d'InP par lithographie électronique et gravure.





## CHAPITRE 4

### Localisation spatiale des boîtes quantiques dans des trous





## 4.1. Introduction

Le contrôle de la localisation spatiale des BQs en utilisant des nanotrous est une méthode alternative à la localisation des BQs sur des mésas. Cette technique permet de contourner certaines des difficultés rencontrées avec les mésas, malgré une procédure technologique similaire. Il apparaît aussi que les îlots localisés dans des trous peuvent se révéler plus simples à planariser pour la réalisation des hétérostructures pour composants.

Les principales hypothèses qui sont avancées pour rendre compte de la localisation d'îlots contraints dans des trous impliquent soit l'énergie de surface liée à la forme concave du trou, soit l'énergie de relaxation permise par les bords de marches générées par le trou. Si la mobilité des adatoms est suffisante, ils tendent alors à nucléer dans ou en bord de trou et les îlots sont ainsi localisés sur les trous. Cette technique s'est révélée être très efficace pour les systèmes InAs/GaAs [43][45][135] et Ge/Si [39][136][137]. Jusqu'à présent le système InAs/InP a été nettement moins étudié que ces systèmes et les seuls résultats publiés ont été obtenus par croissance MOCVD [32]. Dans le cadre de cette thèse nous avons donc étudié la localisation d'îlots d'InAs sur une surface d'InP obtenus par EJM à sources solides. Les réseaux de trous ont été réalisés par lithographie électronique et gravure sèche ou humide. De manière analogue à la voie « nanoméso », l'objectif était de réaliser des trous de diamètre inférieur à 60 nm, pour pouvoir localiser qu'un seul îlot par trou. Nous avons aussi mené une étude particulière sur la préparation de surface nécessaire pour la croissance d'InAs en étudiant principalement deux voies: couche sacrificielle de GaInAs et couche tampon préalable d'InP.

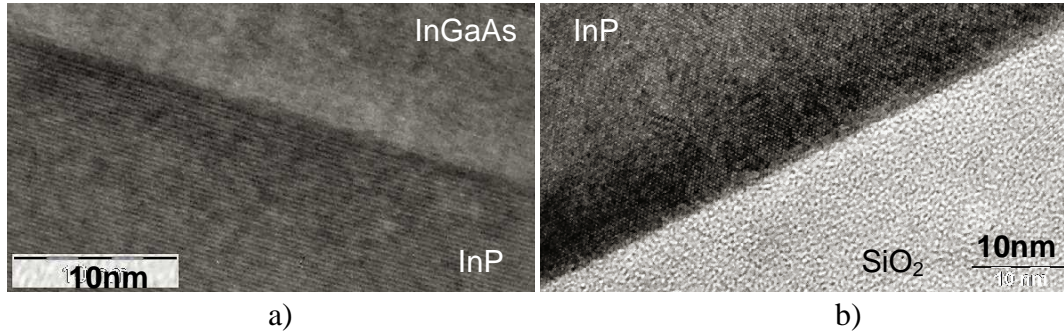
## 4.2. Procédés technologiques pour la réalisation des réseaux de trous

### 4.2.1. Les préstructures

Les préstructures ont été élaborées selon les mêmes procédures que celles fabriquées pour les nanomésas (voir chapitre 3). Après avoir fait croître une couche tampon (buffer) d'InP d'épaisseur 200 - 300 nm, à rugosité RMS de la surface d'InP est alors voisine de 0,1 nm. L'étape suivante consiste à déposer une couche destinée à protéger cette surface d'InP sur laquelle la croissance de l'InAs est prévue. Les solutions explorées consistent donc en un dépôt d'une seule couche protectrice de SiO<sub>2</sub> ou une couche d'SiO<sub>2</sub> et une couche intermédiaire d'InGaAs (couche sacrificielle).

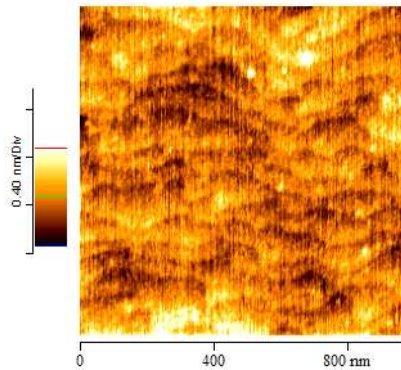
La première solution employée consiste en un dépôt d'une couche de SiO<sub>2</sub> réalisée par PECVD-ECR qui affecte peu l'état de surface d'InP. Ce type de dépôt est en effet considéré comme un dépôt « doux », au contraire du dépôt par pulvérisation cathodique, également disponible au laboratoire. La configuration de notre système ultra-vide permet de transférer les échantillons du réacteur EJM vers le réacteur PECVD-ECR sans les exposer à l'atmosphérique. Le dépôt est réalisé à 200°C à partir d'un mélange de SiH<sub>4</sub> et d'oxygène. Les échantillons sont exposés indirectement au plasma d'oxygène pendant 2 minutes préalablement au dépôt de SiO<sub>2</sub>. L'épaisseur des couches est typiquement voisine de 20 nm.

Les images TEM en coupe transverse (CT) d'une telle structure montrent une interface relativement abrupte avec une fine zone interfaciale (Figure 4-1b). Les images AFM d'une surface d'InP après retrait de SiO<sub>2</sub> par une solution HF montrent une faible RMS (0,17-0,32 nm) mais cependant plus importante que celle de la surface d'InP épitaxié (RMS ~ 0,1 nm).



**Figure 4-1.** Images TEM en coupe transverse montrant : a) une interface InP/InGaAs et b) une interface InP/SiO<sub>2</sub> déposée par PECVD-ECR.

La deuxième solution consiste en un dépôt d'une couche sacrificielle d'In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As de 10 nm préalablement au dépôt de SiO<sub>2</sub>. La Figure 4-1a montre l'image TEM-CT d'une telle interface InP/InGaAs. La structure InGaAs/InP est ensuite transférée dans le réacteur PECVD-ECR pour le dépôt de SiO<sub>2</sub>. La Figure 4-2 montre la surface d'InP d'une telle préstructure après avoir retiré la couche sacrificielle d'InGaAs dans une solution de FeCl<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O. La valeur RMS de cette surface est voisine de 0,12 nm et donc très proche de celle d'une surface d'InP épitaxié.

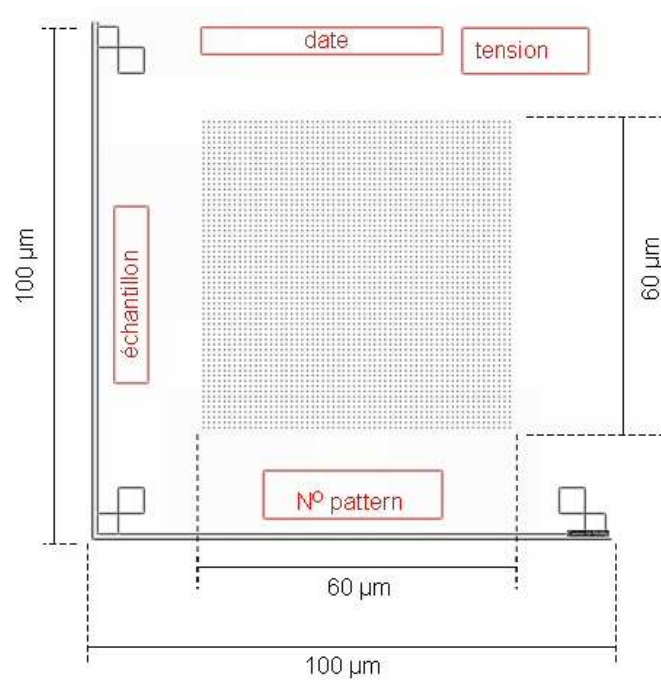


**Figure 4-2.** Image AFM montrant la surface d'InP après retrait de la couche sacrificielle d'InGaAs. RMS=0,12 nm.

C'est donc cette deuxième solution incluant une couche sacrificielle d'InGaAs qui a été retenue pour la réalisation des préstructures. L'épaisseur de cette couche sacrificielle d'InGaAs est typiquement de 10 nm.

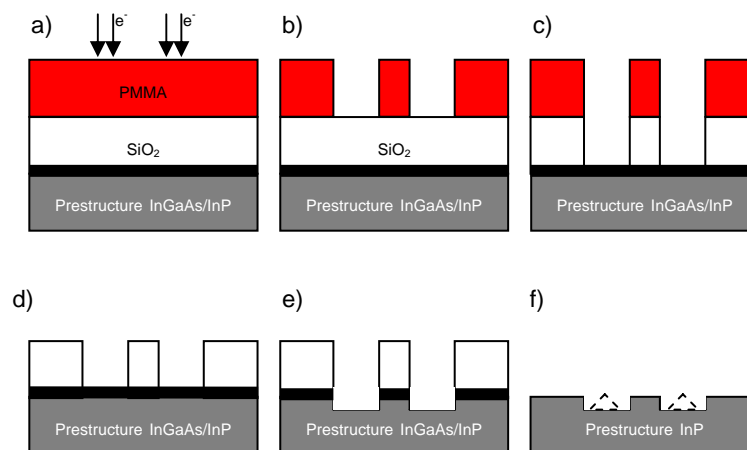
#### 4.2.2. Réalisation des réseaux de trous

Le masque de lithographie (Figure 4-3) utilisé pour la nanostructuration des échantillons est constitué de réseaux carrés des trous de taille 60 μm x 60 μm et de périodicité 250, 500 ou 1000 nm, ce qui correspond à 3.6·10<sup>3</sup>, 14.4·10<sup>3</sup>, 57.6·10<sup>3</sup> trous par réseau et à des densités respectives de 1.6·10<sup>9</sup> cm<sup>-2</sup>, 0.4·10<sup>9</sup> cm<sup>-2</sup>, 0.1·10<sup>9</sup> cm<sup>-2</sup>. Les réseaux sont limités des deux cotés par des lignes de largeur 1μm. L'appareillage AFM étant équipé d'un système optique très simple sans système de repérage, le réseau doit être suffisamment large pour pouvoir être localisé facilement.



**Figure 4-3.** Design du masque utilisé pour la nanostructuration de type « trous ».

La Figure 4-4 montre les différentes étapes conduisant à la fabrication des trous.



**Figure 4-4.** Représentation schématique des différentes étapes de la nanostructuration de surface : a) lithographie électronique, b) révélation des motifs, c) gravure RIE du masque de SiO<sub>2</sub> d) retrait de la résine, e) gravure des III-V, f) retrait de la couche de SiO<sub>2</sub> et de GaInAs.

Les motifs sont réalisés à partir d'une résine positive de type PMMA. Ils sont insolés en mode simples points (mode «dot»). Les trous qui en résultent ont un diamètre compris entre 60 et 100 nm, en fonction de la méthode de gravure utilisée. Après la révélation des motifs, la gravure du masque de SiO<sub>2</sub> est réalisée par gravure RIE avec un plasma CHF<sub>3</sub>. Les motifs peuvent ensuite être transférés aux semiconducteurs III-V de deux façons:

- 1) Par gravure ionique avec un plasma CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>, qui est directionnelle mais dont le contrôle de profondeur de gravure est fortement limité. En raison de la nature de la gravure ionique, la stoechiométrie du matériau peut évoluer et la surface de fond de gravure est rugueuse. Les trous fabriqués par la gravure ionique font typiquement 3 à 5 nm de profondeur. Les échantillons dont les trous ont été fabriqués par gravure ionique seront nommés de « type A » par la suite.

- 2) Par la gravure chimique, qui est non-directionnelle et donc peu adaptée pour graver les motifs profonds. En raison des différences dans la vitesse de gravure selon les différentes directions cristallographiques, les trous ont une forme légèrement allongée. La vitesse de gravure est mieux contrôlée, ce qui permet de fabriquer des trous peu profonds (typiquement dans la gamme 0,6-2 nm) avec une bonne qualité de surface des trous. Les échantillons dont les trous ont été fabriqués par gravure chimique seront nommés de « type B » par la suite.

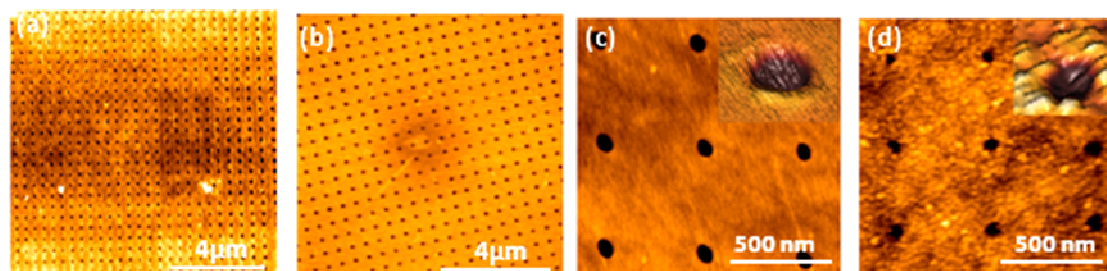
Les conditions typiques des procédures de transfert et de gravure des motifs de *type A* et de *type B* sont récapitulées respectivement dans les Tableau 4-1 et Tableau 4-2 :

Etapes	Conditions de gravure (nature de gravure, gaz, puissance, pression, flux)	Temps de gravure [s]
Ouverture du masque de SiO <sub>2</sub>	RIE : CHF <sub>3</sub> 45.4sccm, 100W, 16mTorr	120
Stripping résine PMMA	RIE : O <sub>2</sub> , 20sccm, 100W, 100mTorr	300
Gravure des III-Vs	RIE : CH <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> , 15/30sccm, 200W, 30mTorr	20
Nettoyage échantillon	RIE : O <sub>2</sub> , 20sccm, 100W, 100mTorr	300
Retrait de SiO <sub>2</sub>	Gravure humide: HF	60
Retrait de la CS d'InGaAs	Gravure humide: H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O (10:1:50) ou H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (10:1) ou FeCl <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1:2)	15 11 50
Désoxydation surface	BOE	60s
Rinçage	Eau désionisée	

**Tableau 4-1.** Conditions typiques pour la réalisation des échantillons de « type A » par gravure RIE (profondeur des trous 4 nm +/- 1 nm).

Etapes	Conditions de gravure (nature de gravure, gaz, puissance, pression, flux)	Temps de gravure [s]
Ouverture du masque de SiO <sub>2</sub>	RIE : CHF <sub>3</sub> 45.4sccm, 100W, 16mTorr	120
Stripping résine PMMA	RIE : O <sub>2</sub> , 20sccm, 100W, 100mTorr	300
Gravure InGaAs	Gravure humide : H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O (10:1:50)	15
Gravure InP	Gravure humide HCl:H <sub>2</sub> O (1:5)	50
Retrait de SiO <sub>2</sub>	Gravure humide: HF	60
Retrait de la CS d'InGaAs	Gravure humide: H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O (10:1:50) ou H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (10:1) ou FeCl <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1:2)	15 11 50
Désoxydation surface	BOE	60
Rinçage	Eau désionisée	

**Tableau 4-2.** Conditions typiques pour la réalisation des échantillons de « type B » par gravure chimique (profondeur des trous 0.6 -1.5 nm).

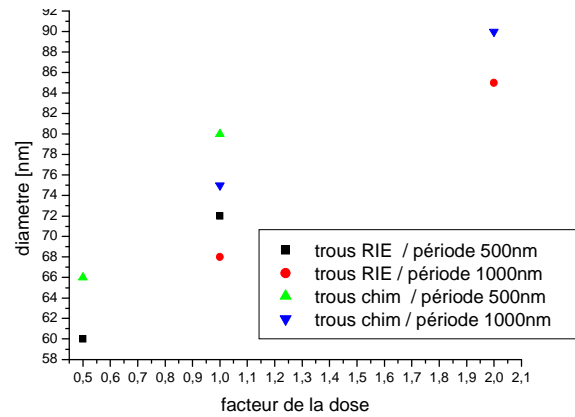


**Figure 4-5.** Exemples de réalisations de réseaux de trous (périodicité 500 nm) après retrait de la couche sacrificielle d'InGaAs: a-c) « type-A », d) « type-B ».



La Figure 4-5 montre des exemples de réseaux de trous de type A et de type B, après retrait de la couche sacrificielle d'InGaAs. Pour ce qui est des dimensions des trous, leurs diamètres sont d'abord fonction du facteur de dose caractérisant le faisceau électronique et à un degré moindre de la périodicité du réseau (Figure 4-6) montre ainsi l'évolution du diamètre des trous avec le facteur de dose pour les trous de type A et de type B.

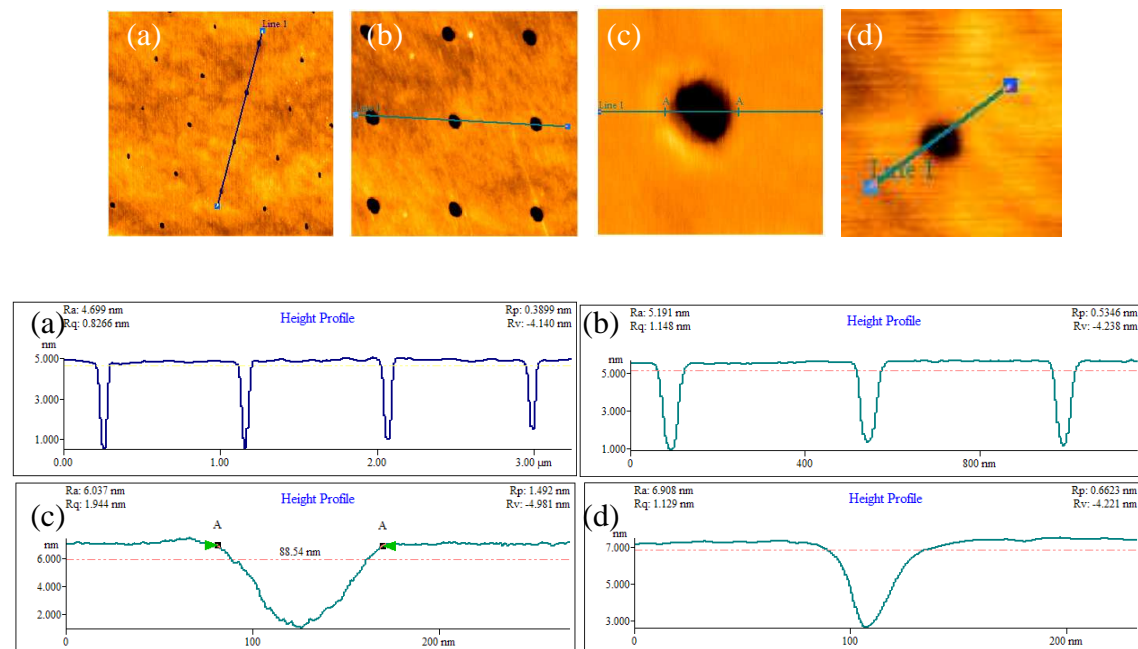
Gravure chimique				
périodicité	dose	0.5	1.0	2.0
500 nm		66	80	
1000 nm			75	90
Gravure RIE				
périodicité	dose	0.5	1.0	2.0
500 nm		60	72	
1000 nm			68	85



**Figure 4-6.** Diamètres des trous réalisés par la gravure chimique et RIE en fonction du facteur de dose du faisceau électronique et de la périodicité du réseau.

La profondeur des trous est ensuite fonction de la procédure de gravure et du temps de gravure. La gravure RIE conduit à des réseaux de trous (Figure 4-7) relativement isotropes, bien définis et avec une faible dispersion en taille. Pour les conditions typiques de gravure RIE données dans le tableau de la

Figure 4-6 les profondeurs des trous sont égales à 3-5 nm.

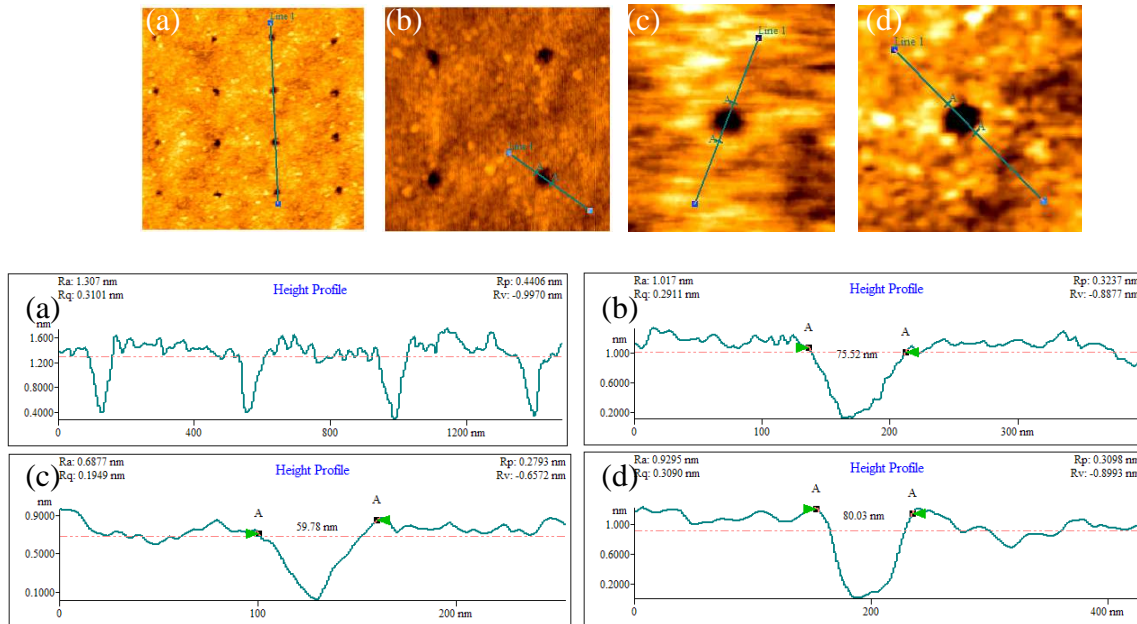


**Figure 4-7.** Images AFM de réseaux de trous de type A et profils correspondants (après retrait de la couche sacrificielle d'InGaAs).

La gravure chimique conduit à des réseaux de trous (Figure 4-8) relativement isotropes, moins bien définis que par gravure RIE et donc avec une plus forte dispersion en taille. Pour les



conditions typiques de gravure chimique données dans le Tableau 4-2, la profondeur des trous varie de 0.6 à 1.5 nm.



**Figure 4-8.** Images AFM de réseaux de trous de type B et profils correspondants (après retrait de la couche sacrificielle d'InGaAs).

### 4.3. La croissance sur les surfaces d'InP nanostructurées

La qualité d'une croissance épitaxiale est d'abord fonction de la qualité chimique (absence de contaminations) et structurale (faible rugosité) de la surface sur laquelle elle est réalisée. La croissance sur les surfaces nanostructurées va donc dépendre très fortement du traitement de surface préalable à la croissance. Nous avons donc mené une étude assez systématique des traitements chimiques que nous pourrions utiliser pour conduire à des reprises de croissance de qualité sur les surfaces nanostructurées. Cette étude a été menée sur des surfaces références d'InP épitaxié et non nanostructurées puis sur des surfaces nanostructurées. La qualité des traitements a été évaluée par une reprise de croissance d'une fine couche d'InP (d'épaisseur inférieure à 5 nm) suivie d'une croissance d'InAs d'épaisseur inférieure à l'épaisseur critique de 1,5 MC. Les études ont été faites en utilisant le diagramme de diffraction RHEED et les échantillons ont été ultérieurement caractérisés par AFM. Les surfaces nanostructurées à réseau de trous peuvent être contrôlées in-situ sur le diagramme RHEED. En effet, la diffraction sur l'échantillon a lieu sur une surface équivalente à celle qui borde les trous.

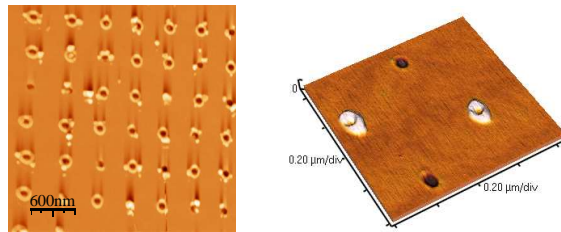
Nous avons ensuite étudié les effets de localisation en fonction de la géométrie des trous (diamètre, profondeur), de la périodicité des réseaux, de la présence ou non d'une couche buffer d'InP et enfin de la quantité d'InAs déposé. Concernant ce dernier paramètre, on mentionnera d'ores et déjà que c'est le paramètre qui nous paraît déterminant pour localiser les îlots d'InAs dans des trous avec la technique de croissance EJM à sources solides. Nous n'avons en effet pu localiser des îlots sur les trous que si cette épaisseur était inférieure à l'épaisseur critique de transition 2D/3D du mode de croissance (1,5 MC de croissance). Au-delà de cette épaisseur, la croissance 3D se développe en effet sur toute la surface et aucune sélectivité n'est observée sur les trous.

### 4.3.1. Préparation de la surface pour la reprise de croissance

Les contaminations chimiques de surface sont la conséquence des différentes étapes technologiques (plasmas pour les gravures RIE, solutions pour la gravure chimique) qui sont nécessaires pour réaliser la nanostructuration de surface. Les contaminations possibles sur nos échantillons nanostructurés sont principalement à base de carbone, de soufre, de fluor et d'oxygène. Elles sont issues de produits de gravure peu volatiles comme l' $\text{In}(\text{CH}_3)$  qui apparaît lors de la gravure ionique d' $\text{InP}$  dans un plasma  $\text{CH}_4:\text{H}_2$ , de pollutions durables du bâti RIE ou de résidus présents dans les solutions de gravure ou de rinçage. Elles sont enfin dues à l'exposition à l'air (carbone et oxygène).

Une des contaminations les plus difficiles à éliminer est une pollution par le carbone et le fluor qui peut former un polymère similaire au téflon, très stable. La configuration de notre bâti ne permet pas d'utilisation des lignes séparées pour le  $\text{SF}_6$  qui est utilisé au laboratoire pour la gravure du silicium et pour l'hydrogène qui est utilisé avec le méthane pour la gravure des III-Vs. Après chaque utilisation du  $\text{SF}_6$ , la ligne est purgée par une circulation d'hydrogène. Malgré cette purge, il y a un risque de pollution soit de la ligne soit de l'intérieur du bâti par le fluor et le soufre. La réalisation d'un plasma  $\text{H}_2$  de « nettoyage » du bâti RIE avant chaque gravure a été ainsi une façon de s'affranchir d'une pollution résiduelle de  $\text{SF}_6$  de celui-ci et de gagner en reproductibilité en terme de propreté chimique des surfaces pour les reprises de croissance.

Dans le cas des échantillons de type A, la gravure RIE des III-Vs à l'aide du plasma  $\text{CH}_4:\text{H}_2$  provoque des dépôts de produits carbonés sur les parois verticales (Figure 4-9) qui améliorent la directivité de la gravure (ils sont ainsi appelés inhibiteurs).



**Figure 4-9.** Produits carbonés provoqués par le plasma  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  et se déposant sur les parois verticales des trous, observés après le retrait de la couche sacrificielle d' $\text{InGaAs}$ .

Ces produits ne peuvent être éliminés efficacement qu'après le retrait de la couche d' $\text{InGaAs}$ . Cette étape représente donc une source de pollution de la surface qui n'est pas favorable. Ces produits sont de plus très stables chimiquement et difficiles à éliminer par des méthodes « douces ». Ces produits sont ainsi éliminés par un traitement plasma  $\text{O}_2$ , de quelques minutes (5-10 min), réalisé après la gravure des III-Vs et après le retrait de la couche d' $\text{InGaAs}$ .

La raison d'être du masque de  $\text{SiO}_2$  et de la couche sacrificielle d' $\text{InGaAs}$  est de protéger le plus longtemps possible la surface d' $\text{InP}$  de reprise de toutes ces pollutions possibles. Il s'agit en dernier lieu de graver cette couche sacrificielle et de trouver la procédure de nettoyage qui permet d'éliminer les contaminations consécutives à cette ultime étape.

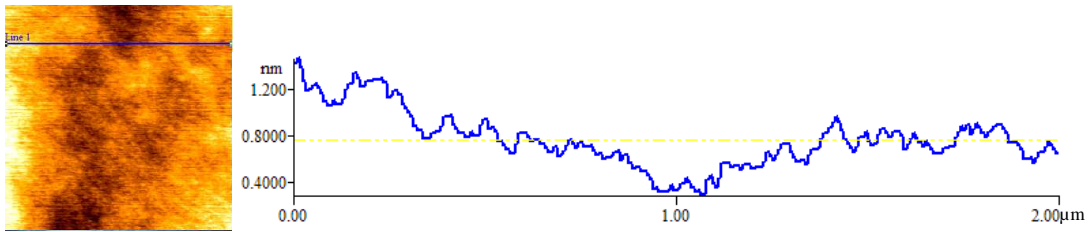
Nous avons sélectionné trois solutions pour graver la couche sacrificielle:  $\text{FeCl}_3:\text{H}_2\text{O}$  (1:2),  $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$  (10:1),  $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$  (10:1:50) avec des temps de gravure respectifs de 50 s, 11 s et 15 s. Ces solutions oxydent fortement la surface d' $\text{InP}$  et il est donc nécessaire de la désoxyder ensuite par une solution chimique. Nous avons utilisé une solution de HF/BOE (acide fluorhydrique/Buffered Oxide Etchant) qui ne dégrade ni la surface ni les motifs des III-Vs. Finalement les échantillons ont été rincés dans de l'eau désionisée et séchés dans les vapeurs d'isopropanol afin d'éliminer les traces d'eau.

### 4.3.2. Reprise de croissance sur surface d'InP après gravure de la couche sacrificielle d'InGaAs (sur surfaces non-nanostructurées)

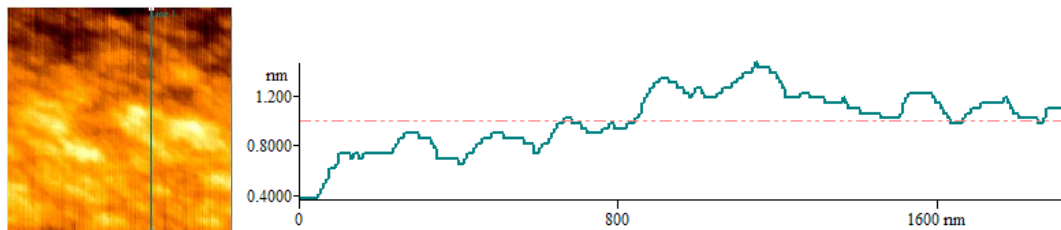
Afin d'évaluer les différentes solutions de gravure de la couche d'InGaAs, des essais préliminaires de reprise de croissance ont été réalisés sur des surfaces non-nanostructurées. Les croissances d'InP et d'InAs ont été réalisées dans des conditions standard : température de croissance de 500-510°C, pression de phosphore comprise entre  $1 \cdot 10^{-5}$  Torr et  $4 \cdot 10^{-6}$  Torr et pression d'arsenic de  $2 \cdot 10^{-6}$  Torr, vitesse de croissance de 0,22  $\mu\text{m/h}$ .

La qualité des reprises de croissance a été évaluée sur la base : 1- d'une caractérisation par AFM de la rugosité (RMS) des surfaces d'InP de reprise, et 2- d'une caractérisation RHEED de l'épaisseur critique de la transition 2D/3D pour une couche d'InAs épitaxiée sur ces couches d'InP. Dans ces conditions de croissance d'InAs, la transition 2D/3D du mode croissance sur des surfaces d'InP épitaxié a lieu après 1.5 MC d'InAs déposé. Ces résultats sont présentés dans les planches suivantes :

#### SURFACE DE BUFFER STANDARD D'InP

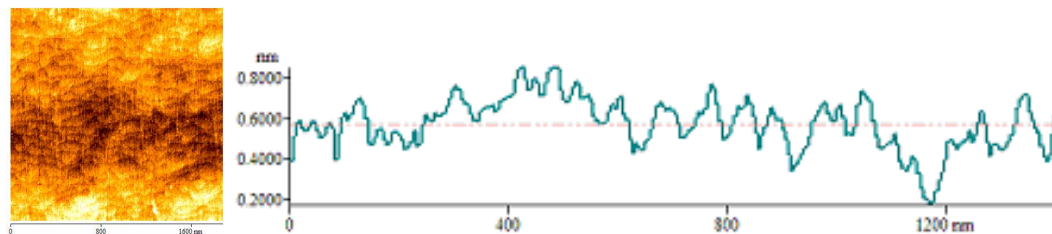


[A]. Croissance d'InP,  $T_c=480^\circ\text{C}$ ,  $P_p=4 \cdot 10^{-6}$  Torr,  $V_c=1 \mu\text{m/h}$   
**RMS : 1.2 – 1.5 Å**

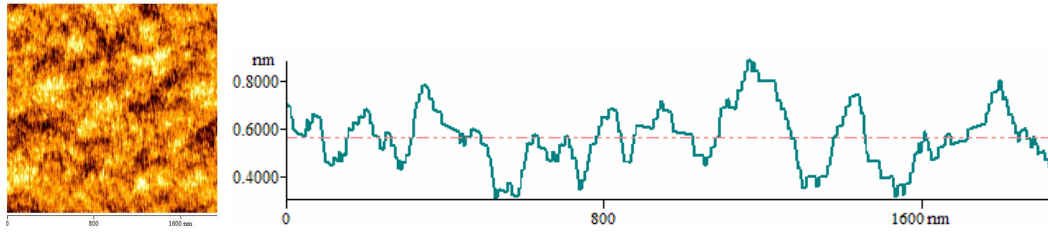


[B]. Croissance d'InP,  $T_c=510^\circ\text{C}$ ,  $P_p=4 \cdot 10^{-6}$  Torr,  $V_c=1 \mu\text{m/h}$   
**RMS : 1.4-1.8 Å**

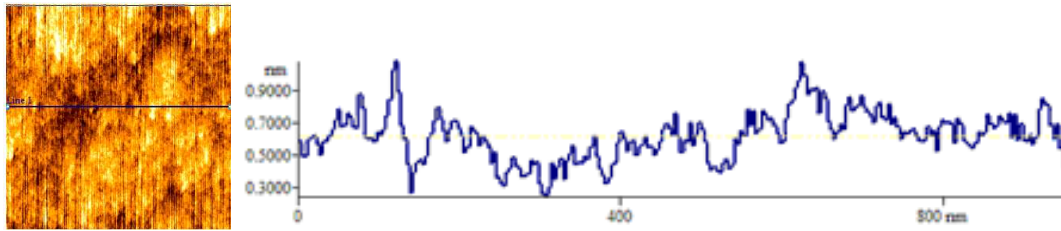
#### SURFACE D'InP APRES GRAVURE D'InGaAs



[C]. Surface d'InP après gravure  $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$  (non dilué)  
**RMS : 1.2 Å**

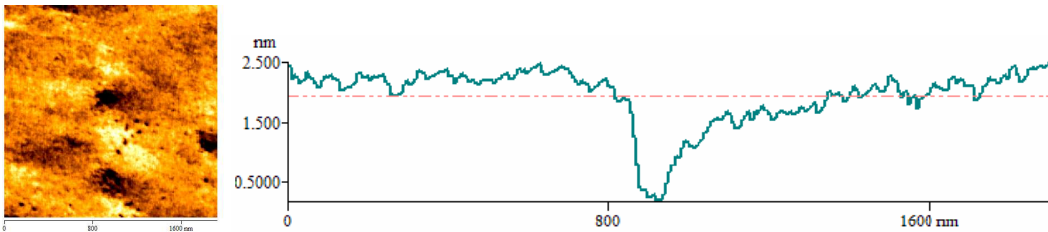


[D]. Surface d'InP après gravure  $\text{FeCl}_3 : \text{H}_2\text{O}$   
**RMS : 1.3-1.7Å**



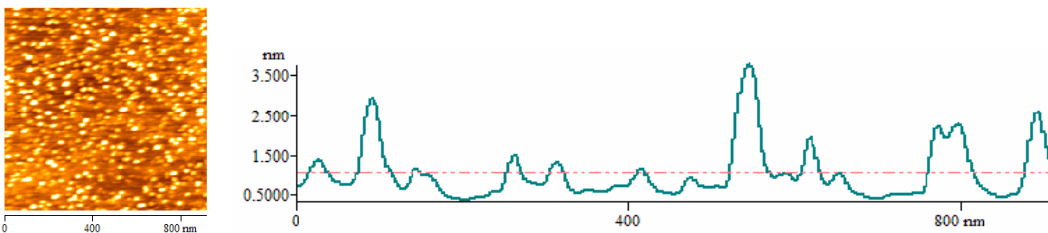
[E]. Surface d'InP après gravure  $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$   
**RMS : 1.2-1.3Å**

**CROISSANCE d'InP (COUCHE TAMPON) APRES GRAVURE D'InGaAs**

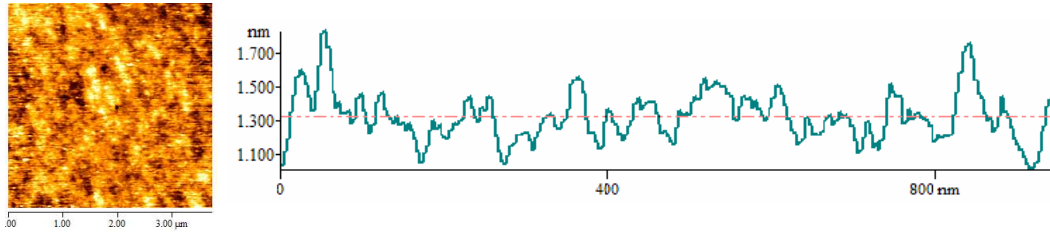


[F] Gravure  $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ ,  
 + Croissance 3 nm InP,  $T_c=500^\circ\text{C}$ ,  $P_p=1\cdot 10^{-5}$  Torr,  $V_c=0.22\mu\text{m/h}$ , Refroidissement sous P  
**RMS : 2.4-2.9Å**

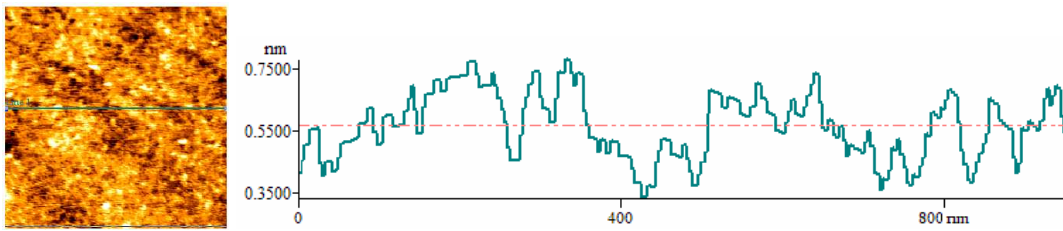
**CROISSANCE d'InAs APRES GRAVURE D'InGaAs**



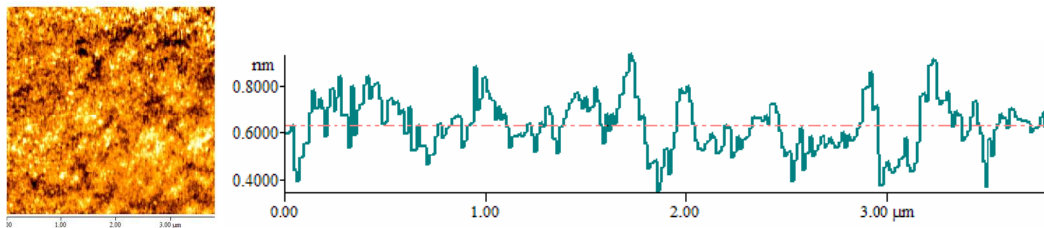
[G] Gravure  $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ ,  
 + Croissance 1.0 MC InAs,  $T_c=500^\circ\text{C}$ ,  $P_{As}=2-2.5\cdot 10^{-6}$  Torr,  $V_c=0.22\mu\text{m/h}$ ,  
 Refroidissement sous As  
**RMS : 5Å**



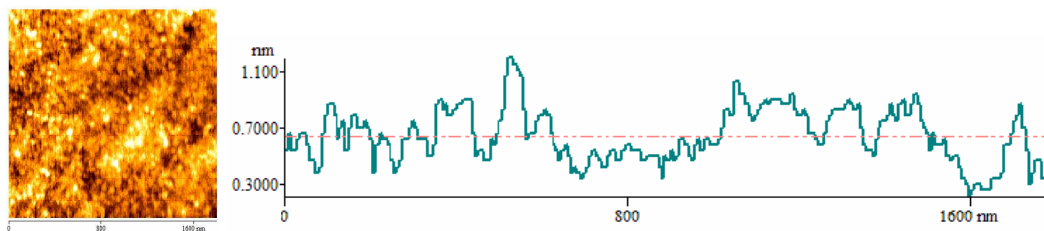
[K] Gravure  $\text{FeCl}_3:\text{H}_2\text{O}$ ,  
 + Croissance 1.0 MC InAs,  $T_c=500^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{As}}=2-2.5 \cdot 10^{-6}$  Torr,  $V_c=0.22\mu\text{m/h}$ ,  
 Refroidissement sous **P**  
**RMS : 1.4-1.6Å**



[L] Gravure  $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ , traitement final : isoprop.  
 + Croissance 0.8 MC InAs,  $T_c=510^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{As}}=2-2.5 \cdot 10^{-6}$  Torr,  $V_c=0.22\mu\text{m/h}$ ,  
 Refroidissement sous **P**  
**RMS : 1.2-1.4Å**



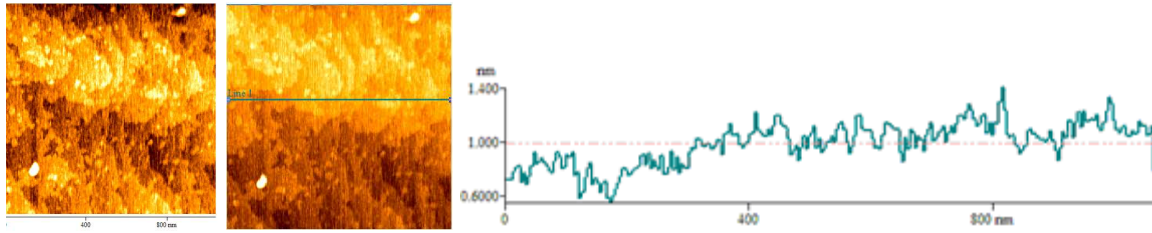
[M] Gravure  $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ , traitement final: isoprop.,  
 + Croissance 1.0 MC InAs,  $T_c=500^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{As}}=2-2.5 \cdot 10^{-6}$  Torr,  $V_c=0.22\mu\text{m/h}$ ,  
 Refroidissement sous **P**  
**RMS : 1.4Å**



[N] Gravure  $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ , traitement final: isoprop.,  
 + Croissance 1.2 MC InAs,  $T_c=500^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{As}}=2-2.5 \cdot 10^{-6}$  Torr,  $V_c=0.22\mu\text{m/h}$ ,  
 Refroidissement sous **P**  
**RMS : 1.4-1.7Å**



**CROISSANCE d'InP (COUCHE TAMPON) + d'InAs APRES GRAVURE D'InGaAs**



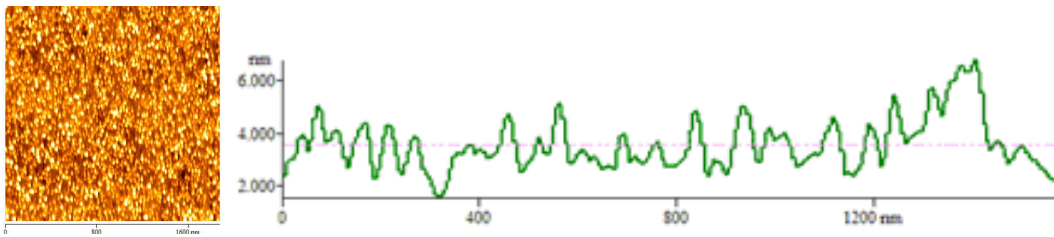
[O] Echantillon référence :

InP buffer ( $T_c=480^\circ\text{C}$ ,  $P_p=1\cdot 10^{-5}$  Torr,  $V_c=1\mu\text{m/h}$ ),

+ **1.2 MC InAs**,  $T_c=500^\circ\text{C}$ ,  $P_{As}=2\text{-}2.5\cdot 10^{-6}$  Torr,  $V_c=0.22\mu\text{m/h}$ ,

Refroidissement sous **As**

**RMS : 1.2Å**



[P] Echantillon témoin sans CS d'InGaAs

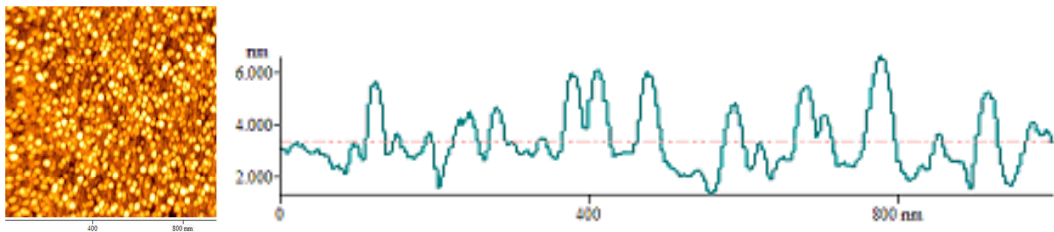
Gravure  $\text{SiO}_2$  + Rinçage eau +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3x3min + eau + isopropanol chaud,

+ 3 nm InP,  $T_c=500^\circ\text{C}$ ,  $P_p=1\cdot 10^{-5}$  Torr,  $V_c=0.22\mu\text{m/h}$

+ **1.2 MC InAs**,  $T_c=500^\circ\text{C}$ ,  $P_{As}=2\text{-}2.5\cdot 10^{-6}$  Torr,  $V_c=0.22\mu\text{m/h}$ ,

Refroidissement sous **As**

**RMS : 12-14Å**



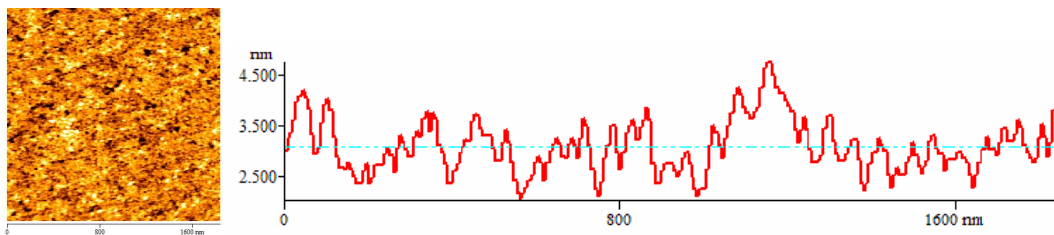
[R] Gravure  $\text{H}_3\text{PO}_4\text{:H}_2\text{O}_2\text{:H}_2\text{O}$ , traitement final:  $\text{H}_2\text{O}$ ,

+ Croissance 3 nm InP,  $T_c=510^\circ\text{C}$ ,  $P_p=1\cdot 10^{-5}$  Torr,  $V_c=0.22\mu\text{m/h}$ ,

+ **0.8 MC InAs**,  $T_c=500^\circ\text{C}$ ,  $P_{As}=2\cdot 10^{-6}$  Torr,  $V_c=0.22\mu\text{m/h}$ ,

Refroidissement sous **P**

**RMS : 10-11Å**



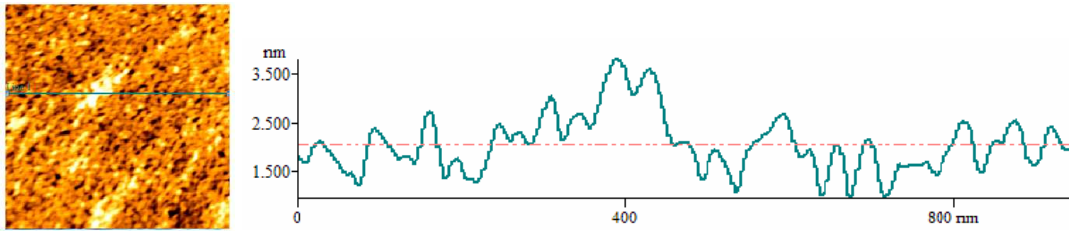
[S] Gravure  $\text{FeCl}_3\text{:H}_2\text{O}$ , traitement final: isoprop.,

+ 3 nm InP,  $T_c=510^\circ\text{C}$ ,  $P_p=1\cdot 10^{-5}$  Torr,  $V_c=0.22\mu\text{m/h}$ ,

+ **0.77 MC InAs**,  $T_c=500^\circ\text{C}$ ,  $P_{As}=2\text{-}2.5\cdot 10^{-6}$  Torr,  $V_c=0.22\mu\text{m/h}$ ,

Refroidissement sous **As**

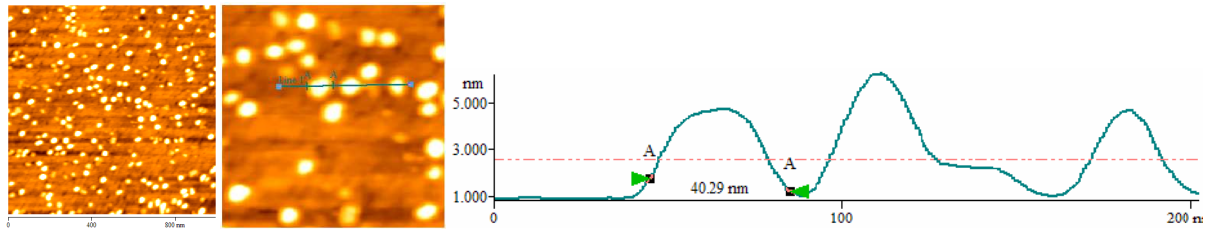
**RMS : 6Å**



[T] Gravure  $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ , traitement final: isoprop.,  
 + Croissance 3 nm InP,  $T_c=510^\circ\text{C}$ ,  $P_p=4\cdot 10^{-6}$  Torr,  $V_c=0.22\mu\text{m/h}$ ,  
 + **0.8 MC InAs**,  $T_c=510^\circ\text{C}$ ,  $P_{As}=2\cdot 10^{-6}$  Torr,  $V_c=0.22\mu\text{m/h}$ ,

Refroidissement sous **P**

**RMS : 4Å**



[U] Gravure  $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ , traitement final: isoprop.,  
 + 3 nm InP,  $T_c=510^\circ\text{C}$ ,  $P_p=1\cdot 10^{-5}$  Torr,  $V_c=0.22\mu\text{m/h}$ ,  
 + **1.2 MC InAs**,  $T_c=500^\circ\text{C}$ ,  $P_{As}=2-2.5\cdot 10^{-6}$  Torr,  $V_c=0.22\mu\text{m/h}$ ,

Refroidissement sous **As**


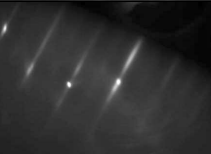
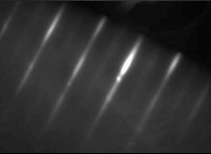
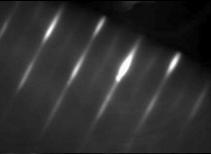
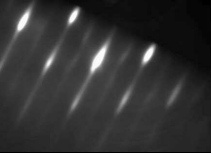
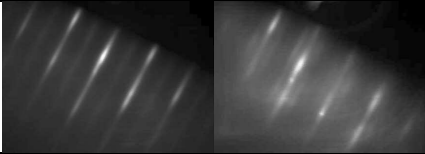
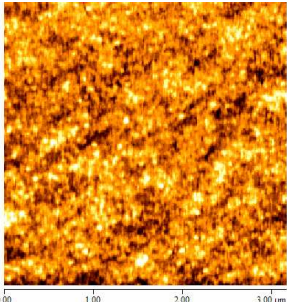
**RMS : 10Å**

De ces résultats préliminaires, il ressortait que :

- Les différents traitements de gravure de la couche d'InGaAs conduisaient à des rugosités similaires et relativement faibles (1-1,5 Å) de la surface d'InP de reprise.
- Les reprises de croissance d'InP et d'InAs n'étaient cependant pas optimales pour autant. Nous confirmons ainsi que la rugosité d'une surface n'est pas le critère essentiel pour une reprise de croissance, mais que celle-ci est plus conditionnée par la « propreté chimique » de la surface de reprise.
- Avec ces traitements, des épaisseurs d'InAs de l'ordre de la monocouche ont pu être déposées sans que la transition 2D/3D n'ait été observée.

*Remarques : Ces résultats doivent être modulés par l'effet que peut avoir le refroidissement sous arsenic des surfaces d'InAs/InP, qui conduit à une amplification de leur nature 3D, tel qu'observé sur le diagramme RHEED (Figure 4-10).*



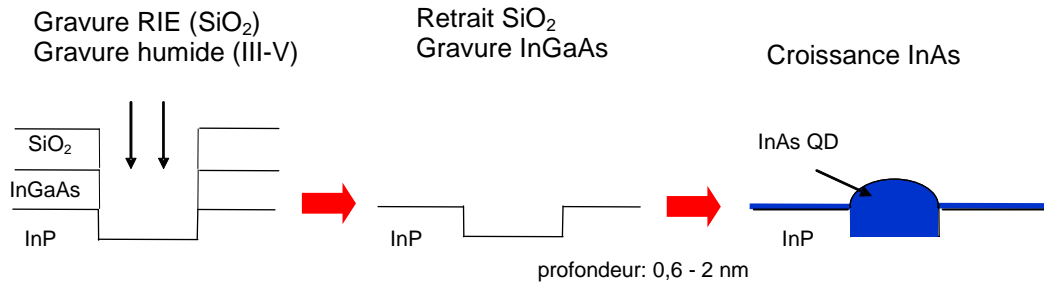
Etape de croissance	Reconstruction suivant [110] et [1-10]
Surface InP sous P ( $P_P=1 \cdot 10^{-5}$ Torr)	
Surface InP sous As ( $P_{As}=2.5 \cdot 10^{-6}$ Torr)	
Fin de la croissance d'InAs (1,2 MC)	
Refroidissement sous As (5s) ( $T=495-500^\circ\text{C}$ )	
Refroidissement sous As (30s) ( $T=470-480^\circ\text{C}$ )	
Après switch As/P ( $T \sim 400^\circ\text{C}$ )	
Image AFM de la surface finale	

**Figure 4-10.** Suivi du diagramme RHEED pendant la croissance d'InAs et le refroidissement sous As puis sous P (cas de l'échantillon [N]). Comparaison avec l'image AFM de la surface finale.

Nous avons donc pu conclure que la contamination chimique s'avère être l'élément déterminant qui conditionne la qualité d'une reprise de croissance. Ainsi, les gravures qui conduisaient aux meilleurs résultats de reprise de croissance n'ont été réellement efficaces qu'**en complétant la procédure de nettoyage après gravure, par un traitement UV/ozone de 15 mn.** Ce dernier traitement étant suivi d'une procédure de désoxydation HF/BOE, rinçage et séchage dans des vapeurs d'isopropanol. Les résultats qui suivent n'ont cependant pas tous bénéficié de ce savoir-faire acquis en fin de thèse.

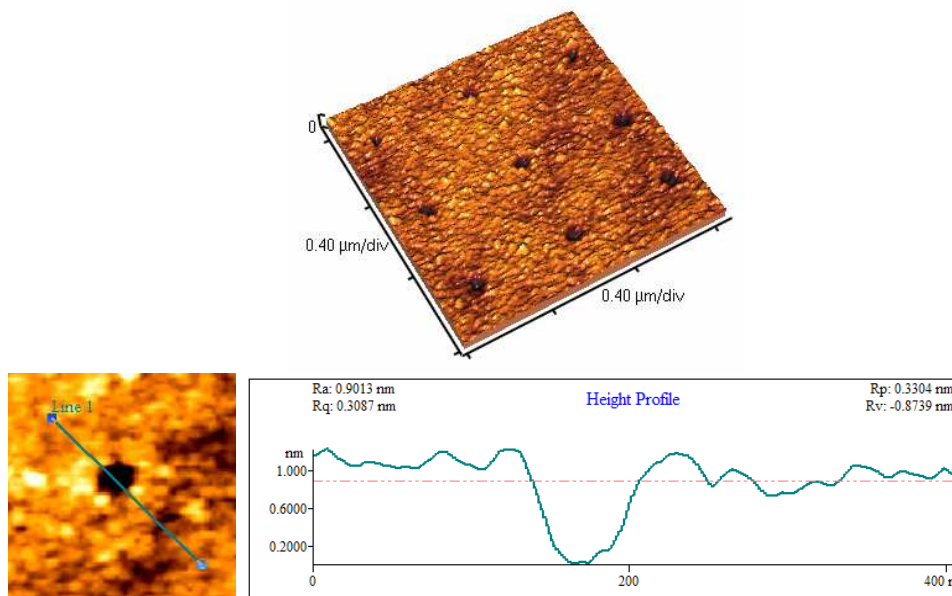
### 4.3.3. Croissance d'InAs sur des surfaces nanostructurées et sans couche tampon d'InP

Nous allons ici étudier la croissance d'InAs sur des surfaces sur lesquelles des réseaux de trous ont été réalisés (surfaces dites nanostructurées). Nous présentons d'abord les résultats que nous avons obtenus par croissance directe d'InAs sur les surfaces obtenues après la gravure de la couche sacrificielle d'InGaAs, c'est-à-dire sans croissance préalable d'une couche tampon d'InP, tel que schématisé sur la Figure 4-11. La couche sacrificielle d'InGaAs a été gravée par  $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ .



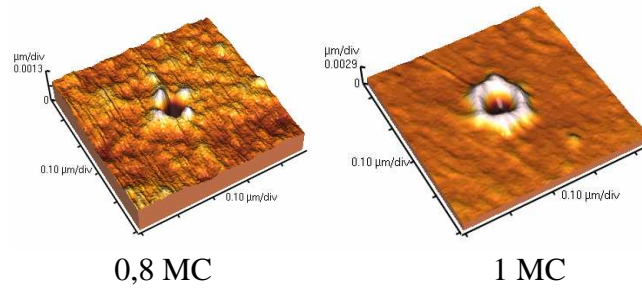
**Figure 4-11.** Représentation schématique de la croissance d'InAs directement sur la surface d'InP après gravure de la couche sacrificielle d'InGaAs.

Les trous ont été réalisés par gravure chimique de l'InP (échantillon de type B) à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique diluée  $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$  (1:5). Nous avons étudié la croissance sur des trous 0,6 à 2 nm de profondeur, de 60 à 120 nm de diamètre et pour des périodicités de réseaux de 500 et 1000 nm (Figure 4-12).



**Figure 4-12.** Exemple de surfaces nanostructurées de type B sur lesquelles les reprises de croissance d'InAs ont été réalisées.

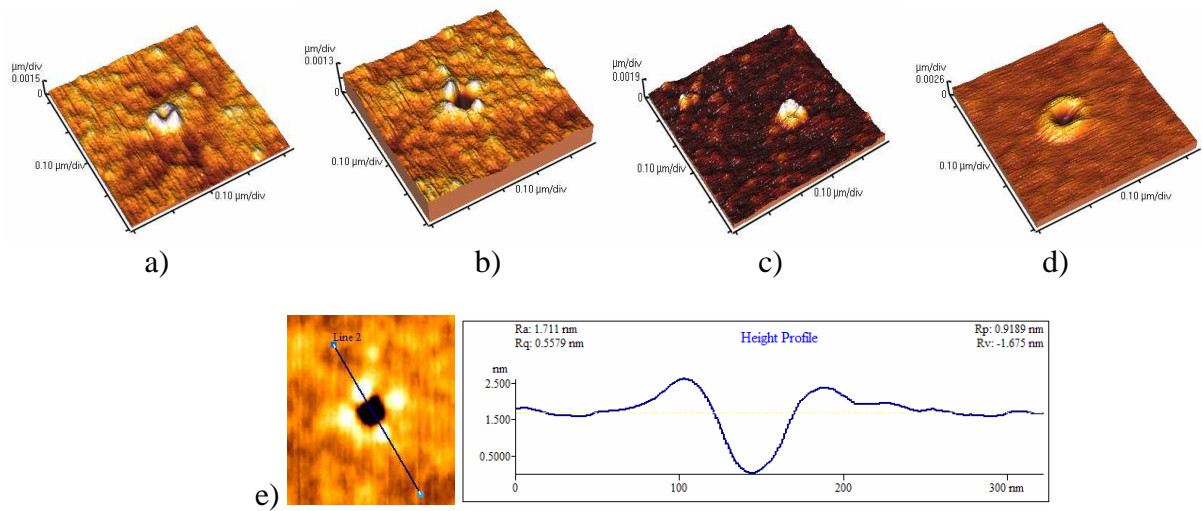
**Le premier résultat important est que la localisation de l'InAs sur des trous a été observée dès lors que l'épaisseur d'InAs déposé était inférieure à 1,2 MC.** Au-delà de cette épaisseur, un mode de croissance 3D est enclenché mais aucun effet de localisation n'est observé sur les trous. Nous avons donc ensuite effectué des croissances avec des épaisseurs d'InAs déposé de 0,8 et 1,0 MC (Figure 4-13).



**Figure 4-13.** Effet de localisation observée pour des épaisseurs d'InAs déposé inférieure à 1,2 MC.

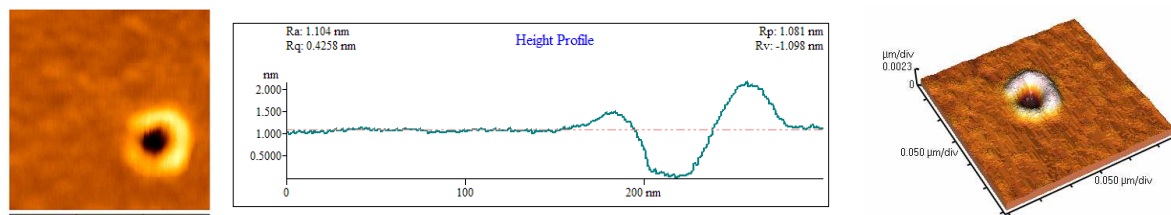
Les résultats présentés sur les figures suivantes montrent l'influence respective de la période du réseau de trous et de la dimension du trou pour les deux épaisseurs d'InAs déposé.

- 0,8 MC d'InAs :

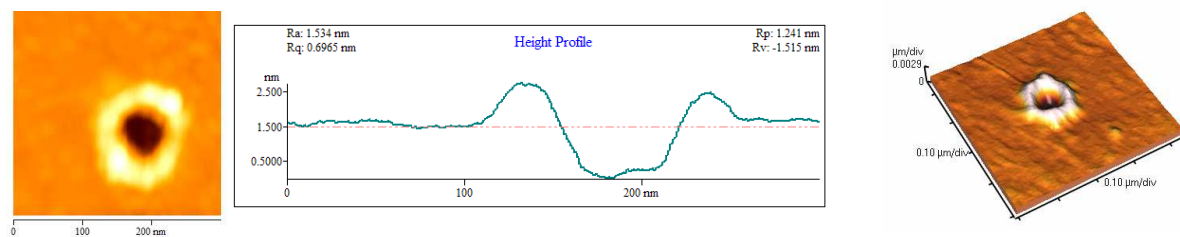


**Figure 4-14.** a) période 500 nm, trous de diamètre 65 nm b) et e) période 500 nm, trous de diamètre 100 nm c) période 1000 nm, trous de diamètre 60 nm d) période 1000 nm, trous de diamètre 85 nm.

- 1,0 MC d'InAs



**Figure 4-15.** Période 500 nm, trous de diamètre 65 nm.



**Figure 4-16.** Période 500 nm, trous de diamètre 100 nm.

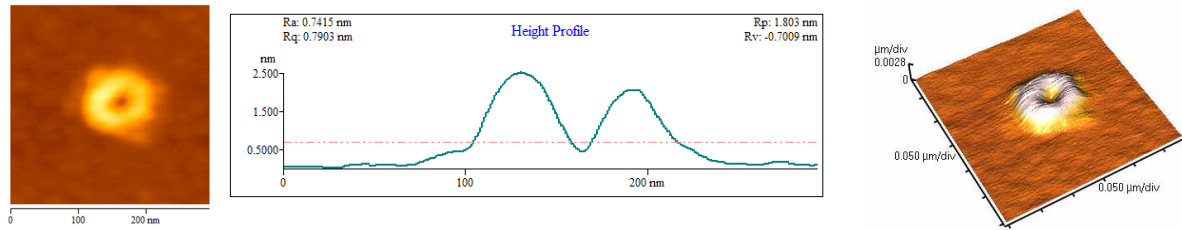


Figure 4-17. Période 1000 nm, trous de diamètre 65 nm.

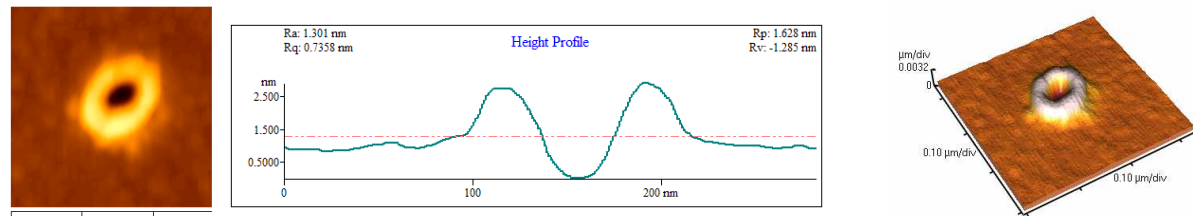


Figure 4-18. Période 1000 nm, trous de diamètre 85 nm.

L'autre résultat notable est la formation d'îlots puis d'anneaux autour des trous, lorsque l'épaisseur d'InAs déposé augmente. Les anneaux peuvent être aussi obtenus au profit des îlots, toutes choses égales par ailleurs, si le diamètre des trous est plus petit ou si la périodicité du réseau est plus grande (Figure 4-19). Ces images montrent qu'un îlot (ou un anneau) est formé sur chaque trou et que la densité est donc proportionnelle à  $1/P^2$ , avec P la périodicité du réseau. Cette évolution démontre que la mobilité des adatoms est un des facteurs qui régit la localisation de l'InAs autour des trous et que leur longueur de diffusion est donc supérieure aux périodicités étudiées.

Périodicité : 500 nm  
Diamètre des trous : ~100 nm

Périodicité : 1000 nm  
Diamètre des trous : ~60 nm

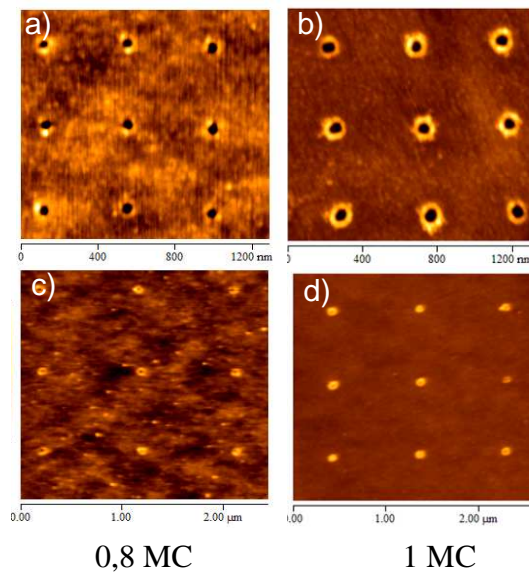
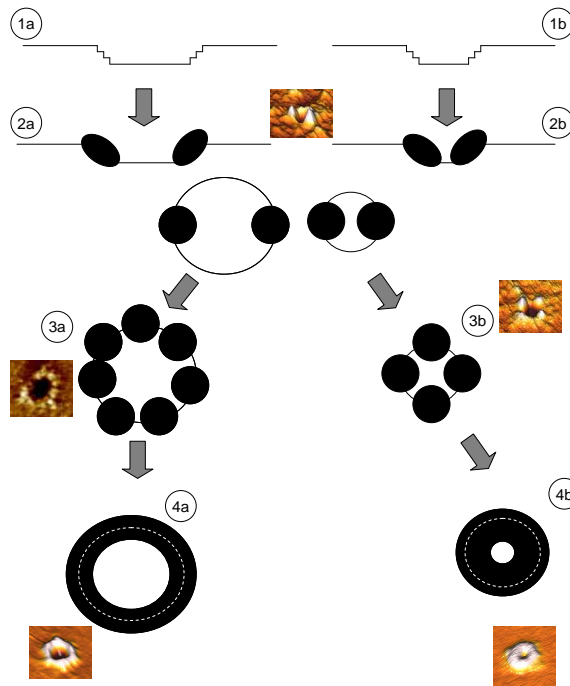


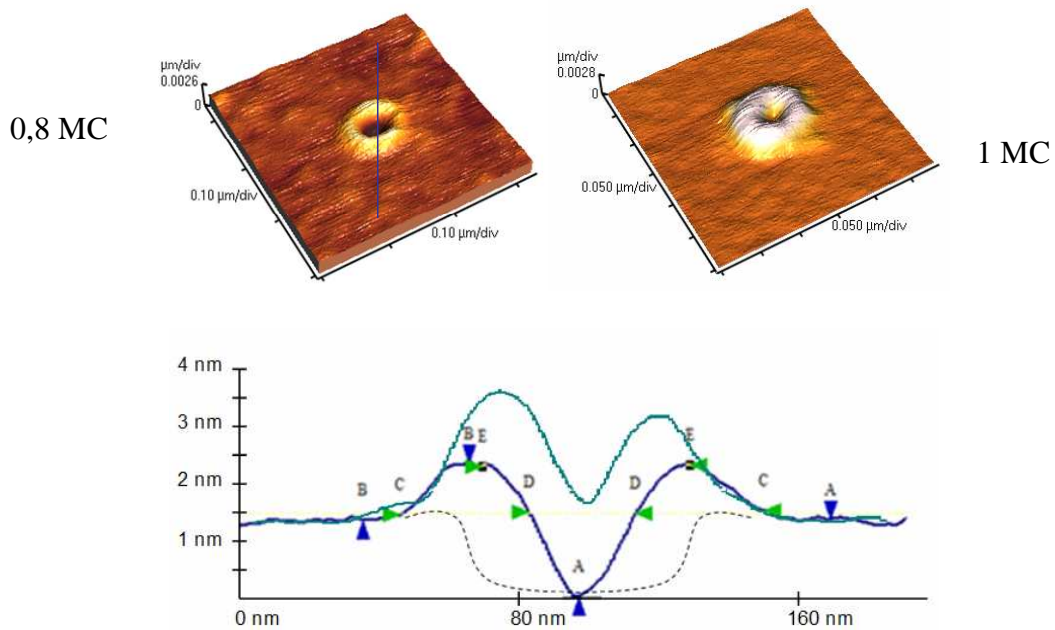
Figure 4-19. Effet de la périodicité et du diamètre sur la localisation de l'InAs pour deux épaisseurs d'InAs déposé.

La Figure 4-20 montre ensuite comment la croissance d'InAs sur des trous peut être schématisée en fonction du diamètre du trou.



**Figure 4-20.** Représentation schématique du mécanisme de la localisation d'InAs dans des trous peu profonds.

Le nombre de boîtes localisées dépend du diamètre des trous, de la périodicité du réseau et de la quantité d'InAs déposé. La forme finale de la structure 3D (collier d'îlots ou anneaux) va donc dépendre des mêmes paramètres. Après le collier d'îlots et si la croissance est poursuivie, les îlots vont grossir et coalescer pour former les anneaux ou plus précisément des « nanovolcans ». Si la croissance est encore poursuivie, les nanovolcans vont se remplir pour aboutir à un îlot 3D unique placé à l'endroit du trou initial. La Figure 4-21 montre, à travers des profils réalisés sur des nanostructures en fonction de la quantité d'InAs déposé, les deux étapes de remplissage du trou.



**Figure 4-21.** Images et profils AFM montrant deux étapes du remplissage d'un trou de 90 nm de diamètre et 1,2 nm de profondeur. La ligne pointillée représente la forme du trou avant la croissance. La ligne bleu foncé montre le profil après la croissance de 0,8 MC d'InAs, et la ligne bleu clair le profil après la croissance de 1 MC d'InAs. Dimensions : AA=1,4 nm, BB=1 nm, CC=103nm, DD= 30nm, EE= 59nm



Un effet remarquable que l'on peut extraire de ces résultats est que dans le cas de ces trous peu profonds, la localisation de l'InAs a d'abord lieu en bord de trou et non au fond du trou. Des résultats comparables ont déjà été observés dans les systèmes Ge/Si [24][40] et InAs/GaAs [45][138]. Ils ont été interprétés en s'appuyant sur un modèle analytique développé par D. Srolovitz [139], présenté ci-après :

**Modèle de D. Srolovitz sur la stabilité des surfaces de solides contraints:**

Ce modèle traite de la stabilité de la surface des solides contraints à travers les potentiels chimiques locaux de cette surface. Pour une surface non plane, le potentiel chimique local  $\mu$  peut s'exprimer selon la formule suivante:

$$\mu = \mu_0 + \Omega\gamma\kappa(x, y) + \Omega E_c(x, y) \quad \text{Équation 4-1}$$

Avec :

$\mu_0$  - le potentiel chimique de la surface plane et non-contrainte

$\Omega$  - volume atomique de la « structure » induisant la non planéité

$\gamma$  - énergie de surface

$\kappa(x, y)$  - courbure de la surface

$E_c(x, y)$  - énergie de contrainte locale induite par la « structure » considérée

Le premier terme  $\Omega\gamma\kappa(x, y)$  décrit le changement de l'énergie de surface  $\gamma$  engendré par la courbure de surface  $\kappa(x, y)$  induite par la « structure » et le second terme  $\Omega E_c(x, y)$  décrit le changement de l'énergie de contrainte locale  $E_c(x, y)$  engendré par la « structure ». La nucléation d'adatoms sur une surface non plane sera toujours dirigée pour conduire à l'abaissement de son potentiel chimique. C'est la différence de potentiel chimique  $\Delta\mu = \Omega\gamma\kappa(x, y) + \Omega E_c(x, y)$  entre celui de la surface structurée ( $\mu$ ) et celui de la même surface plane ( $\mu_0$ ) qui constitue la force motrice à la diffusion des adatoms pour abaisser le potentiel chimique de la surface non plane.

La vitesse de diffusion des adatoms en fonction du gradient de potentiel chimique peut s'exprimer selon la relation de Nernst-Einstein:

$$V = -\frac{D_s}{kT} \cdot \frac{\partial\mu}{\partial s} \quad \text{Équation 4-2}$$

$D_s$  – diffusivité surfacique intrinsèque

$kT$  – énergie thermique (k- constante de Boltzmann, T - température)

$\frac{\partial\mu}{\partial s}$  - gradient surfacique du potentiel chimique

Dans le cas qui nous concerne de la nucléation d' « adatoms contraints » sur des surfaces nanostructurées avec un réseau de trous, les adatoms nucléeront aux endroits qui abaisseront le potentiel chimique de la surface au voisinage du trou. Deux positions préférentielles de nucléation (Figure 4-22) peuvent être considérées pour abaisser le potentiel chimique local :

- 1- les sites placés sur les surfaces à courbure négative, tels que les fonds de trous. C'est dans ce cas, le premier terme qui est abaissé.
- 2- les sites qui permettent une relaxation efficace de la contrainte, tels que les bords de trous. C'est dans ce cas, le deuxième terme qui est abaissé.

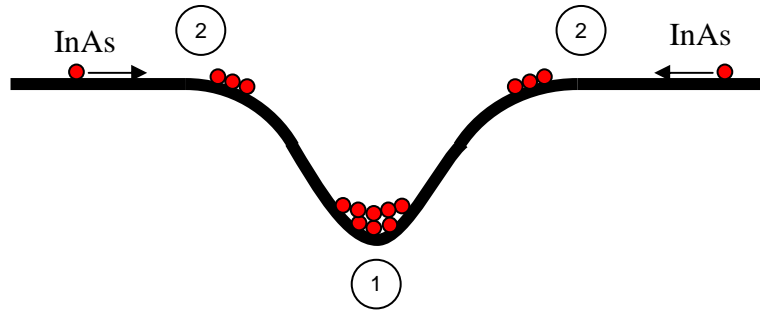


Figure 4-22. Zones de localisation préférentielle des adatoms sur un trou.

Assez logiquement, nos résultats expérimentaux montrant une nucléation privilégiée de l'InAs sur les bords des trous impliquent que les effets de la relaxation de la contrainte dominant les effets d'énergie de surface (Equation 4-1). C'est donc la relaxation de la contrainte d'InAs qui conduit au profil en M observé sur la figure z lors du remplissage du trou. On peut noter que ces profils assurent à tous moments du remplissage, des facettes libres permettant une relaxation efficace de la contrainte de l'InAs.

Pour aboutir à des îlots d'InAs en forme de  $\Lambda$  sur ces trous de 100 nm de diamètre, il faudrait déposer une quantité d'InAs supérieure à 1 MC. Nous dépasserions alors l'épaisseur critique de la transition 2D/3D sur la surface plane et nous n'aurions plus d'effet de localisation sélective des îlots d'InAs sur les trous. L'autre possibilité est de diminuer le diamètre des trous. Nous avons ainsi pu obtenir des îlots en forme de  $\Lambda$  sur des réseaux de trous de 50-60 nm de diamètre. La Figure 4-23a montre les profils obtenus pour différentes épaisseurs d'InAs déposé. On peut observer que ce n'est qu'à l'ultime fin du remplissage que les deux « branches » du M se rejoignent pour former le profil définitif en  $\Lambda$ .

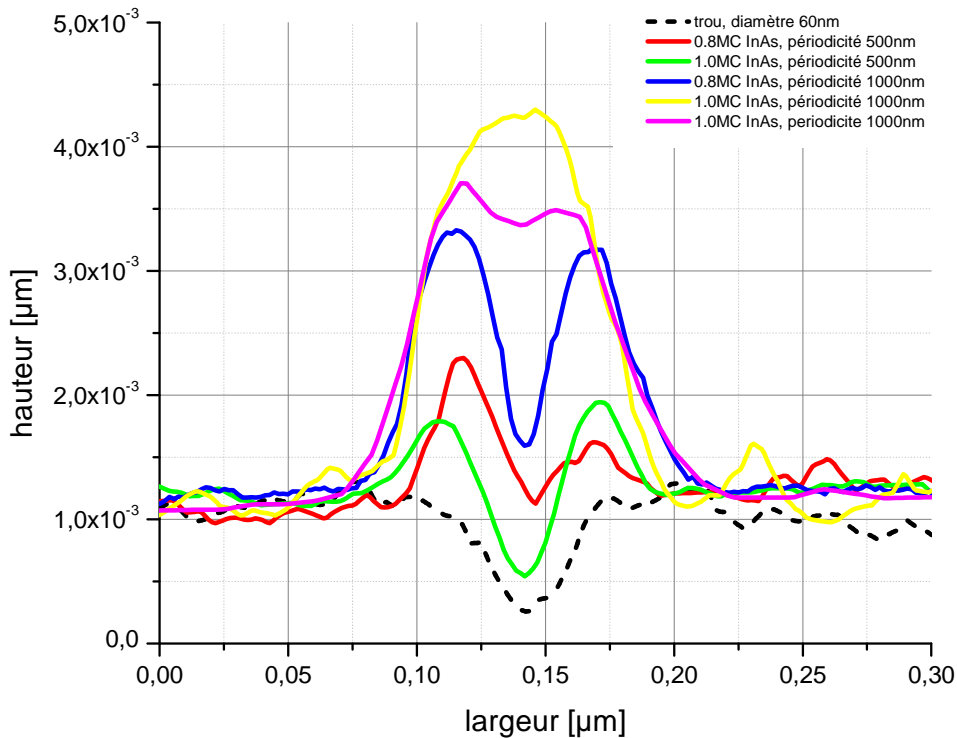
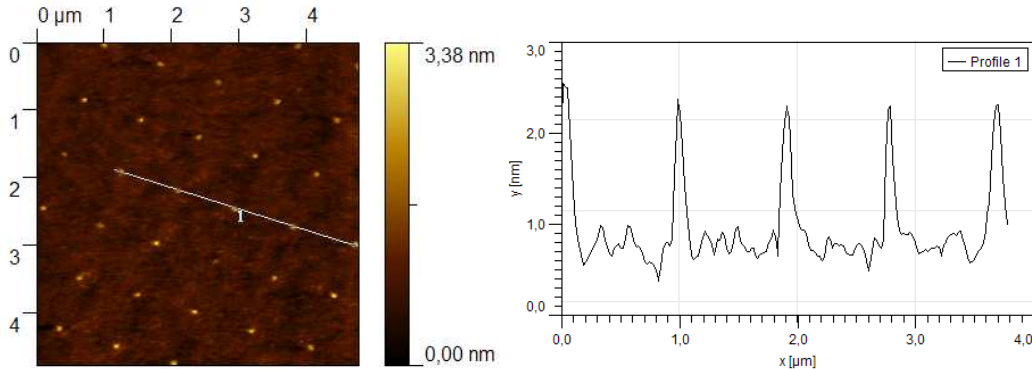


Figure 4-23. Evolution du profil de l'îlot d'InAs avec l'épaisseur d'InAs déposé (pour différentes périodicités de réseau). Cas de trous de 1,2 nm de profondeur et de 60 nm de diamètre. Les profils différents jaune et violet obtenus pour des conditions identiques sont interprétés par une non-uniformité de la taille des trous.



La Figure 4-24 montre ainsi des îlots d'InAs localisés sur un réseau de trous de 55-60 nm de diamètre et de 1,2 nm de profondeur, pour une épaisseur d'InAs déposé de 1 MC. Les îlots de forme ronde ont les dimensions suivantes : diamètre = 100 nm +/- 20 nm et hauteur = 1,5 - 2 nm.



**Figure 4-24.** Ilots 3D d'InAs localisés sur un réseau de trous de 55-60 nm de diamètre et de 1,2 nm de profondeur (épaisseur d'InAs déposé : 1,0 MC).

Ces résultats montraient que nous avons acquis le savoir-faire nécessaire pour localiser des îlots d'InAs sur un réseau de trous réalisés sur une surface d'InP, pour ce qui concernait :

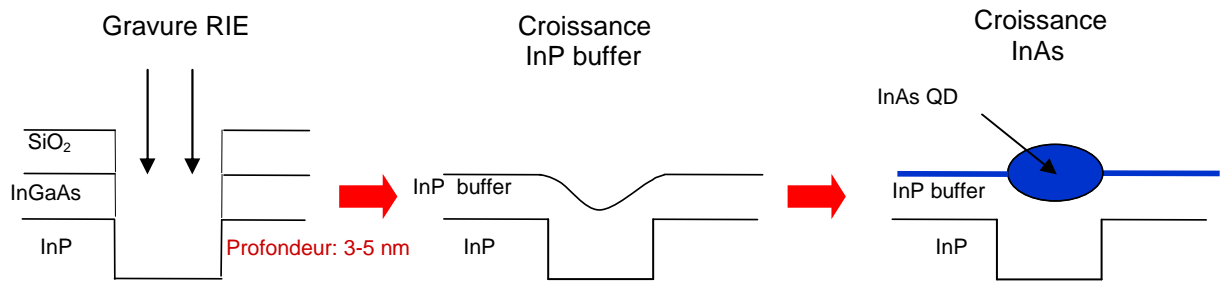
- les procédures de gravure RIE pour SiO<sub>2</sub> et humides pour les III-Vs
- la gravure de la couche sacrificielle d'InGaAs
- les traitements de surface pour la reprise de croissance
- la géométrie des trous
- la quantité d'InAs déposé

Malgré tout ce savoir-faire, la caractérisation optique de ces échantillons montrait cependant qu'aucun signal de photoluminescence n'était observé à température ambiante. La qualité de la surface de reprise, bien que suffisante pour tous les aspects croissance et localisation étudiés précédemment, s'avérait insuffisante du point de vue de la qualité optoélectronique des îlots localisés, probablement en raison d'un nombre de pièges non radiatifs trop élevé. La photoluminescence à basse température n'a pu être réalisée sur ces échantillons pour des raisons de repérage impossible des zones nanostructurées lorsque les échantillons étaient placés dans le cryostat.

Nous allons présenter maintenant les résultats obtenus lorsque nous avons déposé une couche tampon d'InP préalablement au dépôt d'InAs.

#### 4.3.4. Croissance d'InAs sur des surfaces nanostructurées et avec une couche tampon d'InP

Nous présentons ici les résultats que nous avons obtenus par croissance d'InAs sur une couche tampon d'InP déposée préalablement sur la surface nanostructurée, tel que schématisé sur la Figure 4-25. Pour cette étude, les trous dans les III-Vs que l'on souhaitait plus profonds ont été réalisés par gravure RIE. La couche sacrificielle d'InGaAs a ensuite été gravée par gravure chimique avec FeCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O ou H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



**Figure 4-25.** Représentation schématique de la croissance d'InAs sur surfaces nanostructurées et avec une couche tampon d'InP.

Nous verrons que cette représentation schématique est loin d'être vérifiée expérimentalement pour ce qui est de la croissance de la couche tampon d'InP. Nous allons ainsi d'abord présenter les résultats obtenus sur la croissance de la couche tampon d'InP sur la surface nanostructurée.

#### 4.3.4.1. Croissance d'une couche tampon d'InP

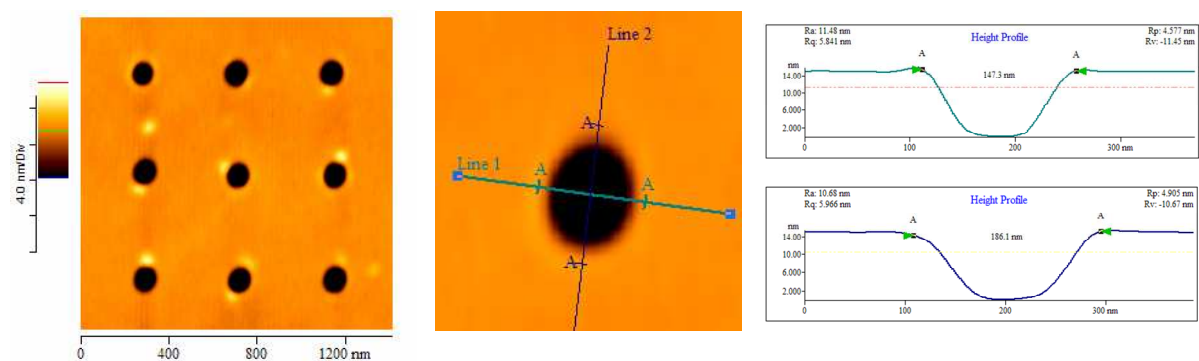
Le but de cette étude était d'évaluer l'épaisseur d'InP qu'il fallait déposer sur la surface nanostructurée pour que des trous soient encore présents après le dépôt, tel que représenté sur le schéma de la Figure 4-25. Cette condition est fonction des paramètres suivants : périodicité du réseau, taille des trous, épaisseur d'InP déposé. En raison de difficultés expérimentales, nous n'avons pu balayer tous ces paramètres.

Les seuls résultats exploitables et significatifs ont été obtenus sur 2 échantillons :

- Echantillon A1 : pour des réseaux de trous d'environ 150 nm de diamètre et 15 nm de profondeur. L'épaisseur d'InP déposé était dans ce cas très faible puisque égale à environ 1 nm (3 MC).
- Echantillon A2 : pour des réseaux de trous d'environ 100 nm de diamètre et 4 nm +/- 1 nm de profondeur, et pour des périodicités de réseau de 250 nm, 500 nm et 1000 nm. L'épaisseur d'InP déposé était dans ce cas de 3 nm.

#### • Cas des réseaux de trous de profondeur ~15 nm : échantillon A1

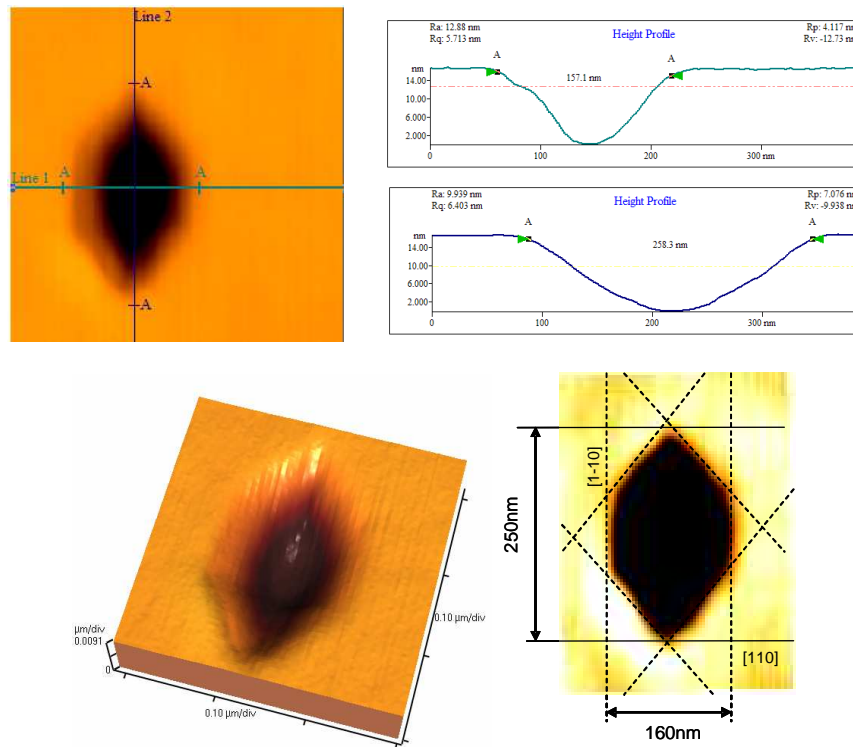
La Figure 4-26 montre le réseau de trous, de période 500 nm, avant la croissance de l'InP, avec les profils correspondants. Ces trous sont de forme ovale de longueur et largeur respectivement égale à 185 nm et 150 nm.



**Figure 4-26.** Réseau de trous avant la croissance de l'InP et profils correspondants.

La Figure 4-27 montre le même réseau après la croissance de 3 MC d'InP, avec les profils correspondants. Pour cette épaisseur déposée, on remarque tout d'abord que les trous se sont facettés pour prendre une forme d'hexagone allongé suivant la direction [1-10]. Si la largeur

est restée voisine de celle du trou de départ, la longueur a augmenté de façon notable de 185 nm à 240-260 nm (voir Tableau 4-3).



**Figure 4-27.** Images et profils d'un trou après la croissance de 3 MC d'InP. Le trou prend une forme hexagonale allongée selon la direction [1-10].

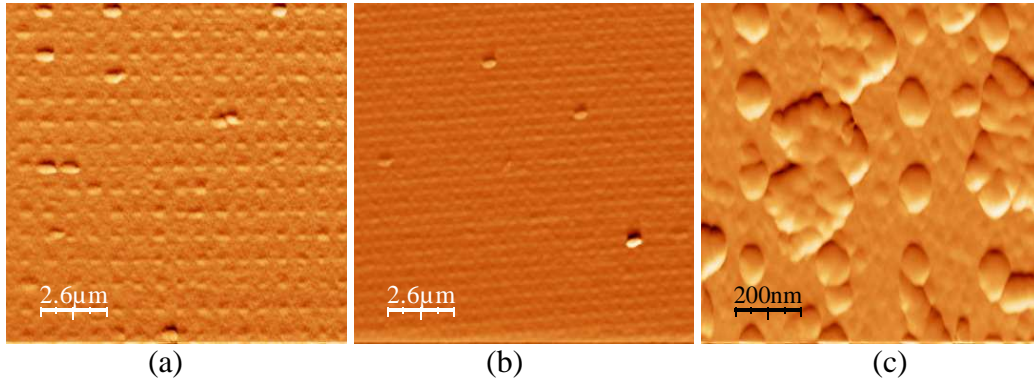
Avant la croissance		Après la croissance (3 MC)	
Diamètre [nm]	Profondeur [nm]	Diamètre [nm]	Profondeur [nm]
130-160	14	160-190	8
150-180	15	160-250	10

**Tableau 4-3.** Evolution des dimensions des trous avec la croissance de 3 MC d'InP (trous sont allongés suivant [1-10])

Pour ces dimensions de trou et pour cette épaisseur d'InP déposé, il semblerait que le fond du trou soit le lieu privilégié de nucléation de l'InP. Les mesures de dimensions des trous avant et après dépôt de 1 nm d'InP montrent qu'environ 5-6 nm d'InP a crû au fond des trous.

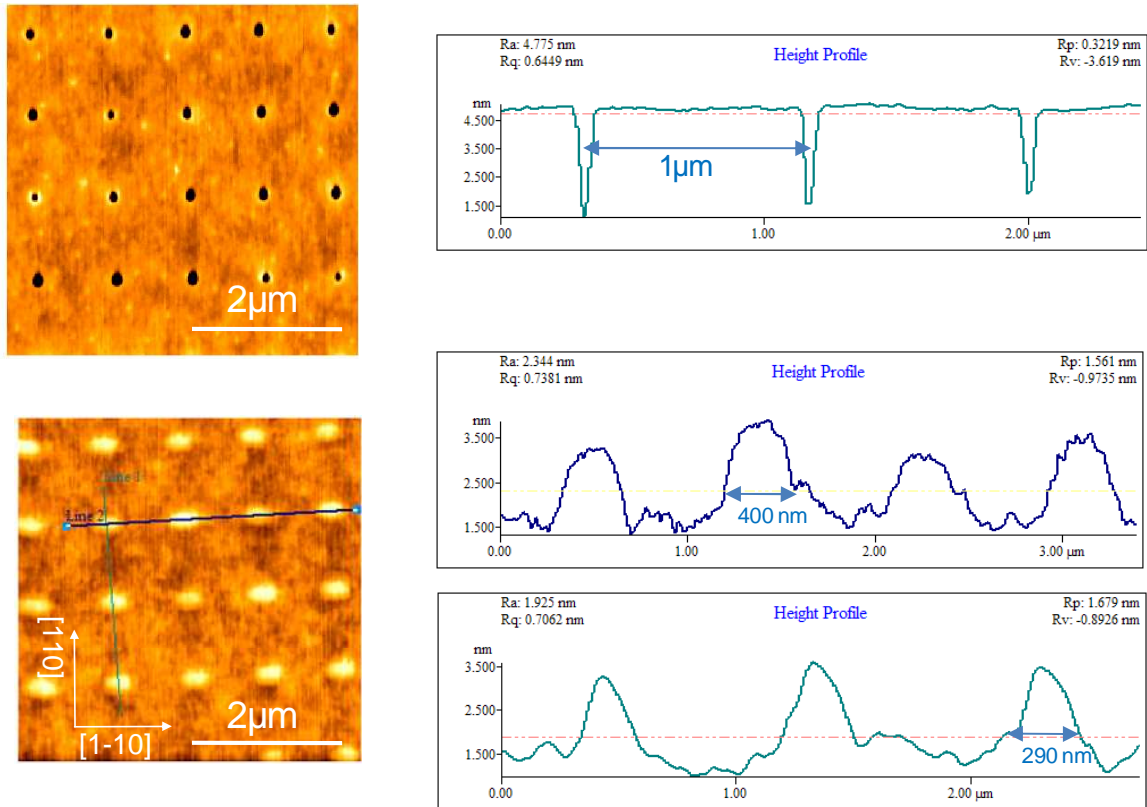
- **Cas des réseaux de trous peu profonds (~4 nm): échantillon A2**

La Figure 4-28 montre les résultats de croissance d'InP obtenus en fonction de la périodicité du réseau de trous. Pour les trois périodicités étudiées, nous avons observé la formation d'îlots d'InP sur les trous. Les dimensions des îlots dépendent de la périodicité du réseau. Ils sont toujours plus larges que les trous dans lesquels ils ont nucléé. Une estimation du volume d'InP localisé dans les trous montre que ce volume ne représente, au maximum, qu'un tiers de l'InP déposé (cas du réseau de périodicité 250 nm). Ceci nous amène à la conclusion qu'il existe une couche 2D d'InP entre les bosses 3D.



**Figure 4-28.** Images AFM (signal dérivé) des surfaces à trous (profondeur 3-5 nm) après la croissance de 3 nm d’InP : (a) Périodicité 1000 nm. « Diamètre » et hauteur des îlots d’InP : 300/400 nm et 1.2 – 1.7 nm. Rapport des volumes – InP déposé/localisé = 20. (b) Périodicité 500 nm. « Diamètre » et hauteurs des îlots d’InP : 260/340 nm et 0.5 – 0.8 nm. Rapport des volumes – InP déposé/localisé = 12. (c) Périodicité 250 nm. « Diamètre » et hauteur des îlots d’InP : 100/140 nm et 6nm. Rapport des volumes – InP déposé/localisé=2-4.

La Figure 4-29 précise les profils mesurés, pour le cas de la période de 1000 nm, à partir desquels les calculs des volumes ont été réalisés.



**Figure 4-29.** Images AFM et profils d’une surface nanostructurée : a) avant et b) après la croissance de 3 nm d’InP (rapport des volumes – InP déposé/localisé = 20).

*Remarque sur la méthode de calcul du volume équivalent d’InP localisé dans chaque trou:*

*Pour les calculs du volume équivalent d’InP localisé dans chaque trou, nous utilisons des formules simplifiées. Nous assimilons les îlots à des dômes à base ronde, de hauteur  $h$  et de rayon  $r_I$  et les trous à des cylindres de hauteur  $p$  et de rayon  $r_{trou}$ .*

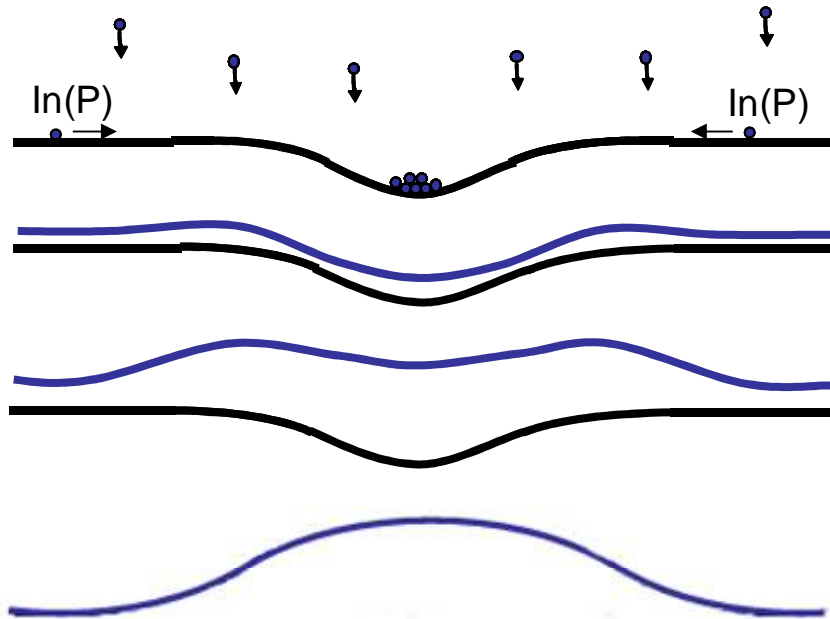
Le volume de l’îlot est alors égal à  $V_I = \pi \left( \frac{1}{6} h^3 + \frac{1}{2} r_{IQ}^2 h \right)$ . **Équation 4-3**

Le volume du trou est égal à  $V_{\text{trou}} = p(\pi \cdot r_{\text{trou}}^2)$ . Équation 4-4

Le volume équivalent de l'InP localisé dans chaque trou est égal à

$$V_{eq} = \pi \left( \frac{1}{6} h^3 + \frac{1}{2} r_l^2 h + p r_{\text{trou}}^2 \right) \quad \text{Équation 4-5}$$

Pour expliquer la formation de ces îlots d'InP dans des trous réalisés à la surface de l'InP, nous avons à nouveau considéré le modèle de D. Srolovitz pour le cas d'une croissance d'InP/InP. Cette croissance ne générant pas d'effet de contrainte, on peut alors raisonnablement penser que c'est le premier terme d'énergie de surface liée à la courbure ( $\Omega\gamma\kappa(x, y)$ ) de l'équation 4.1 qui va être prédominant pour abaisser le potentiel chimique et une croissance d'InP au fond du trou va donc être privilégiée. Nous observons donc une diminution de la profondeur des trous. Nous avons ensuite imaginé un mécanisme de croissance au fond du trou, tel que schématisé sur la Figure 4-30. Pour cela, nous avons supposé que les flancs des trous étant des endroits moins favorables pour nucléation de l'InP que sur les surfaces planes (001) adjacentes au trou. Ces surfaces seraient alors des lieux d'accumulation de l'InP pour conduire à la formation d'un anneau d'InP autour des trous. Lorsque la croissance d'InP se poursuit, on peut alors envisager la formation d'une forme intermédiaire à 2 bosses conduisant ensuite à la formation de la bosse finale plus grande que le trou initial.



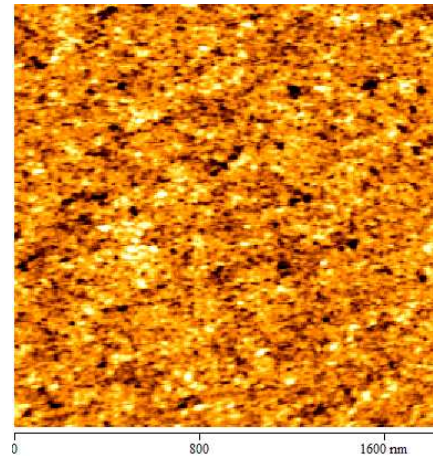
**Figure 4-30.** Représentation schématique du mécanisme de croissance d'InP sur un trou proposé pour conduire à la formation de « bosses » d'InP.

Ces réseaux de trous qui possédaient des propriétés très intéressantes vis-à-vis de l'objectif visé, n'ont cependant pas pu être exploités pour la localisation de l'InAs. Les seuls essais de localisation d'InAs dans des trous avec une couche tampon d'InP n'ont pu être réalisés que dans des trous de 4 nm de profondeur. Les résultats sont présentés dans le paragraphe qui suit.



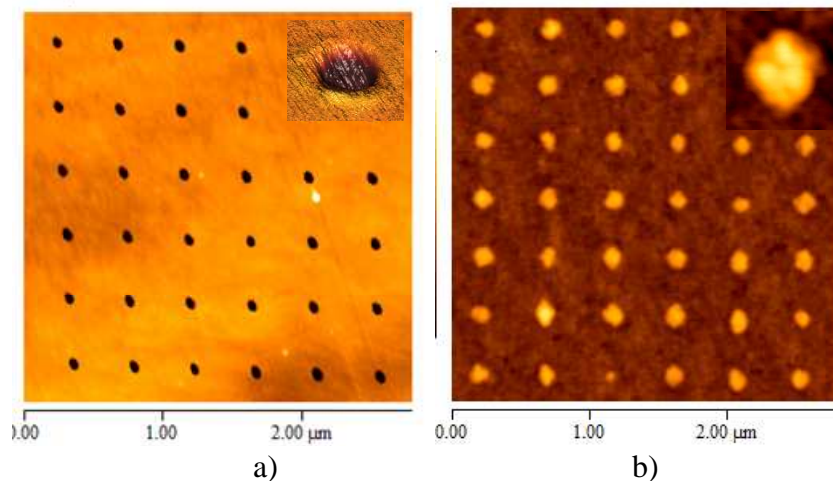
#### 4.3.4.2. Croissance d'InAs : échantillon A3

Nous présentons ici les résultats que nous avons obtenus sur un réseau de trous de périodicité 500 nm. Les trous ont un diamètre  $\sim 80$  nm et une profondeur  $\sim 4$  nm (échantillon de type A). Nous avons déposé 3 nm de couche tampon d'InP (échantillon de type A1) et 0.8 MC d'InAs. L'échantillon a été refroidi sous As puis sous P pour éviter la formation d'îlots par échange As/P sur la surface plane pendant la descente en température. L'image AFM de la surface de cet échantillon en dehors de la zone structurée (Figure 4-31) montre qu'aucun îlot d'InAs n'est observé.

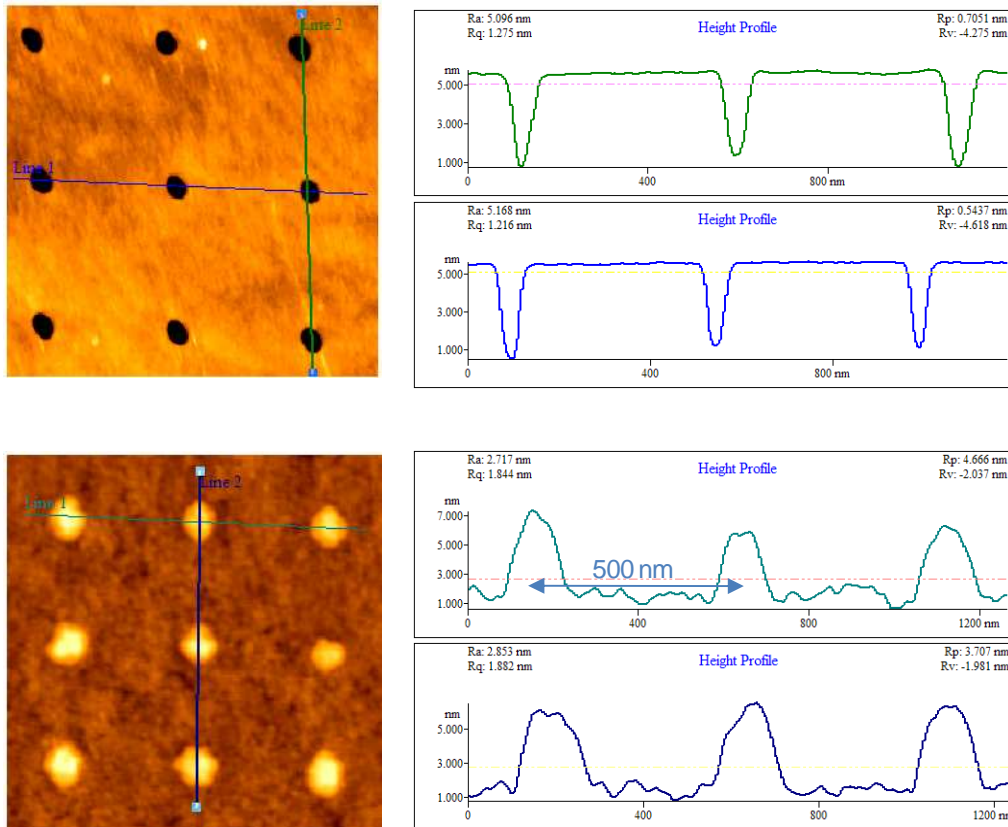


**Figure 4-31.** Morphologie de la surface plane de l'échantillon C en dehors de la zone nanostructurée. RMS=0,6 nm.

Les Figure 4-32 a) et b) montrent les images AFM d'une zone nanostructurée (cas du réseau de périodicité de 500 nm) avant et après la croissance d'InP + InAs. Figure 4-33 montre les profils correspondants. Les dimensions caractéristiques des structures sont récapitulées dans le Tableau 4-4.



**Figure 4-32.** Images AFM du réseau de périodicité de 500 nm: a) avant et b) après les dépôts d'InP (3 nm) et d'InAs (0,8 MC).



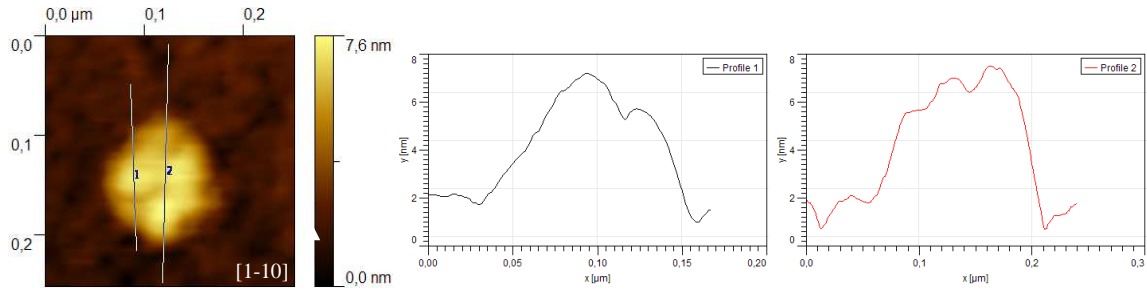
**Figure 4-33.** Images AFM, et profils correspondants, du réseau de 500 nm de périodicité: a) avant et b) après les croissances d'InP (3 nm) et d'InAs (0,8 MC).

Trous avant la croissance		« Structures » (bosse + îlot) après la croissance		
Diamètre [nm]	Profondeur [nm]	Matériau déposé	Diamètre [nm]	Hauteur [nm]
80	4	3 nm InP + 0.8 MC d'InAs	160-190	5

**Tableau 4-4.** Récapitulatif des caractéristiques de l'échantillon C : Dimensions des trous et « structures » respectivement avant et après la croissance d'InP (3 nm) et d'InAs (0,8 MC).

D'après les résultats présentés dans le paragraphe précédent, on peut supposer que l'InAs a été déposé sur un réseau de « bosses » d'InP. Les images AFM présentées ci-dessus montrent des « structures » qui semblent confirmer cette supposition. La Figure 4-34 montre une image AFM d'une de ces structures. Des îlots d'InAs (3 ou 4) sont en effet visibles sur ce que pourraient être une bosse d'InP. Les îlots d'InAs ont un diamètre typique de 30-60 nm. Il est cependant difficile d'estimer la forme et la taille exacte en raison des effets de convolution avec la pointe AFM. On peut cependant estimer leur hauteur à environ 2-3 nm (voir profil).





**Figure 4-34.** Image AFM d'une « structure » montrant 3 ou 4 îlots d'InAs localisés sur une « bosse » d'InP et profil correspondant.

Il est alors intéressant de noter que les « bosses » d'InP apparaissent comme des sites privilégiés de nucléation d'îlots d'InAs. A nouveau, ce résultat peut s'expliquer par le modèle de Srolovitz. Le cas traité ici faisant intervenir un effet de contrainte, c'est le deuxième terme de l'équation 4-1 qui va être prédominant pour abaisser le potentiel chimique de la surface et les faces convexes des « bosses » d'InP vont être les lieux privilégiés pour la relaxation de la contrainte de l'InAs. La nucléation de l'InAs sur les flancs des bosses d'InP plutôt qu'au sommet de la bosse peut s'expliquer par une densité de marches plus importante. Une représentation schématique du processus de nucléation préférentielle des boîtes d'InAs sur de telles « bosses » d'InP est présentée sur la Figure 4-35.



**Figure 4-35.** Représentation schématique du mécanisme de nucléation préférentielle des boîtes d'InAs sur les « bosses » d'InP.

Bien qu'assez loin de ce qui était visé, des îlots d'InAs ont pu être localisés spatialement sur une surface nanostructurée et après le dépôt d'une couche tampon d'InP. On pouvait donc être plus optimiste quant à la qualité optoélectronique de ces îlots localisés. C'est ce que vont démontrer les résultats de mesures de la photoluminescence à température ambiante de ces réseaux d'îlots localisés obtenus sur cet échantillon A3.

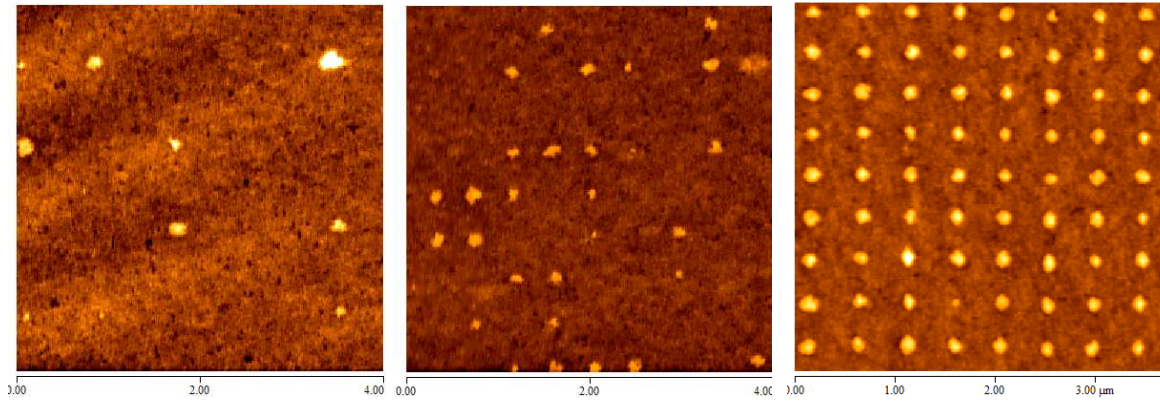
#### 4.4. Résultats de photoluminescence (PL)

La caractérisation par PL de l'échantillon A3 a donc été réalisée à 300K. Les boîtes quantiques d'InAs étaient donc non encapsulées et en faible densité dans la zone nanostructurée. Cette zone est constituée de quatre réseaux de trous : R1 et R2 de périodicité 1000 nm et R3 et R4 de périodicité 500 nm. Les réseaux diffèrent par la dose utilisée pour la lithographie électronique. Les trous ont une profondeur de 3 à 5 nm, sauf le réseau R1, où les trous n'ont pas été observés. Les caractéristiques des réseaux et les dimensions des structures obtenues avant et après la croissance sont récapitulées dans le Tableau 4-5.

réseau	Périodicité [nm]	Ø Trous [nm]	Ø Structure 3D Bosse + îlot [nm]
R1	1000	-	-
R2	1000	50	200
R3	500	65	165
R4	500	85	173

**Tableau 4-5.** Caractéristiques des réseaux et dimensions des « structures » de l'échantillon A3.

La Figure 4-36 montre des images AFM des réseaux R2, R3 et R4 après la croissance de la couche tampon d'InP de 3 nm et de 0,8 MC d'InAs.

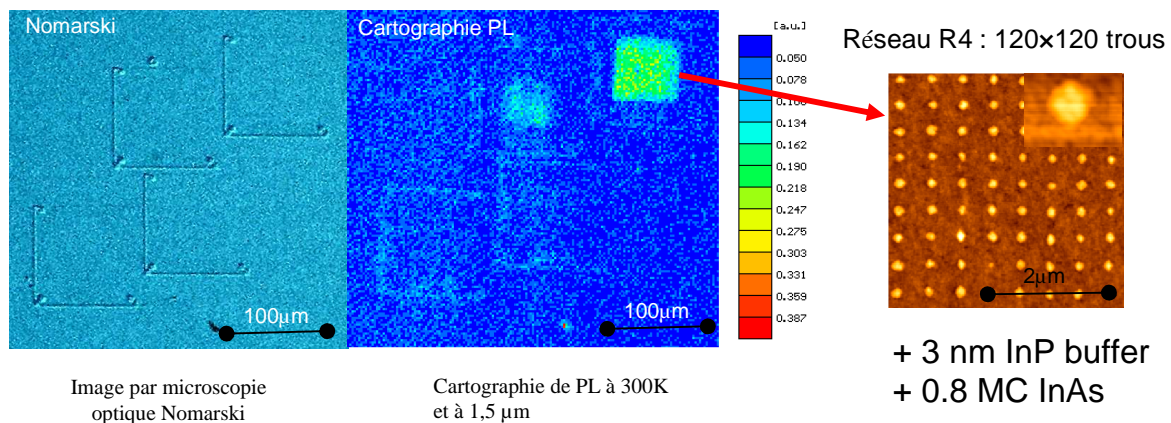


**Figure 4-36.** Images AFM  $4 \times 4 \mu\text{m}^2$  des réseaux R2, R3 et R4 après la croissance.

Le réseau R2, de grande périodicité et qui possède les trous de plus petit diamètre, contient un faible nombre d'îlots qui ne semblent pas être localisés. Nous pensons que la surface a été totalement lissée par la couche tampon d'InP de 3 nm. Le réseau R3 montre un effet de localisation mais très aléatoire. Seulement environ un tiers des sites induisent la présence d'îlots. Seul le réseau R4 montre un réseau ordonné d'îlots localisés sur les bosses d'InP. Pour ce dernier réseau de périodicité 500 nm et en comptant 4 boîtes d'InAs par « bosse » d'InP, la densité de boîtes quantiques d'InAs est typiquement de  $36 \text{ boîtes}/\mu\text{m}^2$  ( $3.6 \cdot 10^9 \text{ boîtes}/\text{cm}^2$ ). Par comparaison, la densité de boîtes sur le réseau R3 ne serait que  $5 \cdot 10^8 \text{ boîtes}/\text{cm}^2$ .

La première étape de la caractérisation par photoluminescence de cet échantillon a été de faire une cartographie de PL autour des zones nanostructurées. La sensibilité de notre appareillage PL nous a permis de mesurer un signal de PL dans les zones des réseaux R3 et R4 où la densité des boîtes est la plus forte ( $5 \cdot 10^8$  à  $3.6 \cdot 10^9 \text{ boîtes}/\text{cm}^2$ ).

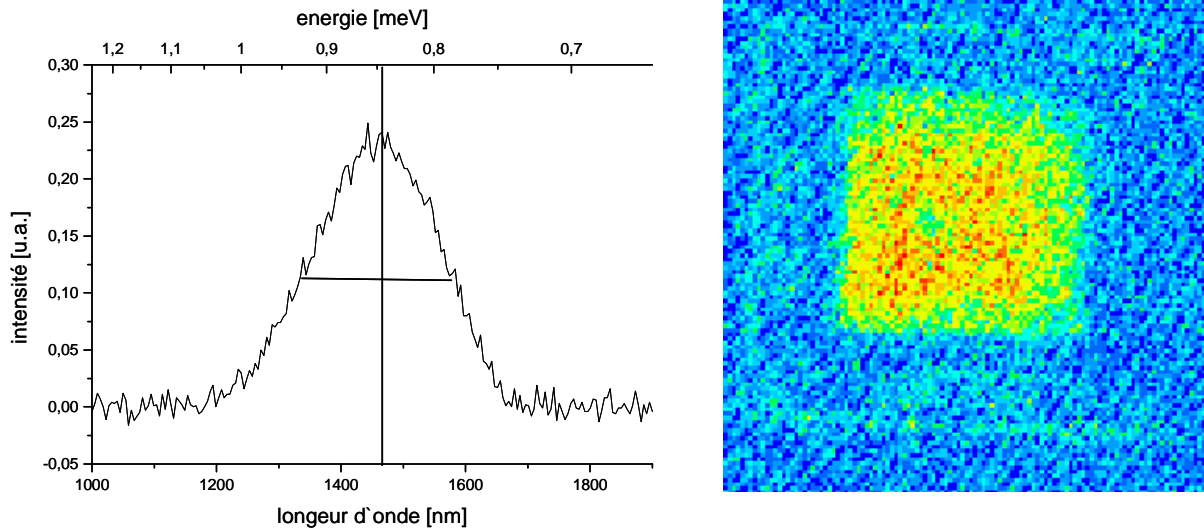
La Figure 4-37 montre une image en microscopie optique Nomarski d'une zone nanostructurée et une cartographie PL à  $1,5 \mu\text{m}$  de la même zone. Nous observons un net signal de luminescence correspondant à la zone R4 où la densité des îlots est la plus importante. Le réseau R3 est aussi légèrement visible sur la cartographie de PL.



**Figure 4-37.** Image par microscopie optique Nomarski et cartographie de PL à  $1,55 \mu\text{m}$  de la zone nanostructurée.

Nous avons ensuite mesuré un spectre de photoluminescence à température ambiante de la zone nanostructurée. Nous avons aussi mesuré le spectre de luminescence en dehors de cette

zone pour le soustraire au premier. De cette façon, nous avons obtenu le spectre présenté sur la Figure 4-38 que nous pensons donc être celui des boîtes d'InAs localisées.



**Figure 4-38.** Spectre de photoluminescence à 300K mesuré sur le réseau R4 de boîtes d'InAs localisées.

Le pic est centré sur la longueur d'onde de 1.47  $\mu\text{m}$ , ce qui peut être attendu pour des boîtes d'InAs non encapsulées possédant les dimensions mesurées par AFM, en particulier la hauteur voisine de 2 nm. Le spectre est aussi relativement large (127 meV). Nous interprétons cette largeur par la dispersion en taille des îlots localisés sur ces « bosses » d'InP. En prenant en compte la taille du spot laser ( $\sim 2\mu\text{m}$ ) nous estimons que le signal de photoluminescence obtenu est émis par une cinquantaine de BQs.

#### 4.5. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons étudié une deuxième voie du positionnement contrôlé des boîtes quantiques d'InAs/InP : la localisation sur des nanotrous. Les trous sont réalisés par lithographie électronique et gravure, de façon analogue à la méthode fabrication de mésas. Les nanotrous sont les structures plus stables mécaniquement et thermiquement qui améliorent la reproductibilité dans les différentes étapes de la fabrication.

Les différentes étapes nécessaires à une bonne qualité de reprise de croissance sont les suivantes :

- La surface d'InP de reprise de croissance est recouverte d'une couche sacrificielle de GaInAs qui la protège pendant toutes les étapes technologique de lithographie et gravure ;
- La gravure de cette couche sacrificielle conduit à une surface peu rugueuse, qui assure de bonnes reprises de croissance si un traitement UV/ozone, suivi d'une désoxydation HF, est réalisé comme étape finale.

Concernant la localisation proprement dite, nous avons obtenu un effet sélectif de croissance des îlots sur les trous dès lors que l'épaisseur d'InAs déposé était inférieure à l'épaisseur critique de la transition 2D/3D du mode de croissance dans ce système. La localisation dans les trous doit plus être interprétée comme un « ramassage » de l'InAs que comme une localisation d'îlots 3D issus d'une transition 2D/3D du mode de croissance.

Concernant le mécanisme de formation d'un îlot d'InAs dans un trou, nous avons mis en évidence l'étape intermédiaire de formation d'un anneau d'InAs en bord de trou. Cette position s'interprète bien à partir du modèle analytique basé sur les potentiels chimiques des surfaces non-planes développé par D. Srolovitz, de par les faces convexes que sont ces bords

de trous et qui permettent ainsi la relaxation de la contrainte. Ce n'est qu'en poursuivant la croissance que l'îlot va se former complètement. Les profils intermédiaires montrent à tous les stades de la formation de l'îlot, la présence de faces permettant la relaxation de la contrainte.

La croissance d'une couche tampon d'InP sur un réseau de trous à la surface d'InP a montré la formation de « bosses » d'InP à l'endroit des trous. Nous avons interprété la formation de ces « bosses » par une nucléation préférentielle de l'InP en fond de trou en nous appuyant à nouveau sur le modèle de D. Srolovitz. C'est, dans ce cas, l'abaissement du potentiel chimique de surface concave du fond du trou qui provoquerait la nucléation de l'InP en fond de trou.

Ces « bosses », de par les faces convexes qu'elles présentent, apparaissent ensuite être des sites privilégiés pour les îlots d'InAs que nous avons ainsi pu localiser.

Concernant les propriétés optoélectroniques des îlots localisés, nous n'avons pu mesurer de la photoluminescence, à température ambiante, issue de ces îlots, que lorsque une couche tampon d'InP avait été épitaxiée préalablement (cas des îlots d'InAs localisés sur les « bosses » d'InP). Ces îlots luminescent autour de 1,5  $\mu\text{m}$  avec une largeur de spectres assez large de 127 meV qui traduit une dispersion en taille de ces îlots relativement élevée.

Nous pensons ainsi que l'objectif à atteindre maintenant est de trouver le couple « dimension du trou gravé/ épaisseur de la couche tampon d'InP », pour qu'après l'épitaxie de celle-ci, un trou de 1 à 2 nm de profondeur et d'environ 30 nm de diamètre soit encore présent pour accueillir un et un seul îlot d'InP. La forme du trou gravé (rapport profondeur/diamètre) doit aussi faire l'objet d'une réflexion pour que l'effet de croissance de l'InP en fond de trou, et dont nous avons vu qu'il peut conduire à la formation d'une « bosse » d'InP, soit minimisé. Ce travail d'optimisation commencé en fin de thèse et qui n'a pu aboutir, devra faire l'objet de travaux ultérieurs.

---

## CONCLUSIONS GENERALES

Les boîtes quantiques (BQs) de semiconducteurs III-V obtenues par croissance épitaxiale auto-organisée selon le mode de croissance Stranski-Krastanov (SK) présentent des propriétés physiques intrinsèques très prometteuses pour la réalisation de nombreux composants optoélectroniques et photoniques. Une des limitations à leur pleine exploitation est le contrôle insuffisant de leur taille, de leur dispersion en taille et, pour certaines applications nécessitant des boîtes quantiques en faible densité, leur localisation spatiale. Le contrôle de la nucléation de ces BQs peut répondre à tout ou partie de ces insuffisances. L'objectif de ce travail de thèse était d'étudier et développer des méthodes de localisation des BQs d'InAs produites par EJM à sources solides (EJMSS) selon le mode de croissance SK sur des substrats d'InP(001). De façon plus ciblée, il s'agissait de localiser des BQs produites en faible densité (typiquement  $1 \text{ BQ}/\mu\text{m}^2$ ) pour viser plus spécifiquement des composants utilisant des boîtes quantiques uniques tels que les nanolasers et les sources de photons uniques. Le système InAs/InP se caractérise par un désaccord de maille relativement faible qui donne beaucoup de poids à l'énergie de surface dans la balance énergétique  $\Delta E_s/\Delta E_v$  à l'origine du mode de croissance SK. Cela se traduit, dans des conditions standard de croissance en EJMSS, par une difficulté intrinsèque à produire des îlots en faible densité et de forme isotrope qu'il a donc fallu contourner. C'est sur la base de cette analyse et aussi sur la base de résultats préliminaires de localisation sur des réseaux de nanotrous qui confortaient cette analyse, que nous avons d'abord privilégié la « voie nanomésas » pour localiser les BQs d'InAs/InP(001). Devant les difficultés technologiques rencontrées pour exploiter cette voie, nous avons tout de même poursuivi une action sur la « voie nanotrous » qui était de ce point de vue plus facile à mettre en œuvre.

Nous avons donc été amenés à étudier les deux voies actuellement les plus utilisées pour localiser les boîtes quantiques SK sur des surfaces nanostructurées: la croissance sur nanomésas et la croissance sur nanotrous. La lithographie électronique est la technique que nous avons développée pour nanostructurer les surfaces d'InP. Les développements ont principalement concerné la résolution de la lithographie, les procédures de gravure (sèche ou humide) et les traitements chimiques pour le nettoyage des surfaces de reprise de croissance.

Pour la « voie nanomésas » nous avons proposé un concept original basé sur l'insertion d'un stresseur de GaInAs contraint en tension (GaInAs pauvre en indium) dans la nanomésa de diamètre inférieur à 50-70 nm pour : 1- n'avoir des îlots qu'aux sommets des mésas par anticipation de la transition 2D/3D par rapport à la surface plane entre les mésas et 2- localiser les îlots au centre de la nanomésa. Ce concept a été en partie validé théoriquement par des simulations d'élasticité en milieu continu réalisées par C. Priester à l'ISEN-IEMN. L'anticipation de la transition 2D/3D est prévue dès lors que le diamètre des mésas dépasse une valeur critique d'environ 40 nm. La localisation au centre des mésas a aussi été validée pour des mésas de diamètre typiquement supérieur à 100 nm. Pour des mésas plus étroits, la localisation est très dépendante de la valeur de l'énergie de surface de l'îlot d'InAs qui est injectée dans le calcul. Après un gros travail de mise au point des étapes de lithographie et gravure, le concept a aussi été validé expérimentalement avec des nanomésas de diamètre voisin de 50 nm : nous avons pu localiser un seul îlot par méso. Cette voie n'a cependant pu être validée pour ce qui concernait les propriétés optoélectroniques de ces îlots localisés sur nanomésas. Aucun signal de photoluminescence issu de ces îlots n'a pu être mesuré à température ambiante à côté du pic propre du stresseur de GaInAs pauvre en indium. L'explication peut être d'ordre conceptuel : les porteurs vont se recombiner préférentiellement dans cette couche stresseur placée à proximité des îlots et aucun signal n'est réellement émis

de ces îlots. Elle peut avoir une autre origine : la qualité médiocre de ces îlots. La difficulté de localiser optiquement les zones structurées n'a pas permis de réaliser des mesures de micro-photoluminescence à basses températures pour valider l'une ou l'autre de ces hypothèses.

La deuxième voie consistait à localiser les îlots sur un réseau de nanotrous produits aussi par lithographie électronique et gravure sèche ou humide. Le premier résultat significatif de localisation et de sélectivité a été obtenu dès lors que nous ne dépassions pas l'épaisseur critique de la transition 2D/3D du mode de croissance. L'effort s'est ensuite porté sur la qualité des surfaces de reprise de croissance. Les conditions d'une bonne reprise de croissance qui nous semblent nécessaires sont : l'utilisation d'une couche sacrificielle de GaInAs et un nettoyage de la surface d'InP par oxydation UV. Nous avons alors pu étudier les mécanismes de croissance de l'InAs contraint au voisinage d'un trou en mettant en évidence la localisation préférentielle en bord de trou pour conduire à la formation d'anneaux quantiques. Ce mécanisme s'interprète bien sur la base du modèle analytique développé par D. Srolovitz sur l'expression du potentiel chimique local d'une surface non-plane dans le cas de la croissance d'un matériau contraint. L'autre enseignement tiré de nos résultats expérimentaux est qu'il est nécessaire de faire croître une couche tampon d'InP sur la surface nanostructurée préalablement à la croissance de l'InAs pour limiter les recombinaisons non-radiatives et pour que l'on mesure alors un signal de photoluminescence à température ambiante des boîtes quantiques d'InAs ainsi localisées. On notera que la procédure n'ayant pas été totalement optimisée, la localisation des BQs d'InAs n'avait alors pas lieu sur des trous mais sur des « bosses d'InP » et que plusieurs BQs étaient localisées par « bosses d'InP ». Nous avons, cependant, en partie atteint notre objectif.

D'un point de vue expérimental, les perspectives à ce travail sont de deux ordres :

1 - Améliorer encore la qualité optoélectronique des BQs localisées sur un réseau de nanotrous. Il s'agira en particulier de :

- Optimiser la procédure de nettoyage de la surface de reprise de croissance par l'utilisation d'un plasma hydrogène ;

- Optimiser la procédure de localisation des BQs d'InAs sur un véritable réseau de trous, avec les bonnes dimensions (diamètre typiquement voisin de 30 nm et profondeur de quelques nanomètres), réalisé à la surface d'InP après la croissance de la couche tampon d'InP.

Il s'agira donc de trouver le couple « dimension du trou initial/épaisseur de la couche tampon d'InP » pour conduire aux trous avec les dimensions souhaitées pour n'avoir en particulier qu'une BQ/trou.

2 - Alignement des lithographies électroniques de la localisation des BQs et des cristaux photoniques.

L'objectif ultime de ce travail est, après avoir réussi à localiser les BQs, est de les placer de manière contrôlée dans une microcavité d'un CP 2D pour assurer le couplage spatial des modes excitonique et photonique. Une technique d'alignement d'une BQU localisée et d'une cavité d'un CP 2D a été imaginée dans le cadre de ce travail. Il s'agit d'utiliser un masque optique pour réaliser des repères d'alignement métalliques micrométriques par lithographie UV et lift-off. Ces repères doivent d'abord servir à positionner la lithographie électronique pour la localisation des BQs. Ils doivent encore être observables après l'étape de la croissance des BQs pour servir à aligner la lithographie électronique des CP 2D autour des BQs localisées. Une résolution, dans l'alignement des lithographies, voisine de 50 nm est envisageable par cette méthode. La faisabilité de cette procédure a été validée expérimentalement dans son ensemble. Elle demande à être optimisée, plus particulièrement l'étape de reprise de croissance des BQs sur ces surfaces nanostructurées avec marques d'alignement métalliques.



On peut cependant d'ores et déjà avancer que cette technique d'alignement peut être une voie séduisante pour assurer, avec le plus de certitude possible, l'accord spatial nécessaire pour atteindre un régime de couplage fort pour un plus grand nombre de structures BQ/CP 2D réalisées de façon périodique sur un même substrat.



## ANNEXE

## Annexe A : Propriétés de semiconducteurs les plus communs

Matériau	InAs	InP	GaAs	InGaAs	Ge	Si
Structure cristalline	Zinc blende (cubique)	Zinc blende (cubique)	Zinc blende (cubique)	Zinc blende (cubique)	diamant	diamant
Poids moléculaire	189.73	145.795	144.63			
Densité $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	5.667	4.791	5.360		5.327	2.3290
Paramètre de maille $a$ [Å]	6.0584	5.8688	5.6533	5.8688 In <sub>53</sub> Ga <sub>47</sub> As	0.5646	5.4311
Point d'ébullition $T_M$ [K]	1215	1335	1513		1231	1685
Chaleur spécifique à 300°K [cal/g°K]	5.67	5.320	5.46			
Température de Debye $\theta_D$ à 300°K [K]	249	422	370			463
Conductivité thermique [Wcm <sup>-1</sup> /°K]	0.273	0.68	0.46	0.066		
Facteur d'expansion thermique [10 <sup>-6</sup> /°K]	4.52	4.5	6.86			
Coefficients du tenseur d'élasticité [GPa] à 300°K						
$c_{11}$	86.5	101.1	118.8			165.6
$c_{12}$	48.5	56.1	53.8			63.98
$c_{44}$	39.6	45.6	59.4			79.51
Coefficients du tenseur de compliance [10 <sup>12</sup> Pa <sup>1/2</sup> ] à 300°K						
$s_{11}$		16.38	11.7			7.7
$s_{12}$		-5.84	-3.7			-2.1
$s_{44}$		21.93	16.8			12.6
Shear modulus [10 <sup>5</sup> kg/mm <sup>2</sup> ]	8.2		189			
Young's modulus	8.11		91			
Poissons ratio	0.24		0.29			
Ténacité – $K_{Ic}$ [MPam <sup>1/2</sup> ]		0.36	0.44			0.9
Dureté – $H_{v(100)}$ [GPa]		4.3	7			10
Contrainte à la rupture – $\sigma_{f(max)}$		4	5			13

Tableau A - 1. Propriétés physiques.

Matériau	InAs	InP	GaAs	Ge	Si
Constante diélectrique	12.8	12.5	12.8	16	11.7
Mobilité d'électron $\mu_n$ [ $\text{cm}^2/\text{V sec.}$ ] à 77°K à 300°K	75700 22600	44000 3000	161000 8000		
Mobilité de trou $\mu_p$ [ $\text{cm}^2/\text{V sec.}$ ] à 77°K à 300°K	200	1200 150	3000 100-3000		
Durée de vie d'électron $\tau_n$ (300°K) [s]	$10^{-8}$	$0.6-2 \cdot 10^{-3}$	$10^{-5}-10^{-6}$		
Durée de vie de trou $\tau_p$ (300°K) [s]	$5 \cdot 10^{-8}$	2-5	$10^{-8}-10^{-9}$		
Masse effective d'électron $m_{eff}^n$	0.023	0.077	0.068		
Masse effective de trou $m_{eff}^p$	0.024-0.41	0.8	0.28-0.44		
Nature de gap énergétique	Direct	Direct	Direct	Indirect	Indirect
Gap direct $\Gamma_{15v} - \Gamma_{1c}$ [eV]	0.356	1.34	1.424		
Gap indirect $\Gamma_1 - X_1$ [eV]		2.74	1.804	0.67	1.12
Gap indirect $\Gamma_{15} - L_1$ [eV]		0.81	1.81		
Facteur de température pour : gap direct (d/E <sub>d</sub> /dP) gap indirect (d/E <sub>ind</sub> /dP) [ $10^4 \text{eV}/^\circ\text{K}$ ]	-3.5	-2.9 -3.7	-3.9 -2.4		
Facteur de pression pour le gap direct d/E <sub>d</sub> /dP [ $10^{-6} \text{eV}/\text{kg cm}^{-2}$ ]	10.6	8.8	12		

Tableau A - 2. Propriétés électroniques et électriques.

Matériau	InAs	InP	GaAs	Ge	Si
Dispersion $dn/d\lambda$	-0.5				
Facteur de température $(1/n)(dn/dT)$ [ $10^{-5}/^\circ\text{K}$ ]	0.9	2.7	4.5		
Seuil de densité de courant (pour lasers) [ $\text{Amp}/\text{cm}^2$ ]	300		1		
Efficacité quantique	25				
Longueur d'onde du laser [ $\mu\text{m}$ ] à 77°K à 300°K	3.1	0.9 0.96	0.84		

Tableau A - 3. Propriétés optiques.

**Annexe B : Liste des acronymes**

<b>Acronyme</b>	<b>Terme français</b>	<b>Terme anglais</b>
1D	unidimensionnel	One dimensional
2D	bidimensionnel	Two dimensional
3D	tridimensionnel	Three dimensional
BatQ	Bâtonnet Quantique	Quantum Dash or Stick
BQ	Boîte Quantique	Quantum Dot (QD)
DDX	Diffraction des Rayons X	Diffraction by X-Rays
EBL	Lithographie Electronique	E-Beam Lithography (EBL)
FQ	Fil quantique	Quantum Wire (QWR)
GIR	Gravure ionique réactive	Reactive ion Etching (RIE)
ECR	Resonance Cyclotron d'Electrons	Electron Cyclotron Resonance
LMH	Largeur à mi-hauteur	Full Width at Half Maximum (FWHM)
MC	Monocouche	Monolayer (ML)
MEB	Microscope Electronique de Balayage	Scanning Electron Microscope (SEM)
MET	Microscope Electronique par Transmission	Transmission Electron Microscopy (TEM)
MFA	Microscope à Force Atomique	Atomic Force Microscopy (AFM)
PECVD	Enrichissement Plasma Déposition Chimique en Phase Vapeur	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
PL	Photoluminescence	Photoluminescence
PQ	Puit Quantique	Quantum Well
RHEED	Diffraction d'Electrons de Haute Energie par Réflexion	Reflected High Energy Electron Diffraction
EJMSS	Epitaxie par Jet Moléculaire de Source Solide	Solid Source Molecular Beam Epitaxy (SSMBE)
TA	Température ambiant	Room temperature (RT)
UV	Ultra vide	Ultra High Vacuum (UHV)
XPS	Spectroscopie de photoémission	X-Ray Photoelectron Spectroscopy





## REFERENCES

---

- [1] W. L. Barnes, G. Björk, J. M. Gérard, P. Jonsson, J. Wasey, P. Worthing and V. Zwiller, *Eur. Phys. J., D* 18, 197 (2002)
- [2] J.M. Lourtioz et H. Benisty, V. Berger, J.-M. Gérard, D. Maystre, A. Tchelmonov, dans *Les cristaux photoniques ou la lumière en cage*, p 318, Hermes Sciences Publications (2003)
- [3] A Kiraz, C Reese, B Gayral, Lidong Zhang, W V Schoenfeld, B D Gerardot, P M Petroff, E L Hu and A Imamoglu, *J. Opt. B: Quantum Semiclass. Opt.* 5, 129-137 (2003)
- [4] J. M. Gérard, B. Gayral, *Physica E* 9, 131-139 (2001)
- [5] J. M. Gérard, B. Sermage, B. Gayral, B. Legrand, E. Costard and V. Thierry-Mieg, *Phys. Rev. Lett.* 81(5),1110 (1998)
- [6] J. M. Gérard, B. Gayral, *J. Lightwave Technology*, 17, 2089 (1999)
- [7] C. Reese, B. Gayral, B.D. Gerardot, A. Imamoglu, P. M. Petroff and E. Hu , *J. Vac. Sci. Technol. B*, 19, 2749 (2001)
- [8] T. Yoshie, J. Vuckovic and A. Scherer, *Appl. Phys. Lett.*, 79, 4289 (2001)
- [9] J. M. Gérard, *Quantum Dots in Optical Microcavities*, Nanophotonics, ISTE (2006)
- [10] M. Bayer and A. Forchel, *Phys. Rev. B*, 65 041308 (2002)
- [11] Y. Arakawa and H. Sakaki, *Appl. Phys. Lett.* 40, 939 (1982)
- [12] L. Goldstein, F. Glas, J. Y. Marzin, M. N. Charasse and G. Le Roux, *Appl. Phys. Lett.*, 47, 1099 (1985)
- [13] J.P. Reithmaier, *Présentation européenne « BigBand » et « Ultra Bright » 2002*
- [14] E. Dupuy, *Doctorat en cours*, Ecole Centrale de Lyon / Université de Sherbrooke, 2009
- [15] M. Gendry, C. Monat, J. Brault, P. Regreny, G. Hollinger, B. Salem, G. Guillot, T. Benyattou, C. Bru-chevallier, G. Bremond and O. Marty, *J. Appl. Phys.*, 95, 4761 (2004)
- [16] L. Gonzalez, J. M. Garcia, R. Garcia, F. Briones, J. Martinez-Pastor, and C. Ballesteros, *Appl. Phys. Lett.*, 76, 1104 (2000)
- [17] H. R. Gutierrez, M. A. Cotta, and M. M. G. de Carvalho, *Appl. Phys. Lett.*, 79, 3854 (2001)
- [18] A. Stintz, T.J. Rotter, K.J. Malloy, *J. Cryst. Growth*, 255 (3-4), 266-272 (2003)
- [19] T. Mensing, L. Worschech, R. Schwertberger, J. P. Reithmaier and A. Forchel, *Appl. Phys. Lett.*, 82, 2799 (2003)
- [20] B. Salem, T. Benyattou, G. Guillot, C. Bru-Chevallier, and G. Bremond, C. Monat, G. Hollinger and M. Gendry, *Phys. Rev. B*, 66, 193305 (2002)
- [21] E. Dupuy, P. Regreny, Y. Robach, M. Gendry, N. Chauvin, E. Tranvouez, G. Bremond, C. Bru-Chevallier and G. Patriarche, *Appl. Phys. Lett.*, 89, 123112 (2006)
- [22] R. Leon, T. J. Senden, Y. Kim, C. Jagadish and A. Clark, *Phys. Rev. Lett* 78, 4942 (1997)
- [23] B. Wang, F. Zhao, Y. Peng, Z. Jin, Y. Li and S. Liu, *Appl. Phys. Lett.*, 72, 2433 (1998)
- [24] M. Borgström, V. Zela and W. Seifert, *Nanotechnology*, 14, 264–267 (2003)
- [25] M. C. Xu, Y. Temko, T. Suzuki, K. Jacobi, *Surf. Sci.*, 589, 91-97 (2005)
- [26] K. Hennessy, A. Badolato, P. M. Petroff and E. L. Hu, *Photonics Nanostruct. Fundam. Appl.*, 2, 65 (2004)
- [27] D. Bimberg, M. Grundmann, N.N. Ledentsov, *Quantum Dot Heterostructures*, Wiley, New York, 1998,

- 
- [28] O. G. Schmidt, S. Kiravittaya, Y. Nakamura, H. Heidemeyer, R. Songmuang, C. Müller, N. Y. Jin-Phillipp, K. Eberl, H. Wawra, S. Christiansen, H. Gräbeldinger and H. Schweizer, *Surf. Sci.*, 514, 10 (2002)
- [29] E. Tranvouez, M. Gendry, P. Regreny and G. Bremond, *Superlattices and Microstructures*, 36(1-3), 325-333 (2004)
- [30] E. Tranvouez, P. Budeau, G. Bremond, *Nanotechnology*, 17, 455-460 (2006)
- [31] H. Z. Song, Y. Nakata, Y. Okada, T. Miyazawa, T. Ohshima, M. Takatsu, M. Kawabe and N. Yokoyama, *Physica E (Amsterdam)* 21, 625 (2004).
- [32] H. Z. Song, T.Usuki, S.Hirose, K. Takemoto, Y. Nakata, N.Yokoyama, Y.Sakuma, *Appl. Phys. Lett.*, 86, 113118 (2005)
- [33] A. A. Shklyaev, M. Shibata and M. Ichikawa, *J. Appl. Phys.*, 88, 1397 (2000)
- [34] J. Kapsa , Y. Robach , G. Hollinger , M. Gendry , J. Gierak and D. Maily, *Applied Surface Science*, 226(1-3), 31-35 (2004)
- [35] S. Kohmoto, H. Nakamura, T. Ishikawa, and K. Asakawa, *Appl. Phys. Lett.*, 75, 3488 (1999)
- [36] S. Kohmoto et al., *Materials Science and Engineering*, B88, 292–297 (2002)
- [37] S. Kohmoto, H. Nakamura, S. Nishikawa, K. Asakawa, *Physica E* 13, 1131 – 1134 (2002)
- [38] Y. Morishita, M. Ishiguro, S. Miura and Y. Enmei, *Journal of Crystal Growth* 237–239 1291–1295 (2002)
- [39] A. Karmous, A. Cuenat, A. Ronda, I. Berbezier, S. Atha, R. Hull, *Appl. Phys. Lett.*, 85, 6401 (2004)
- [40] A. Karmous, I. Berbezier, and A. Ronda, *Phys. Rev. B* 73, 075323 (2006)
- [41] D. J. Srolovitz, *Acta Metall.*, 37, 621-625 (1989)
- [42] G. S. Kar, S. Kiravittaya, M. Stoffel, O. G. Schmidt, *Physical Review Letters*, 93, 246103 (2004)
- [43] S. Kiravittaya, H.Heidemeyer, O. G. Schmidt, S. Kiravittaya, *Physica E*, 23 253–259 (2004)
- [44] S. Kiravittaya, A. Rastelli and O. G. Schmidt, *Appl. Phys. Lett.*, 87, 243112 (2005)
- [45] S. Kiravittaya, R. Songmuang, A. Rastelli, H. Heidemeyer and O. G. Schmidt, *Nanoscale Res. Lett.*, 1(1), (2006)
- [46] S. Watanabe, E. Pelucchi, B. Dwir, M. H. Baier, K. Leifer and E. Kapon, *Appl. Phys. Lett.*, 84, 2907 (2004)
- [47] M. H. Baier, S. Watanabe, E. Pelucchi and E. Kapon, *Appl. Phys. Lett.*, 84, 15 (2004)
- [48] E. Pelucchi, S. Watanabe, K. Leifer, B. Dwir, E. Kapon, *Physica E*, 23, 476–481 (2004)
- [49] S. Jeppesen, M. S. Miller, D. Hessman, B. Kowalski, I. Maximov and L. Samuelson, *Appl. Phys. Lett.*, 68, (1996)
- [50] T. Ishikawa, S. Kohmoto and K. Asakawa, *Appl. Phys. Lett.*, 73, 1712 (1998)
- [51] T. Ishikawa, S. Kohmoto, S. Nishikawa, T. Nishimura, K.Asakawa, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 18, 2635 (2000)
- [52] T. Ishikawa, T. Nishimura, S. Kohmot, and K. Asakawa, *Appl. Phys. Lett.*, 76, 167 (2000)
- [53] M. Borgstrom, J. Johansson, L. Samuelson and W. Seifert, *Appl. Phys. Lett.*, 78, 1367 (2001)
- [54] M. Borgstrom, T. Bryllert, T. Sass1, L.-E.Wernersson, L. Samuelson, W. Seifert, *Journal of Crystal Growth*, 248, 310–316 (2003)
- [55] G. Jin, J. L. Liu, S. G. Thomas, Y. H. Luo, K. L. Wang, and Bich-Yen Nguyen, *Appl. Phys. Lett.*, 75, 2752 (1999)
-

- 
- [56] G. Jin, J. L. Liu, and K. L. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, 76, 3591 (2000)
- [57] H. Lee, J. A. Johnson, J. S. Speck, and P. M. Petroff, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 18, 2193 (2000)
- [58] B. C. Lee, S. D. Lin, C. P. Lee, H. M. Lee, J. C. Wu, and K. W. Sun, *Appl. Phys. Lett.*, 80, 326 (2002)
- [59] L. Jay Guo, *Adv. Mater.*, 19, 495–513 (2007)
- [60] P. Gallo, B. Viallet, E. Daran, and C. Fontaine, *Appl. Phys. Lett.*, 87, 183111 (2005)
- [61] J. M. Benoit, L. Le Gratiet, G. Beaudoin, A. Michon, G. Saint-Girons, R. Kuszelewicz, and I. Sagnes, *Appl. Phys. Lett.*, 88, 041113 (2006)
- [62] J. Lefebvre, P.J. Poole, J. Fraser, G.C. Aers, D. Chithrani, R.L. Williams, *Journal of Crystal Growth*, 234, 391–398 (2002)
- [63] D. Chithrani, R. L. Williams, J. Lefebvre, P. J. Poole, and G. C. Aers, *Appl. Phys. Lett.*, 84, 978 (2004)
- [64] R.L. Williams, G.C. Aers, P.J. Poole, J. Lefebvre, D. Chithrani, B. Lamontagne, *Journal of Crystal Growth*, 223, 321–331 (2001)
- [65] Y. Yoshida, R. Oga, W.S. Lee, Y. Fujiwara, Y. Takeda, *Thin Solid Films*, 464–465, 240–243 (2004)
- [66] E. Tranvouez, Doctorat, INSA de Lyon (2006)
- [67] A. Cho, “Film Deposition by Molecular Beam Techniques”, *J. Vac. Tech.*, Vol 8, s31-s38 (1971)
- [68] A. Cho and J. Arthur, “Molecular Beam Epitaxy”, *Prog. Solid-State Chem.*, Vol. 10, 157-192 (1975)
- [69] C. Ratch, J. A. Venables, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 21(5), Sep/Oct 2003
- [70] S. B. Zhang and A. Zunger, *Materials Sci. and Engineering*, B 30, 127 (1995).
- [71] V. Bressler-Hill, R. Maboudian, M. Wassermeier, X.-S. Wang, K. Pond, P.M. Petroff and W.H. Weinberg, *Surf. Sci.*, 287–288, 514 (1993)
- [72] P. Krapf, Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Lyon (1997)
- [73] N. Grandjean, Doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis (1994)
- [74] T. Halpin-Healy and Y. C. Zhang, *Phys. Rep.*, 254, 215 (1995)
- [75] J. A. Dagata, T. Inoue, J. Itoh et al, *Journal of Applied Physics*, 84, 6891-6899 (1998)
- [76] B. A. Joyce, D. D. Vvedensky, A. R. Avery, J. G. Belk, H. T. Dobbs and T. S. Jones, *Appl. Surf. Sci.*, 130–132, 357 (1998)
- [77] M. Itoh, G.R. Bell, A.R. Avery, T.S. Jones, B.A. Joyce and D.D. Vvedensky, *Phys. Rev. Lett.*, 81, 633 (1998)
- [78] E. Bauer, 1990. Low energy electron microscopy. In *Chemistry and physics of solid surfaces VIII*, ed. R. Vanselow and R. Howe, 243-312. Berlin: Springer.
- [79] J. Soutade. Mémoire de Fin d’Etude d’Ingénieur, Conservatoire National des Arts et Metiers (1990)
- [80] J. H. Neave, B. A. Joyce, P. J. Dobson and N. Norton, *Appl. Phys. Lett.*, A31, 1 (1983)
- [81] SPIE Handbook of Microlithography, Micromachining and Microfabrication. Volume 1: Microlithography P. Rai-Choudhury
- [82] Nanotechnology, An Introduction to Nanostructuring Techniques. Michael Köhler, Wolfgang Fritzsche. Wiley-VCH 2004.
- [83] M. Hatzakis, *J. Electrochem. Soc.*, 116, 1033-1037 (1969)
- [84] Courtesy of MicroChem Corp. [www.microchem.com](http://www.microchem.com)
- [85] Courtesy of micro resist technology GmbH. [www.microresist.de](http://www.microresist.de)
-

- 
- [86] D. Drouin, A.R. Couture, R. Gauvin, P. Hovington, P. Horny, H. Demers, Monte Carlo Simulation of Electron Trajectory in Solids – CASINO, ver. 2.42, L'université de Sherbrooke, Sherbrooke, Quebec, CANADA, 2002. Site de web: <http://www.gel.usherb.ca/casino/>
- [87] « Les Interactions Ions Energetiques-Solides » Aimé Richardt, Anne-Marie Durand, Editions IN FINE 1997
- [88] S.J. Pearton, and F. Ren, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 5, 1-12 (1994)
- [89] T. R. Hayes, M. A. Dreisbach, P. M. Thomas, W. C. Dautremont-Smith, and L. A. Heimbrook, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 7, 1130 (1989)
- [90] J. Etrillard et al, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 14(3), 1056 (1996)
- [91] G. Franz, *J. Electrochem. Soc.*, 137(9), 2896 (1990)
- [92] S. W. Pang, K.K. Ko, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 10(6), 2703 (1992)
- [93] J. S. Yu et al, *Semicond. Sci. Technol.*, 17, 230-236 (2002)
- [94] R. A. Barker, T. M. Mayer, and Randolph H. Burton, *Appl. Phys. Lett.*, 40, 583 (1982)
- [95] L. A. Coldren, J.A. Rentschler *J. Vac. Sci. Technol.*, 19(2), 225 (1981)
- [96] T. R. Hayes, « Indium Phosphide and Related Materials : Processing Technology and Devices » edited by A. Katz, (Artech Huse, Boston 1992)
- [97] Y. Feurprier, Ch. Cardinaud, and G. Turban, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 15(5), 1733 (1997)
- [98] D. L. Flamm, V. M. Donnelly and D.E. Ibbotson, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1, 23 (1983)
- [99] J. Etrillard, J.F. Bresse, C. Daguet, M. Riet, and J. Mba, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 17, 1174 (1999).
- [100] J. Etrillard, P. Ossart, G. Patriarche, M. Juhel, J.F. Bresse and C. Daquet, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 15, 673 (1997)
- [101] Kurobe, T.; Mukaihara, T.; Yamanaka, N.; Iwai, N.; Kasukawa, A. Indium Phosphide and Related Materials, 2000. Conference Proceedings. Page(s):506 - 509
- [102] J. E. Parmeter, R. J. Shul, A. J. Howard, and P. A. Miller, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 14(6), 3563 (1996)
- [103] C. Contantine, D. Johnson, S.J. Pearton, U.K. Chakrabarti, A.B. Emerson, W.S. Hobson, and A.P. Kinsella, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 8(4), 596 (1990)
- [104] S. J. Pearton, U.K. Chakrabarti, A.P. Perkley, and K.S. Jones, *J. Appl. Phys.*, 68(6), 2760 (1990)
- [105] S. Pearton et al., *J. Vac. Sci. Technol. B*, 14, 118 (1996)
- [106] R.S. Williams, *Solid State Commun.* 41, 153 (1982)
- [107] N. Bouadma, P. Devoldere, B. Jusserand and P. Ossart, *Appl. Phys. Lett.*, 48, 1285 (1986)
- [108] R. P. H. Chang, C.C. Chang, and S. Darack, *J. Vac. Sci. Technol.* 20, 45 (1982)
- [109] O. Wada, *J. Phys. D.*, 17 (12), 2429 (1984)
- [110] J. A. Diniz, J. W. Swart, K. B. Jung, J. Hong and S. J. Pearton, *Solid-State Electronics*, 42, 1947 (1998).
- [111] S. Adachi et H. Kawaguchi, *J. Electrochem. Soc.*, 128, 1804 (1989)
- [112] D. Huo, J. Wynn, M. Yan, and D. Wilt, *J. Electrochem. Soc.*, 136, 3, 671-3 (1985)
- [113] Yan He et al., *J. Electrochem. Soc.*, 139, 7, 2046-8 (1992)
- [114] S. Uekusa, K. Oigawa and T. Tacano, *J. Electrochem. Soc.*, 132, 3, 671-3 (1985)
- [115] A. Stano, *J. Electrochem. Soc.*, 134, 2, 448-52 (1987)
- [116] P. Battacharya, Proprieties of lattice matched and strained Indium Gallium Arsenide, EMIS Datareview Series 8, INSPEC, 1993, pp 250-256
- [117] G.I. Ng et al., *IEEE Electron Dev. Lett.*, 36, 22, 1948-50 (1995)
-

- 
- [118] M. Tong, K. Nummila, A. A. Ketterson, I. Adesida, L. Aina and M. Mattingly, J. Electrochem. Soc., 139, 10, L91-3 (1992)
- [119] G. DeSalvo, W.F. Tseng and J. Comas, J. Electrochem. Soc., 139, 3, 831-5 (1992)
- [120] K. Streubel, S. Rapp, J. André and N. Chitica, Electron. Lett., 32,15, 1369-70 (1996)
- [121] I. N. Stranski, L. von Krastanow, Sitzungsber K. Preuss, Akad. Wiss., Phys. Math., K1 146, 797 (1937)
- [122] D. Bimberg, M. Grundmann, and N. N. Ledentsov, Quantum Dot Heterostructures, (Wiley, Chichester, 1998)
- [123] M. Gendry, C. Monat, J. Brault, P. Regreny, G. Hollinger, B. Salem, G. Guillot, T. Benyattou, C. Bru-Chevallier, G. Bremond, O. Marty, J. Appl. Phys., 95, 4761 (2004)
- [124] L. González, J. M. García, R. García, F. Briones, J. Martínez-Pastor, and C. Ballesteros, Appl. Phys. Lett. 76, 1104 (2000).
- [125] Y. M. Niquet, C. Priester and H. Mariette, Phys. Rev. B 55, R7387 (1997), "Influence of the unhomogeneous strain relaxation on the optical properties of etched quantum wires "
- [126] C. Meynier, C. Priester, Role of Stressors and Early Stages of Capping Process, MRS, Fall Meeting 2005 Symposium R Proceedings; Zhong Wang Editor
- [127] M. Bavencoffe, E. Houdard and C. Priester, "Strained heteroepitaxy on nanomésas : a way towards perfect lateral organization of Quantum Dots" Journal of Crystal Growth, 275 pages 305-316 (2005)
- [128] W. A. Brantley, J. Appl. Phys., 44, 354 (1973)
- [129] T. Venet, Doctorat, Ecole Centrale de Lyon (1998)
- [130] M. Gendry, G. Hollinger, Proceedings of the 1st International conference on Semiconductor Heteroepitaxy, Montpellier, France, July 1995
- [131] E. P. O'Reilly, Semicond. Sci. Technol., 4, 121-137 (1989)
- [132] M. Gendry, V. Drouot, C. Santinelli, and G. Hollinger, Appl. Phys. Lett., 60, 2249 (1992)
- [133] J. W. Mathews, S. Mader, and T.B. Light, J. Appl. Phys., 41, 3800 (1970)
- [134] F. Bessueille, Doctorat, Ecole Centrale de Lyon (2001)
- [135] J. Martin-Sanchez, Y. Gonzalez, L. Gonzalez, M. Tello, R. Garcia, D. Granados, J.M. Garcia, F. Briones, Journal of Crystal Growth, 284, 313-318 (2005)
- [136] Z. Zhong and G. Bauer, Appl. Phys. Lett., Vol. 84, 1922 (2004)
- [137] A. Karmous, I. Berbezier, A. Ronda, R. Hull, J. Graham, Surf. Sci., 601, 2769-2773 (2007)
- [138] R. Songmuang, S. Kiravittaya, O. G. Schmidt, Appl. Phys. Lett., 82, 2892 (2003)
- [139] D. J. Srolovitz, Acta Metall., 37, 621-625 (1989)