



Nouvelles architectures de composants photoniques par l'ingénierie du confinement électrique et optique

Gaël Lafleur

► To cite this version:

Gaël Lafleur. Nouvelles architectures de composants photoniques par l'ingénierie du confinement électrique et optique. Optique / photonique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2016. Français. NNT : 2016TOU30263 . tel-01449561v2

HAL Id: tel-01449561

<https://laas.hal.science/tel-01449561v2>

Submitted on 5 Oct 2017

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

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



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :

Gaël Lafleur

le lundi 5 décembre 2016

Titre :

Nouvelles architectures de composants photoniques par l'ingénierie du confinement électrique et optique

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED GEET : Photonique et Systèmes Optoélectroniques

Unité de recherche :

Laboratoire d'analyse et d'architecture des systèmes, LAAS-CNRS

Directeur/trice(s) de Thèse :

Stéphane Calvez, chargé de recherche (HDR)

Guilhem Almuneau, chargé de recherche (HDR)

Jury :

Benoît Panicaud, Professeur, Université de Technologie de Troyes, Rapporteur
Sylvain Barbay, Chargé de Recherche CNRS, C2N Université Paris-Saclay, Rapporteur

Adnen Mlayah, Professeur, CEMES-CNRS, Examineur

Joël Jacquet, Directeur de Recherche, EIGSI La Rochelle et Casablanca, Examineur

Anne Hemeryck, Chargée de Recherche, LAAS-CNRS, Invitée

Phillippe Pagnod-Rossiaux, Ingénieur, 3SP Technologies SAS, Invité

Remerciements

Je remercie tout d'abord mes directeurs de thèse, Stéphane Calvez et Guilhem Almuneau pour leur disponibilité, leur aide constante, leur patience avec moi et toutes les choses qu'ils ont pu m'apprendre que ce soit en matière de sciences ou d'autres choses.

Je remercie l'ensemble des membres du jury de ma soutenance, Messieurs Sylvain Barbay et Benoît Panicaud d'avoir accepté d'être les rapporteurs de mon manuscrit ainsi que Messieurs Adnen Mlayah, Joël Jacquet, Philippe Pagniod-Rossiaux et Madame Anne Hemeryck d'avoir accepté d'examiner mon travail.

Je remercie également l'ensemble de l'équipe Photonique, Philippe Arguel, Olivier Gauthier-Lafaye, Chantal Fontaine et Françoise Lozes-Dupuy pour leur accueil et leurs encouragements et également pour Antoine Monmayrant et Henri Camon qui, grâce à leurs conseils et à leurs connaissances, m'ont permis d'y voir plus clair à des moments où cela devenait brumeux. Merci aussi aux thésards et aux post-docs (anciens et nouveaux) : Brice Adelin, pour ses encouragements et pour son humour qui n'appartient qu'à lui ; Scot McGregor, pour sa camaraderie et pour m'avoir appris à prononcer Lynyrd Skynyrd correctement ; Ludovic Marigo pour son aide précieuse en salle blanche et puis aussi tous les autres : les deux Sylvain, Clément, Kévin, Anatole, Léopold, Jonathan, Inès, Romain, Alexandre et Giovanni pour leur convivialité au travail comme ailleurs. Un message d'encouragement spécial pour Clara, la dernière arrivée, dont l'enthousiasme de débiter est contagieux et qui m'a rappelé, à un moment où je l'avais un peu oublié, que c'était bien de faire une thèse. A tous, je leur adresse tous mes vœux de réussite pour ce qu'ils entreprendront.

Je remercie aussi les directeurs du LAAS, successivement Jean Arlat et Liviu Nicu, pour m'avoir accueilli. Je remercie également tous les membres de TEAM, en particulier Alexandre Arnoult, Pierre-François Calmon et Jean-Baptiste Doucet pour leur aide et leur disponibilité.

Je remercie également toute ma famille, et particulièrement mon père et mon frère pour tout le soutien et toute l'affection qu'ils ont pu m'apporter pendant toutes mes études. Un merci particulier à mon tante et mon oncle préférés qui se reconnaîtront.

Enfin, *last but not least*, un merci tout particulier à Ksenia qui a été ma compagne de galère pendant ces trois années et qui a su me soutenir et me faire rire à des moments où j'en n'avais plus envie. J'espère avoir été un aussi bon ami que l'amie qu'elle a pu être avec moi.

Table des matières

Chapitre I : L'oxydation humide d'Al(Ga)As et ses applications.....	1
A) Confinements électrique et optique dans les composants photoniques	2
B) Modèle physique de l'oxydation	11
C) Réactions chimiques de l'oxydation	13
D) Verrous technologiques liés à l'utilisation de l'AlOx	17
Organisation du manuscrit	20
Bibliographie du chapitre I	22
Chapitre II: Etude expérimentale de l'oxydation sélective d'Al(Ga)As.....	25
A) Introduction.....	25
1) Anisotropie de réaction dans les cristaux	25
2) Influence de la pression dans les équilibres chimiques	28
B) Le procédé d'oxydation et son anisotropie.....	29
1) Influence de l'orientation cristalline	29
2) Mesure expérimentale de l'anisotropie.....	31
3) Influence des contraintes	32
C) Approche expérimentale utilisée	35
1) Description du four d'oxydation.....	35
a) L'enceinte d'oxydation.....	35
b) Le système de suivi optique in-situ de l'oxydation	36
2) Extraction des fronts d'oxydation	39
a) Le traitement d'images : extraction de bords/contours.....	39
b) Extraction des paramètres physiques du procédé d'oxydation	41
3) Description des échantillons utilisés	41
4) Préparation des échantillons utilisés.....	43
D) Mesure de l'anisotropie en fonction des paramètres de l'oxydation	44
1) Anisotropie: orientation cristalline	44
2) Equivalence des différents coefficients d'anisotropie utilisés	47
3) Influence de la pression sur la cinétique d'oxydation.....	48
4) Influence du débit de gaz porteur	49

5)	Influence d'un dépôt de silice	50
6)	Influence de la géométrie du mesa	51
7)	Influence de la teneur en gallium.....	55
Conclusion du chapitre II.....		56
Bibliographie du chapitre II		58
Chapitre III: Modélisation de l'oxydation d'Al(Ga)As.....		61
A)	Notions théoriques sur l'oxydation.....	61
B)	Etat de l'art.....	64
1)	Modélisation dans un cas à une dimension	64
2)	Calcul de la cinétique d'oxydation dans un cas cylindrique.....	66
a)	Modèle stationnaire.....	67
b)	Modèle non-stationnaire	69
c)	Extension des modèles existants	71
3)	Ordres de grandeur des coefficients servant à la modélisation.....	74
C)	Méthode incluant l'anisotropie.....	75
1)	Comparaison des modèles stationnaire et non-stationnaire.....	75
2)	Algorithme de calcul anisotrope des fronts d'oxydation	76
D)	Résultats obtenus par le modèle.....	82
1)	Evaluation de l'erreur.....	82
2)	Validation numérique de la modélisation	83
3)	Confrontation du modèle avec les données expérimentales	87
E)	Extension du modèle à une géométrie quelconque	93
Conclusion du chapitre III		95
Bibliographie du chapitre III		96
Chapitre IV: Fabrication de composants utilisant l'AlOx pour le confinement optique.....		99
A)	Micro-résonateurs à modes de galerie	99
1)	Etat de l'art des résonateurs à modes de galerie.....	99
a)	Introduction aux résonateurs à modes de galerie.....	99
b)	Résonateurs à couplage vertical	102
2)	Résonateurs à modes de galerie à base d'AlGaAs/AlOx	107
a)	Conception du composant.....	107

b) Fabrication des résonateurs à micro-disque couplés verticalement.....	109
c) Caractérisation optique	112
B) Guides optiques à cœur creux ou à fente « slot guides »	114
1) Etat de l'art	114
2) Conception du composant	116
3) Procédure de fabrication.....	123
a) Vue d'ensemble du procédé de fabrication.....	123
b) Lithographie et gravure des rubans	124
c) Gravure des mésas d'oxydation.....	126
d) Oxydation des couches d'AlGaAs.....	128
4) Caractérisation optique des guides	131
Conclusion du chapitre IV.....	133
Bibliographie du chapitre IV	135
 Conclusion générale	139
Travaux cités.....	141
Glossaire	142
Liste des publications	143

Chapitre I : L'oxydation humide d'Al(Ga)As et ses applications

La découverte de l'oxydation humide des couches AlGaAs a été faite de manière fortuite (Dallesasse, et al., 1990) lors d'une étude sur la détérioration à long terme des hétérostructures AlGaAs-AlAs-GaAs par l'humidité atmosphérique. En soumettant un échantillon à une atmosphère saturée en eau et à une température de 400°C, l'équipe du Prof. Holonyak de l'Université d'Illinois a pu observer l'oxydation sélective des couches d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ayant de fortes teneurs en aluminium ($x > 0.7$). L'oxyde obtenu est stable et il apparaît très vite que ce nouveau matériau est un isolant électrique de bonne qualité qui, optiquement, présente un indice de réfraction faible (Knopp, et al., 1998) et une gamme de transparence s'étendant du visible à l'infrarouge proche. L'exploitation de ces propriétés et de leur contraste avec celles des alliages semi-conducteurs dont ces oxydes sont issus permet d'établir les fonctions de routage du courant électrique et de la lumière dans les structures à semi-conducteurs III-V par les confinements optique et électrique. Comme on le verra dans la suite de ce chapitre, ces fonctions d'adressage se sont avérées essentielles pour la fabrication des composants optoélectroniques, et expliquent notamment que l'on retrouve le procédé d'oxydation dans la fabrication de diodes laser classiques émettant par la tranche mais surtout de lasers à cavité verticale émettant par la surface (VCSEL) plus performants qui ont contribué à l'essor commercial de ce procédé à partir des années 1990. On retrouve l'utilisation de l'oxydation des composés Al-III-V dans d'autres démonstrateurs académiques de composants photoniques comme dans des guides à cristaux photoniques (Welna, et al., 2013) mais aussi dans les micro-lentilles (Chang, et al., 2006) ou encore des antireflets (Rey-Stolle & Algora, 2000) pour les cellules photovoltaïques. Son faible indice de réfraction permet son utilisation avec le GaAs dans des miroirs de Bragg et ainsi d'obtenir des cavités optiques à fort facteur de qualité (Rattier, et al., 2002)

Dans ce chapitre, on présentera tout d'abord le principe du confinement optique ainsi que comment l'oxyde d'aluminium est utilisé dans les composants photoniques pour réaliser ce confinement. Puis on expliquera l'oxydation humide des couches AlGaAs en détaillant les principes de la cinétique de l'oxydation ainsi que les mécanismes réactionnels mis en jeu. Enfin, on présentera les verrous technologiques liés à l'utilisation de l' AlOx dans trois types d'applications photoniques et les avantages que l'utilisation de l' AlOx amène dans chaque cas.

A) Confinements électrique et optique dans les composants photoniques

Principe du confinement optique

Le confinement optique est défini comme la capacité d'un composant à localiser la lumière dans une zone limitée de l'espace. La méthode la plus simple pour ce faire exploite la réflexion totale interne subie par un rayon se propageant d'un milieu de fort indice de réfraction (n_c) vers un milieu d'indice plus faible (n_g) et dont l'angle d'incidence est supérieur à l'angle critique donné par $\theta_c = \sin^{-1}(n_g/n_c)$. On note ici que la possibilité de confinement (l'angle critique) augmente avec le contraste d'indice de réfraction établi entre les matériaux utilisés. De la même manière, les guides d'onde réfractifs, tels que les fibres optiques ou les guides d'onde planaires, tirent parti de la propagation par réflexion totale interne entre leur zone centrale de cœur (de fort indice de réfraction, n_c) et la zone externe de gaine (de plus faible indice, n_g) et présentent une plus grande capacité à localiser la lumière lorsque la différence d'indice de réfraction entre les couches du cœur et de gaine augmente. Cela se traduit notamment au travers de la taille maximale, a , du cœur du guide d'onde permettant la propagation d'un mode optique fondamental qui est donnée par
$$a = \frac{Cte \lambda}{2\sqrt{n_c^2 - n_g^2}}$$
 où λ est la longueur d'onde et Cte est une constante dépendant de la géométrie du

guide ($Cte=1$ pour un guide planaire et $cte \sim 2.4/\pi$ pour les fibres de forme circulaire). La Figure I.1 illustre l'évolution de cette taille critique pour un guide plan. On voit qu'une diminution de la différence d'indice entraîne un élargissement de l'épaisseur de couche maximale du cœur pour obtenir un guide monomode. Inversement, une différence d'indice importante entre la couche de cœur et la couche de gaine permet de réduire la taille du mode à des dimensions sub-longueurs d'onde. De même, un contraste d'indice faible (<0.1) permet d'obtenir des modes optiques larges (plusieurs fois la longueur d'onde).

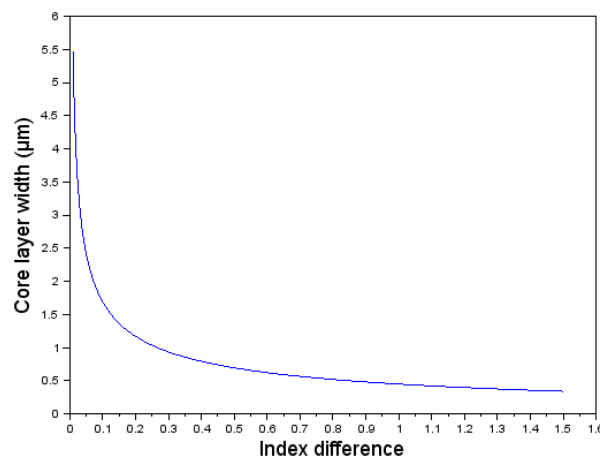


Figure I.1 : Largeur maximale de la couche cœur d'un guide plan monomode en fonction de la différence d'indice pour une longueur d'onde à 1550 nm

L'idée de confinement optique peut se généraliser à des structures guidantes plus complexes. Pour savoir si un composant photonique confine la lumière de manière importante ou non, les composants photoniques peuvent être approximés comme étant des guides plans selon les axes horizontaux et verticaux. On peut les diviser en deux catégories : les composants à fort contraste d'indice et les composants à faible contraste d'indice selon si la taille du mode est sub-longueur d'onde ou non.

Exemples d'utilisation de l'AlOx pour le confinement

Les structures à faible contraste d'indice sont généralement utilisées pour la réalisation de diodes lasers que ce soit des diodes lasers classiques ou bien des VCSEL. Dans ces structures, l'oxydation des couches d'AlGaAs est utilisée pour moduler latéralement l'indice effectif optique et ainsi limiter spatialement le faisceau laser. L'utilisation de structures à faible contraste d'indice est justifiée par le fait que les dimensions des guides recherchées sont de l'ordre de quelques longueurs d'onde pour permettre une bonne dissipation de la chaleur et ainsi générer des puissances optiques allant de 1 à 10mW comme requis pour une utilisation comme sources optiques de transmission de données.

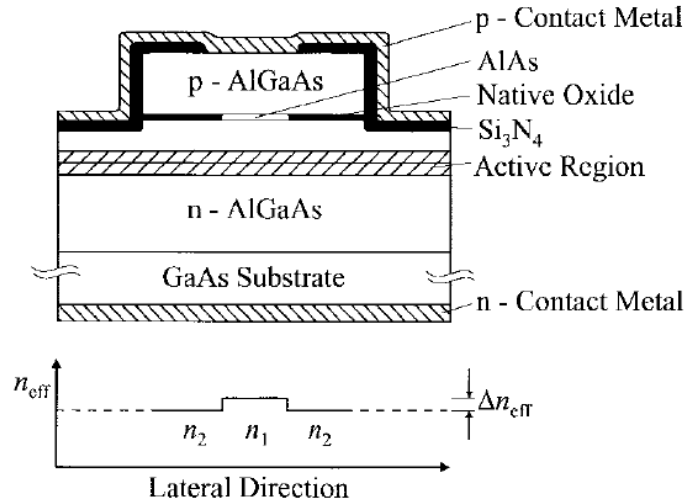


Figure 1. 2 : Schéma d'une diode laser (en haut) émettant à 980 nm par la tranche. Profil des indices effectifs latéraux (en bas) (Heerlein, et al., 1998)

Dans le cas présenté à la Figure 1. 2, l'indice effectif n_2 dépend de l'épaisseur de la couche d'AlAs oxydée et de la position de celle-ci par rapport à la région active d'émission stimulée. Dans la structure considérée (Heerlein, et al., 1998), l'oxydation d'une épaisseur d'AlAs de 33 nm à une distance verticale de 200 nm de la zone active mène à une différence d'indices effectifs entre la zone

oxydée et la zone non oxydée de $2.6 \cdot 10^{-3}$. Ce guide est monomode pour une ouverture dans la couche d'AlGaAs de $4 \mu\text{m}$ et la taille du mode fondamental (à $1/e^2$) est de la même dimension.

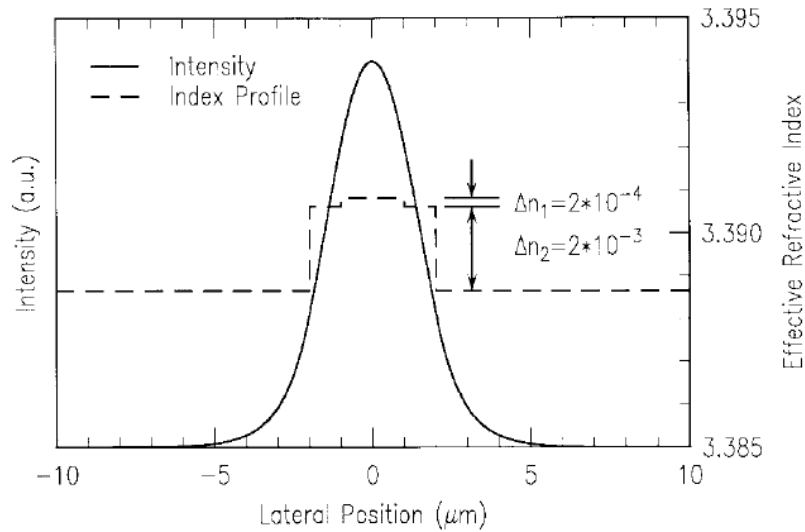


Figure I.3 : Profil d'intensité du mode d'émission du laser (Heerlein, et al., 1998)

La modification de la largeur de l'ouverture d'oxyde permet de moduler le confinement du mode optique qui se propage dans le guide optique. Les guides effilés inversés (« taper waveguides ») où l'ouverture d'oxyde se réduit le long de l'axe de propagation permettent d'améliorer le couplage entre le mode d'une diode laser et celui d'une fibre optique en adaptant leurs tailles respectives. Comme on peut le voir Figure I.4, une des utilisations est la réalisation la diode laser avec convertisseur spatial de modes intégrés (Mesel, et al., 2002). Physiquement, le composant se divise en 2 parties correspondant respectivement à la diode laser et au convertisseur de mode. Structurellement, l'empilement multicouche vertical est en fait composé de deux guides superposés. Un premier guide (couches blanches sur la Figure I.4a) constitue la diode laser qui est placé sur un guide de couplage (partie grise sur la Figure I.4a) ayant une couche cœur d'AlGaAs de $4 \mu\text{m}$ d'épaisseur pouvant être couplée avec une fibre optique monomode à 980 nm .

Le composant comporte une couche AlGaAs à forte teneur d'aluminium qui est oxydée partiellement laissant une largeur non oxydée de deux microns dans la partie laser (Figure I.4b), l' AlOx permettant de réaliser les confinements optique et électrique latéraux. Dans la partie « taper », la fermeture de la zone non oxydée fait que le mode émis par la diode est transféré dans le guide inférieur. La couche d'oxyde sert alors comme élément contrôlant la position verticale et la largeur du mode dans la structure.

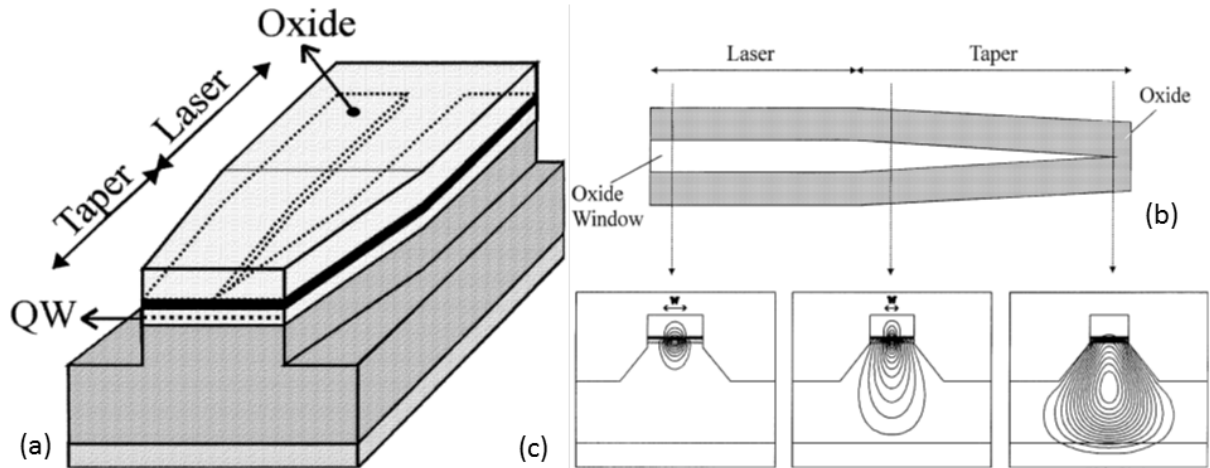


Figure 1.4 : Schéma d'un guide d'onde effilé utilisant un confinement optique par l'AlOx (Mesel, et al., 2002)

A l'inverse d'une diode laser classique, les VCSEL sont des lasers qui émettent dans la direction perpendiculaire au plan des couches épitaxiées sur le wafer. Ils sont constitués de deux miroirs multicouches de Bragg qui entourent une cavité laser de longueur optique multiple de $\lambda/2$, au centre de laquelle sont positionnés des puits quantiques qui servent de milieu à gain.

Dans le cas du VCSEL, le confinement optique latéral (dans le plan des couches) peut être réalisé par la seule gravure d'un méso (Numai, et al., 1993). Le confinement optique est alors induit par la différence d'indice de réfraction entre le méso et un matériau de bas indice qui peut être l'air ou de la résine (Figure 1.5). Cette technique présente l'inconvénient de générer des pertes optiques dues aux rugosités générées en bord de méso par la gravure. De plus, cette technique de fabrication ne permet pas de réaliser de confinement des porteurs de charges. L'intensité de seuil est alors importante car proportionnelle à la surface du méso. Pour confiner le courant plus à l'intérieur du méso, on peut alors utiliser l'implantation de protons en bord de méso (Schneider, et al., 1994). Cependant, avec cette technique, la différence d'indice de réfraction introduite entre la zone implantée et la zone non implantée est faible et souvent inférieure à la différence d'indice de réfraction résultant de l'injection des porteurs de charge dans la zone non implantée, conduisant le mode optique du laser à être essentiellement contrôlé par le niveau et le profil d'injection des porteurs, ou, autrement dit, par le gain. L'oxydation partielle d'une couche d'AlGaAs insérée aux abords de la zone de gain permet de réaliser simultanément un confinement optique et un confinement électrique (Figure 1.6). En l'absence d'oxydation, les porteurs de charge suivraient un trajet rectiligne du contact p vers le contact n. Après l'oxydation partielle de la couche d'AlGaAs, l'AlOx en périphérie sert d'isolant électrique et induit localement une résistivité électrique élevée, variant de $1.2 \cdot 10^{11}$ à $7 \cdot 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ en fonction de la teneur en gallium et de la quantité d'arsenic résiduel de la couche oxydée (Ashby, et al., 1996), qui va forcer les porteurs de charges à suivre un chemin qui va de la périphérie vers le centre du méso (la zone non oxydée) et améliorer le recouvrement entre le mode optique et l'injection électrique (le gain) et donc améliorer l'efficacité de ces lasers.

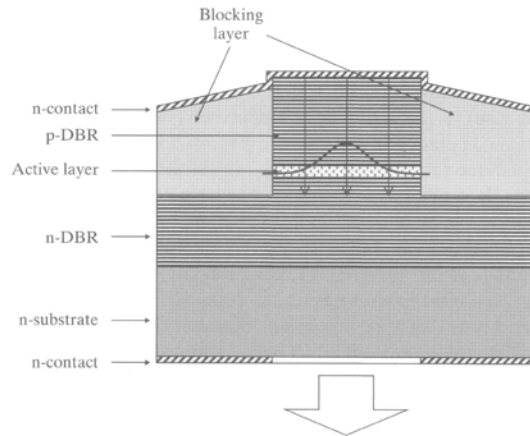


Figure I.5 : Schéma en coupe d'un VCSEL utilisant un confinement par gravure d'un méso

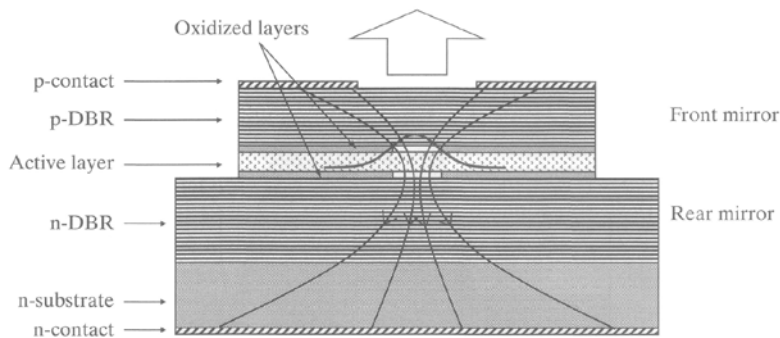


Figure I.6 : Schéma en coupe d'un VCSEL utilisant un confinement par une couche d'oxyde enterré

On retrouve l'utilisation de l'AlOx pour imposer le confinement optique vertical pour la fabrication de guides à cristaux photoniques. Un cristal photonique (CP) est un matériau diélectrique qui est structuré de manière périodique. Il représente une alternance de matériaux de haut et de bas indice sur une, deux ou trois dimensions. La Figure I.7 montre un exemple de CP. Une couche de GaAs est percée de trous distribués périodiquement. La lumière se comporte dans ce type de structures de la même manière que les électrons dans un cristal. On crée ainsi une « bande interdite » pour la lumière. Pour créer un guide optique, une rangée de trous est supprimée (entre les deux flèches blanches sur la Figure I.7) pour constituer le cœur horizontal du guide, la lumière ne pouvant se propager que dans cette largeur réduite.

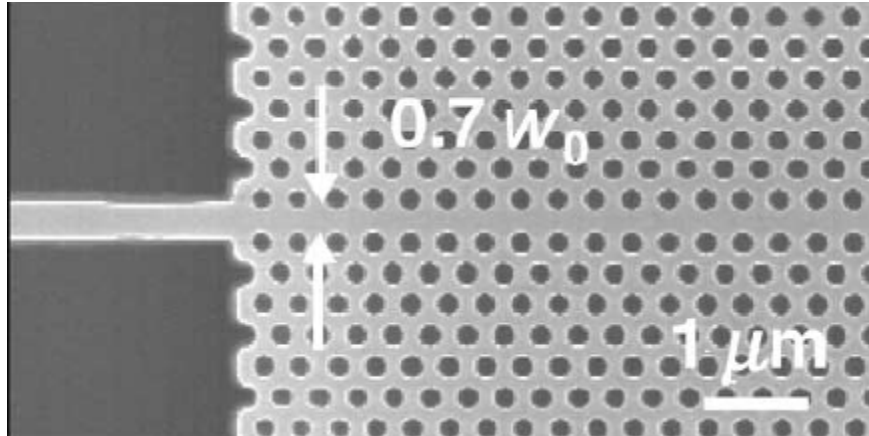


Figure I.7 : [Guide optique à cristal photonique 2D \(Tanaka, et al., 2005\)](#)

Ici, l'AlOx n'est plus utilisé pour moduler horizontalement l'indice effectif d'une couche « gaine » mais est directement utilisé comme couche gaine (de bas indice) verticale. Les couches d'AlOx utilisées sont alors beaucoup plus épaisses (plusieurs centaines de nm) et permettent d'isoler optiquement le composant photonique du substrat sur lequel il est fabriqué, ainsi que d'assurer une meilleure stabilité mécanique de la membrane à CP. Dans l'exemple de la Figure I.8, le mode optique du CP est confiné dans une épaisseur de 420 nm de GaAs avec de l'air au-dessus du composant et une couche d'AlOx de 500 nm. Cette couche empêche l'énergie présente dans la cavité de se dissiper dans le substrat de GaAs.

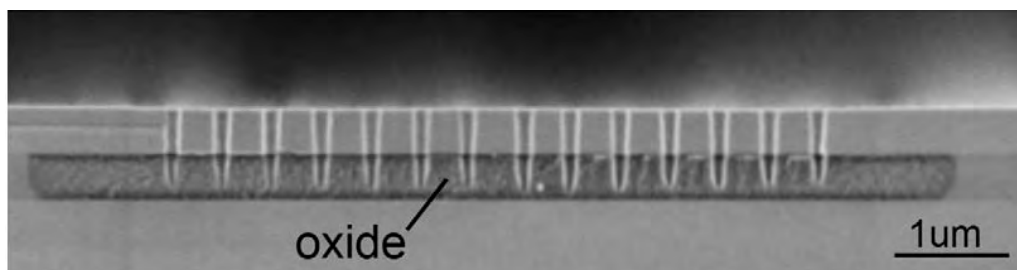


Figure I.8 : [Exemple de cristal photonique reposant sur une couche d'oxyde \(Welna, et al., 2013\)](#)

Cette utilisation pour le confinement vertical se retrouve aussi dans la fabrication de micro-résonateurs à modes de galeries. Dans ces composants, la lumière se propage à la périphérie d'un micro-disque fait d'un matériau de haut indice (le fonctionnement de ces composants sera explicité au chapitre 4). Le mode optique du micro-disque est confiné entre l'air extérieur et une couche d'AlOx de 500 nm d'épaisseur située sous le disque (Figure I.9).

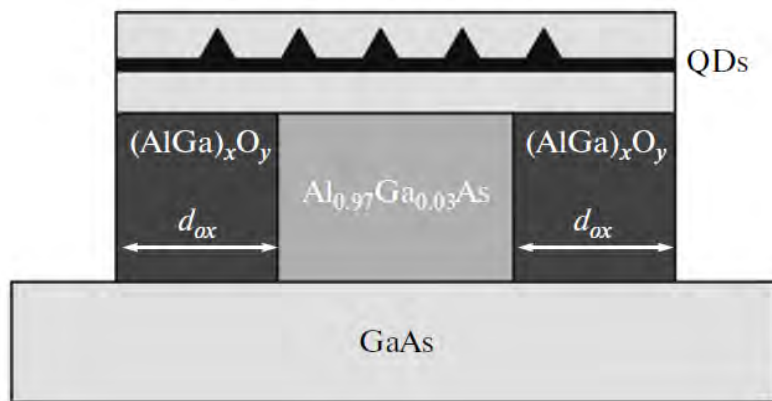


Figure I.9 : Schéma d'un micro-disque reposant sur une couche d'AlGaAs (Kryzhanovskaya, et al., 2011)

L'utilisation de l'AlOx pour le confinement optique apporte deux avantages par rapport à l'approche précédente qui consiste à réaliser une gravure sélective de la couche sous le micro-disque (McCall, et al., 1992). Le composant possède une meilleure stabilité car le micro-disque repose sur toute sa largeur plutôt que sur un piédestal (Figure I.10) et l'AlOx possède une conductivité thermique relativement meilleure que l'air. Un micro-disque reposant sur de l'AlOx s'échauffera donc moins que son équivalent utilisant uniquement le confinement par air.

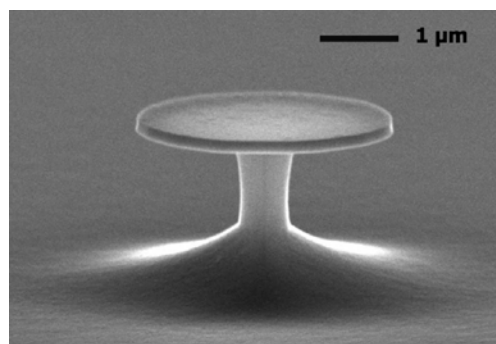


Figure I.10 : Micro-disque d'AlGaAs de 3.7 µm de diamètre reposant sur un piédestal de 500 nm de large en GaAs (Mariani, et al., 2013)

Biréfringence artificielle pour l'optique non-linéaire

Comme on l'a vu dans les paragraphes précédents, le confinement optique (à fort contraste d'indice) permet de localiser la lumière à des dimensions de l'ordre de la longueur d'onde. En combinant cette localisation spatiale avec des excitations optiques de forte puissance, la réponse des matériaux, en particulier leur polarisabilité, devient non-linéaire incluant des dépendances au champ

électrique paraboliques et cubiques. Une utilisation standard de ces non-linéarités consiste à réaliser des convertisseurs de fréquences par mélange à respectivement trois et quatre ondes.

La conversion de fréquences en optique non-linéaire repose sur deux principes fondamentaux : la conservation de l'énergie et la conservation du moment cinétique. Lorsqu'une source laser monochromatique (qu'on appelle la pompe) traverse un milieu non-linéaire d'ordre 2, il peut générer deux autres rayonnements (le signal et le complémentaire, idler en anglais) qui respecteront les deux relations suivantes :

$$\omega_p = \omega_s + \omega_i \quad \text{Équation I. 1}$$

$$n_p \omega_p = n_s \omega_s + n_i \omega_i \quad \text{Équation I. 2}$$

Les pulsations ω_p , ω_s et ω_i sont respectivement les pulsations de la pompe, du signal et de l'onde complémentaire. Les indices n_p , n_s et n_i sont les indices du milieu non-linéaire aux pulsations ω_p , ω_s et ω_i .

L'Équation I. 1 est une conséquence de la conservation de l'énergie. La conversion d'énergie de la pompe vers le signal dépendra du coefficient de susceptibilité non-linéaire d'ordre 2, $\chi^{(2)}$, qui est un coefficient intrinsèque au matériau non-linéaire.

L'Équation I. 2 vient de la conservation des moments, c'est-à-dire que la somme des trois vecteurs d'onde doit être nulle. Lorsqu'elle est vérifiée, on dit que les ondes sont à l'accord de phase. Dans un matériau isotrope avec une dispersion normale, la dispersion implique :

$$n_p > n_s > n_i \quad \text{Équation I. 3}$$

Cette contrainte supplémentaire ne permet plus de pouvoir vérifier les conditions d'accord de phase. Pour que l'Équation I. 2 soit vérifiée, il est nécessaire d'avoir un degré de liberté supplémentaire sur les indices optiques n_p et n_s . Cela est possible dans les matériaux biréfringents pour lesquels l'indice de réfraction dépend de la polarisation. Si l'arséniure de gallium possède une forte susceptibilité non-linéaire ($\chi^{(2)} \sim 100$ pm/V), il n'est pas biréfringent du fait de son réseau cristallin qui est du groupe $\bar{4}3m$ et il est donc impossible d'obtenir l'accord de phase par biréfringence intrinsèque du matériau.

Pour contourner cette difficulté, une technique permettant d'introduire une biréfringence artificielle a été mise au point (Fiore, et al., 1998). Cette technique consiste à créer une biréfringence de forme en ajoutant à une couche de GaAs de fines couches d'AlOx pour casser la symétrie du réseau de GaAs dans la direction de croissance des matériaux.

Dans l'exemple d'un générateur de seconde harmonique, la condition d'accord de phase impose que l'indice effectif du mode TE du guide à la pulsation ω_0 soit égal à celui du mode TM à la pulsation $2\omega_0$. L'ajout de couches d'AlOx permet de modifier l'indice effectif du mode TM et

d'obtenir une longueur d'onde de pompe pour laquelle l'accord de phase est possible. Sur la Figure I.11, on voit que le champ électrique du mode TM prend des valeurs importantes dans les couches d'AlOx alors que le mode TE reste quasiment inchangé par la présence de l'AlOx. Les valeurs importantes prises par le champ du mode TM s'expliquent par le respect des conditions de continuité de l'induction électrique $\vec{D}$.

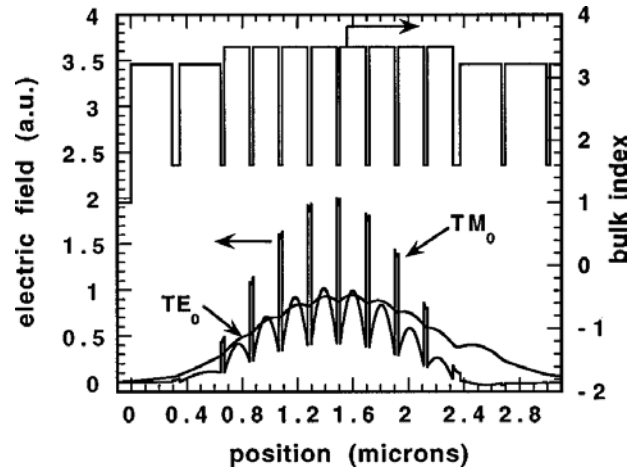


Figure I.11 : [Champ électrique des modes TE et TM fondamentaux et profil d'indice d'un doubleur de fréquence à 1574 nm \(Fiore, et al., 1998\)](#)

L'indice effectif du mode TM du guide sera donc modifié de manière plus importante que celui du mode TE. On peut alors trouver une condition pour laquelle l'indice du mode TE à la pulsation ω_0 soit égale à l'indice du mode TM au double de cette fréquence.

Les couches d'AlOx étant de faible épaisseur, la variation de $\chi^{(2)}$ de l'ensemble de la couche est négligeable. Le métamatériau ainsi formé possède donc un fort coefficient non-linéaire comme le GaAs tout en ayant la biréfringence nécessaire à l'accord de phase. La biréfringence de forme utilisant l'AlOx a été utilisée pour la génération de seconde harmonique (Ozanam, et al., 2014), la différence de fréquence (Fiore, et al., 1998) ou pour la fabrication d'un oscillateur paramétrique optique (Savanier, et al., 2013).

L'AlOx est donc un matériau idéal pour réaliser un confinement optique car, utilisé dans les structures à base de GaAs, il permet d'atteindre de faibles ou de forts contrastes d'indices effectifs suivant le type d'applications visées. Il a également permis l'émergence de composants à base de semiconducteurs III-V compacts capables de réaliser une conversion de fréquences optiques.

B) Modèle physique de l'oxydation

Pour oxyder une couche d'AlGaAs à forte teneur en aluminium présent dans une hétérostructure, c'est-à-dire enterrée au sein d'un empilement de multicouches épitaxiées, il est nécessaire de faire entrer en contact la couche d'AlGaAs avec l'oxydant via la gravure d'un motif appelé « mesa ». Cet oxydant peut être de l'oxygène ou de l'eau, mais cependant l'oxydation sèche (à base d'oxygène) ne permet pas d'obtenir une bonne qualité d'oxyde et une profondeur d'oxydation suffisante pour un confinement latéral. Ainsi, on soumet l'échantillon à une atmosphère humide et une température d'environ 400°C, qui produit un changement de teinte indiquant la conversion de l'Al(Ga)As en oxyde qui, partant des bords du mesa, progresse latéralement jusqu'au centre de la structure (voir Figure I.12). Sous atmosphère humide, cette progression peut se faire jusqu'à des longueurs de plusieurs dizaines de micromètres, alors qu'elle est restreinte à quelques centaines de nanomètres pour l'oxydation sous oxygène. Le changement de couleur de la structure indique également que le nouvel oxyde formé a effectivement un indice très différent de l'Al(Ga)As, modifiant ainsi la réflectivité globale de l'hétérostructure verticale. Des mesures d'ellipsométrie ont montré que l'indice de réfraction de l'oxyde formé à partir d'alliage $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$ variait de 1.65 à 1.56 pour des longueurs d'onde variant de 240 à 1700 nm (Knopp, et al., 1998). Cet indice varie également en fonction de la composition initiale de la couche $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ oxydée.

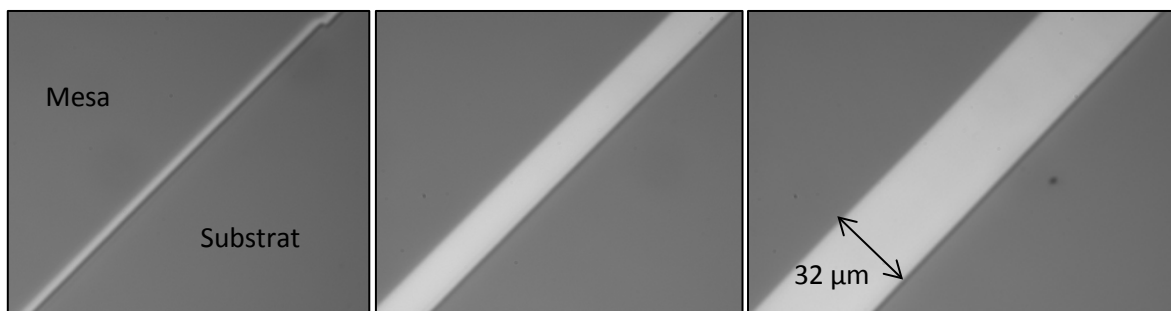


Figure I.12 : Oxydation vue du dessus d'un mesa planaire au cours du temps



Figure I.13 : Image au microscope optique d'un mesa planaire

On peut déduire de ceci que l'oxydation des couches AlGaAs produit un oxyde poreux car l'oxydant parvient à pénétrer profondément à l'intérieur de la structure. L'analyse des motifs de diffraction électronique montre que la couche d'oxyde est constituée principalement de grains d'alumine $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ entourés par une matrice amorphe. Les grains peuvent avoir des tailles variant de 4 à 13 nm de diamètre (Twesten, et al., 1996). L'oxydation sur des grandes profondeurs est rendue possible par la présence de pores sur une longueur de plus de 40 μm et une épaisseur allant jusqu'au micromètre. L'observation par microscopie électronique en transmission a montré que ces pores étaient situés à l'interface entre le semi-conducteur et l'oxyde comme indiqué par les flèches sur la Figure I.14 (Guha, et al., 1996).

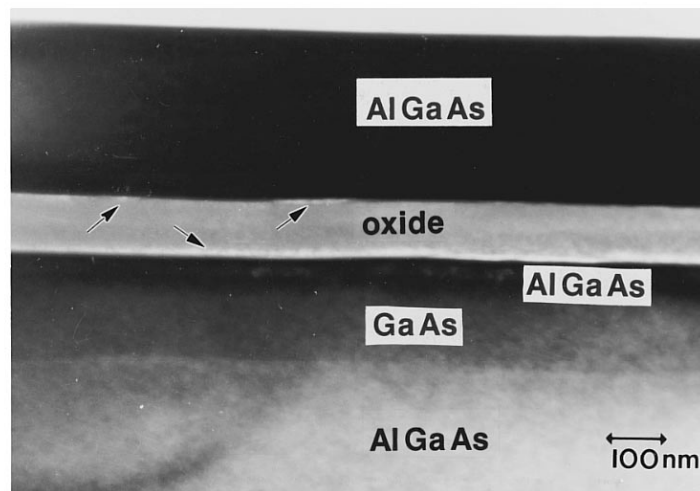


Figure I.14 : [Vue en coupe d'une couche d'oxyde amorphe par microscopie électronique en transmission, les flèches indiquent la position des pores \(Guha, et al., 1996\)](#)

Cette structure d'oxyde Al_xO_y poreuse permet donc la circulation du gaz dans l'oxyde jusqu'à l'interface de réaction. On peut établir une analogie entre l'oxydation humide d'AlAs et l'oxydation thermique sèche du silicium. Les différents modèles décrivant la cinétique d'oxydation, qui seront présentés dans le chapitre 3, se basent donc sur les travaux de Deal et Grove (Deal & Grove, 1965) concernant l'oxydation thermique du silicium.

Ce modèle se base sur l'idée que le trajet de l'oxydant (eau) dans un mesa à oxyder se déroule en trois étapes :

- L'eau présente dans l'atmosphère est adsorbée dans la couche d'oxyde déjà formée (flèche verte sur la Figure I.15)
- L'eau diffuse à travers l'oxyde déjà formé jusqu'à la couche d'AlGaAs
- L'oxydant réagit avec l'AlGaAs à l'interface AlGaAs/ AlO_x pour former une plus grande profondeur d' AlO_x (flèche rouge).

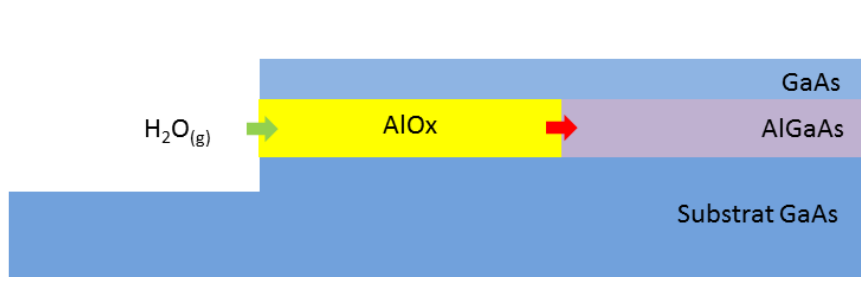


Figure I.15 : Schéma en coupe d'une moitié de mesa contenant une couche d'AlGaAs

Deux phénomènes vont déterminer la vitesse d'oxydation : la réaction de l'eau avec l'AlGaAs et la diffusion de l'eau dans l'oxyde. Le temps d'oxydation est donc la somme de deux contributions l'une due à la vitesse de diffusion et l'autre à celle de réaction.

$$x^2 + Ax = Bt$$

Équation I. 4

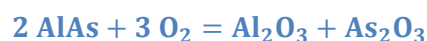
x est la longueur d'oxydation et t le temps d'oxydation. A est la constante associée à la réaction et B celle associée à la diffusion.

Pour des temps courts d'oxydation ($t \ll \frac{A^2}{4B}$), l'Équation I. 4 peut se limiter à une relation linéaire. La cinétique d'oxydation est alors limitée par la réaction d'oxydation. Pour des temps d'oxydation plus longs ($t \gg \frac{A^2}{4B}$), l'Équation I. 4 est une relation parabolique. La cinétique d'oxydation est alors limitée par la diffusion des réactifs oxydants dans l'oxyde.

C) Réactions chimiques de l'oxydation

Réactions chimiques mises en jeu

Il existe deux types d'oxydation de l'arséniure d'aluminium, l'oxydation sèche et l'oxydation humide. L'oxydation sèche peut se décrire simplement de la manière suivante :



Équation I. 5

Toutefois, cette réaction ne permet qu'une oxydation superficielle de l'AlAs. La formation d'oxyde d'arsenic non-poreux bloque la progression de l'oxydation. L'oxyde obtenu ne pénètre que de 80 nm pour une température d'oxydation de 500 °C (Ashby, et al., 1997). C'est donc une

oxydation non désirée dans notre cas et qui doit être écartée pour assurer une bonne maîtrise du procédé.

Dans le cas d'une oxydation humide, plusieurs réactions entrent en jeu permettant la réduction de l'oxyde d'arsenic et donc la progression sur de grandes profondeurs de l'oxydation d'une couche enterrée.

Des spectroscopies Raman faites sur des échantillons partiellement oxydés (Ashby, et al., 1999) ont montré la formation d' Al_2O_3 , As_2O_3 et As lors de l'oxydation de couches AlGaAs ainsi que la présence d'hydrogène dans l'oxyde final. La présence d'atome d'hydrogène dans l'eau rend possible la réduction de l'oxyde d'arsenic (Ashby, et al., 1997), ce qui explique la présence d'arsenic et l'hydrogénation de l'oxyde. Les Équation I. 6 et Équation I. 7 expliquent la formation d'oxyde d'aluminium et de l'arsine (AsH_3) comme intermédiaire de réaction. L'Équation I. 7 explique également la présence résiduelle d'hydrogène dans l' AlOx .



Dépendance temporelle de l'oxydation

C'est la compétition des réactions produisant de l'oxyde d'arsenic et celles produisant de l'arsenic volatil qui va déterminer la dépendance de la vitesse d'oxydation en fonction du temps. La formation d'oxydes d'aluminium conduit à la production d'arsine qui se dissocie pour former soit de l'arsenic volatil soit de l'oxyde d'arsenic (Équation I. 8 et Équation I. 9).

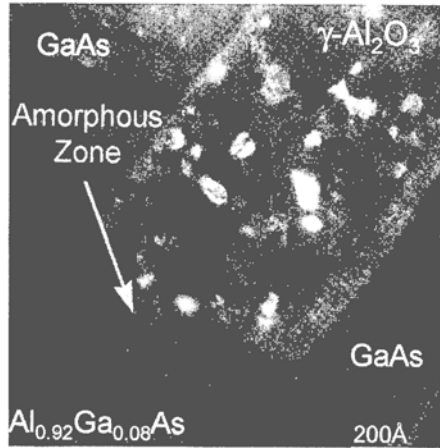


Figure I.16 : Image en champ sombre de la limite entre de l' $\text{Al}_{0.92}\text{Ga}_{0.08}\text{As}$ et les grains d' $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Twesten, et al., 1997)

Comme l'a montré Ashby et al, il existe une couche interstitielle, dense et amorphe entre l' AlGaAs et l' AlOx composée d'oxyde d'aluminium et d'oxyde d'arsenic (Ashby, et al., 1999). Sur la Figure I.16, on remarque à la frontière entre l' AlGaAs et l' AlOx une zone amorphe épaisse d'environ 17 nm. C'est l'évolution de l'épaisseur de cette zone qui va déterminer l'évolution parabolique ou linéaire de l'oxydation. Dans le cas où la réduction de l'oxyde d'arsenic (Équation I. 10) est suffisamment rapide pour compenser sa formation (Équation I. 9), la zone amorphe restera fine et l'évolution de l'oxydation sera linéaire. A l'inverse si la réduction d'oxyde d'arsenic est plus difficile, la couche interstitielle à traverser sera plus épaisse et la diffusion de l'oxydant sera le facteur limitant de l'oxydation. On trouve ainsi l'explication à la double dépendance (parabolique et linéaire) donnée par le modèle empirique de Deal et Grove (Figure I.17).

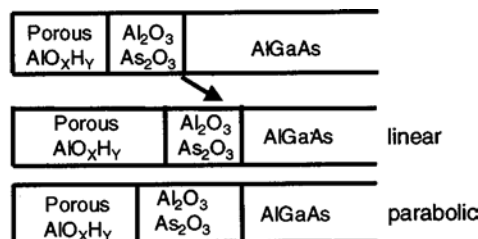


Figure I.17: Schéma représentant l'évolution de la couche interstitielle As_2O_3 en fonction du régime d'oxydation (Ashby, et al., 1999)

L'oxydation des couches d' $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$ de 45 nm d'épaisseur suit une évolution linéaire pour une oxydation à une température 400°C et une extension latérale de 10 μm . Cette évolution devient parabolique pour une température de 440°C sur une distance de 25 μm . Les travaux sur la fabrication de VCSEL par oxydation sélective (Choquette, et al., 1997) ont montré que l'oxydation d'une couche $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$ de 84 nm d'épaisseur à partir de mesas carrés de 110 μm de côté suivait une dépendance linéaire sur 50 μm pour des températures d'oxydation allant jusqu'à 450°C. Des travaux similaires (Ochiai, et al., 1996) sur des VCSELs incorporant des couches d' AlAs ont montré

l'établissement d'un régime parabolique pour une température de 518°C et une longueur d'oxydation de 65 μm . Le Tableau I. 1 résume les formes des évolutions temporelles en fonction de la température rapportées dans la littérature. On remarque que la longueur d'oxydation suit une évolution parabolique pour des températures relativement faibles (environ 370°C et plus). Cette évolution devient linéaire lorsque l'on rajoute du gallium à la couche à oxyder. Une évolution linéaire est le signe que l'oxydation est limitée par la réaction. Ceci confirme que l'ajout de gallium ralentit la réaction d'oxydation.

Références	Teneur en gallium	Géométrie du méso	Evolution temporelle
(Ochiai, et al., 1996)	0%	Linéaire	Linéaire à 440°C Parabolique à 518°C
(Ashby, et al., 1999)	2% 6%	Linéaire linéaire	Linéaire à 400°C Parabolique à 440°C Linéaire jusqu'à 440°C
(Feld, et al., 1998)	0%	Linéaire	Linéaire $T < 350^\circ\text{C}$ Parabolique $T > 375^\circ\text{C}$
(Langenfelder, et al., 1997)	0%	linéaire	Parabolique de 370°C à 450°C
(Geib, et al., 1997)	2%	carré	Linéaire entre 380°C et 460°C
(Burton & Schlesinger, 1994)	40%	linéaire	Linéaire à 500°C
(Nickel, 1995)	30%	linéaire	Linéaire à 500°C

Tableau I. 1 : Récapitulatif des dépendances de la longueur d'oxydation en fonction du temps

Sélectivité de l'oxydation dans les alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

La vitesse d'oxydation d'une couche d'AlGaAs dépend également de sa teneur en gallium. Les travaux de Choquette et al. (Figure I.18) montrent une diminution de la vitesse d'oxydation en fonction de la teneur en gallium. Une couche AlGaAs de 100 nm s'oxyde à 3 $\mu\text{m}/\text{min}$ pour une teneur nulle en gallium. Cette vitesse chute à 0.7 $\mu\text{m}/\text{min}$ pour une teneur en gallium de 2%. Cette forte baisse pour des faibles ajouts de gallium peut s'expliquer par une augmentation de l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation avec la teneur en gallium.

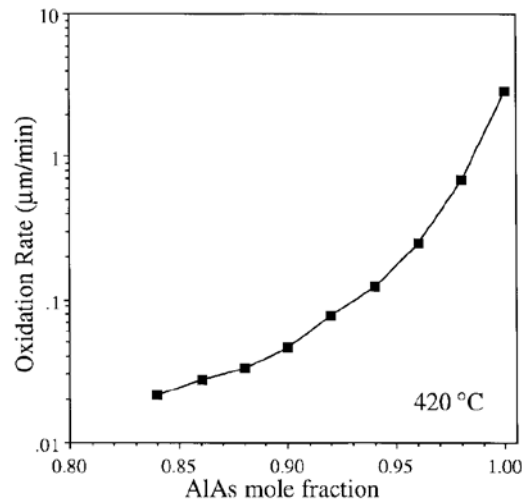


Figure I.18: Variation de la vitesse d'oxydation d'une couche $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ en fonction de la fraction molaire en aluminium (Choquette, et al., 1997)

La Figure I.18 montre que la vitesse d'oxydation tend vers zéro au fur et à mesure que l'on augmente la teneur en gallium. Cette sélectivité est due au fait que, contrairement à la réaction de AlAs avec l'eau (Équation I. 6) qui est très exothermique ($\Delta G^{698} = -451 \text{ kJ.mol}^{-1}$), l'oxydation du GaAs par l'eau (Équation I. 13) est endothermique ($\Delta G^{698} = 77 \text{ kJ.mol}^{-1}$) (Ashby, et al., 1997) :



Équation I. 13

D) Verrous technologiques liés à l'utilisation de l'AlOx

L'utilisation de l'AlOx dans les composants optiques a permis des avancées importantes dans la fabrication de diodes laser comme les VCSELs mais aussi dans la fabrication de composants d'optique non-linéaires. Il a également permis de rendre accessible des fonctions qui jusque-là n'étaient disponibles que pour la filière du silicium ; ceci grâce au fort contraste d'indice que représente l'association de couches d'AlOx avec des couches de GaAs et ses propriétés d'isolant électrique qui permettent de réaliser un confinement électrique et optique à la fois efficace et pouvant être contrôlé via le contrôle du procédé et/ou les géométries des structures.

Toutefois, il existe des verrous technologiques posés par l'utilisation de l'AlOx dans les composants optiques. Ces verrous sont de deux types et sont liés respectivement à l'anisotropie de l'oxydation et à la rugosité/porosité des fronts d'oxyde obtenus.

Tout d'abord, il y a le problème du contrôle de la cinétique d'oxydation et de la géométrie des fronts d'oxyde. En effet, l'oxydation étant anisotrope, les fronts d'oxydation ne gardent donc pas la

forme des mesas à partir desquels ils se développent, ce qui rend le contrôle des profondeurs d'oxydation problématique en particulier pour des géométries de méso complexes.

Dans le cas de la fabrication des VCSELs, cette anisotropie amène une déformation du diaphragme d'AlOx. Ce diaphragme qui se développe à partir d'un méso circulaire, présente une forme finale plutôt proche d'un carré (voir Figure I.19) ce qui amène une modification des modes optiques émis par le laser.

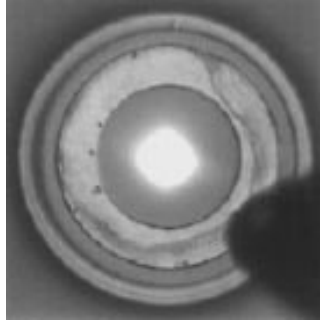


Figure I.19 : VCSEL avec un diaphragme d'oxyde d'AlAs (Choquette, et al., 1997)

Si, en l'absence d'un dichroïsme de gain, un diaphragme d'oxyde circulaire supporterait des modes polarisés selon la direction $[011]$ et la direction $[0-11]$ dégénérés en fréquence, la déformation du diaphragme d'oxyde vers une forme carrée lève cette dégénérescence en induisant un décalage en fréquence entre les modes d'émission polarisés selon ces deux directions qui peut atteindre 50 GHz (Debernardi, et al., 2002).

L'anisotropie observée dans le cas des VCSELs s'observe aussi lors de la fabrication des micro-résonateurs. L'oxydation partielle des couches d'AlGaAs sous le micro-disque amène à un front d'oxydation déformé qui perd sa forme parfaitement circulaire (matérialisée par l'arc de cercle bleu sur la Figure I.20). La différence de profondeur entre les directions lentes et rapides d'oxydation peut induire des pertes optiques si le confinement vertical induit par l'oxyde ne s'étend pas suffisamment à l'intérieur du micro-disque.

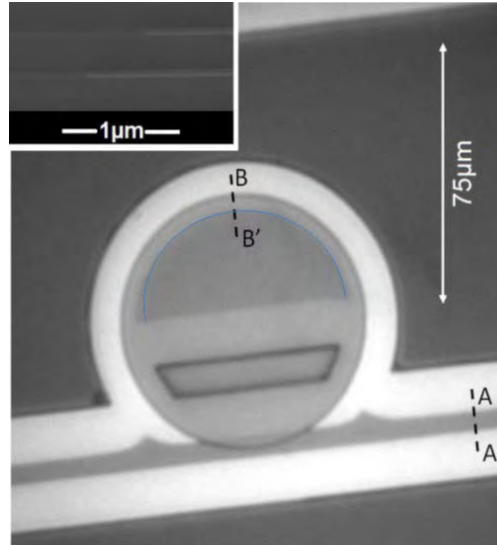


Figure I.20 : [Micro-résonateur réalisé en technologie AlOx vue du dessus \(en insert vue en coupe des couches AlGaAs partiellement oxydés\)](#) (Calvez, et al., 2015)

Or, si une anisotropie d'oxydation a bel et bien été observée, le modèle de Deal et Grove et les modèles développés par la suite sont des modèles unidimensionnels qui ne prennent pas en compte le fait que la vitesse d'oxydation n'est pas isotrope dans le plan des couches. Un modèle de cinétique d'oxydation prenant en compte cette anisotropie permettrait de dessiner des mesas qui anticipent la déformation de front d'oxydation pour, par exemple, obtenir des ouvertures circulaires pour des VCSELs.

Les pertes optiques dans les guides d'onde contenant de l'AlOx sont un deuxième verrou. En effet, les interfaces entre les couches d'AlOx et les couches d'AlGaAs présentent des rugosités (Figure I.21) qui entraînent des pertes par diffusion de Rayleigh lors de la transmission des signaux optiques.

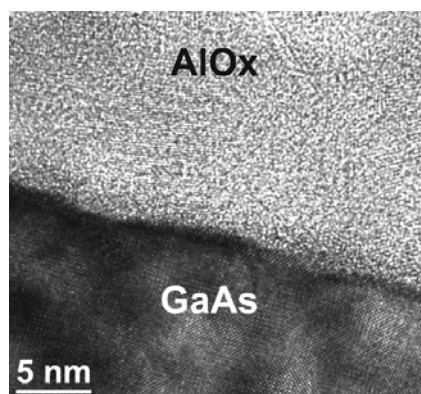


Figure I.21 : [Image par microscopie électronique à transmission d'une interface GaAs-AlOx](#) (Guillotel, et al., 2009)

L'évaluation de ces pertes optiques constituerait une amélioration pour concevoir des guides optiques plus performants. Pour cela, il est possible de réaliser des guides dont la couche de cœur est

constituée d'un matériau de bas indice : les guides d'onde à fente (« slot waveguides »). L'analyse des modes optiques d'un guide « slot » avec des couches cœur en AlOx permettrait à la fois d'avoir une évaluation des pertes aux interfaces entre l'AlOx et d'autres matériaux mais aussi des pertes à l'intérieur d'une couche d'AlOx. En effet, le mode TM d'un guide « slot » possède une part importante de son énergie dans la couche de bas indice. Les pertes du mode TM sont donc liées aux pertes d'interface entre l'AlOx et les autres matériaux mais aussi aux pertes intrinsèques de l'oxyde.

Organisation du manuscrit

L'utilisation de la technologie AlOx en semi-conducteurs III-V a permis de réaliser les fonctions de confinement électrique et optique qui, jusque-là, n'étaient possibles que dans la filière silicium. Toutefois, pour pouvoir exploiter toutes les possibilités qu'offrent cette filière AlOx notamment en terme d'intégration dans le système à semi-conducteurs III-V, il faudrait encore améliorer la maîtrise de la géométrie des guides d'onde réalisés par oxydation pour permettre la réalisation de ces fonctionnalités complexes. De fait, la modélisation de la cinétique d'oxydation est cruciale pour atteindre ces objectifs. Aujourd'hui, les méthodes de modélisation de ce procédé AlOx sont largement incomplètes car les modèles disponibles dans la littérature ne prennent pas en compte les différences de vitesse d'oxydation en fonction des directions cristallographiques, et sont incapables de prédire la forme de front d'oxyde à partir d'une géométrie de méso même lorsque celle-ci est simple.

Par ailleurs, si les propriétés optiques de l'AlOx sont globalement connues en ce qui concerne l'indice optique, l'évaluation des pertes optiques induites par l'utilisation de l'AlOx est peu ou prou inexistante dans la littérature. Un guide d'onde dont un des modes recouvre une couche d'AlOx serait un moyen de mieux déterminer ces pertes.

Le travail présenté dans cette thèse s'articulera donc en trois parties. Dans une première partie, on présentera une étude expérimentale de la cinétique d'oxydation axée sur la mesure de l'anisotropie. Après un état de lieu de l'influence des directions cristallographiques et de la pression dans les réactions chimiques, on présentera l'état des connaissances sur le cas particulier de l'anisotropie de l'oxydation des couches d'AlGaAs. Puis, on expliquera le protocole expérimental mis en place pour mesurer l'évolution des fronts d'oxyde au cours du temps. Enfin, on présentera les résultats obtenus en fonction de la géométrie du méso, ainsi que de la pression du vide établi dans l'enceinte d'oxydation.

Le troisième chapitre a pour but d'établir une nouvelle méthode de modélisation des fronts d'oxyde dans différentes configurations géométriques et prenant en compte les différents paramètres influant la cinétique d'oxydation dont l'anisotropie. Après un état de l'art des modèles de cinétiques d'oxydation existants, on décrira une nouvelle méthode de calcul permettant de décrire l'évolution d'un front d'oxyde dans le cas de l'oxydation d'un méso circulaire. Puis, on confrontera les simulations obtenues avec les résultats expérimentaux présentés au chapitre précédent. Enfin, on

présentera une extension de la nouvelle méthode de calcul qui permet de considérer l'oxydation d'un méso non circulaire.

La dernière partie présentera la fabrication de deux types de composants photoniques exploitant le confinement latéral optique par oxydation sélective d'AlGaAs : les micro-résonateurs et les guides optiques à fente. L'état de l'art sera présenté pour chacun des composants. Puis, on traitera du procédé technologique qui a été mis en place pour réaliser ces composants et enfin on présentera les performances optiques de chacun.

Bibliographie du chapitre I

- Ashby, C. I. H. et al., 1999. Origin of the time dependence of wet oxidation of AlGaAs. *Applied Physics Letters*, 75(1), pp. 73-75.
- Ashby, C. I. et al., 1996. Interfacial Arsenic from Wet Oxidation of Al_xGa_{1-x}As/GaAs: Its Effects on Electronic Properties and New Approaches to Mis Device Fabrication. *MRS Proceedings*, January. Volume 448.
- Ashby, C. et al., 1997. Wet oxidation of AlGaAs: the role of hydrogen. *Journal of Applied Physics*, Sep. 82(6).
- Burton, R. S. & Schlesinger, T. E., 1994. Wet thermal oxidation of Al_xGa_{1-x}As compounds. *Journal of Applied Physics*, 76(9), pp. 5503-5507.
- Calvez, S. et al., 2015. Vertically Coupled Microdisk Resonators Using AlGaAs/AlO_x Technology. *Photonics Technology Letters, IEEE*, May, 27(9), pp. 982-985.
- Chang, K. S., Song, Y. M. & Lee, Y. T., 2006. Microlens fabrication by selective oxidation of composition-graded digital alloy AlGaAs. *Photonics Technology Letters, IEEE*, Jan, 18(1), pp. 121-123.
- Choquette, K. et al., 1997. Advances in selective wet oxidation of AlGaAs alloys. *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of*, Jun, 3(3), pp. 916-926.
- Dallessasse, J. M. et al., 1990. Hydrolyzation oxidation of Al_xGa_{1-x}As-AlAs-GaAs quantum well heterostructures and superlattices. *Applied Physics Letters*, 57(26), pp. 2844-2846.
- Deal, B. E. & Grove, A. S., 1965. General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon. *Journal of Applied Physics*, 36(12), pp. 3770-3778.
- Debernardi, P. et al., 2002. Influence of anisotropies on transverse modes in oxide-confined VCSELs. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, Jan, 38(1), pp. 73-84.
- Feld, S. A. et al., 1998. In situ optical monitoring of AlAs wet oxidation using a novel low-temperature low-pressure steam furnace design. *IEEE Photonics Technology Letters*, Feb, 10(2), pp. 197-199.
- Fiore, A. et al., 1998. Phase matching using an isotropic nonlinear optical material. *Nature*, jan, 391(6666), pp. 463-466.
- Fiore, A. et al., 1998. Second-harmonic generation at $\lambda=1.6\ \mu\text{m}$ in AlGaAs/Al₂O₃ waveguides using birefringence phase matching. *Applied Physics Letters*, 72(23), pp. 2942-2944.
- Geib, K. M., Choquette, K. D., Hou, H. Q. & Hammons, B. E., 1997. *Fabrication issues of oxide-confined VCSELs Proc. SPIE 3003, Vertical-Cavity Surface-Emitting Lasers*, 69 (April 4).
- Guha, S. et al., 1996. Microstructure of AlGaAs-oxide heterolayers formed by wet oxidation. *Applied Physics Letters*, 68(7), pp. 906-908.

- Guillotet, E. et al., 2009. Parametric amplification in GaAs/AlO_x waveguide. *Applied Physics Letters*, 94(17).
- Heerlein, J., Gruber, S. & Unger, P., 1998. Mode analysis of semiconductor lasers using lateral confinement by native-oxide layers. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, Oct, 34(10), pp. 1953-1958.
- Knopp, K. J. et al., 1998. Optical constants of (Al_{0.98}Ga_{0.02})_xO_y native oxides. *Applied Physics Letters*, 73(24), pp. 3512-3514.
- Kryzhanovskaya, N. V. et al., 2011. Effect of AlGaAs-(AlGa) x O y pedestal parameters on characteristics of a microdisk laser with active region based on InAs/InGaAs quantum dots. *Semiconductors*, 45(7), pp. 962-965.
- Langenfelder, T., Schröder, S. & Grothe, H., 1997. Lateral oxidation of buried Al_xGa_{1-x}As layers in a wet ambient. *Journal of Applied Physics*, 82(7), pp. 3548-3551.
- Mariani, S. et al., 2013. AlGaAs microdisk cavities for second-harmonic generation. *Opt. Lett.*, Oct, Volume 38, pp. 3965-3968.
- McCall, S. L. et al., 1992. Whispering-gallery mode microdisk lasers. *Applied Physics Letters*, 60(3), pp. 289-291.
- Mesel, K. D. et al., 2002. Oxide-confined laser diodes with an integrated spot-size converter. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, Nov, 8(6), pp. 1372-1380.
- Nickel, H., 1995. A detailed experimental study of the wet oxidation kinetics of Al_xGa_{1-x}As layers. *Journal of Applied Physics*, 78(8), pp. 5201-5203.
- Numai, T. et al., 1993. Record Low Threshold Current in Microcavity Surface-Emitting Laser. *Japanese Journal of Applied Physics*, 32(10B), p. L1533.
- Ochiai, M. et al., 1996. Kinetics of thermal oxidation of AlAs in water vapor. *Applied Physics Letters*, 68(14), pp. 1898-1900.
- Ozanam, C. et al., 2014. AlGaAs guided-wave second-harmonic generation at 2.23 μm from a quantum cascade laser. *Appl. Opt.*, Sep, 53(25), pp. 5615-5619.
- Rattier, M. et al., 2002. Toward ultrahigh-efficiency aluminum oxide microcavity light-emitting diodes: guided mode extraction by photonic crystals. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, Mar, Volume 8, pp. 238-247.
- Rey-Stolle, I. & Algora, C., 2000. Optimum antireflection coatings for heteroface AlGaAs/GaAs solar cells---Part I: The influence of window layer oxidation. *Journal of Electronic Materials*, Volume 29, pp. 984-991.
- Savanier, M. et al., 2013. Near-infrared optical parametric oscillator in a III-V semiconductor waveguide. *Applied Physics Letters*, 103(26).

Schneider, R. P. et al., 1994. Efficient room-temperature continuous-wave AlGaInP/AlGaAs visible (670 nm) vertical-cavity surface-emitting laser diodes. *IEEE Photonics Technology Letters*, March, 6(3), pp. 313-316.

Tanaka, Y. et al., 2005. Guided Modes of a Width-Reduced Photonic-Crystal Slab Line-Defect Waveguide With Asymmetric Cladding. *J. Lightwave Technol.*, Sep, 23(9), p. 2749.

Twستن, R. D., Follstaedt, D. M., Choquette, K. D. & Schneider, R. P., 1996. Microstructure of laterally oxidized Al_xGa_{1-x}As layers in vertical-cavity lasers. *Applied Physics Letters*, 69(1), pp. 19-21.

Twستن, R., Follstaedt, D. & Choquette, K., 1997. Microstructure and interfacial properties of laterally oxidized Al_xGa_{1-x}As, DTIC Document, p. 291.

Welna, K. et al., 2013. Photonic crystal nanocavities in GaAs/AlGaAs with oxidised bottom cladding. *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*, 11(2), pp. 139-144.

Chapitre II : Etude expérimentale de l'oxydation sélective d'Al(Ga)As

L'étude de l'anisotropie de l'oxydation des couches AlGaAs permettrait une meilleure maîtrise dans la fabrication de composants en semi-conducteurs III-V.

Dans la fabrication de VCSELs, la déformation du front d'oxydation entraîne une modification de la polarisation de la lumière émise par le composant (Bava, et al., 2001). Le contrôle de la forme de l'ouverture d'oxyde peut se faire en modifiant la forme du mesa gravé. Par la modification de cette forme, on peut contrôler les propriétés spectrales du VCSEL (Bakker, et al., 2014). L'anisotropie pose également problème pour la fabrication de micro-résonateurs. Le contrôle de la forme des fronts d'oxydation est nécessaire pour contrôler le couplage entre le guide optique d'accès et le micro-disque.

L'anisotropie de l'oxydation des couches d'AlAs a déjà été observée (P.O. Vaccaro, 1999), la variation de ce paramètre en fonction des conditions d'oxydation n'a pas été étudiée. Il s'agit ici de mieux comprendre quelles peuvent être les causes de cette anisotropie et de connaître les cinétiques d'oxydation dans des conditions diverses afin d'établir un domaine de validité pour une éventuelle modélisation.

Dans ce chapitre, on cherche donc à établir le comportement de l'oxydation sélective, thermique et humide dans différentes conditions, notamment de pression et de température. La première section décrit les phénomènes classiques d'anisotropie observés dans les réactions chimiques sur quelques exemples de semi-conducteurs. La deuxième section décrit plus spécifiquement les effets de l'anisotropie de réaction dans notre cas d'étude de l'oxydation sélective thermique humide d'une couche AlGaAs enterrée. La troisième partie décrit les méthodes et les protocoles expérimentaux que j'ai utilisé pour réaliser les procédés d'oxydation, ainsi que les traitements d'images ayant permis de remonter à la définition précise des profils des fronts d'oxydation. La dernière partie synthétise les résultats obtenus sur les séries d'expériences menées sous différentes conditions expérimentales.

A) Introduction

1) Anisotropie de réaction dans les cristaux

Dans les paragraphes suivants, on va présenter les propriétés physico-chimiques qui peuvent conduire à une anisotropie dans une réaction chimique impliquant des cristaux et des éléments en phase gazeuse. Il existe quatorze types de réseaux de Bravais décrivant chacun une manière d'agencer des atomes de façon périodique. A chacun de ces réseaux est associé une maille primitive

définie par un repère $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$. A partir de ce repère, on peut définir les différents plans cristallographiques d'un cristal par un système d'indices dit indices de Miller. Par exemple, le plan (100) est le plan cristallin ayant pour vecteur normal le vecteur (1,0,0) dans la base $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$; le plan (211) a pour vecteur normal (2,1,1) et ainsi de suite. Ces plans définissent autant d'orientations possibles pour le cristal, lesquels auront des densités d'atomes et des densités de liaisons chimiques entre ces atomes différentes. Ainsi pour un même cristal, une réaction chimique peut donc avoir des énergies d'activation et par conséquent des cinétiques différentes en fonction des directions cristallographiques.

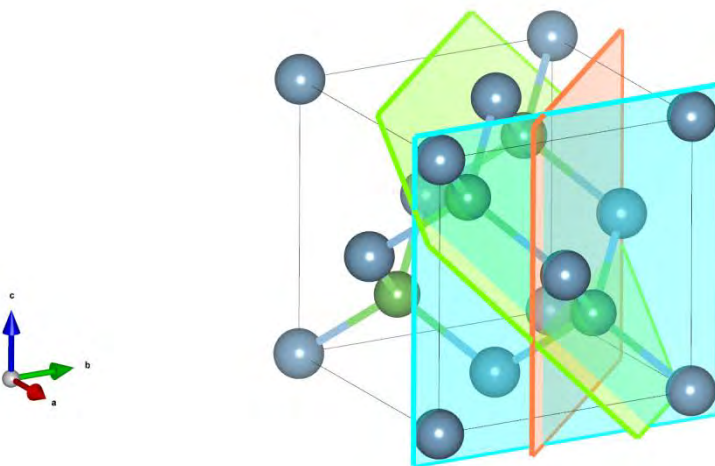


Figure II.1 : Exemple d'une maille de AIAs

Le cristal de AIAs est une structure de type « zinc blende », constituée d'atomes d'aluminium disposés en un réseau cubique à faces centrées dans lequel on retrouve un atome d'arsenic dans la moitié des sites tétraédriques. Sur la Figure II.1, on a représenté les plans d'indice (100) (en bleu), (110) (en orange) et (111) (en vert). Chacun de ces plans présente des densités d'atomes différentes. Le plan (100) présente deux atomes d'aluminium par maille; le plan (110) comporte un atome d'arsenic et un atome d'aluminium par maille et le plan (111) contient trois atomes d'arsenic par maille. Ces disparités de nombre et de nature d'atomes entraînent des différences de réactivité selon les directions cristallographiques.

Dans le cas largement étudié du silicium, on observe des anisotropies si l'on réalise une gravure chimique avec une solution contenant de l'hydrazine et de l'isopropanol. A partir d'un masque carré placé sur la surface (001) du cristal de silicium et orienté selon les plans $\langle 110 \rangle$, on obtient sur les flancs gravés un système de plusieurs biseaux perpendiculaires aux facettes correspondant à la famille de plans (211) qui sont les plans où la réaction est la plus rapide (Lee, 1969). Si on laisse la gravure se poursuivre, le mesa présenté sur la Figure II.2 prendra la forme d'un losange ayant pour côté les plans se gravant le plus vite, c'est-à-dire les plans $\langle 211 \rangle$. Sur la Figure II.2, les plans (111) diminueront de surface au fur et à mesure de la gravure jusqu'à disparaître.

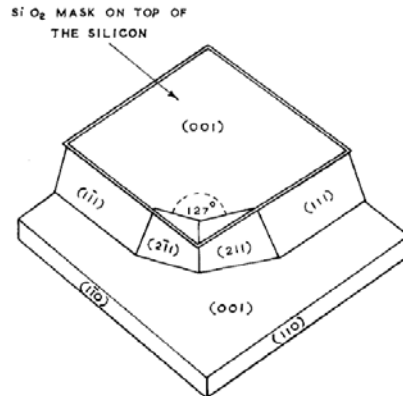


Figure II.2: Gravure d'un mesa carré de silicium aligné selon les directions <110> (Lee, 1969)

Quelle que soit la forme du méssa que l'on cherche à oxyder (ou à graver), il existe trois types de mesas (Figure II.3) à classer en fonction de la variation du périmètre du front d'oxydation (ou de gravure). Les mesas convexes sont des motifs pour lesquels ce périmètre diminue au fur et à mesure de la progression de l'oxydation (ou de la gravure). Les mesas concaves ont un périmètre d'oxydation qui augmente durant l'oxydation. Les mesas rectilignes en forme de ruban, lorsqu'ils s'oxydent, gardent la même forme toute la durée de l'oxydation (ou de la gravure).

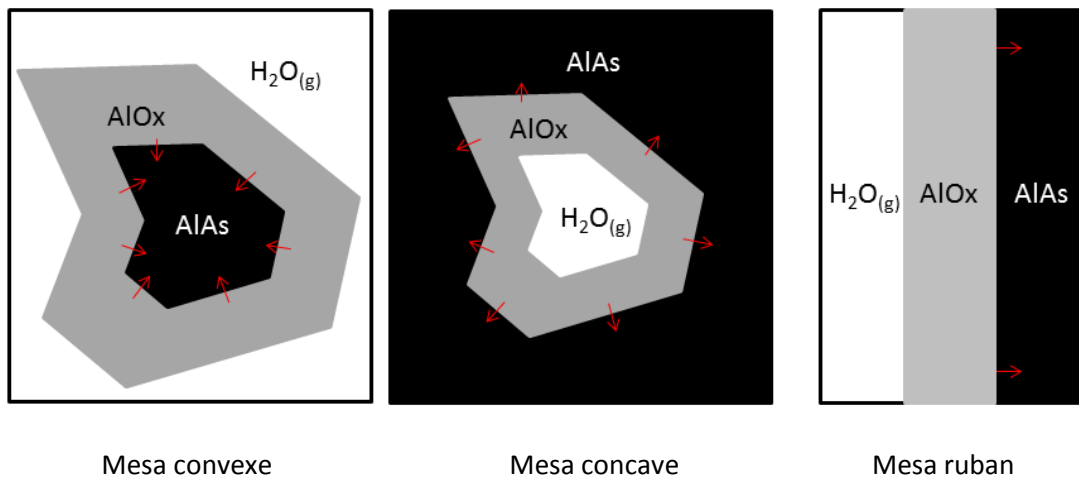


Figure II.3 : Les trois types de mesas utilisés pour l'oxydation (les flèches rouges représentent le sens de la progression de l'oxydation)

On peut déduire de l'exemple de la Figure II.3, une règle concernant la forme prise par un mesa gravé avec une réaction anisotrope. Le mesa formé à partir d'un masque carré ou en disque (correspondant à une surface convexe) aura la forme prise par l'intersection des plans rapides de la réaction de gravure. Pour un motif à graver ayant une surface concave, la forme finale aura celle des formes prises par l'intersection des plans lents de la réaction de gravure (Jaccodine, 1962). Si cette règle a été établie pour des procédés de gravure du silicium, on peut toutefois la généraliser à d'autres types de réactions chimiques et à tous les matériaux semiconducteurs cristallins.

2) Influence de la pression dans les équilibres chimiques

L'oxydant étant en phase vapeur, la pression dans le four d'oxydation aura une influence sur la cinétique d'oxydation. Lorsqu'un équilibre chimique est établi, une variation de pression fait évoluer l'équilibre de manière à s'opposer à cette variation (Arnaud, et al., 1988). C'est le principe de modération de Le Châtelier. Dans le cas de l'oxydation de l'AlAs par la vapeur d'eau, on a la réaction d'un solide avec un gaz. Une diminution de pression entrainera donc une baisse de la consommation en vapeur d'eau de la réaction. On peut donc s'attendre à une diminution de la vitesse d'oxydation avec une diminution de la pression de l'oxydant.

Si l'on prend l'exemple d'un équilibre chimique comprenant un solide et un gaz comme celui concernant le carbone et ses oxydes, le monoxyde (CO) et le dioxyde (CO₂).



Pour cet équilibre chimique, une augmentation de la pression provoquera donc un déplacement de l'équilibre chimique dans le sens de la production de carbone. En effet, dans ce sens, la réaction consomme deux moles de gaz pour n'en produire qu'une seule. Dans le cas de l'oxydation humide de matériaux AlAs et plus généralement d'Al_xGa_{1-x}As, la réaction se déroule entre une phase gazeuse (contenant de la vapeur d'eau) et une phase solide (la couche d'AlGaAs à oxyder). Toutefois, à la différence d'une réaction de gravure normale, l'oxydant n'est pas directement en contact avec le matériau à oxyder. L'eau sous forme de vapeur doit traverser une épaisseur d'oxyde déjà formé.

L'influence de la pression des gaz sur la cinétique d'oxydation se fait ressentir de manière indirecte. La concentration d'équilibre d'oxydant dans l'oxyde C^* dépend de la pression partielle en eau dans l'enceinte d'oxydation.

$$C^* = Kp \quad \text{Équation II. 2}$$

Où K est une constante et p la pression partielle en eau.

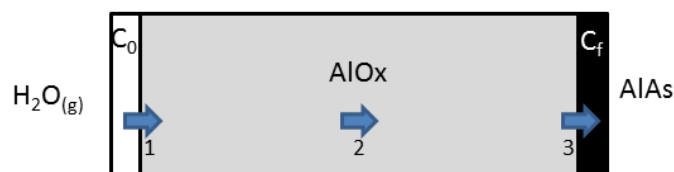


Figure II.4 : Trajet de l'oxydant (H₂O) à travers l'oxyde (AlOx)

C'est la différence entre la concentration C^* et la concentration C_0 de l'oxydant dans l'air à l'extérieur qui va déterminer le flux entrant d'oxydant dans le mesa. Lorsque la pression augmentera,

le flux d'oxydant entrant dans le mesa (zone blanche sur la Figure II.4) sera plus important, et donc la quantité d'oxydant disponible pour la réaction (zone noire) augmente.

La pression exerce également une force mécanique sur l'échantillon lui-même mais cette contrainte peut être considérée comme négligeable. En effet, les contraintes mécaniques engendrées par la réduction de volume lors de l'oxydation de l'Al(Ga)As en AlOx sont de l'ordre de la centaine de MPa (Landesman, et al., 1997) alors que la pression atmosphérique est de l'ordre de 100 kPa.

B) Le procédé d'oxydation et son anisotropie

1) Influence de l'orientation cristalline

Le modèle de Deal et Grove (chapitre 1) considère que l'oxydation est isotrope et ne considère pas la dépendance selon des orientations cristallines de la couche d'AlGaAs. Une différence de vitesse a pourtant déjà été observée selon les différents axes cristallographiques (P.O. Vaccaro, 1999) : la vitesse d'oxydation est plus rapide selon les directions $\langle 100 \rangle$ que selon les directions $\langle 110 \rangle$. On note toutefois que cet effet n'intervient que pour des couches AlGaAs ayant une faible teneur en gallium (inférieure à 8%) (Choquette, et al., 1997).

Cette dépendance de la cinétique d'oxydation en fonction de l'orientation cristalline a été étudiée de manière plus approfondie par d'autres travaux (P.O. Vaccaro, 1999) (Koizumi, et al., 1999). Pour cela, ils ont oxydé des hétérostructures AlAs/GaAs épitaxiés sur des substrats d'orientations différentes. Pour les substrats de type (100) qui sont les plus couramment utilisés, les observations réalisées confirment celles de Choquette et al. De plus, les mesures sur des substrats orientés (110) montrent que l'oxydation est facilitée dans les directions $[100]$, $[11\bar{1}]$ et $[\bar{1}\bar{1}1]$. Dans ces directions, le matériau présente des surfaces à terminaison métallique. Cet effet peut s'expliquer par le fait que l'aluminium forme de fortes liaisons avec l'oxygène ce qui facilite l'extraction des atomes d'aluminium à triple liaison alors que les liaisons formés entre les atomes d'arsenic et ceux d'hydrogène sont plus faibles.

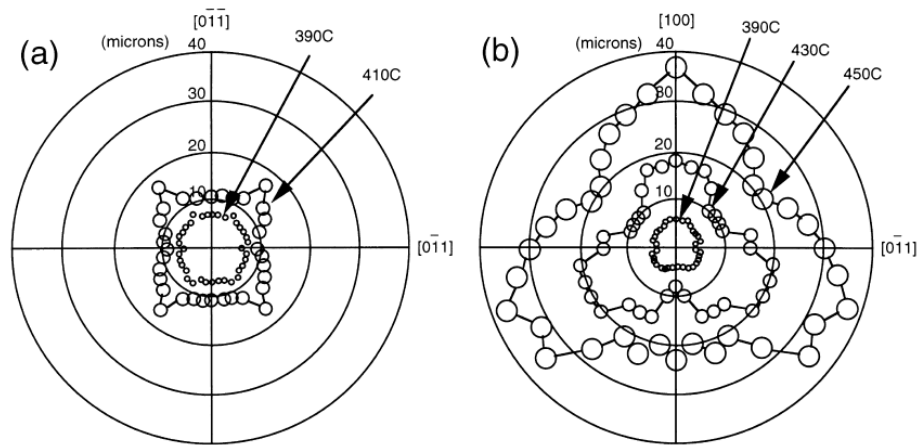


Figure II.5: Courbes polaires des profondeurs d'oxydation en fonction de l'orientation cristalline du substrat (a) wafer (100) et (b) wafer (110) (P.O. Vaccaro, 1999)

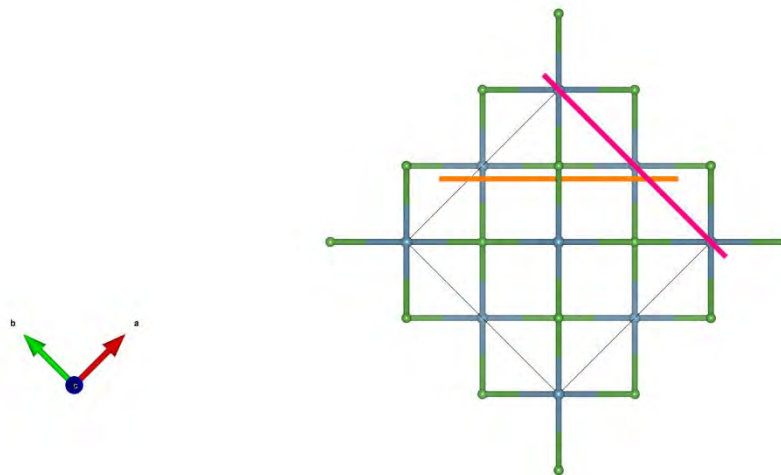


Figure II.6 : Maille élémentaire d'AlAs (les lignes correspondants aux plans <100>), à gauche le repère de la maille primitive

L'AlAs et le GaAs ont un paramètre de maille très proche, ce qui permet la croissance de couches successives d'AlAs et de GaAs dans la même structure cristalline, avec des contraintes relativement faibles et donc l'absence de défauts.

Sur la Figure II.6, on a représenté une maille élémentaire d'AlAs vu depuis le plan (001) avec en vert les atomes d'arsenic et en bleu les atomes d'aluminium. La ligne orange représente donc le plan (110) qui est un plan d'oxydation lent et la ligne violette représente le plan (100). On remarque que dans cette direction, les atomes contenus dans le plan (100) sont tous des atomes d'aluminium. A l'inverse, les directions <110> présentent une alternance d'atome d'aluminium et d'arsenic. D'après Vaccaro et al., l'anisotropie proviendrait du fait que les plans rapides d'oxydation sont à terminaison métallique.

2) Mesure expérimentale de l'anisotropie

Pour avoir une valeur quantitative de l'anisotropie d'une gravure, on réalise un motif en forme de roue de vélo, c'est-à-dire que l'on réalise un masque ayant des motifs triangulaires pointant vers un même point et espacé d'un écart angulaire fixe. Chaque motif présente donc des flancs de gravure avec une orientation cristallographique différente. Cela mène à des vitesses de gravure différentes pour chaque motif. Chaque motif de la roue sera donc sous-gravé sur une profondeur différente et le triangle restant aura une longueur qui dépendra de cette profondeur de gravure. Plus celle-ci sera grande, plus le motif restant sera petit et inversement. Vue du dessus, on obtient un ensemble de motifs représentant le diagramme de vitesse de la gravure (Figure II.8 à gauche).

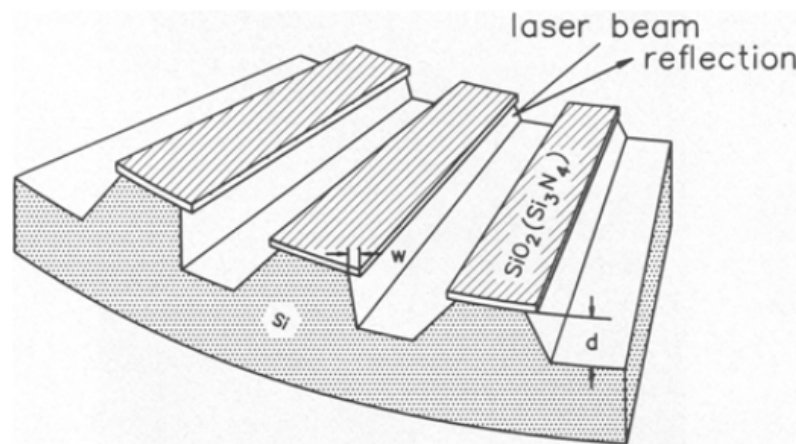


Figure II.7 : Schéma en coupe d'un motif en « roue de vélo » réalisé avec un masque en silice sur un wafer silicium
(Seidel, et al., 1990)

On utilise ce même type de motif dans le cas de l'oxydation des couches AlGaAs. On réalise par photolithographie des motifs triangulaires espacés similaires à ceux de la Figure II.7. Si l'oxydation est anisotrope, les mésas s'oxyderont à des vitesses différentes. Après une durée d'oxydation fixée, on obtient donc une série de motifs ayant des profondeurs d'oxydation différentes.

Sur l'image à droite de la Figure II.8, on voit un motif « en roue de vélo » après oxydation. Sur cette image, on a relié les points où se trouvait, pour chaque motif, le point non oxydé le plus proche du centre de la roue. Ainsi, on obtient une courbe polaire similaire à celles de la Figure II.5. L'image obtenue est orientée de la même façon que la Figure II.5. On remarque que la profondeur d'oxydation est maximale pour les directions $\langle 100 \rangle$ et minimale pour les directions $\langle 110 \rangle$.

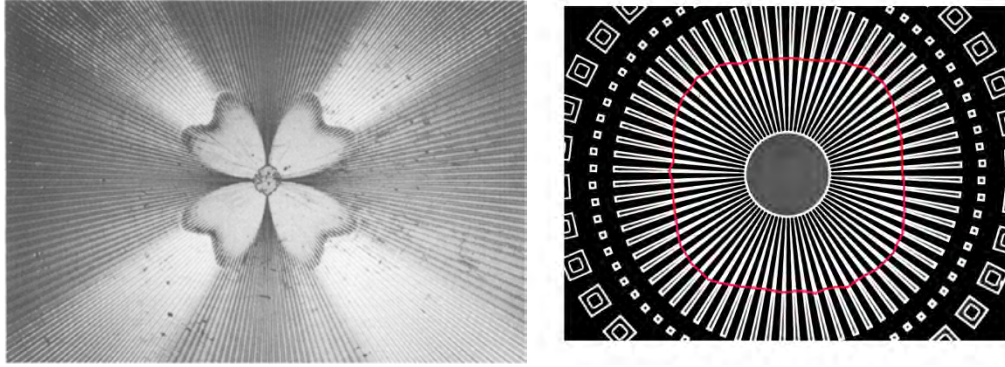


Figure II.8 : Diagrammes de vitesse de gravure anisotrope sur silicium (à gauche) (Seidel, et al., 1990) et d'oxydation d'AlAs (à droite) obtenus à partir de motifs en « roue de vélo »

Cependant, la réalisation d'un motif de test de gravure pour l'oxydation d'AlAs présente un inconvénient par rapport à l'étude d'une gravure anisotrope sur silicium. En effet, dans le cas d'une gravure, la disparition totale des motifs permet une définition nette du diagramme des vitesses de gravure. Dans le cas de l'oxydation d'AlAs, les mesas définis par la gravure restent présents après l'étape finale d'oxydation. Les bords de mesas sont alors difficilement séparables des fronts d'oxydation par un traitement d'images simple. Ce type de motifs en « roue de vélo » permet toutefois une représentation visuelle de la dépendance angulaire de la vitesse d'oxydation.

3) Influence des contraintes

Les contraintes présentes dans une succession de couches GaAs/AlGaAs ont deux origines :

- les contraintes engendrées lors de la croissance des couches GaAs/AlGaAs
- les contraintes liées à la réduction de volume des couches oxydées d'AlGaAs

Les contraintes liées à l'épitaxie proviennent de la différence de volume entre la maille élémentaire du GaAs et celle d'une couche AlGaAs. Le paramètre de maille du GaAs valant 5.6533 Å, celui d'une couche AlGaAs dépendra de la teneur en gallium x selon la formule suivante.

$$a = 5.6533 + 0.00809x \text{ Å} \quad \text{Équation II. 3}$$

D'autres contraintes apparaissent lors de l'oxydation d'une couche d'AlAs. En effet, lorsque une couche d'AlAs s'oxyde, le volume de l'oxyde résultant est plus faible que celui de la couche d'AlAs initiale de l'ordre de 12 à 13 %. Le volume de l'oxyde Al_2O_3 est de 2.85 Å^3 par atome d'aluminium et celui d'AlAs est de 3.57 Å^3 (Twisten, et al., 1996). En théorie, l'oxydation d'AlAs devrait donc entraîner une réduction de volume de la couche de 20 %. Cette différence entre la contraction théorique et la contraction expérimentale s'explique par le fait que l'oxyde formé est poreux. Cependant cette diminution de volume est plus restreinte (environ 8%) dans le cas de

l'oxydation d'alliages AlGaAs avec une faible teneur de gallium autour de 2/3 %, ce qui a amené les fabricants de composants VCSEL à base de diaphragme d'oxyde à privilégier l'oxydation de cet alliage $\text{Al}_{0.98}\text{GaAs}$ afin de réduire l'impact de ces contraintes liées à l'oxydation sur les performances et la fiabilité des composants.

Dans le cas des couches épaisses d'AlAs (de plus de 500 nm), cette réduction de volume entraîne des contraintes mécaniques importantes qui peuvent influencer la forme du front d'oxydation comme observé par F. Chouchane et al. (Chouchane, et al., 2014). Cette réduction de volume exerce une tension le long de l'interface AlOx/AlAs . Toutefois, comme la couche de GaAs au-dessus de la couche oxydée est plus fine que le substrat, les tensions mécaniques sont plus importantes à la base de la couche d'oxyde qu'au sommet. Il en résulte un front d'oxydation oblique formant un angle de 60° avec la face latérale du mesa, angle qui ne correspond à aucune orientation cristalline particulière.

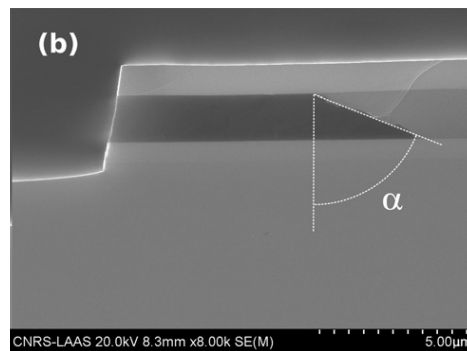


Figure II.9 : Observation MEB par la tranche d'une couche d'AlAs oxydé à 420°C pendant 30 minutes (Chouchane, et al., 2014)

Dans le cas d'une couche très mince (inférieure à 80 nm), il a été établi (R. L. Naone, 1997) un modèle basé sur le calcul des tensions de surfaces existantes qui existent entre les interfaces AlAs/GaAs , GaAs/oxyde et AlAs/oxyde . Le front d'oxydation à l'interface AlAs/oxyde prend une forme courbe avec un angle de contact qui dépend de l'énergie de surface de chaque interface. Le rayon de courbure de l'interface augmente lorsque l'épaisseur de la couche d'oxyde considérée diminue. De plus, ce rayon de courbure est le signe d'une pression qui s'oppose à la progression de l'oxyde et cette pression augmente l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation. L'oxydation est donc ralentie dans les couches d'AlAs fine jusqu'à être stoppée pour des couches de 15 nm.

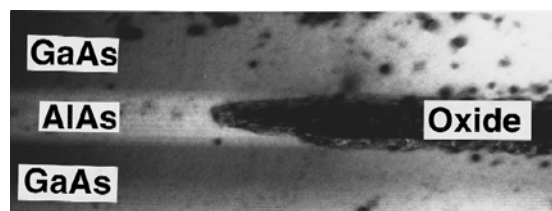


Figure II.10: Observation au microscope à effet tunnel du front d'oxydation d'une couche de 10 nm de AlAs oxydée à 450°C pendant 80 minutes (R. L. Naone, 1997)

Par ailleurs, pour ces oxydations de couches minces, le profil vertical courbe étant de faible extension latérale, on peut considérer que cette interface est essentiellement verticale et analyser la progression de l'oxyde suivant une évolution non plus tri mais bidimensionnelle.

Une analyse des contraintes exercées par la réduction de volume de la couche d'oxyde (Alonzo, et al., 2000) sur les couches situées au-dessus de l'oxyde suggère que, en dehors des zones d'interfaces, les contraintes présentent une symétrie bi-axiale dont l'axe principal est perpendiculaire au plan (100) d'observation. La contrainte s'exerce donc de manière uniforme dans ce plan. Par ailleurs, des profils de l'épaisseur de mésas de 30 μm de diamètre partiellement oxydés (figure II. 11) ont été mesurés par interférométrie en lumière blanche en régime de mesure à décalage de phase. Ce décalage est identique sur la partie oxydée du méso que la mesure soit faite dans la direction lente ou bien dans la direction rapide d'oxydation (partie non hachurée). Il n'y a donc pas de variation d'épaisseur de l'oxyde en fonction de la direction d'oxydation. On note également un changement d'épaisseur induit par l'oxydation (partie hachurée). Ce changement est à l'inverse de celui attendu. Cela est dû à la méthode de mesure qui mesure le décalage de phase entre les zones oxydées et non oxydées. Ce décalage dépend de l'épaisseur de l'échantillon mais aussi des indices optiques des matériaux. Le changement d'indice optique dû à l'oxydation induit ainsi un artefact de mesure. La mesure reste toutefois correcte pour la partie oxydée du méso et tend à confirmer que la contrainte est uniforme dans le plan perpendiculaire à la direction de croissance des couches et à exclure une influence de la contrainte sur l'anisotropie de l'oxydation.

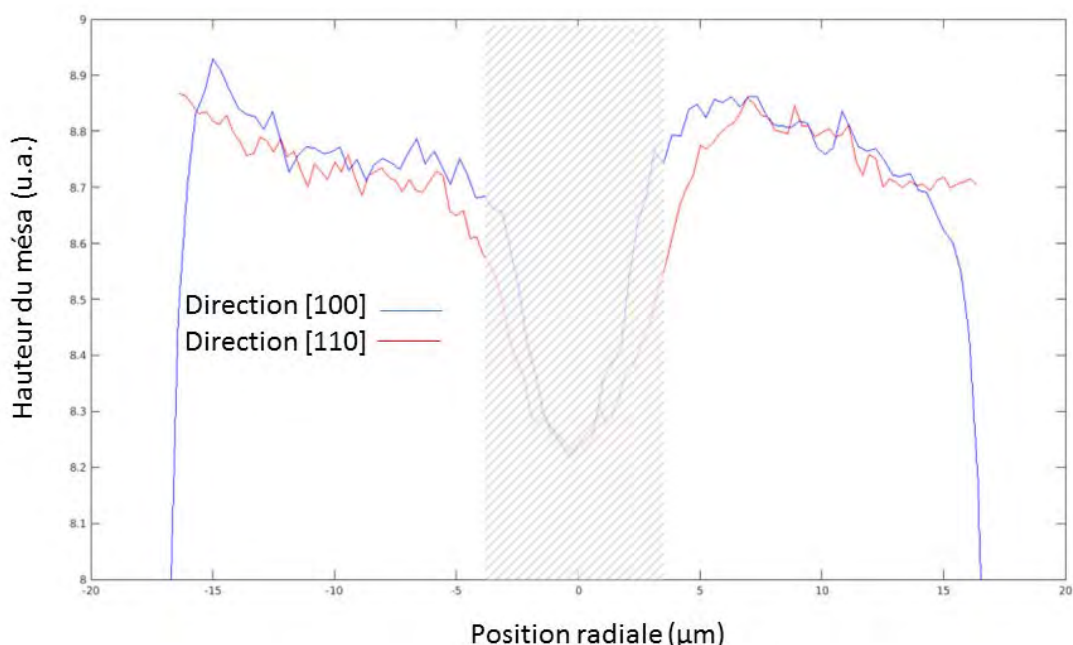


Figure II. 11 : Mesures par profilomètre optique interférentiel de l'épaisseur d'un méso circulaire partiellement oxydé dans les directions lente et rapide d'oxydation

C) Approche expérimentale utilisée

La cinétique d'oxydation des couches d'AlGaAs peut ainsi être influencée par plusieurs paramètres que sont l'épaisseur de la couche d'oxyde, les contraintes mécaniques ou la température. Ces influences étaient déjà plusieurs fois observées et modélisées. Toutefois, aucune mesure expérimentale de l'anisotropie de l'oxydation, à l'exception de travaux de Vaccaro et al., n'a été faite dans la littérature.

Dans ce paragraphe, on décrit la méthodologie que nous avons adoptée pour étudier l'anisotropie de l'oxydation. L'approche consiste en une étude paramétrique des conditions d'oxydation sur des échantillons spécifiquement conçus et l'extraction des profils d'oxydation résultant enregistrés in-situ et en temps réel par un système d'imagerie optique.

1) Description du four d'oxydation

a) L'enceinte d'oxydation

Les oxydations des couches d'AlGaAs se font dans la centrale de technologie RENATECH du LAAS dans un four d'oxydation ayant une enceinte permettant de contrôler la température et pression de travail ainsi que les flux de gaz et d'eau injectés dans l'enceinte.

Le four d'oxydation (voir Figure II.12) permet de travailler à des pressions allant de 10 à 900mbar et permettant de chauffer les substrats à oxyder à des températures pouvant atteindre jusqu'à 600°C. Ces températures sont régulées sur deux zones intérieure et extérieure sous le suscepteur au dixième de degré près par deux boucles distinctes de rétroaction PID. L'eau servant à l'oxydation est mélangée en amont à de l'azote hydrogéné, N_2H_2 , dans un système d'évaporation de liquide contrôlé CEM (Controlled and Evaporated Mixing) (Marque Bronkhorst) qui fait office de mélangeur et d'injecteur à une température de 95°C. Le mélange gazeux humide est ensuite injecté dans l'enceinte contenant l'échantillon à oxyder. Les flux de gaz sont fixés par des débitmètres massiques, et la pression de l'enceinte est stabilisée par un pompage régulé par une vanne proportionnelle. Dans des conditions standard, l'oxydation se fait à une pression de 500 mbar, sous un flux de N_2/H_2 de 1 l/min et de 10 g/h d'eau.

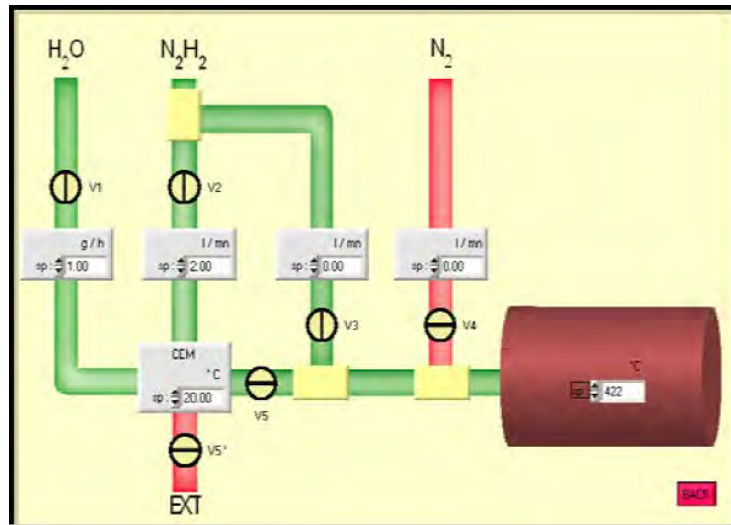


Figure II.12 : Schéma du circuit d'alimentation en gaz du four d'oxydation

Afin de garantir une reproductibilité du procédé d'oxydation, les séquences d'opérations avant et pendant le processus d'oxydation sont programmées sur un PC, qui commande de manière autonome les actions sur le four. Cependant l'opérateur peut intervenir à tout moment pour stopper la réaction d'oxydation en coupant simultanément le système de chauffage et le flux de gaz humide.

b) Le système de suivi optique in-situ de l'oxydation

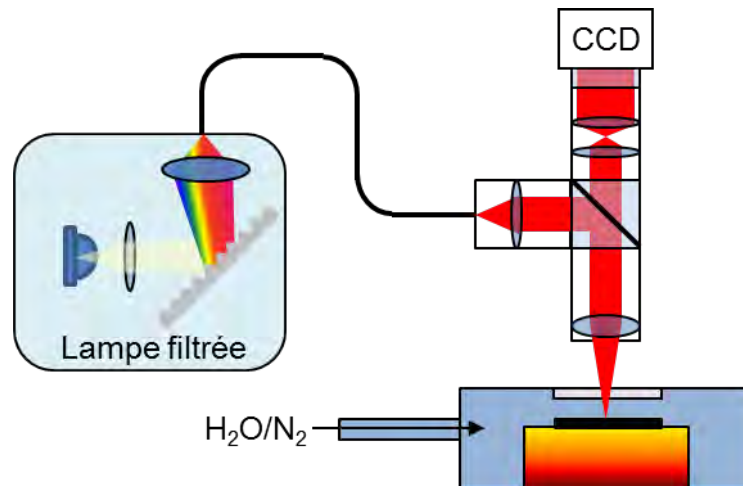


Figure II.13 : Schéma du système in-situ de suivi optique du procédé d'oxydation

Pour permettre un contrôle en temps réel de la progression de l'oxydation, le four d'oxydation est équipé d'un système d'imagerie basé sur les différences de réflectivité, dans la gamme du proche infrarouge, entre les zones où la couche enterrée d'AIA a été ou pas oxydée. Le système est composé de trois parties distinctes (Figure II.13) :

- une caméra CCD Sony XCGH280E sensible dans le proche infrarouge branchée sur une carte Giga Ethernet.

- un microscope composé d'un zoom motorisé Navitar 12x et d'un objectif Mitutoyo G Plan Apo 50X, pouvant atteindre un grandissement maximal d'environ 100x

- un système d'illumination spectralement résolu constitué d'une lampe halogène et d'un monochromateur Spectral Products CM110 délivrant un signal de spectre gaussien de 7 nm de largeur totale à mi-hauteur, accordable sur la plage 670-1000nm avec une précision de ± 0.6 nm.

L'AlOx ayant un indice de réfraction beaucoup plus faible que l'AlAs (~ 3 dans les longueurs d'onde visibles contre ~ 1.6 pour l'AlOx), l'oxydation induit un changement des épaisseurs optiques des couches oxydées, qui, à leur tour, modifient le spectre de réflectivité et donc leur couleur depuis la surface de l'échantillon. Si l'on calcule les coefficients de réflectivité et de transmission de la structure suivante : GaAs substrat / AlAs 70nm / GaAs 50nm, on obtient un coefficient de réflexion de 0.35 à 670 nm. Lorsque la couche d'AlAs s'oxyde, le coefficient de réflexion de la structure passe à 0.81. Ce changement de réflectivité lors de l'oxydation explique le fait que l'on puisse observer l'oxydation in-situ même à des longueurs d'onde pour lesquelles le GaAs est partiellement opaque ($\lambda_{\text{éclairage}} < \lambda_{\text{bande interdite GaAs}}$).

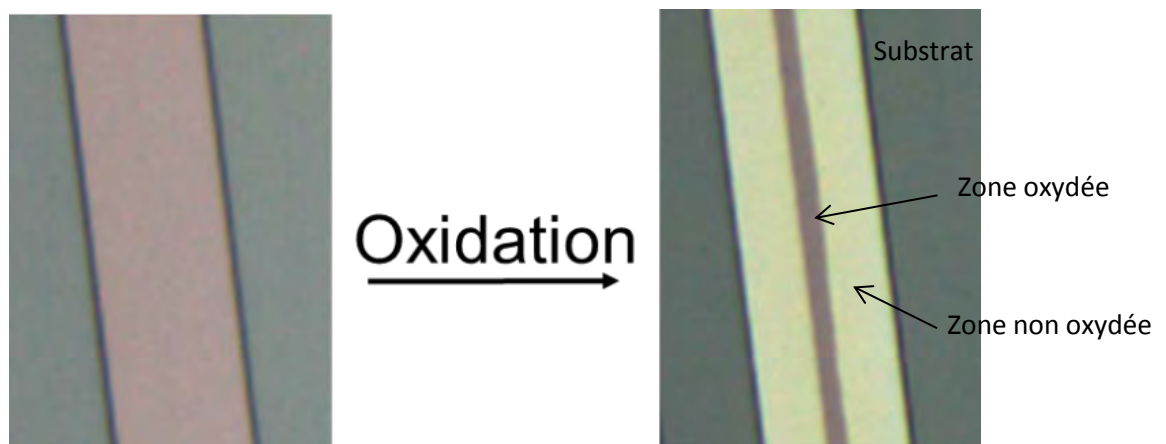


Figure II.14 : Oxydation partielle d'un mesa planaire

La bande interdite du GaAs varie de 870 nm (1.424 eV) à température ambiante à 1021 nm (1.214 eV) à 450°C mais la visualisation est possible à des longueurs d'onde visibles et proche infrarouge (i.e. détectable sur une caméra CCD) du fait de la faible épaisseur des couches supérieures de GaAs (30-50 nm) déposées sur les couches à oxyder.

Avec un grandissement comme obtenu sur les images des figures II.15 et II.16, on obtient une résolution spatiale de 100 nm par pixel. Toutefois, il faut également considérer les limites physiques du microscope. L'objectif utilisé est limité par son ouverture numérique $NA = 0.5$ (limitée par la grande distance de travail = 30 mm) et la longueur d'onde d'observation $\lambda = 670$ nm. Le critère de Rayleigh nous donne la formule suivante pour la résolution :

$$d = \frac{\lambda}{2NA} = 670 \text{ nm}$$

Équation II. 4

L'ouverture numérique de l'objectif limite également le champ maximal de visualisation à un cercle de 200 μm de diamètre.

Pour avoir une estimation expérimentale et non plus numérique de la précision de mesure du microscope, nous avons utilisé une mire réalisée par lithographie par projection (stepper) qui présente des lignes, insolées dans une résine photosensible, de largeur variant de 5 μm à 100 nm et de directions différentes. Lorsque l'on observe ces mires avec notre système de microscopie sous lumière blanche (600-1100nm), on observe que les lignes restent discernables les unes des autres pour des largeurs supérieures à 900 nm ce qui confirme l'évaluation faite à partir du critère de Rayleigh.

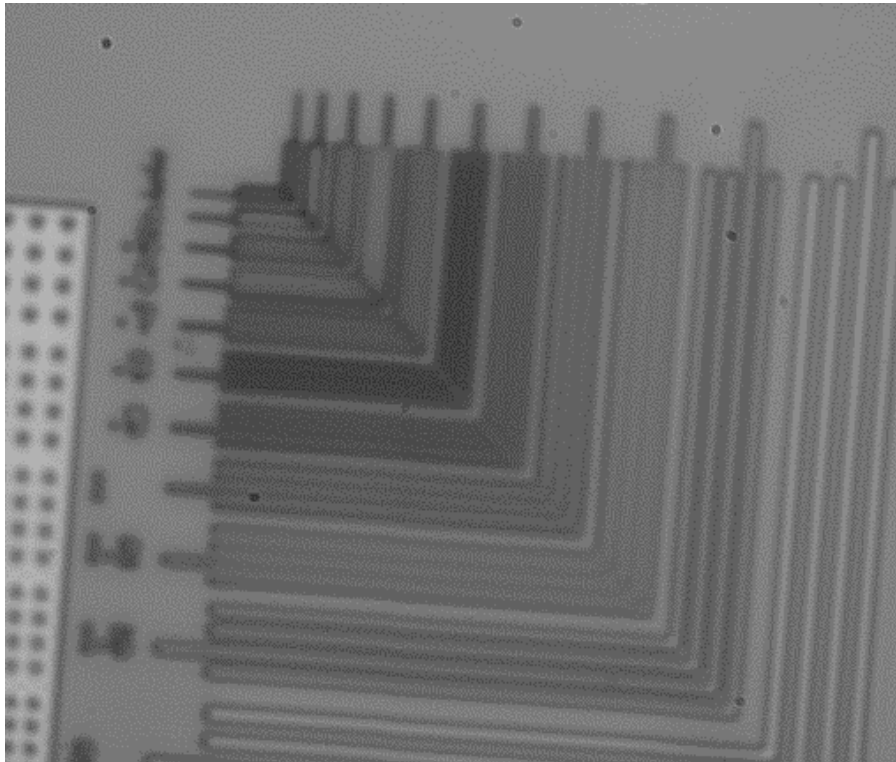


Figure II.15: Image de lignes de côtes prise avec le système de visualisation du four d'oxydation

2) Extraction des fronts d'oxydation

a) Le traitement d'images : extraction de bords/contours

La Figure II.16 montre un exemple de mesa en cours d'oxydation photographié grâce au système de visualisation présenté au paragraphe précédent. On peut voir un mesa circulaire partiellement oxydé. Les zones en blanc correspondent à la partie du mesa qui a été oxydée et les zones en gris sont les zones non encore oxydées d'AlAs. Le mesa présenté mesure 60 μm de diamètre. L'image présente deux variations d'intensité notables qu'il s'agira de détecter ; la plus extérieure délimite le bord du mesa, la plus intérieure délimite l'interface entre l'oxyde et l'AlAs.

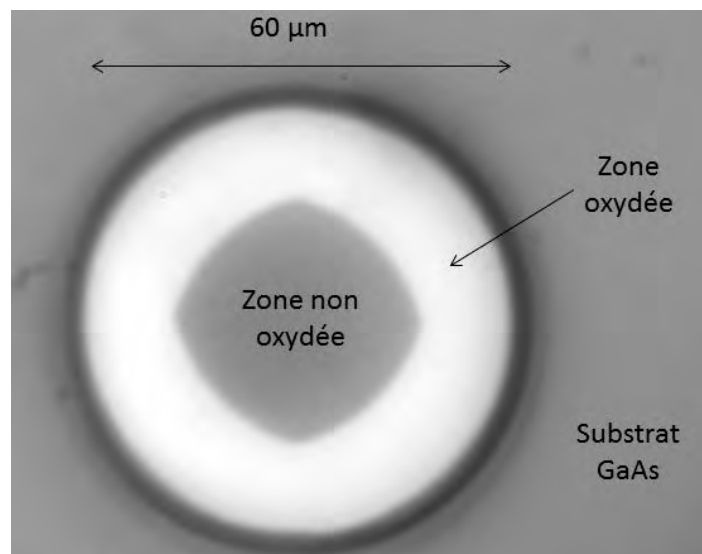


Figure II.16 : Exemple d'un mesa partiellement oxydé vu avec le système de visualisation du four AlOx

Pour connaître la position d'un front oxydation, on réalise, grâce à ce système de visualisation une série d'images à différents moments en cours de process d'oxydation. Sur chaque image, on définit une région d'intérêt circulaire sur laquelle on fera une détection sur des rayons espacés d'un angle de un degré. Enfin, les positions des points obtenus sont converties en coordonnées réelles pour en déduire la cinétique de l'oxydation (Figure II.17).

Cette détection de contours se fait à partir d'une image à 255 niveaux de gris. Le logiciel utilisé, exploitant les fonctions de traitement d'images de la bibliothèque National Instrument IMAQdx sous Labview, détecte les maximums de variations de l'intensité lumineuse en parcourant les pixels qui sont situés selon les rayons du mesa que l'on oxyde. Les algorithmes (Sobel et Canny) permettant de réaliser la détection de contours se base sur le calcul du gradient de niveaux de gris de l'image à traiter. Ce calcul se fait en calculant le produit de convolution entre la matrice correspondant à l'image à traiter et deux matrices correspondant au calcul du gradient horizontal et vertical (filtres de Sobel). Pour des images complexes, un lissage de l'image est effectué pour éviter la détection de faux contours (algorithme de Canny).

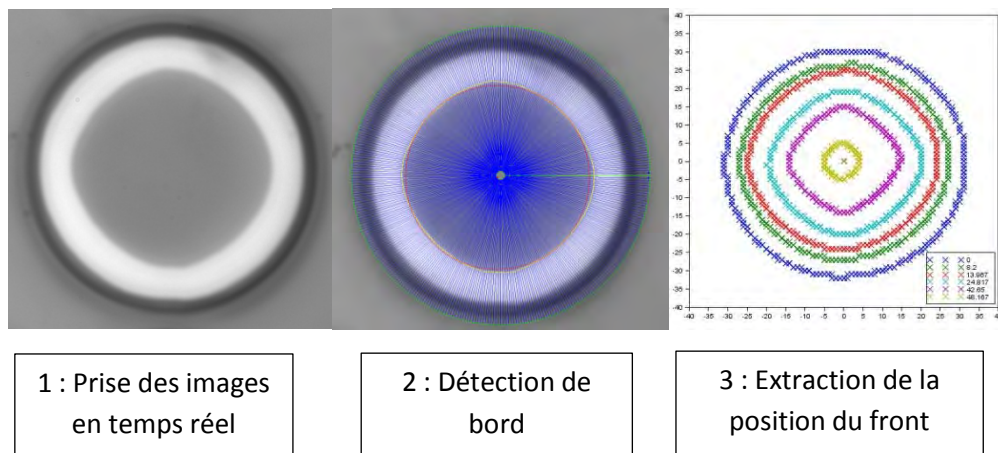


Figure II.17: Etapes successives d'extraction de la position des fronts d'oxydations pour un mesa circulaire

On cherche à déterminer la précision et la répétabilité de l'algorithme utilisé. Pour cela, on réalise une étude statistique sur les différents paramètres réglables de l'algorithme de détection. Sur une série d'images représentant l'oxydation d'un mesa circulaire, on réalise 50 détections de front d'oxydation sur une même image en changeant de manière aléatoire les paramètres de détection. On obtient donc cinquante positions de front d'oxydation pour chaque image pour lesquels on peut calculer l'écart type. Cet écart-type en fonction du diamètre d'ouverture du mesa est tracé sur la Figure II.18. Il varie autour de 0.005 μm pour la plupart des images traitées à l'exception des images correspondant au début et à la fin de l'oxydation où l'écart-type vaut respectivement 0.01 et 0.05 μm .

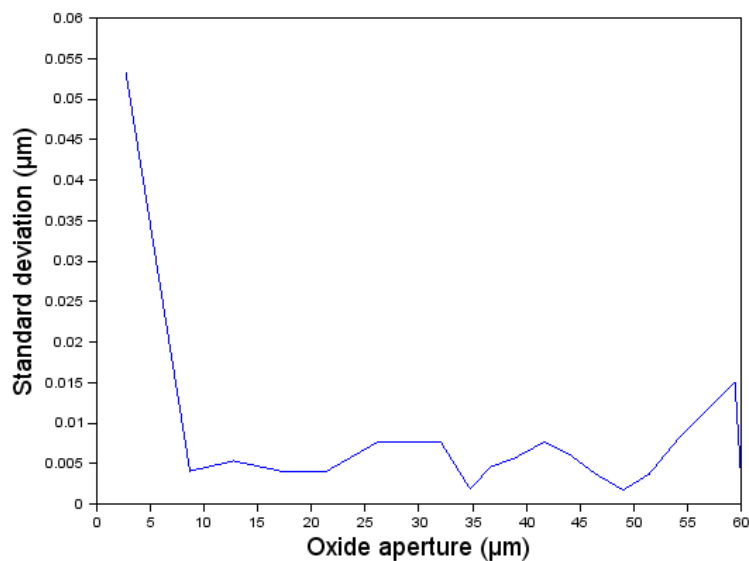


Figure II.18 : Variation de l'écart type de détection du front d'oxydation

Les résultats obtenus confirment la fiabilité du logiciel de détection de contours utilisé. On remarque que la variation de la position de détection reste minimale (inférieure à 1%) pour la plupart des positions du front d'oxydation. Toutefois on remarque une baisse de précision de l'algorithme en début et en fin d'oxydation. Cette baisse de précision est due à la difficulté de détecter une variation de luminosité nette dans la zone oxydée et la zone non encore oxydée. La détection reste toutefois très fiable et l'erreur induite par cette détection reste négligeable par rapport à l'erreur induite par l'optique du système de visualisation.

b) Extraction des paramètres physiques du procédé d'oxydation

Grâce à l'algorithme présenté au paragraphe précédent, on peut déduire des images prises pendant l'oxydation la distance entre le front d'oxydation et le bord du méso dans toutes les directions du plan. La vitesse d'oxydation est alors la variation dans le temps de cette distance dans les différentes directions de l'espace, $v_{<xyz>} = \frac{dL_{<xy>}}{dt}$ avec $L_{<xy>}$ est la distance oxydée selon la direction <XY>.

Pour évaluer les variations d'anisotropie en fonction des changements de conditions d'oxydation, il faut définir des critères permettant de la quantifier dans les différentes expériences présentées dans ce chapitre. On peut se baser sur trois grandeurs :

- Le temps : on mesure alors une différence de temps d'oxydation complète entre deux motifs de taille identique orientés respectivement selon <100> et selon <110>.
- La distance : pour une durée d'oxydation identique, la différence de longueur d'oxydation entre la progression selon les directions <100> et celle selon les directions <110>
- La vitesse : la différence de vitesse d'oxydation entre les directions <100> et <110>.

On peut ainsi définir un coefficient d'anisotropie sans dimension de la manière suivante :

$$a = \frac{a_{<110>} - a_{<100>}}{a_{moy}} \quad \text{Équation II. 5}$$

Dans l'équation précédente, a peut désigner un temps, une longueur ou une vitesse d'oxydation. Si la vitesse d'oxydation moyenne est constante, tous ces coefficients sont équivalents.

3) Description des échantillons utilisés

Plusieurs types d'échantillons ont été réalisés pour faire des tests d'oxydation. Ces échantillons sont réalisées grâce à une épitaxie par jet moléculaire et comprennent une couche d'AlAs (ou $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$) de 70 nm surmontée d'une couche protectrice de GaAs, toutes les deux déposées sur un substrat de GaAs orienté (100).

L'épaisseur de la couche d'AlAs a été choisie de manière à pouvoir négliger son influence sur la vitesse d'oxydation. Les travaux de Choquette et al. montrent que cette influence peut être négligée pour une épaisseur de couche supérieure à 60 nm (Choquette, et al., 1997).



Figure II.19: [Schéma de la structure de l'échantillon 2209 utilisé](#)

L'épaisseur de la couche supérieure de GaAs est le résultat d'un compromis entre une épaisseur minimale facilitant l'observation optique et la gravure du mesa pour accéder à la couche à oxyder et une épaisseur plus importante permettant d'éviter l'oxydation par la surface de la couche d'AlGaAs au travers de cette couche protectrice. Certaines oxydations (de longue durée) présentant des départs d'oxydation via les défauts d'épitaxie débouchant à la surface de l'échantillon (voir Figure II.20), une couche de 45 nm de silice amorphe a été rajoutée, par technique CVD (chemical vapor deposition) sur certains échantillons pour éviter cet artefact.

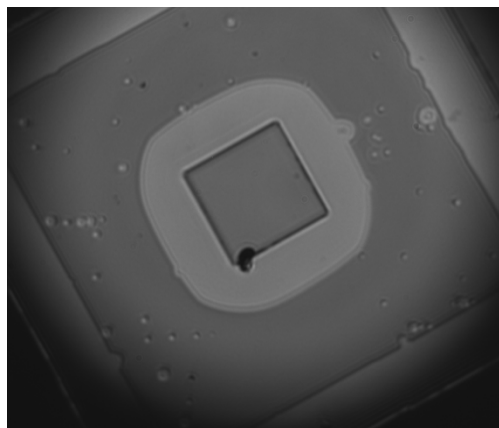


Figure II.20: [Exemple de mesas présentant une oxydation de surface par des défauts d'épitaxie](#)

Une liste des différents échantillons et de leur structure est présentée dans le tableau ci-dessous :

Nom de l'échantillon	Couches déposées
2209	GaAs (30 nm)/AlAs (70 nm)
2209_AS	SiO ₂ (50 nm)/GaAs (30 nm)/AlAs (70 nm)
A441	GaAs (50 nm)/Al _{0.98} Ga _{0.02} As(70 nm)
A443	GaAs (50 nm)/AlAs(70 nm)

Tableau II. 1 : [Liste des échantillons utilisés pour les tests d'oxydation](#)

4) Préparation des échantillons utilisés

Les différents mesas ont été définis par lithographie laser et transférés par gravure plasma. Une fois la résine révélée, les échantillons sont collés à un wafer de GaAs avec de l'huile Fomblin pour être ensuite traités par gravure plasma chlorée pendant une minute. La profondeur de gravure obtenue est de 170 nm créant ainsi une mise en contact de la couche d'AlAs avec l'air (ou le gaz chargé en eau). Le délaquage de la résine s'effectue par un nettoyage de l'échantillon à l'acétone et à l'alcool. Les étapes successives du procédé utilisé sont résumées dans le Tableau II. 2.

1. Dépôt SiO₂

Dépôt par PECVD à 300°C

2. Enduction de résine SPR700

Epaisseur 1 µm

Résine positive

3. Lithographie laser

Machine utilisée: Heidelberg Instruments DWL200

4. Gravure ICP : Impression des motifs dans GaAs/AlGaAs

Gravure chlorée

Collage de l'échantillon à l'huile Fomblin

Nettoyage Fomblin bains successifs de PFS et HFE

Délaquage de la résine Plasma O₂

5. Désoxydation

Solution à l'acide chlorhydrique diluée (1:10)

6. Oxydation

Conditions standards

Débit eau: 10g/h

Débit N₂H₂: 1L/min

Pression: 500 mbar

Tableau II. 2 : [Protocole expérimental standard pour l'oxydation d'un échantillon](#)

Pour s'assurer du délaquage complet de la résine, les échantillons sont soumis à un plasma oxygène de 800W durant cinq minutes. Les échantillons sont ensuite plongés dans une solution d'acide chlorhydrique diluée (1:10) pendant une minute afin de supprimer les oxydes natifs formés au contact de l'air. A ce stade, les échantillons sont prêts à être oxydés.

D) Mesure de l'anisotropie en fonction des paramètres de l'oxydation

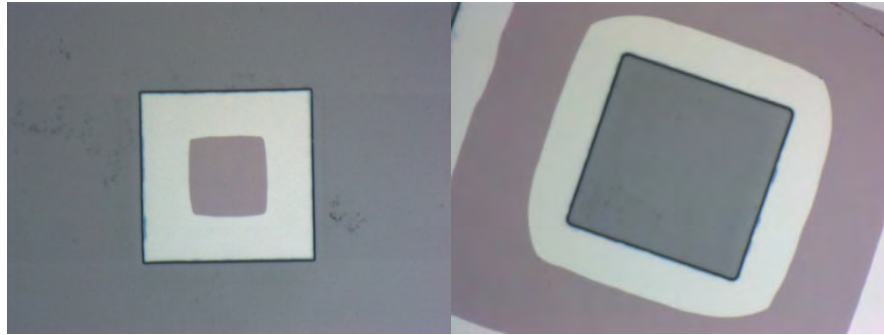
Comme vu précédemment, la vitesse d'oxydation des couches d'AlGaAs présente une dépendance aux orientations cristallographiques avec notamment une oxydation des couches d'AlAs plus rapide selon la famille de directions $\langle 100 \rangle$ que selon les directions $\langle 110 \rangle$. On cherche dans cette section à obtenir les données nécessaires à l'établissement d'un modèle permettant de calculer la dépendance spatiale et temporelle du front d'oxydation. Il est donc important d'obtenir des informations sur l'anisotropie de l'oxydation ainsi que sur les paramètres pouvant l'influencer comme la température ou la pression. En particulier, on cherche à savoir s'il existe des paramètres de contrôle du procédé d'oxydation qui permettraient de contrôler l'anisotropie résultante.

1) Anisotropie: orientation cristalline

L'objectif de cette partie de l'étude présentée dans ce paragraphe est de confirmer la dépendance cristalline de l'oxydation de structures épitaxiées sur GaAs (100). Deux échantillons (2209) comportant des mesas carrés concaves et convexes de 50 μm de côté ont été oxydés à deux températures différentes, 400°C et 420°C pendant respectivement 15 et 13 minutes. Les côtés des mesas sont orientés dans des directions allant de la direction $[1\bar{1}0]$ à la direction $[110]$ par pas de 5° pour les mesas convexes et par pas de 10° pour les mesas concaves.

Ici, l'extraction des fronts d'oxydation a été réalisée selon la méthode décrite au paragraphe C-2, à partir de mesures faites ex-situ à l'aide d'un microscope optique ayant un grossissement de x100 et où, sur chaque image, un pixel représente 125 nm.

On mesure ainsi la profondeur d'oxydation pour les deux types de mesas étudiés (concave et convexe) et les différentes orientations étudiées. Les mesures de longueur d'oxydation sont faites grâce à une observation au microscope optique comme illustré sur la Figure II.21. Le motif en « roue de vélo » présenté à la Figure II.8 montre une symétrie d'ordre 4 de la longueur d'oxydation dans le plan. En effet, pour un mesa carré, dont les côtés sont orientés selon les directions $\langle 110 \rangle$, le front d'oxydation reste carré ce qui signifie que les vitesses d'oxydation est la même pour ces quatre directions.



Mesa convexe orienté à la direction $[110]$	Mesa concave orienté à 70° de la direction $[\bar{1}\bar{1}0]$
---	---

Figure II.21: Exemple de mesas concaves (image de gauche) et convexe (image de droite) partiellement oxydés à 420°C

Les résultats obtenus sont représentés sur les Figure II.22 et Figure II.23. Chaque point de mesure représente la moyenne entre les quatre directions cristallographiques présumées équivalentes.

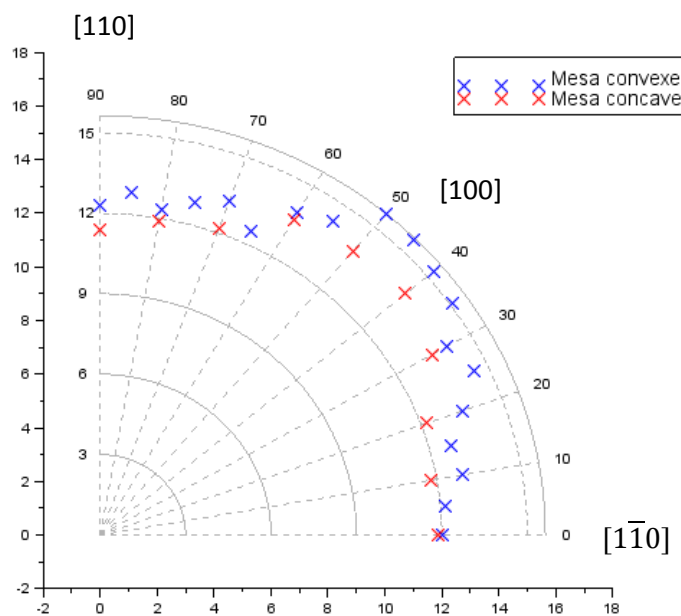


Figure II.22: Longueur d'oxydation pour des mesas convexes (bleu) et des mesas concaves (rouge) en fonction de l'orientation du mesa pour une température d'oxydation de 400°C

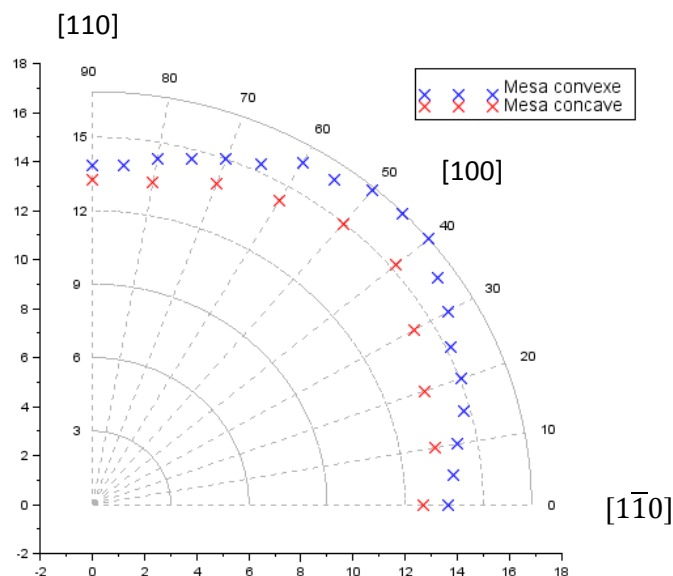


Figure II.23: Longueur d'oxydation pour des mesas convexes (bleu) et des mesas concaves (rouge) en fonction de l'orientation du mesa pour une température d'oxydation de 420°C

On remarque tout d'abord que comme pour Vaccaro et al., on obtient un maximum de profondeur d'oxydation pour la direction $[100]$ et un minimum pour les directions $\langle 110 \rangle$.

Les résultats obtenus confirment des résultats montrés dans la thèse de Farès Chouchane (Chouchane, 2012), à savoir que pour une même durée d'oxydation, l'oxyde pénètre plus profondément dans des mesas convexes que dans des mesas concaves. Cette différence a également été observée pour des oxydations latérales de silicium (Kao, et al., 1987).

Le tableau ci-dessous résume les coefficients d'anisotropie en vitesse pour les différentes températures d'oxydation étudiées ainsi que les longueurs d'oxydation moyenne pour chaque type d'oxydation.

Température d'oxydation (°C)	Durée d'oxydation (min)	Distance convexe oxydée (μm)	Distance concave oxydée (μm)	Anisotropie spatiale convexe	Anisotropie spatiale concave
400	15	13.57	12.61	0.23	0.17
420	13	15.18	13.89	0.19	0.15

Tableau II. 3: Evolution de l'anisotropie pour différentes formes de mesas et différentes températures

On obtient une anisotropie légèrement plus faible avec une augmentation de la température. Ce résultat semble en contradiction avec les travaux de Vaccaro et al. qui voient une augmentation de l'anisotropie avec celle de la température (voir Figure II.5a). On remarque aussi que cette anisotropie n'est pas équivalente suivant le type de mesa considéré. L'anisotropie est plus

importante ($b_{\text{convexe}} - b_{\text{concave}} = 0.06$ à 400°C) pour une oxydation de motifs convexes que pour une oxydation de motifs concaves. On peut voir dans ce phénomène une influence de la diffusion de l'eau dans l'oxyde. En effet, pour un flux entrant constant, la surface à oxyder dans le cas convexe diminue au fur et à mesure de l'oxydation alors que dans le cas concave cette surface augmente.

2) Equivalence des différents coefficients d'anisotropie utilisés

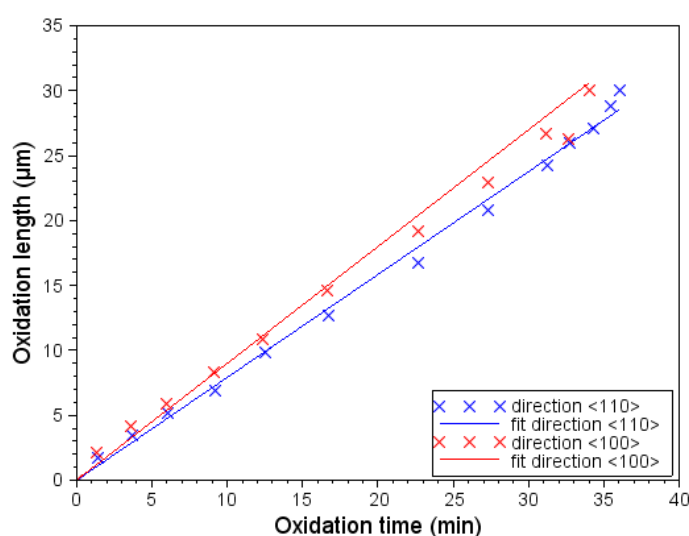


Figure II.24 : Evolution de l'ouverture de mesas carrés orientés selon les directions <100> et <110>

Dans le cas d'une oxydation de mesas convexes carrés (Figure II.24), on remarque que la profondeur d'oxydation suit au cours du temps une progression linéaire. On peut donc établir une équivalence entre la profondeur, le temps et la vitesse d'oxydation. Les coefficients à partir de temps d'oxydation sont calculés à partir des temps de fermeture des mésas alors que ceux à partir de profondeurs d'oxydation l'ont été pour des profondeurs obtenues après 27 minutes d'oxydation. Les coefficients obtenus à partir des vitesses d'oxydation sont obtenues grâce à une régression linéaire des données tracées sur la Figure II.24. Le résultat de ces trois méthodes de calcul est donné dans le Tableau II. 4.

Coefficient d'anisotropie calculé à partir :	Valeur du coefficient
Temps	0.06
Distance	0.1
Vitesse	0.13

Tableau II. 4 : Coefficients d'anisotropie calculés à partir des données de la figure II.23

Quelle que soit la méthode de calcul, on voit que le coefficient d'anisotropie reste du même ordre de grandeur. Dans des cas où la progression de l'oxyde est linéaire, on peut donc établir une équivalence entre les trois méthodes de calcul.

3) Influence de la pression sur la cinétique d'oxydation

Dans ce paragraphe, on décrit l'étude de l'influence de la pression sur la cinétique d'oxydations réalisées à une température de 400°C, en s'intéressant plus particulièrement à l'utilisation de pressions plus faibles que la pression standard de fonctionnement du four (500 mbar). D'après la relation de Henry (Deal & Grove, 1965) (Équation II. 2), la pression de l'enceinte a une influence directe sur la concentration d'oxydant dans l'oxyde.

Pour mener cette étude, on a utilisé des mesas de forme carrée convexe de 60 µm dont les côtés sont orientés soit selon les plans (100) soit selon les plans (110) définis sur un échantillon du type A443.

Si l'on regarde l'évolution de la vitesse moyenne d'oxydation (Figure II.25), on remarque une évolution linéaire de la vitesse moyenne d'oxydation pour des pressions inférieures à 200 mbar et une saturation pour des pressions supérieures. Cette tendance est similaire à celle observée lors de la thèse de Mustapha Condé (Condé, 2008) malgré des conditions d'oxydation différentes (celle de M Condé ayant été faite à 420 °C avec des mésas rectilignes et une épaisseur d'AlAs plus faible (50 nm).

Comme indiqué au paragraphe A-2, la pression contrôle de façon indirecte la concentration en eau fournie pour l'oxydation. L'évolution observée s'explique donc par le fait que l'oxydation est, aux faibles pressions, limitée par l'apport en eau et devient limitée par la conversion en oxyde lorsque le flux d'eau devient excédentaire.

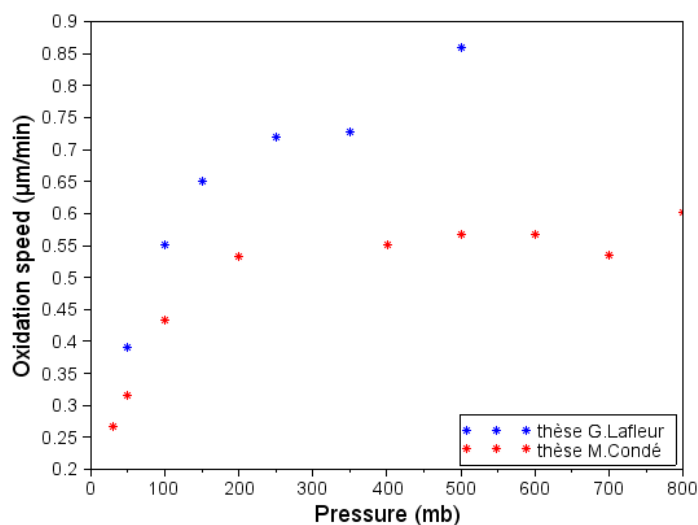


Figure II.25: Vitesse d'oxydation en fonction de la pression du four d'oxydation

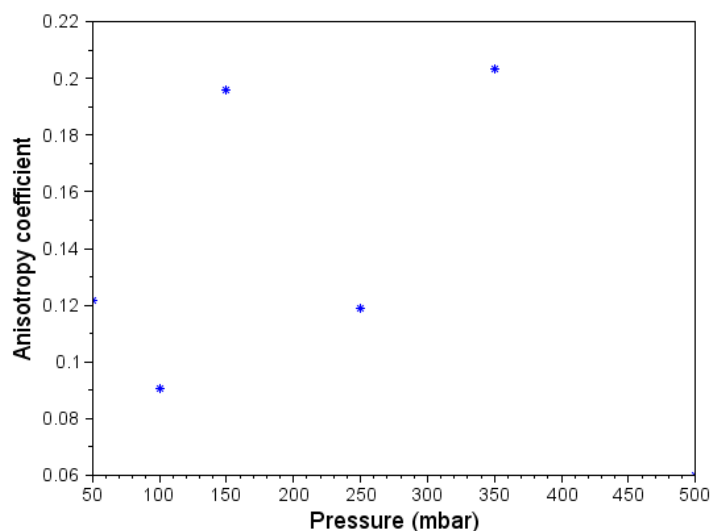


Figure II.26 : Variation de l'anisotropie en fonction de la pression d'oxydation

On observe deux ordres de variation du coefficient d'anisotropie. Une anisotropie ayant un coefficient proche de 0.2 est observée pour des pressions d'oxydation de 150 et 350 mbar. Pour les autres pressions testées, le coefficient d'anisotropie avoisine 0.1. Ces variations ne permettent pas de donner une corrélation claire sur l'influence de la pression sur l'anisotropie.

4) Influence du débit de gaz porteur

L'influence du gaz porteur sur la vitesse moyenne d'oxydation a déjà été étudiée dans des travaux antérieurs (Ashby, et al., 1997). Il a été établi qu'utiliser de l'oxygène comme gaz porteur bloquait toute oxydation. D'autres gaz porteurs inertes comme le diazote ou l'argon ont aussi été utilisés pour réaliser des oxydations sans qu'un changement sur la vitesse d'oxydation ne soit observé.

On a toutefois cherché à savoir si une variation du débit du gaz porteur (N_2H_2) a une influence sur l'anisotropie de l'oxydation. Comme pour l'étude de l'influence de la pression, on détermine le coefficient temporel d'anisotropie en mesurant les temps d'oxydation de mesas carrés de 60 μm de côté orientés respectivement selon les directions rapides et lentes d'oxydation réalisés sur un échantillon A443.

Débit de N_2H_2 (L/min)	Vitesse d'oxydation ($\mu m/min$)	Coefficient d'anisotropie
10	1.73	0.13
20	1.68	0.16

Tableau II. 5: Evolution de l'anisotropie et de la vitesse d'oxydation en fonction du débit de N_2H_2

On remarque que la quantité de gaz porteur n'a pas d'influence notable sur la vitesse d'oxydation et, ceci, parce qu'on reste en régime de saturation en eau. Cet effet avait déjà été remarqué dans la thèse de Mustapha Condé (Condé, 2008). De même, la modification de la quantité de N_2H_2 apportée ne modifie quasiment pas l'anisotropie de l'oxydation.

5) Influence d'un dépôt de silice

Comme montré à la Figure II.20, l'oxydation peut se produire à travers des défauts d'épitaxie lorsque la couche supérieure de GaAs est de faible épaisseur. On peut alors déposer une couche de silice supplémentaire pour empêcher ce type d'oxydation et pouvoir faire une extraction des données fiable. On réalise donc un dépôt de silice pour conserver un front d'oxydation régulier. Il est toutefois important de savoir si cette action aura un effet ou non sur la cinétique d'oxydation pour pouvoir comparer des expériences avec ou sans dépôt de silice.

Pour cela, on réalise une série de mesures sur deux mésas rectilignes alignés selon les plans $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ sur un échantillon de type 2209_AS (voir Tableau II. 1). On suit la progression de l'oxydation pour ces deux types de mésas pour une température de 400°C et de 420°C . On remarque que quelle que soit la température, la cinétique globale de l'oxydation n'est quasiment pas affectée. La vitesse moyenne d'oxydation suit la même évolution que l'échantillon ait un dépôt de silice ou non.

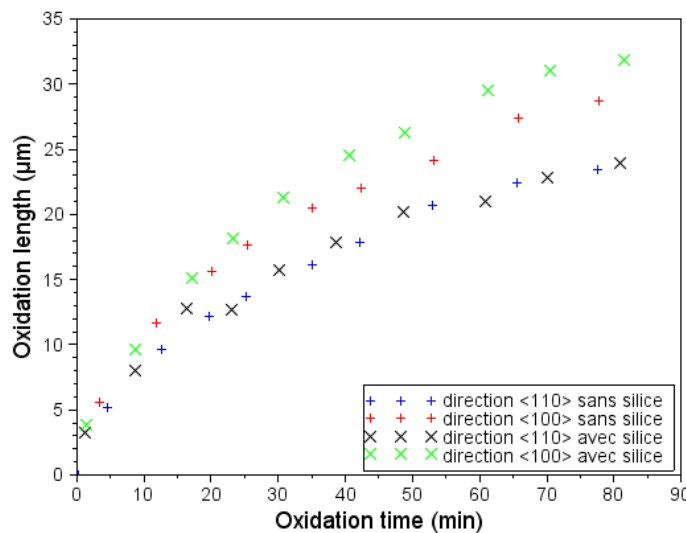


Figure II.27 : Longueur d'oxydation pour un mesa planaire avec ou sans dépôt de silice pour une température de 400°C

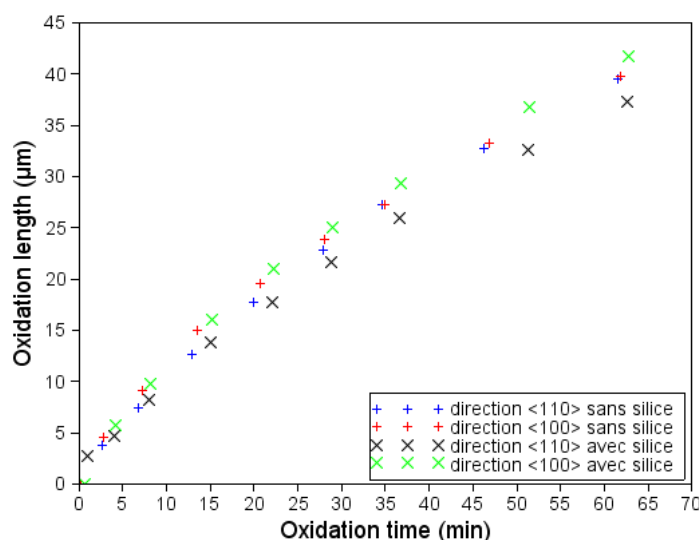


Figure II.28: Longueur d'oxydation pour un mesa planaire avec ou sans dépôt de silice pour une température de 420°C

Température (°C)	400°C	420°C
Sans silice	0.34	0.02
Avec silice	0.43	0.23

Tableau II. 6 : Variation du coefficient d'anisotropie pour des échantillons (2209) avec ou sans silice

On remarque que comme pour l'étude du paragraphe D-1, que l'augmentation de la température diminue l'anisotropie. Toutefois, l'anisotropie est quasi-nulle pour l'échantillon sans silice à 420°C ce qui n'est pas expliqué.

6) Influence de la géométrie du mesa

Une des géométries de mesas les plus utilisées est la géométrie cylindrique, comme pour les VCSEL ou les micro-résonateurs. Il y a donc un intérêt particulier à connaître l'évolution des fronts d'oxydation et leurs vitesses de propagation dans ce type de structures.

Grâce au système de visualisation, on peut obtenir, pour une même oxydation, la position du front à des temps très rapprochés contrairement aux données existantes dans la littérature où pour chaque durée d'oxydation il est nécessaire de réaliser un échantillon. La Figure II.29 montre la progression du front d'oxydation pour un mesa circulaire. On remarque la même anisotropie que pour les mesas carrés du paragraphe précédent.

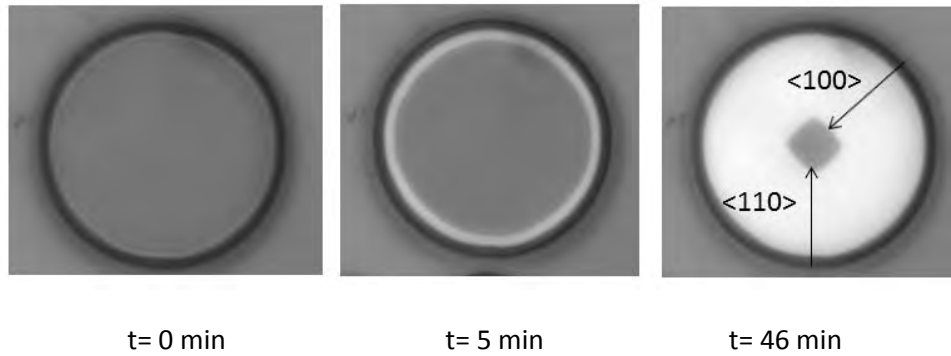


Figure II.29: Exemple de suivi *in-situ* pour un mesa concave de 60 μm de diamètre oxydé à 400°C

Dans un mesa circulaire, le front d'oxydation devient progressivement un carré orienté selon les plans cristallographiques perpendiculaires aux directions rapides d'oxydation $\langle 100 \rangle$. Par détection de contours, on peut alors déduire des images obtenues comme sur la Figure II.29, la longueur d'oxydation pour les directions $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$. Ces longueurs d'oxydation ont été tracées pour des températures de 400°C et 420°C (Figure II.30).

On remarque que l'oxydation suit globalement une progression quasi-linéaire. Toutefois, cette oxydation s'accélère légèrement en fin d'oxydation. On peut trouver l'origine de cette accélération dans la géométrie du mesa (Alonzo, et al., 1998). En effet, la géométrie cylindrique engendre une augmentation de concentration de l'oxydant à l'interface AlOx/AlAs au fur et à mesure de l'oxydation du fait de la diminution de la surface à oxyder.

Un deuxième effet notable est dû à l'anisotropie de l'oxydation. En début d'oxydation, la réaction d'oxydation se déroule selon les plans cristallographiques $\{110\}$ dans la direction lente d'oxydation et selon les plans $\{100\}$ dans la direction rapide. Toutefois, au fur et à mesure que l'oxydation avance le front d'oxydation prend la forme d'un carré orienté selon les plans rapides d'oxydation et, pour finir, ne progresser que selon ces plans à la vitesse rapide. Cette déformation est analogue à celle observée dans le cas de gravures chimiques anisotropes (voir paragraphe A-1). A savoir que pour une gravure de motifs convexes, la forme finale correspondra à l'intersection des plans de gravure rapides (Figure II.2).

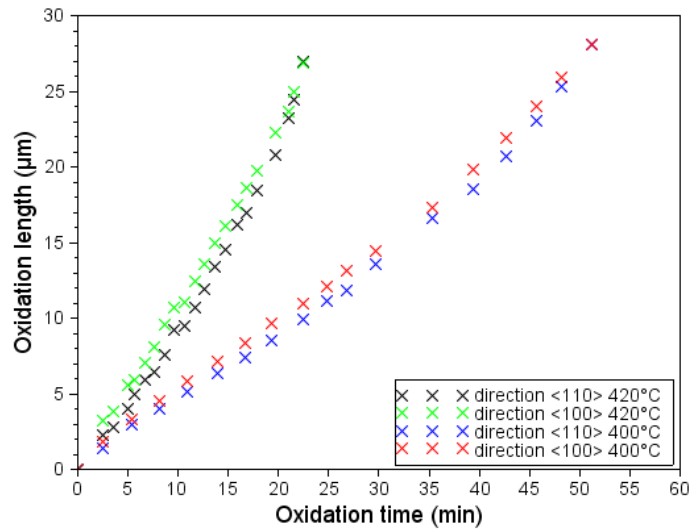


Figure II.30: Evolution temporelle de l'oxydation de mesas convexes circulaires de 60 µm de diamètre pour des températures d'oxydation de 400°C et 420°C

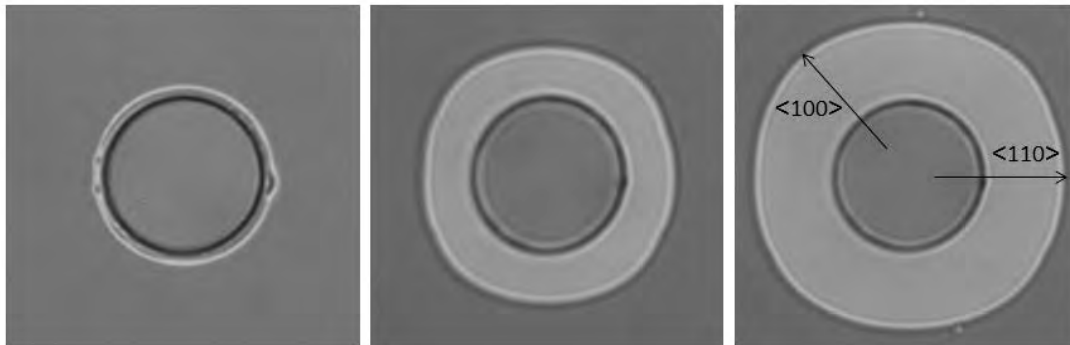


Figure II.31: Progression de l'oxydation dans le cas d'un mesa concave

On a également réalisé des oxydations sur des mesas concaves (Figure II.31). Pour ce type d'échantillon (2209_AS), on a rajouté une couche de silice afin d'éviter une oxydation par les défauts d'épitaxie émergents à la surface de la couche supérieure de GaAs.

Dans le cas d'une oxydation d'un mesa concave (Figure II.32), le front d'oxydation suit un comportement inverse à celui du cas convexe. Le front, circulaire en début d'oxydation, progresse plus rapidement selon les directions cristallographiques <100> comme pour les mesas convexes. Toutefois, contrairement au mesa convexe, le front d'oxydation ne devient jamais un carré parfait. En effet, la vitesse d'oxydation diminue au fur et à mesure de la progression de l'oxyde dans toutes les directions d'oxydation jusqu'à être quasi-nulle ce qui stoppe la transformation du front en un carré régulier. Dans le cas concave, l'aire oxydée augmente au fur et à mesure de l'oxydation ce qui implique une diminution progressive de la concentration en eau à l'interface AlOx/AlAs.

La longueur d'oxydation suit une progression de forme logarithmique. Ce résultat est analogue aux observations de Kao et al. pour les mesas concaves sur silicium (Kao, et al., 1987).

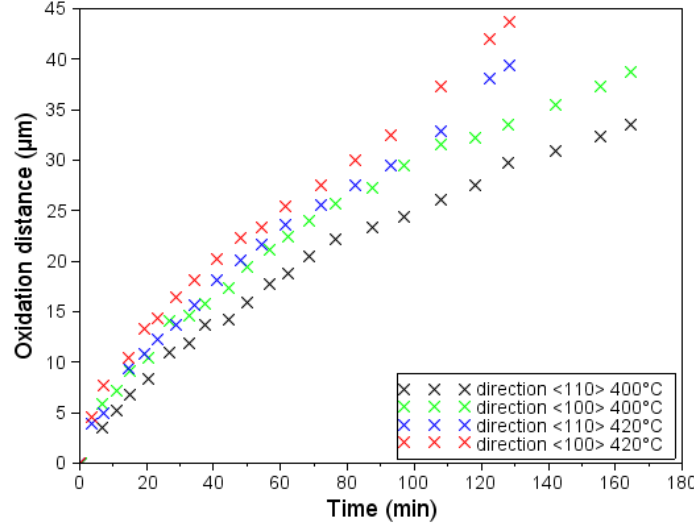


Figure II.32: Longueurs d'oxydation dans un mesa concave en fonction du temps pour des températures de 400 et 420 °C

Pour avoir une meilleure évaluation de la déformation du front d'oxydation, on peut définir un coefficient, la « fraction carrée », s , qui détermine si le front d'oxydation est plus proche d'un cercle ou d'un carré. Pour cela, on considère les coordonnées radiales du front d'oxydation dans les directions lente et rapide d'oxydation. Dans le cas d'un mesa convexe, on sait que la position radiale du front dans la direction rapide sera comprise entre sa valeur dans la direction lente $r_{<110>}$ et la valeur $\frac{r_{<110>}}{\sqrt{2}}$ et entre $r_{<110>}$ et $r_{<110>}\sqrt{2}$ dans le cas d'un mesa concave. On peut donc définir un coefficient sans dimension variant de zéro à un qui définira si le front d'oxydation est plus proche d'un cercle parfait ou bien d'un carré parfait.

Dans le cas convexe, on a :

$$s = \frac{r_{<100>} - r_{<110>}}{r_{<110>}(\frac{1}{\sqrt{2}} - 1)} \quad \text{Équation II. 6}$$

Dans le cas concave, on a :

$$s = \frac{r_{<110>} - r_{<100>}}{r_{<100>}(\frac{1}{\sqrt{2}} - 1)} \quad \text{Équation II. 7}$$

Lorsque ce coefficient vaut 0, $r_{<100>}$ est égal à $r_{<110>}$ donc le front d'oxydation est parfaitement circulaire. Si ce coefficient vaut 1, $r_{<100>}$ est égal à $\frac{r_{<110>}}{\sqrt{2}}$.

On réalise alors une série de mesures sur des mesas concaves et convexes de différents diamètres. On oxyde pour cela un échantillon de type A443 dans des conditions standards

d'oxydation (à 400°C sous 500 mbar) durant une durée de 36 minutes. On peut ainsi mesurer la profondeur d'oxydation obtenue pour chaque type de mesa. On représente la profondeur d'oxydation en fonction de l'inverse du rayon des mesas oxydés. Par convention, on représente le rayon des mesas concaves par des valeurs négatives.

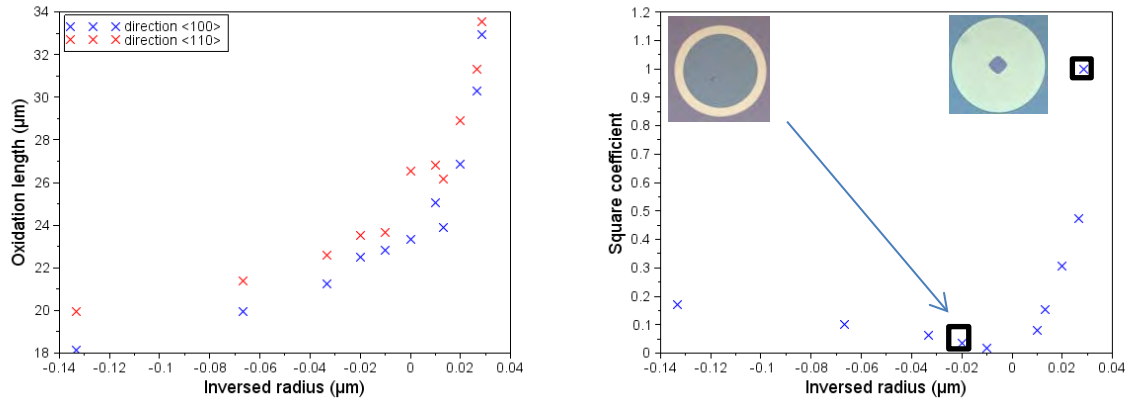


Figure II.33: Profondeur d'oxydation (à gauche) et coefficient s (à droite) en fonction de l'inverse du rayon du mesa

On peut déduire de cette étude que la déformation du front d'oxydation dépend de la géométrie du mesa à oxyder. L'oxydation d'un mesa convexe donnera lieu à une déformation maximale alors que dans le cas concave cette déformation sera stoppée en cours d'oxydation. On remarque également que pour une même durée d'oxydation la profondeur d'oxydation moyenne présente en évolution en $1/r^2$.

7) Influence de la teneur en gallium

Une mesure sur un échantillon contenant une couche d' $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$ (A441) a également été effectuée. On a utilisé le procédé standard avec une température de substrat de 400°C. On mesure la position du front d'oxydation lors de la fermeture de mesas carrés de 60 μm de côté. On réalise la même mesure dans les mêmes conditions sur un échantillon contenant une couche d'AlAs (A443).

Compte tenu de la lenteur du procédé pour cette composition, les mesas de 60 μm n'ont pas pu être totalement oxydés. En effet, comme le montre la Figure II.34, la vitesse d'oxydation moyenne est de 0.098 μm/min. Cette vitesse correspond aux ordres de grandeur donnés par Choquette et al (Choquette, et al., 1997). Par rapport à l'oxydation de couches d'AlAs on observe un ralentissement d'un facteur 8.

Composition de la couche oxydée	Vitesse d'oxydation dans la direction [110] ($\mu\text{m}.\text{min}^{-1}$)	Vitesse d'oxydation dans la direction [100] ($\mu\text{m}.\text{min}^{-1}$)	Coefficient d'anisotropie
AlAs (A443)	0.793	0.824	0,038
$\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$ (A441)	0.097	0.100	0,027

Tableau II. 7 : Comparaison de la cinétique d'oxydation pour une couche d'AlAs pur (échantillon A443) et pour une couche d' $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$ (échantillon A441)

On évalue le coefficient d'anisotropie en vitesse à 0.027 en réalisant une régression linéaire sur les points donnant la longueur d'oxydation au cours du temps pour chaque mesa orienté selon les axes lents et les axes rapides. On en déduit une réduction de l'anisotropie avec l'augmentation de la teneur en gallium comme prévu par la littérature.

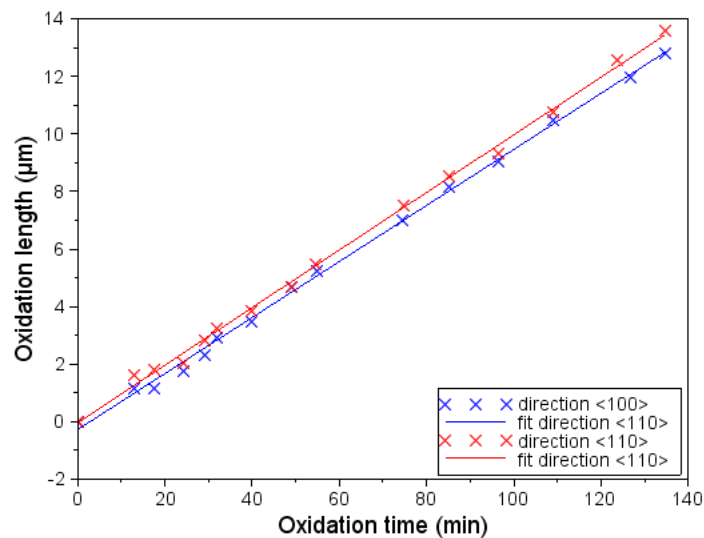


Figure II.34 : Profondeur d'oxydation de mésas carrés convexes pour l'échantillon A441 oxydé à 400°C

Conclusion du chapitre II

Grâce à cette étude on a une idée plus précise des paramètres qui influencent l'anisotropie d'oxydation. On peut en déduire que cette anisotropie dépend de trois paramètres distincts : la température, la géométrie du mesa et la teneur en gallium de la couche à oxyder. Il a également été montré qu'un changement de la pression à l'intérieur du four d'oxydation s'il influait sur la vitesse globale d'oxydation n'avait pas d'influence sur l'anisotropie.

Si le résultat sur la concentration de gallium confirme les résultats donnés dans la littérature, il n'en est pas de même pour les résultats concernant la température. Contrairement aux résultats montrés par Vaccaro et al., l'anisotropie diminue avec la température. De même, la géométrie du

mésa influence cette anisotropie. Cette anisotropie est plus faible lors de l'oxydation de mesas concaves que pour les mesas convexes, ce qui indique que l'origine de l'anisotropie est d'ordre réactionnel. En effet, l'influence de la diffusion sur l'oxydation des mesas concaves est plus importante donc si l'anisotropie diminue pendant ces oxydations, on peut en déduire que la diffusion de l'eau dans l'oxyde est isotrope et que c'est la réaction entre l'eau et l'AlAs qui donne son caractère anisotrope à l'oxydation. De plus, la diminution de l'anisotropie avec l'ajout de gallium dans la couche à oxyder confirme que l'origine de l'anisotropie est bien réactionnelle.

L'influence de la pression de travail sur la cinétique d'oxydation a également été investiguée. La cinétique moyenne d'oxydation se révèle être quasi constante pour des pressions variant de 500 mbar à 250 mbar. La vitesse d'oxydation varie linéairement avec la pression pour des valeurs inférieures à 250 mbar. Toutefois, si une modification de la pression fait varier la vitesse moyenne d'oxydation, il n'y a pas de corrélation claire entre l'anisotropie de l'oxydation et la pression dans l'enceinte du four d'oxydation.

Les études menées dans ce chapitre permettent d'avoir une meilleure connaissance du comportement de l'oxydation, notamment dans le cas d'un mesa circulaire qui est la géométrie la plus utilisée pour la fabrication de VCSEL comme pour celle des micro-résonateurs. Les différentes expériences menées dans ce chapitre établissent le comportement de l'oxyde dans des conditions jamais investigués jusque-là (notamment dans le cas de mesas concaves) ou dans des conditions où l'anisotropie de l'oxydation n'avait pas été mesurée. Plus globalement, l'étude a pour but d'établir le comportement de l'oxydation dans différentes conditions afin d'établir un domaine de validité pour une modélisation future de la cinétique d'oxydation.

Bibliographie du chapitre II

Arnaud, P., Rouquerol, F., Chambaud, G. & Lissillour, R., 1988. *Cours de chimie physique*. s.l.:Dunod Paris.

Ashby, C. I. et al., 1997. Wet oxidation of AlGaAs: the role of hydrogen. *Journal of Applied Physics*, Sep.82(6).

Bakker, M. P. et al., 2014. Polarization degenerate micropillars fabricated by designing elliptical oxide apertures. *Applied Physics Letters*, 104(15), pp 151109.

Bava, G. P., Debernardi, P. & Fratta, L., 2001. Three-dimensional model for vectorial fields in vertical-cavity surface-emitting lasers. *Phys. Rev. A*, Jan, Volume 63, p. 023816.

Choquette, K. D. et al., 1997. Advances in selective wet oxidation of AlGaAs alloys. *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of*, Jun, 3(3), pp. 916-926.

Chouchane, F., 2012. *Confinement électrique et optique dans la filière GaAs : Ingénierie libre par oxydation sélective et reprise d'épitaxie*, Thèse Université Paul Sabatier.

Chouchane, F. et al., 2014. Local stress-induced effects on AlGaAs/AlOx oxidation front shape. *Applied Physics Letters*, 105(4), 041909. -.

Condé, M., 2008. *Composants optoélectroniques à microcavités verticales sur GaAs : Technologies avancées pour de nouvelles fonctions*, Thèse Université Paul Sabatier.

Deal, B. E. & Grove, A. S., 1965. General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon. *Journal of Applied Physics*, 36(12), pp. 3770-3778.

Jaccodine, R. J., 1962. Use of Modified Free Energy Theorems to Predict Equilibrium Growing and Etching Shapes. *Journal of Applied Physics*, 33(8), pp. 2643-2647.

Kao, D.-B., McVittie, J. P., Nix, W. & Saraswat, K., 1987. Two-dimensional thermal oxidation of silicon I. Experiments. *Electron Devices, IEEE Transactions on*, May, 34(5), pp. 1008-1017.

Koizumi, K. et al., 1999. Lateral wet oxidation of AlAs layer in GaAs/AlAs heterostructures grown by MBE on GaAs (n 1 1)A substrates. *Journal of Crystal Growth*, Volume 198-199, Part 2, pp. 1136-1140.

Landesman, J. P. et al., 1997. Local stress measurements in laterally oxidized GaAs/Al_xGa_{1-x}As heterostructures by micro-Raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 71(17), pp. 2520-2522.

Lee, D. B., 1969. Anisotropic Etching of Silicon. *Journal of Applied Physics*, 40(11), pp. 4569-4574.

P.O. Vaccaro, K Koizumi, K Fujita, T Ohachi, 1999. AlAs oxidation process in GaAs/AlGaAs/AlAs heterostructures grown by molecular beam epitaxy on GaAs (n11)A substrates. *Microelectronics Journal*, Volume 30, pp. 387-391.

R. L. Naone, L. A. C., 1997. Surface energy model for the thickness dependence of the lateral oxidation of AlAs. *Journal of Applied Physics*, September, 82(5), pp. 2277-2280.

Seidel, H., Csepregi, L., Heuberger, A. & Baumgärtel, H., 1990. Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions: I . Orientation Dependence and Behavior of Passivation Layers. *Journal of The Electrochemical Society*, 137(11), pp. 3612-3626.

Twisten, R. D., Follstaedt, D. M., Choquette, K. D. & Schneider, R. P., 1996. Microstructure of laterally oxidized Al_xGa_{1-x}As layers in vertical-cavity lasers. *Applied Physics Letters*, 69(1), pp. 19-21.

Chapitre III : Modélisation de l'oxydation d'Al(Ga)As

La modélisation de la cinétique d'oxydation est une question qui reste toujours partiellement irrésolue. La plupart des techniques de modélisation existantes considèrent que la vitesse d'oxydation est isotrope. Il existe des modélisations anisotropes dans le cas de structures non planaires de silicium (Ma, et al., 2010) qui se basent sur des calculs de stress mécanique dans la structure étudiée. Toutefois, l'origine de l'anisotropie de l'oxydation d'AlGaAs provient du mécanisme réactionnel de l'oxydation (P.O. Vaccaro, 1999). Les modèles utilisés pour l'oxydation d'AlGaAs sont quant à eux isotropes. Or comme montré dans le premier chapitre, l'anisotropie de l'oxydation peut affecter les performances des composants photoniques comme les VCSEL ou les micro-résonateurs. De plus, une modélisation prenant en compte cette anisotropie permettrait de réaliser des mésas dont la forme et la taille serait définie à priori en fonction du front d'oxydation que l'on cherche à obtenir. L'objectif de ce chapitre est donc de présenter une nouvelle méthode de modélisation qui permet d'intégrer l'anisotropie de l'oxydation de l'Al(Ga)As. Cette méthode devra reproduire de manière qualitative et quantitative les progressions d'oxyde observées au chapitre précédent.

Dans une première section, je présenterai les « équations-clés » qui permettent d'appréhender l'oxydation d'une couche d'AlGaAs puis je présenterai l'état de l'art de la modélisation de la cinétique d'oxydation. Ensuite j'exposerai le développement d'une nouvelle méthode de calcul permettant de calculer l'évolution d'un front d'oxydation pour un méso circulaire. Une troisième section montre la confrontation de ce modèle avec certains résultats expérimentaux présentés au chapitre précédent. Enfin, une dernière partie expliquera comment étendre la modélisation des fronts d'oxydation pour des géométries de mesas quelconques.

A) Notions théoriques sur l'oxydation

Comme expliqué au premier chapitre, l'oxydation se fait grâce au transport d'espèces oxydantes dans un milieu poreux (l'AlOx). Le principe de conservation de la matière permet d'écrire l'équation suivante en tout point de l'oxyde. C'est la deuxième loi de Fick.

$$\frac{\partial C(\vec{x},t)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\vec{j}) = 0$$

Équation III. 1

Le vecteur $\vec{j}$ est le vecteur densité de courant de particules et il est le résultat de l'influence de deux phénomènes, la diffusion des espèces dans l'oxyde et leur convection. La diffusion est le

phénomène qui tend à rendre homogène la concentration d'une espèce dans un système. La convection est le mouvement des particules d'un fluide sous l'influence de forces extérieures (comme un gradient de température ou des contraintes mécaniques par exemple). Chacun de ces phénomènes contribue au vecteur $\vec{j}$ qui est la somme des contributions de la diffusion ($\vec{j}_D$), donnée par la première loi de Fick, et de la convection ($\vec{j}_v$), proportionnelle à la concentration de l'oxydant. On peut ainsi exprimer le vecteur $\vec{j}$ de la manière suivante.

$$\vec{j} = \vec{j}_D + \vec{j}_v = -D\vec{\nabla}C(\vec{x}, t) + \mathbf{v}(\vec{x})C(\vec{x}, t) \quad \text{Équation III. 2}$$

L'Équation III. 1 et l'Équation III. 2 permettent d'écrire le principe de conservation des espèces oxydantes dans l'oxyde.

$$\frac{\partial C(\vec{x}, t)}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (D\vec{\nabla}C(\vec{x}, t) - \mathbf{v}(\vec{x})C(\vec{x}, t)) = D\Delta C(\vec{x}, t) - \mathbf{v}(\vec{x})\vec{\nabla} \cdot (C(\vec{x}, t)) \quad \text{Équation III. 3}$$

Le vecteur $\vec{x}$ représente le vecteur contenant les coordonnées d'un point de l'oxyde, la grandeur C étant la concentration des espèces oxydantes en ce point. Le terme $D\Delta C(\vec{x})$ représente la diffusion des espèces oxydantes dans l'oxyde. Cette diffusion est considérée comme stationnaire et isotrope dans l'oxyde. Cela suppose que la microstructure de l'oxyde ne présente pas de directions où la mobilité des espèces oxydantes serait facilitée par rapport à d'autres directions et que cette diffusion n'est pas modifiée au cours du temps. On fait aussi l'hypothèse qu'il n'y a pas d'apparition de gradient d'aluminium ou d'arsenic dans la couche d'oxyde c'est-à-dire que l'arsenic et de l'aluminium s'oxydent simultanément. Cette hypothèse est renforcée par les observations d'Ashby et al. (Ashby, et al., 1999) qui observe à l'interface AlAs/oxyde une zone interstitielle amorphe constituée d'oxyde d'arsenic et d'oxyde d'aluminium. L'opérateur laplacien, Δ , peut s'exprimer analytiquement pour plusieurs types de géométries. Dans le cas de la géométrie cylindrique qui nous intéressera plus tard, on écrit :

$$\Delta C = \frac{\partial^2 C}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial C}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2 C}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad \text{Équation III. 4}$$

Le terme $\mathbf{v}(\vec{x})\vec{\nabla} \cdot (C(\vec{x}))$ représente la convection éventuelle des espèces sous l'influence des forces extérieures. Cette convection est supposée stationnaire et, comme on le verra dans le paragraphe 2c, uniforme dans le plan d'observation. Cela suppose que les porosités sont réparties de manière uniforme dans l'oxyde et qu'il n'y pas l'apparition de délaminations entre l'oxyde et les couches environnantes qui accéléreraient localement la convection. L'Équation III. 3 est valable en tout point de l'oxyde. De plus, à l'interface entre la phase gazeuse et l'oxyde, il y a un transfert des

espèces oxydantes dans l'oxyde qui dépend localement de la normale $\vec{n}$ à l'interface entre le gaz et l'oxyde (Ku & Chang-Hasnain, 2003) :

$$-D\vec{\nabla}C(\vec{x}_{ext}) = h(C^* - C(\vec{x}_{ext}))\vec{n} \quad \text{Équation III. 5}$$

L'Équation III. 4 est valable en tout point $\vec{x}_{ext}$ du bord du méso. Le coefficient h est le coefficient de transport qui prend en compte le transfert des espèces oxydantes depuis l'atmosphère extérieure vers l'oxyde. C^* est la concentration d'équilibre de l'oxydant dans l'oxyde. Comme vu au chapitre 2, la concentration C^* est proportionnelle à la pression partielle en eau dans le four d'oxydation d'après la loi de Henry. A l'interface entre l'oxyde et le semi-conducteur, l'oxydant est consommé à une vitesse qui est proportionnelle à la concentration locale. Toutefois, le coefficient de proportionnalité (le taux de réaction k) dépend de l'orientation locale du front d'oxydation. Dans le cas de l'oxydation d'un substrat standard orienté (001), le coefficient k est maximal lorsque le front est localement orienté selon les directions $\langle 100 \rangle$, et minimal lorsque celui-ci est orienté selon les directions $\langle 110 \rangle$.

$$-D\vec{\nabla}C(\vec{x}_o) \cdot \vec{n} = k(\vec{n})C(\vec{x}_o) \quad \text{Équation III. 6}$$

La vitesse de propagation du front d'oxydation s'écrira alors de la manière suivante :

$$\sigma(\vec{n}, t) \equiv \frac{d}{dt}(\vec{x}_o \cdot \vec{n}) \equiv \frac{k(\vec{n})C(\vec{x}_o)}{N} \quad \text{Équation III. 7}$$

Le coefficient N est le nombre d'unités d'oxydant qui est nécessaire pour oxyder un volume d'oxyde. Cette quantité est supposée isotrope. Les équations III.6 et III.7 ne sont valables que pour les points du front d'oxydation où le vecteur normal $\vec{n}$ est défini. Dans ce chapitre, on s'intéresse à l'oxydation de couches minces (autour de 100 nm d'épaisseur) et on peut donc réduire le vecteur position $\vec{x}$ à deux dimensions.

B) Etat de l'art

1) Modélisation dans un cas à une dimension

Comme vu au premier chapitre, la modélisation de l'oxydation d'AlGaAs s'inspire de celle de l'oxydation planaire du silicium (Deal & Grove, 1965) qui stipule que l'évolution temporelle de la longueur d'oxydation est la combinaison d'une dépendance parabolique et d'une dépendance linéaire (voir équation 1 du chapitre 1) correspondant respectivement à l'influence de la diffusion et l'influence de la réaction sur la vitesse globale d'oxydation. Le modèle de Deal et Grove suppose que l'oxydation progresse selon une dimension (soit par la surface ou depuis un méso rectiligne semi-infini) ce qui veut dire que la concentration en oxydant d'un point de l'oxyde ne dépend que de sa distance x par rapport au bord du méso.

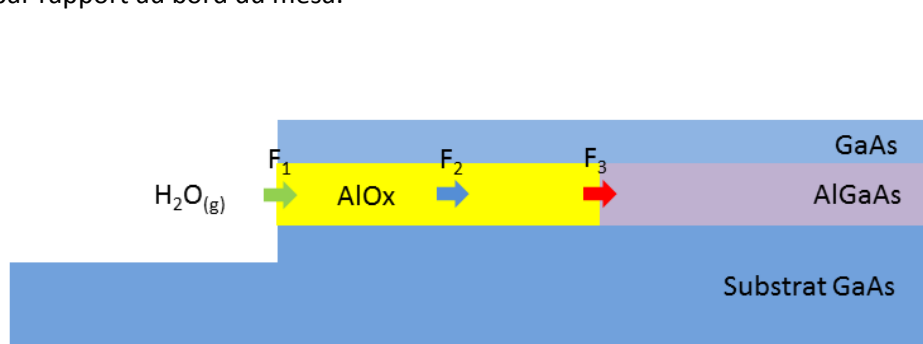


Figure III. 1 : Orientation des flux d'oxydant dans un méso rectiligne

Le modèle suppose que la diffusion de l'oxydant est stationnaire, ce qui induit que le flux d'oxydant est indépendant de la distance x . Le flux traversant l'interface entre l'oxyde et l'atmosphère extérieure peut s'écrire de la manière suivante :

$$F_1 = h(C_0 - C^*) \quad \text{Équation III. 8}$$

Où h est le coefficient de transfert entre la phase gazeuse et l'oxyde, C_0 est la concentration en oxydant à l'extérieur de la couche d'oxyde.

De même, on peut obtenir le flux d'oxydant en tout point de la zone déjà oxydée grâce à la première loi de Fick :

$$F_2 = -D\vec{\nabla}C = -D\frac{dC}{dx} \quad \text{Équation III. 9}$$

où x est un point quelconque de la partie oxydée du mesa et D est le coefficient de diffusion (en $\mu\text{m}.\text{min}^{-1}$). De plus, l'hypothèse d'un état stationnaire permet d'écrire que :

$$\vec{\nabla}F_2 = -D\Delta C = -D\frac{d^2C}{dx^2} = 0 \quad \text{Équation III. 10}$$

A l'interface entre l'oxyde et l'AlGaAs non encore oxydé, l'oxydant est consommé par la réaction :

$$F_3 = kC_i \quad \text{Équation III. 11}$$

C_i est la concentration d'eau à l'interface oxyde/AlGaAs et k le taux de réaction entre l'oxydant et l'AlGaAs.

La diffusion dans l'oxyde étant considérée comme stationnaire, l'égalité des flux nous donne :

$$F_1 = F_2 = F_3 = \frac{kC^*}{1 + \frac{k}{h} + \frac{kx_0}{D}} \quad \text{Équation III. 12}$$

Où x_0 est la profondeur d'oxyde à un instant quelconque.

La vitesse d'oxydation $\frac{dx_0}{dt}$ est alors donnée par le flux d'oxydant divisé par le nombre N de molécules d'eau présente dans un volume d'oxyde. On obtient alors une équation différentielle du premier ordre en x_0 .

$$\sigma(x_0) = \frac{F_3}{N} = \frac{dx_0}{dt} \quad \text{Équation III. 13}$$

En choisissant comme condition initiale une longueur d'oxydation nulle à l'instant $t=0$, la dépendance temporelle de la longueur d'oxydation est donnée par :

$$\frac{x_0}{A/2} = \left[1 + \frac{t}{A^2/4B}\right]^{1/2} - 1 \quad \text{Équation III. 14}$$

Avec $A = 2D\left(\frac{1}{k} + \frac{1}{h}\right)$ Équation III. 15

$$B = \frac{2DC^*}{N}$$

Équation III. 16

L'Équation III. 14 est une réécriture de l'équation 1 du premier chapitre et permet d'établir une meilleure compréhension de la physique du modèle empirique établi par Deal et Grove. Le calcul montre également l'origine de chacune de ces dépendances. On retrouve également la dépendance en diffusion et en réaction de chaque composante. En effet, lorsque $t \ll \frac{A^2}{4B}$, l'Équation III. 6 devient :

$$x_o \cong \frac{B}{A} t \quad \text{avec} \quad \frac{B}{A} = \frac{kh}{h+k} \left(\frac{C^*}{N} \right)$$

Équation III. 17

Le coefficient B/A ne dépend pas du coefficient de diffusion. On retrouve donc que, pour les temps courts, l'oxydation est limitée par la réaction. De même, pour des temps d'oxydation longs, $t \gg \frac{A^2}{4B}$, la profondeur d'oxydation peut être approximée de la manière suivante :

$$x_o \cong Bt^2$$

Équation III. 18

Le coefficient B ne dépend pas du coefficient de réaction k mais seulement du coefficient de diffusion D ce qui montre que pour des temps longs, la vitesse d'oxydation est limitée par la diffusion.

2) Calcul de la cinétique d'oxydation dans un cas cylindrique

Le modèle précédent ne s'applique que pour une géométrie linéaire. Or, une des géométries de mesa la plus utilisée est la géométrie cylindrique et convexe, notamment pour la fabrication de VCSELs. Il est donc nécessaire d'établir la vitesse d'oxydation pour une géométrie cylindrique et non plus unidimensionnelle. Pour cela, deux modèles différents ont été développés dans la littérature. Un premier modèle reprend les mêmes hypothèses que le modèle de Deal et Grove en résolvant l'équation de diffusion en coordonnées (Koley, et al., 1997). Le deuxième modèle suppose que l'hypothèse de stationnarité dans le cas d'une oxydation de méso circulaire n'est plus valide et que les concentrations sont constantes aux interfaces (Alonzo, et al., 1998).

Dans la suite du chapitre, on considère que tous les points du méso sont représentés par leurs coordonnées polaires (ρ, θ) avec pour origine le centre du méso. R_{mesa} est le rayon du mesa considéré et r est la position radiale du front d'oxydation.

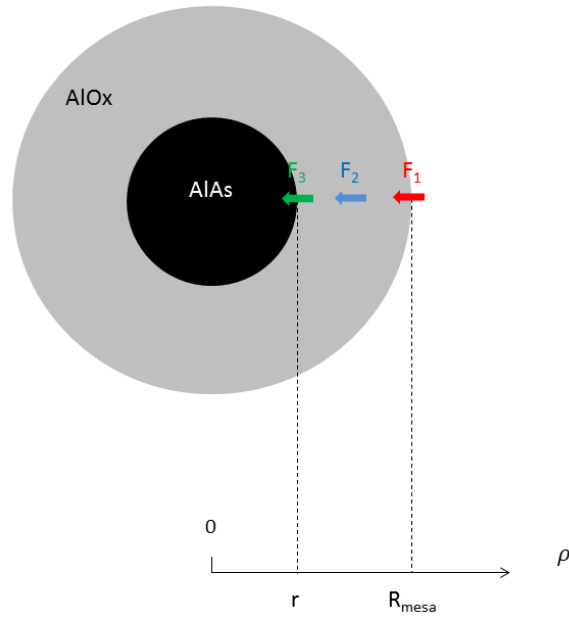


Figure III. 2 : Convention d'orientation d'un mesa circulaire (vue de dessus)

a) **Modèle stationnaire**

Le modèle proposé par Koley et *al.* part des mêmes hypothèses que le modèle du paragraphe précédent mais se place dans un repère en coordonnées polaires, l'équation de diffusion ne dépend plus que de la coordonnée radiale et l'Équation III. 4 devient :

$$\Delta C = \frac{\partial^2 C}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial C}{\partial \rho} = 0 \quad \text{Équation III. 19}$$

Où ρ est la coordonnée radiale du repère polaire. Les conditions aux interfaces s'expriment de la même manière que pour le cas d'une oxydation de mesa rectiligne (Équation III. 8 et Équation III. 11) mais en fonction de la coordonnée radiale.

La solution générale de cette équation est une fonction logarithmique dépendant de ρ . En supposant que la longueur d'oxydation est nulle à l'instant $t=0$, la vitesse d'oxydation s'écrit alors :

$$\sigma(r) = \frac{\frac{DC^*}{N}}{D\left(\frac{r}{hR_{\text{mesa}}} + \frac{1}{k}\right) + \ln\left(\frac{R_{\text{mesa}}}{r}\right)} \quad \text{Équation III. 20}$$

La longueur d'oxydation vaut ainsi $x = (R_{\text{mesa}} - r)$. D'après l'équation précédente et l'équation de réaction, on peut alors écrire la relation entre le temps et la longueur d'oxydation :

$$Bt = [(A + R_{\text{mesa}})x - \frac{x^2}{2} \left(1 + \beta \frac{A}{R_{\text{mesa}}}\right) + (R_{\text{mesa}} - x)^2 \ln\left(1 - \frac{x}{R_{\text{mesa}}}\right)] \quad \text{Équation III. 21}$$

où les coefficients A et B sont donnés par les Équation III. 15 et Équation III. 16 et $\beta = \frac{k}{k+h}$

La Figure III. 3 représente la vitesse d'oxydation en fonction de la profondeur de l'oxyde dans un mesa de 60 μm de diamètre. Les coefficients choisis pour cette courbe sont ceux calculés d'après les données de Koley et al. pour une oxydation à 400°C.

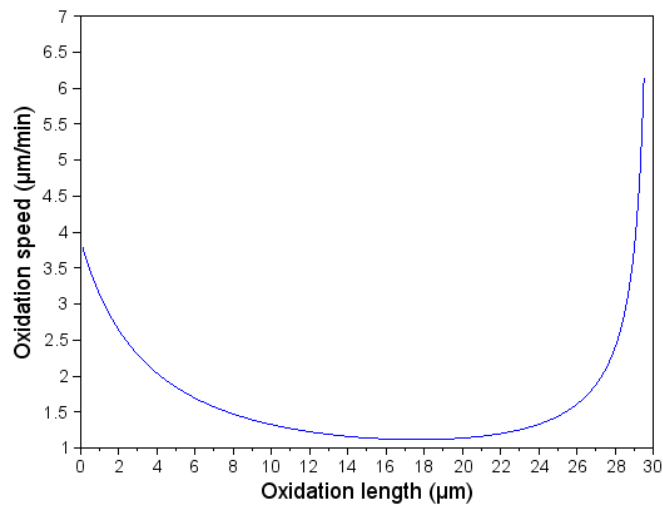


Figure III. 3 : Vitesse d'oxydation d'un mesa circulaire de 60 μm de diamètre en fonction de la position - Paramètres ($k=467$, $h=24.6$, $D=84$, $C^*/N=6$) correspondent à une oxydation d'AlAs à 400°C (Koley, et al., 1997)

La Figure III. 3 montre que la vitesse d'oxydation est plus importante en début et en fin d'oxydation. La vitesse plus élevée en début d'oxydation peut s'expliquer par la transition d'un régime limité par la réaction à un régime limité par la diffusion. L'accélération en fin d'oxydation est due à la géométrie du mesa. En effet, dans le cas d'une géométrie circulaire, la surface d'AlGaAs en contact avec l'oxydant diminue au fur et à mesure de l'oxydation ce qui amène une augmentation de la concentration en oxydant à cette interface et donc une accélération de l'oxydation (Alonzo, et al., 1998).

b) Modèle non-stationnaire

Toutefois, un deuxième modèle considère que cette réduction de l'aire d'oxydation ne permettrait pas de considérer que le flux d'oxydant reste constant durant l'oxydation. Il existe ainsi une autre hypothèse qui suppose que, la diffusion n'est pas stationnaire. Pour calculer un temps d'oxydation en fonction de la position du front, le temps d'oxydation est considéré comme la somme du temps nécessaire à la diffusion de l'oxydant dans le mésa et du temps pour que l'oxyde réagisse avec l'AlGaAs.

$$t_{\text{oxidation}}(r) = t_{\text{reaction}}(r) + t_{\text{diffusion}}(r) \quad \text{Équation III. 22}$$

Pour évaluer le temps de réaction, on considère le nombre de molécules d'oxyde qui réagissent durant un temps élémentaire dt . Ce nombre est égal au produit de la concentration en eau dans l'oxyde par le volume élémentaire dV :

$$Kdt_{\text{reaction}} = CdV \quad \text{Équation III. 23}$$

K représente le taux de réaction en nombre d'atomes par unité de temps. Le volume dV représente le volume élémentaire transformé en oxyde durant le temps dt . En coordonnées cylindriques, le volume élémentaire s'écrit de la façon suivante :

$$dV = 2\pi a \rho d\rho \quad \text{Équation III. 24}$$

Où a est l'épaisseur de la couche à oxyder.

On peut alors intégrer l'Équation III. 23 pour obtenir la dépendance de la coordonnée radiale du front d'oxyde en fonction du temps de réaction. Cette dépendance est parabolique (Figure III. 4a) dans le cas de l'oxydation d'un mesa cylindrique et s'écrit de la manière suivante :

$$t_{\text{reaction}} = \frac{C\pi a(R_{\text{mesa}}^2 - r^2)}{KR_{\text{mesa}}} \quad \text{Équation III. 25}$$

Pour déterminer le temps de diffusion, on résout l'équation de diffusion dans le cas d'une géométrie circulaire. La solution de l'équation non stationnaire dépend alors du temps et de la coordonnée ρ

(Figure III. 4b) et s'écrit comme la somme d'un produit de fonctions de Bessel et d'une fonction exponentielle :

$$C(\rho, t_{diffusion}) = C_0 - \frac{2C_0}{R_{mesa}} \sum_{n=1}^{\infty} \left(e^{-D\alpha_n^2 t} \frac{J_0(\rho\alpha_n)}{\alpha_n J_1(R_{mesa}\alpha_n)} \right) \quad \text{Équation III. 26}$$

Numériquement, on se limite aux 25 premiers termes de la somme. On suppose alors que la concentration est constante à l'interface entre l'air extérieur et la couche d'oxyde et est notée C_0 . Le temps de diffusion est alors défini comme le temps pour la concentration d'atteindre la moitié de cette valeur maximale. Ce temps est calculé en résolvant numériquement l'équation suivante :

$$C(\rho, t_{diffusion}) = \frac{C_0}{2} \quad \text{Équation III. 27}$$

On a ainsi calculé de manière indépendante le temps de diffusion et le temps de réaction en fonction de la position radiale du front dans le mesa ; le temps global d'oxydation étant la somme de ces deux temps. La courbe donnant la profondeur d'oxydation en fonction du temps (Figure III. 4c) présente une forme similaire à celle du modèle stationnaire. L'oxydation s'accélère lorsque le front d'oxyde s'approche du centre du méso.

Les deux types de modèles sont globalement en bon accord avec les données expérimentales présentées dans chacun des articles (Alonzo, et al., 1998) (Koley, et al., 1997) ; cependant le nombre restreints de mesures et les erreurs inhérentes ne permettent pas de statuer sur la précision de chacun de ces modèles. L'utilisation du système de visualisation en temps réel, en place sur notre four, nous permettra d'obtenir un nombre de données beaucoup plus important (en particulier en début et fin d'oxydation) avec une erreur restreinte et connue, et donc de déterminer quel modèle est le plus précis.

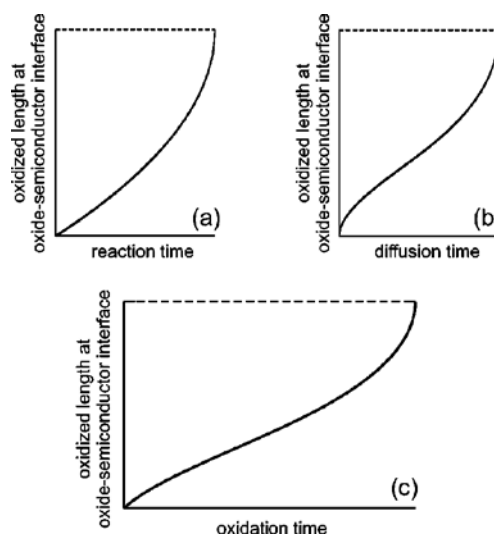


Figure III. 4 : Formes de fonctions définissant le temps de réaction (a) le temps de diffusion (b) et le temps total d'oxydation (c) en fonction de la profondeur (Alonzo, et al., 1998)

c) Extension des modèles existants

Les modèles précédents considèrent que le temps d'oxydation d'une couche d'AlAs ne dépend que d'une seule dimension. Or, la vitesse d'oxydation diminue pour des couches d'épaisseur inférieure à 60 nm (Figure III. 5). L'oxydation peut être complètement arrêtée pour des épaisseurs de couches inférieures à 15 nm (Yoshikawa, et al., 1998). Ce ralentissement de l'oxydation pour des couches fines peut avoir deux origines physiques, une modification de l'énergie de surface à l'interface entre l'AlOx et l'AlGaAs (R. L. Naone, 1997) ou une influence de cette épaisseur sur la contrainte présente dans la couche d'oxyde.

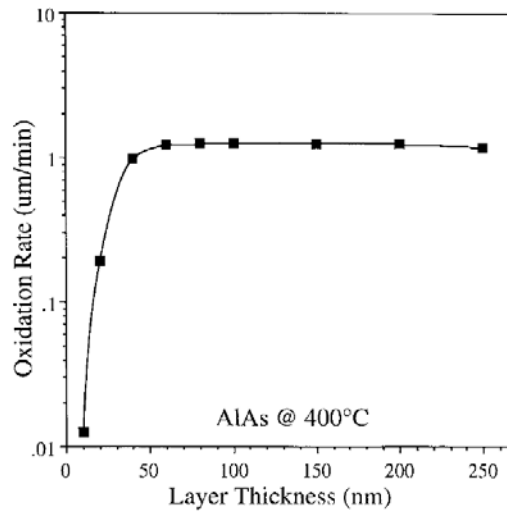


Figure III. 5 : Vitesse d'oxydation en fonction de l'épaisseur de la couche d'AlAs pour une température de 400°C (Choquette, et al., 1997)

L'influence de cette épaisseur est modélisée par le biais d'un terme de convection dans l'équation de diffusion de l'oxydant (Ku & Chang-Hasnain, 2003).

$$\vec{\nabla} \cdot (D\vec{\nabla}C(x) - v(a)C(x)) = 0$$

Équation III. 28

Où a est l'épaisseur de la couche à oxyder.

Le terme de convection $v(a)$ est le produit d'un tenseur d'ordre 2, $S_{ij}(a)$ représentant les contraintes de stress internes et d'un coefficient μ qui est la mobilité de l'oxydant. Ce terme de convection agit comme une force qui s'oppose au transport de l'eau dans l'oxyde et qui dépend de l'épaisseur. Deux origines physiques sont possibles à cette convection, les contraintes mécaniques dans l'oxyde (Alonzo, et al., 2000) ou alors l'obstruction des pores de l'AlOx (Langenfelder, et al.,

1997) par l'arsenic produit par la réaction. Dans les travaux de Ku et al., on ne considère que le terme d'ordre le plus faible du développement limité par rapport à a .

$$v = -\mu\kappa a^{-\eta} \quad \text{Équation III. 29}$$

κ est un coefficient de proportionnalité et est estimé à $7 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ et η est l'ordre dominant du développement limité et est égal à 2 (Langenfelder, et al., 1997).

Dans le cas d'une oxydation de mesa unidimensionnel, la solution donnée par le modèle de Deal et Grove est modifiée par l'influence de l'épaisseur. La vitesse d'oxydation en fonction de la longueur d'oxydation s'écrit alors de la manière suivante :

$$\sigma = \frac{\frac{DC^*}{N} e^{-x/a'}}{a' \left(1 - e^{-\frac{x}{a'}} \right) + D \left(\frac{1}{h} + \frac{1}{k} e^{-\frac{x}{a'}} \right)} \quad \text{avec } a' = -\frac{D}{v} \quad \text{Équation III. 30}$$

Le coefficient a' est un coefficient qui dépend du carré de l'épaisseur a . L'Équation III. 30 présente deux comportements asymptotiques. Pour des épaisseurs très faibles (a' tend vers 0), la vitesse d'oxydation est une fonction exponentielle décroissante par rapport à la profondeur d'oxyde x . Ceci est cohérent avec le fait de voir l'oxydation s'arrêter pour des épaisseurs de couches de moins de 15 nm.

Dans le cas de couches épaisses (a' tend vers l'infini), l'intégration de l'Équation III. 30 permet de retrouver le résultat donné par le modèle de Deal et Grove (Équation III. 14). La Figure III. 6 montre le calcul de la vitesse d'oxydation en fonction de la profondeur pour différentes épaisseurs de couches d'AlAs. La décroissance de la vitesse en fonction de la profondeur montre qu'au fur et à mesure que l'oxydation progresse, on passe d'un régime de limitation par la réaction à un régime de limitation par la diffusion. D'après le modèle, cette décroissance est très marquée pour les oxydations de couches de 50 nm d'épaisseur (Figure III. 6).

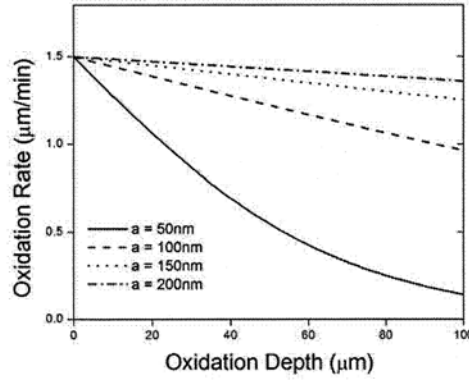


Figure III. 6 : Vitesse d'oxydation en fonction de la profondeur pour différentes épaisseurs de couches (Ku & Chang-Hasnain, 2003)

La cinétique d'oxydation d'une couche AlGaAs peut également être influencée par les compositions des couches inférieures et supérieures de la couche que l'on cherche à oxyder. C'est notamment le cas lors de l'oxydation de couches d'AlAs dans des super-réseaux AlGaAs. L'oxydation d'une couche d'AlGaAs peut être accélérée par la présence au-dessus ou en dessous d'une couche d'AlGaAs d'une teneur en gallium plus faible. Dans ce cas, le modèle d'oxydation devient bidimensionnel et doit prendre en compte l'oxydation verticale des couches d'AlGaAs sur et sous la couche d'AlAs à oxyder.

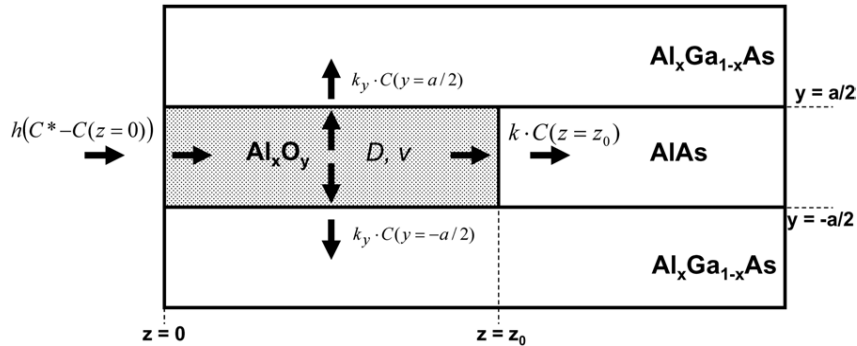


Figure III. 7 : Schéma en coupe de l'oxydation pour une couche d'AlAs entourée par deux couches d'AlGaAs (Suarez, et al., 2009)

Dans le cas d'une oxydation latérale et verticale, la solution de diffusion s'écrit comme le produit d'une fonction dépendant de la coordonnée latérale (z sur la Figure III. 7) et d'une fonction dépendant de la coordonnée verticale (y sur la Figure III. 7). Il se crée alors un flux d'oxydant à l'interface entre l' AlO_x et les couches inférieures et supérieures d'AlGaAs qui dépend du taux de réaction k_y . Ce taux dépend de la teneur en gallium des couches environnantes, et varie de $10^{-5} \mu\text{m}/\text{min}$ pour du GaAs pur à $10^{-3} \mu\text{m}/\text{min}$ pour du $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{As}$ (Suarez, et al., 2009). La dépendance de la concentration selon l'axe y prendra alors la forme d'une fonction sinusoïdale (Équation III. 31) dont un des coefficients dépend du taux k_y , ce qui peut expliquer les profils arrondis observés à l'interface entre l'oxyde et l'AlAs (Takamori, et al., 1996).

$$Y = \cos(\lambda y + \theta) \quad \text{avec} \quad \lambda^2 \approx \frac{2k_y}{Da}$$

Équation III. 31

On observe également une dépendance de la vitesse d'oxydation du super réseau en fonction de la teneur en gallium des couches AlGaAs et de leur épaisseur. Des couches fines et à haute teneur de gallium augmenteront la vitesse d'oxydation des couches AlAs. L'oxydation partielle de ces couches en bord de méso permet d'apporter un supplément de vapeur d'eau dans la couche d'AlOx et facilite l'évacuation des produits de réaction contenant de l'arsenic.

Ainsi, les différents modèles présentés dans ce paragraphe permettent de décrire l'influence sur l'oxydation des couches d'AlGaAs pour différentes géométries de mésas mais aussi de la structure environnant la couche à oxyder. Aucun de ces modèles ne prend en compte les différences de vitesse en fonction de l'orientation cristalline du front d'oxyde mesurées présentées dans le chapitre précédent.

3) Ordres de grandeur des coefficients servant à la modélisation

Les différents modèles présentés dans le paragraphe précédent se basent sur des coefficients h , D et k qui quantifient les phénomènes physiques à l'origine de l'oxydation à savoir le transfert de l'eau dans l'oxyde, sa diffusion à travers l'oxyde et sa réaction avec l'AlGaAs. La littérature permet d'établir un ordre de grandeur de ces coefficients. Les travaux de Koley et al. ont permis de déterminer les coefficients D et k pour différentes températures.

Température (°C)	Coefficient de diffusion D ($\mu\text{m}^2/\text{min}$)	Coefficient de réaction k ($\mu\text{m}/\text{min}$)	Coefficient de transfert h ($\mu\text{m}/\text{min}$)
350	18	144	7.6
380	42.3	264.4	13.9
400	84	466.7	24.6
425	135.9	671.1	35.3
450	216	960	50.5

Tableau III. 1 : Coefficients de réaction et de diffusion en fonction de la température (Koley, et al., 1997)

Pour obtenir ces coefficients, on fait deux hypothèses. La première est de considérer le rapport entre la concentration d'équilibre C^* et le nombre de molécules oxydantes par unité d'oxyde N comme égal à six. Cette valeur est déterminée par l'équation bilan de la réaction d'oxydation qui indique qu'il faut six molécules d'eau pour oxyder une unité d'AlAs (Ku & Chang-Hasnain, 2003). La deuxième hypothèse est de considérer que le coefficient $\beta = \frac{k}{k+h}$ est indépendant de la

température. D'après Koley et al., leurs mesures indiquent que ce rapport vaut 0.95 ce qui revient à écrire que le coefficient k est égal à $19 \cdot h$. Toutefois, il n'est pas précisé comment cette valeur est déduite de ces mesures. Nous verrons plus tard dans ce chapitre que cette supposition n'est pas toujours vérifiée.

Les oxydations réalisées par Alonzo et al. donnent un coefficient de diffusion de $98 \mu\text{m}^2/\text{min}$ pour une température d'oxydation à 425°C . Le coefficient de réaction K donné par Alonzo et al. est de $5.3 \mu\text{m}/\text{min}$. Ce coefficient de réaction étant défini différemment de celui utilisé par Koley et al., ce coefficient doit être comparé avec le coefficient B/A du modèle de Deal et Grove. Dans la littérature (Nakwaski, et al., 2004), ce coefficient varie de $1.1 \mu\text{m}/\text{min}$ (R. L. Naone, 1997) à $6.7 \mu\text{m}/\text{min}$ (Ochiai, et al., 1996) ; le modèle présente donc un résultat cohérent. Les modèles stationnaires ou transitoires présentent tous les deux des résultats compatibles avec l'expérience. Dans le paragraphe suivant, on applique donc les deux types de modèles sur les données obtenues grâce au système de visualisation qui donne des longueurs d'oxydation plus précises en fonction du temps.

C) Méthode incluant l'anisotropie

1) Comparaison des modèles stationnaire et non-stationnaire

Pour déterminer si la diffusion doit être considérée ou non comme stationnaire, on a testé ces deux modèles sur les données obtenues pour l'oxydation d'un méso convexe à 400°C (Figure II. 30 du chapitre 2). Les Figure III. 8a et Figure III. 8b représentent les résultats obtenus par application des deux modèles. Les longueurs d'oxydation expérimentales sont obtenues en calculant la moyenne des longueurs d'oxydation maximale et minimale pour chaque mesure. On réalise une estimation des coefficients de réaction et de diffusion en utilisant la méthode des moindres carrés sur les temps d'oxydation. On cherche à minimiser la valeur f qui représente la différence absolue entre les temps d'oxydation expérimentaux et les temps simulés pour une même longueur d'oxydation :

$$f = \sqrt{(t_{simu}(D, h, k, b) - t_{exp})^2}$$

Équation III. 32

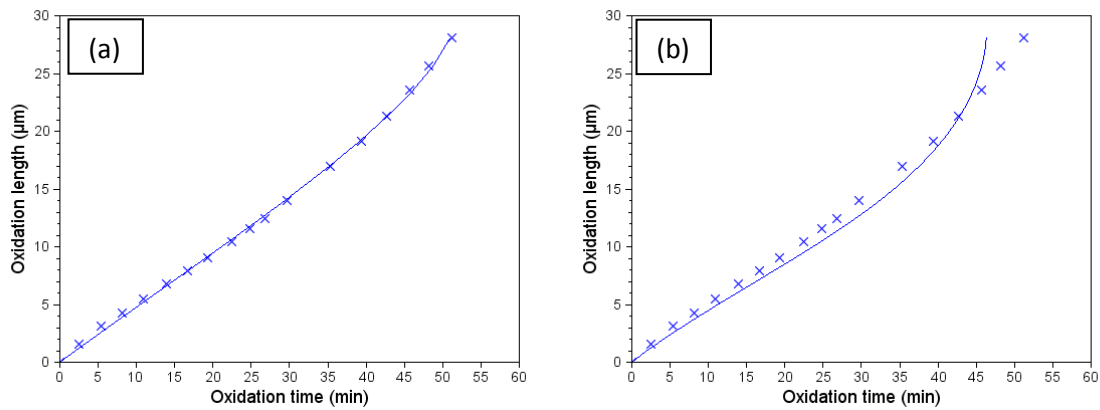


Figure III. 8 : a) Courbe optimale obtenue avec le modèle stationnaire (Koley, et al., 1997) sur l'oxydation d'un mesa circulaire et convexe à 400°C
b) Courbe optimale obtenue avec le modèle non-stationnaire d'Alonzo

La Figure III. 8a montre les évolutions temporelles des longueurs d'oxydation expérimentale et issues du modèle stationnaire. Le meilleur accord entre les données expérimentales et la courbe théorique est obtenu pour des coefficients de diffusion et de réaction de $D=70.4 \pm 5.4 \mu\text{m}^2/\text{min}$ et $k= 58.1 \pm 1.7 \mu\text{m}/\text{min}$.

On applique le modèle d'Alonzo et *al.* pour les mêmes données et l'on obtient des coefficients de diffusion et de réaction de $D=9 \mu\text{m}^2/\text{min}$ et $k=0.5 \mu\text{m}/\text{min}$ (Figure III. 8b). Ces valeurs sont très éloignées des valeurs que l'on trouve dans la littérature. Les valeurs de coefficient de diffusion données par les différents modèles sont de l'ordre de la centaine de $\mu\text{m}^2/\text{min}$. De plus, l'accord entre l'expérience et le modèle est meilleur lorsque l'on applique le modèle stationnaire notamment en fin d'oxydation. Le modèle non-stationnaire prédit une accélération en fin d'oxydation beaucoup plus importante que celle observée. L'erreur cumulée, f (Équation III. 32), pour les paramètres optimaux avec le modèle stationnaire est de 4.1 min alors que l'erreur pour le modèle non-stationnaire est de 32.0 min. La diffusion peut donc être supposée stationnaire.

2) Algorithme de calcul anisotrope des fronts d'oxydation

Une bonne façon de rendre compte de la dépendance polaire de la vitesse d'oxydation est de considérer le diagramme expérimental de la progression du front d'oxydation présenté au chapitre précédent (Figure II.8). Pour rendre compte de la forme obtenue sur le diagramme, on peut utiliser la formule mathématique suivante :

$$l(\theta) = l_0(1 + b\sin^2(2\theta))$$

Équation III. 33

L'angle θ est considéré comme l'angle fait par un point du front d'oxydation avec la direction $[0\bar{1}1]$ et l_o est la longueur d'oxydation dans cette direction. Cette fonction présente les mêmes extremums que le diagramme expérimental (Figure III. 9).

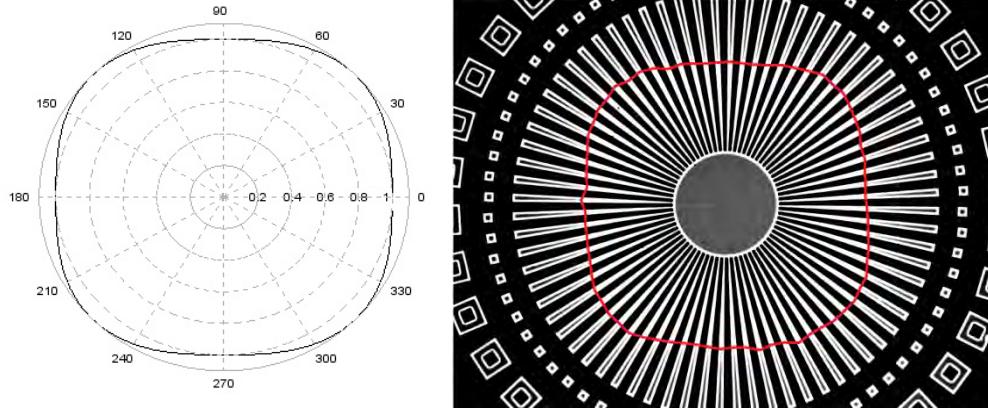


Figure III. 9 : Courbe polaire représentant $l(\theta)$ pour $l_0=1$ et $b=0.1$ et diagramme de distance d'oxydation expérimental de l'oxydation

Une première approche simple consisterait à utiliser cette formulation de la distance d'oxydation pour calculer directement la dépendance angulaire du front d'oxydation et, ce, en négligeant la diffusion azimutale. Cette méthode revient à décomposer la forme du mesa en une série de segments de droite et de faire progresser le front oxyde issu de chacun des segments selon la normale à cette portion de droite avec la vitesse d'oxydation selon cette direction. Mathématiquement, le déplacement est donc donné par :

$$\overrightarrow{dl(r, \theta)} = \sigma(r, \theta) dt \overrightarrow{n(R_{\text{mesa}}, \theta)} = \frac{k(n(R_{\text{mesa}}, \theta))C(r)}{N} dt \overrightarrow{n(R_{\text{mesa}}, \theta)} \quad \text{Équation III. 34}$$

Une application directe de cette approche dans le cas de l'oxydation d'un mesa circulaire convexe conduit à considérer que la progression de l'oxyde se fait radialement. La position de l'oxyde est donnée par $r(\theta)$ et, par extension des calculs du paragraphe III.B.2. a , la distribution spatiale des vitesses d'oxydation suit la loi suivante:

$$\sigma(r(\theta)) = \frac{\frac{DC^*}{N}}{D\left(\frac{r(\theta)}{hR_{\text{mesa}}} + \frac{1}{k(\theta)}\right) + \ln\left(\frac{R_{\text{mesa}}}{r(\theta)}\right)} \quad \text{Équation III. 35}$$

Comme on peut le voir en Figure III. 10 (courbe bleue), les fronts d'oxydation résultants de cette approche ne respectent pas les règles données par Jaccodine (voir chapitre 2) sur la gravure anisotrope car ils ne s'alignent pas sur les plans de réactions rapides.

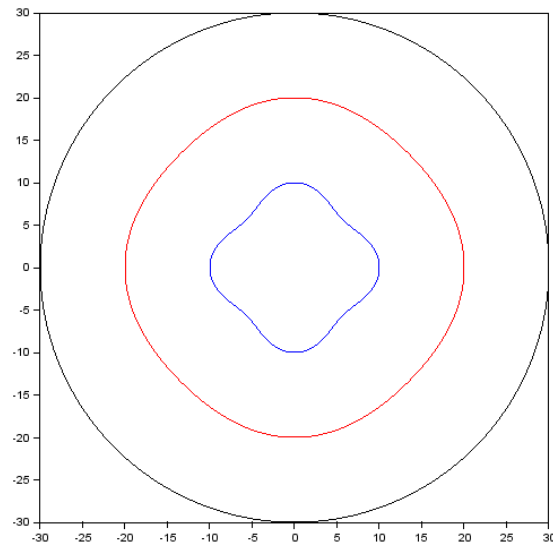


Figure III. 10 : Fronts d'oxydation simulés à l'aide du modèle radial pour un mesa circulaire de 60 μm de diamètre pour une oxydation partielle moyenne de 10 μm (rouge) et de 20 μm (bleu) ($b=0.1$)

En effet, dans ce cas, l'oxydation continue de progresser indépendamment de l'orientation locale du front d'oxydation ce qui conduit à un résultat aberrant. On cherche donc une méthode de tracé qui permette de respecter ces règles.

Une deuxième méthode consisterait à effectuer un calcul local de la vitesse d'oxydation. A chaque point du front d'oxydation, la vitesse d'oxydation dépendrait de l'orientation locale du front (le vecteur $\vec{n}$ de l'Équation III. 7). Toutefois, cela suppose que le vecteur normal soit défini pour tous les points du front d'oxydation. Or, dans le cas de l'oxydation d'un méso convexe, la forme du front évolue vers celle d'un carré parfait dont les sommets se trouvent dans les directions $\langle 110 \rangle$. En ces points, le front d'oxydation n'est pas curviligne et il est donc impossible de définir un vecteur normal unique.

Pour résoudre cette difficulté, nous avons choisi de modéliser l'oxydation à partir d'un méso comme une succession d'oxydations élémentaires de durée, dt , chaque oxydation élémentaire étant considérée comme la superposition d'oxydations ponctuelles.

En pratique, on a établi une méthode de calcul itérative, dont le logigramme est présenté en Figure III. 11, qui permet de déterminer la forme que prend l'interface $\text{AlOx}/\text{AlGaAs}$ dans le cas de l'oxydation d'un méso circulaire.

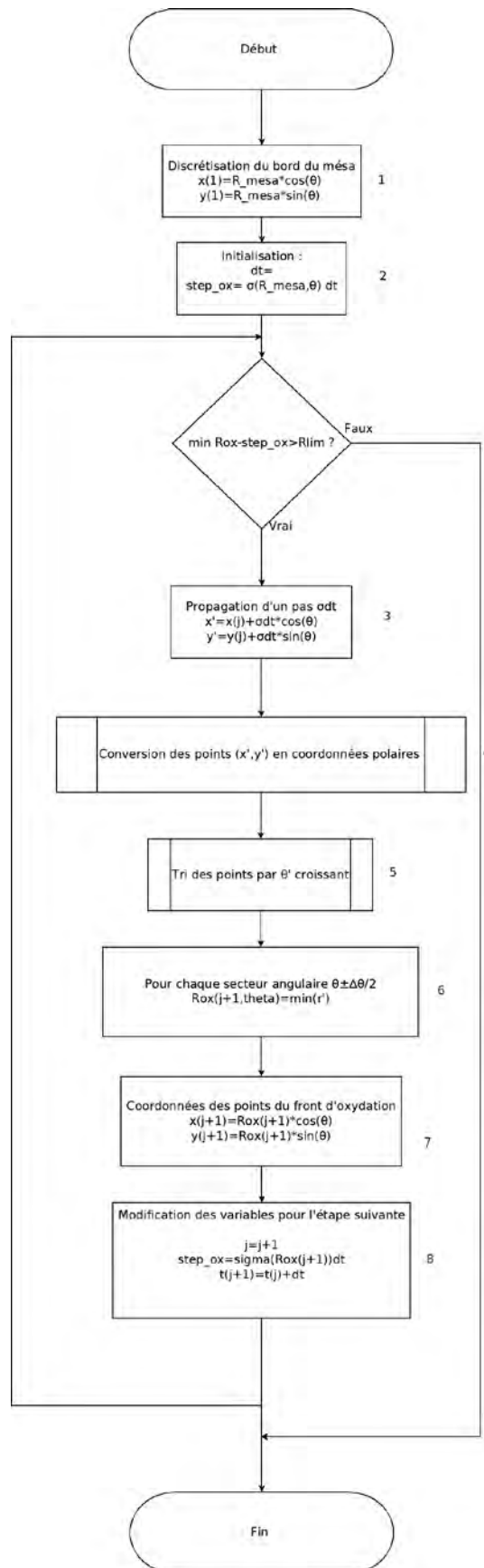


Figure III. 11 : Logigramme de l'algorithme de tracé des fronts d'oxydation dans le cas d'un méso convexe

Si l'on se place dans le repère polaire, la forme du front d'oxyde est une courbe polaire dépendante du temps que l'on peut écrire sous la forme $r(\theta, t)$. Pour cela, on discrétise l'espace angulairement de façon régulière avec un pas $\Delta\theta$, ce dernier déterminant la précision avec laquelle seront calculés les fronts d'oxydation. On définit alors une série de points, (r_i, θ_i) , (étape 1 sur la Figure III. 11) tous espacés d'un angle $\Delta\theta$ (points verts sur la Figure III. 12) qui représentent le contour du front d'oxydation au temps t_i .

On considère que chacun de ces points, (r_i, θ_i) , est l'origine d'une oxydation ponctuelle qui progresse dans la direction θ d'un pas $\overrightarrow{dl(r_i, \theta_i, \theta)}$ relié à la précision temporelle dt par l'application de l'Équation III. 35.

$$\overrightarrow{dl(r_i, \theta_i, \theta)} = \frac{k(\theta)C(r_i, \theta_i)}{N} dt \overrightarrow{u_r} = \sigma(r_i, \theta_i, \theta) dt \overrightarrow{u_r} \quad \text{Équation III. 35}$$

Où $C(r_i, \theta_i)$ est concentration locale en oxydant et $k(\theta)$ est le taux de réaction dans la direction, θ .

Cette étape correspond à l'étape 3 sur le logigramme (Figure III. 11). On obtient ainsi la série de points en noir sur la Figure III. 12.

Dans cette série de points, on sélectionne (étape 6) alors, dans chaque intervalle angulaire $\Delta\theta$, le point le plus proche du centre du méso (points rouges sur la Figure III. 12) (ou de façon équivalente le plus éloigné du front d'oxydation précédent). Les points sélectionnés sont des points qui se trouvent sur le nouveau front d'oxydation ($t_{i+1}=t_i+dt$) et servent de point de départ pour le calcul du front d'oxydation suivant.

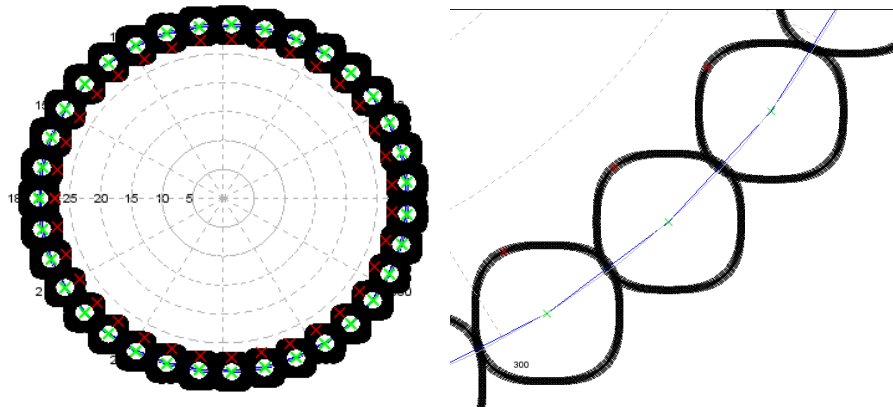


Figure III. 12 : Schéma de principe du calcul de front d'oxydation (les points verts sont la position du front d'oxyde à $t=0$, les points rouges à $t=dt$)

Pour évaluer le pas dl , il nous faut donc la concentration locale en oxydant et le diagramme de de réactivité en fonction de la direction. On considère le taux de réaction comme le produit d'un taux de réaction isotrope moyen avec une fonction dépendant de θ .

$$k(\theta) = k_{moy} \left(1 - \frac{b}{2} + b \sin^2(2\theta)\right) \quad \text{Équation III. 36}$$

La constante b est sans dimension et peut varier d'une valeur allant de 0 à 2. Pour un angle de 0° , le coefficient k est minimal ($k=k_{moy}/2$) pour $b=0$ et maximal ($k=3k_{moy}/2$) pour $b=2$.

Pour calculer la concentration locale, $C(r_i, \theta_i)$, il nous faudrait aussi résoudre la seconde loi de Fick en régime stationnaire (Équation III. 3), avec les conditions aux bornes représentant le transfert d'oxydant en bord du méso (Équation III. 5) et de sa consommation anisotrope au contour du front d'oxyde (r_i, θ_i) (Équation III. 6). Dans un souci de simplification, nous avons fait l'hypothèse que la variation en concentration autour du front d'oxydation peut être négligée, hypothèse d'autant mieux vérifiée que l'anisotropie est faible et/ou que la diffusion azimutale est importante. On écrit donc la vitesse d'oxydation comme dépendante de la position radiale moyenne, r_{moy} , du front d'oxyde à l'instant t .

$$\sigma(r_i, \theta_i, \theta) = \sigma(r_{moy}, \theta) = \frac{\frac{DC^*}{N}}{D \left(\frac{r_{moy}}{hR_{mesa}} + \frac{1}{k(\theta)} \right) + \ln \left(\frac{R_{mesa}}{r_{moy}} \right)} \quad \text{Équation III. 37}$$

Reste à choisir l'intervalle de temps dt qui doit être pris suffisamment grand pour que les pas dl se recouvrent. En appliquant l'algorithme décrit précédemment (logigramme de Figure III. 11), on peut alors obtenir une succession de fronts d'oxydation comme sur la Figure III. 13. On constate que cette méthode de calcul permet d'obtenir des fronts d'oxydation qui varient d'un cercle vers un carré et ainsi de respecter les règles édictées par Jaccodine (Jaccodine, 1962).

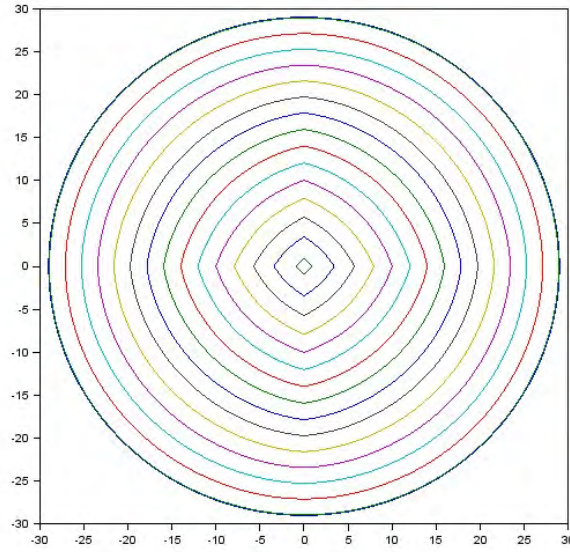


Figure III. 13 : Exemples de fronts d'oxydation successifs pour un mesa circulaire et convexe de 60 μm de diamètre ($D=70\mu\text{m}^2/\text{min}$, $k=58.14 \mu\text{m}/\text{min}$, $b=1.14$).

D) Résultats obtenus par le modèle

Dans ce paragraphe, la méthode de simulation présentée au paragraphe précédent est confrontée à une partie des résultats présentés au chapitre précédent. Les données expérimentales utilisées dans ce paragraphe sont obtenues dans des conditions standard d'oxydation (voir chapitre 2) pour deux températures d'oxydation différentes, 400°C et 420°C.

1) Evaluation de l'erreur

Le modèle présenté précédemment nécessite de déterminer quatre coefficients D , h , k et le coefficient d'anisotropie b . Les données expérimentales permettent de déterminer la profondeur d'oxydation en fonction du temps pour les différentes directions cristallographiques. Pour modéliser au mieux la cinétique d'oxydation, on cherche les valeurs de coefficients qui vont minimiser la fonction f représentant l'écart temporel entre la simulation et les données expérimentales:

$$f = \sqrt{(t_{\text{simu}}(D, h, k, b) - t_{\text{exp}})^2_{\langle 110 \rangle} + (t_{\text{simu}}(D, h, k, b) - t_{\text{exp}})^2_{\langle 100 \rangle}} \quad \text{Équation III. 38}$$

Les valeurs $t_{\text{exp},[1\bar{1}0]}$ et $t_{\text{exp},[100]}$ sont les temps d'oxydation mesurés pour différentes profondeurs d'oxydation dans les directions $[1\bar{1}0]$ et $[100]$. Les temps issus de la simulation sont

calculés pour les mêmes profondeurs d'oxydation. La fonction f représente donc la somme des erreurs faites dans la direction rapide et la direction lente d'oxydation. Dans le cas où l'on considère à la fois l'oxydation d'un mesa concave et d'un méso convexe, l'erreur est considérée comme la somme des erreurs sur chacune des oxydations. Les paramètres de simulation présentés dans la suite du chapitre sont ceux qui minimisent la valeur de la fonction f .

2) Validation numérique de la modélisation

Dans ce paragraphe, on cherche à évaluer la convergence de cette nouvelle méthode ainsi que l'influence de chacun des paramètres sur la modélisation. La convergence du modèle dépendra de deux valeurs : la précision angulaire avec laquelle sont définis les fronts d'oxydation successifs ainsi que le nombre de positions calculées pour chaque oxydation ponctuelle (étape 3 sur la figure III 11).

On cherche également à prouver la validité du modèle pour un cas d'oxydation isotrope en le comparant au modèle établi par Koley et al. On se place donc dans le cas de l'oxydation d'un méso convexe de $60\text{ }\mu\text{m}$ à 400°C . La figure III-14 représente la longueur en fonction du temps d'oxydation pour notre modèle en prenant un coefficient b nul (les autres paramètres étant les mêmes que sur le tableau III2) ainsi que pour le modèle isotrope établi par Koley.

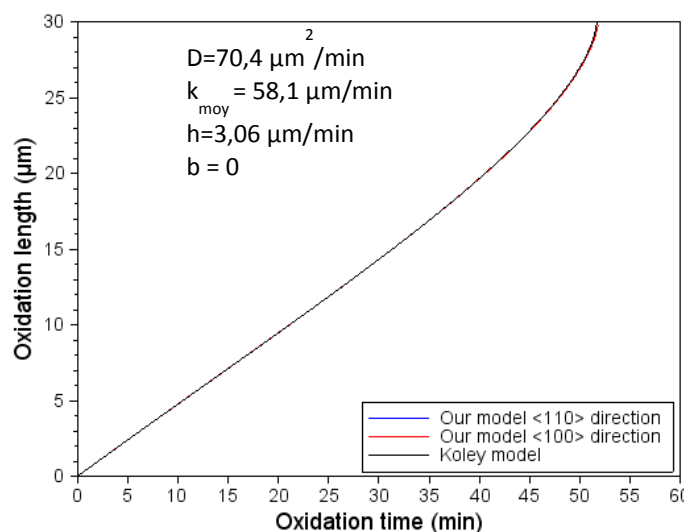


Figure III. 14 : Longueurs d'oxydation en fonction du temps pour une anisotropie nulle pour les modèles de Koley et notre modèle

Comme attendu, on remarque une concordance parfaite entre la longueur d'oxydation dans la direction rapide et celle dans la direction lente. Notre modèle présente également un accord quasi-parfait avec le modèle de Koley. On remarque un décalage d'environ 12 secondes sur le temps total d'oxydation pour les deux modèles, ce temps total étant de 52 minutes.

On cherche également à évaluer la convergence du modèle en fonction de la précision angulaire des fronts d'oxydation tracés. Dans les calculs du paragraphe précédent, on réalisait ces fronts avec une précision d'un point par degré. On cherche à évaluer l'influence de cette discrétisation angulaire sur notre modèle. Le résultat est représenté sur la figure III. 15. On a tracé les longueurs d'oxydation en fonction du temps pour des précisions de deux points par degré (courbe noire), d'un point par degré (courbe bleue) et d'un point tous les neuf degrés environ (courbe rouge).

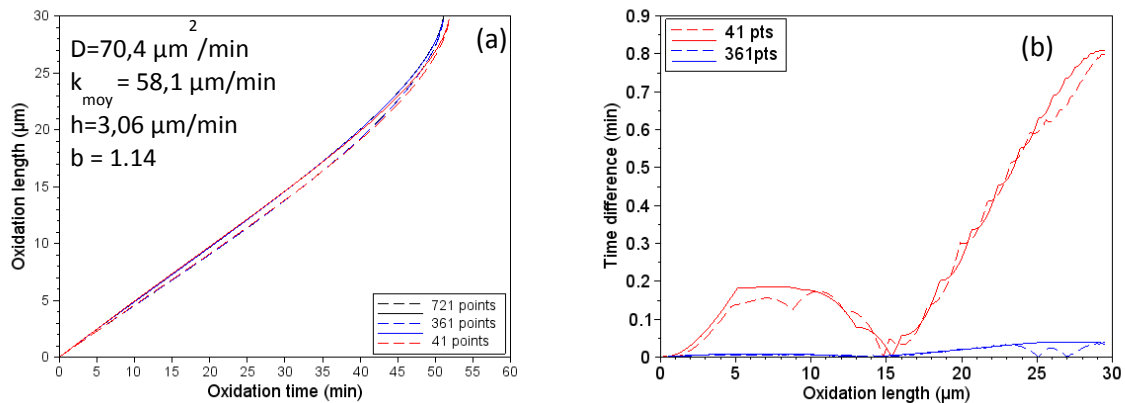


Figure III-15: (a) Longueurs d'oxydation en fonction du temps pour différentes décompositions angulaires. (b) Ecart temporel entre le calcul de précision maximale et les calculs comportant 41 et 361 points en fonction de la longueur d'oxydation

On remarque une variation de la dynamique globale de l'oxydation. La vitesse globale d'oxydation globale diminue lorsque la précision angulaire diminue. Cette diminution reste très faible puisque l'écart de temps total d'oxydation est d'environ 50 secondes entre le calcul réalisé avec deux points par degré (courbe noire) et le calcul réalisé avec un point tous les neuf degrés (courbe rouge). Une précision d'un point par degré semble donc suffisante pour réaliser un modèle fiable.

La précision du modèle dépend également du nombre de points calculés par oxydation ponctuelle. Pour trouver une valeur qui permette une bonne précision de calcul, on réalise plusieurs simulations avec les mêmes coefficients que précédemment mais différents nombres de points calculés par oxydation locale. On compare ensuite ces simulations avec la simulation la plus précise (3000 points par oxydation locale). On calcule, pour toutes les directions d'oxydation, la différence de position de chaque simulation avec la simulation la plus précise. Le résultat est donné sur la figure III-16. On donne également chacun des fronts simulés entre la direction [110] et la direction [100].

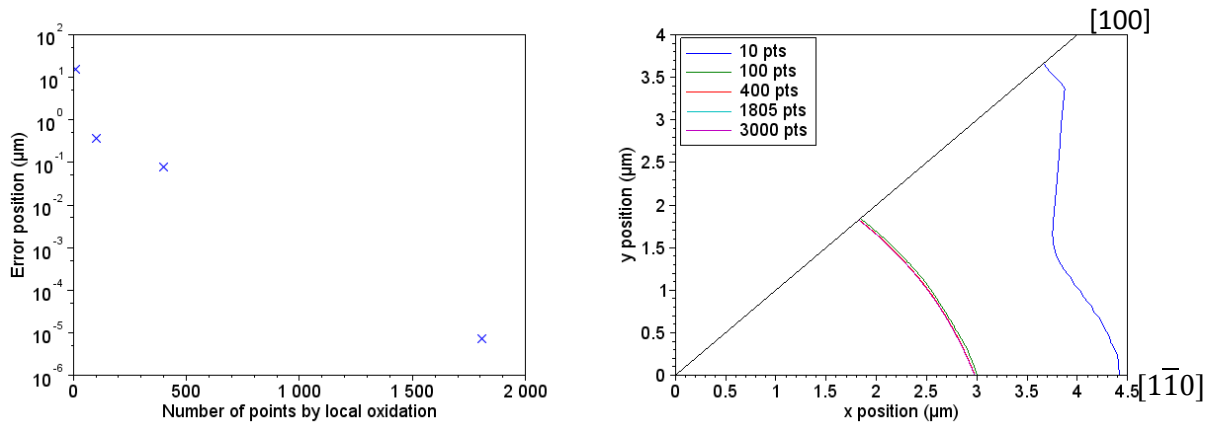


Figure III. 16: Erreur en position des fronts d'oxydation par rapport à la simulation de référence (courbe de gauche) et tracé de ces fronts entre la direction $[1\bar{1}0]$ et la direction $[100]$ (courbe de droite)

On remarque que le modèle converge bien. La différence de position diminue lorsque le nombre de points calculés augmente. On peut également remarquer que le modèle reste fiable pour un nombre limité de points. Pour une valeur de 100 points par oxydation locale, on remarque que l'erreur cumulée sur toutes les directions reste inférieure au micron. Pour une valeur de 10 points, la position moyenne du front s'écarte de celle des autres simulations. Cela est dû au fait que le nombre de points calculés devient insuffisant pour réaliser une recherche par secteur angulaire cohérente. On choisit de calculer 1805 points par oxydation locale. Le temps de calcul nécessaire pour simuler l'oxydation d'un mesa de 60 μm de diamètre est de 29.7 secondes. Ce temps est de 53.5 secondes pour des oxydations locales avec 3000 points. Compte tenu du faible gain en précision, l'utilisation de seulement 1805 points est suffisante et rend la recherche des paramètres optimaux plus rapide.

On cherche également à établir l'influence des paramètres D , h , k et b sur la dynamique globale de l'oxydation. Les figures suivantes montrent des variations de ces paramètres autour des paramètres optimaux du cas convexe à 400°C.

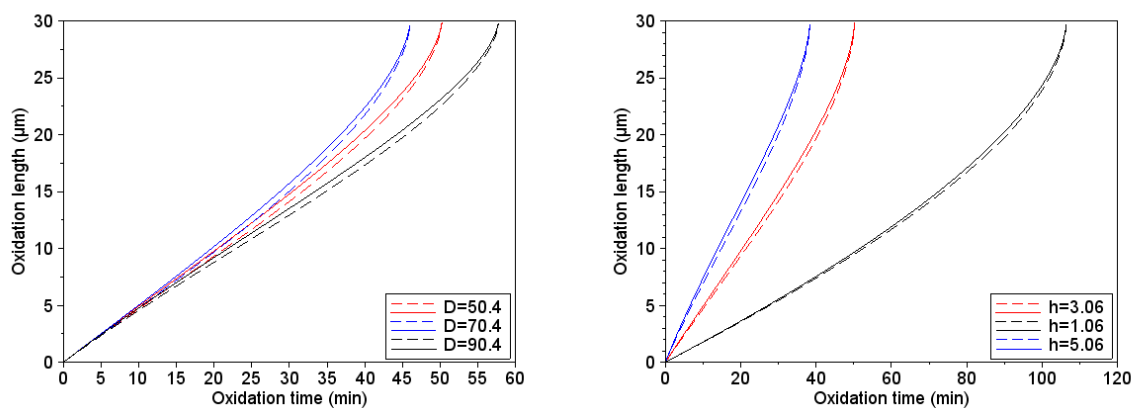


Figure III. 17 : Influence des paramètres D (à gauche) et h (à droite) sur la cinétique globale de l'oxydation

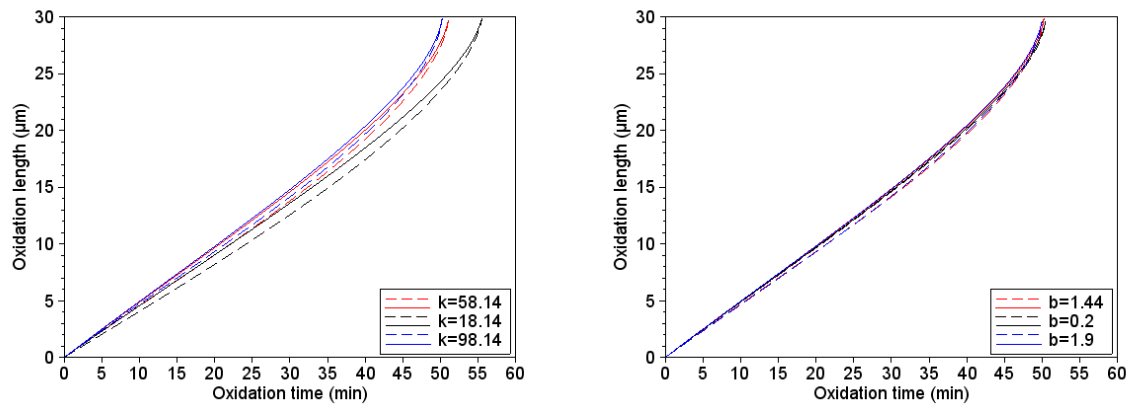


Figure III. 18: Influence des paramètres k (à gauche) et b (à droite) sur la cinétique globale de l'oxydation

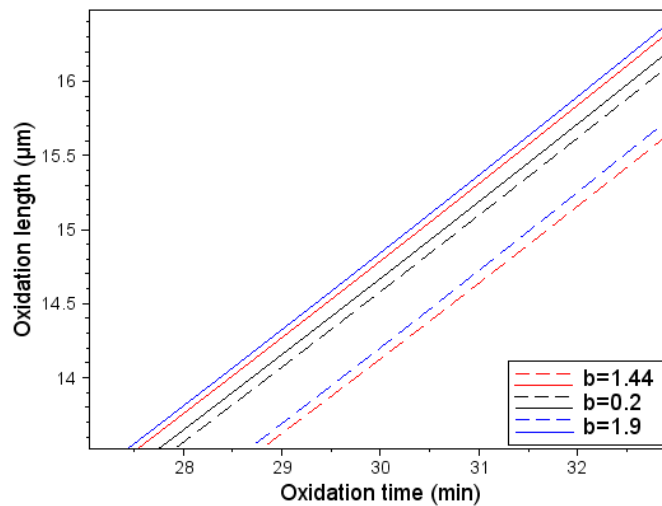


Figure III.19 : Influence du paramètre b pour une longueur d'oxydation autour de 15 μm

On remarque que les coefficients D , h et k ont l'effet attendu sur la dynamique globale de l'oxydation. Une augmentation de ces derniers entraîne une accélération globale de l'oxydation. On voit que le coefficient d'anisotropie possède lui aussi une influence légère sur la cinétique globale. Une augmentation de l'anisotropie entraîne une transition plus rapide vers l'intersection des plans rapides d'oxydation ce qui va augmenter la vitesse globale de l'oxydation. On remarque également que l'écart de longueurs d'oxydations entre direction lente et direction rapide augmente lorsque l'on augmente le coefficient b . Cette influence est maximale lorsque l'oxydation du méso est à mi-parcours (figure III 19)

On a ainsi montré dans ce paragraphe que le modèle offrait une bonne convergence et qu'en faisant varier les paramètres caractéristiques modélisant l'oxydation les progressions de l'oxyde calculées évoluaient bien dans le sens attendu.

3) Confrontation du modèle avec les données expérimentales

L'application du modèle sur les oxydations de mésas convexes donne un bon accord avec l'expérience. Sur la Figure III. 20, on a représenté l'évolution de la longueur d'oxydation pour l'oxydation d'un mesa circulaire et convexe à 400°C et à 420°C. Pour obtenir un accord optimal entre l'expérience et la théorie, on fait varier les paramètres D , k_{moy} et b . La forme prise par les deux courbes est proche du modèle isotrope. Pour les deux directions, on observe une progression linéaire de l'oxydation avec une accélération lorsque le front d'oxyde est proche du centre. On obtient un minimum de la fonction écart f pour les valeurs suivantes :

Température (°C)	400	420
Coefficient de diffusion D ($\mu\text{m}^2/\text{min}$)	70.4	120.9
Coefficient de réaction k_{moy} ($\mu\text{m}/\text{min}$)	58.14	145.73
Coefficient d'anisotropie b	1.14	1.42

Tableau III. 2 : Coefficients pour une oxydation à 400°C d'un mesa de 60 μm de diamètre

La différence de profondeur d'oxydation entre les directions lentes et rapides augmente progressivement en début d'oxydation jusqu'à atteindre un maximum (Figure III. 21). Cet effet est dû à la géométrie du mesa et rend compte du fait que l'oxydation progresse d'abord plus lentement dans la direction $[1\bar{1}0]$ jusqu'à ce que le front d'oxyde devienne un carré parfait. A partir de ce moment, le front d'oxydation progresse à la vitesse rapide d'oxydation selon les directions $\langle 100 \rangle$.

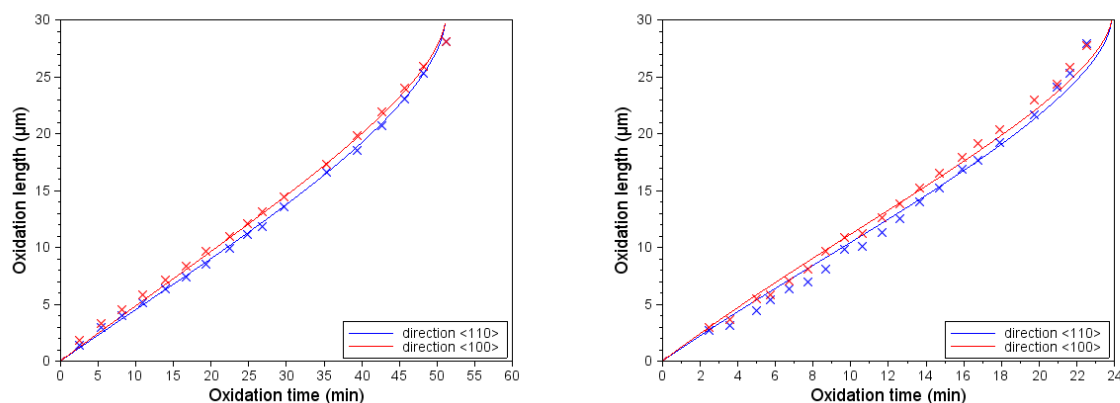


Figure III. 20 : Courbes optimales pour une oxydation convexe de 400°C (à gauche) et de 420°C (à droite)

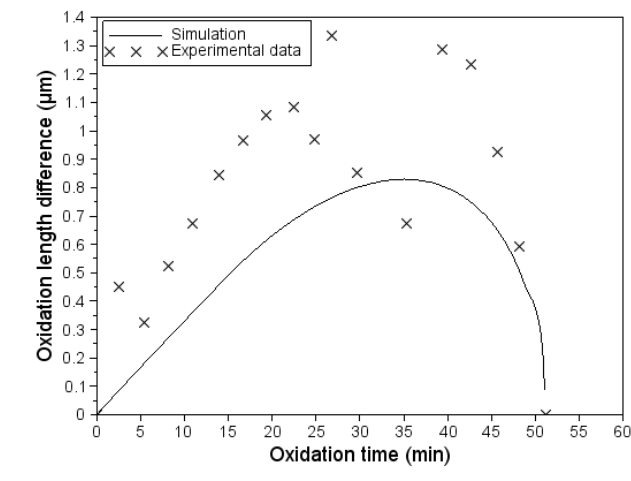


Figure III. 21 : Différence expérimentale/simulée de la profondeur d'oxydation entre les axes rapides et lents dans le cas de l'oxydation d'un mesa circulaire convexe à 400°C

La Figure III. 22 montre l'erreur simulation/expérience commise sur les longueurs d'oxydation respectivement dans les directions $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$. Cette erreur ne montre pas de progression particulière au cours du temps. On note toutefois une erreur plus élevée pour les premières minutes d'oxydation. Cette erreur atteint 650 nm pour les directions rapides d'oxydation ce qui reste inférieur au critère de Rayleigh défini dans l'Équation III. 4 du chapitre précédent. Il faut également noter que l'erreur de mesure de la longueur d'oxydation (0.01-0.05 μm) a une incidence mineure sur cette évaluation comme indiqué sur la figure II-18. Pour l'oxydation à 420°C, cette erreur atteint une valeur de 2 μm pour la direction lente d'oxydation qui est due à une surestimation du temps global d'oxydation du méso, et à la difficile estimation de l'origine temporelle des données expérimentales.

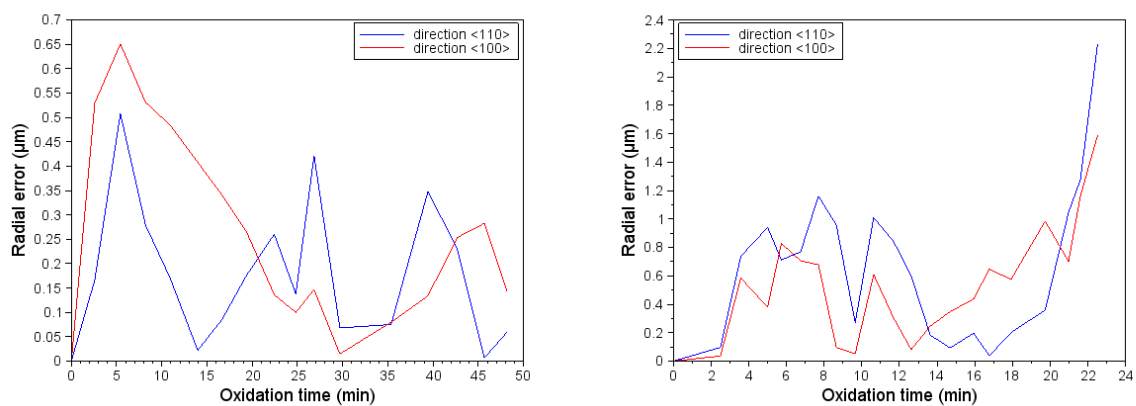


Figure III. 22 : Différence en valeur absolue entre la longueur d'oxydation simulée et la longueur expérimentale pour une oxydation à 400°C (à gauche) et de 420°C (à droite)

Comme les paramètres ne sont déterminés qu'à partir des données expérimentales selon les directions $[110]$ et $[100]$, on veut vérifier si les formes obtenues en simulation (Figure III. 13)

respectent la réalité expérimentale. Pour cela, on superpose le front d'oxydation simulé avec les images obtenues par le système de visualisation décrit au chapitre précédent (Figure III. 23). On voit que le front simulé et le front expérimental suivent la même progression d'un cercle parfait vers un carré parfait.

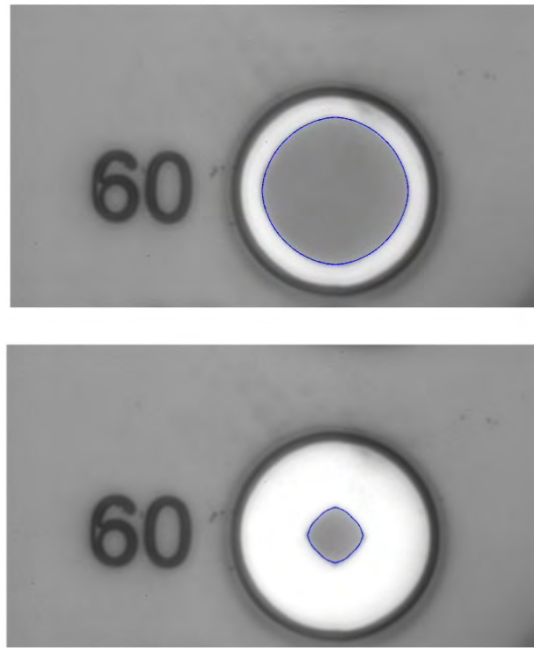


Figure III. 23 : Superposition des fronts d'oxyde simulés et observés pour une durée d'oxydation de 14 minutes et de 42 minutes (60 détermine le diamètre en μm du méso)

La Figure III. 24 montre la différence de position entre les fronts d'oxydation simulé et expérimental en fonction de l'angle. On remarque qu'en début d'oxydation, l'erreur de position se situe principalement autour des directions $\langle 100 \rangle$. En fin d'oxydation, l'erreur est plus faible dans les directions rapides mais augmente dans les directions lentes d'oxydation. On remarque aussi que pour les deux mesures d'erreur passe par une valeur nulle ce qui montre que le modèle respecte la dynamique globale de l'oxydation.

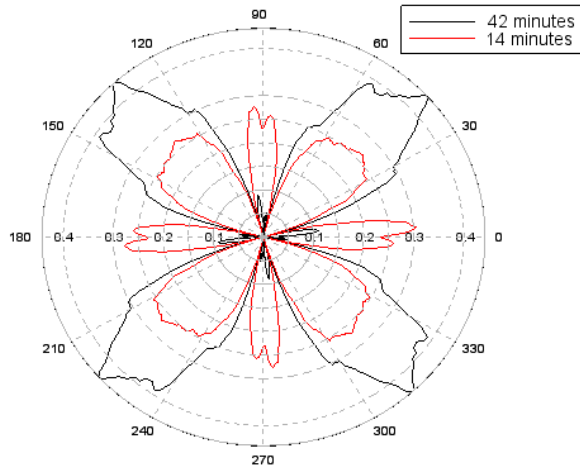


Figure III. 24 : Courbes polaires donnant l'erreur (en μm) radiale en fonction de la direction après 14 minutes (en noir) et 42 minutes (en rouge)

Le modèle développé peut également être appliqué pour l'oxydation des mesas concaves. En effet, la formule donnant la vitesse d'oxydation est la même que pour le cas convexe à un signe près d'après Kao (Kao, et al., 1988).

$$\sigma(r) = \frac{\frac{DC^*}{N}}{D\left(\frac{r}{hR_{\text{mesa}}} + \frac{1}{k}\right) - \ln\left(\frac{R_{\text{mesa}}}{r}\right)} \quad \text{Équation III. 40}$$

L'algorithme nécessite également deux modifications. La condition d'arrêt de l'itération s'écrit dans le sens inverse. Le calcul continue tant que le front d'oxydation n'a pas atteint un rayon maximal défini par l'utilisateur. La sélection (étape 6 sur le logigramme) se fait alors sur les points de coordonnée r maximale.

La différence entre l'oxydation d'un mesa convexe et l'oxydation d'un mesa concave étant purement géométrique, les mêmes coefficients devraient s'appliquer pour décrire l'oxydation des deux types de mesas lorsque ceux-ci sont oxydés dans les mêmes conditions. On cherche donc les paramètres d'oxydation qui seront optimaux pour les deux oxydations. Toutefois, pour obtenir un accord convenable entre les données expérimentales et les simulations, les coefficients utilisés à la Figure III. 20 ne permettent pas de rendre compte de l'oxydation d'un mesa concave. Il est nécessaire de reconsidérer le rapport entre le coefficient de réaction et le coefficient de transfert de l'eau dans le mesa. Le meilleur accord est obtenu lorsque h et k sont égaux (Figure III. 25). Les paramètres de l'oxydation ne dépendent pas de la géométrie du mesa. On peut donc considérer qu'il est possible de modéliser les deux oxydations en utilisant les mêmes paramètres.

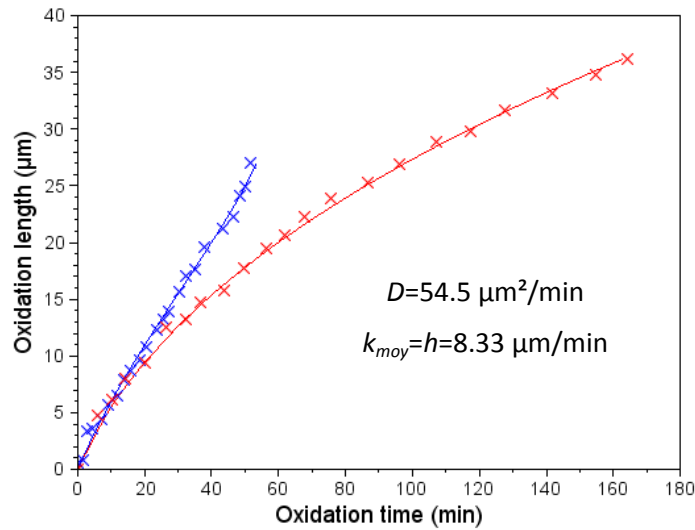


Figure III. 25 : Profondeurs moyennes d'oxydation expérimentales et simulées pour une oxydation à 400°C pour une oxydation de mesa convexe et concave

La recherche de coefficients optimaux permettant de simuler l'oxydation des deux types de mésas permet également de déterminer que le coefficient de diffusion était surévalué lorsque l'on considérait uniquement l'oxydation d'un mesa convexe. La détermination des coefficients optimaux pour évaluer l'évolution moyenne de l'oxydation permet d'évaluer l'ordre de grandeur des paramètres du modèle anisotrope. L'anisotropie étant d'origine réactionnelle, les coefficients de diffusion trouvés dans le cadre de l'optimisation isotrope sont considérés comme identiques pour le modèle anisotrope. La recherche des paramètres optimaux pour une modélisation anisotrope s'effectue sur deux paramètres, k_{moy} et b . Cependant, l'application du modèle anisotrope entraîne une sous-estimation du temps d'oxydation pour le mesa convexe. Le modèle donne un bon accord pour l'oxydation du mesa concave.

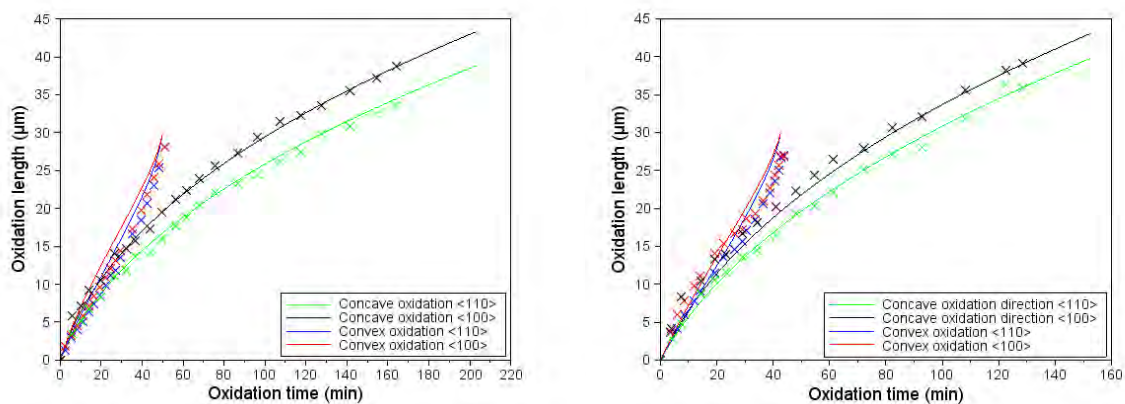


Figure III. 26 : Profondeurs d'oxydation en fonction du temps dans les directions <110> et <100> à 400°C (à gauche) et à 420°C (à droite)

On voit que l'accord entre la simulation et l'expérience est moins bon que dans le cas présenté à la Figure III. 20. L'écart entre les longueurs d'oxydation simulées et expérimentales augmentent fortement avec le temps notamment pour le cas d'une oxydation convexe. L'erreur de position atteint 4 μm pour une oxydation à 420°C. L'erreur pour l'oxydation concave reste inférieure à 1.5 μm pour une longueur d'oxydation de 37.5 μm ce qui constitue une erreur de 4 %.

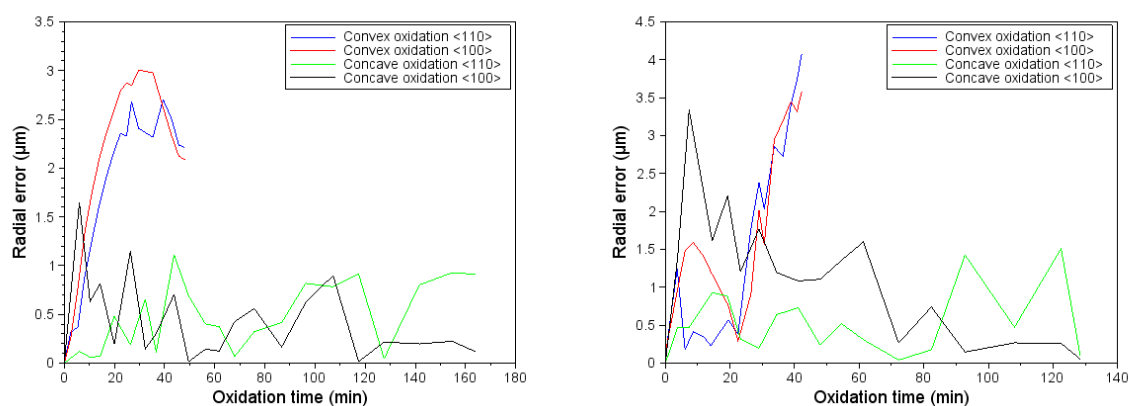


Figure III. 27 : Différence en valeur absolue entre la longueur d'oxydation simulée et expérimentale pour une température de 400°C (à gauche) et 420°C (à droite)

Malgré l'erreur relativement importante faite par le modèle, les coefficients de réaction et de diffusion optimaux augmentent avec la température (Tableau III. 3) ce qui est cohérent avec les résultats présentés par les modèles isotropes. Les coefficients de réaction présentent toutefois des valeurs inférieures à celle présentes dans la littérature car le rapport entre coefficient de réaction et coefficient de transfert a été modifié. L'anisotropie de la réaction diminue lorsque la température augmente, ce qui confirme le résultat présenté dans le paragraphe D1 du chapitre précédent. Ceci s'explique par le fait que l'anisotropie provienne de la réaction de l'eau avec l'AlGaAs et non pas de sa diffusion.

Température	400°C	420°C
Coefficient de diffusion D ($\mu\text{m}^2/\text{min}$)	54.5	91.52
Coefficient de réaction k_{moy} ($\mu\text{m}/\text{min}$)	8.13	8.73
Coefficient d'anisotropie de réaction b	1.11	0.36

Tableau III. 3 : Coefficients optimaux permettant de modéliser conjointement une oxydation concave et convexe

E) Extension du modèle à une géométrie quelconque

L'algorithme de calcul présenté à la Figure III. 11 ne peut pas être utilisé pour toutes les géométries de méso. La sélection des points constituant le front d'oxydation se fait grâce à une sélection par région angulaire (étape 6 sur la Figure III. 11) qui nécessite une géométrie de méso sans angle aigu. Pour obtenir une méthode qui soit indépendante de la géométrie du méso, on ne réalise plus de calculs sur les coordonnées des points des fronts d'oxydation successifs. On considère la surface du méso à oxyder comme un ensemble sur lequel on réalise des opérations de dilatation et d'érosion. Ces techniques sont des techniques utilisées principalement en traitement d'images et ne peuvent être utilisées que dans un espace discret. La résolution de la méthode dépendra alors de la finesse du maillage spatial et de l'hypothèse d'une concentration constante à l'interface oxyde/AlGaAs car l'élément B est constant.

La dilatation (ou l'érosion) morphologique permet d'étendre (ou de réduire) les limites d'un polygone grâce à un élément B dit « structurant ». La définition de la dilatation D et de l'érosion E sont données dans les équations suivantes (Maître, 2003) :

$$D(X, B) = \{x + y / x \in X, y \in B\} = \bigcup_{x \in X} B_x \quad \text{Équation III. 41}$$

$$E(X, B) = \{x / \forall y \in B, x + y \in X\} \quad \text{Équation III. 42}$$

L'élément B_x est le translaté au point x de l'élément B . La définition n'est valable que si l'élément B est centro-symétrique. La figure ci-dessous montre un exemple d'érosion et de dilatation sur un élément X quelconque.

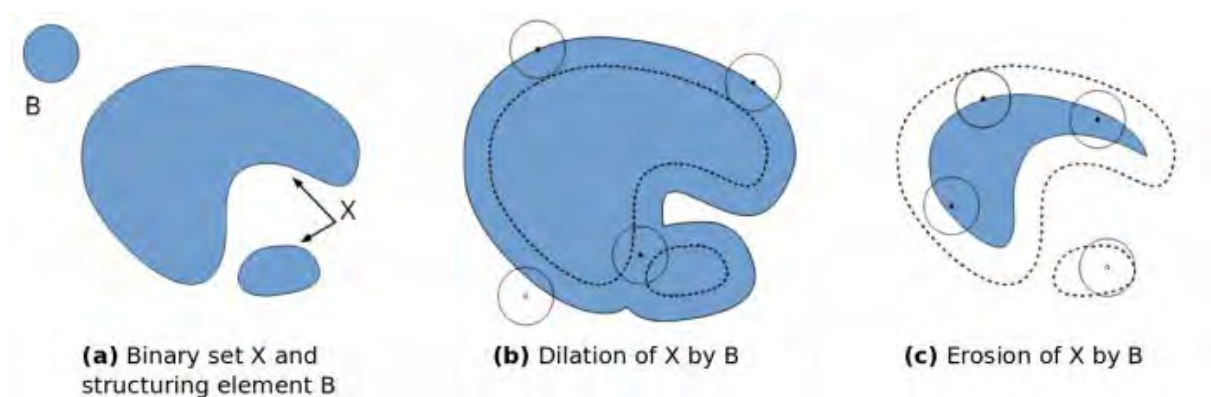


Figure III. 28 : Exemple d'un ensemble X dilaté (image b) puis érodé (image c) par un élément structurant B

La Figure III. 29 représente une image binaire avant et après la dilatation d'un disque de taille 3 pixels. Dans ce cas, les objets voient leur surface augmenter d'une valeur qui est proportionnelle à la taille du disque. De manière équivalente, l'érosion réduit la surface des objets de la même valeur.

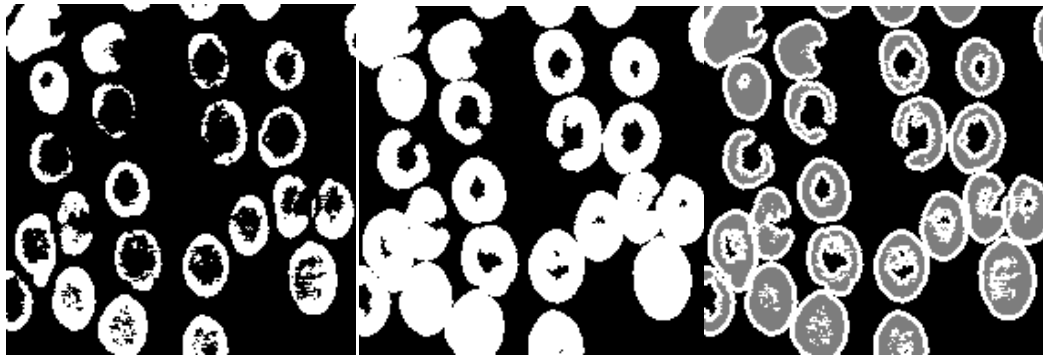


Figure III. 29 : Exemple d'une dilatation par un disque sur une image (à gauche image originale) au centre image dilatée.
Sur l'image de droite, les parties en blanc sont les parties ajoutées par la dilatation

Pour appliquer cette méthode de calcul au cas de l'oxydation d'AlGaAs, on définit l'élément *A* comme la forme du méso que l'on cherche à oxyder. L'élément *B* est alors un élément de la même forme que la forme d'un front d'oxydation issu d'une oxydation ponctuelle. Chaque érosion successive correspond à une progression du front d'oxydation d'un pas élémentaire σdt . Cette étape permet de remplacer les étapes à l'intérieur de la boucle du logigramme (Figure III. 11) qui nécessitent de réaliser des calculs dans un système de coordonnées particulier (cartésien ou cylindrique). Les érosions successives d'un méso circulaire convexe donnent des fronts d'oxydation qui ont la même évolution que l'algorithme précédent (Figure III. 30).

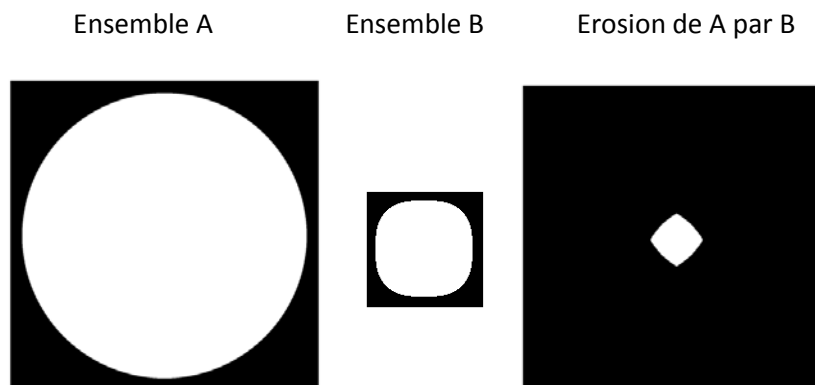


Figure III. 30 : Application à un disque (image gauche) d'une succession d'érosions (image droite) par un élément défini
(au centre) selon l'Équation III. 33

Les opérations de dilatation et d'érosion binaire permettent d'établir un algorithme applicable à tout type de méso. L'érosion permet de définir l'oxydation d'un méso convexe et la dilatation celle d'un méso concave. L'exemple de la Figure III. 30 montre le résultat de la méthode sur un méso circulaire. Ce résultat est similaire à celui obtenu par la méthode de calcul présenté au paragraphe B. L'utilisation des calculs de dilatation et d'érosion permet de considérer l'oxydation de méso à la

géométrie quelconque. En effet, la surface d'un échantillon est considérée comme une trame de points discrets qui sont oxydés progressivement.

Toutefois, l'emploi d'une méthode itérative est toujours nécessaire. En effet, après une première érosion (ou dilation), il est nécessaire de recalculer la concentration en oxydant dans l'oxyde formé pour déterminer la taille du pas dl à l'itération suivante. Les équations de diffusion n'étant résolues analytiquement que dans le cas de géométries simples, il est nécessaire pour établir la concentration en oxydant dans un méso quelconque de résoudre ces équations numériquement, par exemple en utilisant la méthode des éléments finis.

Conclusion du chapitre III

La nouvelle méthode de calcul présentée dans ce chapitre permet de calculer la cinétique d'oxydation en fonction de l'orientation cristallographique dans le cas de l'oxydation d'un méso circulaire - ce qui n'a jamais été réalisé jusque-là par les modèles présents dans la littérature concernant l'oxydation d'AlGaAs. Dans le cas de l'oxydation d'un méso convexe, ce nouveau modèle permet d'obtenir une précision supérieure à la résolution optique du système de visualisation utilisé pour acquérir les données expérimentales. Dans le cas de l'oxydation d'un méso convexe, les coefficients optimaux du modèle, pour lesquels un très bon accord avec l'expérience est montré, sont cohérents avec les coefficients équivalents de l'état de l'art.

Les calculs présentés dans cette partie ont également permis de déterminer que la diffusion de l'oxydant dans l'oxyde était stationnaire, c'est-à-dire indépendante du temps du process. La méthode de calcul permet également de modéliser l'oxydation de méso concaves en prenant compte de l'anisotropie de la réaction. Les calculs sur l'oxydation de ces méso ont permis de réfuter l'hypothèse admise jusque-là selon laquelle le transfert des espèces oxydantes dans l'oxyde est beaucoup plus lent que la réaction de l'oxydant avec l'AlGaAs ($h \ll k$). Ces deux phénomènes sont en réalité de vitesse équivalente. Toutefois, même si les paramètres d'oxydation ne dépendent que des conditions d'oxydation, le modèle – lorsque les mêmes paramètres sont utilisés pour les deux cas concave et convexe - ne permet pas pour l'instant d'obtenir un accord satisfaisant entre la simulation et l'expérience.

La modélisation a vocation à être étendue à des géométries de méso plus complexes grâce aux calculs de morphologie. Toutefois, le modèle présenté dans ce chapitre ne permet pas, pour l'instant, d'établir un lien quantitatif entre les paramètres de modélisation et les conditions d'expérimentation. Les variations de ces paramètres en fonction des conditions expérimentales ne sont connues que qualitativement. Pour connaître l'évolution quantitative des coefficients, il serait nécessaire de réaliser un plus grand nombre d'expériences afin d'établir une définition claire de l'élément structurant en fonction de chaque paramètre du procédé.

Bibliographie du chapitre III

- Alonzo, A. C., Cheng, X. C. & McGill, T. C., 1998. Effect of cylindrical geometry on the wet thermal oxidation of AlAs. *Journal of Applied Physics*, 84(12), pp. 6901-6905.
- Alonzo, A. C., Cheng, X.-C. & McGill, T. C., 2000. Strain in wet thermally oxidized square and circular mesas. *Journal of Applied Physics*, 87(9), pp. 4594-4599
- Choquette, K. et al., 1997. Advances in selective wet oxidation of AlGaAs alloys. *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of*, Jun, 3(3), pp. 916-926.
- Deal, B. E. & Grove, A. S., 1965. General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon. *Journal of Applied Physics*, 36(12), pp. 3770-3778.
- Jaccodine, R. J., 1962. Use of Modified Free Energy Theorems to Predict Equilibrium Growing and Etching Shapes. *Journal of Applied Physics*, 33(8), pp. 2643-2647.
- Kao, D.-B., McVittie, J. P., Nix, W. & Saraswat, K., 1988. Two-dimensional thermal oxidation of silicon. II. Modeling stress effects in wet oxides. *Electron Devices, IEEE Transactions on*, Jan, 35(1), pp. 25-37.
- Koley, B. et al., 1997. Kinetics of growth of AlAs oxide in selectively oxidized vertical cavity surface emitting lasers. *Journal of Applied Physics*, 82(9), pp. 4586-4589.
- Ku, P.-C. & Chang-Hasnain, C. J., 2003. Thermal oxidation of AlGaAs: modeling and process control. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, Apr, 39(4), pp. 577-585.
- Langenfelder, T., Schröder, S. & Grothe, H., 1997. Lateral oxidation of buried Al_xGa_{1-x}As layers in a wet ambient. *Journal of Applied Physics*, 82(7), pp. 3548-3551.
- Ma, F. J. et al., 2010. Modeling of Stress-Retarded Thermal Oxidation of Nonplanar Silicon Structures for Realization of Nanoscale Devices. *IEEE Electron Device Letters*, July, 31(7), pp. 719-721.
- Maître, H., 2003. *Le traitement des images*. Hermes Science Publications, Paris.
- Nabanja, S., Kolodziejewski, L. & Petrich, G., 2013. Lateral Oxidation of AlAs for Circular and Inverted Mesa Saturable Bragg Reflectors. *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, Sept, 49(9), pp. 731-738.
- Nakwaski, W. et al., 2004. Oxidation kinetics of AlAs and (AlGa)As layers in GaAs-based diode laser structures: comparative analysis of available experimental data. *Semiconductor Science and Technology*, 19(3), p. 333.
- Ochiai, M. et al., 1996. Kinetics of thermal oxidation of AlAs in water vapor. *Applied Physics Letters*, 68(14), pp. 1898-1900.
- P.O. Vaccaro, K Koizumi, K Fujita, T Ohachi, 1999. AlAs oxidation process in GaAs/AlGaAs/AlAs heterostructures grown by molecular beam epitaxy on GaAs (n11)A substrates. *Microelectronics Journal*, Volume 30, pp. 387-391.

R. L. Naone, L. A. Coldren, 1997. Surface energy model for the thickness dependence of the lateral oxidation of AlAs. *Journal of Applied Physics*, September, 82(5), pp. 2277-2280.

Suarez, I. et al., 2009. Optimal control of AlAs oxidation via digital alloy heterostructure compositions. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(17), p. 175105.

Takamori, T., Takemasa, K. & Kamijoh, T., 1996. Interface structure of selectively oxidized AlAs/GaAs. *Applied Physics Letters*, 69(5), pp. 659-661.

Yoshikawa, T. et al., 1998. Self-stopping selective-oxidation process of AlAs. *Applied Physics Letters*, 72(18), pp. 2310-2312.

Chapitre IV : Fabrication de composants utilisant l'AlOx pour le confinement optique

Grâce à la grande différence d'indice que l'on obtient en utilisant conjointement l'AlOx et le GaAs, l'oxydation sélective des couches AlGaAs permet de réaliser à la fois des confinements d'indice de fort et de faible contraste. L'objectif de ce chapitre est de montrer deux exemples d'application de l'oxydation sélective d'AlGaAs à la réalisation de composants photoniques. Le premier exemple portera sur une nouvelle méthode de fabrication de micro-résonateurs utilisant le confinement par l'AlOx et de leur caractérisation optique. Le deuxième exemple concerne la fabrication d'un type de guides d'onde particulier, les guides à fente (« slot waveguides » en anglais). Ces guides, à l'inverse de guides conventionnels, permettent un recouvrement important des couches d'indice optique faible par les modes optiques du guide. La fabrication de ce type de composants serait un premier pas vers la détermination des pertes optiques dues aux interfaces entre l'AlOx et le GaAs. La deuxième partie de ce chapitre traitera de la conception, de la fabrication et de la caractérisation de ce type de composant.

A) Micro-résonateurs à modes de galerie

1) Etat de l'art des résonateurs à modes de galerie

a) Introduction aux résonateurs à modes de galerie

Les résonateurs à modes de galerie sont des dispositifs qui se basent sur le principe découvert par Lord Rayleigh (F.R.S., 1910) pour les ondes acoustiques. Lord Rayleigh cherchait à expliquer le phénomène observé sur la galerie du dôme de la cathédrale St Paul de Londres. Il est connu qu'un murmure qui est émis à partir d'un point du dôme peut être entendu à l'autre extrémité du dôme quasiment sans atténuation. Les ondes sonores se propagent par réflexion sur la surface interne de la circonférence du dôme. L'intensité de ces ondes ne décroît que proportionnellement par rapport à la distance à la source et non par rapport au carré de cette distance comme en espace libre. On appelle ces ondes particulières des modes de galerie.

Ce phénomène peut être généralisé à d'autres domaines, comme l'optique. Les résonateurs sont alors en forme de sphères, de disques ou d'anneaux, dans lesquelles la lumière se propage par réflexion totale interne (Figure IV. 1). Pour assurer l'entrée et la sortie des signaux dans ces structures, elles sont le plus souvent couplées à un ou plusieurs guide(s) d'onde optique, appelé(s)

guide(s) d'accès. De par leur compacité, leur réponse spectrale et leur capacité à stocker de l'énergie, ces résonateurs ont été déployés pour de nombreuses applications notamment pour le filtrage et routage de signaux de télécommunication optique, la réalisation de lasers à faible puissance de seuil ou encore pour faciliter la conversion non-linéaire de fréquences (Matsko & Ilchenko, 2006).

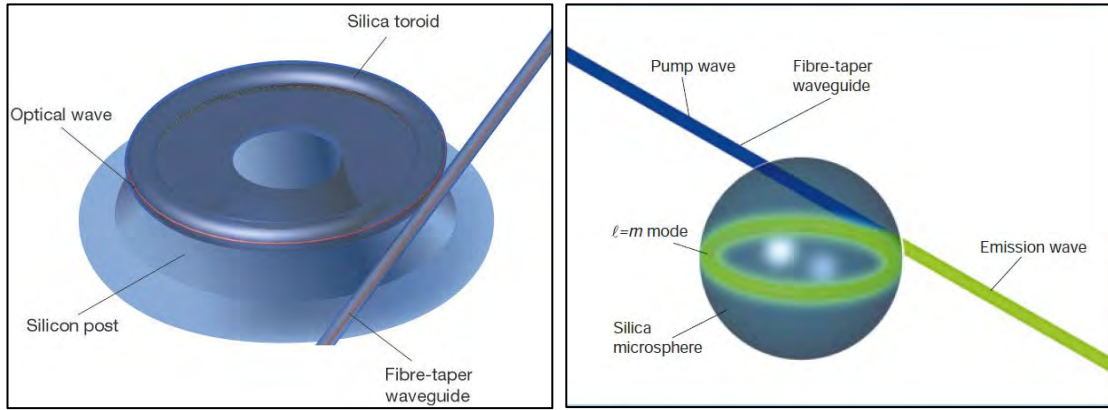


Figure IV. 1 : Exemple de micro-résonateurs en forme de disque (à gauche) et de sphère (à droite) (Vahala, 2003)

Dans le cas d'un micro-résonateur en forme d'anneau, les modes optiques qui entreront en résonance avec le résonateur sont les modes qui auront pris un déphasage égal à un multiple entier de 2π après un tour de cavité. On a donc la condition suivante sur la constante de propagation β des modes du micro-résonateur :

$$\beta = \frac{2m\pi}{L} \quad \text{Équation IV. 1}$$

Où m est un nombre entier et L le périmètre du micro-résonateur.

A partir de l'Équation IV. 1, on peut obtenir l'intervalle spectral libre (ISL, noté $\Delta\lambda$) qui correspond à la différence en longueur d'onde entre deux modes longitudinaux consécutifs du micro-résonateur (Okamoto, 2010) :

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{NL} \quad \text{Équation IV. 2}$$

Où λ est la longueur centrale d'onde de la lumière injectée dans le résonateur et N son indice de groupe.

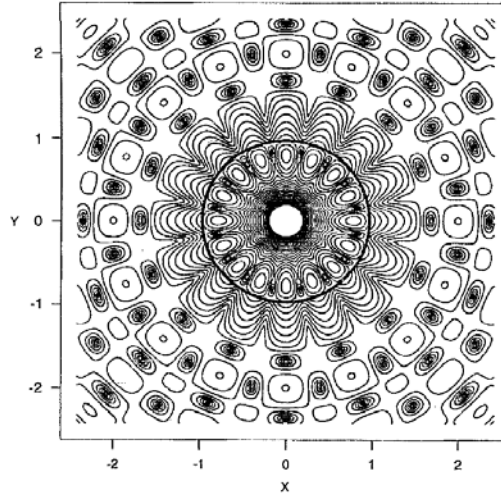


Figure IV. 2 : Intensité du champ électrique du mode correspondant à m=8 pour un micro-disque de 2 μm de diamètre
(McCall, et al., 1992)

Tout comme un interféromètre de Fabry-Pérot, la réponse spectrale d'un micro-résonateur est constituée d'une série de pics (de transmission) /trous (en réflexion) aux longueurs d'onde correspondant aux différents modes supportés. La qualité d'un micro-résonateur dépendra de l'étroitesse, on parle de finesse, de la sélection en longueur d'onde de ce peigne de fréquences. Pour pouvoir évaluer la qualité d'un micro-résonateur optique indépendamment de la longueur d'onde d'excitation, on peut calculer sa finesse (F) et son facteur de qualité (Q) de la manière suivante :

$$F = \frac{\delta\lambda}{\Delta\lambda} \quad \text{Équation IV. 3}$$

$$Q = \frac{F\nu_0}{\text{ISL}} = \frac{\lambda}{\delta\lambda} \quad \text{Équation IV. 4}$$

Où ν_0 est la fréquence de la lumière injectée dans le résonateur et $\delta\lambda$ la largeur à mi-hauteur de chaque pic du peigne de fréquences. Ces deux grandeurs sans dimension permettent de définir de manière quantitative la qualité du résonateur. Plus ces quantités seront élevées, plus la sélection des longueurs d'onde sera fine et le comportement du résonateur se rapprochera du comportement d'un résonateur idéal donnant un peigne de fréquences en forme de Dirac.

Les exemples de la Figure IV. 1 montrent des micro-résonateurs fabriqués dans la filière silicium. Il existe également des micro-disques fabriqués en matériaux III-V. Ceux-ci présentent l'avantage de pouvoir y incorporer des puits quantiques et donc d'être directement utilisés comme sources laser. Ces micro-résonateurs peuvent être fabriqués sur des substrats de GaAs (Gayral, et al., 1999) ou des substrats d'InP (McCall, et al., 1992).

Dans les deux cas, les lasers à résonateur en forme de micro-disques ont été réalisés en y incorporant des puits quantiques d'InGaAs. Dans le cas des micro-disques sur GaAs, la fabrication commence par la croissance par épitaxie par jets moléculaires (EJM) ou par épitaxie en phase vapeur organo-métallique (EPVOM) d'un empilement de couches d'AlGaAs qui permettront de définir le guidage vertical dans la structure. Typiquement, cet empilement est composé d'une couche tampon

de GaAs pour initier une croissance de qualité, suivi d'une couche épaisse ($\sim 1 \mu\text{m}$) d' $\text{Al}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}$ qui sera sélectivement gravée pour obtenir la coquille inférieure (d'air) du guide d'onde. La croissance se termine avec la réalisation du cœur du guide d'onde (en GaAs), qui peut aussi être un guide multicouche notamment lorsque la structure est utilisée par la réalisation de sources laser. En effet, dans ce cas, des couches d'AlGaAs sont insérées en bas et en haut du cœur pour limiter les recombinaisons de porteurs de charge aux interfaces avec l'air. Les disques de résine sont définis par lithographie (électronique) et transférés en deux temps par gravure. La première gravure, chimiquement non sélective (généralement à base d'une solution HBr), sert à obtenir des piliers dont les pieds atteignent la couche de buffer GaAs. On réalise ensuite une gravure qui va graver sélectivement la couche d' $\text{Al}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}$ (avec une solution de HF) pour former le piédestal du micro-disque (Figure IV. 3). La fabrication sur substrat InP se fait selon un procédé similaire.

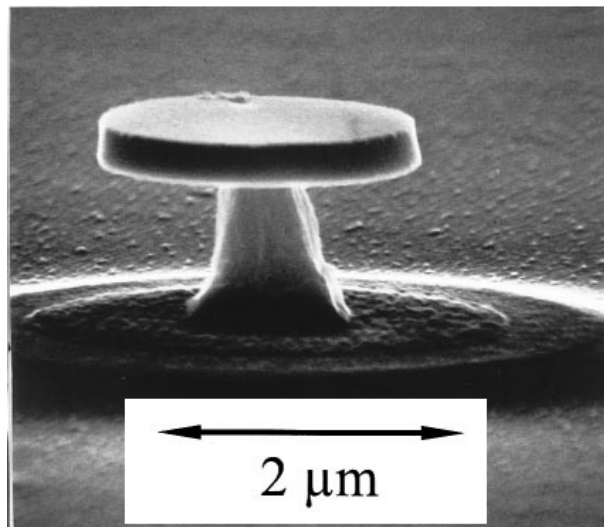


Figure IV. 3 : Image MEB d'un micro-disque réalisé sur un substrat GaAs (Gayral, et al., 1999)

Ce type de réalisation présente l'inconvénient de ne pas avoir de guide d'onde intégré permettant d'injecter ou de récupérer un signal optique. La réalisation de composant intégrant à la fois un micro-résonateur et un guide d'onde d'accès est donc nécessaire pour utiliser ces composants dans un circuit photonique.

b) Résonateurs à couplage vertical

Les exemples montrés sur la Figure IV. 1 sont des micro-résonateurs où le couplage entre le guide optique et le micro-résonateur se fait dans un même plan en rapprochant latéralement une fibre optique du micro-résonateur (le micro-disque et la fibre sont sur le même plan vertical). L'efficacité de l'ensemble du composant dépendra de la distance de couplage, d , entre le guide optique et le résonateur.

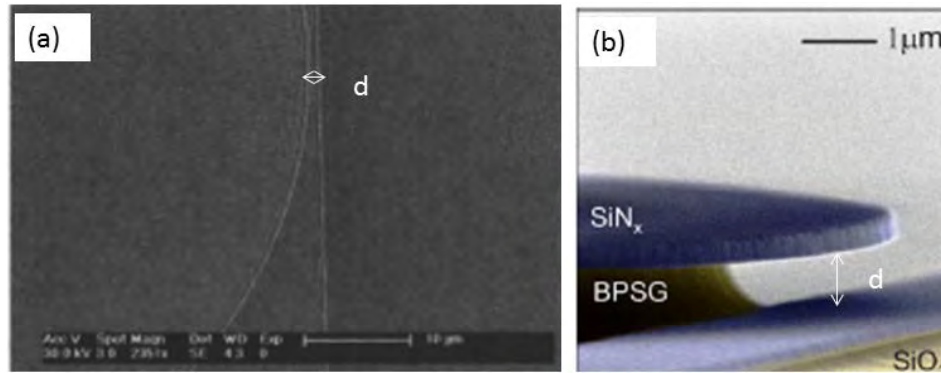


Figure IV. 4 : Exemples de résonateurs couplés à des guides optiques horizontalement (a) (Baehr-Jones, et al., 2005) et verticalement (Ghulinyan, et al., 2011)

Pour réaliser un micro-résonateur et un guide optique intégré sur un même substrat, le contrôle de la distance entre le guide et le résonateur nécessite l'utilisation de techniques de lithographie de très haute résolution comme la lithographie électronique, ou de la lithographie optique à très courtes longueurs d'onde UV (Deep UV lithography) (Ghulinyan, et al., 2011) et l'utilisation d'une gravure très anisotrope pour obtenir des mesas dont les flancs sont verticaux.

Une manière de définir cette distance de manière plus fiable est d'utiliser des structures à couplage vertical. La distance entre un guide et résonateur sera alors définie et fixée par les épaisseurs des couches utilisées qui s'avèrent plus aisé à contrôler (in-situ par réflectométrie).

Les structures à couplage vertical demandent néanmoins beaucoup plus d'étapes de fabrication que celles à couplage vertical comme le montre la Figure IV. 5 et, par ailleurs, dans les approches technologiques rapportées dans la littérature, certaines de ces étapes sont aussi complexes. Comme le montre la Figure IV. 5, la réalisation d'un résonateur à couplage vertical débute par la réalisation du (ou des) guide(s) d'accès qui sera (seront) enterrés avant de réaliser le micro-disque.

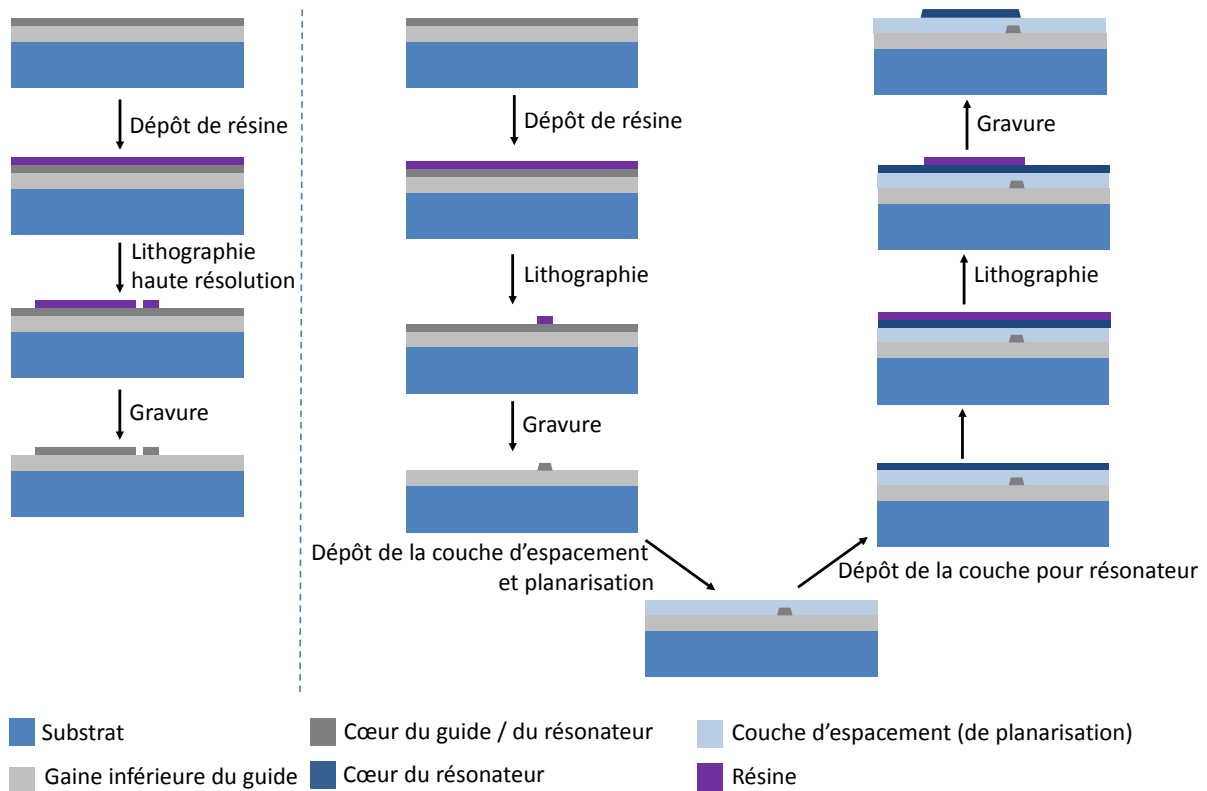


Figure IV. 5 : Procédés de fabrication de résonateurs couplés latéralement (à gauche) et couplés verticalement (à droite), utilisant une planarisation dans ce dernier cas

Technologiquement, l'approche la plus utilisée réalise le dispositif en trois étapes. Tout d'abord, on définit le guide d'accès par lithographie et gravure. Ensuite, on enterre ce guide dans une couche séparatrice dont la surface doit être rendue plane avant de terminer le composant par le dépôt et la structuration (par lithographie et gravure) du résonateur. Pour obtenir une surface plane sur laquelle on puisse fabriquer le micro-disque, plusieurs choix sont alors possibles.

Après avoir défini un guide d'onde par des techniques classiques de micro-fabrication, on recouvre alors le guide d'onde d'une couche de verre qui sera déformée par le guide et qu'il faudra planariser. Pour cela, on peut utiliser un dépôt de verre de borophosphosilicate (BPSC). On réalise alors une série de dépôts et de refusions à haute température pour progressivement obtenir une surface plane (Ghulinyan, et al., 2011). Deux dépôts et deux refusions de 700 nm sont nécessaires pour obtenir une surface plane. Pour réduire la couche déposée, on réalise une gravure humide contrôlée par interférométrie.

Une technique utilisant un dépôt par centrifugation (« spin-on glass ») d'un polymère peut également être utilisée pour obtenir une surface plane (Kokubun, et al., 2005). On utilise alors un polymère liquide que l'on recuit pour obtenir une couche de verre solide. Une couche de moins de 100 nm de verre est obtenue entre le guide optique et la surface (Figure IV. 6).

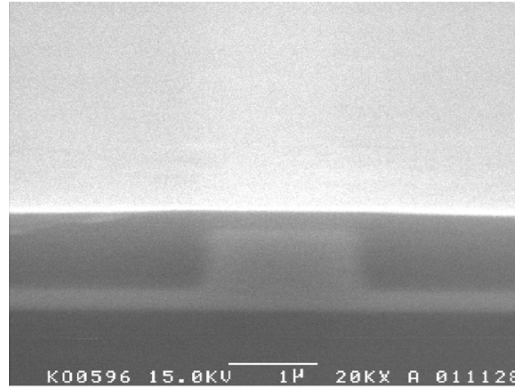


Figure IV. 6 : [Image MEB d'un guide optique enterré sous une couche SOG \(« spin-on glass »\)](#) (Kokubun, et al., 2005)

Pour des matériaux issus de la filière InP, on peut également utiliser une reprise d'épitaxie pour recouvrir les guides optiques et ensuite réaliser le micro-disque à partir d'une surface plane (Choi, et al., 2004). Une première épitaxie est réalisée comprenant une couche d'InGaAsP, qui servira de couche « cœur » pour le guide, surmontée d'une couche de SiN qui servira de masque. Après définition des guides par photolithographie et gravure RIE (Figure IV. 7a), une deuxième croissance d'InP est réalisée pour combler l'espace entre les guides (Figure IV. 7b). Une fois les motifs de SiN supprimés, on obtient une surface plane sur laquelle on peut réaliser la croissance des couches et la gravure nécessaires à la fabrication du micro-disque.

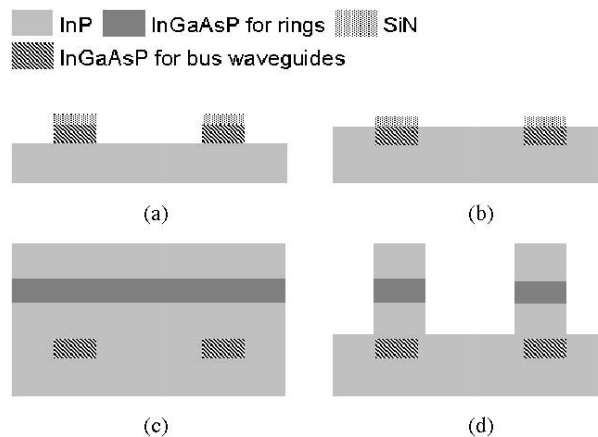


Figure IV. 7 : [Etapes du procédé de fabrication d'un micro-résonateur par reprises successives d'épitaxie](#) (Choi, et al., 2004)

Une méthode alternative pour coupler verticalement résonateur et guide d'onde consiste à définir le guide d'accès sur la face avant d'une membrane et le résonateur sur sa face arrière, après avoir rendue cette dernière accessible grâce à un changement de substrat (Absil, et al., 2001). Pour cela, on réalise un wafer sur lequel est épitaxiée une hétérostructure verticale complète (guide et résonateur) et débutant par une couche d'InGaP qui servira de couche d'arrêt pour le report de la membrane. On réalise alors une gravure sèche sur la totalité de l'hétérostructure permettant de

définir des marques d'alignement (image a de la Figure IV. 8) puis une seconde gravure sur la moitié de la couche épitaxiée pour définir les guides optiques (image b). Le wafer est alors collé par la face avant à un autre wafer de GaAs à l'aide d'un polymère (image c). Enfin, le substrat et la couche d'arrêt en InGaP du premier wafer sont gravés par la face arrière de manière à pouvoir venir définir le micro-disque de GaAs (image d) sur cette face. Le composant ainsi obtenu est encapsulé dans le BCB afin d'obtenir une isolation du composant vis-à-vis du substrat.

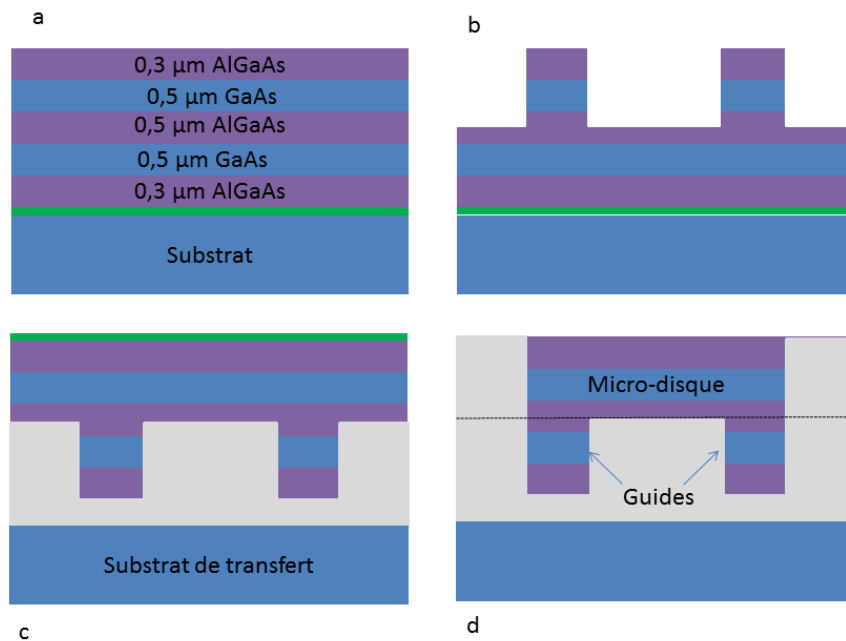


Figure IV. 8 : Procédé de fabrication d'un micro-résonateur utilisant la technique de collage de wafer avec un polymère (Absil, et al., 2001)

Les techniques de couplage par collage de substrat ou bien par planarisation peuvent être complexes à mettre en œuvre. Dans la filière silicium, il a été démontré qu'il est possible d'éviter ces étapes en recourant au procédé SIMOX qui exploite l'oxydation localisée.

Cette technique consiste à partir d'un wafer SOI à venir définir des guides d'accès enterrés par transformation en profondeur du silicium en silice. Pour cela, on implante des ions oxygène au travers d'un masque de SiO_2 déposé sur un wafer SOI (Figure IV. 9). L'épaisseur du masque de silice permet de ralentir les ions oxygène qui s'implantent alors moins profondément et sur une épaisseur plus faible dans le silicium (première étape). L'échantillon est ensuite soumis à un recuit pour former une couche de silice enterrée. On vient définir ensuite les micro-disques dans la couche supérieure de Si par photolithographie et deux gravures sèches RIE (transférant les disques respectivement dans un masque dur de SiN puis dans le Si, troisième étape). On obtient ainsi deux guides d'onde enterrés couplés à un micro-disque.

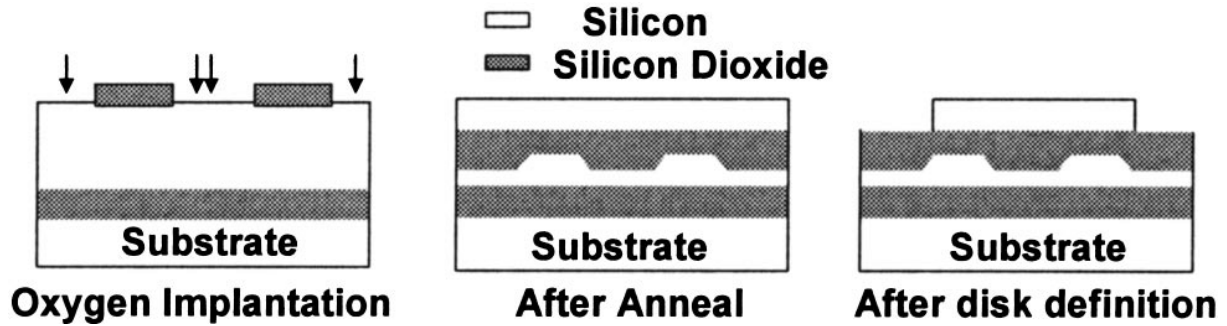


Figure IV. 9 : Etapes de fabrication d'un micro-résonateur couplé verticalement par le procédé SIMOX (Koonath, et al., 2004)

Cette technique présente l'avantage de pouvoir définir un procédé de fabrication monolithique pour définir une structure où guides optiques et micro-disque sont couplés verticalement. Toutefois, l'implantation d'ions oxygène pour former un oxyde n'est possible que sur silicium.

2) Résonateurs à modes de galerie à base d'AlGaAs/AlOx

Dans les paragraphes suivants, nous allons décrire la conception, la méthode de fabrication sur GaAs et la caractérisation de résonateurs à modes de galerie couplés verticalement à leur(s) guide(s) d'accès. L'approche technologique que nous avons mise au point repose sur l'utilisation de l'oxydation et peut être considérée comme la transposition de la méthode de fabrication SiMOX présentée ci-dessus aux composés III-V sachant que l'oxydation n'est plus planaire mais latérale.

a) Conception du composant

Les structures étudiées sont constituées d'un résonateur positionné en surface et d'un guide d'accès enterré dont le confinement latéral est imposé par une ouverture d'oxyde.

La structure du guide d'accès s'apparente aux structures de diodes laser à confinement d'oxyde présentées au chapitre 1. On rappelle que la transformation l'AlGaAs en AlOx change un matériau d'indice de réfraction élevé (2.9 à la longueur d'onde de 1.55 μm) pour un matériau d'indice faible (1.57 à la longueur d'onde de 1.55 μm) ce qui permet le confinement optique latéral dans un guide enterré (Figure IV. 11). La distance de la couche d'oxyde et la largeur de l'ouverture vont contrôler le nombre de modes supportés, leur vitesse de propagation et leur distribution spatiale. Dans notre cas, on cherche à obtenir des guides d'onde monomodes de largeur d'ouverture supérieure à 2 μm pour pouvoir contrôler leur taille à l'aide du système de suivi d'oxydation décrit au chapitre II. On souhaite aussi avoir des modes larges pour réduire la sensibilité de positionnement latéral du résonateur par rapport au guide d'accès. L'analyse par la méthode des indices effectifs et le calcul par éléments finis (décrits dans la partie sur les guides à fente) de la structure $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{As}/\text{GaAs}/\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}(\text{AlOx})/\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$, avec un cœur de 480nm et une épaisseur de la couche d' $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ de 150nm séparant le cœur de la couche d' $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$ montre

que les guides restent pratiquement monomodes pour des largeurs d'ouverture inférieures à $4\mu\text{m}$ (voir figure ci-après). La Figure IV. 10 montre la distribution spatiale du mode obtenue par calcul aux éléments finis d'un guide avec une ouverture de $4\mu\text{m}$.

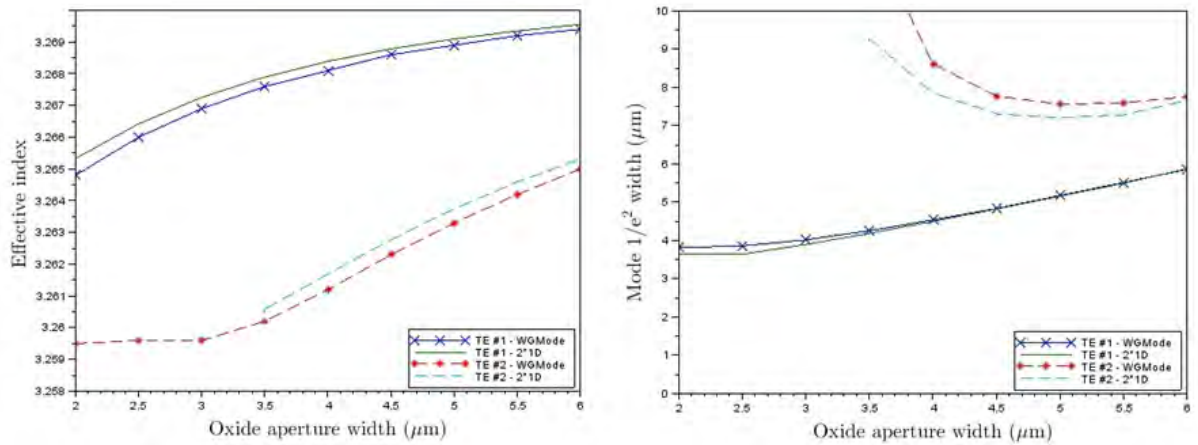


Figure IV. 10 : Indices effectifs et largeurs des modes du guide d'accès en fonction de l'ouverture d'oxyde (Calvez, et al., 2016)

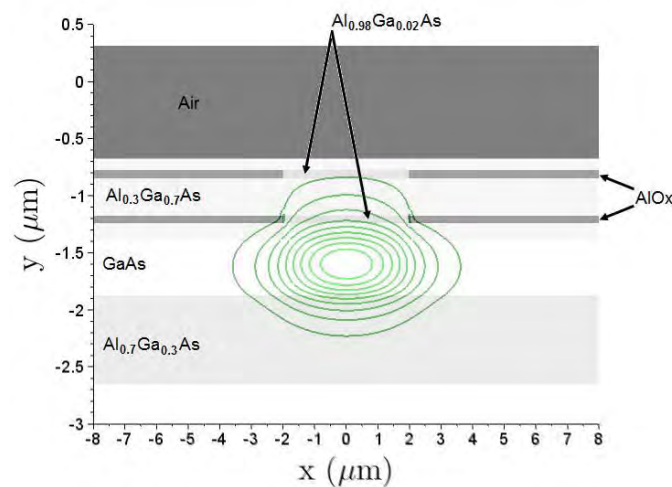


Figure IV. 11 : Profil du mode fondamental TE pour le guide d'accès d'un micro-résonateur (Calvez, et al., PTL, 2015)

La structure verticale du résonateur air/GaAs/ $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ / $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}(\text{AlOx})/\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ a été sélectionnée pour se raccrocher à celle du guide d'accès. L'introduction de la couche d'oxyde permet d'augmenter le confinement vertical dans la zone sous le résonateur et extérieure à la zone d'ouverture d'oxyde du guide d'accès (Figure IV. 13). L'épaisseur de 100nm la première couche d' $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ a été choisie pour pouvoir arrêter la gravure du mesa au-delà de l'épaisseur du cœur et avant la couche d'oxyde. L'épaisseur du cœur a été choisie pour que son mode planaire ait le même indice effectif que le mode planaire de la structure du guide d'accès non oxydée. Enfin, l'épaisseur de zone d' $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ intermédiaire de 330 nm a été choisie pour que le recouvrement entre le mode du

guide plan non oxydé du résonateur ait un recouvrement de 1% avec le mode du guide plan non oxydé du guide d'accès.

La distribution spatiale du mode présentée en Figure IV. 12 se fait grâce un calcul indépendant de modes dans la direction x et la direction y, selon la méthode dite de « décomposition 2*1D », qui est plus détaillée dans le cadre des calculs associés aux guides « slots ». Le profil vertical résulte du calcul multicouche du guide planaire et le profil latéral est donné par l'approximation d'une structure à disque (Matsko & Ilchenko, 2006) dont l'indice de réfraction correspond à l'indice effectif vertical de la structure.

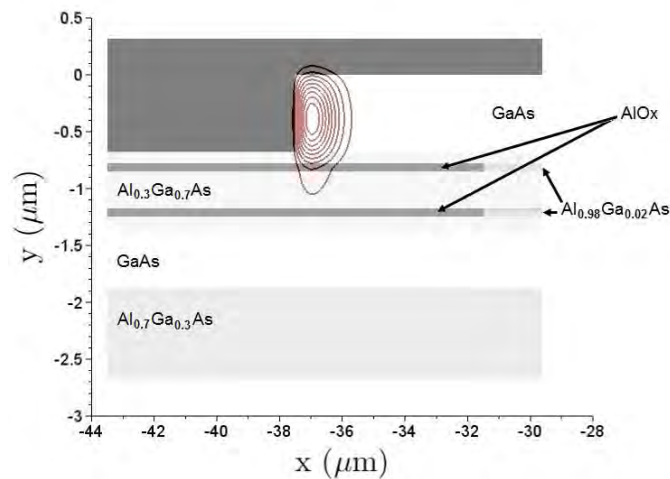


Figure IV. 12 : Profil du mode fondamental TE pour un micro-disque de 75 µm de diamètre (Calvez, et al.,PTL, 2015)

b) Fabrication des résonateurs à micro-disque couplés verticalement

Sur un wafer, on réalise par épitaxie à jets moléculaires, une succession de couches d'AlGaAs et de GaAs qui permettront de définir la structure verticale complète du guide optique et du micro-disque. La fabrication débute par la définition de marques (croix) d'alignement par lithographie laser directe et transfert par gravure sèche sur une faible profondeur (~100nm). On réalise alors une seconde étape pour définir les mesas à partir desquels l'oxydation aura lieu. On utilise là encore une photolithographie laser directe avec réaligement pour insoler une couche de 1 µm de résine SPR700(Figure IV. 14a). Les motifs sont transférés à l'aide d'une gravure sèche ICP anisotrope avec une profondeur de gravure contrôlée in-situ par réflectométrie (Figure IV. 14b). La gravure est réalisée à l'aide d'un mélange de gaz Cl_2 (70sccm)/Ar (5sccm)/ N_2 (15sccm) et avec des puissances ICP et de biais respectivement de 500W et de 60W. Ce protocole permet de graver les couches d'AlGaAs avec une sélectivité par rapport au masque de 1/2.7 lorsque le substrat est collé à l'huile fomblin sur un substrat hôte de GaAs maintenu à la plus haute température possible (35°C) pour faciliter la désorption des espèces Al_xCl_y des flancs des mesas. Après élimination de l'huile fomblin et délaquage

(bain d'acétone suivi d'un plasma oxygène), une troisième séquence de lithographie laser directe avec réalignement et gravure (avec la même chimie que précédemment) est menée pour définir le micro-disque dans la couche supérieure de GaAs (720 nm)(Figure IV. 14d et Figure IV. 14e). L'oxydation sélective à 400°C des deux couches d' $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$ de 68 nm d'épaisseur sous contrôle visuel in-situ (décrit au chapitre deux) permet alors compléter la définition du guide d'onde d'accès (Figure IV. 14f). La figure ci-après montre une image au microscope optique d'un des résonateurs de 75µm de diamètre couplé à son guide d'accès réalisé. Les échantillons sont ensuite amincis à une épaisseur de 150 µm par polissage chimico-mécanique, clivés en barrettes et montés à l'aide d'une colle époxy sur des supports en silicium (eux aussi réalisés en salle blanche) avant de pouvoir être caractérisés.



Figure IV. 13 : Image au microscope optique d'un micro-disque de 75 µm de diamètre (Calvez, et al., 2015)

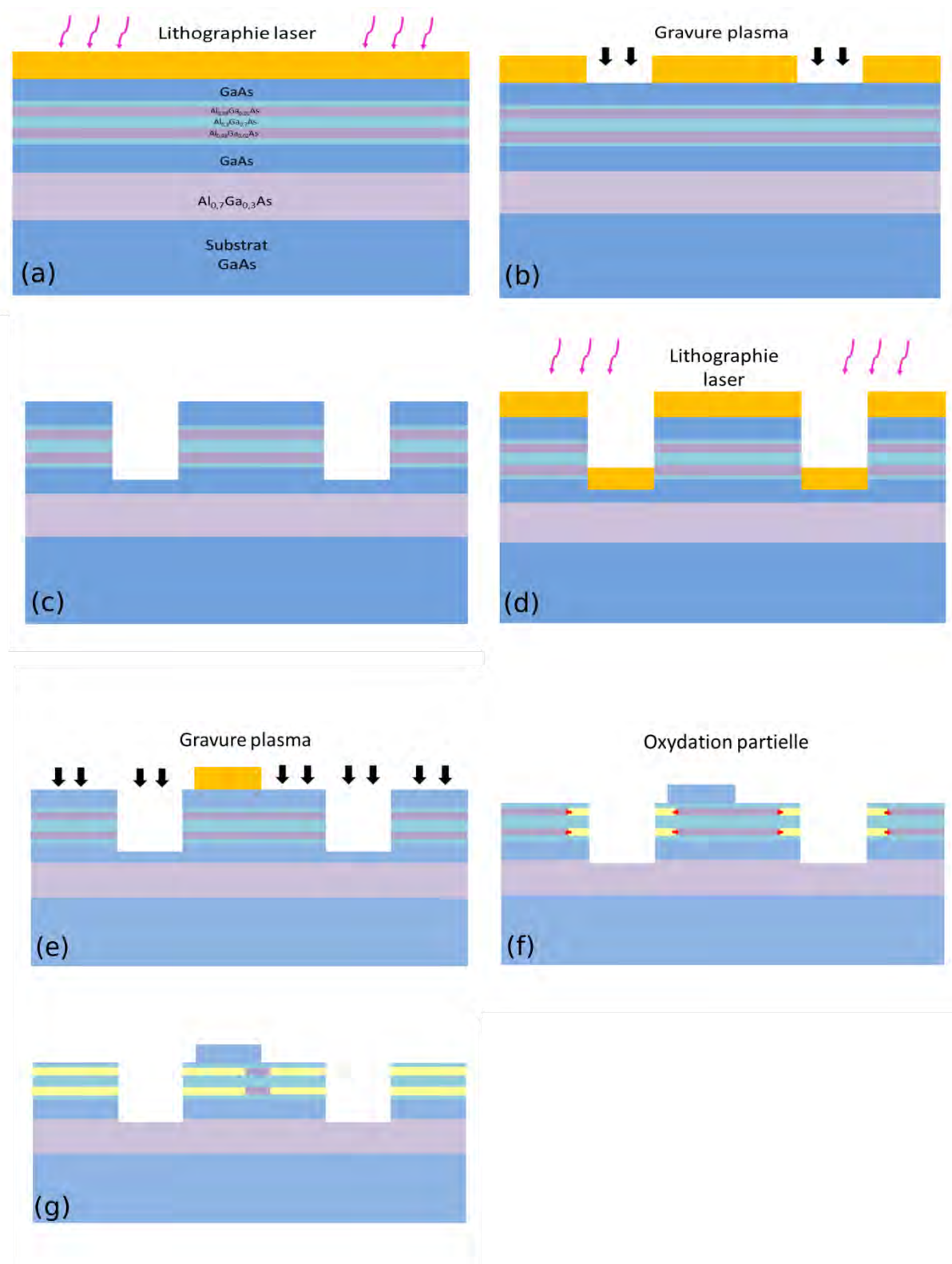


Figure IV. 14 : Etapes de fabrication d'un micro-résonateur AlGaAs/AIOx

c) Caractérisation optique

Pour mesurer les performances optiques du composant, on utilise le montage expérimental présenté à la Figure IV. 15. Deux lasers, un laser accordable de 100kHz de largeur de raie émettant autour de 1550 nm et un laser Fabry-Pérot émettant à 980 nm sont couplés, via un multiplexeur, à une fibre optique dont la sortie est équipée d'une micro-lentille. Cette micro-lentille permet de focaliser les deux signaux sur l'entrée du composant que l'on cherche à caractériser. En sortie du composant, les deux signaux sont récupérés par une lentille puis démultiplexés. Le signal à 980 nm est dirigé vers un capteur CCD et le signal à 1550 nm vers une photodiode InGaAs. L'image captée par la caméra sert à réaliser l'alignement de la fibre équipée d'une lentille et l'entrée du composant. Le signal à 1550 nm sert quant à lui à mesurer la réponse du composant. L'accordabilité pas à pas avec une résolution de 10 pm du laser à 1550 nm permet de réaliser le spectre en transmission des composants (Figure IV. 16) et de qualifier des résonateurs de facteur de qualité inférieur à $1.5 \cdot 10^5$.

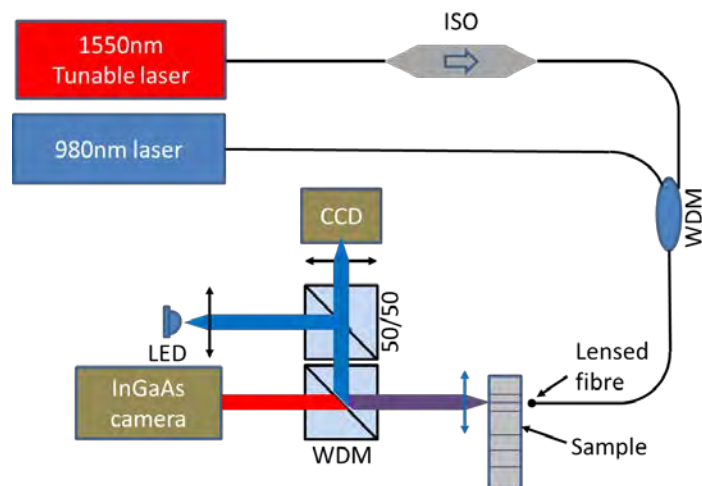


Figure IV. 15 : Montage de caractérisation optique

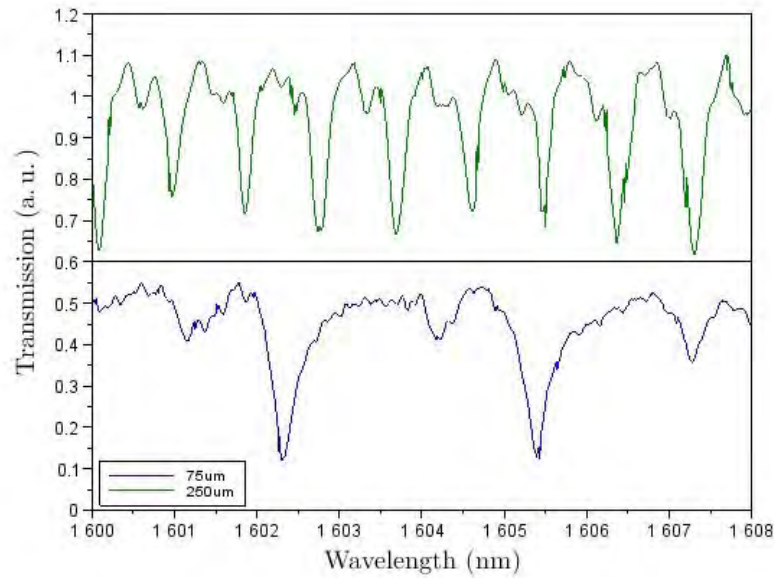


Figure IV. 16 : Spectre en transmission des micro-résonateurs de 75 et de 250 μm de diamètre

Les micro-résonateurs de 75 μm présentent un fonctionnement multimode transverse ce qui explique la présence de deux séries de pics de hauteur différente ce qui indique deux modes sont excités dans le micro-disque.

Les facteurs de qualité ont été mesurés pour des micro-résonateurs de 75 et de 250 μm de diamètre. On obtient des facteurs de 8546 $\pm$ 994 pour le résonateur de 250 μm , et de 4610 $\pm$ 374 et 2942 $\pm$ 417 pour les deux premiers ordres latéraux des modes du disque de 75 μm de diamètre. Ces valeurs restent plus faibles que pour des micro-disques sur GaAs, $Q=12000$ pour des disques de 2 μm de diamètre (Gayral, et al., 1999), ou bien pour des micro-résonateurs sur silicium, $Q=20000$ pour des disques de 50 μm de diamètre (Ghulinyan, et al., 2011) .

Cette nouvelle technique donne toutefois des meilleurs résultats que les techniques de collage de wafers, $Q= 3000$ pour des diamètres de 10 μm (Absil, et al., 2001) et des résultats proches de ceux obtenus par utilisation du process SIMOX, $Q=10300$ pour des diamètres de 68 μm (Koonath, et al., 2004).

Ce nouveau procédé de fabrication du composant n'aura requis que trois étapes de gravure et une étape d'oxydation partielle qui sont des étapes simples à mettre en place en micro-fabrication. L'oxydation latérale des couches d'AlGaAs permet de réaliser un changement de l'indice effectif dans la couche d' $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ pour confiner le mode du guide optique. Cette étape étant réalisée après la gravure du micro-disque de GaAs, il n'est pas nécessaire de réaliser d'étape de planarisation et de gravure pour déterminer la distance de couplage entre le disque et le guide. Cette distance n'est alors définie que par l'épaisseur entre la couche supérieure de GaAs et la couche d' $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$.

B) Guides optiques à cœur creux ou à fente « slot guides »

1) Etat de l'art

Dans un guide d'onde classique, la propagation de la lumière se fait essentiellement dans une couche de haut indice que l'on appelle le cœur. Le confinement spatial de l'onde dans le cœur se fait par réflexion totale interne. L'indice du cœur étant plus fort que celui de la gaine, il existe un angle d'incidence pour lequel le faisceau subit une multitude de réflexions totales à l'interface cœur/gaine. L'exemple le plus connu de guide optique est la fibre optique. En matériaux III-V, le cœur d'un guide d'onde est généralement composé de GaAs du fait de son indice de réfraction élevé.

La propagation guidée dans des guides tri-couches se fait normalement dans la couche de plus haut indice. Le champ électrique est donc évanescent dans les zones de faible indice de réfraction. Pour que ce champ soit important dans la couche de bas indice de réfraction, il faut dessiner une structure très déconfinée qui requiert une couche de faible indice inférieure de grande épaisseur pour éviter les fuites vers le substrat si ce dernier est de haut indice (comme dans notre cas). Le guide à fente est une alternative pour concevoir une structure guidante présentant un champ électrique important dans la couche de faible indice.

Dans le premier exemple de guide « slot » (Almeida, et al., 2004), les guides sont constitués de deux guides d'onde fait de deux blocs de matériaux de haut indice (n_h sur la Figure IV. 17) qui ensemble constituent la gaine. Le cœur du guide « slot » est constitué par la couche de bas indice qui se crée à l'intervalle des deux blocs. Le mode propre du guide est alors le résultat de l'interaction entre les deux modes fondamentaux de chaque bloc d'indice n_h .

La Figure IV. 18 montre la composante selon l'axe x du champ électrique du mode du guide « slot » (en trait plein). On remarque qu'il est le résultat de l'interaction des deux champs des modes fondamentaux (en pointillés) de chacun des guides formé par les blocs de matériaux à haut indice. Cette interaction est possible car la longueur caractéristique de décroissance du mode dans la couche centrale est faible devant l'épaisseur de cette couche. Ces modes présentent tous la particularité d'avoir de grandes discontinuités du champ électrique. Cela est dû au fait que, d'après les équations de Maxwell, pour satisfaire aux conditions de continuité de la composante normale du vecteur d'induction électrique $\vec{D}$ aux interfaces, le champ électrique doit subir de grandes discontinuités à ces interfaces (un facteur $(n_h/n_s)^2$). A cause de cela, le champ électrique correspondant prend des valeurs importantes à l'interface entre la couche d'indice n_s et les couches d'indice n_h . Le cœur du guide étant de faible épaisseur devant la longueur caractéristique de décroissance du mode dans la couche « slot », le champ électrique garde des valeurs élevées dans cette couche.

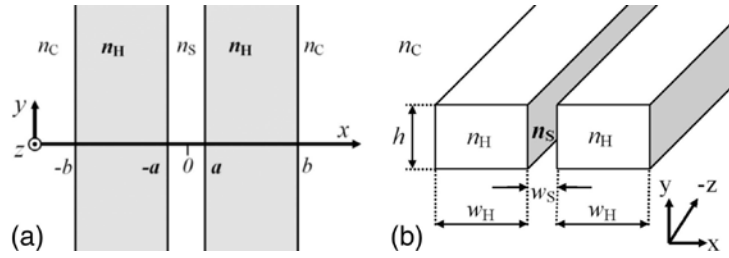


Figure IV. 17 : Structure de guide optique « slot » à une dimension (a) et à deux dimensions (b) (Almeida, et al., 2004)

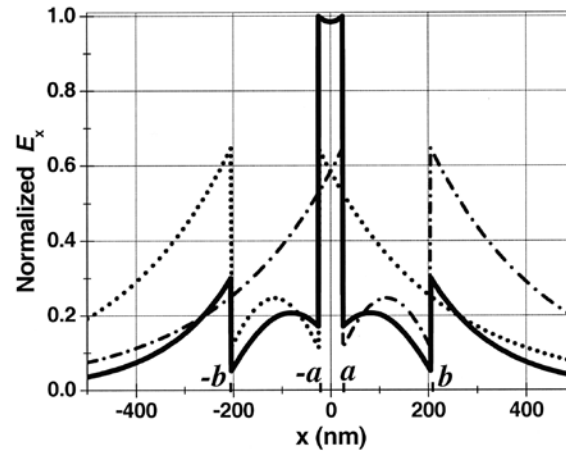


Figure IV. 18 : Champ transverse normalisé E_x (en trait plein) du mode TM fondamental du guide slot (Almeida, et al., 2004)

La première réalisation expérimentale de ces guides a été faite en technologie silicium (Xu, et al., 2004). Les blocs de silicium réalisés ont une épaisseur 220 nm et sont espacés de 100 nm. Pour prouver que la majorité de l'énergie se trouve dans la couche « slot », on mesure l'indice effectif des modes quasi-TE et quasi-TM du guide par l'intermédiaire de la mesure de la décroissance exponentielle du champ dans le milieu de gaine. Le mode quasi-TE possède un indice effectif autour de 1.6 alors que l'indice effectif du même mode du guide conventionnel, c'est-à-dire lorsque w_s est nul (Figure IV. 17), est de 2.4. Cette baisse de l'indice effectif montre que le mode se propage majoritairement dans la couche de bas indice, c'est-à-dire dans la couche d'air entre les deux blocs de silicium.

Une structure similaire a été développée dans la filière des matériaux III-V (Tu, et al., 2010). C'est, à ce jour, la seule réalisation de guides « slot » utilisant la technologie AlOx. Comme pour l'exemple précédent, deux barreaux contenant un matériau de haut indice (GaAs) sont séparés par une fente de 180 nm d'air. Toutefois, les barreaux ne sont pas constitués d'une seule couche mais de trois. L'échantillon utilisé présente, de bas en haut, la succession de couches suivante : 1 μm d' $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$, 240 nm de GaAs, 160 nm d' $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$ et 240 nm de GaAs. Les couches d'AlGaAs sont oxydées pour former de l'AlOx et obtenir ainsi des couches de bas indice ($n \sim 1.63$). La couche de 1 μm sert à isoler optiquement le guide du substrat de GaAs. La couche de 160 nm permet d'obtenir une propagation du mode TM dans un matériau de bas indice. Comme pour un guide « slot » réalisé

en silicium, la structure est séparée par une fente d'air pour réaliser le confinement du mode TE dans une couche de faible indice, en l'occurrence l'air.

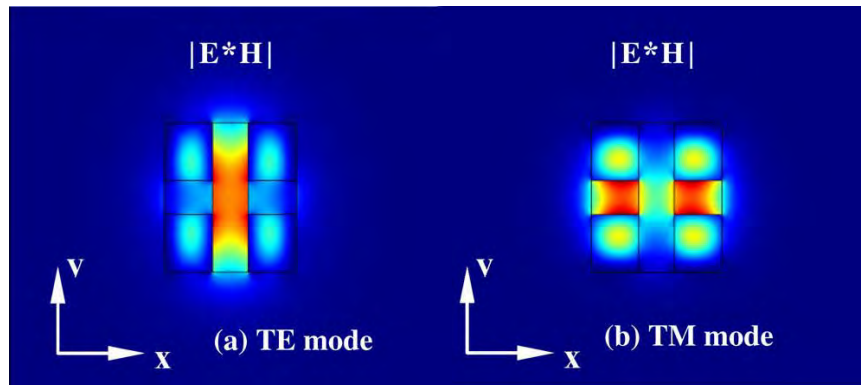


Figure IV. 19 : Distributions d'intensité des modes TE et TM (Tu, et al., 2010)

Dans le cas présent, le guide slot réalise un séparateur de polarisation entre les modes TE et TM. Les guides « slot » peuvent également être utilisés pour la génération de différence de fréquences (Khurgin, et al., 2008) et pour la fabrication de micro-résonateurs (Baehr-Jones, et al., 2005). En effet, ce type de structure permet d'obtenir une grande différence d'indice effectif entre les modes TE et TM, comme on pourra le voir à la Figure IV. 24 et ainsi de réaliser l'accord de phase d'une manière différente que la biréfringence de forme présentée au premier chapitre. De plus, ce type de guides d'onde permet de faire interagir un champ d'intensité élevée avec un milieu d'indice de réfraction faible comme l'air, un liquide, ou un milieu poreux comme l'AlOx. Cette propriété peut être très utile en vue de la réalisation de capteurs optiques.

2) Conception du composant

On cherche donc à réaliser un guide dans lequel une partie importante de l'énergie lumineuse se propage dans l'AlOx pour une longueur d'onde de 1.55 μm . On choisit donc de réaliser une succession de couches comparable à celle de Tu et al. La croissance de couches choisie pour réaliser le guide est la suivante (du substrat à la surface de l'échantillon) : 1 μm d' $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$, 200 nm de GaAs, 100 nm d' $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$ et 180 nm de GaAs. La couche de 100 nm d'AlGaAs est la couche dans laquelle se propagera une partie de l'énergie lumineuse. La couche de 1 μm sert quant à elle à isoler optiquement le guide d'onde du substrat de GaAs. Dans ce type de structure, la lumière sera confinée verticalement mais non horizontalement car il n'y a pas de changement d'indice optique dans cette direction.

Pour confiner latéralement la lumière, on a choisi de réaliser un ruban (« ridge » en anglais) de faible profondeur dans la couche supérieure de GaAs. Pour connaître la profondeur de gravure nécessaire au confinement, on utilise la méthode dite des indices effectifs (Okamoto, 2010). Cette

méthode repose sur l'approximation selon laquelle le champ électromagnétique dépend indépendamment des coordonnées transverses (x et y) de l'espace. Cette méthode permet d'avoir une approximation des modes optiques qui se propagent dans un guide d'onde rectangulaire.

Latéralement, on peut diviser la structure du guide en trois régions (Figure IV. 20). Chacune de ces régions représente un guide plan dont on peut calculer les indices effectifs pour les polarisations TE et TM. On associe alors ces indices effectifs à chacune des régions correspondantes. Les régions 1 peuvent être assimilées alors deux « couches » gaine et la région 2 à une « couche » cœur dont les indices optiques sont les indices effectifs calculés précédemment. Le confinement latéral de la structure sera approximativement équivalent à celui du guide plan constitué par les régions 1 et 2 et dépendra donc de la différence d'indices effectifs entre les régions 1 et 2.

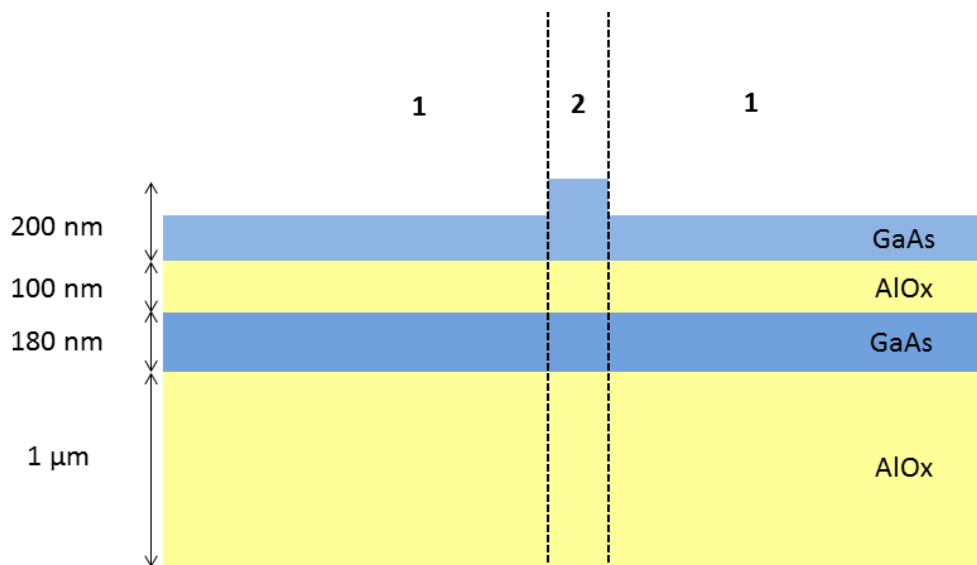


Figure IV. 20 : Régions servant au calcul du guide plan équivalent

L'épaisseur de la couche supérieure de GaAs étant différente dans les deux régions, les indices effectifs seront différents. On peut donc établir une relation entre la profondeur du ruban et sa largeur maximale pour obtenir un fonctionnement monomode pour chaque polarisation (Figure IV. 21).

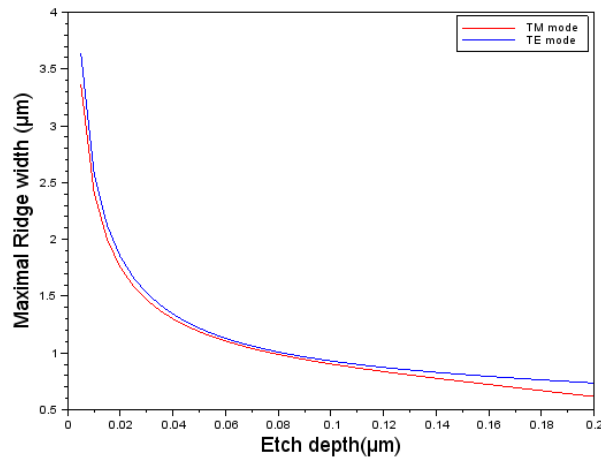


Figure IV. 21 : Confinement latéral des modes TE et TM du guide plan latéral à 1.55 μm

On voit que pour une épaisseur de 30 nm du ruban, sa largeur maximale pour avoir un fonctionnement monomode à 1.55 μm doit être de 1.5 μm environ. Une telle largeur est suffisamment grande pour pouvoir être réalisée en lithographie optique. De plus, une épaisseur de 30 nm est suffisamment grande pour pouvoir réaliser une gravure reproductible. C'est l'épaisseur que l'on a choisie pour la fabrication des guides.

Une analyse unidimensionnelle permet également de quantifier le confinement des modes dans la direction verticale. On obtient les modes TE et TM du guide plan constitué de la succession de couches prévue pour fabriquer le guide (Figure IV. 22).

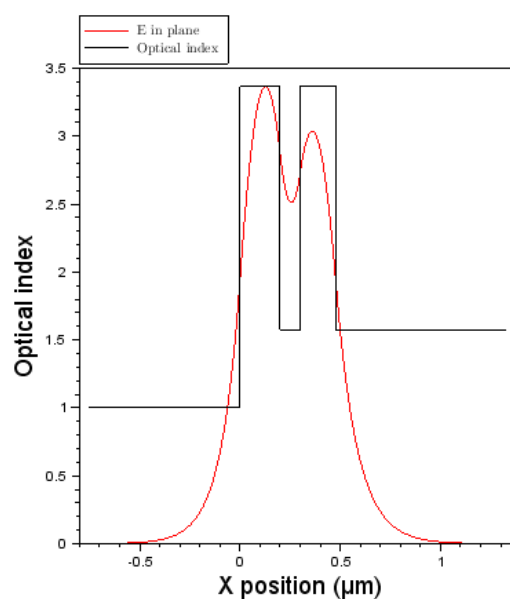


Figure IV. 22 : Profil vertical du mode TE et profil d'indice optique pour le guide

Pour calculer plus précisément les profils et les vitesses de propagation des modes dans les guides à fente, on peut aussi recourir à la méthode des différences finies. Cette méthode consiste à diviser l'espace en mailles rectangulaires dans laquelle l'indice de réfraction $n(x,y)$ reste constant (Figure IV. 23). Les changements d'indice ne pouvant se faire qu'à la frontière entre deux mailles, les grandeurs calculées sont considérées comme constantes à l'intérieur de la maille. Les dérivées partielles d'une grandeur selon une coordonnée de l'espace s'écrivent comme une différence de valeurs prises par cette grandeur dans les mailles environnantes. Par exemple, la dérivée partielle d'une fonction F suivant la coordonnée x s'écrira :

$$\frac{\partial F(x_r, y_s)}{\partial x} \approx F(x_{r+1}, y_s) - F(x_{r-1}, y_s) \quad \text{Équation IV. 5}$$

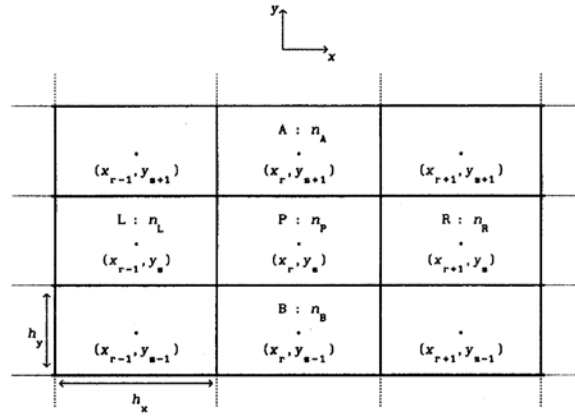


Figure IV. 23 : Maille élémentaire d'une grille de différences finies centrée sur le point (x_s, y_s) (Stern et al, 1995)

Pour le calcul des modes dans un guide à fente, on utilise l'approximation des modes semi-vectoriels. Cette approximation consiste à considérer que la composante transverse du champ électrique (ou bien celle du champ magnétique) est négligeable devant les autres composantes des champs $\vec{E}$ et $\vec{H}$. Cette approximation induit la relation suivante (Stern et al., 1995) :

$$\nabla_T^2 F + k^2 F = \beta^2 F \quad \text{Équation IV. 6}$$

Où F représente au choix les composantes E_x (mode quasi-TE), H_x , E_y (mode quasi-TM) ou H_y .

Cette méthode permet d'obtenir les indices effectifs et les modes quasi-TE et quasi-TM et de déterminer la localisation du mode dans la structure et son confinement. On voit que les indices effectifs calculés par la méthode semi-vectorielle sont proches de ceux obtenus par la méthode des

indices effectifs. Le calcul a été effectué pour des largeurs de rubans allant de 1 à 4 μm et une hauteur gravée de 30 nm.

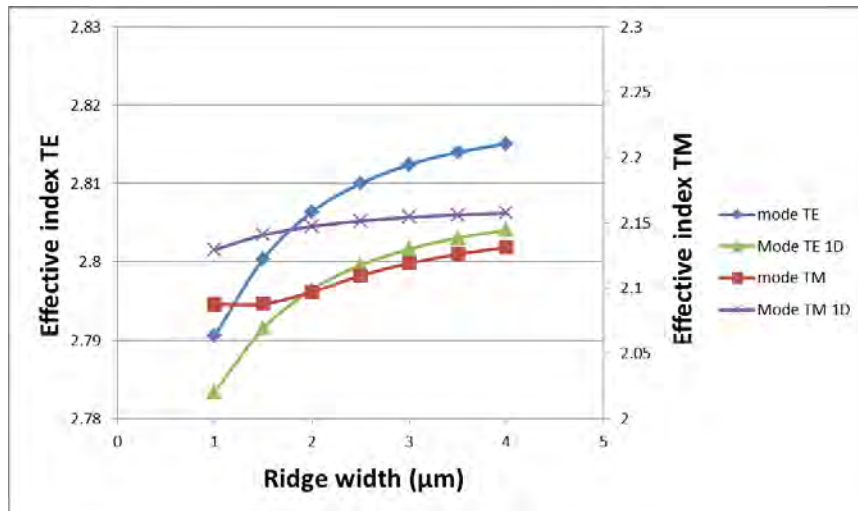


Figure IV. 24 : Indices effectifs en fonction de la largeur du ruban

Au vu de la différence d'indice effectif et surtout de distribution spatiale des modes TE et TM (Figure IV. 25), la fabrication de guides à fente à base d'AlOx et l'analyse des pertes de propagation doit permettre de déterminer deux types de pertes dues à ce matériau : les pertes aux interfaces AlOx/GaAs et les pertes intrinsèques à l'AlOx

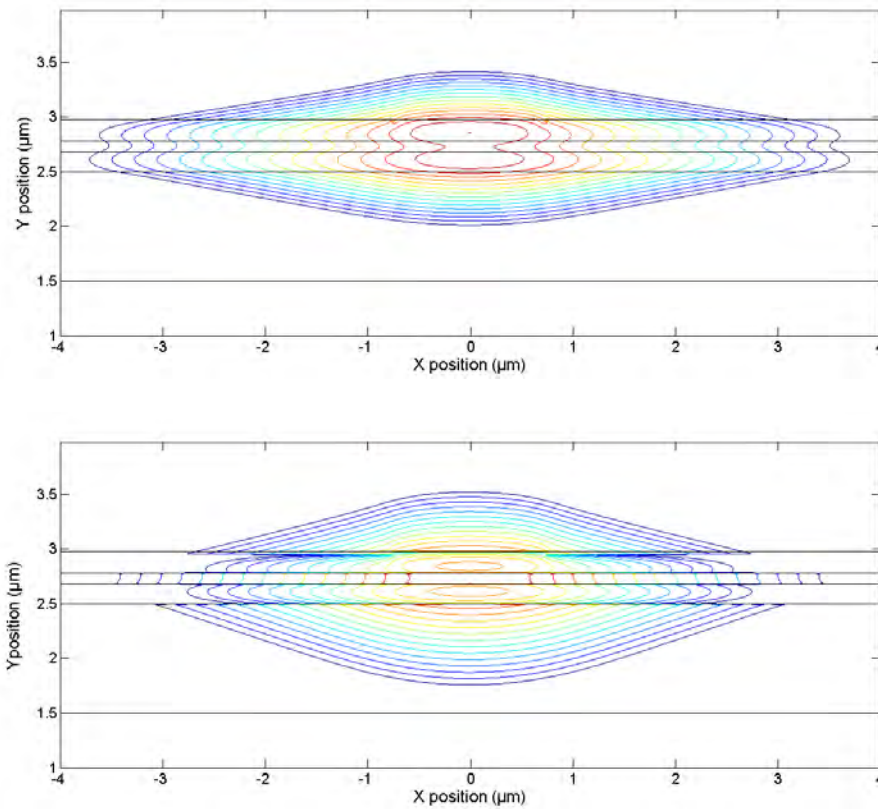


Figure IV. 25 : Profils des modes TE (en haut) et TM (en bas) pour un guide à fentes avec un ruban de $w=1.5\ \mu\text{m}$ et 30nm de haut.

Par ailleurs, les zones de coalescence entre deux fronts d'oxydation sont susceptibles de présenter des pertes supplémentaires. Deux origines sont possibles pour ces pertes. La première est l'accumulation d'antisites d'arsenic issus de la réaction d'oxydation (Chen, et al., 2006) (Tzeng, et al., 2003). La deuxième est la présence de lacunes en oxygène et d'atomes d'aluminium à liaisons pendantes qui introduisent des niveaux intermédiaires entre bandes de conduction et de valence de l'alumine (Choi, et al., 2013). On choisit donc de fabriquer deux types de guides, des guides où le ruban est positionné au centre du méso d'oxydation et des guides où le ruban est décentré (Figure IV. 26). Les premiers devraient présenter des pertes optiques plus importantes, les pertes d'interfaces à la jonction des fronts d'oxydation s'ajoutant aux pertes intrinsèques aux matériaux.

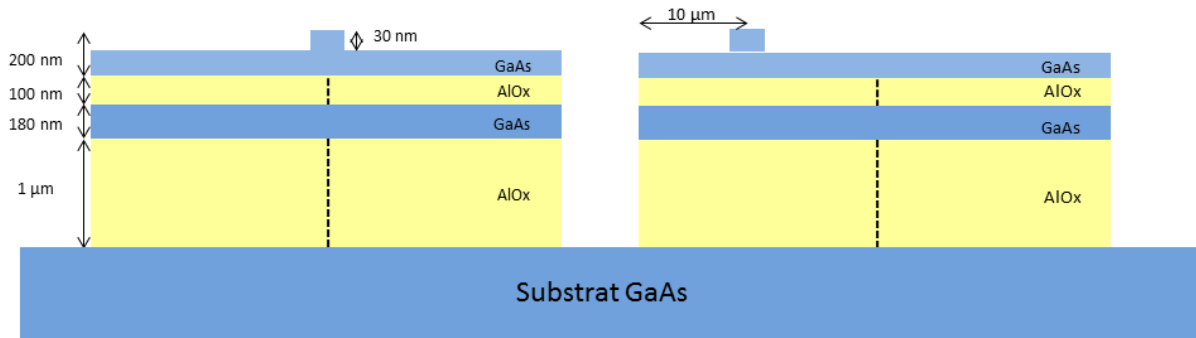


Figure IV. 26 : Schéma en coupe d'un guide à fente centré (à gauche) sur l'interface AlOx/AlOx et décentré (à droite) de l'interface AlOx/AlOx (en pointillés la position attendue de la coalescence entre les fronts d'oxydation)

Pour le deuxième type de guide, on a choisi de positionner le ruban à 10 μm du bord du méso. L'analyse semi-vectorielle permet de déterminer la largeur (à $1/e^2$) des modes fondamentaux du guide optique (Figure IV. 27). La montre la largeur des modes fondamentaux On voit que pour des largeurs de ruban allant 1 à 4 μm , la largeur des modes ne dépasse pas 3.8 μm . La distance entre la ruban et le bord du méso est donc suffisamment importante pour permettre d'éviter l'introduction de les pertes supplémentaires par le flanc du méso. Pour obtenir une distance équivalente entre les modes guidées et les fronts d'oxydation, on choisit d'établir la largeur du méso d'oxydation à 40 μm .

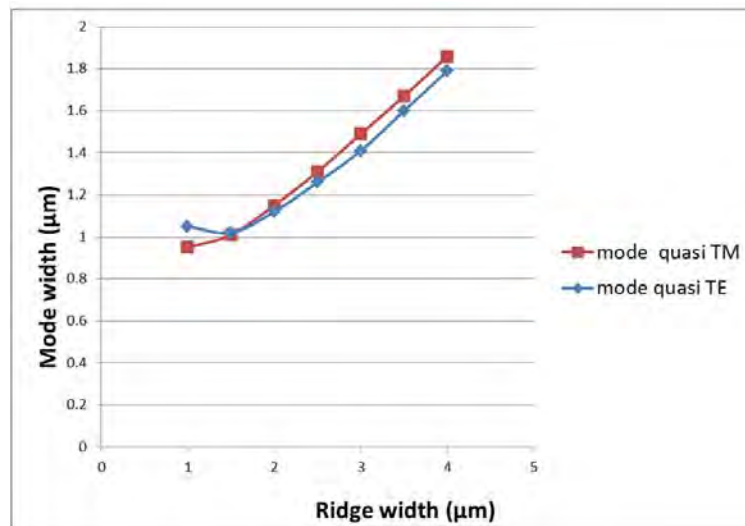


Figure IV. 27 : Largeurs des modes fondamentaux quasi-TE et quasi-TM en fonction de la largeur de la crête pour une épaisseur de ruban de 30 nm

Ainsi, on a choisi de réaliser des guides à fentes avec les dimensions suivantes : des largeurs de rubans allant de 1 à 4 μm et d'une épaisseur de 30 nm. Un fonctionnement monomode des guides

est attendu pour des largeurs de ruban de 1.5 μm . On choisit une largeur de méso de 40 μm pour éviter les pertes optiques en bord de méso.

3) Procédure de fabrication

Dans les paragraphes suivants nous allons décrire le procédé de fabrication des guides à fente en deux temps, avec une vue générale pour commencer, avant de détailler les étapes qui ont nécessité une optimisation particulière.

a) Vue d'ensemble du procédé de fabrication

La Figure IV. 28 résume les étapes nécessaires à la fabrication d'un guide « slot ». La fabrication débute par l'épitaxie par EJM (épitaxie par jets moléculaires) de la succession de couches présentées au paragraphe précédent. Deux séries d'échantillons (A135 et A507), ont été ensuite réalisés. Sur chacun de ces échantillons, deux séries de guides d'onde sont réalisées dans des directions de clivages orthogonales, ceci afin d'estimer les pertes dans des directions d'oxydation différentes.

La première étape de structuration est une étape de photolithographie (Figure IV. 28a) qui peut être réalisée de deux manières par lithographie laser ou par insolation au travers d'un masque. Après la révélation des motifs de résine, l'échantillon est soumis à une première gravure de faible profondeur et nécessitant une grande résolution (image b) pour définir les rubans permettant le confinement latéral des guides. Une deuxième photolithographie (image c) permet de définir les mésas d'oxydation qui seront gravés par une gravure non sélective (image d). Cette deuxième gravure est, à l'inverse, une gravure profonde qui devra être isotrope pour le GaAs et l'AlGaAs. La réalisation de guides longs, plus propice à la mesure des pertes, nécessite de réaliser des motifs d'une largeur de l'ordre du micromètre et ce sur une longueur de plusieurs millimètres. L'échantillon est ensuite soumis à une oxydation sélective des couches d'AlGaAs dans des conditions standard (image e) pour obtenir des couches d'oxyde d'aluminium (AlOx) (image f).

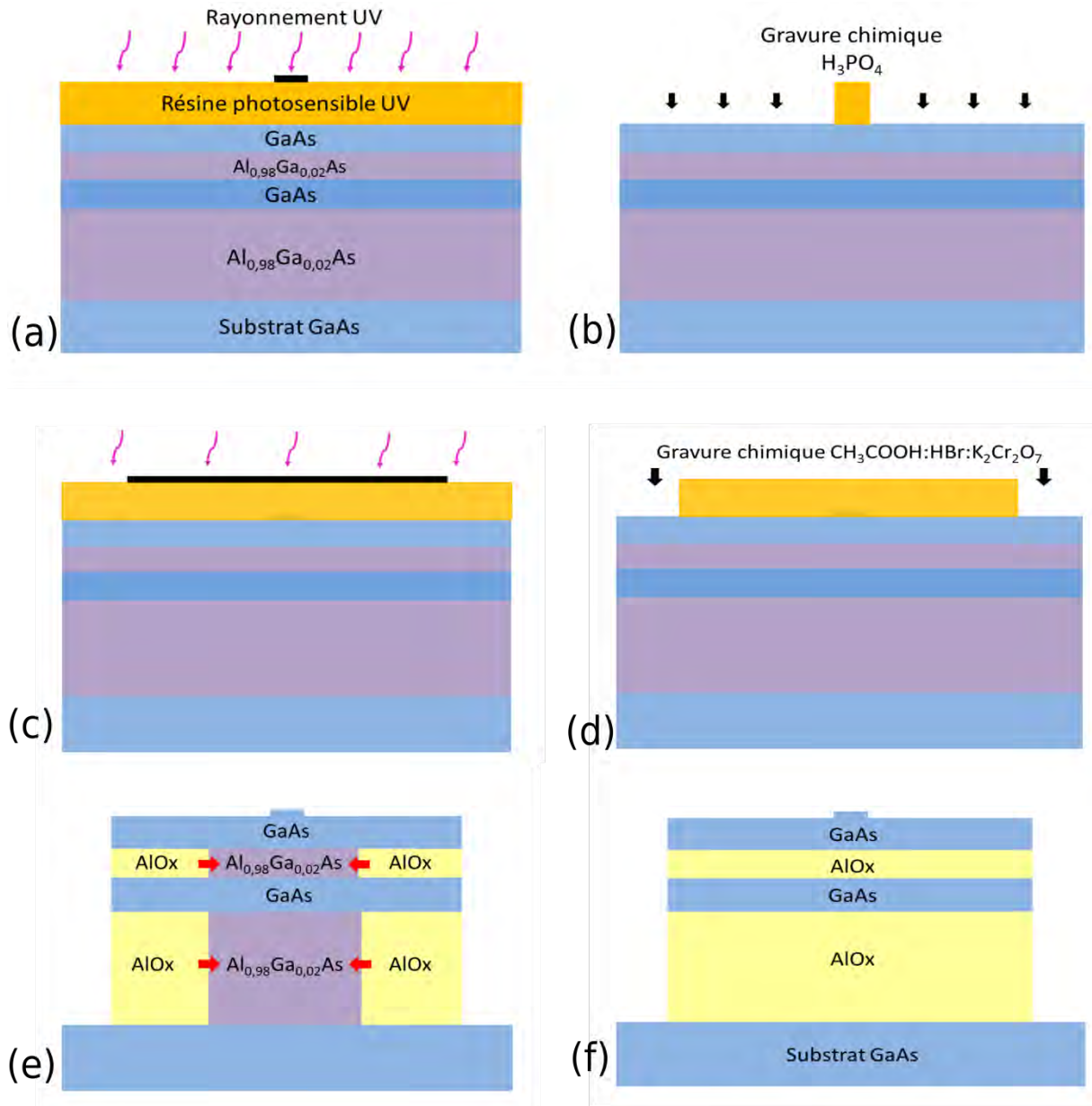


Figure IV. 28 : Etapes de fabrication d'un « guide slot »

b) Lithographie et gravure des rubans

Pour réaliser les photolithographies nécessaires à ces gravures, deux techniques ont été utilisées. Sur les échantillons A135, on a utilisé la lithographie laser par écriture directe pour insoler les couches de résines photosensibles (SPR700) et sur les échantillons A507, on a utilisé une technique d'insolation classique utilisant un masque optique. L'utilisation d'une machine de lithographie laser directement sur un échantillon permet une plus grande souplesse d'utilisation pour déterminer les conditions d'insolation nécessaires à l'obtention des motifs. En effet, la machine permet de réaliser sur un même échantillon des insolutions avec des énergies et des distances de focalisation de faisceau différentes. De plus, un changement de dessin ne nécessite pas comme pour

une photolithographie classique la fabrication d'un nouveau masque. La gravure des rubans nécessite de réaliser des motifs de résines linéaires d'une longueur de plusieurs millimètres pour une largeur allant de 1 à 4 μm . Un premier essai a révélé un défaut d'adhérence des motifs de plus faible largeur sur le substrat (Figure IV. 29a). De fait, les motifs d'une largeur inférieure à 1.5 μm se détachent de la surface de l'échantillon. Ceci peut être dû à une mauvaise stabilité mécanique du fait de la grande longueur des motifs (5 mm). Un promoteur d'adhérence pourrait être utilisé pour pallier ce problème. J'ai réalisé des essais avec un promoteur disponible en salle blanche (HMDS : hexamethyldisilazane) très adapté pour le silicium, mais il n'a pas donné de résultats satisfaisants sur GaAs. Il faudrait ainsi s'orienter sur une fonctionnalisation de surface plus adaptée pour les surfaces GaAs (Gallo, et al., 2005).

Pour résoudre ce problème, on a choisi de modifier le dessin du masque pour obtenir une meilleure stabilité des motifs en ajoutant un motif rectangulaire reliant les lignes de résine. La surface de résine en contact avec l'échantillon est ainsi augmentée lors du développement des motifs dans le révélateur chimique.

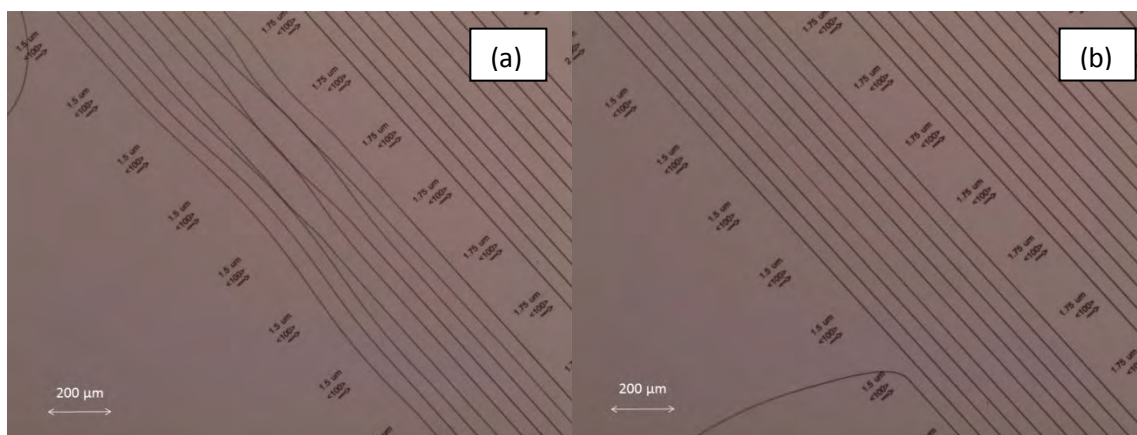


Figure IV. 29 : [Image au microscope optique de motifs en résine](#)

Le transfert de ces motifs dans la couche supérieure de GaAs se fait grâce à une gravure chimique à l'acide phosphorique. Compte tenu de la faible profondeur recherchée (30 nm), la solution doit être très diluée pour obtenir des temps de gravure suffisamment longs et avoir un procédé reproductible. La solution de gravure choisie est la suivante (en proportion volumique), $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_3\text{PO}_4$ (75:1:3) (Clawson, 2001). Une série de tests sur des échantillons de GaAs (Figure IV. 28) montre que cette solution grave le GaAs à une vitesse de 1 nm/s environ ce qui est suffisamment lent pour une gravure reproductible. Les mesures de profondeurs nécessaires à l'établissement de ce résultat ont été réalisées avec un profilomètre mécanique.

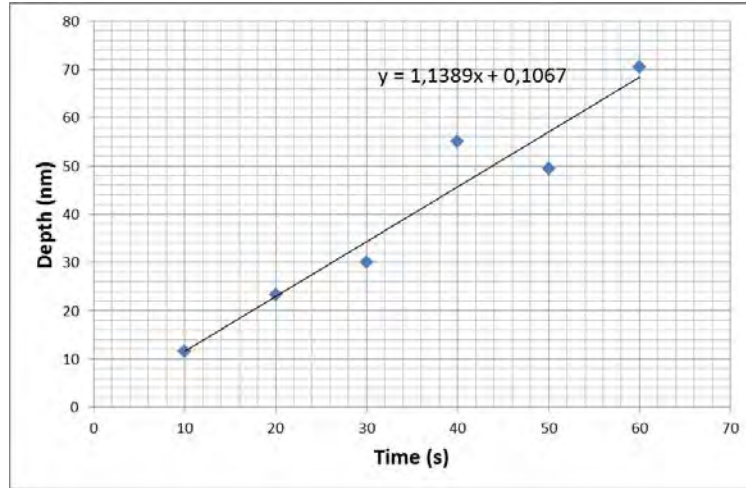


Figure IV. 30 : Vitesse de gravure du GaAs par la solution $H_2O : H_2O_2 : H_3PO_4$ (75:1:3)

Les mesures sur les échantillons utilisés pour la fabrication des guides montrent toutefois une profondeur légèrement supérieure (entre 36 et 38 nm) pour les deux séries d'échantillons fabriquées.

c) Gravure des mésas d'oxydation

La gravure des mésas d'oxydation présente des dimensions beaucoup moins critiques que la gravure des rubans. La lithographie laser ne pose donc pas de problème particulier de résolution même s'il est nécessaire d'obtenir une bonne précision d'alignement inférieure à 750 nm entre les rubans de GaAs et les mésas d'oxydation. La profondeur de gravure doit être supérieure à l'épaisseur cumulée des couches épitaxiées soit 1480 nm. De plus, la gravure doit être non-sélective vis-à-vis de l'AlGaAs et du GaAs.

Lors d'un premier test du procédé de fabrication des guides, on a utilisé une gravure plasma RIE chlorée (Reactive Ion Etching) pour graver le méso d'oxydation avec le mélange de gaz suivant : Cl_2 (60 sccm) et CHF_3 (6 sccm) avec une puissance ICP de 500W et une puissance de biais de 60 W. Ce type de gravure présente l'avantage d'être à la fois physique et chimique et donc de pouvoir graver à la fois l'AlGaAs et le GaAs. De plus, l'anisotropie de ce type de gravure permet de respecter les côtes des motifs de résine.

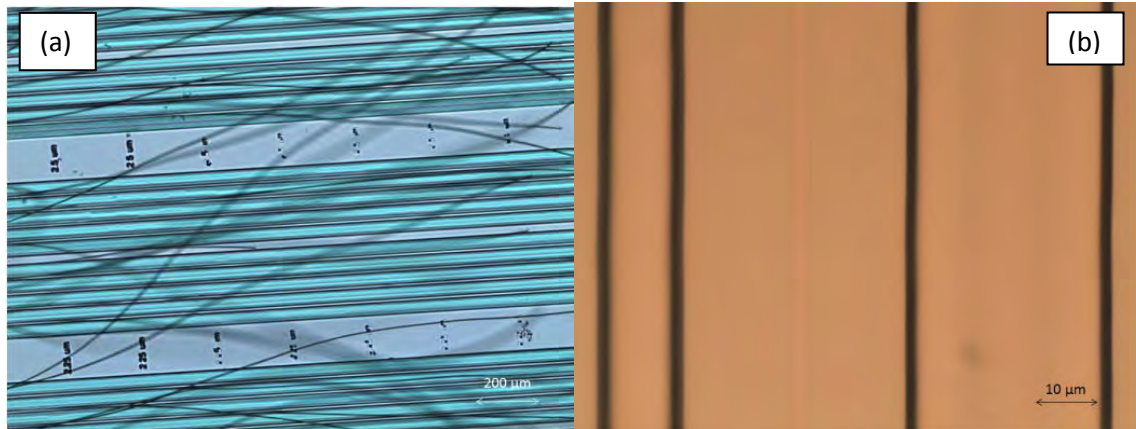


Figure IV. 31 : Images au microscope optique après une gravure ICP chloré (a) et après une gravure chimique au dichromate de potassium (b)

Comme montré sur la Figure IV. 31a, on observe l'apparition après la gravure de filaments aux bords des mésas. Ces filaments pourraient provenir du résidu de résine durci après la gravure qui est présente sur les flancs de gravure. Lors d'une gravure plasma, le bombardement des ions modifie la résine chimiquement et celle-ci s'élimine difficilement avec des solvants organiques.

Pour pallier à cette difficulté, l'utilisation d'une gravure chimiquement non sélective permettrait d'obtenir une meilleure qualité de gravure. L'utilisation d'une solution de gravure utilisant du dichromate de potassium permet d'obtenir des flancs de gravure moins rugueux que les gravures plasma. Le système de gravure $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{HBr}:\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (1:1:1) a d'abord été développée pour graver des hétérostructures $\text{InGaAsP}/\text{InP}$ (Adachi, 1982). La solution grave à la même vitesse les couches de InGaAsP et de InP . Cette non-sélectivité a également été observée pour la gravure d'hétérostructures $\text{GaAs}/\text{AlGaAs}$ (Savanier, et al., 2013). De plus, cette solution n'affecte pas les résines photosensibles (Clawson, 2001) ce qui rend le délaquage de la résine plus facile que dans le cas d'une gravure plasma. La Figure IV. 31b montre le résultat d'une gravure par la solution de dichromate qui montre une bonne qualité de gravure.

La gravure par une solution au dichromate présente deux inconvénients. L'isotropie de la gravure provoque une réduction latérale des mésas d'oxydation (Figure IV. 32). Cette réduction de côté est de longueur équivalente à la profondeur de la gravure. Le deuxième inconvénient est la grande toxicité de la solution, car le dichromate de potassium est classé cancérigène. De plus, la solution est instable dans le temps ce qui peut rendre les profondeurs de gravure moins reproductibles. Pour un échantillon de GaAs , la vitesse de gravure peut varier de 3 à 5 $\mu\text{m}/\text{min}$. Toutefois dans notre cas, nous pouvons nous accommoder de cette variation compte tenu du fait qu'il n'est pas nécessaire d'arrêter la gravure à une profondeur précise mais seulement de dépasser 1480 nm.



Figure IV. 32 : Vue en coupe d'une gravure au dichromate de potassium d'un échantillon de GaAs surmonté de résine

d) Oxydation des couches d'AlGaAs

L'oxydation des couches d'AlGaAs se fait dans des conditions standard (voir chapitre 2) à une température de 420°C. Il s'agit de l'oxydation d'un méso planaire dont l'oxydation doit être complète, c'est-à-dire sans laisser de diaphragme d'AlGaAs. Le suivi de l'oxydation est plus complexe que dans le cas des oxydations du deuxième chapitre. En effet, l'épaisseur plus importante des couches de GaAs empêche de pouvoir observer la progression de l'oxydation pour des longueurs d'onde visibles. Le système de visualisation du four permet toutefois des observations dans le proche infrarouge. Pour ce type de structure, deux longueurs d'onde permettent de voir de manière contrastée l'interface AlOx/AlGaAs : 745 et 805 nm.

Ces longueurs d'onde d'observation plus grandes amènent une diminution de la résolution optique lors du suivi de l'oxydation (équation 4 du chapitre 2). L'oxydation peut ainsi paraître terminée lorsque l'observation se fait sous lumière infrarouge. Toutefois, des observations au microscope optique après oxydation montrent que, pour les échantillons A135, il reste une ouverture d'AlGaAs résiduelle d'une largeur inférieure au micron sur l'ensemble des guides de l'échantillon. Seuls les échantillons dont les rubans sont décalés par rapport au mesa d'oxydation seront donc exploitables pour les caractérisations optiques.

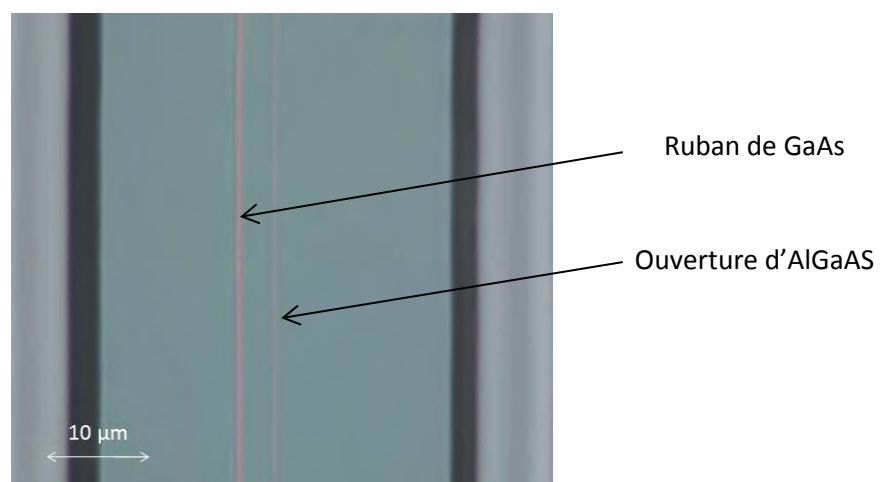


Figure IV. 33 : Image au microscope optique d'un guide (A135) avec une couche d'AlOx partiellement oxydée

Des images réalisées par MEB (microscopie électronique à balayage) donnent une meilleure observation de la structure finale des échantillons. La Figure IV. 34 montre une image de l'échantillon A135 incliné à 75° par rapport à l'horizontale. L'image a été prise à un coin d'un méso d'oxydation pour pouvoir observer le profil des couches. On remarque un retrait des couches AlGaAs qui empêche d'observer la couche d'AlOx de 100 nm. La couche de 1 µm montre elle aussi ce retrait. On peut voir également que cette dernière couche présente un profil incurvé qui montre une largeur plus grande à la base qu'au sommet de la couche. Ces retraits et profils sont dus à la gravure humide qui grave légèrement plus vite les composés AlGaAs que le GaAs et dont la nature isotrope donne des flancs de mésas incurvés (Figure IV. 32).

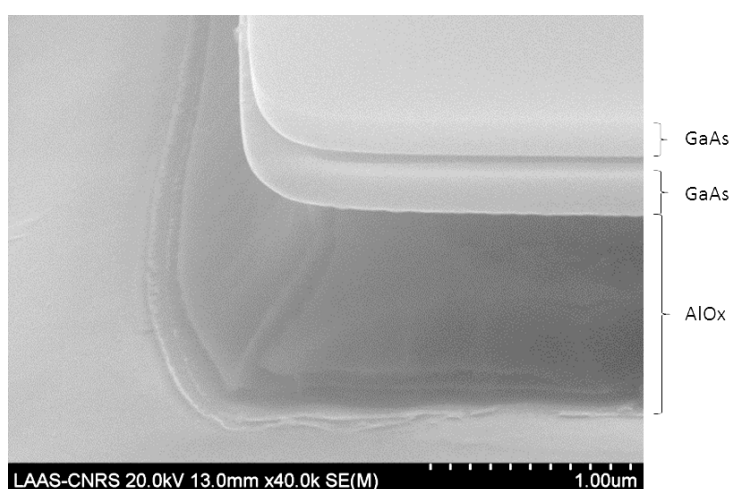


Figure IV. 34 : Image MEB des bords d'un méso de guide à fente de l'échantillon A135 incliné à 75°

La mesure des épaisseurs des couches peut se faire après une gravure localisée réalisée à l'aide d'un faisceau ionique focalisé (focused ion beam en anglais). On réalise alors une tranchée pour mettre à jour une section transverse du guide (échantillon A507) et mesurer les épaisseurs des couches d'AlOx (Figure IV. 35) par MEB. Ces mesures confirment la réduction de volume observé sur les échantillons A135. La couche supérieure d'AlOx a une épaisseur inférieure de 10.3% à l'épaisseur d'AlGaAs originelle et la couche inférieure montre une réduction de 3.1%. Des résultats précédemment publiés montrent une réduction de 6.7 % pour de l' $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$ (Twisten, et al., 1996).

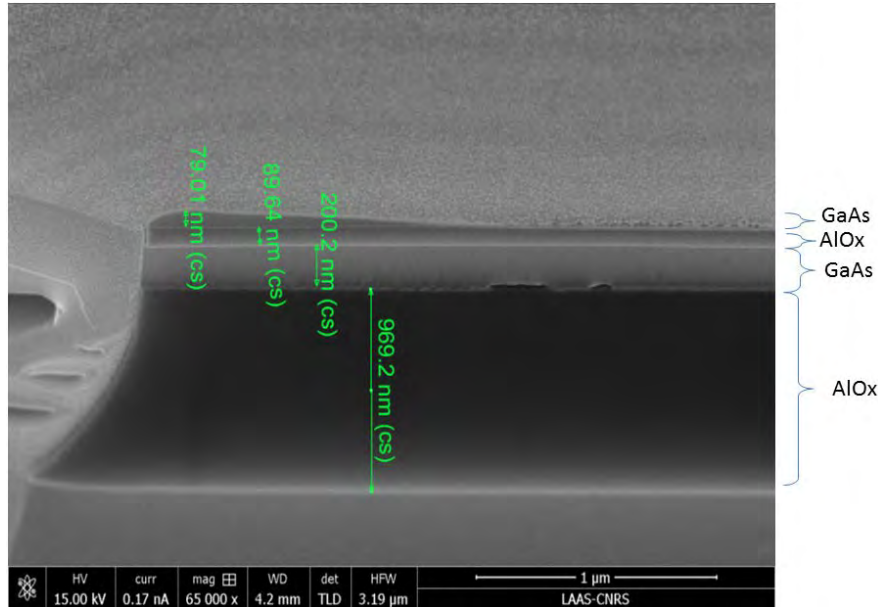


Figure IV. 35 : Vue en coupe d'un mésa orienté selon la direction [110] après oxydation

L'observation par des coupes FIB montre également la délamination entre la couche d'AlOx inférieure et la couche de GaAs de 200 nm (Figure IV. 36). Cette délamination crée un espacement de plus de 200 nm entre les deux couches. De plus, ce phénomène est observé préférentiellement pour les mésas orientés dans la direction [1-10] plutôt que la direction [110]. Sur les figures IV. 35 et IV.36, on remarque également que la couche supérieure de GaAs est amincie de manière irrégulière. Cette détérioration reste pour l'heure inexpliquée.

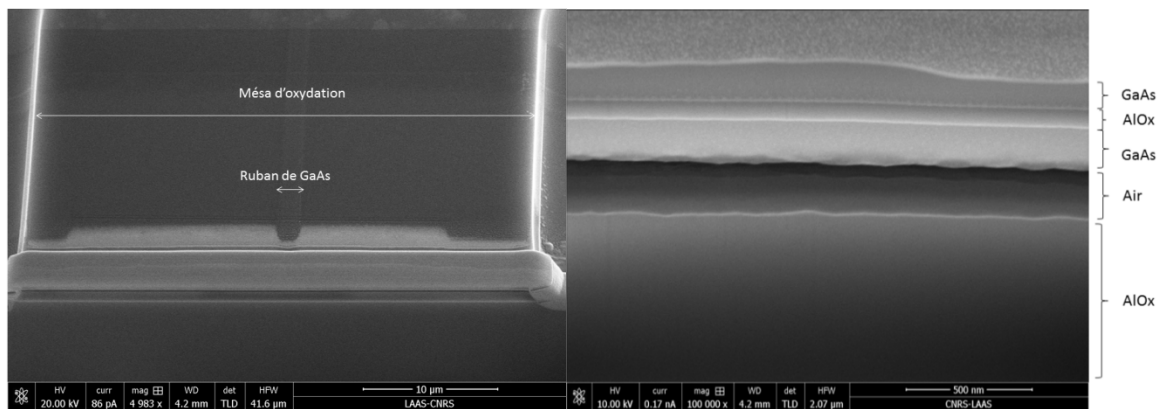


Figure IV. 36 : Vue d'ensemble (à gauche) et Vue en coupe (à droite) d'un mésa orienté selon la direction [1-10] après oxydation

4) Caractérisation optique des guides

Une fois le processus de fabrication terminé, les échantillons sont amincis puis clivés pour pouvoir être montés sur un support facilitant sa manipulation. Le montage utilisé pour la caractérisation des micro-résonateurs peut également être utilisé pour mesurer les performances des guides optiques. L'extraction des pertes de propagation est faite en modélisant le guide d'onde comme une cavité de Fabry-Pérot. En effet, chaque facette du guide peut être considérée comme un miroir. La transmission de la cavité correspondante est alors une fonction périodique de la longueur d'onde qui dépend d'un coefficient que l'on écrit de la manière suivante (De Rossi, et al., 2005):

$$\alpha = \frac{\ln(R) - \ln(\tilde{R})}{L} \quad \text{Équation IV. 7}$$

Le coefficient $\tilde{R}$ est un coefficient qui combine le coefficient R de réflexion des facettes et les pertes de propagation α . L est la longueur du guide d'onde. Ce coefficient $\tilde{R}$ peut être déduit expérimentalement en mesurant la transmission du composant en fonction de la longueur d'onde. En effet, $\tilde{R}$ dépend également du contraste K la différence de transmission maximale et minimale.

$$\tilde{R} = \frac{1}{K} (1 - \sqrt{1 - K^2}) \quad \text{Équation IV. 8}$$

$$K = \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\min} + T_{\max}} \quad \text{Équation IV. 9}$$

Le coefficient R peut être approximé par le coefficient de réflexion de Fresnel en utilisant comme indice de réfraction l'indice effectif du mode fondamental du guide optique.

$$R = \left(\frac{n_{\text{eff}} - 1}{n_{\text{eff}} + 1} \right)^2 \quad \text{Équation IV. 10}$$

L'Équation IV. 7 permet ainsi de relier la mesure du spectre de transmission avec les coefficients de pertes pour chaque mode que l'on cherche à déterminer. Cette méthode de détermination des pertes suppose toutefois que le guide est monomode pour chaque polarisation. Les mesures sur les échantillons A135 (Figure IV. 37) ont montré une variation de la transmission du guide en longueur d'onde lorsque le mode du guide est excité par un signal polarisé TE.

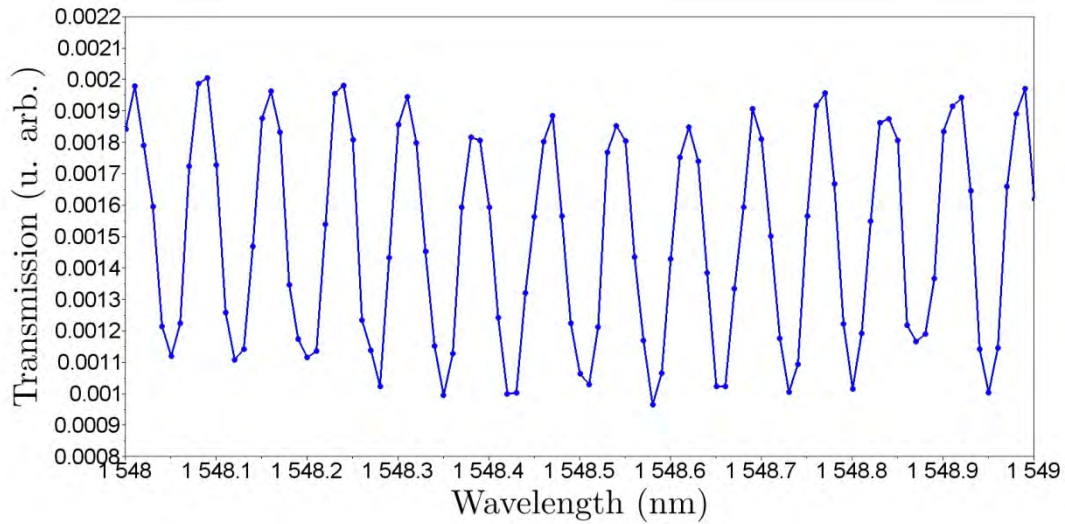


Figure IV. 37 : Spectre en transmission du guide d'onde pour une polarisation TE pour un largeur de ruban de 2 μm

Le contraste de transmission mesuré sur le spectre de la Figure IV. 37 mène à un coefficient de pertes optiques $\alpha_{TE} = 1.6 \text{ cm}^{-1} = 6.9 \text{ dB.cm}^{-1}$ pour une longueur de guide de 4.75 μm et une largeur de ruban de 2 μm . Seule la transmission du mode TE a pu être mesurée, les mesures en polarisation TM montrent que les pertes sont trop importantes pour obtenir un signal en sortie des guides. Compte tenu de la longueur des guides caractérisés (4.8 mm), on peut seulement dire que les pertes du mode TM sont au moins dix fois supérieures à celles du mode TE. Les échantillons A507 n'ont pas montré de spectres de transmission monomode pour aucune des deux polarisations sans doute du fait de l'irrégularité du ruban des mesas.

Ce résultat partiel permet toutefois une première analyse. Le calcul unidimensionnel réalisé pour tracer la figure IV 22 permet de déterminer une évaluation des recouvrements par les modes TE et TM. On trouve que le mode TM du guide planaire équivalent dans la direction possède un recouvrement de 44.5% avec la couche centrale d'AlOx (le recouvrement avec la couche de 1 μm étant négligeable) alors que le mode TE ne possède qu'un recouvrement de 15.8%.

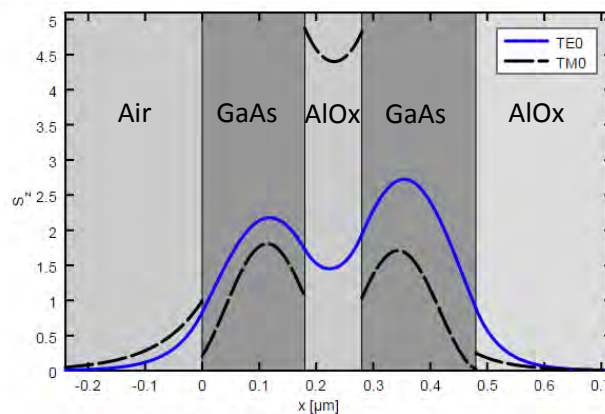


Figure IV 38 : Densités de puissance des modes TE et TM du guide plan équivalent

On peut donc modéliser les pertes des modes TE et TM par absorption intrinsèque dans les matériaux constituant l'empilement du guide de la manière suivante :

$$\alpha_{abs,TE} = \Gamma_{GaAs,TE} \alpha_{GaAs} + \Gamma_{AlOx,TE} \alpha_{AlOx} = (1 - 0.158) \alpha_{GaAs} + 0.158 \alpha_{AlOx}$$

$$\alpha_{abs,TM} = \Gamma_{GaAs,TM} \alpha_{GaAs} + \Gamma_{AlOx,TM} \alpha_{AlOx} = (1 - 0.445) \alpha_{GaAs} + 0.445 \alpha_{AlOx}$$

D'après les équations précédentes, on peut évaluer que les pertes subies par le mode TM dues à l'absorption intrinsèque dans l'AlOx sont donc au maximum 2,81 fois supérieures à celles du mode TE. Le ratio de pertes entre les modes TE et TM expérimental étant estimé comme étant supérieur à 10, l'absorption de la lumière n'est donc pas le seul phénomène responsable des pertes optiques du guide. Les pertes par diffusion aux interfaces entre les matériaux contribuent également aux pertes optiques. Pour évaluer ces pertes, on pourra s'inspirer des travaux de Payne et Lacey (Lacey & Payne, 1990) qui donnent une analyse des pertes des modes TE dues aux rugosités aux interfaces externes d'un guide planaire tri-couche symétrique. Les rugosités d'interface y sont alors considérées comme une perturbation pour le champ solution de l'équation de propagation et l'extension de ce modèle devrait permettre de quantifier des pertes dues à ces rugosités et donc, à terme, de mieux connaître l'origine des pertes rencontrées lors de l'utilisation de l'AlOx et leur évolution en fonction des conditions d'oxydation.

Conclusion du chapitre IV

Dans ce chapitre, on a présenté deux types de composants photoniques, les résonateurs à modes de galerie et les guides à fente qui exploitent au mieux les propriétés de confinement optique résultant de l'oxydation de composés semi-conducteurs III-V.

Dans le cas des micro-résonateurs, nous avons introduit une méthode de fabrication originale exploitant l'utilisation de l'oxydation sélective d'AlGaAs pour permettre la réalisation de micro-disques couplés à leur(s) guide(s) d'onde d'accès. Le procédé de fabrication mis au point est plus simple que ceux établis dans la littérature qui font appel à des étapes technologiques complexes de planarisation ou de report vers un substrat hôte. Comme on a pu le voir, l'utilisation de l'oxydation sélective permet de réaliser en une seule opération le confinement latéral du guide optique d'accès et le confinement sous le micro-disque de GaAs. Bien que la démonstration n'ait été menée qu'avec un seul guide d'accès et un seul résonateur, notre approche technologique est entièrement compatible avec la réalisation de micro-résonateurs avec plusieurs entrées/sorties mais aussi avec des architectures à plusieurs disques de type des guides à résonateurs optiques couplés (CROW (Yariv, et al., 1999)), que ceux-ci soient intégrés latéralement ou même verticalement. Au niveau des performances, les facteurs de qualité démontrés restent modestes avec des facteurs atteints d'environ 5000 pour des disques de diamètre allant de 75 à 250 μm . L'identification des facteurs limitants et la mise en place d'une stratégie d'amélioration incluant des aspects de conception et des développements technologiques sont prévus pour maximiser les performances et ouvrir de nouvelles perspectives d'utilisations notamment pour des applications de conversion non-linéaire. Une des questions sous-jacentes à ces travaux est la quantification du niveau de pertes optiques induites par l'utilisation de l'AlOx. Nous avons fait un pas dans cette direction en initiant l'étude de guides à fente

AlOx/GaAs. En dépit de la simplicité apparente de la réalisation technologique de ces guides, nous sommes heurtés à quelques difficultés : la gravure de couches épaisses à forte teneur en aluminium et une prédisposition inexplicée à la délamination selon les directions [1-10]. Nous sommes toutefois parvenus à fabriquer une série de composants grâce à l'utilisation d'une gravure chimique humide plutôt qu'une gravure sèche et le choix de l'orientation des guides d'onde selon les directions [110]. La caractérisation optique préliminaire des guides fabriqués montre un résultat partiel mais encourageant en vue d'obtenir un composant performant. Les axes de développement à venir devraient concerner l'évaluation rigoureuse des pertes, leur analyse pour en dégager les composantes de pertes d'interface et de pertes intrinsèques du matériau ainsi que leur relation avec les conditions d'oxydation utilisées. Par ailleurs, au vu des délaminations rencontrées, il serait également bénéfique de reprendre l'étude des contraintes dans les structures contenant de l'AlOx (Chouchane, 2012) pour obtenir une meilleure compréhension de leur répartition et potentiellement définir des stratégies permettant d'en amoindrir les effets. Enfin, pour améliorer le procédé de fabrication, on s'attachera aussi à mettre au point d'une nouvelle solution de gravure chimique permettant de graver les couches épaisses à forte teneur en aluminium qui soit plus stable, qui offre des vitesses de gravure plus reproductibles et surtout qui soit moins toxique (le $K_2Cr_2O_7$ étant un allergène (respiratoire) et un cancérigène connu). Des travaux ont été entrepris en ce sens dans la salle blanche du LAAS.

Bibliographie du chapitre IV

- Absil, P. P. et al., 2001. Vertically coupled microring resonators using polymer wafer bonding. *IEEE Photonics Technology Letters*, Jan, 13(1), pp. 49-51.
- Adachi, S., 1982. Chemical Etching of InP and InGaAsP / InP. *Journal of The Electrochemical Society*, 129(3), pp. 609-613.
- Almeida, V. R., Xu, Q., Barrios, C. A. & Lipson, M., 2004. Guiding and confining light in void nanostructure. *Opt. Lett.*, Jun, 29(11), pp. 1209-1211.
- Baehr-Jones, T., Hochberg, M., Walker, C. & Scherer, A., 2005. High-Q optical resonators in silicon-on-insulator-based slot waveguides. *Applied Physics Letters*, 86(8).
- Calvez, S. et al., 2016. *III-V-semiconductor vertically-coupled whispering-gallery mode resonators made by selective lateral oxidation*, *Proc. SPIE 9727*, Laser Resonators, Microresonators, and Beam Control XVIII, 97270A.
- Calvez, S. et al., 2015. Vertically Coupled Microdisk Resonators Using AlGaAs/AlOx Technology. *Photonics Technology Letters, IEEE*, May, 27(9), pp. 982-985.
- Calvez, S. et al., 2015. *AlOx/AlGaAs technology for multi-plane integrated photonic devices*. 17th International Conference on Transparent Optical Networks, pp. 1-4.
- Chen, J.-F. et al., 2006. Evolution of conduction and interface states of laterally wet-oxidized AlGaAs with oxidation time. *Journal of applied physics*, Volume 99, pp. 2371-1.
- Choi, M., Janotti, A. & Van de Walle, C. G., 2013. Native point defects and dangling bonds in α -Al₂O₃. *Journal of Applied Physics*, Volume 113.
- Choi, S. J. et al., 2004. Microring resonators vertically coupled to buried heterostructure bus waveguides. *IEEE Photonics Technology Letters*, March, 16(3), pp. 828-830.
- Chouchane, F., 2012. *Confinement électrique et optique dans la filière GaAs : Ingénierie libre par oxydation sélective et reprise d'épitaxie*, Thèse Université Paul Sabatier.
- Clawson, A., 2001. Guide to references on III-V semiconductor chemical etching. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 31(1-6), pp. 1-438.
- De Rossi, A. et al., 2005. Measuring propagation loss in a multimode semiconductor waveguide. *Journal of Applied Physics*, 97(7).
- F.R.S., L. R. O., 1910. CXII. The problem of the whispering gallery. *Philosophical Magazine Series 6*, 20(120), pp. 1001-1004.
- Gallo, P., Viallet, B., Daran, E. & Fontaine, C., 2005. Efficient aminosilane adhesion promoter for soft nanoimprint on GaAs. *Applied Physics Letters*, Volume 87.

- Gayral, B. et al., 1999. High-Q wet-etched GaAs microdisks containing InAs quantum boxes. *Applied Physics Letters*, 75(13), pp. 1908-1910.
- Ghulinyan, M., Guider, R., Pucker, G. & Pavesi, L., 2011. Monolithic Whispering-Gallery Mode Resonators With Vertically Coupled Integrated Bus Waveguides. *IEEE Photonics Technology Letters*, Aug, 23(16), pp. 1166-1168.
- Khurgin, J. B., Pruessner, M. W., Stievater, T. H. & Rabinovich, W. S., 2008. Suspended AlGaAs waveguides for tunable difference frequency generation in mid-infrared. *Opt. Lett.*, Dec, 33(24), pp. 2904-2906.
- Kokubun, Y. et al., 2005. Fabrication technologies for vertically coupled microring resonator with multilevel crossing busline and ultracompact-ring radius. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, Jan, 11(1), pp. 4-10.
- Koonath, P., Indukuri, T. & Jalali, B., 2004. Vertically-coupled micro-resonators realized using three-dimensional sculpting in silicon. *Applied Physics Letters*, 85(6), pp. 1018-1020.
- Lacey, J. & Payne, F., 1990. Radiation loss from planar waveguides with random wall imperfections. *Optoelectronics, IEE Proceedings J*, Aug, 137(4), pp. 282-288.
- Lacey, J. & Payne, F., 1990. Radiation loss from planar waveguides with random wall imperfections. *Optoelectronics, IEE Proceedings J*, Aug, 137(4), pp. 282-288.
- Matsko, A. B. & Ilchenko, V. S., 2006. Optical resonators with whispering-gallery modes-part I: basics. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, Jan, 12(1), pp. 3-14.
- McCall, S. L. et al., 1992. Whispering-gallery mode microdisk lasers. *Applied Physics Letters*, 60(3), pp. 289-291.
- Okamoto, K., 2010. *Fundamentals of optical waveguides*. Academic press.
- Savanier, M. et al., 2013. Near-infrared optical parametric oscillator in a III-V semiconductor waveguide. *Applied Physics Letters*, 103 (261105).
- Stern, M. et al., 1995. Finite difference analysis of planar optical waveguides. *Progress In Electromagnetics Research*, Volume 10, pp. 123-186.
- Tu, X. et al., 2010. An Ultracompact Directional Coupler Based on GaAs Cross-Slot Waveguide. *IEEE Photonics Technology Letters*, Sept, 22(17), pp. 1324-1326.
- Twستن, R. D., Follstaedt, D. M., Choquette, K. D. & Schneider, R. P., 1996. Microstructure of laterally oxidized Al_xGa_{1-x}As layers in vertical-cavity lasers. *Applied Physics Letters*, 69(1), pp. 19-21.
- Tzeng, S. Y. et al., 2003. Generation-recombination low-frequency noise signatures in GaAs metal-semiconductor field-effect transistors on laterally oxidized AlAs. *Applied Physics Letters*, 82(7), pp. 1063-1065.
- Vahala, K. J., 2003. Optical microcavities. *Nature*, August, 424(6950), pp. 839-846.

Xu, Q., Almeida, V. R., Panepucci, R. R. & Lipson, M., 2004. Experimental demonstration of guiding and confining light in nanometer-size low-refractive-index material. *Opt. Lett.*, Jul, Volume 29, pp. 1626-1628.

Yariv, A., Xu, Y., Lee, R. K. & Scherer, A., 1999. Coupled-resonator optical waveguide: a proposal and analysis. *Opt. Lett.*, Jun, Volume 24, pp. 711-713.

Conclusion générale

L'oxydation sélective des couches d'AlGaAs à haute teneur d'aluminium (AlOx) est une technique éprouvée permettant de réaliser un confinement électrique et optique dans les composants photoniques et électroniques à base semi-conducteurs III-V. Cette technologie de confinement est en particulier utilisée industriellement pour la fabrication de VCSELs (Vertical Cavity Surface Emitting Lasers). C'est une technique qui est également largement utilisée en recherche appliquée dans le domaine de la photonique, puisque cette technique permet une plus grande flexibilité en terme d'ingénierie du confinement et de capacité d'intégration que les structures semi-conducteur/air dites « airport ». On peut également rapprocher ce confinement par AlOx au SiO₂ utilisé en photonique silicium, le désavantage de ce dernier restant la problématique de l'intégration d'éléments actifs que ce soient des amplificateurs ou des lasers même si de nombreux progrès ont été obtenus grâce à l'intégration hybride. Malgré tout, une meilleure maîtrise du procédé d'oxydation d'AlGaAs permettrait d'améliorer encore les performances des composants photoniques et d'élargir l'exploitation de ce procédé à de nouveaux dispositifs passifs ou actifs. Deux principaux verrous technologiques limitent aujourd'hui les possibilités de ce procédé : le contrôle précis de la cinétique de l'oxydation et l'évaluation des pertes optiques liées à l'oxyde AlOx et aux interfaces avec les autres matériaux voisins non-oxydés. Le travail présenté dans cette thèse se propose de résoudre certains de ces aspects et s'articule donc sous deux axes principaux.

Un premier objectif du travail présenté dans cette thèse a été de mieux comprendre et de mieux modéliser la cinétique d'oxydation des couches d'AlGaAs à haute teneur en aluminium afin de permettre une maîtrise fine du procédé en vue de réaliser des composants photoniques aux géométries de confinements complexes. En effet, bien que des modélisations aient déjà été proposées dans la littérature, l'aspect anisotrope de la cinétique d'oxydation n'a jamais été considéré, ceci alors qu'elle a un impact notable sur la géométrie finale des motifs. En effet l'oxydation par voie humide de l'AlGaAs se déroule plus rapidement selon les directions cristallines $\langle 100 \rangle$ que selon les directions $\langle 110 \rangle$ pour des substrats de type (001). Une première étude expérimentale réalisée dans cette thèse a donc consisté à mesurer cette anisotropie dans différentes conditions d'oxydation. L'influence des conditions expérimentales (pression, température, teneur en gallium) et de la géométrie du méso ont été investiguées en mesurant la vitesse d'oxydation selon l'axe lent et selon l'axe rapide dans chaque configuration. Cette vaste étude expérimentale a permis de montrer que cette anisotropie diminuait lorsque la température augmentait contrairement à des résultats précédemment présentés dans la littérature. De plus, l'étude sur l'influence de la géométrie des mésas montre que l'anisotropie de l'oxydation est plus faible pour des mésas concaves que des mésas convexes. Ceci indique clairement que l'origine de cette anisotropie est la réaction de l'oxydant avec l'AlGaAs. La variation de pression du four d'oxydation, qui a une influence importante sur la cinétique globale d'oxydation, n'a pas d'influence claire sur l'anisotropie. Plus globalement, les données expérimentales recueillies lors de cette thèse, grâce à un système de visualisation *in-situ* sur le four d'oxydation mis au point au LAAS, sont d'une précision supérieure à celles rapportées dans l'état de l'art, notamment sur l'évolution temporelle de l'oxydation tout au long de l'oxydation d'un méso (qui est le cas classique lors de la fabrication des VCSELs). Je me suis appuyé sur cette base de données pour mettre au point et valider une nouvelle méthode de modélisation qui reproduit l'évolution bidimensionnelle des fronts d'oxydation dans le cas simple d'un méso cylindrique en

tenant compte de l'anisotropie de l'oxydation ; les modèles existants dans la littérature ne prenant pas en compte ce phénomène. Cette nouvelle méthode itérative considère que le front d'oxydation dans un méso circulaire est une superposition d'oxydations ponctuelles. Cette méthode présente des résultats très satisfaisants dans le cas de l'oxydation de méso convexes en cohérence avec les modèles précédents. La précision des données expérimentales recueillies a également permis de montrer que la diffusion des espèces oxydantes était stationnaire. Ils ont aussi montré que l'hypothèse selon laquelle la réaction d'oxydation était plus rapide que le transfert des espèces oxydantes dans le méso était erronée. Cette nouvelle méthode de calcul peut être généralisée à des géométries de méso quelconques grâce aux fonctions de morphologie mathématique que sont l'érosion et la dilatation, ce point restant à être exploré plus avant pour aboutir à des prédictions quantitatives. Pour aller plus loin dans cette approche, un plan d'expérience complet devra être réalisé pour déterminer l'évolution des paramètres du modèle en fonction des conditions expérimentales. Enfin, une meilleure compréhension du mécanisme réactionnel serait également nécessaire, notamment dans le but de comprendre pourquoi ce mécanisme amène à une anisotropie et quels sont les paramètres matériaux et/ou les variables procédé sur lesquels on peut jouer pour faire varier cette anisotropie. Une fois la reproduction fidèle de l'oxydation de méso de formes complexes établie, une perspective attrayante du travail serait de s'intéresser au défi que représente le problème inverse. Il s'agirait de mettre au point une méthode qui permettrait de générer une ou plusieurs forme(s) de mesa qui, après une durée fixée d'oxydation, présenterai(en)t un front d'oxydation dont le contour aurait été défini au préalable. L'application pratique la plus évidente de cet outil prédictif serait d'être capable de calculer la forme du mesa requise pour obtenir des VCSEL individuels ou en matrices dont l'ouverture d'oxyde serait parfaitement circulaire.

Le deuxième axe de ce travail de thèse porte sur l'utilisation de l'AlOx dans des composants en optique guidée de nouvelle génération, tels que des résonateurs à modes de galerie et des guides sub-longueur d'onde. Une première réalisation a montré que l'utilisation de la technologie AlOx présentait l'avantage de pouvoir réaliser des micro-disques couplés à des guides optiques enterrés sans utiliser d'étapes complexes de fabrication pour obtenir ce couplage. Les premières caractérisations montrent que cette approche est viable avec des facteurs de qualité d'environ 5000. Un travail technologique d'optimisation important reste néanmoins nécessaire pour rendre compétitifs ces composants par rapport aux meilleurs résultats de la littérature. Par ailleurs, la conception de ces dispositifs étant par principe compatible avec l'introduction d'éléments actifs à injection électrique, l'étude débutée ici pourrait être étendue en explorant le fonctionnement de lasers à ruban d'oxyde filtrés par micro-résonateurs, ou encore en réalisant des lasers micro-disque à émission guidée, que ceux-ci fonctionnent de façon individuelle ou en matrice (Sui, et al., 2015). L'amélioration des performances des micro-résonateurs passe également par la mesure des pertes optiques dues aux interfaces entre l'AlOx et les couches non oxydées d'une part et les pertes intrinsèques à l'oxyde d'autre part. Pour caractériser ces pertes, nous avons conçu puis fabriqué un guide à fente (« slot waveguide ») utilisant des couches d'AlOx. La caractérisation de ces guides n'a pour l'instant permis d'obtenir un coefficient de pertes que pour le mode TE fondamental du guide. Bien que le procédé de fabrication soit en apparence simple, la réalisation de ce composant s'est heurtée à deux difficultés. La première a été la gravure de couches épaisses d'AlGaAs et la deuxième a été la délamination des guides optiques orientés selon la direction [1-10], du fait des fortes contraintes mécaniques résiduelles entre oxyde et GaAs. Si la première difficulté a été surmontée grâce à l'utilisation d'une gravure chimique non sélective utilisant le dichromate de potassium, la

deuxième nécessite une étude plus approfondie sur les contraintes mécaniques qui s'exercent dans les hétérostructures utilisant l'AlOx. Cette étude devra se concentrer sur la variation de la contrainte par rapport aux orientations cristallographiques et par rapport aux conditions de l'oxydation (température, durée d'oxydation, teneur en aluminium...). Cette étude devrait aussi permettre de déterminer les conditions optimales d'oxydation pour réaliser un guide « slot ». Une fois le guide fabriqué, une étude théorique des pertes optiques devra être faite pour pouvoir déduire des coefficients de pertes de chaque mode du guide la fraction due aux interfaces et la contribution intrinsèque matériau AlOx. Résoudre le problème de délamination ouvrirait aussi la voie vers l'étude d'autres types de guides sub-longueur d'onde que ce soit des guides à cristaux photoniques ou des nano-guides similaires aux guides silicium/silice avec l'avantage de pouvoir y combiner des fonctions optiques passives linéaires et non-linéaires ainsi que des fonctions d'amplification. Toujours dans cette perspective, on notera la démonstration d'une oxydation non sélective des composés d'AlGaAs par addition d'une faible concentration d'oxygène à la vapeur d'eau (Luo & Hall, 2005) et dont l'utilisation pourrait permettre de fabriquer des nano-guides sans gravure sous réserve d'implémenter une méthode pour contrôler in-situ l'oxydation de structures sub-micrométriques.

Travaux cités

Luo, Y. & Hall, D. C., 2005. Nonselective Wet Oxidation of AlGaAs Heterostructure Waveguides Through Controlled Addition of Oxygen. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, Nov, 11(6), pp. 1284-1291.

Sui, S. S. et al., 2015. Sixteen-Wavelength Hybrid AlGaInAs/Si Microdisk Laser Array. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, April, 51(4), pp. 1-8.

Glossaire

Concave : mésa dont l'oxydation conduit à une augmentation progressive de l'interface semi-conducteur/oxyde

Confinement (optique ou électrique) : capacité d'un composant à diriger les photons ou les porteurs de charges dans une région limitée de l'espace

Convexe : mésa dont l'oxydation conduit à une réduction progressive de l'interface semi-conducteur/oxyde

Diffusion optique : dispersion d'une onde lumineuse dans toutes les directions par interaction avec la matière

Diffusion de la matière : tendance d'un système à rendre uniforme le potentiel chimique de chacune des espèces qu'il contient

Epitaxie (par jets moléculaires) : technique consistant à envoyer un ou plusieurs jets de molécules sur un substrat choisi par réaliser la croissance d'un cristal

Gravure ionique réactive (ICP-RIE) : gravure sèche utilisant un plasma ionique permettant une gravure à la fois physique et chimique de l'échantillon traité

Guide optique : composant qui permet de confiner la lumière dans une zone particulière sur une certaine distance

Guide optique à fente (« slot waveguide ») : guide optique où la lumière est confinée dans une couche de bas indice contrairement à un guide conventionnel

Mésa : motif de gravure servant à pouvoir effectuer l'oxydation latérale des couches d'AlGaAs

Microscopie électronique à balayage : technique d'imagerie haute résolution constituant à balayer l'échantillon par un faisceau électronique et en déduire une image par analyse du faisceau réfléchi

Modes de galerie : en optique, un mode de galerie est un mode pour lequel la lumière se propage par réflexion totale interne dans une structure cylindrique ou sphérique

VCSEL : vertical cavity surface emitting laser, diode laser qui contrairement à une diode classique émet par la surface du composant

Liste des publications

Revue internationale à comité de lecture

S.CALVEZ, G.LAFLEUR, A.LARRUE, P.F.CALMON, A.ARNOULT, G.ALMUNEAU, O.GAUTHIER-LAFAYE, Vertically-coupled micro-disk resonators using AlGaAs/AlOx technology, IEEE Photonics Technology Letters, Vol.27, N°9, pp.982-985, Mai 2015 , N° 15047

Conférences internationales

S.CALVEZ, G.LAFLEUR, C.ARLOTTI, A.LARRUE, P.F.CALMON, A.ARNOULT, G.ALMUNEAU, O.GAUTHIER-LAFAYE, III-V-semiconductor vertically-coupled whispering-gallery mode resonators made by selective lateral oxidation, Proc. SPIE 9727, San Francisco (USA), Proc. SPIE 9727, Laser Resonators, Microresonators, and Beam Control XVIII, 97270A, Février 2016, 1p. , N° 1540 (Invited talk)

G.ALMUNEAU, S.CALVEZ, Y.LAAROUSSI, F.CHOUCHANE, G.LAFLEUR, O.GAUTHIER-LAFAYE, C.FONTAINE, Technological solutions for embedded oxide-based confinement for new photonic device architectures, Asia Communications and Photonics Conference (ACP) 2015, Hong Kong (Hong Kong), Novembre 2015, 3p. , N° 15605 (Oral presentation)

S.CALVEZ, G.LAFLEUR, A.LARRUE, P.F.CALMON, A.ARNOULT, O.GAUTHIER-LAFAYE, G.ALMUNEAU, International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON) 2015, Budapest (Hongrie), Juillet 2015, 4p. , N° 15280 (Invited talk)

G.LAFLEUR, A.LARRUE, G.ALMUNEAU, P.F.CALMON, A.ARNOULT, O.GAUTHIER-LAFAYE, S.CALVEZ, Vertically-coupled AlGaAs microdisks using selective lateral oxidation, European Conference on Integrated Optics and Technical Exhibition (ECIO) 2014, Nice (France), Juin 2014, 2p. , N° 14533 (Oral presentation)

Conférences nationales

G.LAFLEUR, A.LARRUE, G.ALMUNEAU, P.F.CALMON, A.ARNOULT, O.GAUTHIER-LAFAYE, S.CALVEZ, Vertically-coupled AlGaAs/AlOx microdisks, GDR OXYFUN 2014, Autrans (France), Juin 2014, 1p. , N° 14526 (Poster)

G.LAFLEUR, G.ALMUNEAU, P.F.CALMON, A.ARNOULT, O.GAUTHIER-LAFAYE, S.CALVEZ, Mesures de pertes optiques dans des guides d'ondes "slot" GaAs/AlOx, GDR OXYFUN 2014, Meudon (France), Décembre 2014, 2p. , N° 14619 (Poster)

Rapports de contrat

S.CALVEZ, G.ALMUNEAU, A.MONMAYRANT, O.GAUTHIER-LAFAYE, G.LAFLEUR, A.LARRUE, A.ARNOULT, P.F.CALMON, Rapport n° 2: Peignes de fréquences sur puce, Convention CNES n° 130847/00, Août 2014, 19p. , N° 14230

S.CALVEZ, C.ARLOTTI, G.ALMUNEAU, A.MONMAYRANT, O.GAUTHIER-LAFAYE, G.LAFLEUR, A.LARRUE, A.ARNOULT, P.F.CALMON, Rapport n° 3: Peignes de fréquences sur puce, Convention CNES n° 130847/00, Juillet 2015, 32p. , N° 15208
