



Préparation des substrats III-V pour la reprise d'épitaxie

**Atelier du GDR PULSE
Préparation des substrats pour l'épitaxie
22-24 mai 2018**

Chantal Fontaine, Laurent Cerutti

*LAAS - CNRS
Université Montpellier – CNRS*

Partie 1

Préparation des surfaces de GaAs

Chantal Fontaine

Guy Lacoste, Alexandre Arnoult

Pascal Gallo (thèse 2006), Olivier Desplats (thèse 2008), Hajer Makhloufi (thèse 2013)

Equipe Photonique & TEAM, LAAS-CNRS, Univ. Toulouse

Guillaume Monier et Luc Bideux

Institut Pascal, Univ. Clermont III

● Préparer des surfaces

sans contaminants
sans résidus organiques
sans défauts cristallins

● Cas spécifiques

- substrats contaminés

- surfaces après technologie

structurations locales

par dépôt de motifs diélectriques

par attaque du matériau (sèche ou humide)

par traitement (implantation, oxydation enterrée)

...



Surface « atomiquement » propre chimiquement et plane

● surface instable

- active chimiquement
- éviter contamination, par C en particulier

● protection

- oxydation → épitaxie
- passivation

arsenic amorphe (pour surfaces non processées) → reprise d'épitaxie
U. Resch-Esser et al. Surf. Sci. 352 (1996) 71, et références...

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$, Na_2S → reprise d'épitaxie, contamination S ↗
J. Lloyd-Hughesa et al., Appl. Phys. Lett. 89, 232102 2006, et références...

● Décontamination (échantillons stockés, processés)

- cycles de désoxydation et oxydation
J. Tommila et al., J. Crystal growth 323(2011) 183.
- solutions désoxydantes /décontaminantes
J. S. Song et al., J. Crystal growth 264 (2004) 98.

- Surface GaAs toujours proposée oxydée
traitement epi-ready → tenue 6 mois à un an
(D. A. Allwood et al., Thin Solid Films 412 (2002) 76.)
- Surface non traitée (échantillon stocké)
→ oxyde propre (1mn désox. HCl / rinçage eau DI)
- Surface traitée (structuration)
→ oxyde propre (traitement fortement décontaminant)



Pourquoi nécessité d'un oxyde propre ?

● Défauts ovales

● origine

substrats contaminés (C)

M. Bafleur et al., J. Crystal growth 59 (1982) 531.

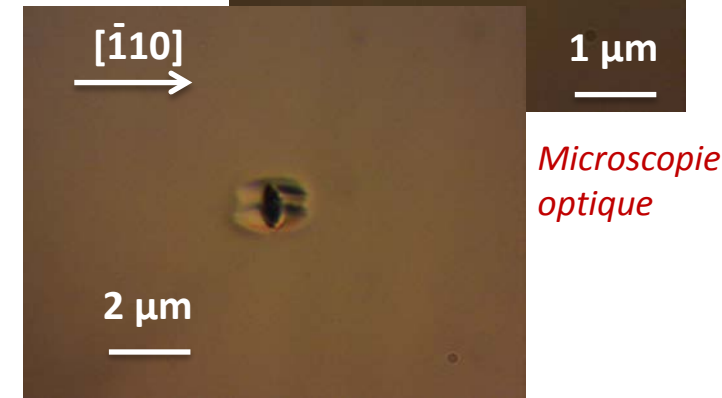
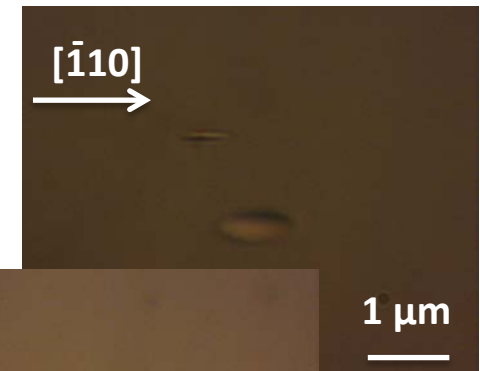
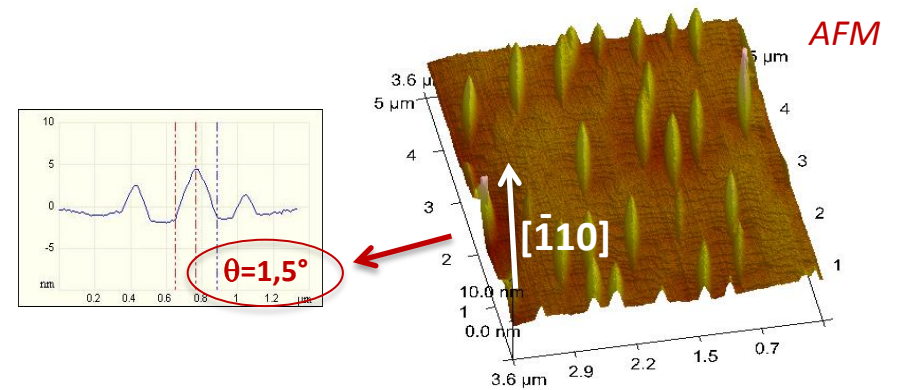
Postillons de la cellule de Ga

Y.G. Chai et al, Appl. Phys. Lett. 38 (1981) 796.

● structure

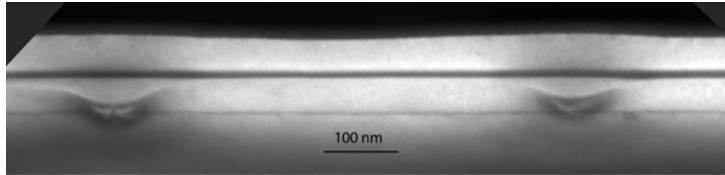
très faible relief en surface (lentille allongée)

défauts étendus (œil)

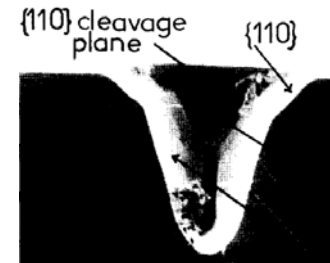
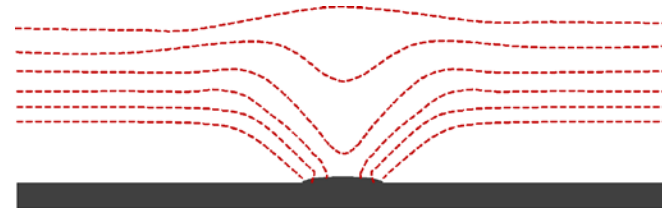


Microscopie
optique

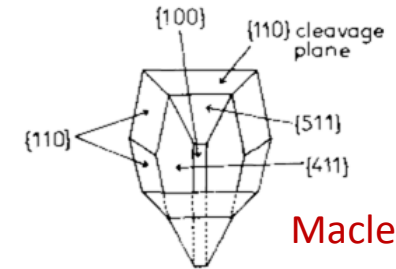
Dus à une croissance localisée



Défauts ovales (lentilles)
Photo C. Vieu, L2M (1986)
MET, coupe transversale



Défaut ovale (oeil)
MET, coupe transvers.



Matrix	Twin (referred to the matrix)
{111}	{511}
{110}	{411}, {110}
{100}	{221}

Solutions

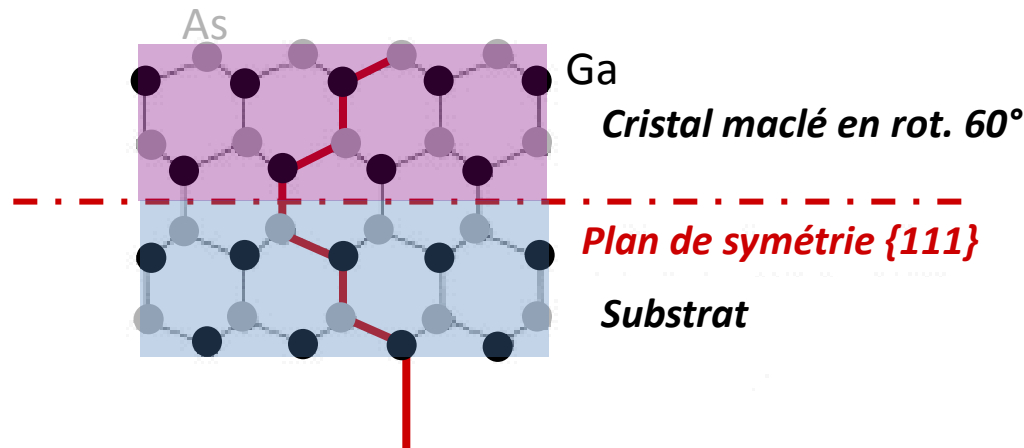
- éviter leur propagation
effet de l'AIs
- éviter leur formation

Surface « atomiquement » propre chimiquement

M. Bafleur et al., J. Crystal Growth 59 (1982) 531.

● Macles

- nature

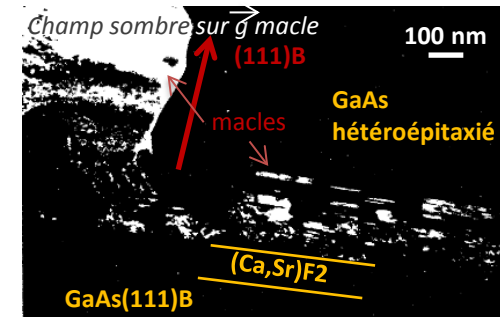
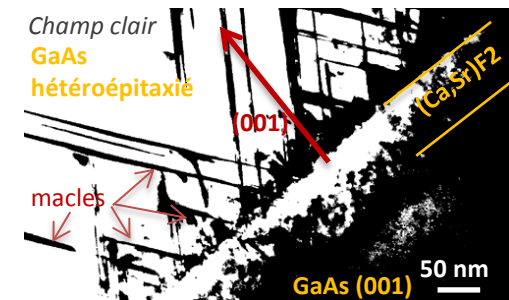
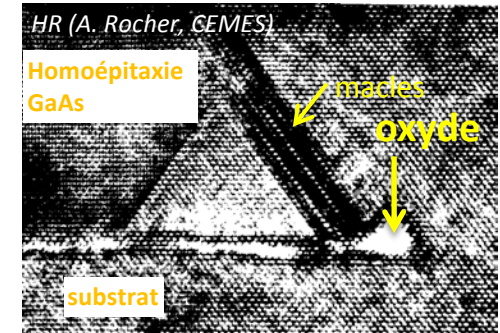


- mauvaise désoxydation

- générées dans GaAs si substrats « étrangers »

hétéroépitaxie sur autres substrats :

Si (contaminé), oxydes, fluorures



Thèse C. Fontaine, 1987
MET, coupes transversales

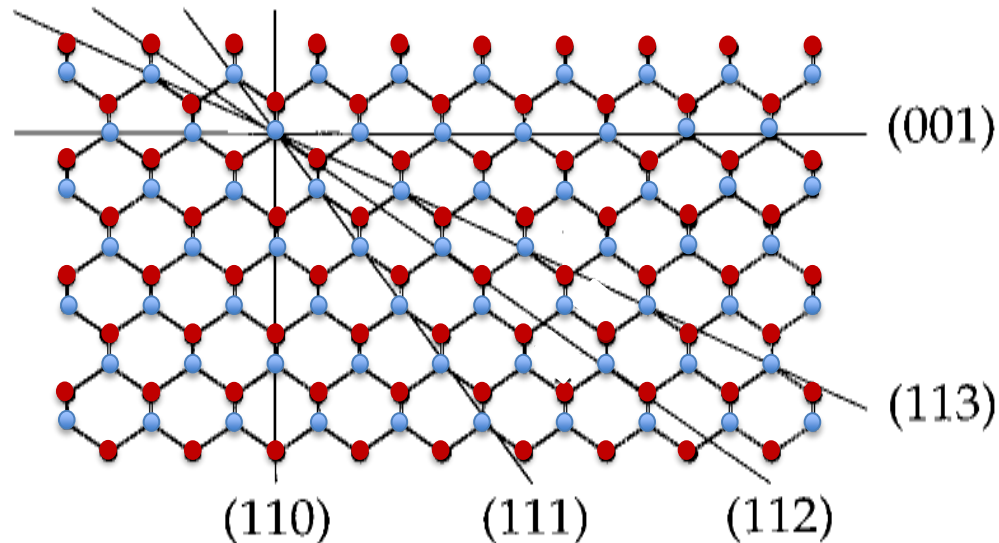
- sur surfaces structurées

- désoxydation complète de toutes les faces

➔ pouvoir d'oxydation

$$(hhl) B > (001) > (hhl) A$$

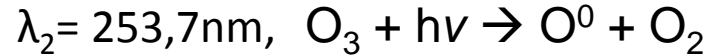
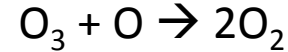
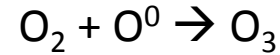
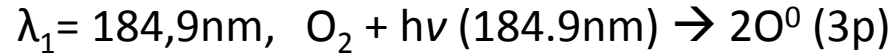
- Liaisons surfaciques dépendant de l'orientation



Traitement *epiready*[®]

Traitement réalisé par le fabricant
de plaquettes GaAs

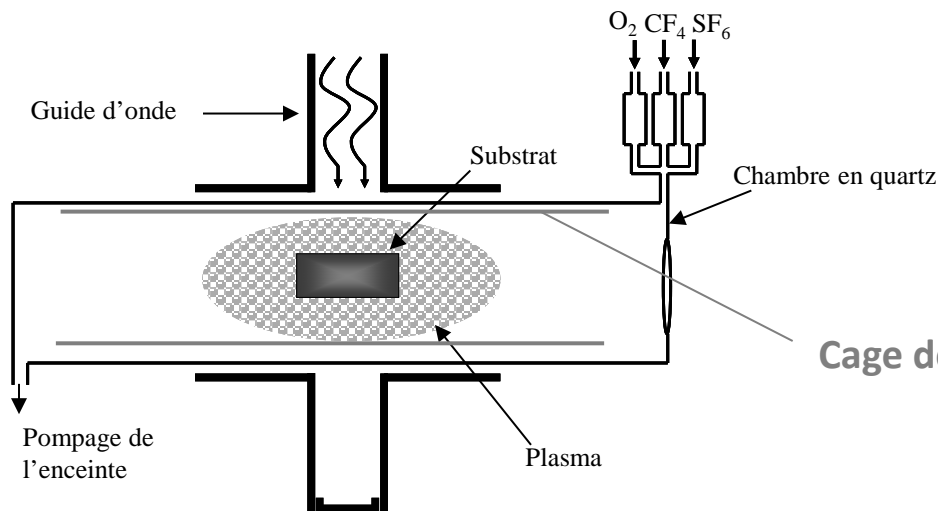
Traitement UV-ozone (UVOCS)



+ décontamination

S. Ingrej et al., J. Vac. Sci. Technol. A4 (3) (1986) 984.

Traitement par plasma μO $\text{O}_2:\text{SF}_6$ (LAAS, Institut Pascal)



Traitement standard de salle blanche :
systématiquement utilisé pour éliminer
résidus de résine

O. Desplats et al., Appl. Surf. Sci. 255 (2009) 3897.

G. Monier et al. Appl. Surf. Sci. 256 (2009) 56.

Thèses

P. Gallo 2006 LAAS

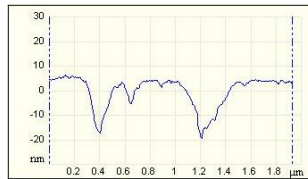
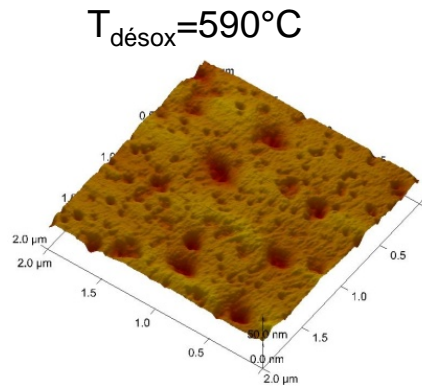
O. Desplats 2008 LAAS

G. Monnier 2011 IP

Différentes caractéristiques d'oxydes

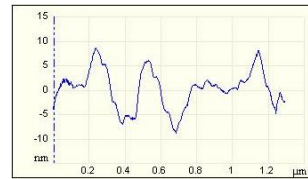
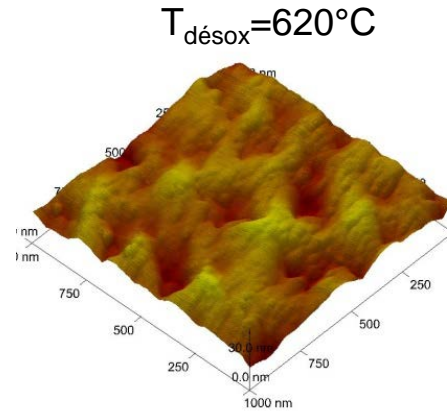
	Oxydes naturels	UVOCS optim.	plasma μO_2	plasma $\mu\text{O}_2:\text{SF}_6$ optim.
● Epaisseur	1.5-2nm	3.5nm	2.5nm	3.8nm
● Stoechiométrie	non	oui	non	non
● T désox	580°C	620°C		630°C
● Constitution	Zone interfaciale	➔	+ riche en oxydes de Ga	
	Zone superficielle	➔	+ riche en oxydes d'As	
● Désoxydation thermique	oxydes d'As	➔	↗ 370°C – 400°C	
	Oxydes Ga	➔	↗ début 400°C, ↗ complet > 580°C, dépend épaisseur, stoechiométrie initiale	

Substrat *epiready*®



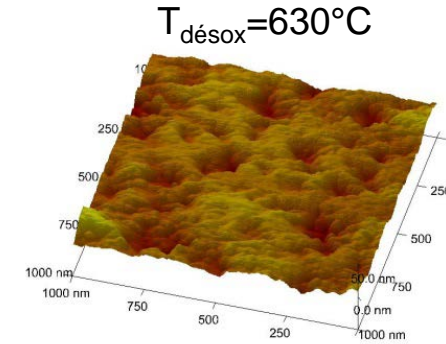
RMS = 3.3nm

Substrat oxydé par UVOCS



RMS = 3.9nm

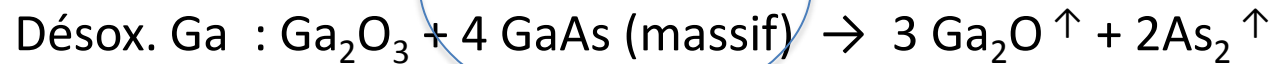
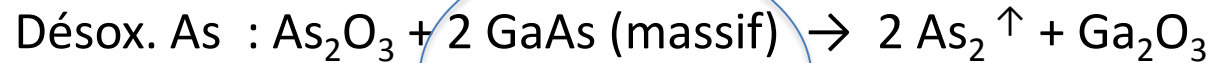
Substrat oxydé par plasma $\text{O}_2:\text{SF}_6$



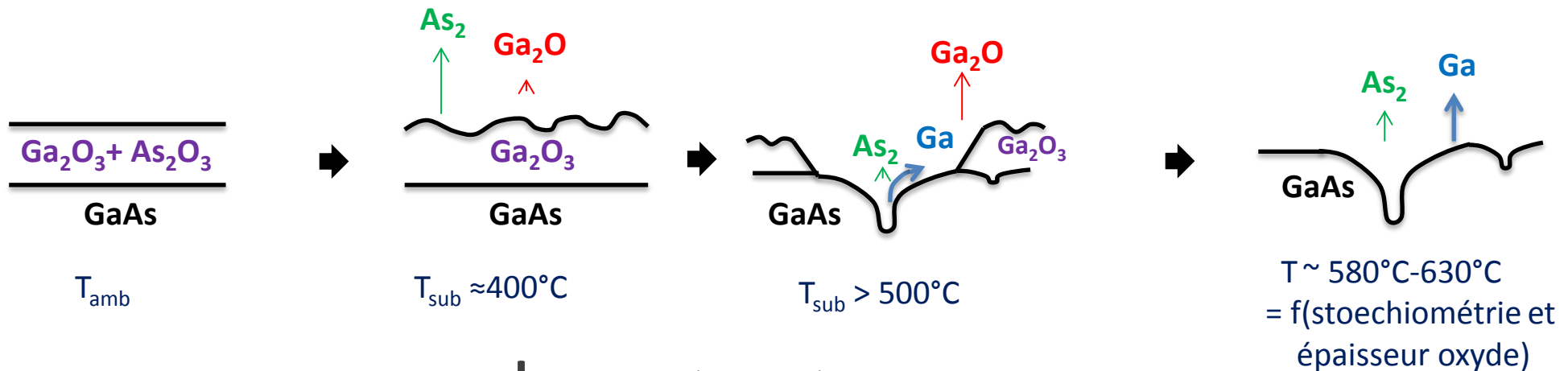
RMS = 5nm

Images AFM

Mécanismes de formation de nanotrous



← désorption des oxydes d'As ($\sim 400^\circ\text{C}$) et
début de désorption des oxydes de Ga ($> 400^\circ\text{C}$) →



Rq: en MBE par $\text{As}_4 \downarrow$ et $\text{As}_2 \uparrow \ll \text{Ga} \uparrow$ ($T < T_{\text{congruente GaAs}} (640^\circ\text{C})$)

➔ **Approches de désoxydation alternatives ?**

● Surfaces planes, microstructurées

croissance tampon épais : pas de problème → lissage

● Surfaces nanostructurées

croissance à proximité (surfaces à motifs)

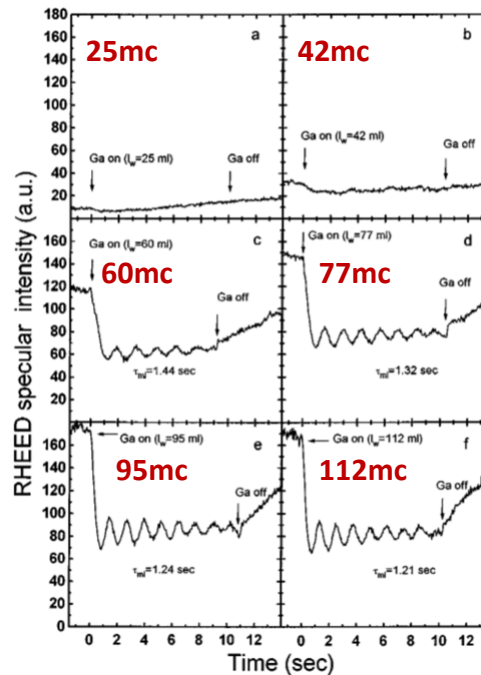
→ rugosité à prévenir !!!

➔ Lissage par croissance (de cycles de) quelques monocouches et attente sous As_4

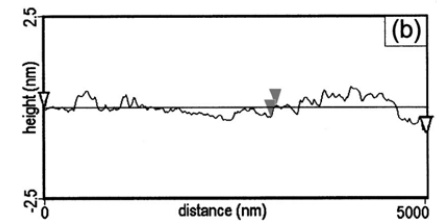
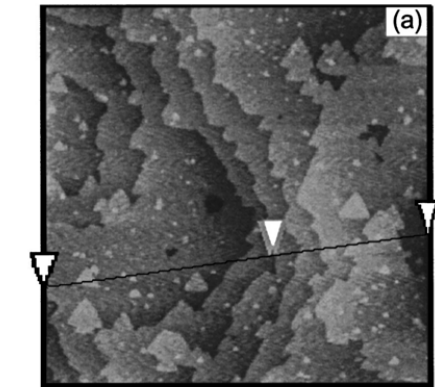
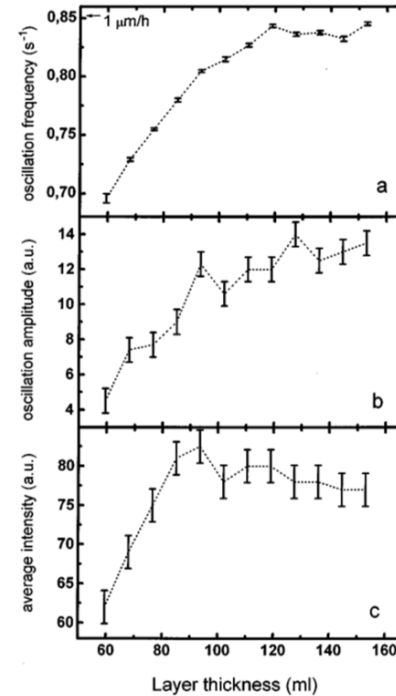
● Ex, Cas extrême : surface (111)B



Surface GaAs (111)B nominale après préparation UVOCS et désoxydation in situ (*M.Opt.*) (1)



Oscillations RHEED et évolution de ses caractéristiques avec l'épaisseur de GaAs épitaxié



Surface lissée d'une couche homoépitaxiée (111)B nominale (*AFM*) (2)

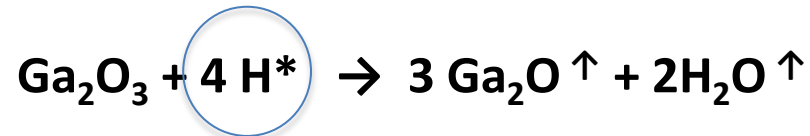
(1) B. Garcia Carretero et al., *J. Vac. Sci. Technol. B* 16 n°2 (1995) 281.

(2) C. Guerret-Piecourt et al., *J. Vac. Sci. Technol. B* 16 n°1 (1998) 204.

➔ Traitement non adapté à la reprise d'épitaxie sur pour la réalisation de nanostructures quantiques sur une surface structurée

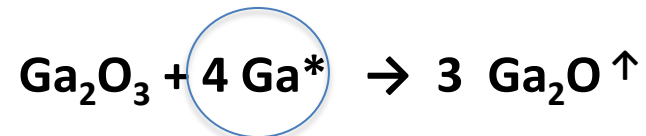
● Désoxydation par plasma d'Hydrogène

Réduction des oxydes de gallium



M. Yamada et al, Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) L1157

● Désoxydation par Ga



Thèse Olivier Desplats (2008, LAAS)

H* produit par cellule plasma (ou par chauffage filament ou cellule ECR), traitement sans flux incident As₄

T°=425°C

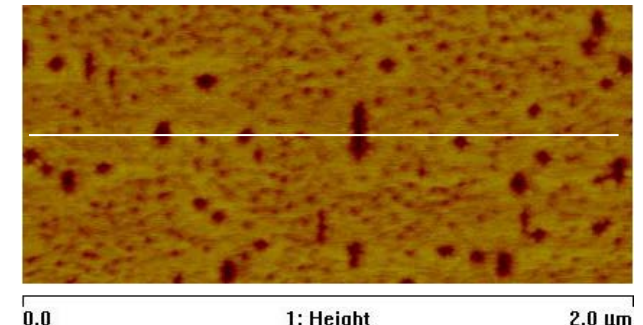
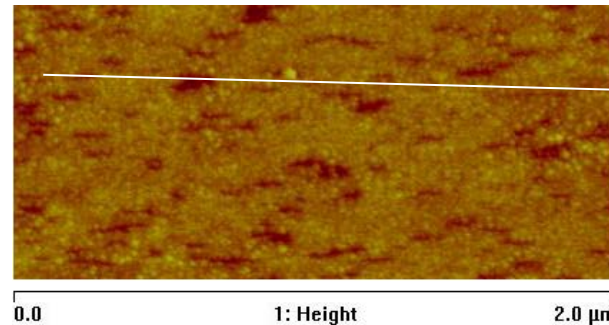
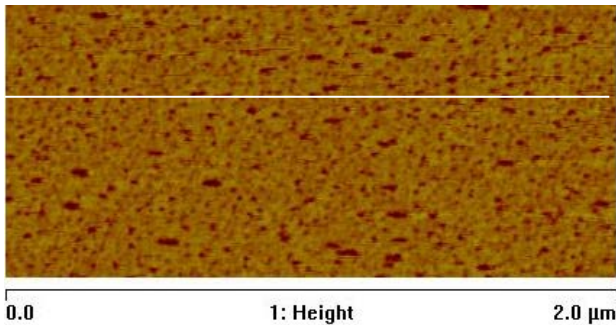
Durée plasma: 40-50 minutes
Rugosité= **0.36**nm

T°=475°C

Durée plasma : 30-36 minutes
Rugosité= **0.36**nm

T°=500°C

Durée plasma : 20-25 minutes
Rugosité= **1.88**nm



Images AFM

Effet important de la température



Interaction plasma –oxyde avec $\nearrow T$?

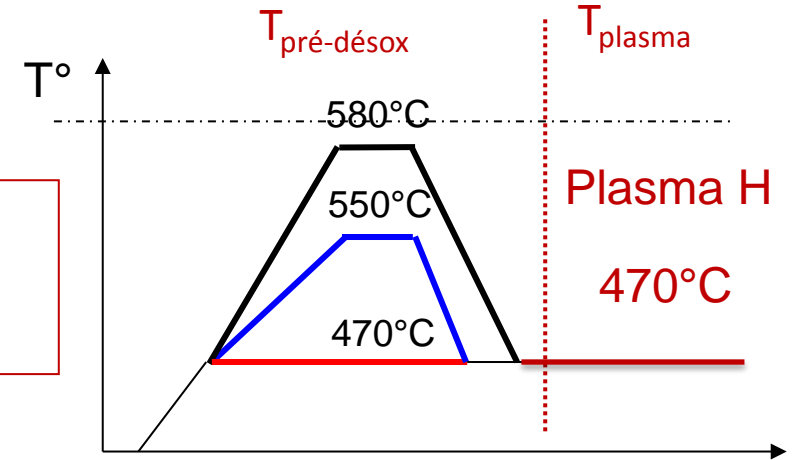
Thèse Olivier Desplats (2008, LAAS)

Surface oxydée par plasma O_2SF_6

Rappel : $T_{\text{désox thermique}} = 630^\circ\text{C}$

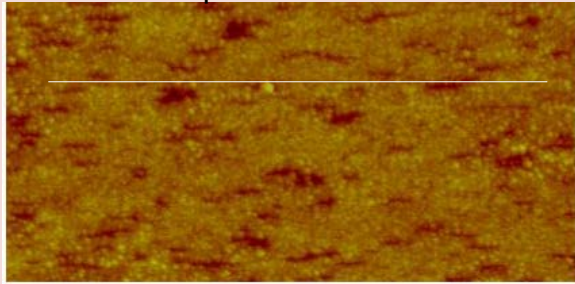
$470^\circ\text{C} < T_{\text{pré-désox}} < 630^\circ\text{C}$ (sans flux As4)

$T \searrow$, plasma H à $T_{\text{plasma}} = 470^\circ\text{C}$, (sans flux As4)

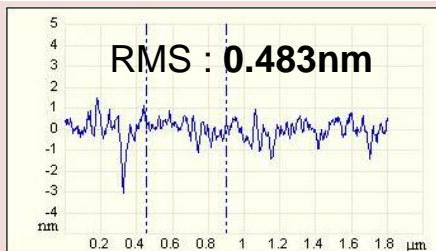


Condition usuelle

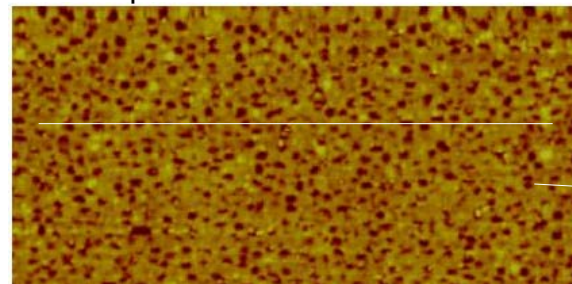
$T_{\text{pré-désox}} = 470^\circ\text{C}$



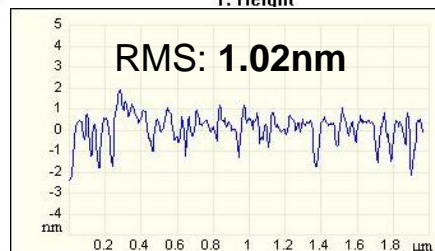
0.0 1: Height 2.0 μm



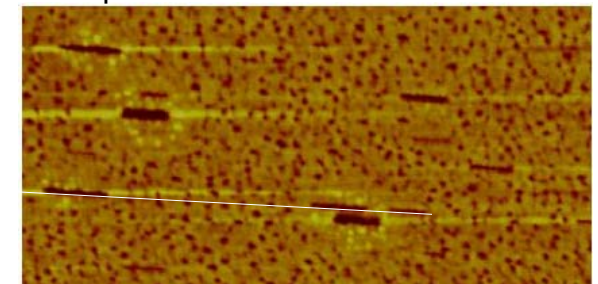
$T_{\text{pré-désox}} = 550^\circ\text{C}$



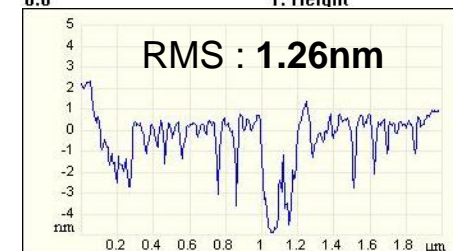
0.0 1: Height 2.0 μm



$T_{\text{pré-désox}} = 580^\circ\text{C}$

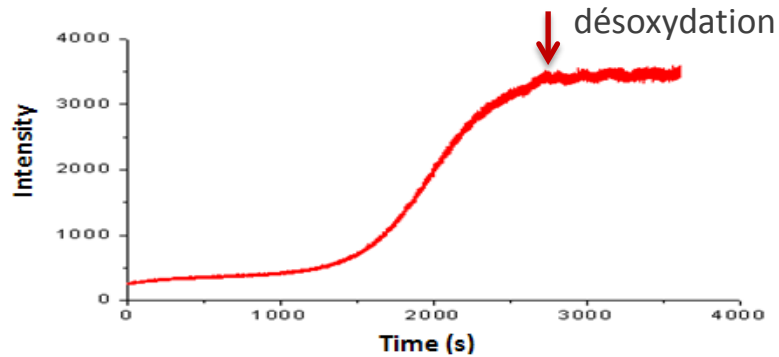


0.0 1: Height 2.0 μm

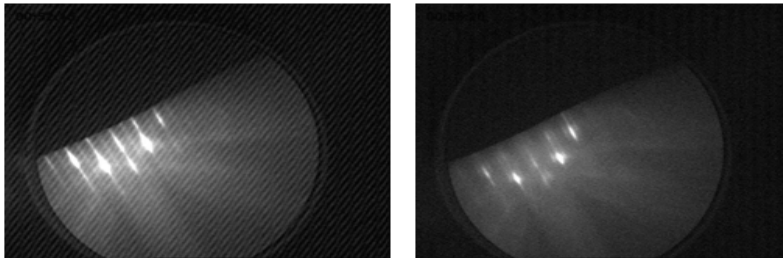


AFM

● Enregistrement de la tache spéculaire RHEED



● Diagramme RHEED après désoxydation



Reconstruction 2×4 (sans flux As) \Rightarrow planéité atomique et propreté chimique
cf H surfactant, Y. Okada et al., Nanometer Struct. 14 (3) (1996) 1725.

Littérature : détérioration de la surface par plasma

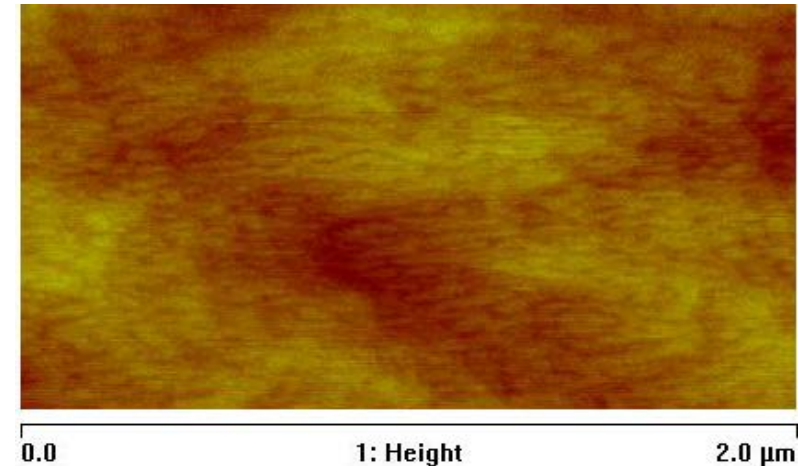
M. Yamada et al., Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) L1157.

● protocole

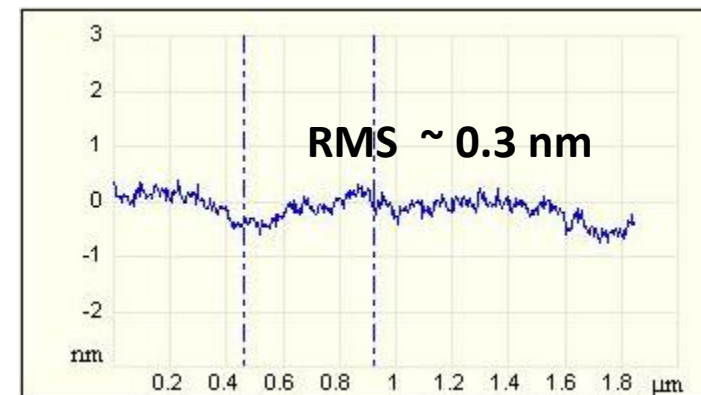
- Homoépitaxie de GaAs (500nm), 580°C
- Arrêt croissance, T ↘
- plasma H à 470°C, 45 mn

➔ le plasma n'a pas d'incidence sur la *planéité* de surface

Rq : Au LAAS, plasma très peu intense désoxydation en 1-3h !

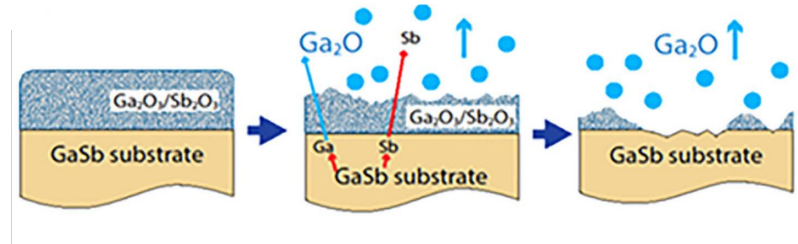


AFM



Autre motivation de la désoxydation à basse température : pour les surfaces GaSb

Désorption thermique des oxydes de GaSb : $\sim 550^\circ\text{C}$



Rugosité de surface \rightarrow détériore la surface structurée

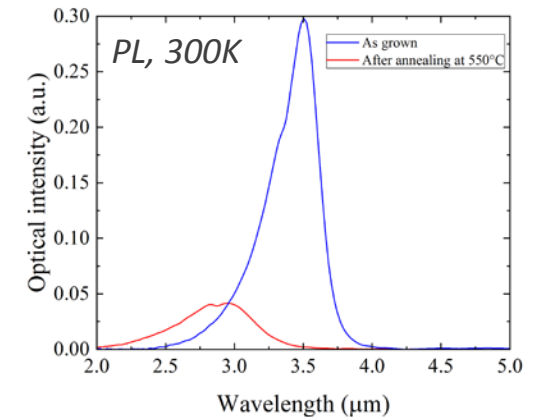
Haute température \rightarrow détériore les matériaux déjà épitaxiés sous l'interface de reprise

PL puits quantique enterré sous interface de reprise

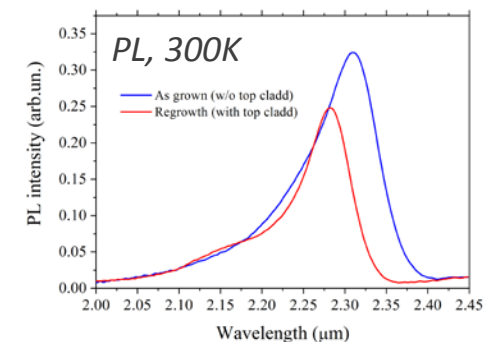
IES, Laurent Cerutti et al.

\rightarrow cf exposé de Laurent Cerutti, IES

Désoxydation thermique

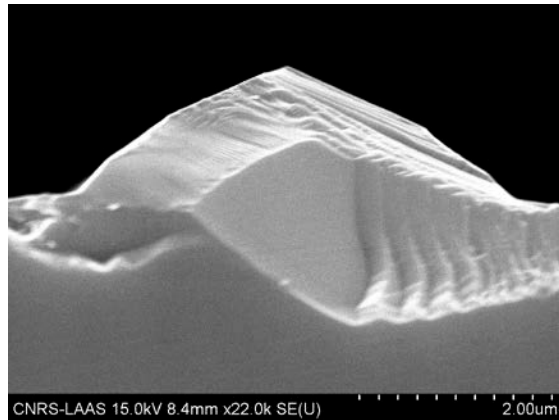
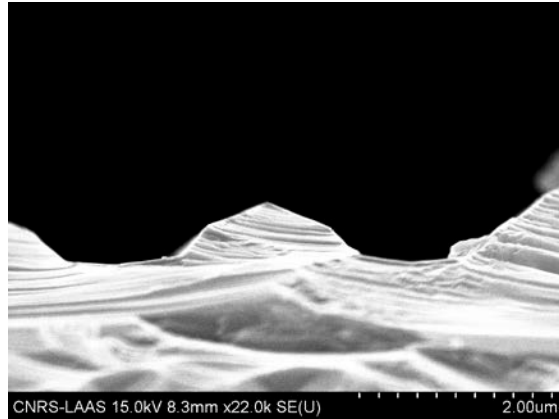


Désoxydation par plasma H

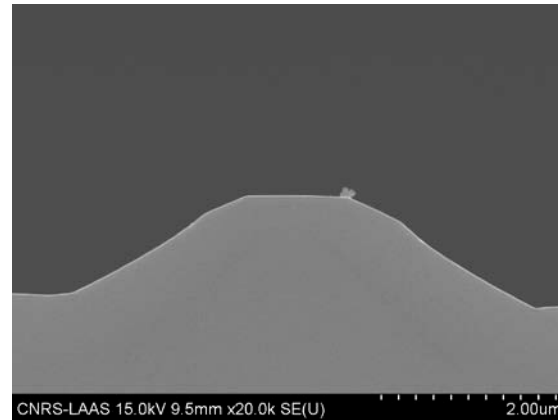
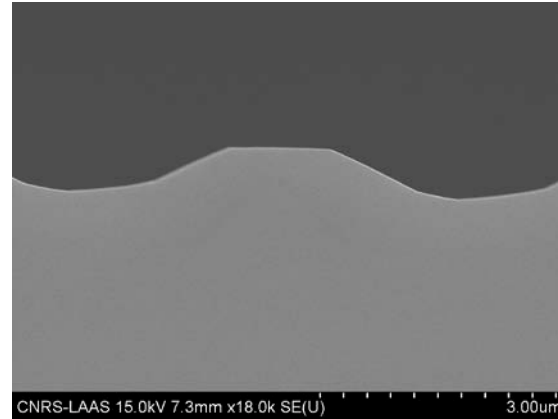


K. Hata et al., Phys. Rev. B 55 (1997) 7039.

Effet surfactant non démontré dans nos conditions (flux H faible)



Rubans [-110]



Rubans [110]

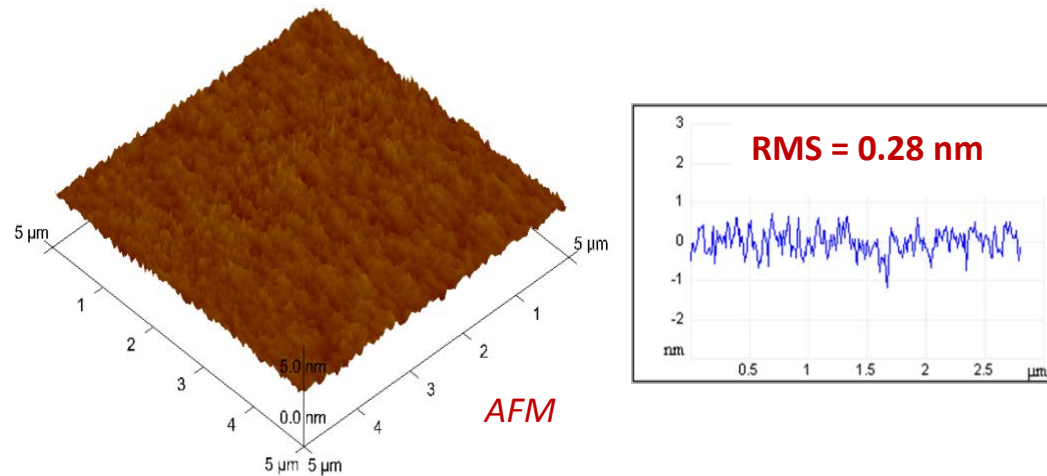
Images MEB, coupes transversales Perpendiculaire aux rubans

➔ Hydrogène : fragilité au clivage, plan (-110) (dans notre cas) !...

● Protocole

Y. Asaoka, J. Cryst. Growth 251 (1-4) (2003) 40.

- désoxydation à 450°C sous flux Ga
- recuit à 580°C sous As pour éliminer résidus d'oxyde



➡ Nécessité d'une optimisation préalable (intensité flux Ga, durée)

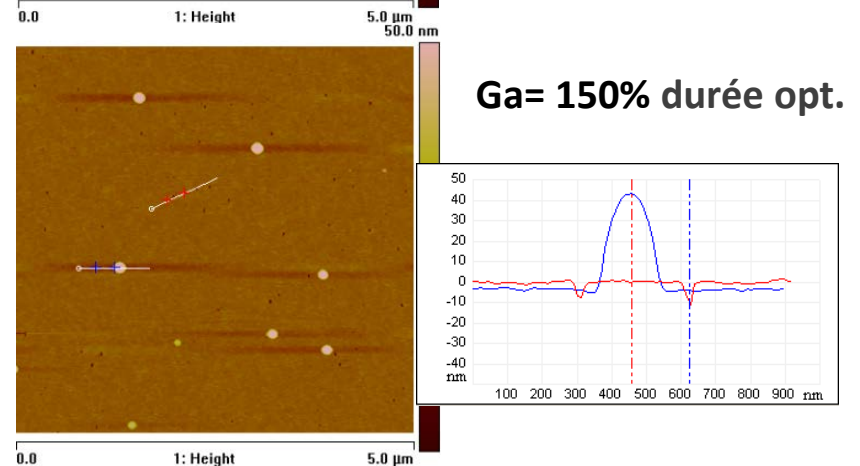
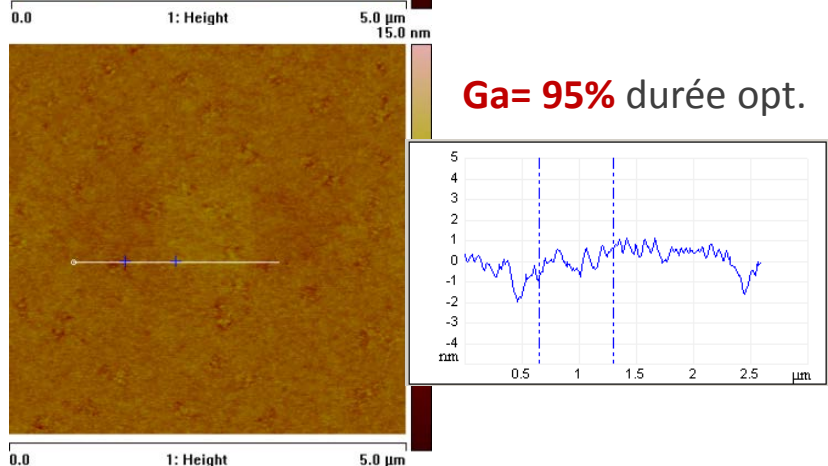
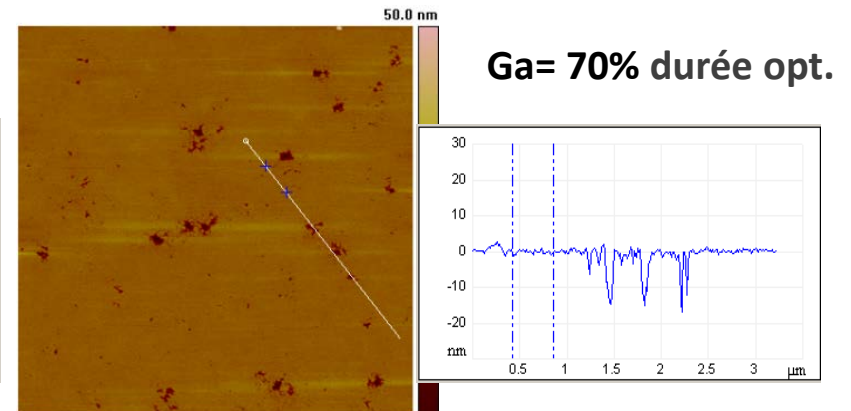
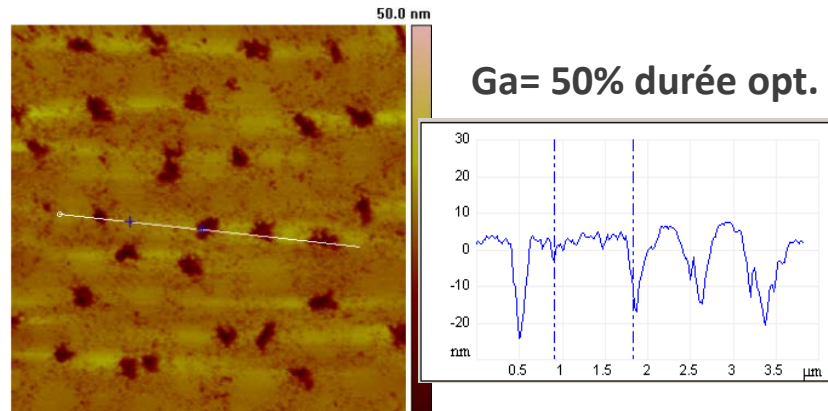
● $T_{\text{désox}}$: Flux Ga \downarrow < FGa (Ga_2O) \uparrow ➡ 450°C, Flux Ga \cong vd 0.01mc/s

Y. Ide et al., J. Vac. Sci. Technol. 12 (4) (1994) 1858.

Optimisation de la désoxydation par flux Ga

● Désoxydation à 450°C sous F_{Ga} , **durée variable**, et recuit à 580°C, sans As

AFM



Durée optimale : 8mc Ga si oxyde naturel (1 mn HCl, rinçage H₂O)

Risque de formation de gouttes Ga

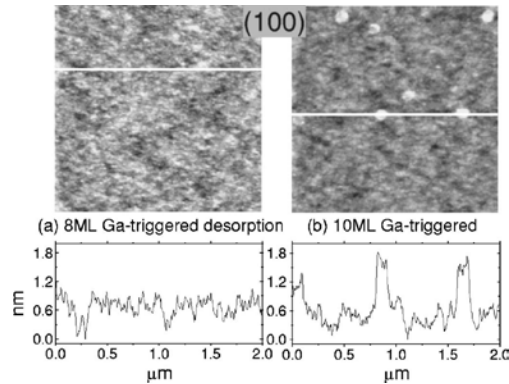


Optimisation de la durée de traitement par Ga

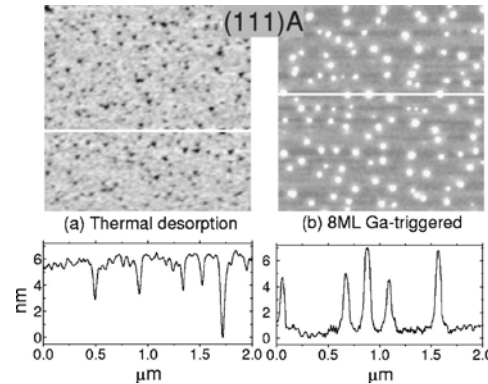
J.H. Lee et al., *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 252108.

AFM

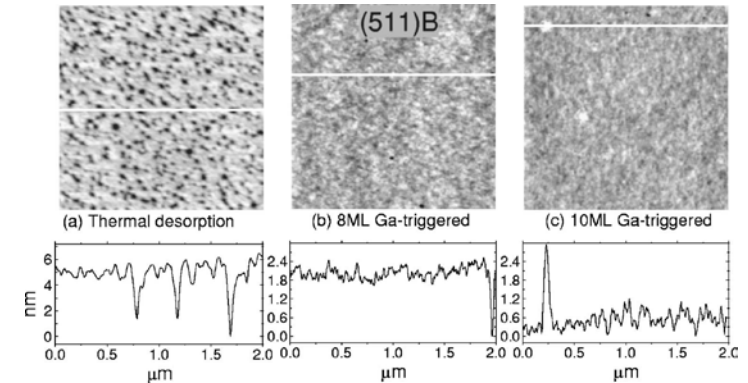
Surface (001)



Surface (111)A



Surface (511)B



● sur surfaces structurées

- désoxydation complète de toutes les faces (; différemment oxydées !)



taux de désoxydation
(hhl) A > (001) > (hhl) B

problématique si $L_D < P$ motifs (microstructuration)



Désoxydation à 450°C avec Ga (0.9MC) + recuit à 580°C, sous As_4

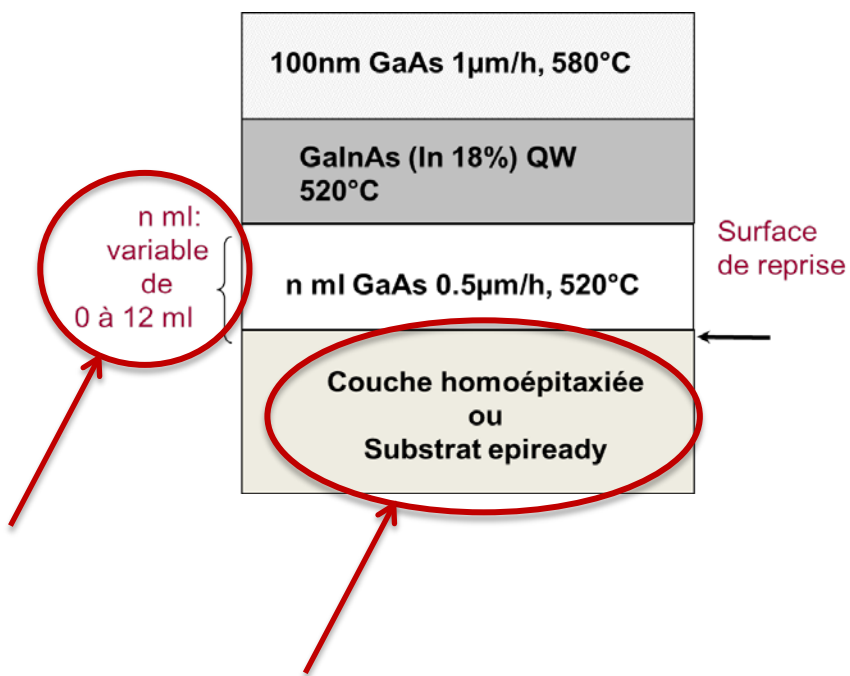
● Suivant le type d'orientation

	Plasma H	Flux Ga
● (001)	oui	oui
● (111)B	oui, +long	oui, +long
● (111)A	oui, +court	oui, +court

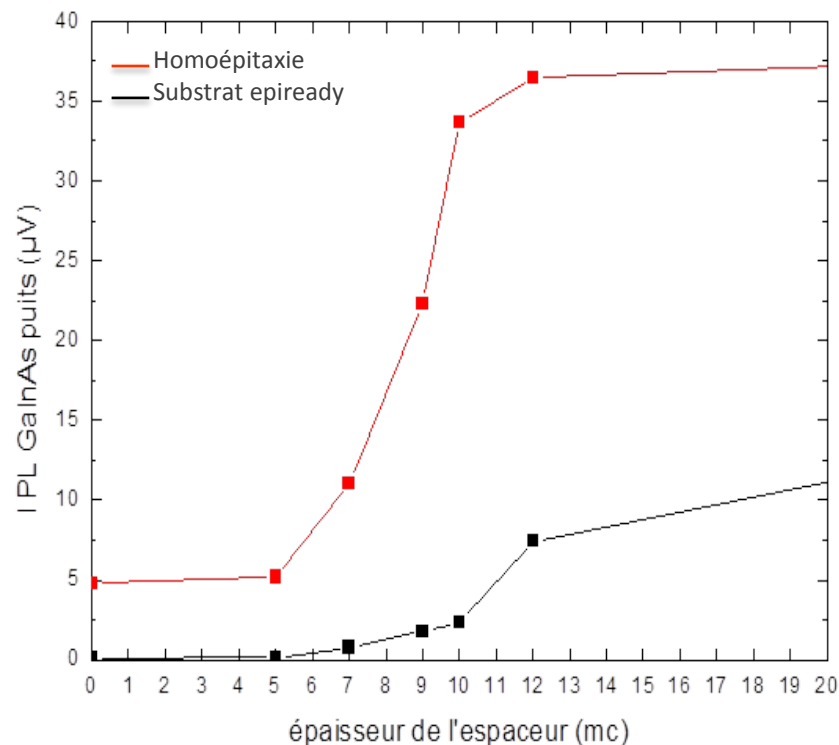
● Suivant le type d'oxydation préalable de la surface :

Oxyde	Plasma H	Flux Ga
● Naturel	oui	oui
● Par plasma $\mu\text{O O}_2$, $\text{O}_2:\text{SF}_6$	oui	oui
● Par UVOCS	oui	non ← Pb stoechiométrie ??

- Comparaison reprise sur couche épitaxiée / reprise sur substrat

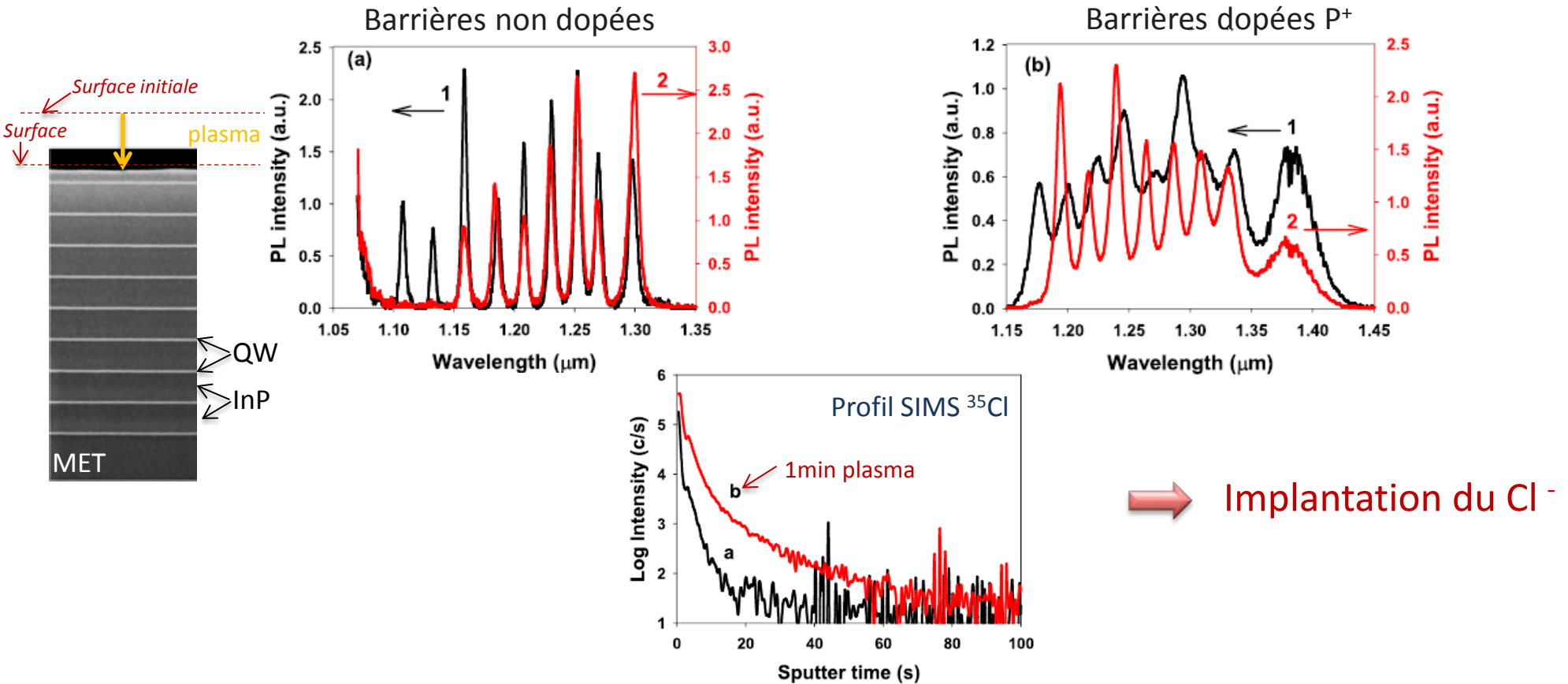


Photoluminescence QW à 300K



- Utilisation de conditions de structuration douces et non contaminantes :

Effet de l'attaque plasma $\text{SiCl}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$ sur photoluminescence de MQW InAsP/InP



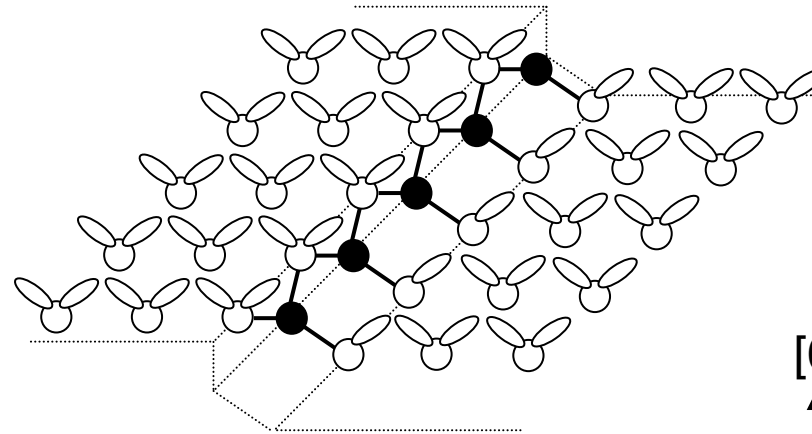
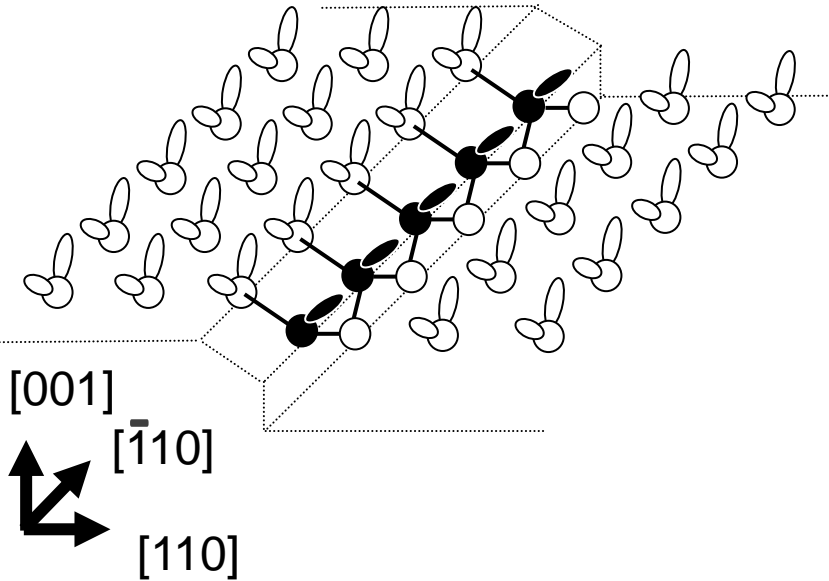
Jean-Pierre Landesman et al., *J. Vac. Sci. & Technol. A* **34** (2016) 041304.

● Anisotropie de la surface III-V (001)

Marche A (Ga)

+

Marche B (As)



Anisotropie de la diffusion sur la surface (001)

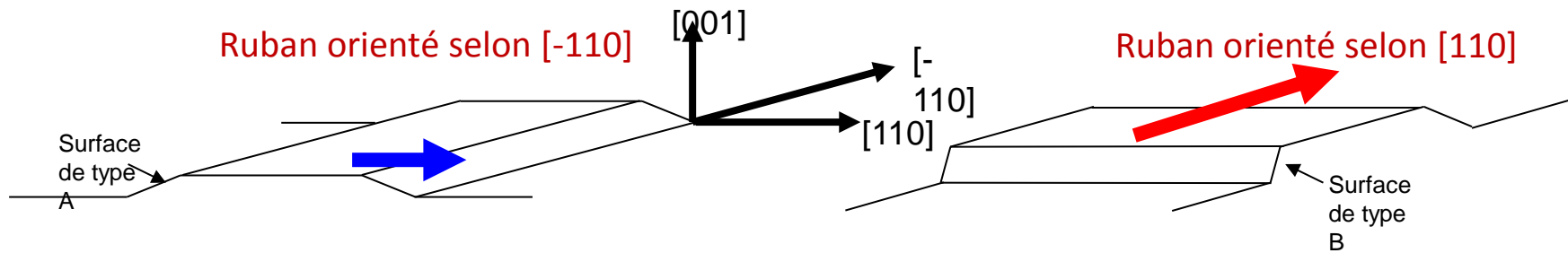
à 600°C : $L_d=10\mu\text{m}$ ($[-110]$), $L_d=1,5\mu\text{m}$ ($[110]$) (dépend As_4)

Attention :

Effet combiné - diffusion adatoms sur terrasses ($[-110]<^*$ ou $>^{**}[110]$) ET capture sur marches ($[110]>[-110]$) !

* Shitatra et al., Phys. Rev. B 46(11) (1992) 46. - ** A. Kley et al., Phys. Rev. Lett. 79 (26) (1997) 5278.

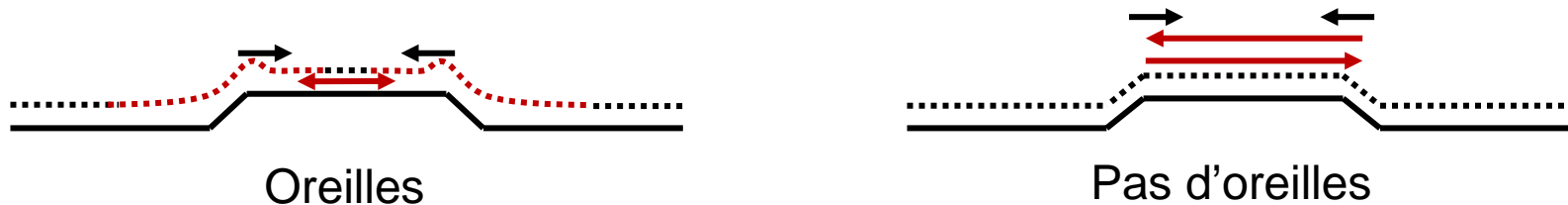
● Effet de direction des rubans



➔ Compétition entre les différents plans

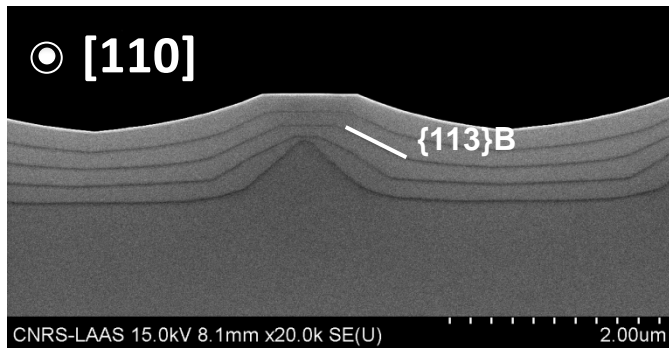
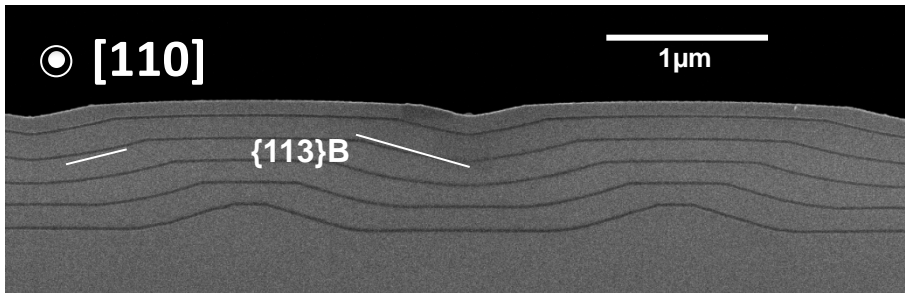


● Effet de la longueur de diffusion / pas de structuration



Influence de l'orientation de la structuration

Rubans orientés selon [110]



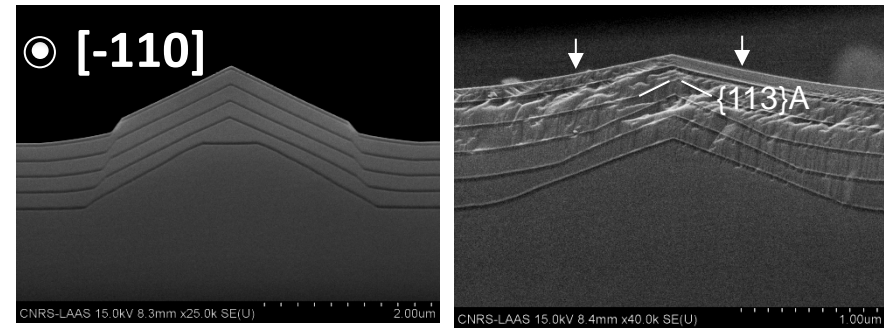
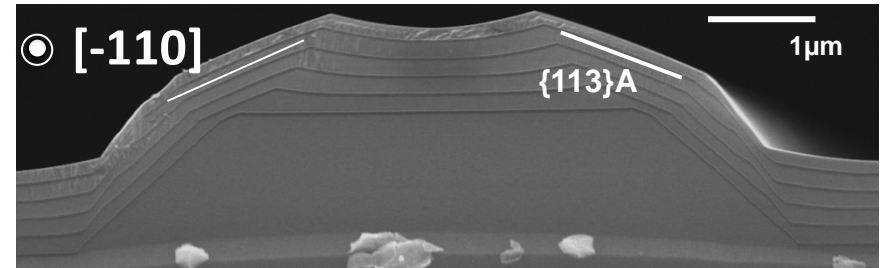
Images MEB,
coupes
transversales
Perpendiculaire
aux rubans

Facettes {11h} B, h→3

$$\sigma_{\text{INC}}(\{113\}B) > \sigma_{\text{INC}}(\{001\})$$

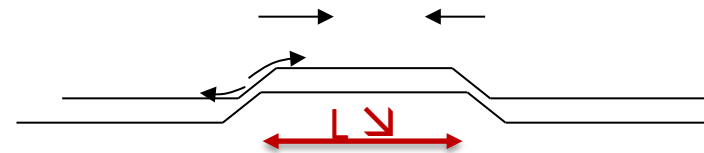


Rubans orientés selon [-110]



Facettes {11h} A, h→3

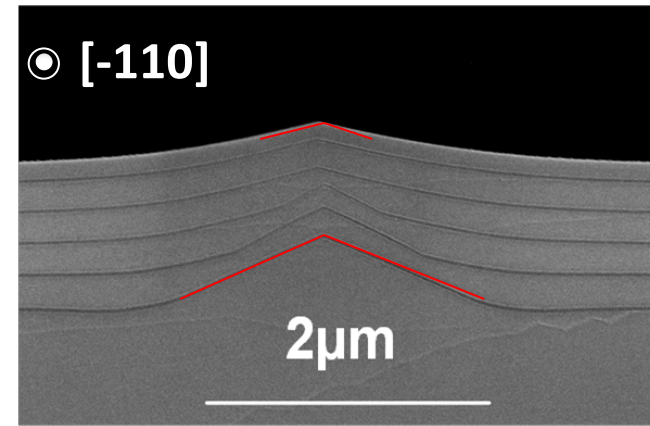
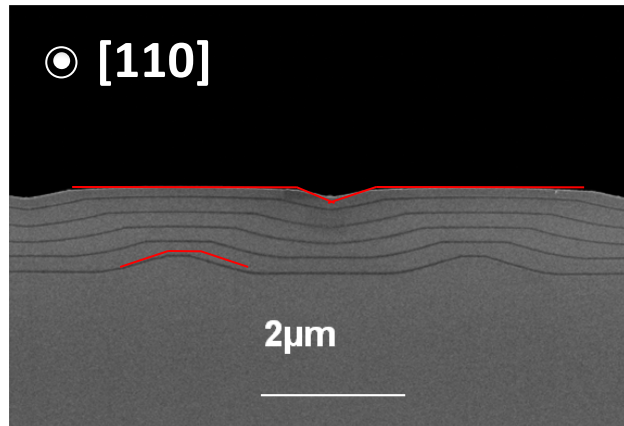
$$\sigma_{\text{INC}}(\{113\}A) < \sigma_{\text{INC}}(\{001\})$$



Comparaison micro- et nano-structuration

● microstructuration

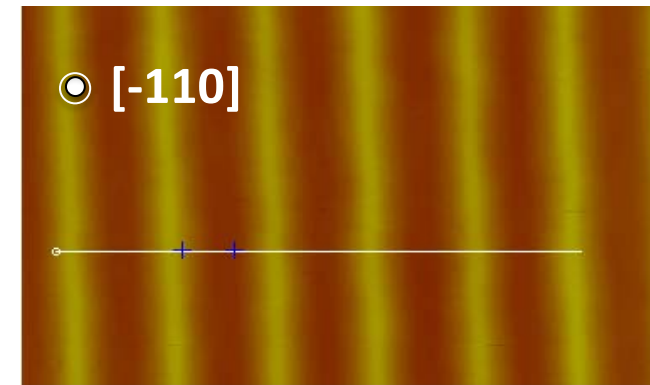
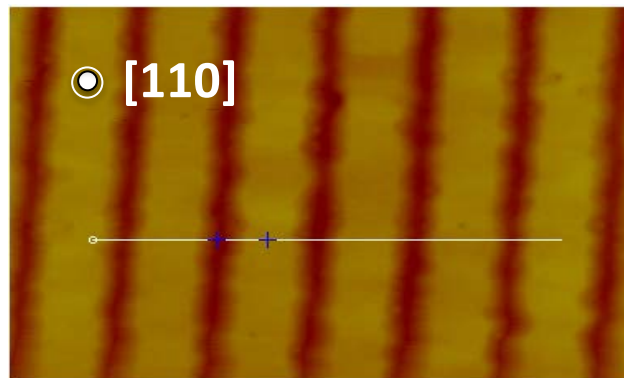
GaAs avec
marqueurs AIAs (sombres)



MEB
(coupes
transversales)

● nanostructuration

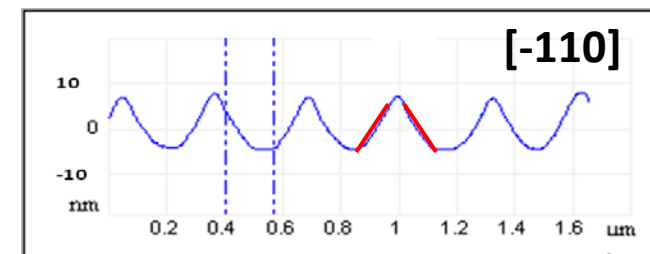
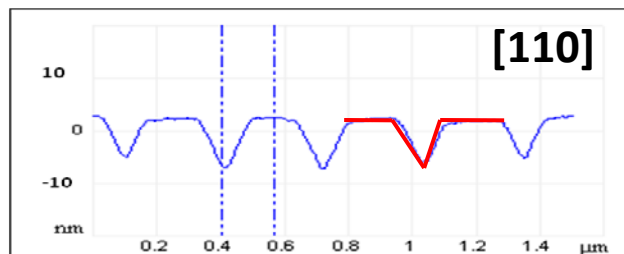
10nm GaAs



AFM
(vues de
dessus)

0.0 1: Height 2.0 μm

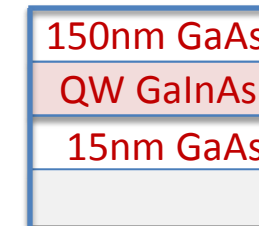
0.0 1: Height 2.0 μm



Idem !

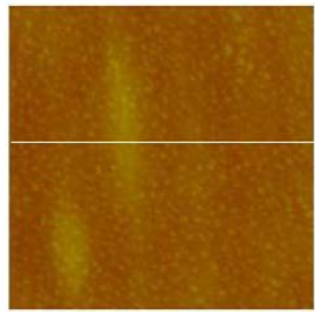


← reprise

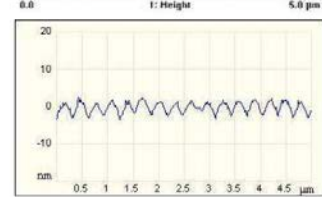
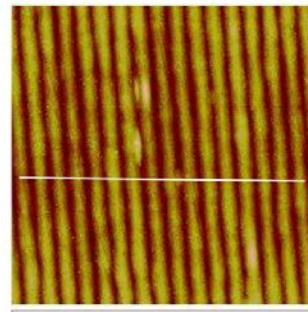


← reprise

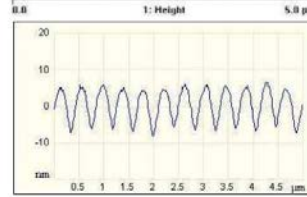
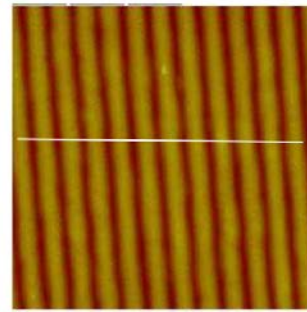
AFM



Z1 : motifs à un pas de 200nm

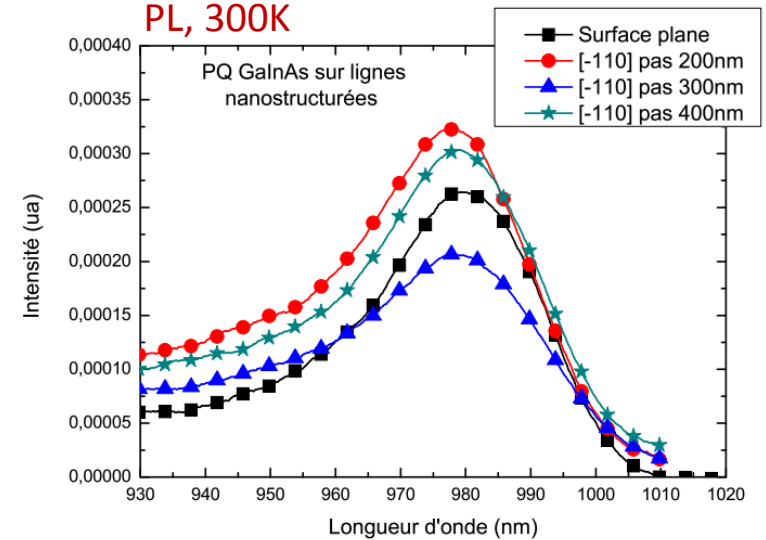


Z5 : motifs à un pas de 300nm



Z9 : motifs à un pas de 400nm

PL, 300K



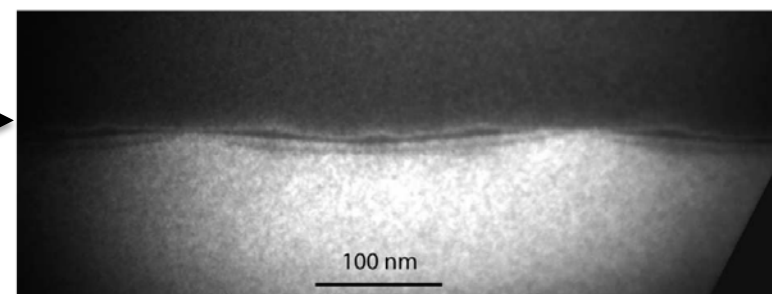
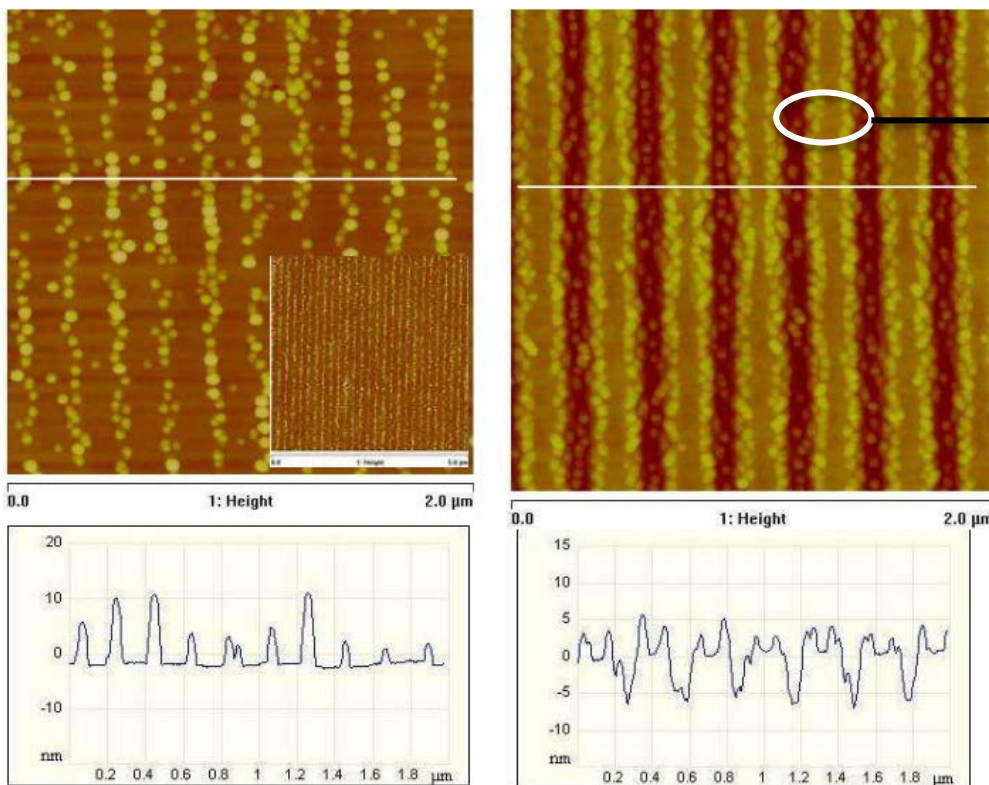
Thèse Olivier Desplats, 2008

➔ Luminescence à T ambiante, sans décalage du pic d'émission

(reprise)

QD InAs / QW GaInAs / 15nm GaAs / GaAs
AFM

MET, coupe transversale, Anne Ponchet, CEMES



Thèse Olivier Desplats, 2008



Nécessité de combler les motifs par le puits GaInAs pour alignement simple des boîtes InAs par effet de modulation de contrainte



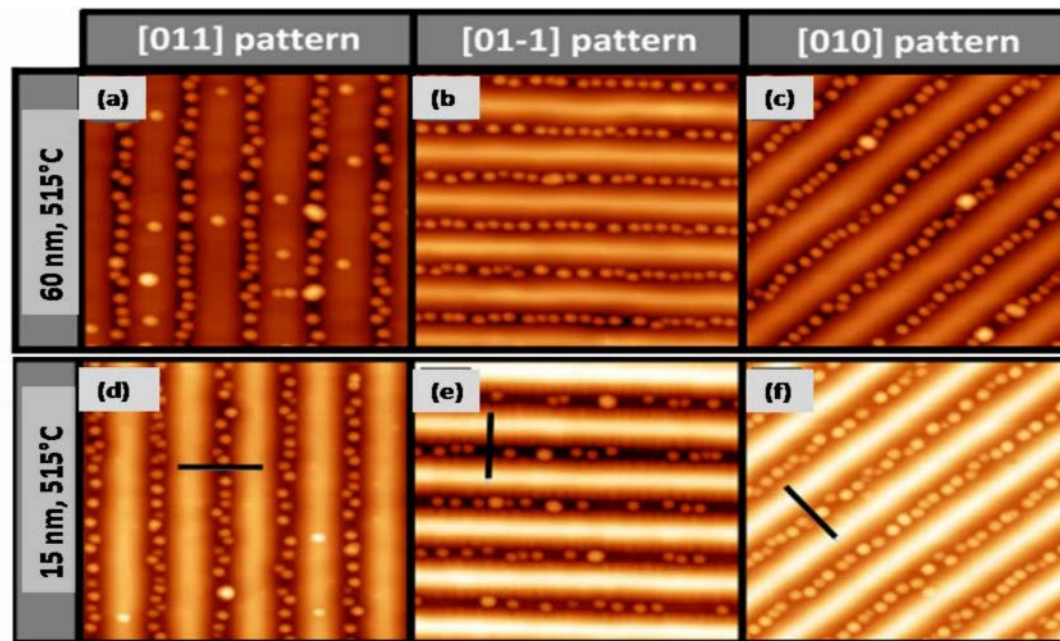
Alignement des QDs après lissage

Epitaxie de boîtes quantiques InAs sur surfaces nano-structurées de GaAs par rubans d'orientation différente

(reprise)



QD InAs/30nm GaAs/ GaAs



Images AFM

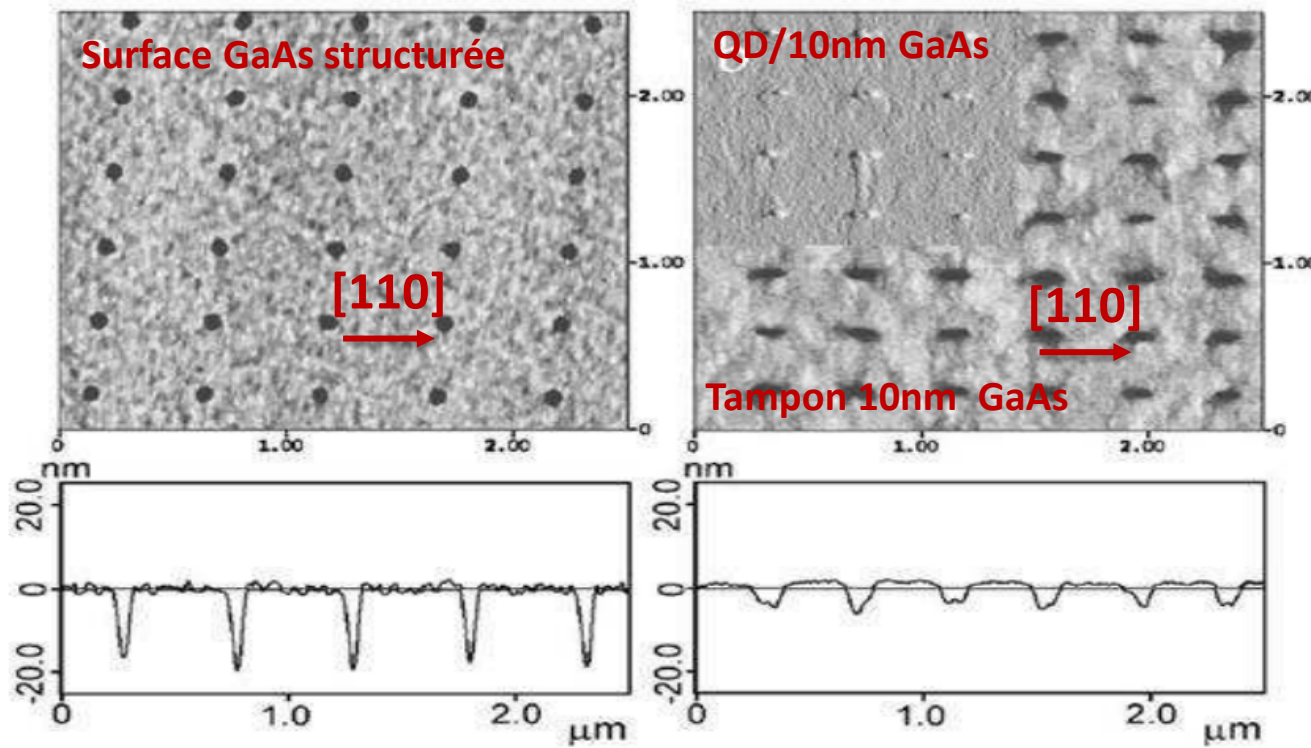
200nm

M. Helfrich et al., Phys. Stat. Sol. 209 (12)(2013) 2387, et références....



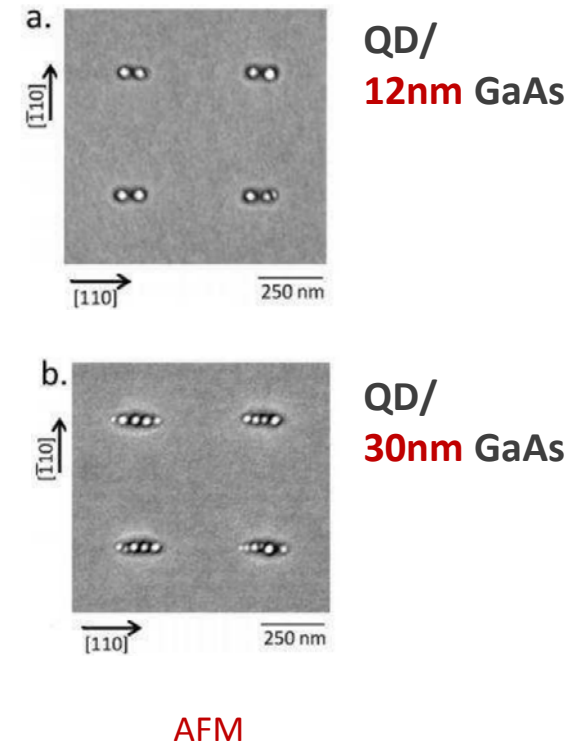
Optimisation du nombre de QD dans trous par épaisseur du tampon GaAs, et durée flux In

Epitaxie de boîtes quantiques InAs sur surfaces nano-structurées de GaAs par trous



AFM

P. Atkinson et al., comptes rendus Phys. 9(8)(2008)788, et références...

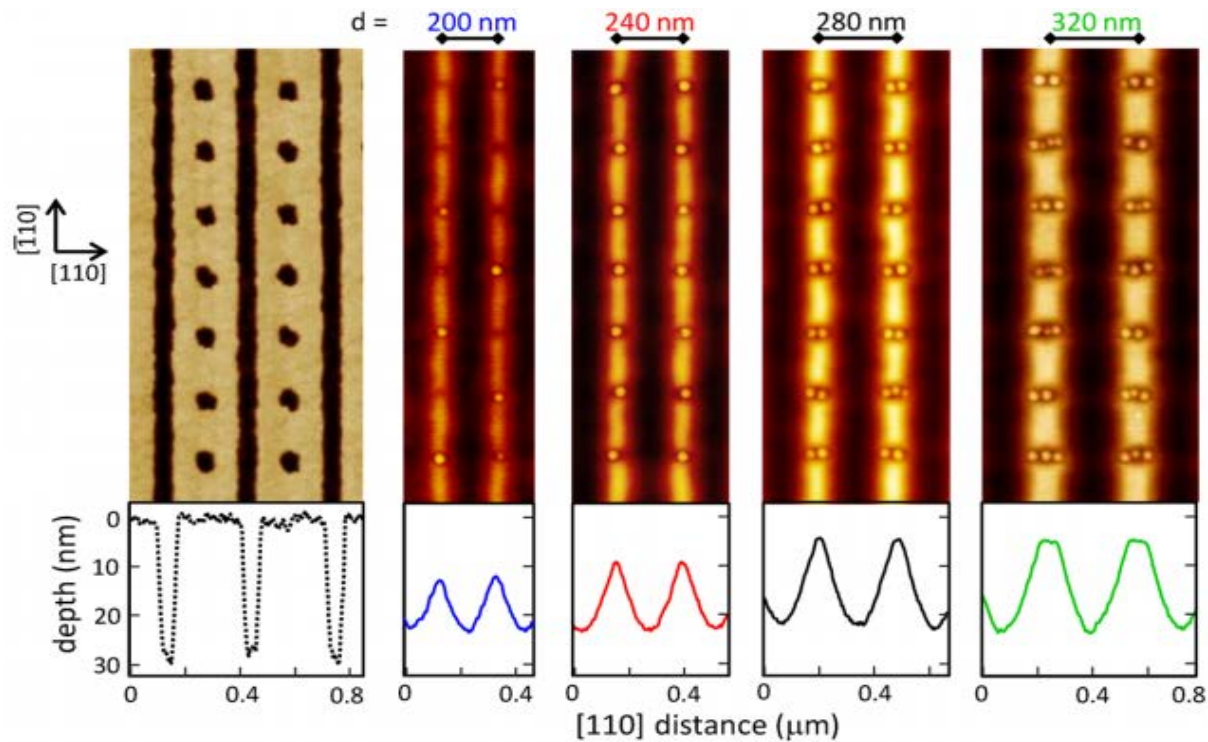


AFM

M.K. Yakes et al., Nano Lett. 13 (10) 4870 (2013).



Optimisation du nombre de QD dans trous par optimisation de l'épaisseur du tampon GaAs



*M.K. Yakes et al.,
Nano Lett. 13 (10) 4870 (2013).*



Optimisation du nombre de QD dans trous **par variation du pas des rubans**

- **Nécessité d'adopter des préparations de surface adaptées**
 - Ex situ : oxydantes et décontaminantes
 - In situ : désoxydantes à basse température
- **Développement**
 - Nanostructures à localisation dirigée
 - Composants avancés



Exposé de Laurent Cerutti