



HAL
open science

Auto-organisation de nano-structures par des réseaux de dislocations enterrées

Fabien Leroy

► **To cite this version:**

Fabien Leroy. Auto-organisation de nano-structures par des réseaux de dislocations enterrées. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2003. Français. NNT: . tel-00003847

HAL Id: tel-00003847

<https://theses.hal.science/tel-00003847>

Submitted on 27 Nov 2003

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.

Université Joseph Fourier - Grenoble 1

THÈSE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Joseph Fourier - Grenoble 1

Discipline: Microélectronique

présentée et soutenue publiquement le 29 octobre 2003

par

Fabien Leroy

Auto-organisation de nano-structures par des réseaux de dislocations enterrées

Composition du jury

Président : Prof. Joël CHEVRIER

Rapporteur : Dr. Jürgen HÄRTWIG

Examineurs : Dr. Margrit HANBÜCKEN

Dr. Hubert MORICEAU

Prof. Georges BREMOND

Directeur de thèse : Dr. Joël EYMERY

Rapporteur: Dr. Didier STIÉVENARD

Co-directeur de thèse: Dr. Noël MAGNEA

Laboratoire Silicium Nanophysique Photonique et Structure

Service de Physique des Matériaux et Microstructures

Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée

CEA Grenoble

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein du laboratoire SiNaPS (Silicium, Nanophysique, Photonique et Structure), du Service de Physique des Matériaux et Microstructures. A ce titre, je voudrais remercier Mr. Noël Magnea de m'avoir accueilli dans ce service du Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée (CEA Grenoble). Je voudrais également le remercier pour sa participation à l'encadrement de cette thèse.

Je remercie également Jürgen Härtwig et Didier Stiévenard d'avoir bien voulu être rapporteurs de cette thèse, ainsi que Joël Chevrier, Margrit Hanbücken, Hubert Moriceau et Georges Brémond pour avoir été les membres de mon jury.

Ce sujet de thèse m'a été proposé par Mr. Joël Eymery. Je tiens à le remercier pour cette proposition, alors que je ne connaissais pas grand chose aux dislocations, à l'utilisation du rayonnement synchrotron, et à la microscopie à effet tunnel. Je tiens en outre particulièrement à le remercier pour son dynamisme et les nombreuses impulsions qu'il a donné à ce travail, et sa disponibilité. Nous avons eu au cours de ce travail de nombreuses discussions, qui m'ont permis d'approfondir de manière significative ma compréhension de ce travail. Je pense en particulier aux discussions animées devant le tableau du bureau, et aux longues discussions durant les nuits à l'ESRF.

La réalisation et l'optimisation des échantillons dont je me suis servi pour ce travail a fait l'objet d'une thèse précédant la mienne, par Frank Fournel. Je tiens à la remercier pour ce travail, et pour la continuité qu'il a assuré en réalisant de nouveaux échantillons. En parallèle, l'étude structurale de ces échantillons par microscopie électronique a été faite lors de la thèse de Karine Rousseau. Qu'elle soit aussi remerciée pour son travail, qui m'a permis de progresser dans la compréhension de ce sujet.

Tout mes remerciements à Pascal Gentile, qui a assuré ma formation au STM et en chimie, et avec qui j'ai beaucoup discuté sur l'interprétation des images STM. Je le remercie également pour sa disponibilité, sa bonne humeur et les nombreuses pauses café. Et vive le STM! J'aimerais aussi remercier Denis Buttard pour sa disponibilité et pour les discussions qu'on a pu avoir, en particulier à l'ESRF.

Je tiens à remercier les chercheurs, ingénieurs, techniciens, et thésards, avec qui j'ai travaillé lors des expériences à l'ESRF : Gilles Renaud, François Rieutord, Marion Noblet, Frédéric Leroy, Jean-Sébastien Micha, Olivier Ulrich. Je les remercie de leur accueil, et je les remercie d'avoir pris le temps d'expliquer au néophyte que j'étais ce qui se passait dans la cabane de plomb, tant pour l'aspect physique que technique.

Un grand merci à ceux que j'ai cotoyé pendant ces trois années, au sein de l'équipe SiNaPS ou ailleurs (à l'occasion de discussions scientifiques, ou sur l'état de la neige, autour d'un café ou entre deux portes) : dans le désordre, Emmanuel Hadji (talon libre, esprit libre!), Emmanuel Picard, Thomas

Charvolin, Vincent Calvo, Pierre Noé, André Barski, Alain Farchi . . . Bon courage aux thésards et post-doc qui finissent, qui commencent ou qui continuent : Nicolas, Benoît, Marc, Raphaëlle, Jeremy, Valier, Mickaël, Claire, Anthony, Sylvain, Fred. . .

Encore merci à ceux qui m'ont supportés pendant ces trois années : Elise, Cyrille, Emeline, Jérôme, Lionel, Pierre. . . Salut au vénérable Yves, à Gilles, Denis, Alex, Olive, Estelle, Fred, Le Toine. . .

Et puis enfin, Olivier, Benjamin, Anne et Georges-Marie, Claire, Jean et Jacqueline, et le reste de la famille.

Table des matières

Introduction	1
Chapitre 1 De l'auto-assemblage à l'auto-organisation	5
1.1 Les différents modes de croissance	5
1.2 L'auto-assemblage	7
1.3 L'auto-organisation dirigée	9
1.3.1 Corrélations verticales	10
1.3.2 Localisation horizontale	10
Hétéroépitaxie	12
Collage moléculaire	13
Chapitre 2 Étude par rayons X de l'interface Si/Si obtenue par collage moléculaire	15
2.1 Le collage moléculaire Si/Si	15
2.1.1 Techniques de collage	16
2.1.2 Les réseaux de dislocations	20
Les dislocations vis, coins et mixtes	20
Les réseaux de dislocations formés par collage	21
Interaction des dislocations	25
2.2 Rayons X et incidence rasante	26
2.2.1 Utilisation du rayonnement synchrotron	27
2.2.2 Notations	28
2.2.3 Principes généraux de l'incidence rasante	29
2.3 Diffraction de rayons X	31
2.3.1 La fonction de résolution	31
2.3.2 Collage (001) : rotation pure	34
2.3.3 Collage (001) : rotation et flexion	38
Mesure de la raie (004)	40
Mesure des raies (220) et construction de l'espace réciproque	43

Discussion des résultats	46
2.3.4 Un exemple de collage (111)	48
2.4 Diffusion en incidence rasante	52
2.4.1 Dispositif expérimental	53
2.4.2 Résultats de diffusion	54
2.5 Synthèse	57
Chapitre 3 Simulation des champs élastiques générés par les réseaux de dislocations : modèle d'élasticité continue	59
3.1 Calculs d'élasticité	59
3.1.1 Rappels d'élasticité continue isotrope et notations	59
3.1.2 Mise en équation pour un réseau carré de dislocations vis	60
3.1.3 Calculs des champs élastiques pour un échantillon en rotation pure	61
3.1.4 Les dislocations de flexion	65
3.2 Application aux expériences de rayons X	67
3.2.1 Equations de diffraction	67
3.2.2 Simulation de la diffraction autour de la réflexion (220)	68
3.2.3 Comparaison des résultats de simulation avec l'expérience	69
3.2.4 Simulation de la diffusion aux petits angles	71
3.3 Une approche de la dissociation des dislocations	72
3.4 Synthèse	75
Chapitre 4 Surface et croissance	77
4.1 La microscopie en champ proche	77
4.1.1 La microscopie à effet tunnel	77
Principe	77
Dispositif expérimental	78
4.1.2 Préparation des surfaces de silicium	79
Préparation thermique	79
Préparation chimique	80
Echantillons hydrogénés	80
4.1.3 La microscopie à force atomique	82
4.2 Etude de la croissance sur substrats collés	83
4.2.1 Couche épaisse	83
4.2.2 Couche fine	84
4.2.3 Le problème de la rugosité	86
Épaisseur de la couche collée et rugosité	86

	Instabilité des surfaces planes vis a vis de la contrainte	87
4.3	Structuration de surface des substrats collés	91
4.3.1	Révélation d'une morphologie spontanément corrélée	91
	Observation STM de la surface	91
	Etude de la rugosité par GISAXS et diffusion diffuse	92
	Croissance de germanium	98
4.3.2	Attaque chimique des réseaux de dislocations	99
	Les différents mélanges d'attaque	99
	Résultats de gravure avec le <i>Dash etch</i>	101
	Protocole expérimental	101
	Résultats de gravure avec le <i>Yang etch</i>	103
	Discussion	111
4.3.3	Croissance sur une surface structurée	114
	Echantillon A	114
	Echantillon B	116
4.4	Synthèse	116
Conclusion		119
Annexe A Codes Mathematica		123
A.1	Calcul analytique des grandeurs élastiques dans un échantillon collé	123
A.2	Simulation de diffraction par un réseau de dislocations	127
Annexe B Croissance de germanium sur un substrat massif de silicium		133
B.1	Description générale	133
B.2	Morphologie et croissance par microscopie à effet tunnel	134
B.3	Analyse par diffusion de rayons X de la croissance	134
B.3.1	Croissance	136
B.3.2	Recuit	138
Annexe C Etude des facettes des îlots de germanium en GISAXS dans le cadre de la DWBA		143
C.1	L'approximation de Born en ondes distordues	143
C.2	Simulation	144
Table des figures		147
Bibliographie		151
Publications et communications		158

Introduction

Les matériaux sous forme de structures de faibles dimensions présentent des propriétés physico-chimiques différentes des propriétés de ces mêmes matériaux à l'état massif. Par exemple, des puits quantiques de matériaux semi-conducteurs peuvent émettre de la lumière à des longueurs d'onde contrôlées, des fils quantiques semi-conducteurs peuvent présenter des propriétés électroniques différentes du matériau massif, et des agrégats d'or de petites tailles peuvent avoir des effets catalytiques. Les puits quantiques peuvent être considérés comme des structures à deux dimensions, les fils quantiques comme des structures à une dimension, et les agrégats de petites tailles comme des boîtes quantiques, c'est-à-dire des structures de dimension zéro.

Les propriétés physico-chimiques de ces structures de faibles dimensions dépendent de leurs tailles et de leurs formes. Pour une assemblée de structures, la distribution des tailles induit une distribution des propriétés physiques. Si on considère l'émission de lumière par une boîte quantique, une variation de tailles au sein de la population de boîtes induit un étalement du spectre émis.

Pour pouvoir utiliser ces structures dans des dispositifs, il faut être en mesure d'obtenir des densités suffisantes d'objets. Si l'on veut réaliser une mémoire basée sur un effet électronique de boîte quantique, cela nécessite au minimum une boîte par bit d'information. La densité d'information actuelle d'une mémoire commerciale est d'environ 10^{10} bits/cm² (chiffre variable selon le type de mémoire, et qui augmente rapidement avec le temps et avec les progrès technologiques). Le seuil minimum de densité de boîtes quantiques doit donc être supérieur à 10^{10} /cm², pour avoir un intérêt par rapport à l'état de l'art actuel.

Il y a donc une interrogation d'ordre technologique : comment va-t-on réussir à faire une grande densité de structures identiques ? Cette interrogation soulève en fait une question de physique : quels sont les paramètres dont on dispose pour influencer de manière collective la croissance d'une population de structures de petites tailles ? Quels sont les mécanismes qui pilotent la forme, la taille et la densité de ces structures ? C'est toute la problématique de l'organisation des nano-structures.

L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence des champs élastiques sur l'organisation de nano-

structures. Plus spécifiquement, les champs élastiques que nous utilisons sont précisément contrôlés et périodiques. Ces champs élastiques sont créés en réalisant un collage moléculaire d'une couche mince et monocristalline de silicium (001) sur un substrat massif de silicium (001). Des dislocations sont créées à l'interface de collage, et nous étudions l'influence de leurs champs élastiques sur les phénomènes d'organisation. Le matériau utilisé pour les nano-structures est le germanium, car le système Ge/Si(001) est un système modèle, sujet de nombreuses recherches dans la littérature, et d'un grand intérêt technologique (transistors, détecteurs, émetteurs de lumière).

Le premier chapitre passe en revue les concepts généraux de l'auto-organisation de nano-structures. Nous essayons dans ce chapitre de montrer quels sont les paramètres qui modifient la croissance cristalline des matériaux sur une surface. Nous citons aussi quelques méthodes et solutions proposées à ce jour pour améliorer les caractéristiques morphologiques des dépôts : distribution des tailles, localisation. . . Quelques critères sont ensuite donnés pour évaluer l'utilité d'une méthode d'organisation.

Le deuxième chapitre traite de l'étude de l'interface de collage. Pour cela, la méthode de collage est décrite, ainsi que le moyen d'obtenir des réseaux de dislocations avec une périodicité contrôlée. Dans ce travail, l'interface de collage et les réseaux de dislocations sont essentiellement étudiés par rayons X. Deux utilisations des rayons X sont décrites : la diffraction de rayons X en incidence rasante, et la diffusion aux petits angles de rayons X en incidence rasante. Des mesures de la flexion et de la rotation des cristaux collés sont réalisées et discutées, en comparaisons avec des observations de microscopie électronique et de microscopie à effet tunnel. Le cas du collage d'une couche de silicium (111) sur un substrat de silicium (111) est abordé.

Le troisième chapitre est une analyse de l'interface de collage et des réseaux de dislocations par des calculs d'élasticité continue isotrope. Les champs élastiques (déformations, contraintes, déplacements et densités d'énergie élastique) sont calculés pour les réseaux carrés de dislocations vis et pour les réseaux de dislocations coins. Ces calculs permettent de quantifier les champs élastiques en surface. Les résultats de ces calculs sont introduits dans des simulations de diffraction. Les simulations sont ensuite comparées à la diffraction et à la diffusion par des réseaux de dislocations vis. Un calcul approximé des champs élastiques pour des réseaux de dislocations vis dissociées est développé.

Le quatrième et dernier chapitre aborde l'étude des surfaces des échantillons collés. Les outils utilisés sont la microscopie à effet tunnel, la microscopie à force atomique et la diffusion aux petits angles de rayons X en incidence rasante. La croissance en épitaxie par jets moléculaires de boîtes de germanium sur ces surfaces est décrite dans deux cas : lorsque la couche collée est épaisse (environ 100 nm) et lorsque la couche collée est fine (environ 10 nm). La rugosité de ces surfaces est discutée dans le cadre d'une instabilité morphologique liée à la contrainte. Une méthode est ensuite exposée, qui permet de

créer une morphologie périodique en surface, contrôlée par les réseaux de dislocations. Cette méthode, qui utilise une attaque chimique préférentielle des réseaux de dislocations, permet de créer un gabarit pour la croissance des nano-structures. Son effet sur l'organisation de la croissance du germanium est étudié.

La démarche que nous adoptons donc pour l'organisation de ce manuscrit est la suivante : nous partons de l'interface de collage, avec des études structurales des réseaux de dislocations, essentiellement par rayons X. Puis nous allons vers la surface, en calculant les différents champs élastiques associés aux réseaux de dislocations. Et finalement, il s'agit de comprendre et de quantifier l'effet des champs élastiques générés par les dislocations sur la surface, avec toutes les implications sur la morphologie des surfaces et sur la morphologie des dépôts.

Les codes des programmes *Mathematica* qui ont servi à développer les calculs analytiques des champs élastiques et les simulations de diffraction sont disponibles en annexe. Un exemple de croissance de germanium sur un substrat massif de silicium est ensuite rapporté. Cet exemple pourra servir de référence pour comparer avec la croissance sur des substrats collés. L'étude de l'évolution des facettes par diffusion de rayons X est donnée dans la dernière annexe.

Chapitre 1

De l'auto-assemblage à l'auto-organisation

Le terme *auto-assemblage*, appliqué à la croissance de semi-conducteurs, décrit la manière dont la matière se structure de façon spontanée à la surface d'un solide. L'enjeu principal de la croissance auto-organisée de nano-structures est de modifier cette *spontanéité* pour obtenir les caractéristiques requises en termes de tailles ou de distances entre les structures.

1.1 Les différents modes de croissance

Lorsque l'on considère la croissance d'une couche mince cristalline sur un substrat cristallin, on peut distinguer schématiquement trois modes de croissance (voir Fig. 1.1). Dans le premier cas, le matériau déposé croît couche par couche (mode de croissance Franck-Van der Merwe). La surface de croissance reste globalement conforme à la surface du substrat, on parle de croissance bidimensionnelle. Dans le deuxième mode de croissance, appelé mode Volmer-Weber, les atomes qui arrivent sur la surface se regroupent et forment des îlots. C'est une croissance tridimensionnelle. Le troisième type de croissance, le mode Stranski-Krastanov est intermédiaire. Les premières couches croissent de manière bidimensionnelle, puis, au delà d'une certaine épaisseur appelée *épaisseur critique*, la croissance subit une transition et devient tridimensionnelle. La couche mince est donc constituée d'une couche de mouillage surmontée d'îlots. C'est le cas de la croissance du germanium sur silicium.

Dans la suite, nous nous intéresserons principalement à la croissance Stranski-Krastanov, qui permet la création d'objets (les îlots) de faibles dimensions. En particulier, en faisant varier les conditions de croissance, il est possible de modifier les caractéristiques de ces îlots (tailles, densité, positionnement. . .).

Les tous premiers stades de croissance, autour de la transition Stranski-Krastanov, ont été observés par microscopie à effet tunnel (STM pour *Scanning Tunneling Microscopy*). Dans le cas de l'hétéroépitaxie Ge/Si [1, 2, 3], il a été montré que le germanium forme de petits îlots pyramidaux à base rectan-

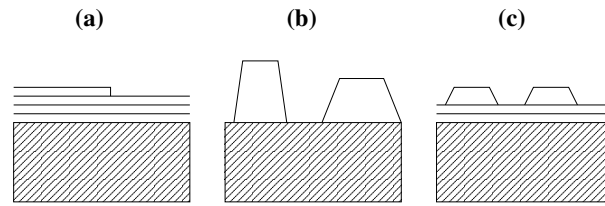


FIG. 1.1: Schéma des différents modes de croissance : (a) Franck-Van der Merwe, (b) Volmer-Weber et (c) Stranski-Krastanov.

gulaire. Les facettes de ces îlots sont du type $\{105\}$. Ces îlots sont appelés *hut clusters*. En poursuivant la croissance, c'est à dire en augmentant le taux de couverture de Ge sur Si, il y a une transition des petits îlots vers des plus gros îlots, qui ont en général plusieurs familles de facettes : $\{210\}$, $\{311\}$, $\{320\}$... [4].

A ce stade, plusieurs questions se posent : quels sont les mécanismes responsables de la transition Stranski-Krastanov ? Quels paramètres expérimentaux vont jouer sur ces mécanismes, et quelles en seront les conséquences sur la croissance ? Répondre à ces questions de manière détaillée sort du sujet traité ici, néanmoins quelques éléments communément admis dans la littérature peuvent être examinés.

La nucléation spontanée d'îlots lors d'une transition Stranski-Krastanov peut être vue comme un processus thermodynamique de minimisation d'énergie [5]. Une couche épitaxiée sur un substrat est contrainte si les paramètres de maille du substrat et de la couche sont différents. Cette contrainte induit une certaine quantité d'énergie élastique. La relaxation d'une couche bidimensionnelle (2D) en îlots tridimensionnels (3D) permet de diminuer cette énergie. Néanmoins l'apparition d'îlots augmente la surface totale, et a donc un coût énergétique. Si la quantité d'énergie élastique perdue est supérieure à la quantité d'énergie nécessaire pour créer la surface, la transition Stranski-Krastanov a lieu, sinon la croissance reste plane.

Considérant cette compétition énergétique, les principaux paramètres susceptibles de modifier la croissance (pour une quantité donnée de matière déposée) sont l'orientation cristallographique et la morphologie initiale. En effet, ces paramètres modifient globalement ou localement l'énergie de surface. On peut y ajouter la température, qui va modifier le comportement des atomes arrivant sur la surface en augmentant ou en diminuant leur mobilité. Enfin la quantité de matière déposée influence la morphologie en augmentant progressivement la taille des îlots [6].

Les principaux paramètres énergétiques locaux peuvent être décrit en introduisant la notion de potentiel chimique de surface. Le potentiel chimique μ est une grandeur thermodynamique d'équilibre (qui peut être utilisée dans des cas d'équilibres locaux [7]), définie de manière générale par $\mu = \left(\frac{\partial(F+PV)}{\partial N} \right)_{T,P}$. Dans cette équation, F est l'énergie libre de surface, N le nombre de particules du système de volume

V et de pression P . Appliquée à une surface, cette relation peut s'écrire localement :

$$\mu = \mu_0 + \Omega_0 \gamma \kappa + \Omega_0 \omega_e \quad (1.1)$$

où μ_0 est le potentiel chimique de la surface plane, Ω_0 est le volume atomique, γ est l'énergie libre de surface fonction de l'orientation, κ la courbure locale de la surface et ω_e l'énergie élastique locale. Comme la diffusion des atomes sur une surface est proportionnelle au gradient du potentiel chimique [7], la croissance cristalline sera aussi sensible à la courbure, l'orientation, la contrainte, la température et aux états de contrainte de la surface.

Notons enfin qu'à la place d'une relaxation élastique de la couche contrainte, il peut se produire une relaxation plastique. En effet, si l'énergie de formation d'une dislocation est faible, alors il sera plus favorable de créer un ensemble de dislocations pour relaxer les contraintes. C'est le cas par exemple des tellurures et des séléniures (voir par exemple Ref. [8]).

Pour finir cette section, citons deux articles généraux sur la croissance. Le premier, écrit par Shchukin et Bimberg [9], passe en revue les concepts théoriques et les résultats expérimentaux de croissance organisée de nano-structures, en particulier pour le système InAs/GaAs. Le second, écrit par Voigtländer [10], s'intéresse aussi aux concepts théoriques et aux résultats expérimentaux de croissance, et plus spécifiquement aux systèmes Si/Si et Ge/Si étudiés par STM. Ces deux articles approfondissent de manière détaillée les mécanismes de croissance, par exemple l'influence de la reconstruction de surface sur la morphologie de croissance, ou les différentes contributions énergétiques.

1.2 L'auto-assemblage

La croissance de Ge sur Si(001) a été intensivement étudiée : voir par exemple [1] pour une des premières études réalisée sur les premiers stades de croissance, et plus récemment [11] pour une étude mettant en œuvre des dépôts chimiques en phase vapeur. Dans tous les cas, il existe une distribution de la taille des îlots. Cette distribution peut être large, voire bimodale, ce qui signifie qu'il existe deux familles distinctes d'îlots de tailles moyennes différentes. En outre, les observations STM ou AFM (pour *Atomic Force Microscopy*) montrent que la répartition des îlots à la surface est régie par des mécanismes de nucléation et de croissance quasi-isotropes, ce qui entraîne simplement l'existence de distances moyennes préférentielles de séparations des îlots (voir Fig.1.2).

La densité des îlots est liée à leur distance moyenne de séparation. Cette distance moyenne est liée à l'interaction qui existe entre les îlots, c'est-à-dire à leur capacité à échanger de la matière, à coalescer ou à avoir des interactions répulsives. Dans certains systèmes (Ag/Pt pour les systèmes métalliques [12], PbSe/PbTe pour les systèmes semi-conducteurs [8]), l'hétéroépitaxie de quelques monocouches (MC)

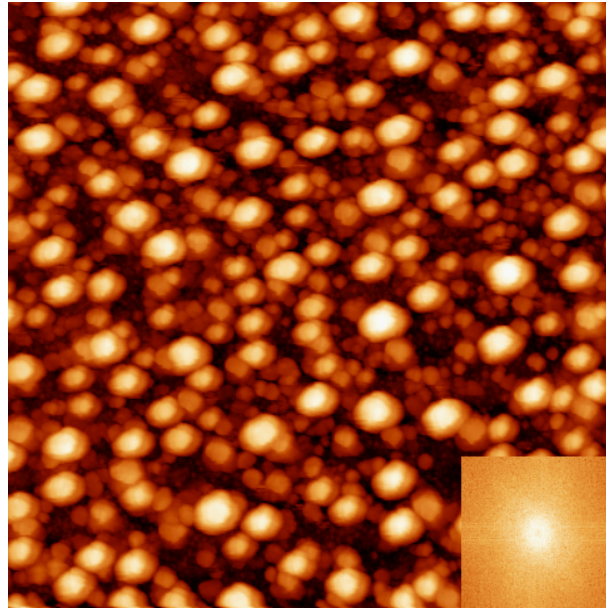


FIG. 1.2: Un exemple de croissance Ge/Si(001), en épitaxie par jets moléculaires. Quantité équivalente de Ge déposée : 9\AA . Température du substrat : 550°C . Échelle de l'image : $700 \times 700\text{ nm}$. Les gros îlots ont des diamètres compris entre 28 et 45 nm, pour des hauteurs de 6 à 7 nm. Le diamètre des petits varie de 14 à 20 nm, pour des hauteurs de 3 nm. La transformée de Fourier en insert montre l'absence d'ordre entre les îlots.

créé un ensemble de dislocations. Les interactions élastiques entre ces dislocations suffisamment mobiles font que les dislocations s'organisent en réseaux périodiques. La croissance ultérieure d'îlots de petite taille tend à s'organiser d'une façon ordonnée par rapport aux réseaux de dislocations, car les atomes *voient*, lors de leurs déplacements atomiques, une modulation du potentiel de surface. La densité de ces îlots dépend ici directement des distances d'équilibre entre les dislocations et de leurs interactions élastiques. En fait, même pour des systèmes où la transition Stranski-Krastanov reste cohérente, c'est-à-dire sans création de dislocations, il existe des interactions élastiques entre les îlots via le substrat [13, 14]. Les champs de contraintes induits par les îlots modifient localement le potentiel chimique, et donc le transport de matière. La combinaison de contraintes internes aux substrats (par des réseaux de dislocations, par exemple) et des interactions élastiques entre îlots complique la compréhension de la croissance.

Dans le but d'utiliser les propriétés de faible dimensionnalité de ces objets (que ce soit pour des applications magnétiques, optiques ou électroniques), la distribution en taille d'une assemblée d'îlots est une caractéristique essentielle. De fortes densités sont aussi souhaitées, afin de maximiser la densité d'intégration des dispositifs. Diverses expériences ont été réalisées pour améliorer les résultats de l'auto-organisation spontanée.

Par exemple, Teichert *et al.* [15] ont modifié l'orientation cristallographique d'une surface de Si avant de réaliser la croissance d'un alliage SiGe pour former des boîtes quantiques. Ils ont observé qu'en désorientant faiblement (au maximum 2°) la surface par rapport à l'orientation (110), la morphologie de croissance des boîtes était modifiée (en termes d'orientation et de périodicité).

La vitesse de croissance et la température du substrat peuvent également modifier la forme des îlots obtenus. La vitesse de croissance, ou le flux d'atomes déposés sur la surface, est généralement exprimé en épaisseur équivalente déposée par unité de temps. En faisant varier ce taux de $0.15\text{\AA}/\text{s}$ à $3\text{\AA}/\text{s}$ à température fixe [16], les différentes morphologies observées vont de l'îlot classique au quadruplet d'îlots associés en carré (appelés *quantum fortresses* par les auteurs). L'augmentation de la température du substrat, de 450°C à 650°C se traduit par une augmentation de la taille des plus gros îlots [4]. Les plus petits îlots (*hut clusters*) ont un diamètre moyen d'environ 10 nm, alors que les plus gros îlots (*domes*) voient leur diamètre moyen varier de 40 à 100 nm en augmentant la température.

Enfin, une autre manière de modifier la croissance consiste à utiliser un surfactant. Dans le cas de l'arsenic utilisé comme surfactant du silicium [17], le rôle de l'arsenic est de baisser l'énergie libre de surface du substrat et de la couche déposée. De cette manière, la croissance du germanium est bidimensionnelle. L'hydrogène surfactant [18] repousse aussi l'épaisseur critique de la transition Stranski-Krastanov. L'utilisation du carbone adsorbé en surface [19] induit au contraire une nucléation beaucoup plus précoce des îlots de germanium, et favorise la croissance de petits îlots avec une forte densité. Le carbone, contrairement aux précédents exemples n'est pas considéré comme un surfactant, car il reste confiné à l'interface de croissance.

1.3 L'auto-organisation dirigée

La différence entre auto-organisation spontanée et dirigée a été clairement illustrée grâce au système Ag/Pt(111) (voir Ref. [12] Fig.2). Sur une partie du substrat contraint d'une façon isotrope la nucléation d'îlots d'argent est aléatoire, avec une distribution en taille assez large, alors qu'une contrainte périodique de la surface organise la nucléation et affine la distribution des tailles. Dans cet exemple, le paramètre expérimental qui modifie le comportement de la croissance est la contrainte périodique de la surface générée par un réseau régulier de dislocations.

On peut distinguer deux types d'auto-organisation dirigée : lorsque les corrélations entre les objets sont verticales, c'est-à-dire le long de l'axe de croissance, et lorsque les corrélations se font dans le plan de croissance.

1.3.1 Corrélations verticales

Une méthode pour obtenir une meilleure uniformité des assemblées d'îlots est de déposer des multicouches d'îlots, séparées par un matériau *espaceur*. En effet, des calculs simplifiés d'élasticité ont montré [20] que l'ensemble des contraintes induites par une couche d'îlots enterrés avait pour effet d'uniformiser la croissance de la couche d'îlots supérieure. En prenant pour hypothèse que la nucléation se fait préférentiellement à l'endroit d'un minimum de contrainte, alors non seulement la répartition géographique des îlots est plus homogène, mais aussi la distribution des tailles s'affine. Ces résultats de simulation ont été confirmés en faisant croître des multicouches SiGe/Si [20, 21]. Toujours avec les systèmes Ge/Si, de très fortes corrélations verticales ont été observées dans les multicouches [22]. Cette étude a aussi montré que la taille moyenne des îlots variait en fonction du nombre de multicouches déposées, et qu'il était possible, en ajustant la quantité de germanium déposé, d'obtenir des îlots régulièrement répartis dans le plan. Pour ce type de dépôt, la taille moyenne des îlots est de 80 nm, pour une hauteur de 6 nm, et une distance moyenne inter-îlots d'environ 250 nm.

D'autres systèmes de multicouches d'îlots ont été étudiés, comme InAs/GaAs [23], où les résultats sont qualitativement les mêmes, et montrent une forte corrélation verticale des îlots. Dans le système PbSe/Pb_{1-x}Eu_xTe [24, 25], Springholz *et al.* ont montré que dans le cas de matériaux à forte anisotropie de paramètres élastiques, l'empilement des îlots pouvait être en anti-phase. La direction de corrélation entre deux couches d'îlots peut être inclinée par rapport à l'axe de croissance, et on obtient ainsi des super-réseaux tridimensionnels d'îlots.

Il est donc possible, en utilisant des multicouches et en ajustant les paramètres comme l'épaisseur de l'espaceur, d'obtenir des îlots en surface dont la distribution des tailles est relativement fine, corrélés (ou anti-corrélés) verticalement. De plus, la répartition en surface semble plus homogène, voire organisée, que le dépôt d'une monocouche d'îlots. Néanmoins, cette méthode ne permet pas le contrôle de la densité et de la taille des îlots, et nécessite un empilement d'un grand nombre de couches (environ vingt) pour que l'effet soit notable.

1.3.2 Localisation horizontale

Une méthode pour contrôler les sites de nucléation d'îlots est d'utiliser la lithographie (optique ou électronique) et la gravure afin de préparer la surface avant la croissance. L'idée sous-jacente est que la morphologie de surface modifie les phénomènes de croissance, par l'intermédiaire du potentiel chimique (voir Eq (1.1)). La lithographie suivie d'une gravure permet de définir des motifs à la surface d'un substrat, comme des plots (ou *mesas*) ou des lignes. Lee *et al.* [26] ont gravé des mesas sur un substrat de GaAs, avec une périodicité de 250 × 250 nm. Ils ont ensuite montré que suivant l'orientation cristallog-

graphique du réseau de mesas et suivant le type de couche tampon déposé, des îlots de InAs s'assemblent soit en haut des mesas soit dans les creux. Dans le système Ge/Si, la croissance sur mesas est aussi étudiée [27]. Les îlots de Ge déposés s'organisent en haut des mesas, avec des configurations variables selon la quantité de matière déposée et la température de dépôt.

La croissance sur des lignes ou des bandes procède de la même manière. Les études portent sur différents paramètres [28, 29], comme la largeur des bandes lithographiées, leurs orientations cristallo-graphiques, l'utilisation de couches tampon pour modifier l'état de contrainte local en surface... Les tailles des objets considérés dépendent directement de la résolution de la lithographie et de la gravure. Les bandes gravées ont des largeurs de 0.2 à 1 μm , les îlots ont des diamètres d'environ 0.1 μm . L'utilisation de la lithographie électronique permet de réduire les tailles des motifs, dans la gamme de quelques dizaines de nanomètres, mais la définition des motifs devient séquentielle et consomme du temps.

L'utilisation de co-polymères permet la réalisation de masques de structures périodiques [30], avec des ordres de grandeur de distances centre-à-centre de 40 nm. Le mélange biphasique de deux polymères, le polystyrène et le poly(méthylmethacrylate) (PMMA), est soumis à une démixion de phase en chauffant. Le PMMA s'organise spontanément en réseau hexagonal de pores cylindriques de 20 nm de diamètre. La gravure sélective du PMMA par rapport au polystyrène donne ainsi un masque micro-poreux. Ce masque peut ensuite être transféré à une couche de SiO_2 pour servir de "masque dur", et graver du Si sous-jacent pour former des plots.

Une autre technique a été proposée pour créer une morphologie spécifique : l'abrasion par bombardement d'ions (voir [31] pour une revue détaillée). Cette technique peut être appliquée à des amorphes, des cristaux semi-conducteurs (Si, Ge, GaAs, diamant) et des métaux (Ag, Cu, Au, Pt). La surface est bombardée avec des ions Xe^+ ou Ar^+ , à des énergies de l'ordre de quelques keV . Il a été observé qu'en fonction de l'angle d'incidence du faisceau d'ions et de la température du substrat, différentes morphologies pouvaient être obtenues : des surfaces rugueuses décorréélées, des surfaces ondulées perpendiculairement ou parallèlement à la direction du faisceau, ou des formes pyramidales à bases carrées. L'avantage de ce type de technique est de créer à grande échelle des morphologies de tailles réduites, mais en général, la périodicité des structures n'est pas strictement définie. L'état de la surface peut être affecté par le bombardement ionique (amorphisation, défauts...).

Pour contrôler la densité d'îlots, un des moyens est de contrôler le placement individuel de chaque îlot. Il a donc été proposé d'utiliser des *défauts* sous la surface pour piloter la localisation des îlots.

Avec un bombardement focalisé d'ions Ga^+ sur une surface de Si [32], il est possible d'induire une nucléation préférentielle des îlots de Ge. L'influence sur la nucléation s'explique, à faible dose, par une différence locale de contrainte ou un effet surfactant de Ga. A forte dose, le bombardement induit un changement de morphologie. Le diamètre du faisceau d'irradiation est d'environ 100 nm, ce

qui fixe une limite basse à la séparation des sites de nucléation. De plus, les sites sont créés un par un, ce qui limite l'efficacité du processus. Une variante possible de cette technique consiste à utiliser un masque et à implanter un substrat de silicium avec de l'oxygène [33, 34]. Avec cette méthode, l'oxygène implanté forme des inclusions sous la surface aux endroits correspondants aux ouvertures du masque. Ces inclusions induisent des champs de contrainte, qui modifient à la fois l'état de contrainte de la surface et sa morphologie. Des îlots de Ge déposés en épitaxie par jets moléculaires peuvent ensuite être localisés sur ces défauts. Cette technique s'affranchit de l'aspect séquentiel du bombardement focalisé, mais cette fois la résolution est limitée par la résolution limite des techniques de masquage.

A l'utilisation de défauts enterrés pour contrôler la densité, on peut donc ajouter comme condition que ces défauts doivent s'organiser spontanément en réseaux. Le contrôle du placement doit pouvoir s'effectuer de manière parallèle, c'est-à-dire agir à l'échelle de l'ensemble des îlots pour que la création et la mise en ordre de ces îlots ne soit pas trop lente.

Lors d'une hétéroépitaxie Ge/Si, pour une épaisseur suffisamment grande de Ge, il se forme à l'interface Ge/Si un ensemble de dislocations, appelées dislocations de *misfit*. Ces dislocations servent à relâcher la contrainte qui apparaît à cause des différences de paramètre de maille entre les matériaux. Sous certaines conditions expérimentales (en particulier la température de recuit), les dislocations ont suffisamment de mobilité pour s'organiser en lignes droites dans deux directions perpendiculaires. Shiryayev *et al.* [35] ont utilisés les plans de glissement des dislocations de *misfit* pour structurer une surface. Ils ont ensuite observé la corrélation entre les positions de nucléation des îlots et les lignes de dislocations de *misfit*. Dans une autre étude [36], le Ge s'organise de la même manière, mais sans l'aide de plans de glissement qui viennent intersecter la surface. La croissance a été localisée par le champ de contrainte induit par les lignes de dislocations enterrées. Mais les densités d'îlots obtenues, fixées par les densités de lignes de dislocations, sont faibles, et les îlots ont des tailles importantes.

L'influence quantitative de défauts enterrés a été calculée dans le cadre de l'élasticité continue isotrope : pour des dislocations ou des inclusions [37], et pour le cas de réseaux de dislocations vis, coin, ou mixtes [38]. En pratique, deux méthodes peuvent être utilisées pour créer facilement des réseaux de dislocations enterrées : l'hétéroépitaxie et le collage moléculaire.

Hétéroépitaxie

La première méthode s'appuie sur l'hétéroépitaxie d'un matériau sur un substrat. L'épaisseur déposée doit être suffisamment grande. La différence de paramètre de maille entre la couche et le substrat induit des contraintes, qui sont relaxées par des dislocations de *misfit* à l'hétéro-interface, et la couche déposée n'est plus cohérente avec le substrat. Divers systèmes ont été testés pour organiser la croissance d'îlots : des îlots de InP sur $\text{In}_{0.61}\text{Ga}_{0.39}\text{P}/\text{GaAs}$ [39] et des îlots de Ge sur $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ [35, 36, 40].

Les limites de cette méthode sont liées au processus de création de ces dislocations enterrées : pour un système donné, la densité de dislocations est fixée par la différence des paramètres de maille. Il est possible de jouer sur cette densité en modifiant les concentrations relatives de l'alliage de la couche, mais la plage de variations reste restreinte. En outre, l'organisation des dislocations en réseaux n'est pas parfaite. Certaines expériences montrent une distance moyenne préférentielle avec une dispersion assez grande [40]. Le contrôle de la périodicité du réseau et de la cohérence de cette périodicité à grande échelle est le problème principal de cette méthode.

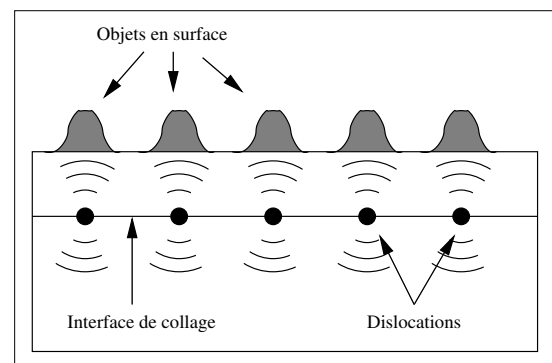
Exposons donc les critères qu'une méthode d'organisation doit remplir pour être efficace et intéressante, par rapport aux méthodes existantes :

- une organisation spontanée, c'est-à-dire une action collective sur l'assemblée d'îlots à l'échelle du substrat, pour éviter la lenteur d'un placement îlot par îlot ;
- un contrôle précis de la périodicité, avec une plage de variation assez grande (de l'ordre de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres) ;
- des techniques classiques de microélectronique, pour pouvoir utiliser une technologie éprouvée et sur de grandes surfaces.

Collage moléculaire

Une solution pour répondre aux besoins exprimés auparavant est la création de réseaux de dislocations enterrées par l'utilisation du collage moléculaire. Le collage Si/Si fait en outre appel à des techniques classiques de microélectronique. L'avantage de ce processus de création des réseaux de dislocations est le contrôle précis de la périodicité, et la cohérence à très longue distance des réseaux. Les réseaux de dislocations créés par collage moléculaire induisent des champs élastiques périodiques. Ces champs élastiques périodiques en surfacent modulent le potentiel chimique, ce qui devrait permettre d'induire l'auto-organisation avec un pas contrôlé des îlots en surface. Un schéma de principe est donné avec la figure 1.3.

FIG. 1.3: Schéma de principe de l'auto-organisation par des réseaux de dislocation enterrés. Les dislocations créées à l'interface de collage génèrent des champs élastiques qui se propagent jusqu'à la surface. La modulation périodique de ces champs élastiques en surface devrait être une force motrice de l'auto-organisation.



Le collage moléculaire de deux cristaux peut produire trois types de réseaux de dislocation :

- un réseau de dislocations coins, lié à la différence de paramètre de maille entre les deux cristaux collés ;
- un réseau de dislocations vis, dont la périodicité est liée à l'angle de rotation dans le plan de collage entre les deux cristaux ;
- un réseau de dislocations mixtes, associé à la flexion entre les deux cristaux.

Le collage moléculaire est la méthode étudiée dans ce manuscrit pour induire l'auto-organisation, les détails du collage et l'étude des réseaux de dislocations seront donc détaillés dans les chapitres suivants.

Chapitre 2

Étude par rayons X de l'interface Si/Si obtenue par collage moléculaire

La voie suivie pour cette étude de l'auto-organisation de semiconducteurs est le collage moléculaire, qui permet d'obtenir un réseau de défauts enterrés. Dans un premier temps, ce chapitre donnera les techniques utilisées pour réaliser un collage moléculaire Si/Si. Après avoir détaillé les différents types de dislocations, leurs interactions et leur mise en réseaux, une étude structurale des différents réseaux de dislocations sera effectuée, par diffraction et par diffusion de rayons X.

Il n'est traité ici que du collage moléculaire Si/Si. Cependant, d'autres matériaux peuvent être collés, ce qui confère à cette étude une certaine généralité.

2.1 Le collage moléculaire Si/Si

Le but du collage est de réaliser, pas trop loin d'une surface, un réseau périodique de défauts afin d'induire l'auto-organisation de nano-structures déposées en surface [37, 41, 38], en respectant les critères définis au chapitre précédent. Il y a donc plusieurs problèmes, d'ordre technologique. Il faut réaliser un joint de grain entre deux cristaux, de taille suffisante (plusieurs cm^2 ou si possible sur toute la surface du substrat de silicium). Il faut que les dislocations de ce joint de grain soient bien périodiques avec un ordre à longue distance, et que cette périodicité soit contrôlée. Et enfin, il faut que ce joint de grain soit proche d'une surface libre du cristal pour que ses champs élastiques puissent influencer la croissance d'îlots.

Brièvement, le collage moléculaire est un collage sans "colle". Il est initié par simple pression de deux surfaces de Si(001) hydrophobes et plates, ce qui forme un collage faible. Puis le recuit à haute température de ce collage permet de souder les deux cristaux, en formant des liaisons Si-Si.

La faisabilité d'un joint de grain à grande échelle a été démontrée (entre autres) par Benamara [42]. D'après cette étude, le collage hydrophobe Si/Si, c'est à dire sans couche interfaciale de SiO₂ est possible avec des plaques de 100 mm de diamètre. L'étude de l'interface par microscopie électronique à transmission (TEM pour *Transmission Electron Microscopy*) a montré que l'interface était constituée de deux types de réseaux de dislocations [43] :

- un ensemble de dislocations vis, qui accommode la désorientation dans le plan entre les deux cristaux (rotation) ;
- un ensemble de dislocations à 60° qui provient de la désorientation hors du plan des deux cristaux (flexion).

En outre, Benamara a observé des précipités d'oxyde de silicium à l'interface de collage, qui sont attribués en majorité à l'oxygène dissous en volume. Ces précipités sont répartis de manière inhomogène, mais semblent décorer les dislocations à 60°. La présence de ces précipités est un inconvénient s'ils ne suivent pas strictement la périodicité des réseaux d'interface, et même dans le cas où ces précipités suivent la périodicité des réseaux, ils ont tendance à tout perturber.

La nature des dislocations et des réseaux qu'elles forment sera détaillée dans une prochaine section (voir 2.1.2).

2.1.1 Techniques de collage

La partie pratique du collage moléculaire a été développée au Laboratoire de Transfert des Films et Circuits (CEA Grenoble - LETI - DTS) par Fournel *et al* [44].

En dehors des contraintes de planéité ou de propreté des surfaces, inhérentes aux techniques de collage moléculaire, la difficulté de la création des réseaux de dislocations réside dans le collage d'un film mince monocristallin et dans le contrôle des angles de désorientation. En effet, la périodicité des réseaux de dislocations est directement liée aux angles de désorientation par la formule de Frank (voir Eq. (2.1)). Afin d'obtenir une interface de collage proche d'une surface libre, il faut réussir à coller un film mince de Si sur un substrat de Si. Pour cela, au lieu de réaliser un collage moléculaire entre deux substrats massifs de Si, l'un des deux cristaux est remplacé par une plaquette de SOI¹. Une fois collée à une plaquette de Si, la face arrière sur SOI est retirée mécaniquement et chimiquement, en utilisant la couche d'oxyde comme une couche d'arrêt. Le film mince de silicium du SOI, très homogène en épaisseur, peut alors être aminci jusqu'à 10 nm d'épaisseur. On obtient alors un film mince de Si dont l'épaisseur est comprise entre 10 et 200 nm, collé sur un substrat massif de Si.

¹SOI : *Silicon On Insulator*. C'est un substrat constitué par exemple d'une couche épaisse (300 à 700 μm) de Si, d'un oxyde de 400 nm et d'un film mince de 200 nm de Si monocristallin. La réalisation de ce substrat utilise un procédé de séparation du substrat. Ce procédé utilise une implantation hydrogène pour fragiliser le cristal dans un plan parallèle à la surface du substrat.

Afin de contrôler les angles de désorientation entre le film et le substrat, la première méthode que l'on peut imaginer consiste à mesurer la désorientation entre deux substrats en utilisant les méplats de ces substrats comme axes de repère. Mais cette méthode est trop imprécise (environ 2°) pour pouvoir être utilisée. C'est pourquoi deux techniques différentes ont été développées durant la thèse de Fournel [44] : la technique *roue de wagon* (Fig. 2.1 et Fig. 2.2), et la technique de *l'échelle graduée* (Fig. 2.3) [45].

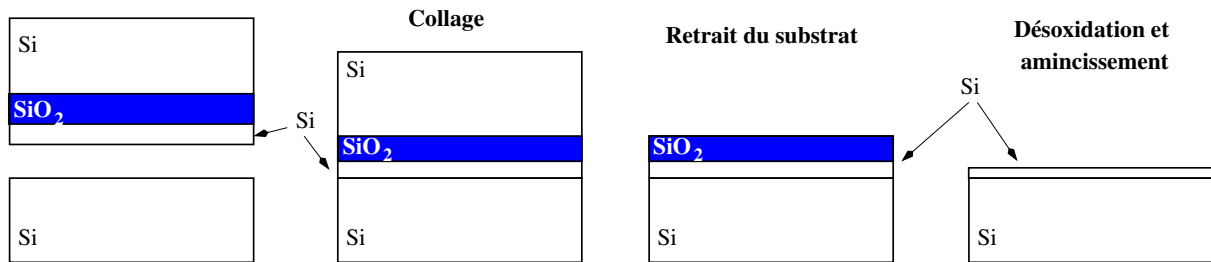


FIG. 2.1: Étapes technologiques du collage moléculaire d'un substrat SOI sur un substrat massif (méthode dite *roue de wagon*). Le film mince de silicium d'un SOI standard a une épaisseur initiale de 200 nm.

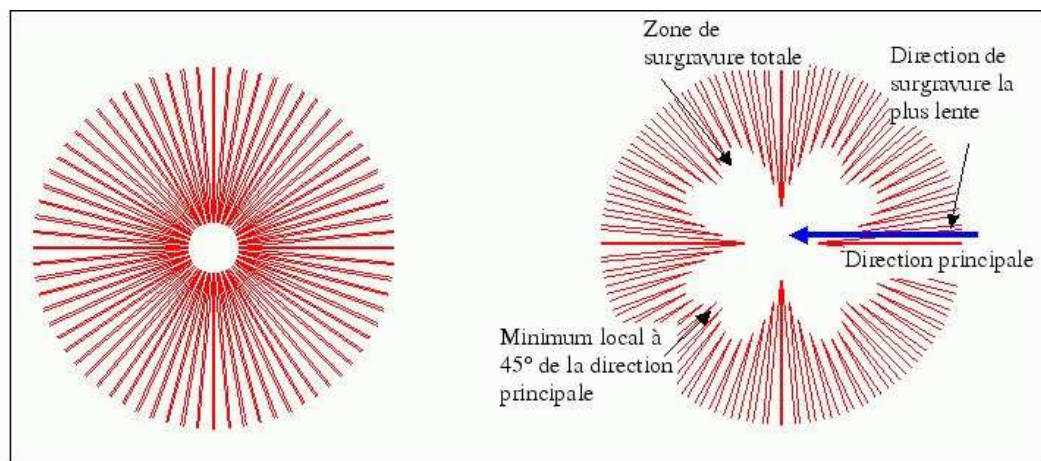


FIG. 2.2: Principe du repérage cristallographique par la *roue de wagon*. Un faisceau de lignes avec un pas de 5° est ouvert dans un masque de gravure. Après une gravure anisotrope, des directions cristallographiques sont révélées. Dans le cas d'un substrat de silicium (001), c'est la direction $\langle 110 \rangle$ qui est repérée. Figure extraite de [45].

La méthode de la roue de wagon (Fig. 2.1) s'appuie sur un repérage des axes cristallographiques de chaque substrat. Pour déterminer les directions cristallographiques, un faisceau de lignes disposées en rayons est défini dans un masque de gravure sur les deux surfaces des deux cristaux qui seront collés. L'utilisation d'une solution chimique de gravure anisotrope permet de révéler, grâce à un phénomène de sur-gravure latérale, certaines directions cristallographiques. Pour contrôler la désorientation dans le plan, il suffit donc de graver un motif en roue de wagon sur un substrat classique et sur un substrat SOI. La

microscopie infrarouge en transmission permet ensuite de repérer les deux motifs, et donc de désaligner les axes cristallographiques de façon contrôlée avant collage. La précision du contrôle en rotation est de $5/100^\circ$ [44]. Cette méthode ne contrôle pas l'angle de flexion entre les surfaces. Cet angle dépend uniquement des désorientations initiales de chacun des substrats (de l'ordre de 0.1°).

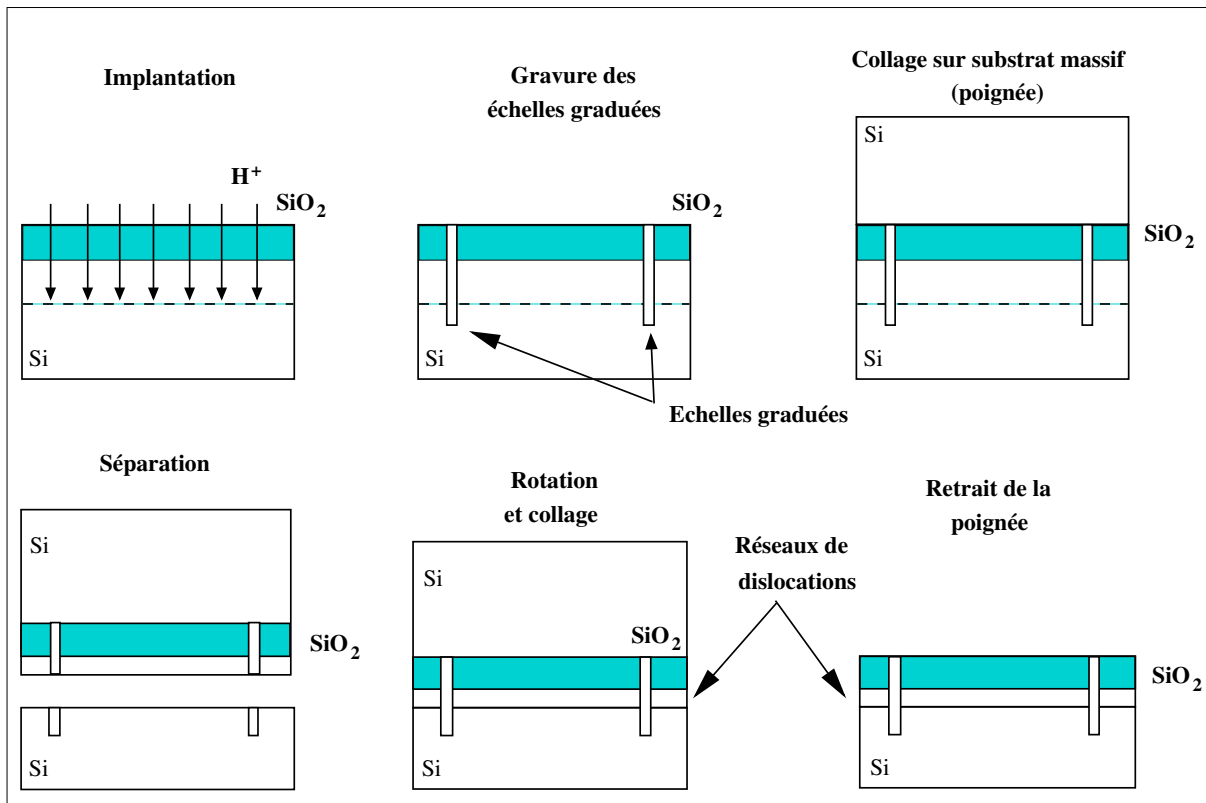


FIG. 2.3: Collage moléculaire d'un film mince sur un substrat, avec un contrôle précis de l'angle de rotation dans le plan : méthode de l'échelle graduée. Le substrat final est désoxydé, et le film mince collé peut être aminci par oxydation sacrificielle ou gravure chimique.

La méthode de l'échelle graduée (Fig. 2.3) repose essentiellement pour cette étude sur un procédé de fracture. Ce procédé consiste (schématiquement) à implanter de l'hydrogène dans un substrat oxydé (dose d'environ $5.10^{16} /\text{cm}^2$), à coller sur un autre substrat, et à provoquer une fracture parallèle à la surface au niveau de la zone implantée. Ce procédé permet d'obtenir un plan de fracture à une distance d'environ 200 nm sous la surface. Dans la méthode de l'échelle graduée, un substrat massif de Si, oxydé, est implanté hydrogène. Ensuite des graduations circulaires sont gravées à la périphérie du substrat, plus profondément que la zone implantée. Un substrat massif est collé en haut de cette structure, ce substrat (ou poignée) sert de maintien mécanique au film mince de Si qui est généré lors de la séparation. Cette séparation aboutit à deux surfaces morphologiquement jumelles. Ces deux surfaces sont recollées,

en contrôlant la rotation en microscopie infrarouge grâce aux échelles gravées. C'est une méthode de contrôle indépendante de la cristallographie. La poignée est ensuite enlevée.

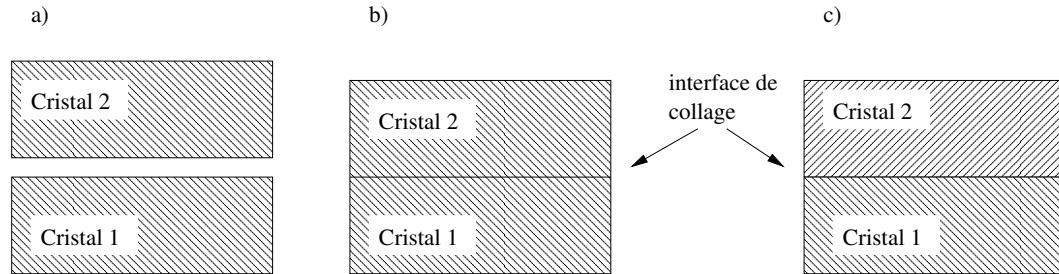


FIG. 2.4: Contrôle de la flexion dans la méthode de l'échelle graduée. Les plans (001) sont schématisés par les lignes penchées, en exagérant fortement la vicinalité. (a) Séparation de deux surfaces jumelles. (b) Collage avec un faible angle de rotation. (c) Collage après une rotation de 180° : l'angle de flexion d'interface est le double de l'angle de vicinalité initial.

La précision de cette technique dépend du nombre de graduations gravées pour le vernier. Des mesures en diffraction de rayons X ont montré une précision de l'ordre de $5/1000^\circ$ [46] pour l'angle de rotation. Dans la méthode de la roue de wagon, l'angle de flexion dépend essentiellement des angles initiaux de désorientation de chaque substrat. Dans la méthode de l'échelle graduée, les deux surfaces jumelles ont (en l'absence de rotation dans le plan) la même désorientation initiale θ_0 (par rapport à un plan idéal (001)). Idéalement, en recollant ces surfaces sans les désorienter, on pourrait recréer un cristal sans dislocation. En introduisant une faible désorientation dans le plan (de l'ordre de 0.5° à 1°), on crée très peu de flexion. On peut alors parler d'un collage en rotation pure, la flexion étant résiduelle. Au contraire (voir Fig. 2.4), en effectuant une rotation de 180° , la désorientation devient $2\theta_0$. Pour une rotation de 180° exactement, on parle de collage en flexion pure, et dans les autres cas, on parle de collage en flexion et rotation.

Pour ces collages, on obtient un substrat constitué d'un film mince de 200 nm de Si, monocristallin, collé sur un substrat massif de Si. Pour approcher l'interface de collage de la surface libre du film mince, il faut amincir ce film. Deux techniques ont été utilisées dans cette étude : l'oxydation thermique sacrificielle, ou l'attaque chimique. Les critères d'un bon amincissement sont l'homogénéité sur l'ensemble de la plaque, le contrôle de l'épaisseur finale, et une rugosité finale du film mince faible.

L'oxydation thermique sacrificielle respecte ces trois critères [44]. Cette technique consiste à oxyder le film mince dans un four, en contrôlant l'épaisseur du film d'oxyde formé. Le ratio de volume entre une maille de Si oxydée et une maille de Si non oxydée vaut environ 2,17. La quantité restante de film de Si se déduit donc de la mesure de l'épaisseur de SiO_2 formé avec une précision d'environ 2 nm. L'homogénéité de cet amincissement est bonne (5 nm sur une plaque de 100 mm de diamètre), ce qui

permet de ne pas dégrader l'homogénéité du SOI de départ. L'interface Si/SiO₂ pour un oxyde thermique a la propriété d'être très lisse, si la surface initiale n'est pas trop rugueuse. Le seul inconvénient de cette technique est la température de la réaction : en effet, certains joints de grains d'interface sont instables à haute température [47]. C'est pourquoi la voie chimique a été explorée, pour obtenir des procédés d'amincissement à température ambiante et conserver les réseaux de dislocations.

Plusieurs solutions chimiques ont été envisagées : les deux principales sont le TMAH (tétraméthylhydroxylamine) et le SC1 (pour *standard cleaning*, NH₄⁺/OH⁻/H₂O₂/H₂O). Le TMAH grave rapidement le silicium, de l'ordre de 30 nm/min, ce qui est trop important pour permettre un contrôle précis de l'épaisseur finale. En outre, sa vitesse de gravure, plus importante pour les plans {111}, amplifie la rugosité initiale. Le SC1 grave beaucoup plus lentement (environ 0.25 nm/h). La précision sur l'épaisseur finale est donc correcte. De plus, cette solution augmente faiblement la rugosité initiale.

Il y a donc le choix entre un amincissement thermique sacrificiel qui, dans le cas où l'interface est stable, laisse une surface très plane après attaque ; ou bien un amincissement chimique, qui est neutre vis-à-vis de la stabilité de l'interface, mais qui libère une surface plus rugueuse. Le problème de la stabilité des interfaces spécifiques à ces collages et du glissement des dislocations vers la surface (le long des plans {111}) a été étudié dans la thèse de Rousseau [48]. Il y a trois mécanismes distincts responsables du glissement des dislocations : la force exercée sur les dislocations à cause du gradient d'atomes interstitiels, la force image qui s'exerce sur les dislocations à cause de la présence proche d'une surface, et la contrainte exercée sur le silicium par la couche d'oxyde thermique lors de sa formation. Cette étude est complexe, car la stabilité dépend aussi des angles de flexion et de rotation, donc des densités relatives des différents types de dislocations, et de l'épaisseur de la couche collée. Les critères de stabilités *a priori* n'ont pas pu être déterminés précisément ; cependant, nous avons remarqué que pour la même épaisseur de couche collée, un interface de collage comprenant deux types de réseaux de dislocations (mixtes et vis pour la flexion et la rotation) est plus stable qu'une interface de collage ne comportant qu'un réseau de dislocations vis. Mais ceci est une observation générale, qui ne nous a pas empêché d'obtenir des interfaces stables pour des rotations pures. Dans la suite, les deux types d'amincissements ont été utilisés.

2.1.2 Les réseaux de dislocations

Le collage moléculaire hydrophobe Si/Si précédemment décrit crée, à l'interface de collage, des réseaux de dislocations. Nous allons maintenant nous intéresser à la nature de ces dislocations, et à leurs interactions.

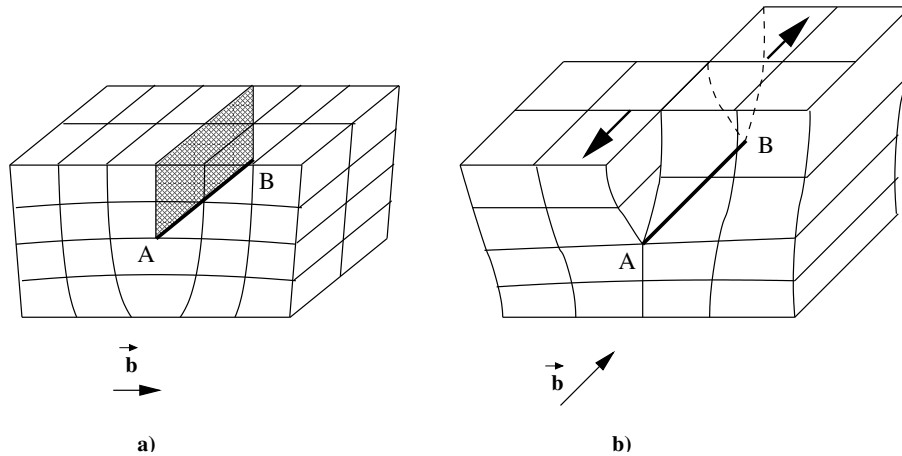


FIG. 2.5: Deux dislocations schématisées : (a) dislocation coin. (b) dislocation vis. Le vecteur de Burgers correspondant est indiqué par \vec{b} .

Les dislocations vis, coins et mixtes

Les dislocations sont des défauts du réseau cristallin. Pour un réseau cubique, il existe deux types de dislocations facilement représentables : les dislocations coins et les dislocations vis (voir Fig. 2.5). La dislocation coin est formée par l'insertion d'un demi plan atomique, elle est matérialisée par la ligne AB sur la figure 2.5-a). La dislocation vis est formée par le décalage d'une maille d'une partie du cristal (voir Fig. 2.5-b)). C'est un mouvement de cisaillement. Il existe aussi un autre type de dislocation, qui va nous intéresser dans la suite mais qui n'a pas de représentation simple : il s'agit des dislocations mixtes à 60° , qui possèdent des composantes coins et vis.

Une dislocation est caractérisée par son vecteur de Burgers, qui est un vecteur du réseau cristallin. On détermine le vecteur de Burgers en dessinant, autour de la dislocation et suffisamment loin du coeur, un circuit fermé passant par les noeuds du réseau cristallin. Lorsqu'on enlève le défaut constitué par la dislocation du réseau cristallin, le vecteur de Burgers est la différence de chemin définie en parcourant le même circuit que précédemment (voir Fig. 2.6).

Une dislocation vis a un vecteur de Burgers parallèle aux directions des dislocations vis, $a_0/2[110]$, de norme $|\vec{b}| = a_0/\sqrt{2}$. Elle peut se dissocier en deux partielles [49], qui sont des dislocations mixtes à 30° : $a_0/2[110] \rightarrow a_0/6[211] + a_0/6[12\bar{1}]$. Ces deux partielles sont séparées par une faute d'empilement le long des plans $\{111\}$.

Une dislocation mixte est une dislocation qui comporte à la fois une composante coin et une composante vis. Le vecteur de Burgers d'une dislocation mixte à 60° est du type $a_0/2[0\bar{1}1]$, il forme un angle de 60° avec la direction $\langle 110 \rangle$.

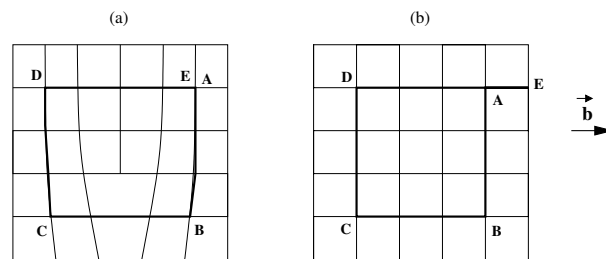


FIG. 2.6: Construction du vecteur de Burgers d'une dislocation coin (cas de la figure 2.5 (a)). (a) Le chemin ABCDE autour de la dislocation. (b) Le même chemin, en passant par les mêmes noeuds, dans une zone du cristal sans défauts. Le vecteur de Burgers est égal à \overrightarrow{AE} .

Les réseaux de dislocations formés par collage

Lors du collage moléculaire, il y a une étape de recuit à haute température (au dessus de 1000°C), qui a pour rôle de stabiliser l'interface de collage. Ce recuit a en outre pour effet d'ordonner à longue distance les dislocations et de former des réseaux réguliers. L'organisation en réseau carré des dislocations vis peut être compris grâce à une figure de Moiré (Fig. 2.7). Cette figure constitue une approximation, car elle ne prend pas en compte les déplacements atomiques induits par les dislocations. On observe néanmoins sur cette figure des zones de coïncidence, et des zones d'anti-coïncidence qui formeront les lignes de dislocations vis.

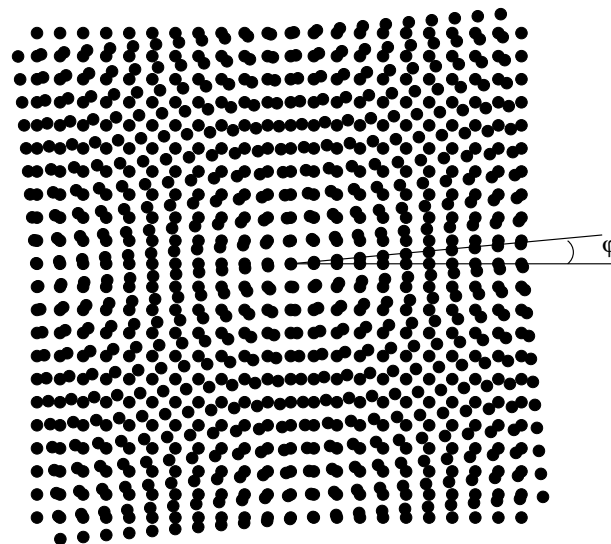


FIG. 2.7: Figure de Moiré obtenue en superposant deux réseaux carré identiques tournés l'un par rapport à l'autre d'un angle φ .

La périodicité Λ d'un réseau de dislocations induit par une désorientation d'angle φ est donnée par

la formule de Frank [50] :

$$\Lambda = \frac{b}{2 \sin(\varphi/2)} \quad (2.1)$$

Dans le cas d'un réseau de dislocations vis, en utilisant le vecteur de Burgers des dislocations vis et l'angle de rotation φ , la formule de Frank s'écrit :

$$\Lambda_{vis} = \frac{a_0}{2\sqrt{2} \sin(\varphi/2)} \quad (2.2)$$

L'équation (2.2) relie l'angle de rotation φ dans le plan entre les deux cristaux à la périodicité du réseau de dislocations, le long de la direction $\langle 110 \rangle$. Le contrôle de cet angle de rotation détermine donc la précision de la périodicité du réseau.

Dans le cas d'un réseau de lignes de dislocations mixtes, pour un angle de flexion θ , la formule de Frank s'écrit :

$$\Lambda_{mixte} = \frac{a_0}{2 \tan \theta} \quad (2.3)$$

en considérant que seule la composante normale à l'interface du vecteur de Burgers des dislocations mixtes contribue à la flexion (vecteur effectif $b = a_0/2$). La figure 2.8 donne pour les cas de la rotation et le cas de la flexion, les valeurs de périodicité en fonction de l'angle de désorientation, calculée d'après la formule de Frank.

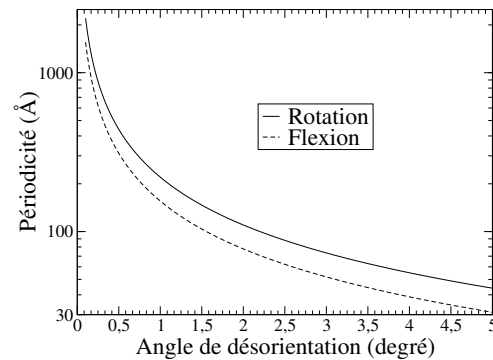
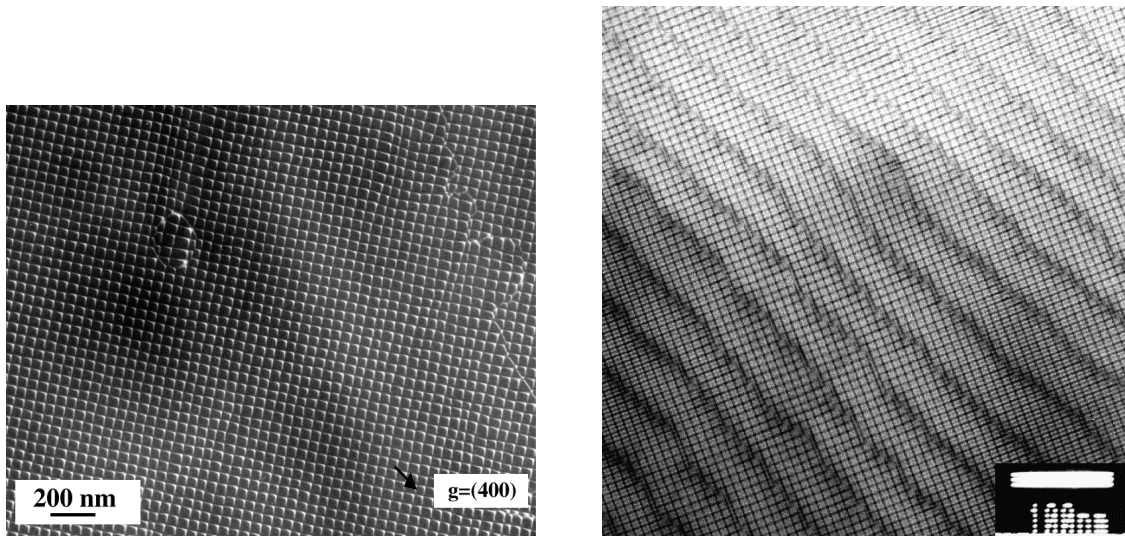


FIG. 2.8: Périodicité des réseaux de dislocations en fonction de l'angle de désorientation.

La figure 2.9 montre deux images² en TEM de deux types de réseaux de dislocations : un réseau de rotation pure 2.9(a), et un réseau de flexion et rotation 2.9(b).

On peut noter sur ces images la grande régularité du réseau de dislocation vis. Les lignes de dislocations vis sont très droites, et orthogonales entre elles. On observe ensuite sur l'image 2.9(b) que les lignes de dislocations mixtes sont légèrement sinueuses autour d'une direction moyenne. Ces directions moyennes sont parallèles entre elles. Comme on va le montrer dans le paragraphe suivant, les lignes

²Images réalisées par K. Rousseau et J. L. Rouvière [48], CEA/DRFMC.



(a) Réseau de rotation pure. Angles mesurés : $\varphi = 0.43^\circ$, $\theta \simeq 0^\circ$. Conditions d'imagerie : faisceau faible.
 (b) Présence simultanée du réseau de flexion et du réseau de rotation. Angles mesurés : $\varphi = 2.75^\circ$, $\theta = 0.3^\circ \pm 0.06^\circ$

FIG. 2.9: Microscopie électronique² en transmission en vue plane des réseaux de dislocations

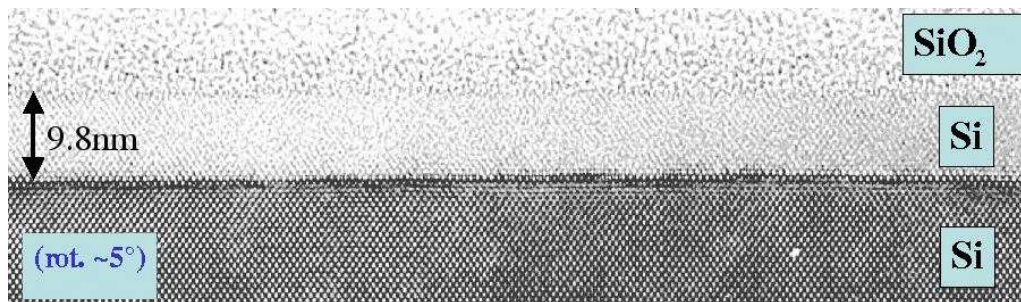


FIG. 2.10: Microscopie électronique en transmission² en vue en coupe de l'interface de collage, d'un échantillon dont la rotation vaut environ 5° . Cette image montre la planéité de l'interface. Les dislocations restent confinées dans le plan d'interface (sauf en cas de dissociation, auquel cas une partielle reste à l'interface et l'autre partielle "monte" dans la couche collée).

moyennes de dislocations mixtes sont en fait constituées de segments de lignes de dislocations mixtes alternées. Ceci explique le caractère sinueux des lignes autour d'une direction moyenne.

La figure 2.10 montre une image TEM de l'interface de collage. On peut observer que l'interface de collage est plane. Les dislocations sont confinées dans le plan d'interface. Dans ce travail, la dissociation n'a pas été spécifiquement étudiée (se reporter à la thèse de Rousseau pour plus de détails [48]). Une approximation des champs élastiques créés par un réseau de dislocations dissociées est proposée à la

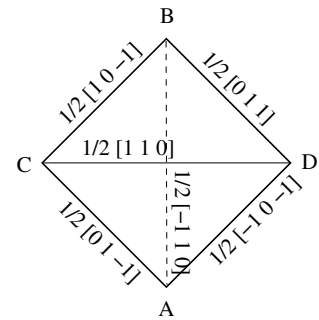
section 3.3.

Nous allons maintenant décrire les interactions entre un réseau carré de dislocations vis et une ligne de dislocations mixtes.

Interaction des dislocations

Sur la figure 2.9(a), on observe en haut à droite une ligne de dislocations mixtes résiduelle. Cette ligne n'a pas de direction moyenne bien définie, car elle ne fait pas partie d'un réseau régulier de flexion. On peut noter que cette ligne de dislocations induit un déphasage du réseau carré de dislocations vis d'une demi-période, dans les deux directions du réseau carré. La même observation peut être réalisée sur la figure 2.9(b), où chaque ligne de dislocations mixtes induit un déphasage du réseau carré qu'elle traverse. Ce déphasage est toujours égal à une demi-période du réseau de dislocations vis.

FIG. 2.11: Tétraèdre de Thompson. L'orientation des vecteurs se fait dans l'ordre alphabétique des extrémités des vecteurs.



On introduit avec la figure 2.11 le tétraèdre de Thompson [51]. Le tétraèdre de Thompson fournit une notation compacte pour les vecteurs de Burgers. Les vecteurs de Burgers des dislocations vis sont représentés par les segments AB et CD. Les vecteurs de Burgers des dislocations à 60° sont représentés par les segments AC, AD, BC et BD.

La figure 2.12 décrit la méthode exposée par Zhu *et al.* [52], d'après les travaux de Thompson, Frank et Amelinckx [50, 53]. Cette méthode a pour but de décomposer l'interaction de deux dislocations, en utilisant les notations compactes fournies par le tétraèdre de Thompson. On commence avec une ligne AB (dislocation vis) et une ligne CA (dislocation à 60°) orthogonale (Fig. 2.12(a)). Les lignes hachurées (Fig. 2.12(b)) montrent que le quadrant sud-est ne contient que la lettre A. Donc les dislocations CA et AB vont réagir pour donner un segment CB (Fig. 2.12(c)). Cette réaction a lieu parce qu'elle est énergétiquement favorable. En effet, l'énergie d'une dislocation est proportionnelle à b^2 . Donc au départ, l'énergie de la jonction est proportionnelle à $CA^2 + AB^2$. La nouvelle jonction, formée par le segment CB, a donc une énergie proportionnelle à CB^2 . Or $CB^2 = (CA + AB)^2 = CA^2 + AB^2 + 2CA \cdot AB$, et $CA \cdot AB < 0$. Donc il est énergétiquement favorable de créer un segment CB pour la jonction des dislocations CA et AB. De plus, on peut montrer qu'un réarrangement de ces segments avec des angles de 120° environ est plus favorable d'un point de vue énergétique (voir Fig. 2.12(d)).

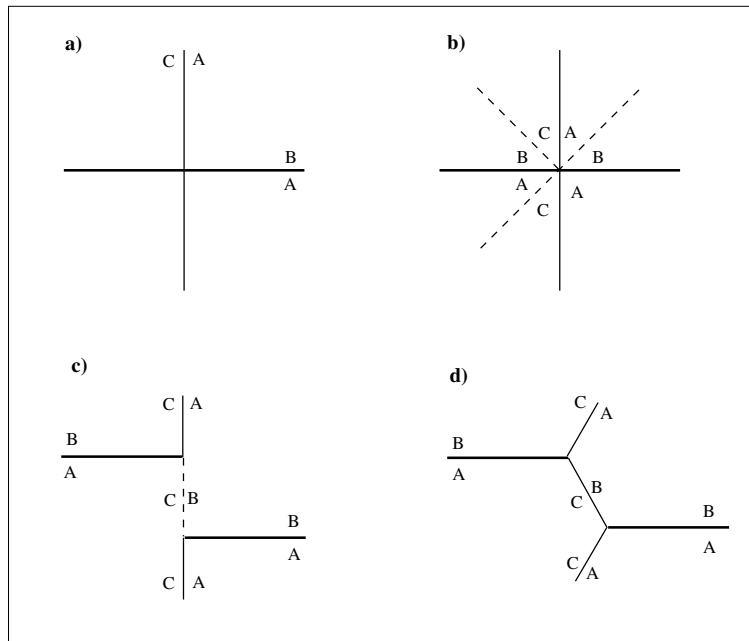


FIG. 2.12: Intersection de deux lignes de dislocation, de type CA (dislocation à 60°) et AB (dislocation vis). a) situation initiale. b) Séparation des quadrants. c) Réarrangement et création d'un segment de jonction. d) Orientation avec des angles de 120° entre les lignes de dislocation.

Cette méthode pour analyser l'interaction des dislocations peut être appliquée à une ligne de dislocations mixtes croisant un réseau carré de dislocations vis [51, 52, 48]. La figure 2.13 l'illustre pour une ligne de dislocations mixtes dont l'orientation générale est du type $\langle 110 \rangle$, donc perpendiculaire à une des lignes de dislocations vis. Mais d'autres orientations (Fig. 2.9(b)) peuvent être aussi construites. De façon générale, le déphasage d'une demi-période est dû à l'équipartition de l'énergie dans les segments à 120° .

En résumé, le collage moléculaire hydrophobe Si/Si(001) crée deux types de réseaux de dislocations : un réseau carré de dislocations vis associé à la rotation, et un réseau de lignes de dislocations mixtes associé à la flexion. Technologiquement, l'angle de rotation est contrôlé à 0.005° près. L'angle de flexion, qui n'est pas contrôlable facilement, peut être éliminé grâce à la méthode de l'échelle graduée. Les dislocations sont confinées à l'interface, et leurs interactions sont bien connues. Les sections suivantes sont consacrées à l'étude structurale des dislocations par diffraction et diffusion de rayons X.

2.2 Rayons X et incidence rasante

L'utilisation de la diffraction de rayons X a pour but d'étudier la qualité des réseaux de dislocations. En particulier, c'est une méthode extrêmement précise et non destructive pour mesurer les périodicités et

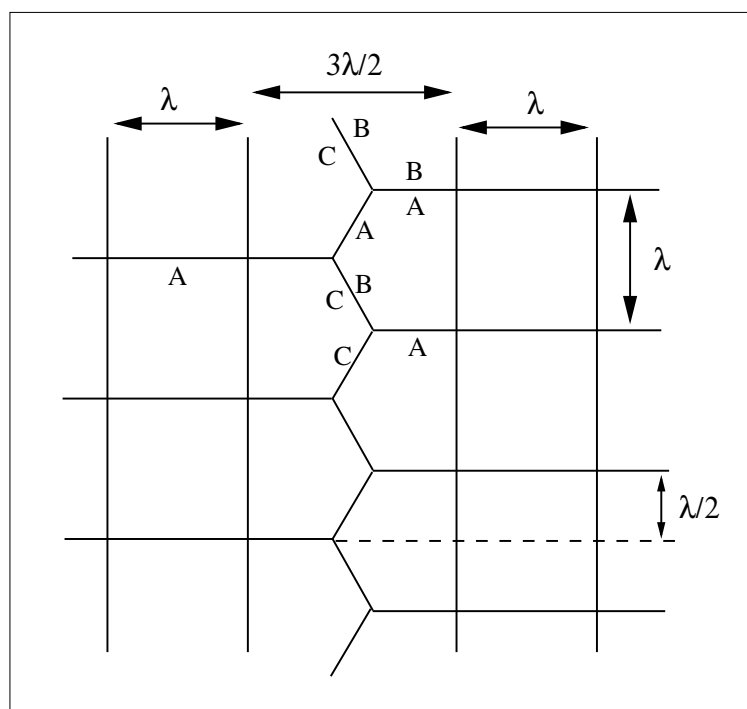


FIG. 2.13: Intersection d'un réseau carré de dislocations vis avec une ligne de dislocations mixtes. La période du réseau carré est λ . L'interaction du réseau de vis avec la ligne de mixtes décale le réseau carré d'une demi-période parallèlement à la ligne de mixtes.

les orientations des réseaux.

La diffraction de rayons X a été étudiée de manière exhaustive dans de nombreux ouvrages (voir par exemple le travail de Cowley [54] et l'ensemble des cours HERCULES [55]). Pour des publications plus spécifiques à l'incidence rasante, on pourra se reporter aux travaux de Marra et Eisenberger [56], de Holý [57] ou Renaud [58]). Nous nous contenterons ici de rappeler les notions et le formalisme nécessaires pour la compréhension des études entreprises.

2.2.1 Utilisation du rayonnement synchrotron

La nature de nos échantillons, c'est-à-dire un plan de dislocations enterré à quelques dizaines de nanomètres sous la surface, nous oblige à utiliser des techniques de surface pour les études structurales. En effet, pour éviter de noyer le signal de surface dans le signal de volume, il faut sonder une faible épaisseur de matière en surface. La quantité de matière sondée, d'une épaisseur de quelques dizaines de nanomètres à la surface (voir la figure 2.16 pour la pénétration des rayons X), est très faible. Il faut donc un flux de photons X de forte brillance. De plus, une faible divergence du faisceau est nécessaire pour pouvoir résoudre la finesse des pics de dislocations.

Toutes ces considérations rendent indispensable l'utilisation du rayonnement synchrotron, et nos expériences ont été réalisées à l'ESRF (Grenoble). La majorité des expériences de diffraction a été réalisée sur la ligne CRG/IF (BM32), soit sur le goniomètre multi-techniques (GMT, Fig. 2.14), soit sur l'instrument SUV, qui possède un goniomètre dans une chambre ultra-vide équipée pour réaliser des dépôts en épitaxie par jets moléculaires. Les expériences de diffusions ont été réalisées soit sur l'instrument SUV de BM32, soit sur la ligne ID32 de l'ESRF.

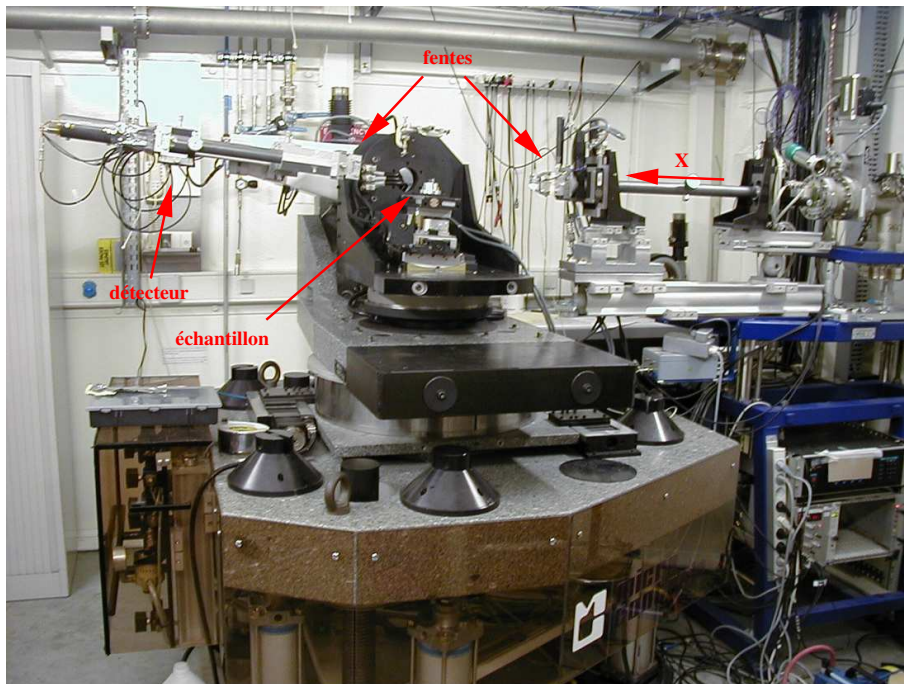


FIG. 2.14: Photo de face du goniomètre GMT de BM32. Sont indiqués par des flèches la direction du faisceau X incident, les éléments de collimation proches de l'échantillon (fentes), la position de l'échantillon et la position du détecteur.

2.2.2 Notations

Les vecteurs d'ondes en incidence et en émergence sont notés respectivement \vec{k}_i et \vec{k}_f . On définit le *transfert de moment* \vec{Q} par $\vec{Q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$. L'intensité diffractée peut être exprimée en fonction de ce vecteur \vec{Q} .

Les principaux angles sont reportés sur la figure 2.15 : les angles d'incidence et d'émergence par rapport au plan de l'échantillon sont notés α_i et α_f ; les angles d'incidence et d'émergence dans le plan

de l'échantillon sont notés θ_i et θ_f . Les composantes de \vec{Q} peuvent s'exprimer en fonction de ces angles :

$$\begin{aligned} q_x &= K(\cos \alpha_f \cos \theta_f - \cos \alpha_i \cos \theta_i) \\ q_y &= K(\cos \alpha_f \sin \theta_f + \cos \alpha_i \sin \theta_i) \\ q_z &= K(\sin \alpha_f + \sin \alpha_i) \end{aligned} \quad (2.4)$$

où K est la norme des vecteurs d'onde ($K = 2 * \pi / \lambda$). On définit aussi l'angle ω , qui repère la rotation de l'échantillon autour de la normale à sa surface libre.

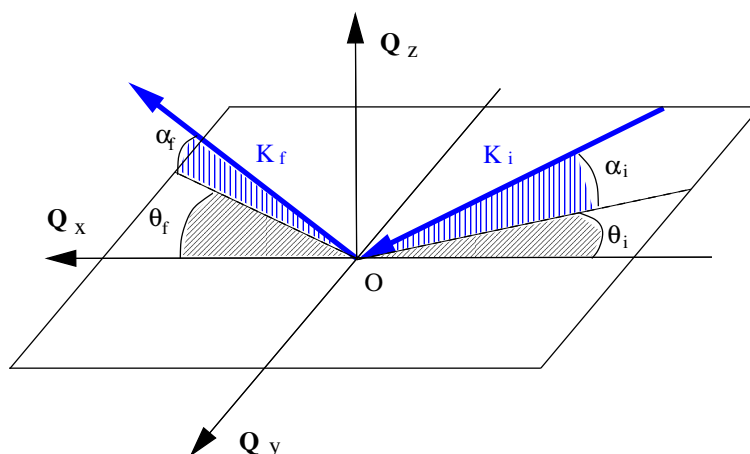


FIG. 2.15: Schéma des angles et vecteurs utilisés en diffraction en incidence rasante

Sur la ligne de lumière BM32³, la divergence angulaire verticale du faisceau est 0.13 mrad à 20 keV. La divergence horizontale est de 2.8 mrad. Pour ne pas dégrader la résolution dans le plan de l'échantillon, celui-ci est placé verticalement sur le goniomètre (Fig. 2.14). Cela permet en outre d'avoir une tolérance un peu plus grande sur l'alignement de la normale à l'échantillon par rapport à l'axe du goniomètre.

2.2.3 Principes généraux de l'incidence rasante

Dans le domaine des rayons X, l'indice de réfraction n est complexe ; il peut se mettre sous la forme $n = 1 - \delta - i\beta$. La partie réelle de cet indice est caractéristique de la réfraction, alors que sa partie imaginaire est caractéristique de l'absorption. Pour du silicium, à une énergie de 10 keV⁴, $\delta = 4.917 \times 10^{-6}$ et $\beta = 7.354 \times 10^{-8}$.

Pour comprendre l'intérêt de cette technique, il faut décrire la propagation d'un faisceau X en incidence rasante sur une surface. On note α_t l'angle de transmission par rapport à la surface. Les coefficients

³http://www.esrf.fr/exp_facilities/BM32/textes/contenu/beamline.htm

⁴Source : Center for X-Ray Optics, <http://www-cxro.lbl.gov/>

de Fresnel r et t , correspondant aux rapports d'amplitudes des ondes réfléchies et transmises sur l'onde incidente, sont calculés en appliquant les conditions de continuité aux champs électromagnétiques à la surface de l'échantillon :

$$\begin{cases} r = \frac{\sin \alpha_i - n \sin \alpha_t}{\sin \alpha_i + n \sin \alpha_t} \\ t = \frac{2 \sin \alpha_i}{\sin \alpha_i + n \sin \alpha_t} \end{cases} \quad (2.5)$$

Comme l'indice n est très proche de 1, on néglige l'influence de la polarisation sur les coefficients de transmission et de réflexion. On a alors pour les intensités :

$$R = r^2 \text{ et } T = t^2 \quad (2.6)$$

Il existe un angle d'incidence critique noté α_c pour lequel $\alpha_t = 0$, ce qui veut dire que le faisceau transmis se propage parallèlement à la surface (et que les ondes normales à la surface sont évanescentes). Cette partie du faisceau est extrêmement intéressante, car en se propageant parallèlement sous la surface à une faible profondeur, le faisceau transmis va être diffusé par les objets à la surface ou faiblement enterrés. Deux paramètres deviennent importants pour juger de l'utilité de ce faisceau transmis : sa profondeur de pénétration, et son intensité par rapport au faisceau incident, c'est à dire la valeur de T .

Pour du silicium, à une énergie de 10 keV, l'angle critique est $\alpha_c = 0.18^\circ$. A cet angle, la profondeur de pénétration du faisceau (voir Fig. 2.16), définie comme la profondeur à laquelle l'intensité est divisée par e , vaut 36 nm^5 . Calculons maintenant l'intensité transmise en fonction de l'angle d'incidence.

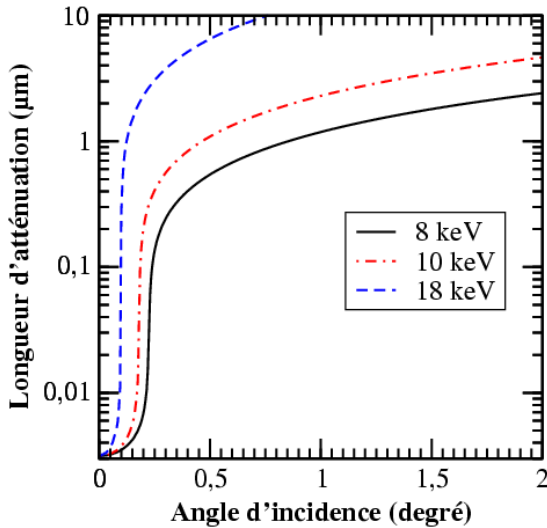


FIG. 2.16: Longueur d'atténuation des rayons X en fonction de l'angle d'incidence. La longueur d'atténuation est définie comme la longueur au bout de laquelle l'intensité est divisée par e .

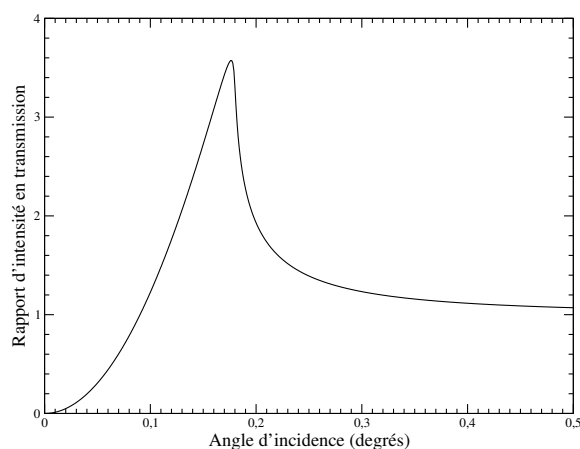
On utilise la relation de Snell-Descartes $\cos \alpha_i = n \cos \alpha_t$ pour exprimer t de l'équation (2.5). On obtient la relation suivante :

$$t = \frac{2 \sin \alpha_i}{\sin \alpha_i + \sqrt{n^2 - \cos^2 \alpha_i}} \quad (2.7)$$

⁵Source : Center for X-Ray Optics, <http://www-cxro.lbl.gov/>

On trace alors T en fonction de α_i (Fig. 2.17).

FIG. 2.17: Rapport de transmission en intensité T en fonction de l'angle d'incidence. Le maximum correspond à l'angle critique. Aux grands angles, le rapport tend asymptotiquement vers 1.



On peut observer sur la figure 2.17 une augmentation du rapport de transmission, autour de l'angle critique. L'intensité du faisceau réfracté, juste après la surface (sur quelques nanomètres de profondeur), est environ 3.5 fois plus forte que l'intensité du faisceau juste avant la surface (intensité du faisceau dans le vide). Cet effet géométrique ne viole pas les principes de conservation de l'énergie : en particulier, les sections des faisceaux incident et réfracté ne sont pas les mêmes. Pour profiter de cette augmentation, et donc être sensible à la surface, on aura intérêt à se placer au voisinage de l'angle critique.

On dispose donc d'une sonde qui pénètre de quelques nanomètres sous la surface de l'échantillon.

2.3 Diffraction de rayons X

2.3.1 La fonction de résolution

Théoriquement, l'intensité diffractée est mesurée en un point de l'espace réciproque repéré par le vecteur le transfert de moment \vec{Q} . En pratique, l'intensité diffractée est intégrée dans un volume de l'espace réciproque autour de \vec{Q} . Ce volume de l'espace réciproque est défini par la *fonction de résolution* de l'instrument. Les dimensions de ce volume, assimilé à un ellipsoïde, dépendent de trois paramètres :

- la divergence angulaire du faisceau incident ;
- sa largeur spectrale ;
- l'acceptance angulaire du détecteur.

Dans le cas général à trois dimensions, la fonction de résolution est un volume ellipsoïdal tangent à la sphère d'Ewald. Ce cas est traité dans la thèse de Veron [59], et une autre approche est donnée par Holý *et al.* [57].

La divergence angulaire du faisceau incident δ_i induit une distribution d'angles d'incidence. Cette divergence a pour origine la divergence horizontale du rayonnement synchrotron, et l'ouverture des fentes

en amont de l'échantillon. De même, l'acceptance angulaire du détecteur autorise de petites variations de k_f . Donc, expérimentalement, plus les fentes du détecteur sont fermées plus le volume de mesure de l'intensité intégrée est petit (Fig 2.18). Enfin, la largeur spectrale du faisceau induit une épaisseur finie de la sphère d'Ewald. L'ordre de grandeur de la dispersion en énergie du faisceau sur la ligne BM32 de l'ESRF est $\frac{\Delta E}{E} \simeq 10^{-4}$ (le monochromateur en entrée de ligne est un bloc de Si(111)).

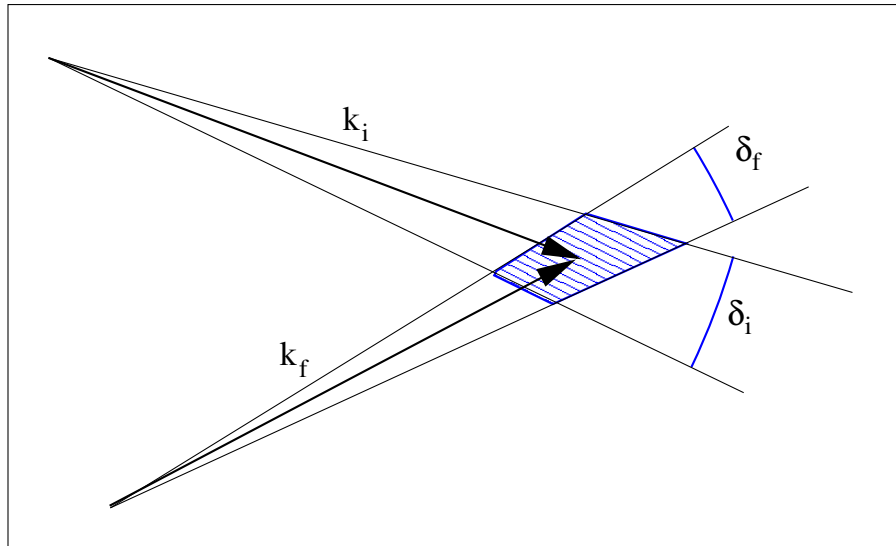


FIG. 2.18: Aire de la fonction de résolution définie par la divergence des vecteurs d'ondes. La divergence de k_i est liée à la divergence du faisceau et contrôlée par les fentes en amont de l'échantillon. La divergence de k_f est définie par l'ouverture des fentes devant le détecteur.

Comme nous nous intéressons ici uniquement à la diffraction de surface, pour des noeuds du réseau réciproque de type $\{hk0\}$, nous nous bornerons à décrire la fonction de résolution projetée dans le plan de l'échantillon. Cette description est une approximation qui ne prend pas en compte les angles hors du plan. En réalité, l'incidence étant rasante mais non nulle, la sphère d'Ewald est légèrement inclinée par rapport au plan de l'échantillon. Cependant, les angles considérés étant faibles (de l'ordre de 0.1° en incidence), nous considérons cette approximation comme acceptable.

Dans la suite, les réseaux de dislocations seront essentiellement sondés avec des balayages angulaires en fonction de l'angle ω qu'on appellera ω -scans. Un ω -scan est l'enregistrement, pour une position du détecteur fixe, de l'intensité diffractée lors de la rotation de l'échantillon autour de sa normale. Cette rotation est repérée par l'angle ω . Lors d'un ω -scan, les angles θ_i , θ_f , α_i et α_f sont fixes.

Projetée dans le plan, la fonction de résolution définit une surface allongée, tangente à la sphère d'Ewald au point repéré par \vec{Q} (voir Fig. 2.19). La fonction de résolution est donc orthogonale à \vec{k}_f . Un angle important pour notre étude est l'angle γ : c'est l'angle entre le transfert de moment et la fonction de

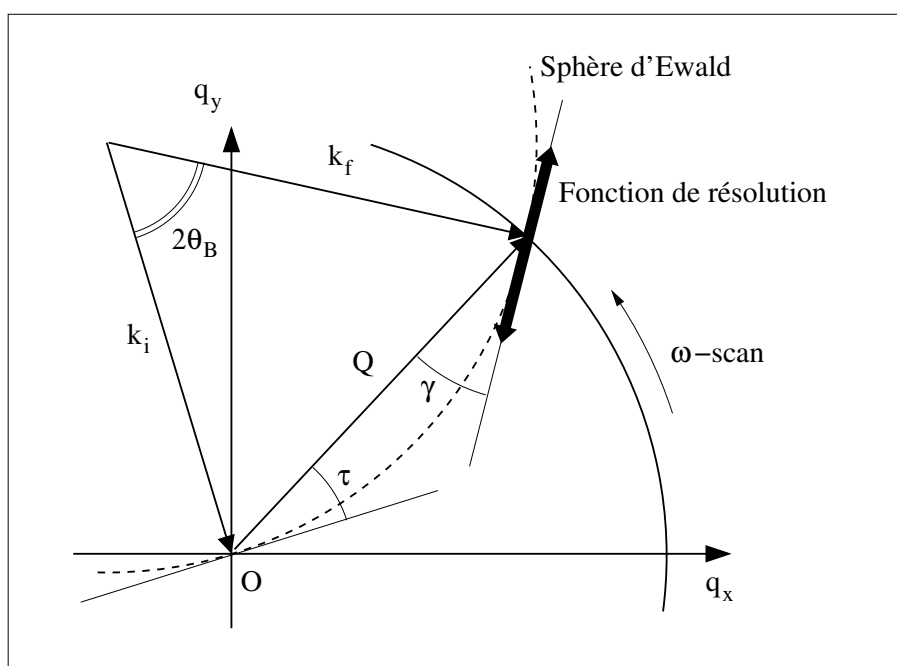


FIG. 2.19: Schéma de la fonction de résolution, en projection dans le plan de l'échantillon, dans l'espace réciproque. La sphère d'Ewald est indiquée en pointillé. Le trajet du transfert de moment \vec{Q} est indiqué pour un balayage en fonction de l'angle ω . La flèche bifide tangente à la sphère d'Ewald représente la surface de la fonction de résolution projetée dans le plan $\{O, q_x, q_y\}$

résolution. Lors d'un ω -scan, cet angle détermine quelle *portion* de l'espace réciproque est mesurée. On définit aussi τ , l'angle entre la tangente à la sphère d'Ewald à l'origine du réseau réciproque et le transfert de moment. Par des considérations géométriques, on montre que $\gamma = 2\theta_B - \tau$. Dans une position de Bragg, et dans le cas où les vecteurs \vec{Q} , \vec{k}_i et \vec{k}_f sont coplanaires (ce qui est notre cas si on se place dans le plan de la surface), alors on montre aussi que $\gamma = \tau = \theta_B$. L'approximation consiste ici à ne pas considérer les composantes verticales des vecteurs \vec{k}_i et \vec{k}_f .

Pour résumer, en position de Bragg, dans l'approximation de vecteurs contenus dans le plan de la surface de l'échantillon, la fonction de résolution fait un angle θ_B avec le transfert de moment. Les dimensions horizontales de la fonction de résolution sont déterminées par la divergence du faisceau incident et l'acceptance angulaire du détecteur. Le trajet effectué par le transfert de moment lors d'un ω -scan est un arc de cercle, autour de l'origine du réseau réciproque, et dont le rayon vaut Q (voir Fig. 2.19). Cet arc de cercle peut localement être assimilé à sa tangente.

2.3.2 Collage (001) : rotation pure

Les premiers résultats de diffraction présentés sont ceux des collages de surfaces (001) en rotation pure. En effet, ce type d'échantillon ne contient qu'un seul type de réseau de dislocations, et l'interprétation en est plus facile. En outre, nous allons essentiellement nous intéresser au plan $Q_z = 0$ de l'espace réciproque. Dans ce plan, le ω -scan autour de la position de Bragg (220) permet d'obtenir rapidement des informations structurales. En effet, avec ce type de balayage, on peut tout de suite savoir si le réseau de dislocations existe, et quel est l'angle associé à ce réseau.

Si on considère un monocristal de Si, les calculs du facteur de structure montrent que la réflexion (220) est intense. En diffraction de surface, la troncature du cristal infini (c'est à dire l'existence d'une surface) se traduit dans l'espace réciproque par une tige normale au plan $Q_z = 0$ (voir [57]). Donc, si on met en contact, sans déformation, deux surfaces de monocristaux de Si(001), dans l'espace réciproque on aura la superposition de deux familles de tiges. Chacun des monocristaux définit un repère de l'espace réciproque. Ces deux repères sont centrés à l'origine de l'espace réciproque, sont coplanaires avec $Q_z = 0$, et sont tournés l'un par rapport à l'autre d'un angle φ (voir Fig. 2.20). Il est alors possible de

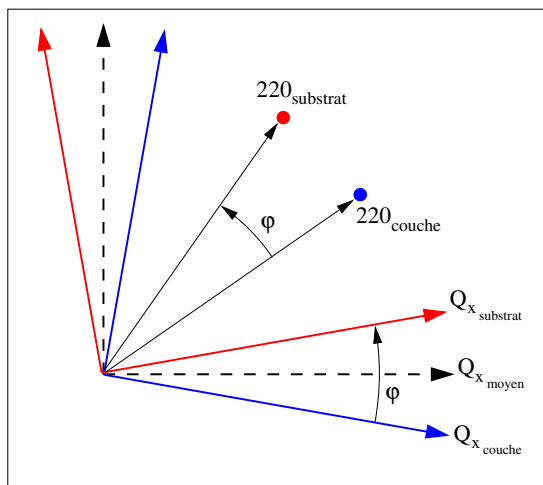


FIG. 2.20: Construction de l'espace réciproque pour un collage (001), vu à $Q_z = 0$. Les déformations induites par le collage ne sont pas prises en compte ici.

définir un référentiel moyen. Ce référentiel sera utilisé ensuite par défaut. La construction de cet espace réciproque associé au collage (sans déformation) de deux surfaces (001) nous indique que, lors d'un ω -scan autour de la position 220 du référentiel moyen, il y aura au moins deux pics allumés, correspondant aux tiges de troncatures (220) de la couche et du substrat. En outre, ces pics seront séparés de l'angle de rotation entre les deux cristaux.

Considérons maintenant la présence du réseau de dislocations, et des déformations qu'il engendre. Les réseaux de dislocations vis sont orientés selon les directions $\langle 110 \rangle$ et $\langle 1\bar{1}0 \rangle$. Dans l'espace réciproque, le croisement à 90° de deux réseaux de lignes parallèles va former un réseau carré de tiges de troncatures, normales au plan $Q_z = 0$ (voir Fig. 2.21).

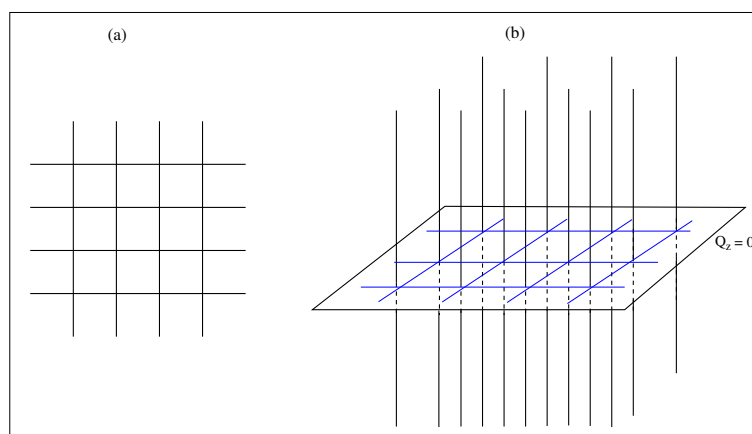


FIG. 2.21: Un réseau carré de lignes (a) dans l'espace réel forme dans l'espace réciproque un réseau carré de tiges de troncatures (b).

On peut ensuite positionner le réseau réciproque des dislocations dans le référentiel moyen associé à la surface de collage. Son origine est confondue avec celle du réseau réciproque. Ses directions principales sont les diagonales du référentiel moyen. On peut maintenant examiner où se situent les noeuds du réseau réciproque de dislocations par rapport à la position (220) du référentiel moyen. La distance entre l'origine du réseau réciproque et le point (220) est donnée par $d_{220}^* = 2\pi \times 2 \times \sqrt{2}/a_0$. On fait comme hypothèse que le collage est commensurable, c'est à dire que la correspondance des colonnes atomiques des deux cristaux est strictement périodique. Ce qui revient à dire que la périodicité Λ est un multiple de la longueur de la maille atomique $a_0 \times \sqrt{2}/2$ (le long de $\langle 110 \rangle$) : $\Lambda = n \times a_0 \times \sqrt{2}/2$. Dans l'espace réciproque, les noeuds associés au réseau de dislocations seront séparés de $2\pi/\Lambda$. Le rapport $\frac{d_{220}^*}{2\pi/\Lambda} = 2 \times n$ est entier, donc le point (220) du référentiel moyen correspond à un noeud du réseau de dislocations. L'espace réciproque, autour de (220), est donc constitué (voir Fig. 2.22) :

- des pics de Bragg de la couche et du substrat, dont la séparation angulaire est φ autour des diagonales de chaque quadrant ;
- d'un réseau carré de noeuds associé aux dislocations, un des noeuds étant positionné exactement sur le point (220) du référentiel moyen.

Notons que la séparation angulaire des pics de Bragg correspond, pour des raisons géométriques, au double de la distance entre deux noeuds du réseau de dislocations. Strictement, les pics de Bragg de la couche et du substrat se situent sur un arc de cercle centré à l'origine de l'espace réciproque, alors que les noeuds les plus proches sont sur une droite tangente à cet arc de cercle. Ils ne sont donc pas au même endroit, mais l'expérience ne permet pas de résoudre cette différence compte tenu de la fonction de résolution instrumentale.

La figure 2.23 présente les résultats de diffraction de rayons X en incidence rasante, autour de la

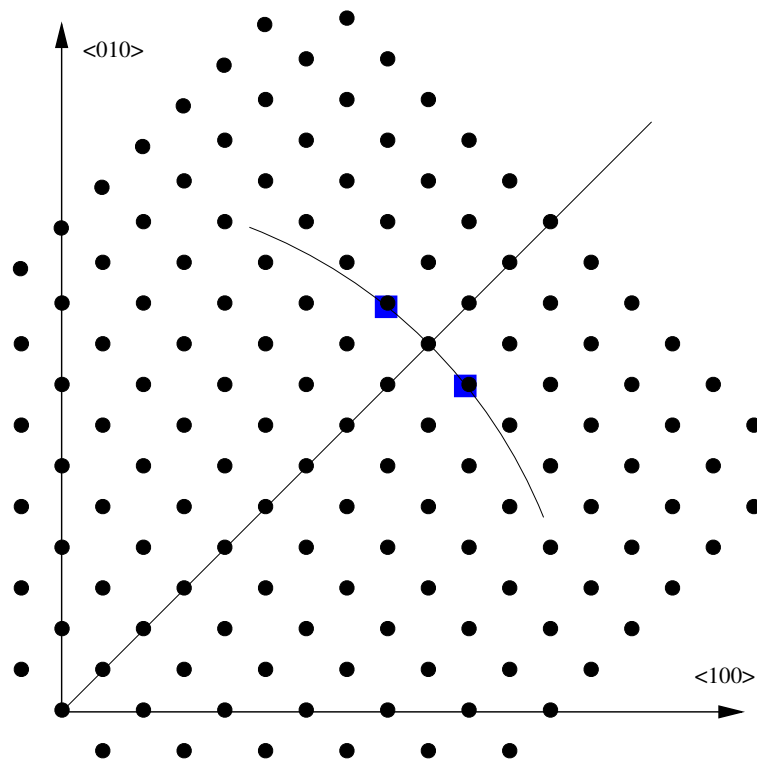
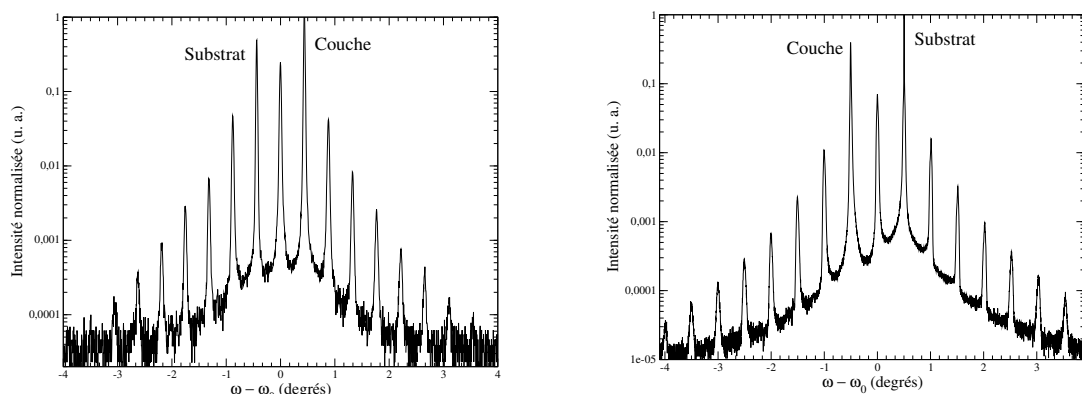


FIG. 2.22: L'espace réciproque, autour de (220), dans le plan $Q_z = 0$. Le référentiel tracé est le référentiel moyen. Les deux carrés symbolisent les pics de Bragg de la couche et du substrat. L'arc de cercle est le trajet du transfert de moment lors d'un ω -scan.

position (220), pour deux échantillons différents⁶, lors d'un ω -scan. La mesure de l'angle de rotation entre la couche collée et le substrat s'effectue directement, en mesurant l'angle entre les pics de Bragg de la couche et du substrat. On vérifie ainsi la précision de la méthode de collage, inférieure au centième de degré. Ce qu'on observe est cohérent avec la construction de l'espace réciproque effectuée précédemment (Fig. 2.22) : deux pics de Bragg, un pic de sur-structure exactement au milieu des pics de Bragg, et des pics de sur-structure de part et d'autre. La finesse des pics de dislocations indique la grande corrélation du réseau de dislocations sur la longueur de cohérence de l'expérience. De plus, la fonction de résolution, ou plutôt l'aire de résolution, a des dimensions horizontales suffisamment petites pour n'intégrer qu'un seul pic à la fois. L'absence de pics liés à un angle de flexion entre le substrat et la couche indique que le réseau de dislocations créé est bien un réseau de rotation pure (voir la section 2.3.3 pour les échantillons en flexion et rotation).

Pour déterminer la nature des pics de Bragg (couche ou substrat), on fait varier les angles d'incidence et d'émergence. En effet, d'après la figure 2.16, plus l'incidence sera forte et plus l'épaisseur de matériau sondée sera importante. En augmentant l'angle d'incidence, l'intensité diffractée par le substrat est

⁶2.23(a) : échantillon SOI06008 ; 2.23(b) : échantillon SOI06007.



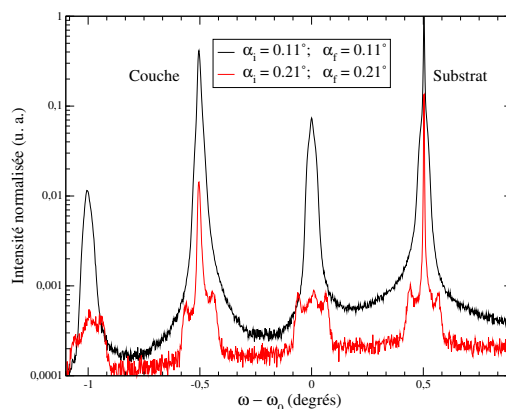
(a) Echantillon dont l'angle de rotation visé est 0.88° . L'angle mesuré est $0.876 \pm 0.004^\circ$. Energie : 10.6 keV. $\alpha_i = \alpha_f = 0.21^\circ$.

(b) Echantillon dont l'angle de rotation visé est 1.00° . L'angle mesuré est $1.002 \pm 0.005^\circ$. Energie : 18.1 keV. $\alpha_i = \alpha_f = 0.11^\circ$.

FIG. 2.23: Balayages angulaires autour de la position (220) pour deux échantillons différents. Les pics de Bragg de la couche et du substrat sont indiqués.

forcément plus importante que l'intensité diffractée par la couche. La figure 2.24 représente un ω -scan

FIG. 2.24: Balayage angulaire autour de la position (220), pour deux incidences différentes. Cette expérience détermine la nature des pics de Bragg (couche ou substrat). Energie : 18.1 keV.



restreint autour de la position (220), pour deux incidences différentes, pour l'échantillon de la figure 2.23(b). On en déduit que le pic de droite est le pic du substrat, et que le pic de gauche est le pic de la couche.

Lorsque l'angle d'incidence augmente on observe, aux pieds des pics de Bragg ou de dislocations, un triplement des pics. Lors de l'expérience, l'éloignement des deux pics satellite dépend de l'incidence. Il semble, *a priori*, que ce type de structure soit dû à un facettage, vraisemblablement de l'interface de collage. Pour vérifier cette hypothèse, il faut calculer la direction dans laquelle l'intensité est diffractée. Les balayages de type 220 et $2\bar{2}0$ donnent le même type de résultats. On reporte donc sur une courbe (Fig. 2.25) la position des pics satellites en Q_z en fonction de leur position en $Q_{||}$ ($Q_{||}$ est le transfert

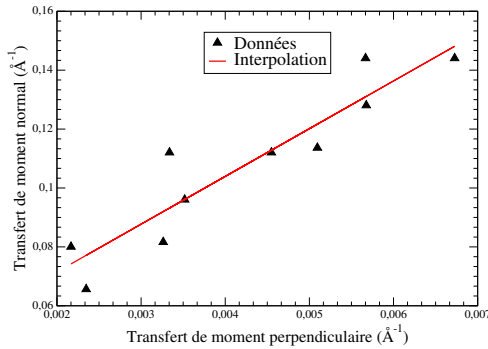


FIG. 2.25: Position de Q_z en fonction de $Q_{||}$ pour les pics satellites. La pente de l'interpolation donne l'angle de la direction de diffraction.

de moment entre le pic principal et le pic satellite le long de l'axe du balayage). L'interpolation linéaire de ces points donne directement l'angle entre la direction de diffraction du pic satellite et la normale à la surface $Q_z = 0$, projeté dans un plan de type (220). On en déduit un angle de 3.53° . Il est difficile de poursuivre l'analyse sans des expériences complémentaires, soit en diffraction de rayons X, soit en microscopie électronique. A ce stade, on peut en conclure que l'apparition de ces pics satellites n'est pas liée aux fautes d'empilement de la dissociation des dislocations, pour lesquelles les facettes sont de type $\langle 111 \rangle$. Ces pics satellites pourraient être liés à un facetage de l'interface de collage. Le facetage est un moyen classique de relâcher les contraintes. Mais l'intérêt d'une telle étude semble limité, car ce phénomène n'a pas été observé sur tous les échantillons.

Le ω -scan autour de la position (220) n'est pas la seule possibilité d'étude. La figure 2.26 présente des balayages différents, de type angulaire en fonction de ω ou de type radial, autour d'autres positions⁷. Lors d'un balayage radial, le transfert de moment parcourt un segment sur une droite passant par l'origine du réseau réciproque et le point $hk0$ considéré. Ce genre d'étude, en différents points de l'espace réciproque, permet de valider la construction du réseau réciproque. En reportant la présence ou l'absence de pics, on peut construire la figure 2.27. Il en ressort qu'au voisinage d'un pic naturellement allumé du silicium (comme (220), (440), (200) ou (400)), de l'intensité est aussi présente dans les pics satellites. Alors qu'aux alentours d'une extinction (par exemple (110), voir Fig. 2.26(e)), aucun pic n'apparaît : ni celui de Bragg ni celui des réseaux de dislocation.

2.3.3 Collage (001) : rotation et flexion

Considérons maintenant le collage en flexion et rotation. Comme le montre l'image de microscopie 2.9(b), il faut maintenant prendre en compte deux réseaux : un réseau unidimensionnel de lignes, associé à la flexion, et un réseau carré associé à la rotation. En outre, lorsqu'une ligne de dislocations mixtes

⁷2.26 : échantillon SOI06007.

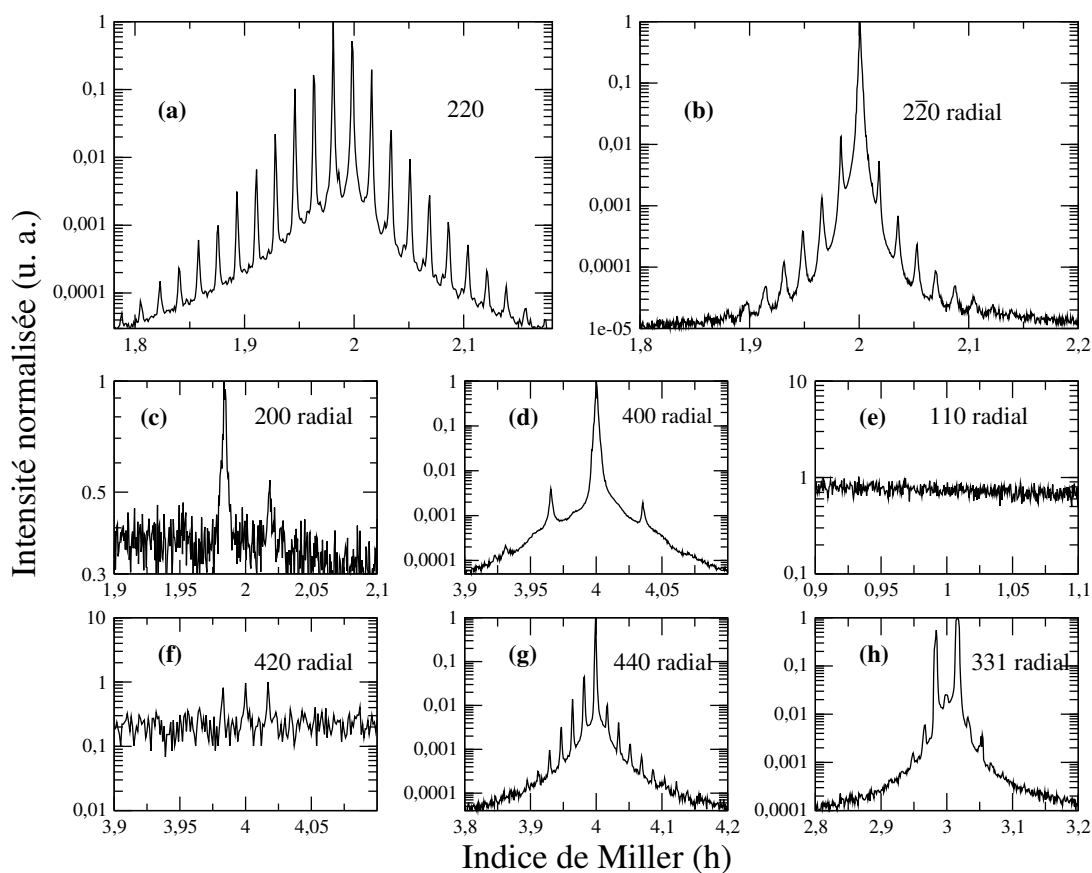
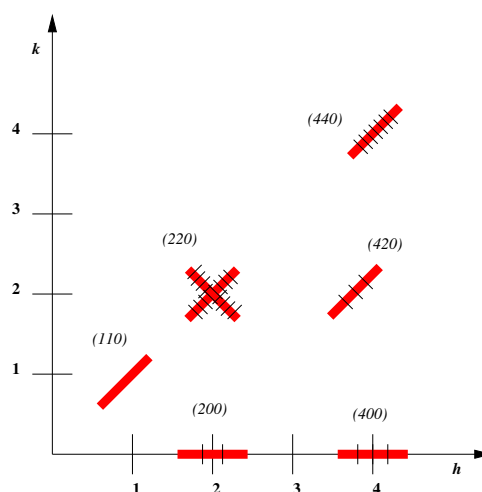


FIG. 2.26: Balayages angulaires et radiaux en différentes positions de l'espace réciproque. Pour tous les graphiques, les ordonnées représentent l'intensité normalisée en échelle logarithmique, et les ordonnées sont indexées en indice de Miller h . Tous les balayages sont de type radial, sauf le (a) qui est angulaire. Angle de rotation mesuré : 1.002° . Energie : 11 keV.

FIG. 2.27: Représentation schématique de l'espace réciproque et des pics mesurés sur la figure 2.26. Les bandes larges indiquent la zone et la direction du balayage, les tirets fins indiquent la présence ou l'absence de pic. Les échelles ne sont pas respectées.



croise le réseau carré de dislocations vis, le réseau carré subit un déphasage d'une demi période. Il y a donc plusieurs paramètres à mesurer : l'angle de flexion et l'angle de rotation, la direction de flexion, et la distinction entre la couche et le substrat. Il est possible de déduire ces paramètres en utilisant uniquement des balayages autour de la position (220). Néanmoins, il est plus facile, conceptuellement et pratiquement, de mesurer la flexion sur des réflexions du type (004). On va donc s'intéresser en premier lieu à la flexion mesurée autour des raies (004), et ensuite on décrira la méthode pour indexer les réflexions (220) et en déduire les angles de flexion et de rotation.

Mesure de la raie (004)

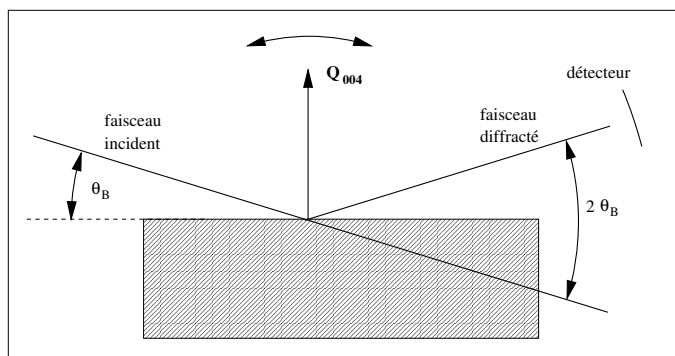
Pour un échantillon collé avec de la flexion, la normale \vec{n} à la surface ne correspond ni à la direction $\vec{n}_c = \langle 001 \rangle_c$ de la couche ni à la direction $\vec{n}_s = \langle 001 \rangle_s$ du substrat. Lors d'une rotation azimutale (c'est à dire autour de la normale à la surface de l'échantillon), les vecteurs \vec{n}_c et \vec{n}_s vont avoir un mouvement de précession autour de \vec{n} (voir Fig. 2.28(b)).

Expérimentalement, on utilise la technique du ω -scan appliquée à l'angle d'incidence α (Fig. 2.28(a)) pour mesurer les raies (004) : on se place en incidence et en émergence à $\alpha_i = \alpha_f = \theta_{B004}$. On fait ensuite varier l'incidence et l'émergence de manière antisymétrique ($\alpha_i + \alpha_f = 2\theta_B$) autour de cette position. C'est donc un balayage angulaire des raies (004), qu'on peut nommer α -scan. La fonction de résolution balaye l'espace réciproque le long de l'axe x (Fig. 2.28(c)). Les fentes du détecteur sont suffisamment ouvertes dans la direction y pour intégrer les raies quelle que soit leur position en y . La mesure des raies (004) est donc une projection des intensités sur l'axe x . Leur position en fonction de ω peut donc être décrite par une sinusoïde.

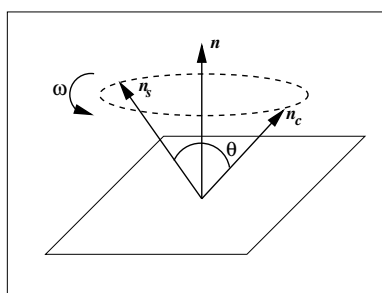
L'échantillon⁸ dont les résultats sont présentés sur la figure 2.29 a été collé à 180.47° par la méthode de l'échelle graduée. On s'attend donc à un angle de rotation d'environ 0.47° , avec un angle de flexion non nul, à déterminer. Les fentes du détecteurs étant suffisamment ouvertes dans la direction parallèle à la surface de l'échantillon, la fonction de résolution est assez large pour intégrer les réflexions (004) de la couche et du substrat même en dehors des strictes conditions de Bragg. Le α -scan est répété pour différents azimuts ω (voir Fig. 2.29).

Sur la série de courbes de la figure 2.29, on observe trois réflexions distinctes : une centrale, dont la position angulaire ne varie quasiment pas, et deux latérales, dont la position angulaire dépend de l'azimut. Pour connaître l'angle de flexion et la direction de flexion, on relève les positions de ces réflexions latérales en fonction de l'azimut. L'extraction des paramètres se fait par une simulation en sinusoïde (Fig. 2.30 et Tab. 2.1). L'angle ω est ici arbitraire, il dépend de la position initiale de l'échantillon sur la tête goniométrique. Il faut donc le ramener à une direction connue, $\langle 100 \rangle$ par exemple. La position

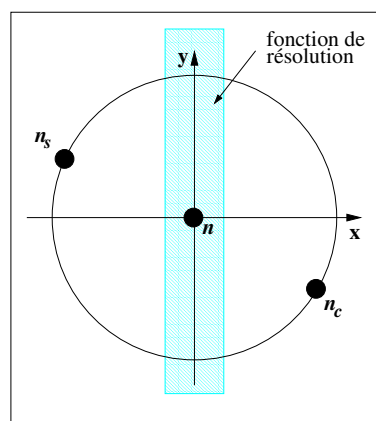
⁸Echantillon SOI06009, 900 Å de couche collée.



(a) Schéma de principe de la mesure. La rotation de l'échantillon en incidence (à détecteur fixe) correspond à un mouvement transverse du transfert de moment Q_{004} dans le plan (k_i, k_f) .



(b) Précession des vecteurs (004) de la couche et du substrat autour de la normale à l'interface de collage.



(c) Vue de dessus de la fonction de résolution et de la précession des raies (004). Lors d'une *rocking-curve*, la fonction de résolution balaye l'espace selon x .

FIG. 2.28: Technique de mesure de la flexion à partir des raies (004)

(220) du référentiel moyen est relevée (lors d'un ω -scan) à $\omega = 15.072^\circ$. Pour la longueur d'onde de l'expérience ($\lambda = 0.68507 \text{ \AA}$), l'angle de Bragg de la réflexion (220) est $2\theta_{B220} = 20.604^\circ$. La direction $\langle 110 \rangle$ correspond donc à l'azimut $\omega = 15.072 - 10.302 = 4.77^\circ$. Ce qui donne une direction $\langle 100 \rangle$ à $\omega_{100} = -40.23^\circ$.

L'angle entre \vec{n}_c et \vec{n} (l'angle de la normale aux plans $\{001\}$ par rapport à la normale à l'interface) est donc -0.112° à l'azimut $\omega_{0_c} = -46.8^\circ$. L'angle entre \vec{n}_s et \vec{n} est donc 0.108° à l'azimut $\omega_{0_s} =$

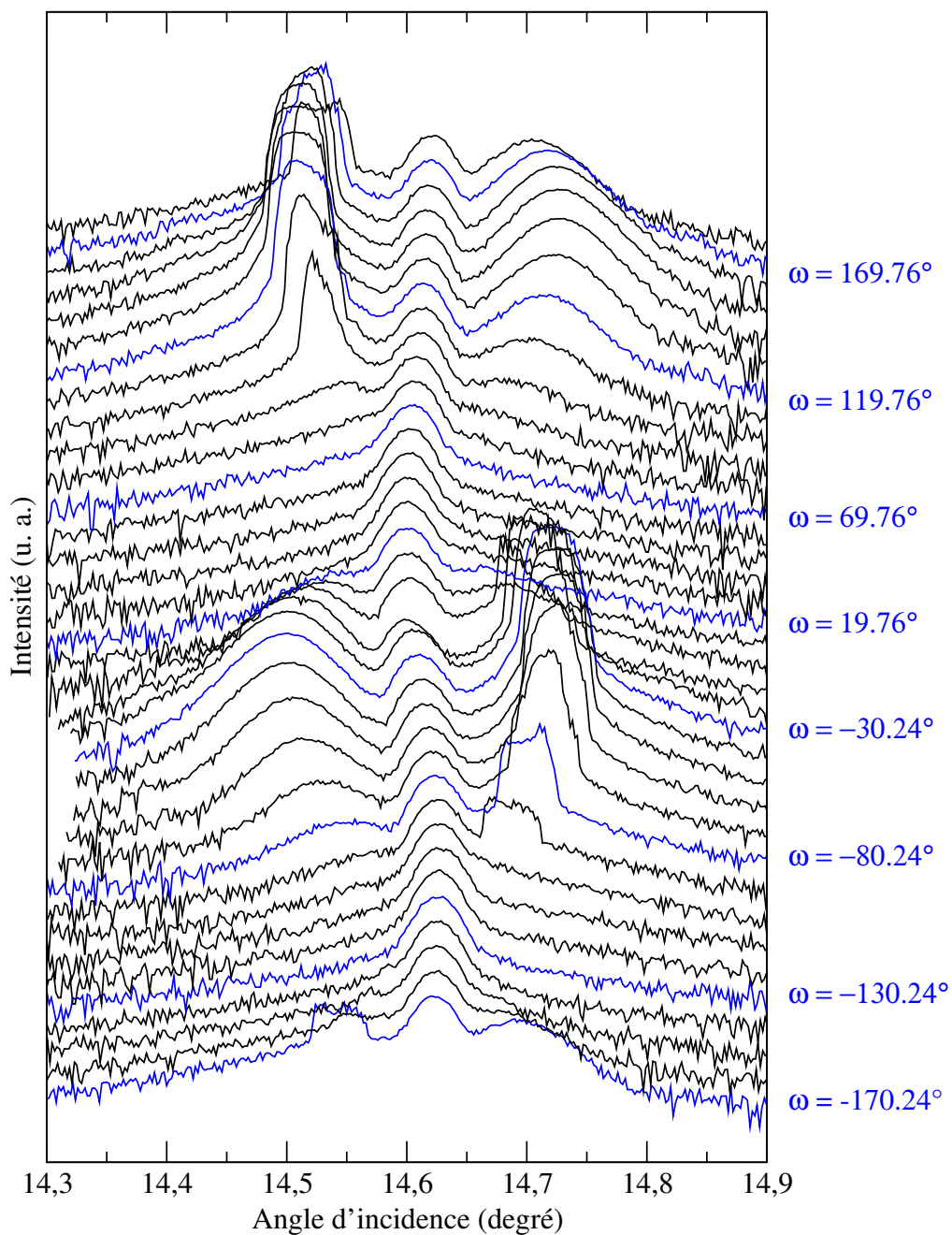


FIG. 2.29: Enregistrements de l'intensité diffractée en α -scan autour de la raie (004) pour différents azimuts. Energie : 18.1 keV.

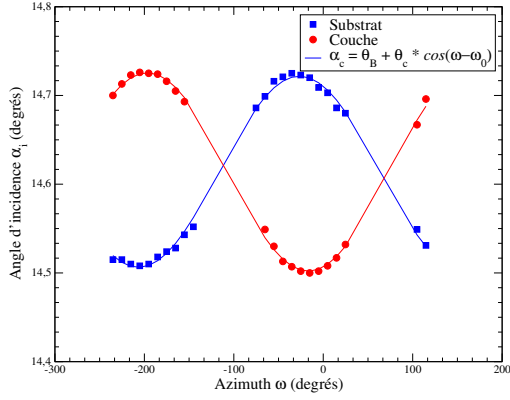


FIG. 2.30: Position des réflexions (004) en fonction de l'azimut ω , et ajustements correspondants.

	Couche		Substrat
θ_{B_c} (°)	14.614	θ_{B_s} (°)	14.614
θ_c (°)	-0.1117	θ_s (°)	0.1076
ω_{0_c} (°)	-16.66	ω_{0_s} (°)	-26.53
corrélation	0.999	corrélation	0.999

TAB. 2.1: Extraction des paramètres pour la couche et le substrat.

-56.68° . Dans le référentiel moyen de l'interface, les coordonnées de ces vecteurs s'écrivent :

$$\vec{n}_c = \begin{pmatrix} \sin \theta_c \times \cos(\omega_{0_c} - \omega_{100}) \\ \sin \theta_c \times \sin(\omega_{0_c} - \omega_{100}) \\ \cos \theta_c \end{pmatrix} \quad \vec{n}_s = \begin{pmatrix} \sin \theta_s \times \cos(\omega_{0_s} - \omega_{100}) \\ \sin \theta_s \times \sin(\omega_{0_s} - \omega_{100}) \\ \cos \theta_s \end{pmatrix}$$

L'angle entre ces deux vecteurs donne directement la flexion, il peut être calculé par l'intermédiaire du produit scalaire. La flexion mesurée par diffraction de rayons X est 0.219° . Les erreurs de mesure sont estimées à 1° pour ω_{0_s} et ω_{0_c} , et 0.001° pour θ_s et θ_c , ce qui conduit à une erreur de $\pm 0.002^\circ$ sur l'angle de flexion.

La direction de flexion est définie comme la bissectrice de \vec{n}_c et \vec{n}_s projetée dans le plan d'interface. On en déduit que la direction de flexion fait un angle de $63.4^\circ \pm 2^\circ$ par rapport à la direction $\langle 110 \rangle$.

Mesure des raies (220) et construction de l'espace réciproque

Le but de ce paragraphe est de décrire la méthode pour extraire des ω -scans (220) et $(2\bar{2}0)$ à la fois l'angle de rotation et l'angle de flexion de la couche collée⁹. La détermination de l'angle de flexion permet en outre de donner la direction de flexion par rapport à une direction cristallographique.

La figure 2.31 donne les balayages angulaires en fonction de ω des quatre réflexions de type {220} pour le même échantillon¹⁰. L'angle de rotation dans le plan est directement déterminé par les différences d'azimuts entre les pics de Bragg de la couche et du substrat. On trouve $\varphi = \omega_r = 0.444^\circ \pm 0.002^\circ$. Les satellites de rotation de part et d'autre des pics de Bragg sont faibles, et seul le premier ordre est visible. Contrairement aux échantillons en rotation pure, il n'y a pas de pic associé à la rotation au milieu des pics

⁹La référence [60] donne le même type d'analyse sur un autre échantillon.

¹⁰Echantillon SOI06009, 900 Å de couche collée.

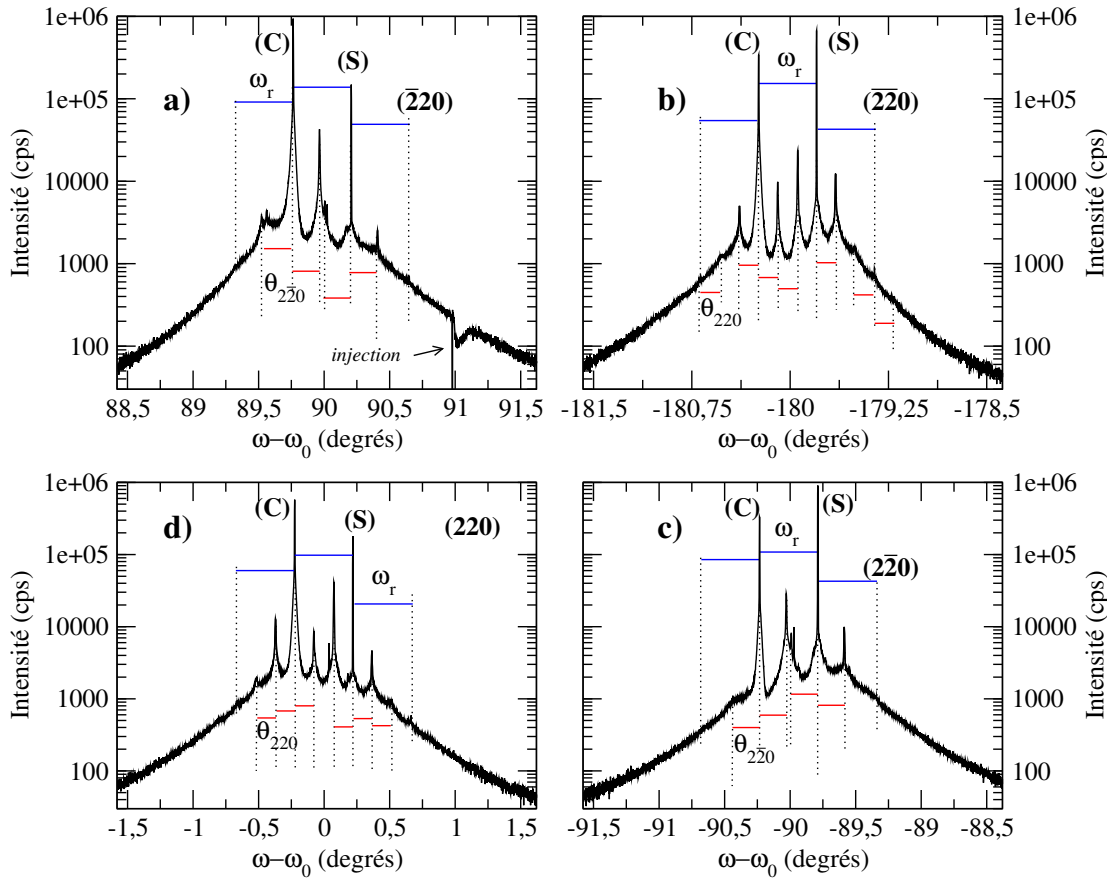


FIG. 2.31: Mesure de l'intensité diffractée pour des réflexions de type $\{220\}$. L'angle de rotation mesuré ω_r est le même pour chaque azimut. Les angles apparents pour les pics de flexion ($\theta_{2\bar{2}0}$ et θ_{220}) sont égaux pour les azimuts opposés. Energie : 18.1 keV. Mesure de l'angle de rotation : $\varphi = 0.444^\circ \pm 0.002^\circ$, transfert de moment associé à la flexion : $q_f = 0.010401 \text{ \AA}^{-1}$ (voir le texte pour la méthode d'extraction). Les notations (C) et (S) indiquent respectivement les pics de Bragg de la couche et du substrat.

de Bragg. Cette propriété n'est pas propre à cet échantillon, mais est commune à tous les échantillons en flexion et rotation.

Les pics satellites associés à la flexion sont présents à tous les azimuts, avec des espacements apparents différents. Pour comprendre la répartition des pics de flexion, il faut prendre en compte la fonction de résolution (Section 2.3.1). La fonction de résolution forme un angle θ_B avec le transfert de moment. Toutes les intensités intégrées par la fonction de résolution sont donc projetées sur le trajet du transfert de moment avec un angle θ_B . Les pics de rotation coïncident (localement) avec le trajet du transfert de moment lors d'un ω -scan autour de (220), donc ils ne subissent pas d'effet de projection. Par contre, la

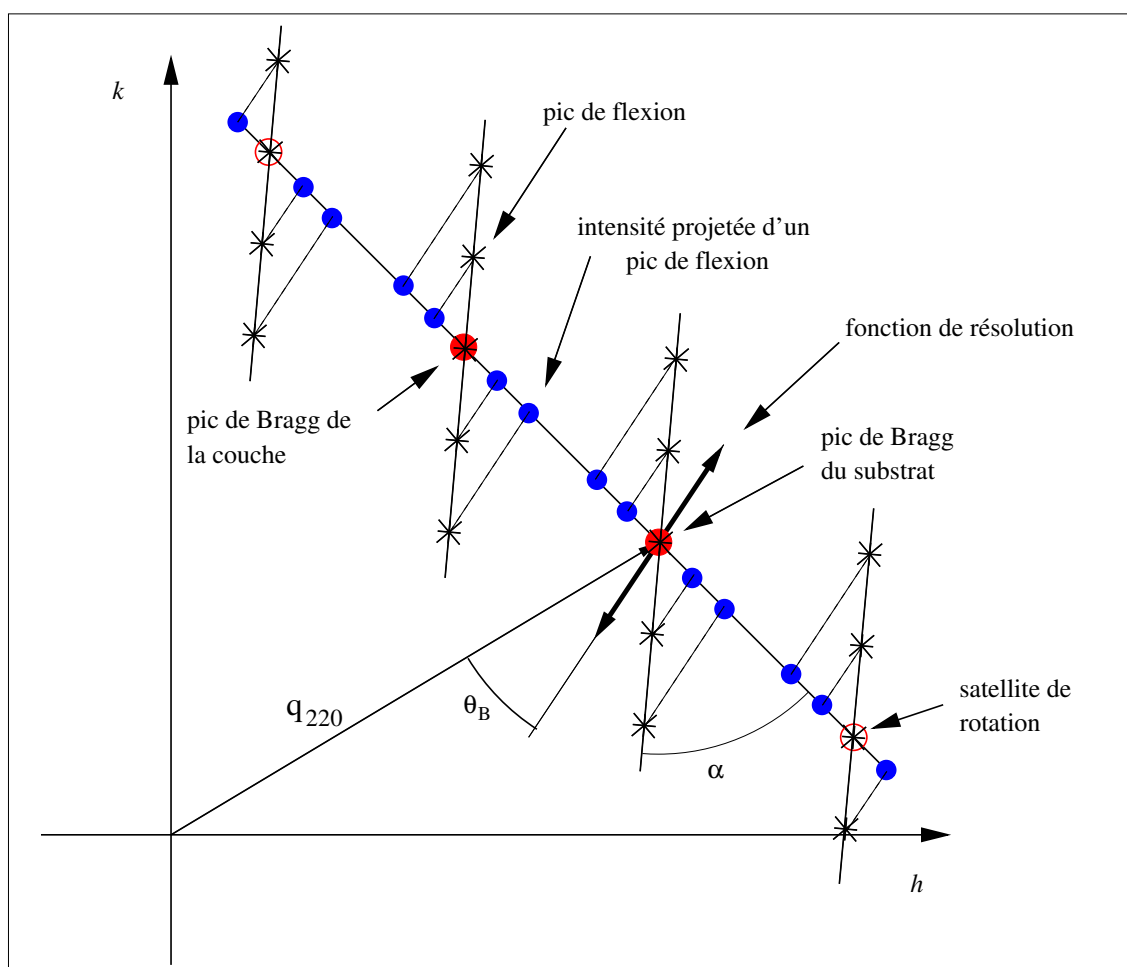


FIG. 2.32: Espace réciproque autour de la réflexion (220). Le réseau carré de rotation est représenté seulement sur le trajet de \vec{q} pour plus de clarté. Les pics de flexion sont projetés dans la direction de la fonction de résolution.

direction des lignes de dislocations mixtes ne suit pas forcément la direction $\langle 110 \rangle$, donc les pics de flexions ne sont pas sur le trajet du transfert de moment. Ils subissent alors une projection, à cause de l'orientation de la fonction de résolution. Ceci explique que les angles apparents sont les mêmes pour les réflexions opposées ((220) et $(\bar{2}\bar{2}0)$ d'une part, $(\bar{2}\bar{2}0)$ et $(\bar{2}\bar{2}0)$ d'autre part). On peut construire l'espace réciproque autour de la position (220), à une rotation de π ou $\pi/2$ près il est identique pour les autres azimuts.

Pour la réflexion (220), l'angle mesuré entre le pic de Bragg de la couche ou du substrat et un pic satellite de flexion est $\theta_{220} = 0.145^\circ$. Pour la réflexion $(\bar{2}\bar{2}0)$, cet angle est $\theta_{\bar{2}\bar{2}0} = 0.202^\circ$. On note q_{220} et $q_{\bar{2}\bar{2}0}$ les composantes du transfert de moment associé à la flexion le long des directions $\langle 220 \rangle$ et $\langle \bar{2}\bar{2}0 \rangle$ (voir Fig. 2.33), Q_0 le transfert de moment en 220 ($|Q_0| = 2\pi \times 2\sqrt{2}/a_0$), et q_f le transfert

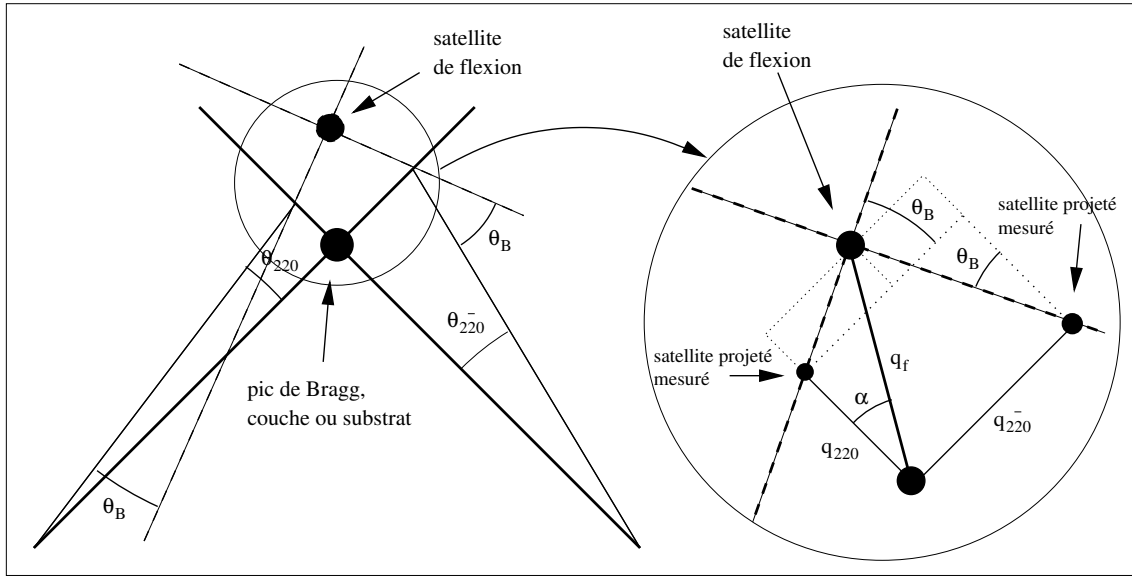


FIG. 2.33: Espace réciproque au voisinage de la réflexion (220). Les lignes hachurées passant par le satellite de flexion représentent la direction de projection de la fonction de résolution.

de moment associé à la flexion. Alors, on peut écrire les relations suivantes :

$$\begin{cases} q_{220} = Q_0 \tan \theta_{220} \\ q_{2\bar{2}0} = Q_0 \tan \theta_{2\bar{2}0} \end{cases}$$

et

$$\begin{cases} q_{220} = q_f \cos \alpha - q_f \sin \alpha \times \tan \theta_B \\ q_{2\bar{2}0} = q_f \sin \alpha + q_f \cos \alpha \times \tan \theta_B \end{cases} \quad (2.8)$$

où α est l'angle entre la direction de flexion et la direction $\langle 110 \rangle$.

L'ensemble (2.8) est un système de deux équations à deux inconnues qui peut s'inverser :

$$\begin{cases} q_f = \frac{Q_0 \cos(\theta_B)^2 \sqrt{(\tan(\theta_{220})^2 + \tan(\theta_{2\bar{2}0})^2) / \cos(\theta_B)^2} \sqrt{(\tan(\theta_{2\bar{2}0}) - \tan(\theta_{220}) \tan(\theta_B))^2}}{\tan(\theta_{2\bar{2}0}) - \tan(\theta_{220}) \tan(\theta_B)} \\ \alpha = \arcsin \frac{\sqrt{(\tan(\theta_{2\bar{2}0}) - \tan(\theta_{220}) \tan(\theta_B))^2}}{\sqrt{(\tan(\theta_{220})^2 + \tan(\theta_{2\bar{2}0})^2) / \cos(\theta_B)^2}} \end{cases}$$

Le calcul donne alors un transfert de moment associé à la flexion $q_f = 0.01401 \text{Å}^{-1}$, et une direction de flexion $\alpha = 64.6^\circ$ par rapport à l'axe $\langle 110 \rangle$.

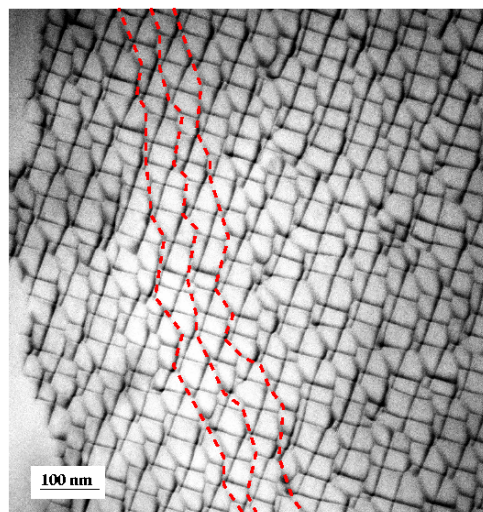
Discussion des résultats

Comparons maintenant les résultats obtenus par la mesure des réflexions (004) et (220).

La direction de flexion par rapport à la direction $\langle 110 \rangle$ est mesurée à 63.4° par la première méthode et à 64.6° par la seconde méthode. Ces résultats sont en bon accord, compte tenu d'une barre d'erreur d'environ 2° .

L'angle de flexion mesuré par la première méthode est de 0.22° . Pour la seconde méthode, si on applique la formule de Frank (2.3) à la flexion q_f mesurée, on trouve un angle de 0.34° . Pour expliquer

FIG. 2.34: Vue en microscopie¹¹ de l'interface de collage. Les deux réseaux de dislocations sont fortement perturbés. Les lignes pointillées dessinées suivent des lignes adjacentes de dislocations mixtes. Conditions d'imagerie : "multi-faisceaux".



cette différence, il faut comprendre ce que mesure vraiment chaque méthode. Dans le premier cas, on mesure un angle entre des plans cristallins, indépendamment de l'interface de collage. En particulier, cette méthode ne présuppose pas de réseau de dislocations à l'interface, voire même de collage entre les deux cristaux. Dans le second cas, on mesure la périodicité d'un réseau de dislocations. Toute ligne de dislocations mixtes non cohérente avec ce réseau ne sera pas mesurée. La déduction de l'angle de flexion n'est valable que si le réseau de lignes de dislocations mixtes n'est pas trop perturbé, soit par des lignes de dislocations mixtes non cohérentes avec le réseau, soit par le réseau de dislocations vis. En effet, la formule de Frank est valable pour un réseau unique. La figure 2.34 montre une image¹¹ en TEM de l'interface de collage de l'échantillon analysé par diffraction de rayons X. L'analyse en microscopie électronique de cet échantillon aboutit à un angle de flexion de 0.29° [48]. Cette image confirme que les réseaux de dislocations sont fortement perturbés sur cet échantillon, et donc que la formule de Frank ne peut pas être appliquée directement.

On peut pousser l'analyse un peu plus loin, en considérant que cet échantillon a été réalisé par la méthode de l'échelle graduée. Dans cette méthode, la couche collée est initialement séparée du substrat par le procédé de fracture. Une caractéristique de ce procédé est que la plan de fracture est parallèle à la surface, de manière très uniforme (d'après Fournel [44], la différence d'épaisseur est de 5 nm sur une plaque de diamètre 80 mm). Donc, le *miscut* (l'angle de désorientation des plans (001) par rapport à la

¹¹Image réalisée par K. Rousseau et J. L. Rouvière, CEA/DRFMC.

surface) de la couche sera le même au signe près à la surface et à l'interface. On peut avoir accès à ce *miscut* en mesurant la distance entre les marches atomiques à la surface de l'échantillon. La figure 2.35

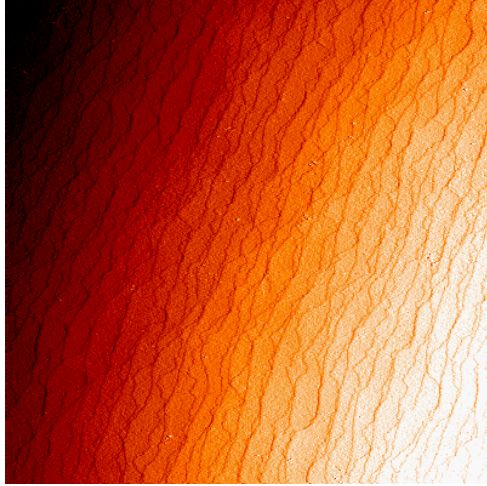


FIG. 2.35: Observation STM de la surface de l'échantillon collé en flexion et rotation. Echelle : 2760*2760 nm. On observe des marches sinueuses autour d'une direction moyenne. Conditions d'imagerie : 5 V, 81 pA. Bords de l'image alignés selon $\langle 110 \rangle$.

est une observation STM de la surface de cet échantillon. Les marches sont légèrement sinueuses autour d'une direction moyenne, et globalement parallèles entre elles. Sur une image à plus grande échelle (non montrée ici), on observe 50 marches sur une distance de 4140 nm. Si on considère des marches de type $a_0/2$, on calcule le *miscut* à 0.187° . Pour des marches de type $a_0/4$, on calcule le *miscut* à 0.0939° . En réalité, la surface présente un mélange des deux types de marches. La surface du substrat à l'interface de collage possède le même angle de *miscut* (à cause du procédé de fracture). Donc l'angle de flexion est le double de l'angle de *miscut* mesuré. On obtient donc un angle de flexion compris entre 0.187° et 0.375° , et une cause de la défaillance de la formule de Frank : la présence simultanée de deux types de marches.

Pour résumer, la flexion mesurée par les réflexions (004) est de 0.22° (correspondant à une périodicité de 71 nm par la formule de Frank), et la périodicité des marches en surface, mesurée au STM est d'environ 80 nm, et la période du réseau de dislocation mesuré par les réflexions (220) est d'environ 45 nm.

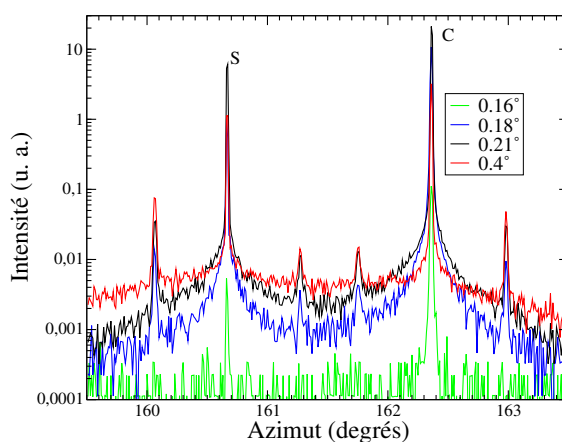
2.3.4 Un exemple de collage (111)

Nous avons réalisé des observations sur un collage de deux surfaces de silicium (111). Ce collage est un des premiers de ce type, et il n'a pas bénéficié des techniques les plus avancées en matière de contrôle angulaire (méthode de l'échelle graduée par exemple). L'angle φ de rotation dans le plan n'est pas contrôlé (aux alentours de 1°), et on ne sait pas si il y a de la flexion.

La symétrie d'une surface (111) est d'ordre 3. A l'interface, pour une faible désorientation, les vecteurs de Burgers des dislocations vis sont $1/2 \langle \bar{1}10 \rangle$, $1/2 \langle \bar{1}01 \rangle$ et $1/2 \langle 01\bar{1} \rangle$ [43]. Ces vecteurs forment des angles de 60° entre eux. Le réseau de dislocations à l'interface de collage est donc un réseau

triangulaire.

FIG. 2.36: Variation de l'incidence pour l'indexation des pics de couche et de substrat. Le ω -scan est réalisé autour de la position $(0\bar{2}2)$. Energie : 10.6 keV.



D'après la figure 2.36, le pic de couche est à droite. Cette déduction est faite à partir de l'évolution de l'intensité relative des deux pics principaux, et de plus la base du pic de droite est plus large que la base du pic de gauche, quelle que soit l'incidence. La figure 2.37 présente les résultats des ω -scans sur les 6 réflexions de type $\{\bar{2}20\}$. Les tiges de troncature correspondantes sont normales à la surface (111), et toutes ces positions sont à 60° les unes des autres.

Pour les réflexions $(0\bar{2}2)$ et $(02\bar{2})$ (azimuts opposés), on retrouve les caractéristiques classiques d'un collage en flexion et rotation : pas de pic de dislocations au milieu des deux pics de Bragg, et la nécessité d'utiliser deux écartements angulaires différents pour indexer tous les pics. Il en est de même pour les réflexions $(\bar{2}02)$ et $(20\bar{2})$. L'angle de rotation mesuré entre les pics de Bragg est 1.69° . L'angle apparent de flexion mesuré est $\theta_{0\bar{2}2} = 0.607^\circ$ pour la réflexion $(0\bar{2}2)$, et $\theta_{20\bar{2}} = 0.56^\circ$ pour la réflexion $(\bar{2}02)$. Il semble difficile de mesurer un angle de flexion sur les raies $(2\bar{2}0)$ et $(\bar{2}20)$, probablement à cause de l'effet d'ombrage de l'incidence rasante dû à la flexion. On va donc procéder à une reconstitution locale de l'espace réciproque, autour d'un pic de Bragg, pour en déduire la flexion, de la même manière que pour les collages (001).

Cette fois, les azimuts ne sont plus à 90° les uns des autres, comme pour la figure 2.33, mais à 60° . Pour cette expérience, l'énergie du faisceau est 10.6 keV (précision : $\frac{\Delta E}{E} \simeq 10^{-4}$), ce qui donne une longueur d'onde $\lambda = 1.17 \text{ \AA}$, et un angle critique $\alpha_c = 0.169^\circ$. L'angle de Bragg pour ces réflexions est $\theta_B = 17.73^\circ$.

On note $q_{0\bar{2}2}$ (respectivement $q_{\bar{2}02}$) le transfert de moment associé à la flexion mesuré entre un pic de Bragg et un pic satellite lors d'un ω -scan autour de la réflexion $(0\bar{2}2)$ (respectivement $(\bar{2}02)$). On note α l'angle formé entre la direction de flexion et la direction $\langle \bar{2}11 \rangle$, et q_f la norme du transfert de moment non projeté de la flexion (voir Fig. 2.38). De la même manière que pour un collage (001), on peut écrire

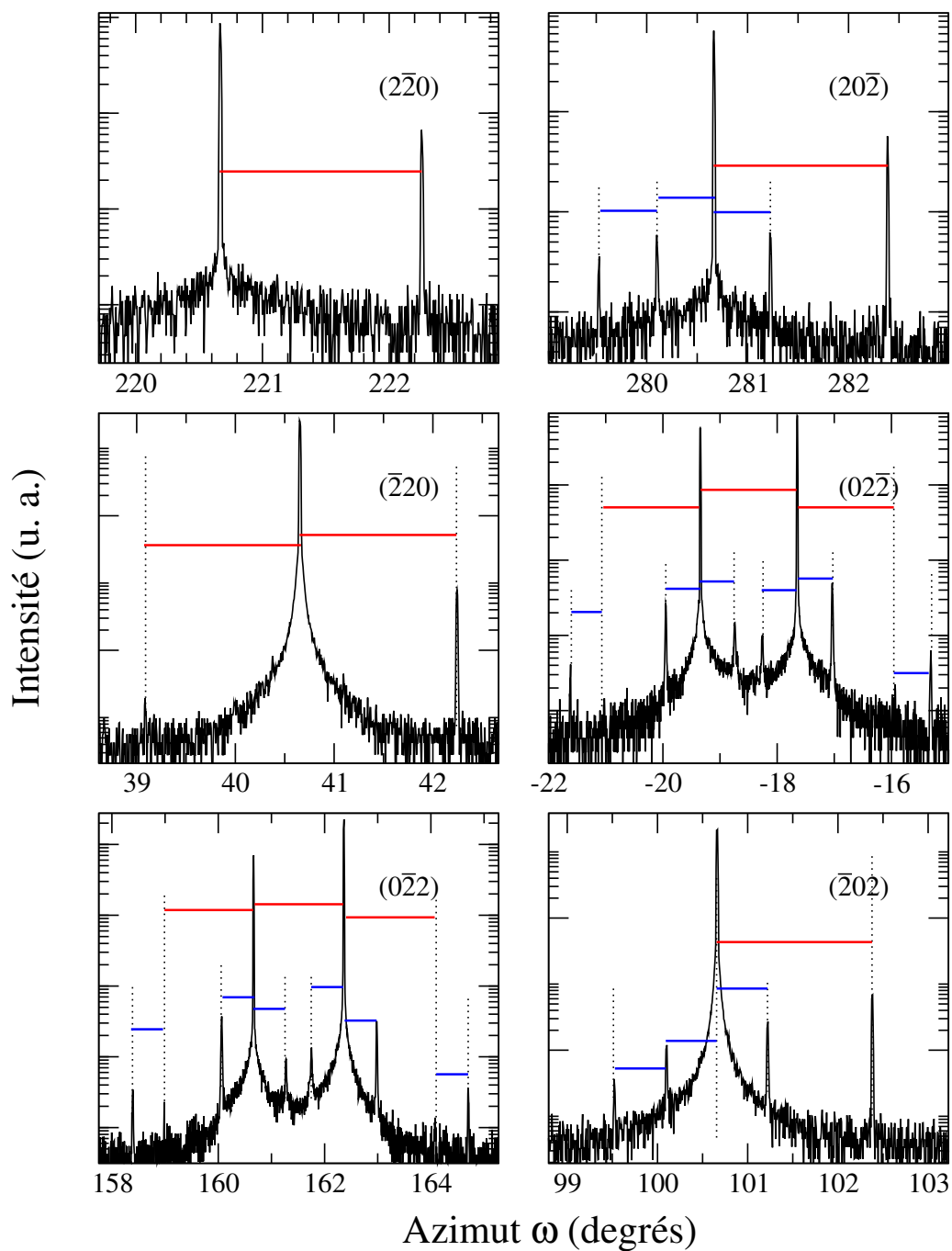
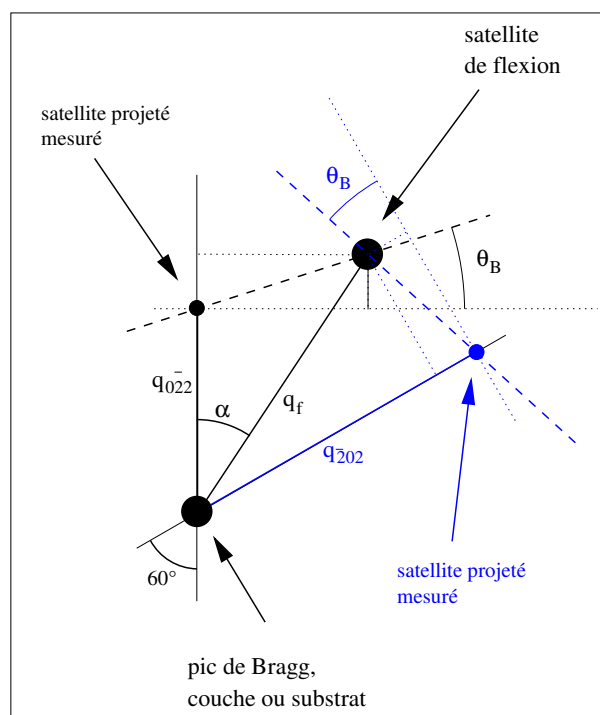


FIG. 2.37: Les 6 réflexions de type $\{2\bar{2}0\}$ du collage (111). L'intensité est en unités arbitraires logarithmiques. La rotation mesurée est la même pour tous les azimuts : 1.69° . La flexion dépend de l'azimut. Energie : 10.6 keV. Angles d'incidence et d'émergence : $\alpha_i = \alpha_f = 0.21^\circ$.

FIG. 2.38: Projection du pic de flexion pour deux balayages à 60° . Les notations sont définies dans le texte.



un système de deux équations à deux inconnues :

$$\begin{cases} q_{0\bar{2}0} = q_f \cos \alpha - q_f \sin \alpha \times \tan \theta_B \\ q_{\bar{2}02} = q_f \cos(60 - \alpha) + q_f \sin(60 - \alpha) \times \tan \theta_B \end{cases} \quad (2.9)$$

Cette équation s'inverse. On trouve que l'angle α vaut 51.7° , et que la périodicité des dislocations ($2\pi/q_f$) vaut 171 \AA . Si on considère des marches d'interface en $a_0\sqrt{3}/4$, la flexion correspondante est 0.787° . Cette valeur de flexion doit être considérée avec précaution à cause de l'interaction du réseau de rotation avec le réseau de flexion. Les interactions des dislocations lors d'un collage (111) sont complexes, il y a des réarrangements des segments de dislocations avec création de fautes d'empilement (voir par exemple Föll et Ast [43] et le site internet¹² de Föll à l'université de Kiel.)

Cet échantillon a été réalisé à titre d'exemple. Aucune étude ultérieure de croissance n'a été menée. Ce type de collage semble néanmoins intéressant d'un point de vue fondamental, à cause de la grande stabilité des surfaces (111) par rapport aux surfaces (001). Il est relativement plus facile de préparer des surfaces (111) que des surfaces (001) pour les observations STM¹³. De plus les glissements de ces dislocations ont lieu dans le plan $\{111\}$ le long des directions $\langle 110 \rangle$, donc les réseaux de dislocations créés par collage (111) devraient être plus stables. Il paraît cependant nécessaire de mener conjointement une étude de microscopie électronique sur ce type de substrat avec un bon contrôle des angles de désorientation.

¹²http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/makeindex.html

¹³Cependant, ce genre d'étude n'est pas forcément intéressant pour des applications microélectroniques, puisque les substrats (111) ne sont généralement pas utilisés (à cause de la diffusion des dopants).

rientation. Des observations en microscopie électronique de l'interface de cet échantillon, réalisées par K. Rousseau (non publiées), montrent que le collage doit être amélioré pour homogénéiser l'interface (avec la méthode de l'échelle graduée, par exemple).

2.4 Diffusion en incidence rasante

Nous allons ici nous intéresser à une autre technique de rayons X, la diffusion de rayons X aux petits angles en incidence rasante (GISAXS pour Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering). Le but de cette technique est généralement l'étude des morphologies de surface, d'objets de tailles nanométriques en surface ou enterrés à de faibles profondeurs sous la surface. Cette technique permet en particulier de suivre l'évolution d'une morphologie (croissance d'îlots, rugosification, ...) *in situ* et en temps réel (pourvu que les conditions de l'expérience soient adaptées aux contraintes de temps d'enregistrement).

La diffusion aux petits angles a été décrite, entre autres, par Guinier et Fournet [61], en 1955. En 1989, Cohen *et al.* [62] réalisent une des premières expériences de GISAXS. Le but n'est pas ici d'exposer toute la théorie du GISAXS, mais d'en donner les principes et de l'appliquer à l'étude de nos échantillons.

Nous avons vu (Fig. 2.17) que lorsque l'angle du faisceau incident avec la surface est proche de l'angle critique, il y a une augmentation de l'intensité du faisceau réfracté. En outre, ce faisceau réfracté se propage parallèlement à la surface. Si on considère ce faisceau comme une onde plane, alors l'amplitude de la diffusion par une particule s'écrit :

$$A(\vec{q}) = A_e(q) \int_{V_1} \rho(\vec{r}_1) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_1} d\vec{r}_1 \quad (2.10)$$

avec $A_e(q)$ l'amplitude diffusée par un électron et $\rho(\vec{r}_1)$ la densité électronique. Pour calculer l'intensité, on multiplie l'amplitude par son complexe conjugué :

$$I(\vec{q}) \propto \int_{V_1} \int_{V_2} \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.11)$$

Le changement de variable $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ permet d'écrire l'intensité diffusée par une particule comme la transformée de Fourier de la fonction de Patterson :

$$P(\vec{r}) = \int_{V_1} \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}_1 - \vec{r}) d\vec{r}_1 \quad (2.12)$$

Si on considère les fluctuations de densité électronique $\eta(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) - \rho_0$, avec ρ_0 la densité électronique moyenne, alors on peut définir une fonction de corrélation des fluctuations de densité $G(\vec{r})$. On a la relation $G(\vec{r}) = P(\vec{r}) - V\rho_0^2$, (V est le volume diffusant pour lequel la fonction de Patterson est calculée) et l'intensité s'écrit :

$$I(\vec{q}) = \int_V G(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (2.13)$$

Cette équation, pour une particule, est en fait le facteur de forme de la particule, qu'on peut nommer $P(\vec{q})$. Pour un système peu dense de N particules identiques, $I(\vec{q}) = NP(\vec{q})$. Pour un système dense de particules dans un plan (plan de la surface, ou enterré sous la surface), on introduit une fonction $S(\vec{q})$ nommée facteur de structure, qui décrit les corrélations spatiales entre les particules :

$$S(\vec{q}) = 1 + \rho_S \int (g(\vec{r}) - 1) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \quad (2.14)$$

avec ρ_S le nombre de particules par unité de surface et g la fonction de corrélation par paires des particules. $S(\vec{q})$ décrit la distribution statistique des objets en surface, et donc leur corrélations latérales. L'intensité diffusée s'écrit alors :

$$I(\vec{q}) = ANP(\vec{q})S(\vec{q})T(\alpha_f) \quad (2.15)$$

avec A une constante et T le coefficient de Fresnel en transmission.

Pour une présentation plus exhaustive des techniques de diffusion centrale, et pour un formalisme plus approfondi, on se reportera à Guinier et Fournet [61], aux thèses de Robach [63] et Revenant [64], et pour l'analyse et la simulation du GISAXS, on se reportera aux travaux de Lazzari [65], ainsi qu'aux travaux de Renaud [58, 66].

L'intensité diffusée contient par conséquent des informations sur la forme des objets diffusant et sur leur corrélations spatiales. On dispose donc là d'une sonde, qui pénètre de quelques nanomètres dans l'échantillon, et qui mesure les corrélations et les formes des objets (au sens large, les objets pouvant être des îlots, de la rugosité... en fait toute variation de densité électronique).

2.4.1 Dispositif expérimental

Plusieurs séries d'expériences ont été réalisées, sur les lignes BM32¹⁴ (SUV) et ID32¹⁵ de l'ESRF. La figure 2.39 donne un schéma de l'expérience. Outre la présence, sous ultra-vide, de la tête goniométrique, le dispositif comportait un four et des cellules d'épitaxie. Sur la ligne BM32, le passage du faisceau incident dans la chambre et la sortie du faisceau diffusé se fait par des fenêtres de béryllium. Sur ID32, il n'y a aucune fenêtre entre l'anneau de stockage de l'ESRF et l'échantillon (toute la ligne est sous vide), ce qui limite les diffusions parasites.

Pour enregistrer l'intensité diffusée, on dispose d'une caméra CCD de 1242×1152 pixels. Chaque pixel est un détecteur dont la taille effective est $56.25 \times 56.25 \mu\text{m}^2$. Le codage de la mesure se fait sur 16 bits pour chaque pixel. La dynamique du détecteur est donc d'environ 6×10^4 ($2^{16} = 65536$).

L'enregistrement de l'intensité diffusée se fait aux petits angles, c'est-à-dire proche des faisceaux direct et réfléchi. Comme l'intensité diffusée est très faible par rapport à l'intensité initiale du faisceau,

¹⁴http://www.esrf.fr/exp_facilities/BM32/index.htm

¹⁵http://www.esrf.fr/exp_facilities/ID32/handbook/handbook.html

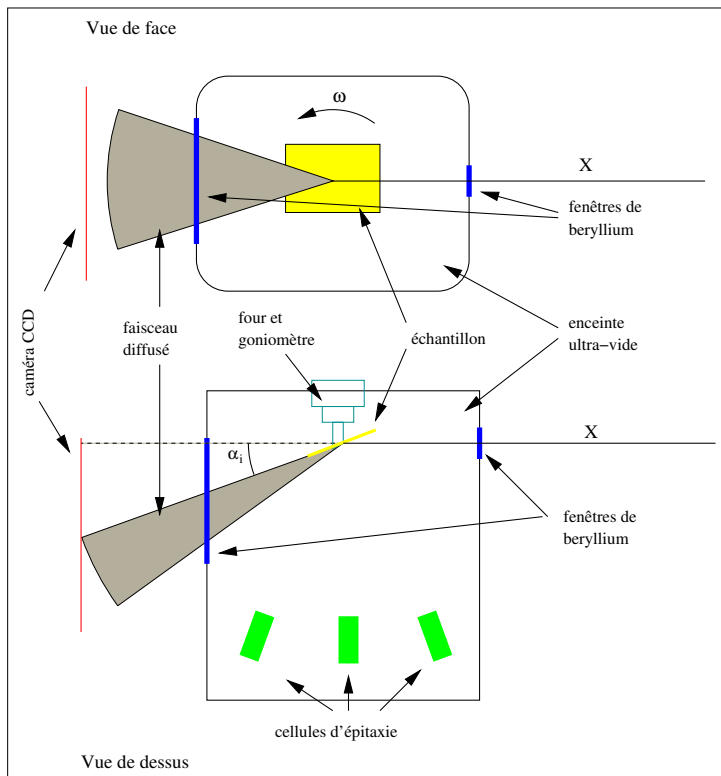


FIG. 2.39: Schéma de face et de dessus du dispositif expérimental.

on est obligé de masquer le faisceau direct et une partie de la traînée de diffusion en utilisant un puits en matériau absorbant, du plomb ou du tantale par exemple.

La caméra est refroidie à l'azote liquide pour diminuer le bruit de fond d'origine thermique. Il existe une diffusion globale résiduelle, provenant de la diffusion par les fenêtres de béryllium, ainsi que des différents éléments de collimation (fentes) ou d'anti-éblouissement (masque du faisceau direct). L'ordre de grandeur du bruit de fond est de quelques coups, répartis de manière homogène sur l'ensemble du détecteur, et un peu plus près du faisceau direct.

2.4.2 Résultats de diffusion

La figure 2.40 présente une image GISAXS d'un échantillon collé, avec un angle de rotation $\varphi = 1^\circ$, et une épaisseur de couche collée de 100 \AA . On note x_c et y_c les axes de l'image, liés à la caméra. Il est possible, par les relations angulaires Eq. (2.4) de transformer les coordonnées exprimées en pixels en valeurs de transfert de moment.

En effet, lors d'une expérience GISAXS, l'angle α_i est fixé (à une valeur proche de α_c), et l'angle θ_i vaut 0. La distance échantillon - caméra est connue, donc chaque pixel peut être associé à un triplet (q_x, q_y, q_z) . En pratique, à cause des angles considérés, on mesure essentiellement en GISAXS les composantes q_y et q_z , généralement notées dans la littérature q_{\parallel} et q_{\perp} . On verra au chapitre 4 qu'il est également possible, sous certaines conditions, de mesurer une composante en q_x .

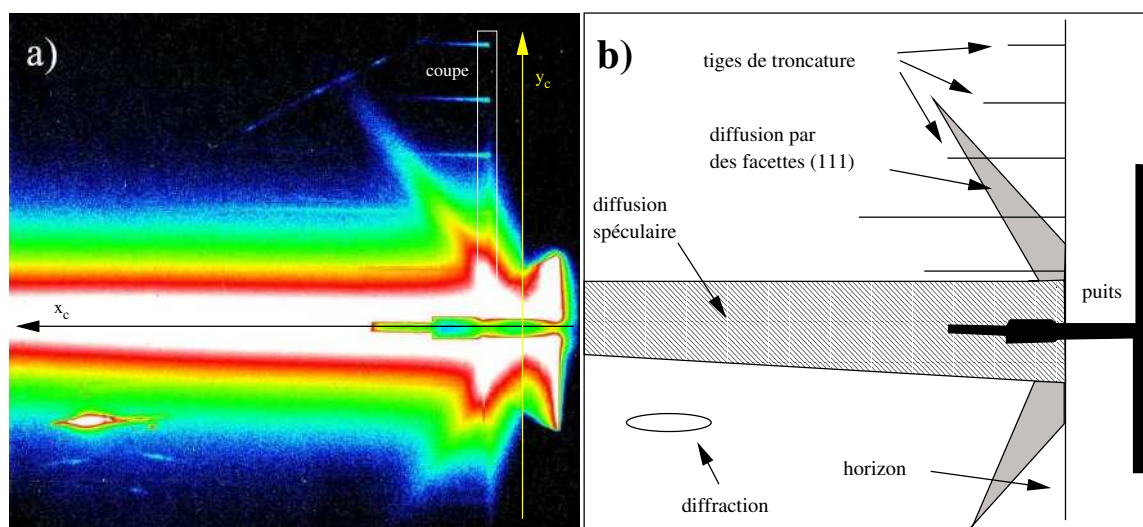


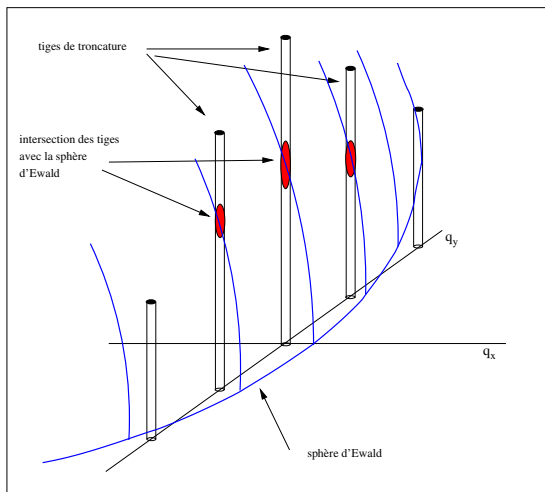
FIG. 2.40: (a) Cliché GISAXS d'un échantillon en rotation pure. Le faisceau est désorienté de 0.9° par rapport à la direction $\langle 110 \rangle$. Les axes x_c et y_c correspondent aux axes de la caméra, et la mesure le long de ces axes se fait en nombres de pixels. Energie : 10 keV. Temps de comptage : 500 s. (b) Schéma d'explication du cliché GISAXS. La ligne notée *horizon* correspond au faisceau réfracté à la surface. La tache notée *diffraction* correspond à une tache de diffraction de la fenêtre de béryllium.

On observe, sur la figure 2.40(a) une traînée de diffusion spéculaire, étendue selon l'axe x_c . L'allongement de la traînée selon cet axe est caractéristique d'une surface peu rugueuse. Si la rugosité était forte, on aurait une décroissance rapide de l'intensité, comme pour une expérience de réflectivité [57], mais il est difficile de donner un ordre de grandeur de la rugosité d'après cet enregistrement.

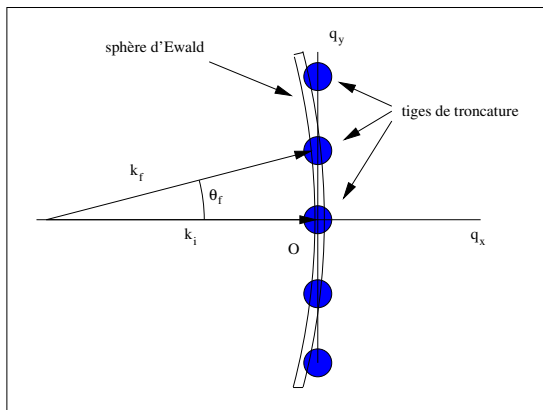
La deuxième caractéristique de cette image est la présence, à $y_c > 0$ de lignes parallèles à l'axe x_c . Ces lignes sont séparées de 124 pixels environ. Cette séparation correspond à un transfert de moment dans le plan $q_y = 0.0283 \text{ \AA}^{-1}$, c'est-à-dire à une périodicité de $222 \pm 3 \text{ \AA}$. Cette périodicité est celle du réseau de dislocations vis dans l'azimut considéré. Si on considère la construction de l'espace réciproque (Fig. 2.22) autour de l'origine du réseau réciproque, on peut interpréter ces lignes comme l'intersection des tiges de troncatures avec la sphère d'Ewald (Fig. 2.41).

Si le faisceau était orienté strictement le long de la direction $\langle 110 \rangle$, le cliché GISAXS serait symétrique par rapport à l'axe x_c . La désorientation de 0.9° par rapport à la direction $\langle 110 \rangle$ dissymétrise le cliché et renforce l'intensité mesurée dans les tiges par rapport à l'autre côté. Ceci permet d'observer un nombre d'ordres plus important.

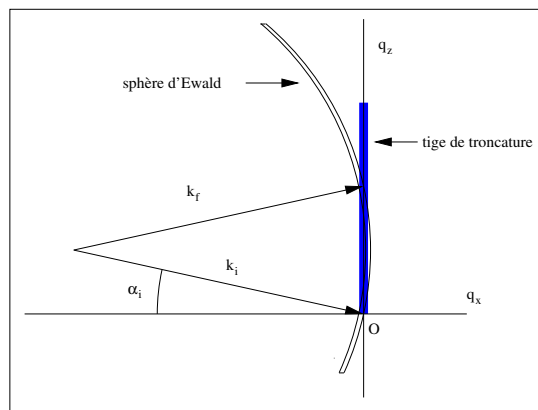
La troisième caractéristique de cette image est la présence de traînées de diffusion obliques, de part et d'autre de l'axe central. Par rapport à l'axe x_c , la direction de chaque traînée forme un angle d'environ $53^\circ \pm 1^\circ$. Comme le faisceau est orienté dans une direction $\langle 110 \rangle$ par rapport à l'échantillon, ces



(a) Schéma 3D de l'espace réciproque en GISAXS. Le signal observé correspond à l'intersection des tiges de troncature avec la sphère d'Ewald. L'épaisseur de la sphère d'Ewald n'est pas représentée sur cette figure.



(b) Vue dans le plan (q_x, q_y) de l'espace réciproque. Le diamètre des tiges de troncature n'est pas nul, et la sphère d'Ewald a une épaisseur finie.



(c) Vue dans le plan (q_x, q_z) de l'espace réciproque. La sphère d'Ewald est inclinée par rapport au plan de l'échantillon de l'angle d'incidence.

FIG. 2.41: Vues de l'espace réciproque et de la sphère d'Ewald autour de l'origine du réseau réciproque.

traînée sont caractéristiques d'une diffusion par des facettes $\{111\}$ (inclinaison de 54.7°). On peut voir deux origines possibles à ces facettes : soit les fautes d'empilement des dislocations vis dissociées, soit une rugosité de surface. La face $\{111\}$ étant énergétiquement plus stable que la face $\{001\}$ du silicium, c'est une des facettes qui apparaît spontanément sur une surface rugueuse.

Il reste une incertitude quant à l'origine exacte du signal périodique mesuré en GISAXS : le faisceau X est-il diffusé par une rugosité corrélée en surface, ou par les dislocations elles-mêmes ? En effet, le GISAXS mesure des variations de densité électronique. Une rugosité qui serait corrélée par l'intermédiaire des champs élastiques (une structuration périodique de la surface) donnerait un signal avec la même période.

La finesse des tiges est un élément de réponse en défaveur de l'hypothèse de la rugosité. En effet, l'inverse de la largeur mesurée des tiges est caractéristique de la longueur de corrélation des objets diffusant. La largeur des tiges vaut environ $0.001824 \text{ \AA}^{-1}$, ce qui correspond à un ordre de grandeur de la distance de corrélation de 344,4 nm (aux effets de fonction de résolution près, cf. Fig. 2.41). Si la rugosité de cet échantillon était corrélée sur cette distance, la structuration de la surface serait observable en STM, ce qui n'est pas le cas. Il reste donc à démontrer que le GISAXS peut donner un signal avec d'autres types de dislocations, c'est à dire que les dislocations peuvent être des objets diffusant aux petits angles.

La diffusion des dislocations en GISAXS a été observée par Gilles Renaud et Frédéric Leroy, sur le système Ag/MgO(001) (non publié). Le dépôt d'argent sur un substrat de MgO crée deux réseaux orthogonaux de dislocations de désaccord paramétrique à l'interface. En GISAXS, des tiges sont observées, dont la période associée est de l'ordre de 10 nm. Des expériences complémentaires de diffraction de surface ont montré que la surface était plate, avec des tailles de terrasses bien supérieures à la périodicité observée en GISAXS. Les seuls objets diffusant dont la période est de 10 nm sont les dislocations.

Les différents types de dislocations ne donnent pas les mêmes variations de densité électronique, à cause de la différence des champs élastiques engendrés¹⁶. Cette étude conclut quant à la capacité des dislocations vis et des dislocations de désaccord paramétrique à donner un signal GISAXS. Il faudrait réaliser le même genre d'observations avec d'autres types de dislocations (mixtes ou coins pures associées à une flexion, par exemple) pour conclure sur l'ensemble des dislocations.

2.5 Synthèse

Nous avons vu dans ce chapitre comment créer des réseaux de dislocations enterrés. Ces réseaux proviennent du collage moléculaire de deux surfaces de silicium. Dans le cas général, deux angles caractéristiques sont à considérer : l'angle de flexion et l'angle de torsion. A la flexion est associé un réseau unidimensionnel de lignes de dislocations mixtes, et à la rotation un réseau carré de dislocations vis. Toutes ces dislocations sont confinées dans le plan de l'interface de collage.

L'utilisation du rayonnement synchrotron nous a permis de mener à bien une étude structurale de l'interface de collage. Dans le cas de la rotation pure, l'analyse des diagrammes de diffraction est simple, et permet de caractériser avec une très grande précision les réseaux carrés de dislocations vis. Dans le cas où la flexion et la rotation sont mélangées, nous avons exposé la méthode d'analyse des réseaux de dislocations par diffraction, et nous avons comparé les résultats de diffraction, de microscopie électro-

¹⁶En particulier, les dislocations vis, associées à un cisaillement pur, n'induisent pas de changement de volume, au contraire des dislocations coins.

nique, et les observations STM. Les mesures de diffusion aux petits angles ont confirmé la construction de l'espace réciproque pour des réseaux de dislocations près de l'origine du réseau réciproque.

Nous n'avons par contre pas mis en évidence la dissociation des dislocations et la faute d'empilement le long des plans $\{111\}$ par des techniques de diffraction ou de diffusion.

Le prochain chapitre est consacré à l'analyse, par des calculs en élasticité continue isotrope, des champs élastiques créés par les réseaux de dislocations.

Chapitre 3

Simulation des champs élastiques générés par les réseaux de dislocations : modèle d'élasticité continue

La compréhension structurale des réseaux de dislocations, par des expériences de diffraction ou de microscopie, peut être complétée par des calculs d'élasticité. Le but de ces calculs est d'obtenir des ordres de grandeur en fonction des différents paramètres (angles de désorientation, épaisseur de la couche collée ...), et une visualisation spatiale des différents champs élastiques (déplacement, déformation, contrainte, énergie).

En outre, l'étude des champs élastiques est nécessaire à la compréhension de la morphologie des surfaces présentées au chapitre suivant. En particulier, elle est nécessaire à la définition d'un critère pour prédire soit la localisation d'îlots sur ces surfaces, soit les lieux d'érosion préférentielle. Lorsque l'on considère la contrainte ou la déformation, alors le signe de ces champs (compression ou dilatation) entre en compte, mais si on considère la densité d'énergie élastique, toujours positive, il n'y a plus de distinction entre des zones en compression et des zones en dilatation.

3.1 Calculs d'élasticité

3.1.1 Rappels d'élasticité continue isotrope et notations

L'ensemble des calculs va se dérouler dans le cadre de l'élasticité continue isotrope. Le silicium est donc considéré comme un matériau continu, dont les constantes élastiques ne dépendent pas des directions cristallographiques. Ces calculs ne seront donc pas valables très près du cœur des dislocations (quelques distances inter-atomiques), mais les surfaces des échantillons étant au minimum à 10 nm de

distance du cœur des dislocations, ces approximations sont justifiées. Il faudra en outre de limiter à des angles de rotation ou de flexion faibles, de sorte que les dislocations soient suffisamment séparées les unes des autres (on peut se fixer 2° comme limite en rotation, ce qui correspond à une période de 10 nm).

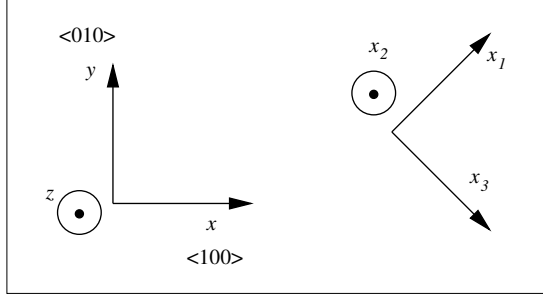


FIG. 3.1: Schéma des deux repères (x, y, z) et (x_1, x_2, x_3) .

On considère deux repères distincts : le repère moyen entre le substrat et la couche collée, noté (x, y, z) , associé aux directions cristallographiques $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$, et le repère lié au réseau de dislocations, noté (x_1, x_2, x_3) (Fig. 3.1).

On note respectivement σ, ϵ et u les tenseurs des contraintes, déformations et déplacements. La loi de Hooke s'écrit :

$$\sigma = 2\mu\epsilon + \lambda \text{tr}(\epsilon)\delta \quad (3.1)$$

avec λ et μ les coefficients de Lamé, et δ la matrice unité. Pour du silicium massif, le module de cisaillement vaut $\mu = 6.80 \times 10^{11}$ Pa, le coefficient de Poisson vaut $\nu = 0.228$ et le module d'Young vaut $E = 15.53 \times 10^{11}$ Pa [67]. On en déduit le coefficient de Lamé $\lambda = 5.3 \times 10^{11}$ Pa par la relation $\lambda = \frac{\nu E}{(1+\nu)(1-2\nu)}$. Les déformations sont liées aux déplacements par la relation (en notation indicielle $u_{i,j} = \partial u_i / \partial x_j$) :

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2}(u_{i,j} + u_{j,i}) \quad (3.2)$$

Enfin, l'énergie élastique se calcule par :

$$\omega_e = \frac{1}{2}\sigma \cdot \epsilon = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sigma_{ij} \epsilon_{ij} \quad (3.3)$$

Dans la suite, toutes les grandeurs affectées d'un exposant + (respectivement -) seront des grandeurs de la couche (respectivement du substrat).

3.1.2 Mise en équation pour un réseau carré de dislocations vis

Ces calculs s'appuient essentiellement sur le travail de Bonnet et Verger-Gaugry [68]. Les champs élastiques sont calculés pour des dislocations vis non dissociées¹⁷. Dans un premier temps, considérons

¹⁷En réalité, aux faibles angles de rotation les dislocations sont dissociées (voir [48]). Cette approximation est une limite du modèle.

un réseau de dislocations vis, périodique selon x_1 , dont le vecteur de Burger est orienté selon x_3 . Alors, seule la composante σ_{13} du champ de contrainte est non nulle, et la seule composante de déplacement non nulle est u_3 . Si maintenant on ajoute un second réseau de dislocations, tourné de $\pi/2$ par rapport au premier, les composantes non nulles seront σ_{13} et σ_{31} , ainsi que u_3 et u_1 . Le déplacement selon u_2 (vertical) est nul puisque l'on est dans une géométrie de cisaillement pur.

Notons Λ la périodicité du réseau de dislocations, et $\omega = 2\pi/\Lambda$. Dans le cas d'une couche d'épaisseur finie h , collée sur un substrat d'épaisseur infinie, les conditions aux limites imposent que la contrainte et la déformation normales à la surface soient nulles à la surface libre. Alors d'après Bonnet et Verger-Gaugry [68], le champ de déplacement peut s'écrire sous la forme analytique suivante :

$$u_3^\pm = \frac{b}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp[-n\omega(2h - x_2) \pm \exp(\mp n\omega x_2)]}{2n} \sin(n\omega x_1) \quad (3.4)$$

Cette équation peut être sommée et simplifiée. En effet, comme les matériaux de la couche et du substrat sont identiques, les grandeurs élastiques (module d'Young, coefficient de Poisson...) le sont aussi. Nous avons obtenu une formulation analytique simple pour l'ensemble des déplacements (voir le détail des calculs en annexe, section A.1) :

$$\begin{cases} u_3^\pm(x_1, x_2, x_3) = -\frac{b}{2\pi} \arctan \frac{[\cosh(\omega(2h - x_2)) - \sinh(\omega(2h - x_2))] \sin(\omega x_1)}{1 - [\cosh(\omega(2h - x_2)) - \sinh(\omega(2h - x_2))] \cos(\omega x_1)} \\ \quad \mp \frac{b}{2\pi} \arctan \frac{[\cosh(\omega x_2) - \sinh(\omega x_2)] \sin(\omega x_1)}{1 - [\cosh(\omega x_2) \mp \sinh(\omega x_2)] \cos(\omega x_1)} \\ u_1^\pm(x_1, x_2, x_3) = u_3^\pm(-x_3, x_2, x_1) \\ u_2^\pm(x_1, x_2, x_3) = 0 \end{cases} \quad (3.5)$$

L'ensemble d'équations (3.5) est utilisé pour calculer les déformations (grâce à l'équation (3.2)). Avec la loi de Hooke (3.1) on calcule le champ de contrainte, et l'énergie élastique est accessible grâce à l'équation (3.3). Pour résumer toutes les grandeurs élastiques, en tout point de la couche et du substrat, peuvent être calculées.

3.1.3 Calculs des champs élastiques pour un échantillon en rotation pure

On va simuler dans cette section un échantillon collé qui a été réalisé, c'est-à-dire dont les paramètres sont technologiquement accessibles. L'angle de rotation nominal est 0.4407° , et l'épaisseur de la couche collée est 100 \AA . L'angle de rotation correspond à une période $\Lambda = 499.21 \text{ \AA}$.

Le déplacement est un champ vectoriel plan horizontal, dont l'amplitude décroît exponentiellement avec l'altitude. Il suffit donc de tracer ce champ vectoriel dans un plan (x_1, x_3) à une altitude fixée pour visualiser la répartition des déplacements. La figure 3.2 est une représentation de ce champ vectoriel, tracé à l'altitude $x_2 = 100 \text{ \AA}$, c'est-à-dire à la surface de l'échantillon. Les lignes de dislocations vis sont dans le plan $x_2 = 0$, et sont confondues avec les droites $x_1 = 0$, $x_1 = \Lambda$, $x_3 = 0$ et

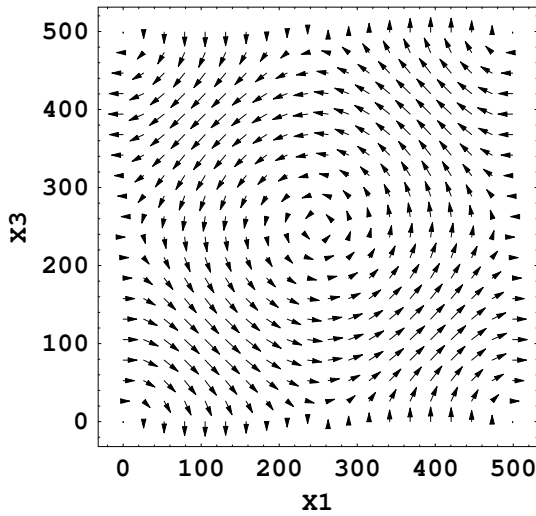
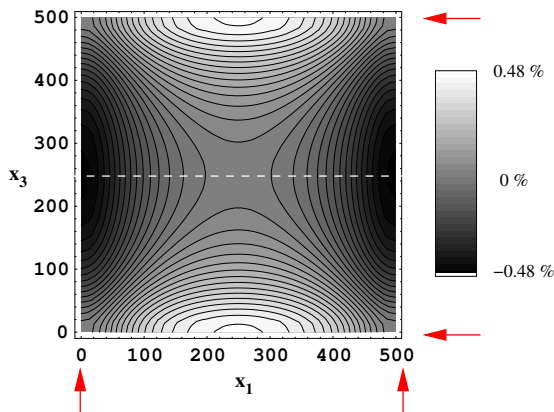
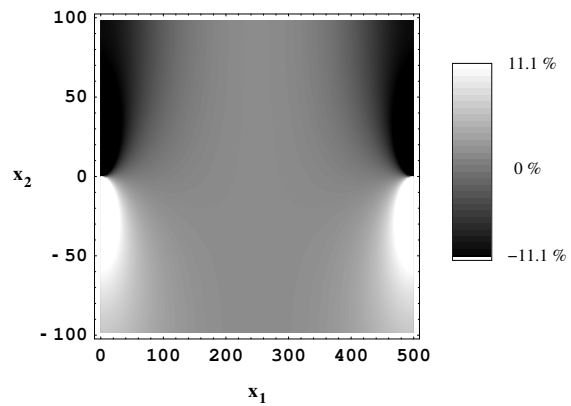


FIG. 3.2: Champ de déplacement à la surface de l'échantillon ($\varphi \simeq 0.44^\circ$, $h = 100\text{\AA}$). Les axes x_1 et x_3 sont gradués en \AA . La longueur des vecteurs est proportionnelle au module des déplacements. Le déplacement maximum, au quart de la diagonale, vaut 0.487\AA ($\simeq b/7.88$).

$x_3 = \Lambda$. Chaque vecteur représente le déplacement local, la longueur des vecteurs étant proportionnelle au module du déplacement. Les déplacements maximaux à la surface se situent aux coordonnées $(\Lambda/4, \Lambda/4)$, $(\Lambda/4, 3\Lambda/4)$, $(3\Lambda/4, \Lambda/4)$, $(3\Lambda/4, 3\Lambda/4)$, et à ces coordonnées le module du déplacement vaut 0.487\AA . On peut remarquer que le déplacement s'annule à la fois au centre de la figure, et à l'aplomb du croisement des lignes de dislocations (c'est-à-dire aux coins de la maille de calcul).



(a) Champ de déformation ϵ_{13} à la surface de l'échantillon. Les axes x_1 et x_3 sont gradués en \AA . Les flèches indiquent les lignes de dislocations vis.



(b) Coupe verticale du champ de déformation ϵ_{13} , le long de l'axe pointillé dessiné sur la figure (a). Les axes x_1 et x_2 sont gradués en \AA .

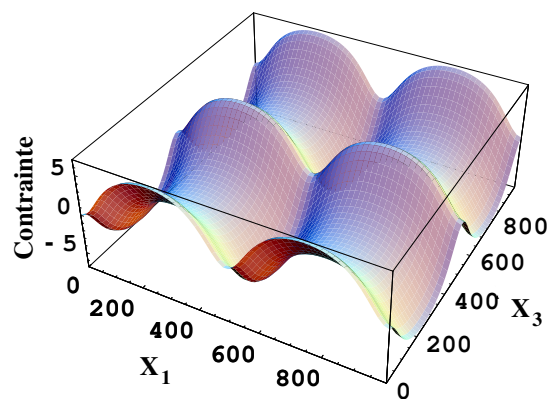
FIG. 3.3: Coupes du champ de déformation ϵ_{13} ($\varphi \simeq 0.44^\circ$, $h = 100\text{\AA}$). Les échelles sont indiquées sur la droite, en pourcentage.

Les conditions aux limites de ces calculs imposent que la contrainte et la déformation normales à la surface libre de l'échantillon soient nulles à la surface. La matrice des déformations est donc une matrice

de cisaillement quand on la calcule à $x_2 = h$. On observe sur la figure 3.3(a) que la déformation est nulle sur les diagonales du réseau carré, et que les extrema se trouvent à l'aplomb du milieu des segments de dislocations. La déformation maximale calculée à la surface ($\varphi \simeq 0.44^\circ$, $h = 100 \text{ \AA}$) est 0.48%. On reste donc dans le domaine de l'élasticité (les bornes du domaine élastique dépendent de la vitesse de déformation, de la température, de la direction... voir par exemple [69]).

La figure 3.3(b) représente la déformation de l'échantillon, le long d'une coupe verticale selon les pointillés de la figure 3.3(a). On y observe donc les déformations dans la couche et le substrat, et autour de deux lignes de dislocations. Ces calculs d'élasticité continue ne sont pas valables autour des dislocations. En particulier dans ces calculs, la limite élastique est franchie. La valeur maximum de 11% donnée sur l'échelle n'est donc qu'indicative. Par contre, les faibles valeurs de déformation loin des lignes de dislocations sont valables.

FIG. 3.4: Champ de contrainte σ_{13} à la surface de l'échantillon ($\varphi \simeq 0.44^\circ$, $h = 100 \text{ \AA}$). Les axes x_1 et x_3 sont gradués en \AA , l'axe vertical est la contrainte en GPa. Le champ de contrainte est représenté sur une surface de 2×2 périodes.



En surface, la composante de contrainte σ_{13} est la seule non nulle (avec sa symétrique σ_{31}). Les extrema de contrainte se situent, comme pour les déformations, à l'aplomb du milieu des lignes de dislocations (Fig. 3.4). La contrainte maximale calculée en surface est de l'ordre de 5 GPa. Pour cet échantillon, les zones en compression sont séparées des zones en tension d'environ 350 \AA , et la variation de contrainte sur cette distance est d'environ 10 GPa.

La figure 3.5 représente des surfaces de densité d'énergie élastique constantes, calculées d'après l'équation (3.3). Pour 25 meV/atome, c'est-à-dire l'énergie thermique ($k_B T$ à 300 K), la surface iso-densité forme un cylindre, très proche de la ligne de dislocation (environ 10 \AA). La surface 1 meV/atome forme un lobe plus éloigné, qui coupe la surface libre du cristal. La densité maximale d'énergie élastique en surface sera donc supérieure à 1 meV/atome. La surface 0.1 meV/atome forme un lobe encore plus éloigné des lignes de dislocation. La cellule de calcul a une épaisseur totale de 200 \AA (100 \AA de couche collée sur 100 \AA de substrat). Néanmoins, les expressions analytiques des champs élastiques sont formulées pour un substrat semi-infini. Seule la représentation est tronquée, ce qui explique la dissymétrie

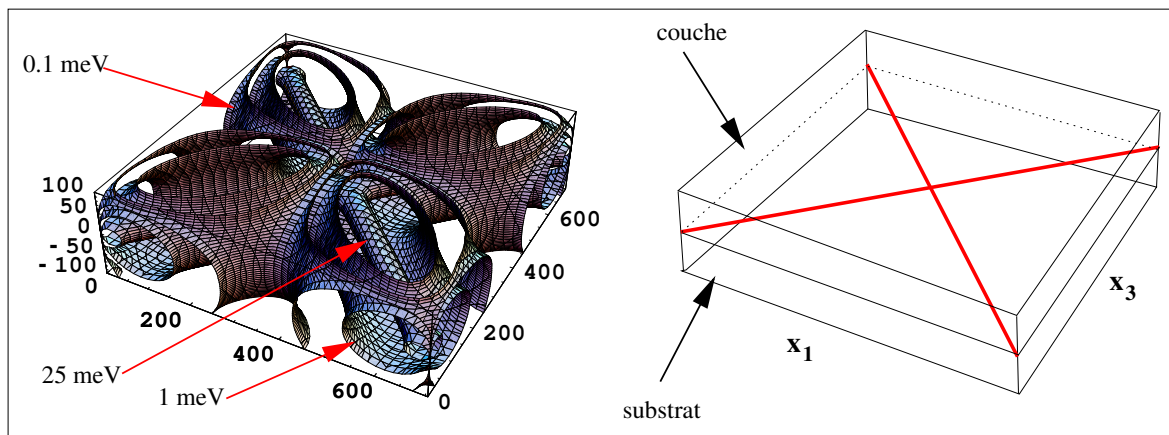


FIG. 3.5: Répartition de la densité d'énergie élastique dans le volume de l'échantillon ($\varphi \simeq 0.44^\circ$, $h = 100 \text{ \AA}$). Les surfaces tracées à gauche sont des surfaces iso-énergétiques, pour trois valeurs de densité : 25 meV/atome, 1 meV/atome, et 0.1 meV/atome. Les axes (du repère (x, y, z)) sont gradués en \AA . La figure de droite schématise la cellule de calcul, les lignes rouges diagonales représentant les lignes de dislocations.

verticale des nappes iso-énergétiques.

Dans les calculs présentés jusqu'ici (déplacements, déformations, contraintes et densité d'énergie élastique), la périodicité du réseau de dislocations et l'épaisseur de la couche collée étaient fixées. Que se passe-t-il lorsque ces paramètres varient ?

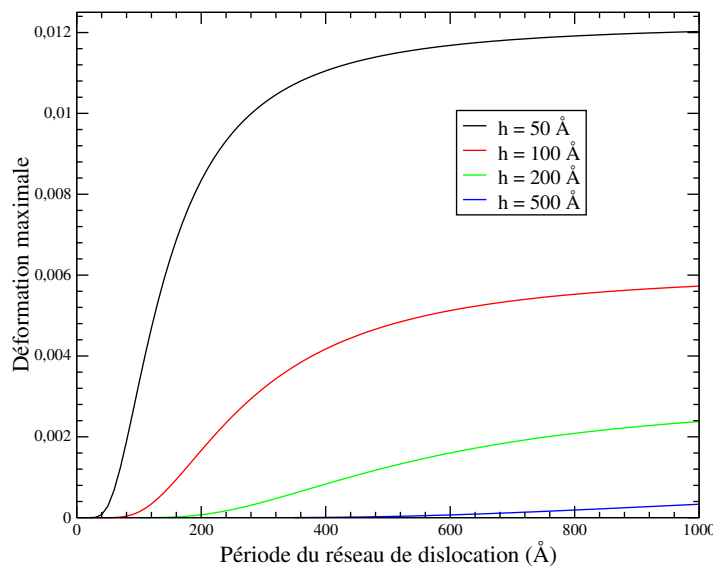


FIG. 3.6: Tracé de la déformation maximale en surface en fonction de la périodicité du réseau de dislocations vis, pour différentes épaisseurs. Ces courbes montrent qu'il y a un écrantage des champs élastiques lorsque les lignes de dislocations se rapprochent les unes des autres.

La figure 3.6 montre l'évolution de la déformation maximale en surface en fonction de la périodicité

des réseaux de dislocations, pour différentes épaisseurs de couche collée. A période fixe, la déformation maximale augmente quand l'épaisseur diminue. Cette évolution est exponentielle. Il semble donc naturel d'amincir au maximum la couche collée pour bénéficier au maximum en surface des effets des champs élastiques.

Pour une épaisseur fixée, la déformation maximale augmente avec la périodicité du réseau de dislocations, jusqu'à atteindre une valeur plateau. La limite des déformations aux grandes périodicités est $b/(2\pi h)$, avec b la norme du vecteur de Burger et h l'épaisseur de la couche collée. Cette évolution montre qu'en resserrant les lignes de dislocations, les champs élastiques s'écrantent. On peut donc essayer de définir une plage d'épaisseur, en fonction de la période, qui serait *intéressante*. Il faut que la déformation maximale soit importante. D'après la figure 3.6, pour $h = 50\text{Å}$, le domaine de périodicité compris approximativement entre 100 et 200 Å est intéressant. Au delà de 200 Å, la pente de la courbe est faible, et il faut une augmentation importante de la périodicité pour gagner en champ élastique. De plus, des problèmes de stabilité de la couche peuvent se poser. En deçà de 100 Å de périodicité, les champs élastiques sont écrantés en surface. On peut faire la même analyse pour les autres épaisseurs. Pour obtenir des champs élastiques suffisamment importants en surface, un critère approximatif est donc que l'épaisseur doit être comprise entre le quart et la moitié de la périodicité. Ceci est en accord avec le critère d'efficacité avancé par Bourret [38] : l'épaisseur de la couche collée doit être inférieure à la période des dislocations.

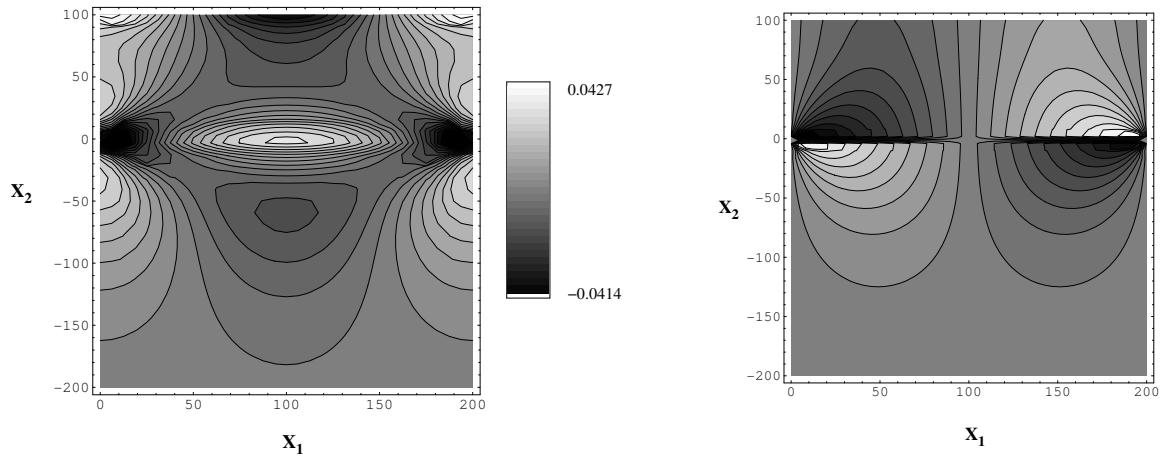
3.1.4 Les dislocations de flexion

Dans le cas général, la flexion est accommodée par des lignes moyennes de dislocations mixtes alternées et consécutives. Ces lignes ne sont pas strictement rectilignes. La longueur des alternances dépend de la direction moyenne par rapport au réseau cristallin, et des interactions avec les réseaux de dislocations vis.

Il semble donc difficile de calculer, dans un cas général, les champs élastiques de ces lignes de dislocations mixtes. On peut simplifier le problème en imaginant un cas idéal : celui où le *miscut* des deux surfaces mises en contact serait dans la direction $\langle 110 \rangle$. Dans ce cas précis, et en l'absence de rotation, le rattrapage de la flexion se ferait par des lignes droites de dislocation coins pures. Ces calculs présentés par la suite sont aussi basés sur les travaux de Bonnet et Verger-Gaugry [68].

On va donc calculer les champs élastiques, pour un réseau de dislocations coins, dont le vecteur de Burger est normal à x_3 et la ligne de dislocation dans le plan de l'interface de collage. On choisit une période de 200 Å, et 100 Å d'épaisseur pour la couche collée. Les résultats pour le champ de déplacement sont présentés sur la figure 3.7. Le problème est invariant selon x_3 .

Ces calculs montrent en particulier que les extrema des champs de déplacement en surface ne sont



(a) Champ de déplacement u_1 . L'échelle est prise entre le minimum en surface ($x_1 = 100$) et le maximum entre les dislocations, à l'interface.

(b) Champ de déplacement u_3 . Le minimum en surface vaut -0.0568 \AA (noir), le maximum (blanc) vaut 0.0568 \AA (échelle linéaire). Près des dislocations, les échelles sont approximatives.

FIG. 3.7: Champs de déplacement entre deux dislocations coin séparées de 200 \AA . Les axes et l'échelle sont gradués en \AA , la couche collée a une épaisseur de 100 \AA .

pas situés à l'aplomb des lignes de dislocations. Sur la figure 3.7(b), les extrema (positif et négatif) en surface sont situés entre les lignes de dislocations, à environ 25% et 75% de la période. Ce comportement explique le positionnement des extrema d'énergie élastique en surface (Fig. 3.8), et le fait qu'on a deux maxima d'énergie par période.

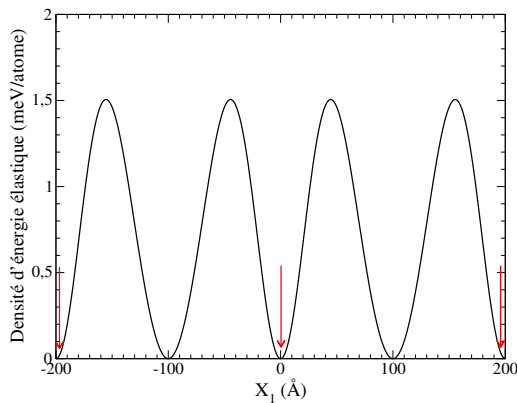


FIG. 3.8: Densité d'énergie élastique en surface pour un réseau de dislocations coins, séparées de 200 \AA , pour une épaisseur de 100 \AA . La courbe est tracée sur deux périodes. Les flèches indiquent le positionnement en x_1 des dislocations coins.

Ces calculs ne sont qu'une approximation du cas général. Non seulement les composantes vis ne sont pas prises en compte, mais l'alternance de ces composantes ne l'est pas non plus. Il est donc difficile de décider si le champ élastique des composantes vis, qui se superpose à celui des coins, va augmenter ou

diminuer les grandeurs élastiques en surface par des phénomènes d'écrantage.

Pour comparaison, nous avons calculé les densités maximales d'énergie élastique en surface dans le cas d'un réseau de dislocations coins et dans le cas d'un réseau carré de dislocations vis. Les deux réseaux ont la même périodicité de 200 Å, et la couche collée fait 100 Å dans les deux cas. Pour les dislocations vis, la valeur maximale de densité d'énergie élastique vaut 0.47 meV/atome, et pour les coins, la valeur maximale est de 1.4 meV/atome. Le rapport vaut environ 3.5, et dépend de la période et de l'épaisseur considérée.

D'après Bourret [38], les importances relatives des grandeurs élastiques en surface des deux réseaux (vis et mixtes) déterminent les possibilités d'utilisations ultérieures de la surface (pour de la croissance par exemple). Un fort rapport en faveur des dislocations coins aura pour conséquence que les phénomènes d'organisation (croissance ou gravure) ne seront localisés que par rapport aux lignes de dislocations mixtes. Nous y reviendrons dans le chapitre 4 concernant les surfaces de ces échantillons.

3.2 Application aux expériences de rayons X

Les calculs d'élasticité continue isotrope des réseaux de dislocations peuvent être utilisés pour simuler la diffraction de rayons X. Pour les calculs de diffraction, on se place dans l'approximation cinématique. L'approximation cinématique est valable lorsque les volumes de matière sondés sont de faible taille. On considère qu'il n'y a pas d'effets d'absorption ou de réfraction, que la diffusion est proportionnelle à la densité électronique, et que les diffusions multiples sont négligeables.

3.2.1 Equations de diffraction

On va donc se placer dans le cadre suivant : l'onde incidente est une onde plane, on néglige tout effet géométrique, d'absorption ou de diffusion multiple. Notons \vec{q} le transfert de moment. L'amplitude diffractée par un ensemble d'atomes identiques de facteur de diffusion f peut s'écrire (pour une onde incidente plane) :

$$A(\vec{q}) = f \sum_{\vec{r}_i} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i} \quad (3.6)$$

les \vec{r}_i décrivant l'ensemble des positions atomiques. L'intensité diffractée s'écrit simplement :

$$I(h, k, l) = |A(h, k, l)|^2 \quad (3.7)$$

Le problème de la diffraction par les réseaux de dislocations considérés auparavant est périodique, le long des directions $\langle 110 \rangle$ avec une périodicité qu'on note Λ_{110} . Compte-tenu de la symétrie 2, ce problème est aussi périodique selon les directions $\langle 100 \rangle$, avec une périodicité $\Lambda_{100} = \sqrt{2}\Lambda_{110}$.

Le référentiel utilisé en diffraction est de type (100) (référentiel (x, y, z) , voir Fig. 3.1) pour garder la description élémentaire de la maille cubique. On va donc utiliser une cellule de calcul carrée, la longueur des cotés étant Λ_{100} , l'épaisseur de la couche étant h , et l'épaisseur du substrat valant fh . On note C_b l'ensemble des atomes de la cellule de base pour les calculs. L'algorithme complet, ainsi que le code *Mathematica*, est donné en annexe A.2.

L'amplitude diffractée par notre échantillon peut s'écrire comme le produit d'un facteur de forme F par un facteur de structure S . Le facteur de forme est l'amplitude diffractée par la cellule élémentaire de calcul, et le facteur de structure prend en compte la périodicité de cette cellule dans l'échantillon. Pour passer d'une cellule à l'autre, il faut ajouter aux positions atomiques un vecteur $\overrightarrow{R_{nm}}$:

$$\overrightarrow{R_{nm}} = \Lambda_{100} \begin{pmatrix} n \\ m \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

avec n et m entiers.

Reprenons l'équation (3.6) en introduisant la périodicité (3.8) :

$$A(\overrightarrow{q}) = f \sum_{n,m} \sum_{\overrightarrow{r}_i \in C_b} e^{i\overrightarrow{q} \cdot (\overrightarrow{r}_i + \overrightarrow{R_{nm}})} \quad (3.9)$$

On suppose qu'il y a le même nombre de répétitions de la cellule de base dans chaque direction : $n = m$.

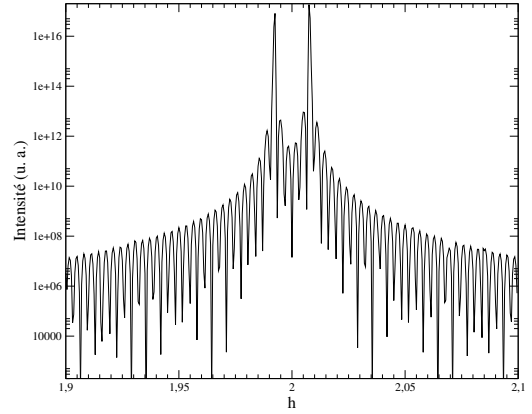
En notant $\overrightarrow{q} = \frac{2\pi}{a_0}(h, k, l)$, il vient :

$$\begin{cases} F(h, k, l) = f \sum_{\overrightarrow{r}_i \in C_b} e^{\frac{2i\pi}{a_0}(h,k,l) \cdot \overrightarrow{r}_i} \\ S(h, k, l) = \frac{\sin\left(\frac{2\pi(2n+1)}{2a_0}h\Lambda_{100}\right) \sin\left(\frac{2\pi(2n+1)}{2a_0}k\Lambda_{100}\right)}{\sin\left(\frac{\pi}{a_0}h\Lambda_{100}\right) \sin\left(\frac{\pi}{a_0}k\Lambda_{100}\right)} \\ A(h, k, l) = F(h, k, l) \times S(h, k, l) \\ I(h, k, l) = |A(h, k, l)|^2 \end{cases} \quad (3.10)$$

3.2.2 Simulation de la diffraction autour de la réflexion (220)

On simule la diffraction pour le même échantillon que la section 3.1.3 : angle de rotation dans le plan $\varphi = 0.44^\circ$, ce qui donne un angle commensurable $\varphi = 0.4407^\circ$; les périodes correspondantes sont $\Lambda_{110} = 499.21 \text{ \AA}$, et $\Lambda_{100} = 705.99 \text{ \AA}$. La couche collée a une épaisseur d'environ 100 \AA (ajustée à un nombre entier de plans atomiques), et le rapport d'épaisseur entre le substrat et la couche vaut 1.5. La figure 3.9 présente le résultat de simulation autour de la réflexion (220) pour un bi-cristal sans

FIG. 3.9: Simulation de diffraction d'un bi-cristal sans déformation, autour de la réflexion (220). L'intensité, en unités arbitraires logarithmiques est tracée en fonction du coefficient de Miller h . Le pic de Bragg de la couche est à gauche, le pic du substrat est à droite. Les oscillations sont des artefacts de simulation.



déformation à l'interface. On observe les pics de Bragg de la couche et du substrat. Pour cette simulation, la cellule de base est répétée 6 fois de part et d'autre, dans chaque direction (x et y). Le calcul se fait donc sur un total de 169 cellules ($(2 \times 6 + 1)^2 = 169$). Les battements qu'on observe sur la figure 3.9 sont liés à la troncature abrupte de la structure simulée. Pour éviter ce genre de phénomène, il faudrait prendre en compte les phénomènes d'absorption, et le fait que l'onde incidente n'est pas strictement une onde plane. Les battements ne sont pas liés à l'interférence des deux cristaux, ce qui se vérifie en modifiant le nombre de répétitions.

On introduit maintenant les champs de déplacements dans la simulation : les positions atomiques sont modifiées (voir Eq. (3.5) et (A.4)), et le calcul de l'intensité diffractée se fait de la même manière.

La figure 3.10 est le résultat de simulation de l'échantillon déformé. Y est tracé le facteur de structure, le facteur de forme, et l'intensité. Il y a 12 répétitions de part et d'autre de la cellule pour cette simulation. La décroissance de l'intensité des pics satellites est causée par la décroissance du facteur de forme. Cette décroissance est donc caractéristique des déplacements dans le cristal. Le comportement simulé de la diffraction de rayons X est tout à fait similaire à ce qui est observé lors des expériences (voir Fig. 2.23), à quelques détails près. En particulier, le bruit expérimental (quelques coups par seconde sur le détecteur) n'est pas du tout pris en compte par ce type de simulation.

3.2.3 Comparaison des résultats de simulation avec l'expérience

On peut comparer la décroissance des pics satellites pour l'expérience et la simulation, et comparer aussi avec les travaux de Vardanyan *et al.* [70, 71]. Dans ces travaux, la diffraction par un collage de deux cristaux infinis a été calculée analytiquement dans le cadre de l'approximation cinématique. L'intensité des satellites s'exprime en fonction de deux paramètres n et m , où $n = \vec{q} \cdot \vec{b}$, et m est l'ordre du satellite. La théorie n'est développée que pour n pair. D'après Vardanyan, les intensités $I_{n,m}$ des pics satellites

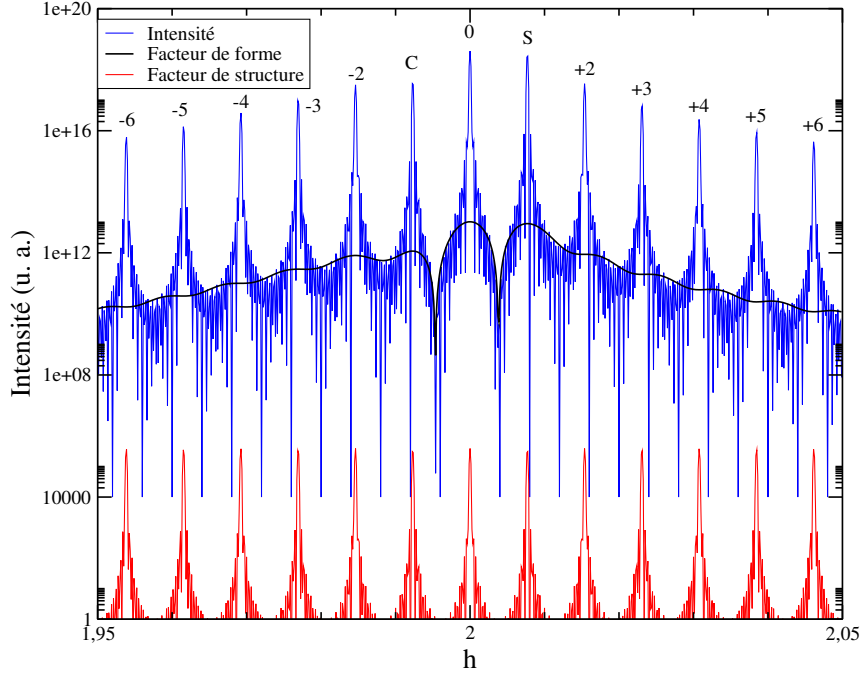


FIG. 3.10: Simulation de diffraction autour de la réflexion (220) d'un réseau de dislocations. L'intensité en unités arbitraires logarithmiques est tracée en fonction du coefficient de Miller h . Les pics satellites sont liés à la déformation du cristal, et sont indexés par $\pm n$. C et S représentent les pics de la couche et du substrat.

obéissent aux relations de proportionnalité suivantes :

$$I_{n,m} \propto \frac{|n|}{n^2 - m^2} \quad \text{pour } |m| < |n| \quad (3.11a)$$

$$I_{n,m} \propto \frac{n^2}{|m|(n^2 - m^2)} \quad \text{pour } |m| > |n| \quad (3.11b)$$

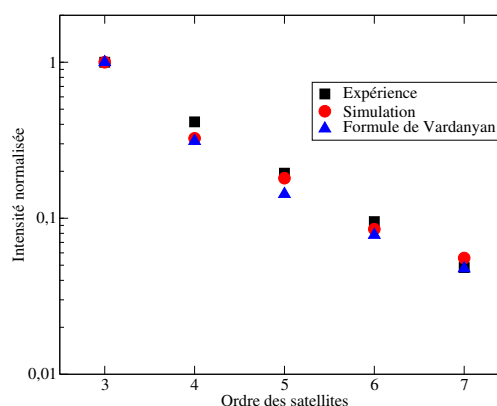
Dans notre cas, pour $\vec{q} = (220)$ et $\vec{b} = 1/2(110)$ on obtient $n = 2$. Alors, pour $|m| > 2$, l'intensité des satellites est proportionnelle à $4/(|m|(m^2 - 4))$.

Nous allons comparer les résultats de la figure 2.23(b) avec la simulation de diffraction et avec les travaux de Vardanyan. L'échantillon considéré¹⁸ est un collage en rotation pure d'angle $\varphi = 1.005^\circ \pm 0.002^\circ$, et l'épaisseur de la couche vaut $100 \pm 5 \text{ \AA}$. La simulation donne un angle commensurable de 1.0052° , et des périodes $\Lambda_{110} = 218.8 \text{ \AA}$ et $\Lambda_{100} = 309.5 \text{ \AA}$. Le rapport d'épaisseur choisi entre le substrat et la couche est de 1.3, pour respecter les intensités relatives mesurées de la couche et du substrat.

La figure 3.11 rapporte les résultats de l'expérience, de la simulation, et de la formulation de Vardanyan *et al.*. Les trois résultats montrent globalement le même comportement. Ceci confirme la cohérence des champs élastiques simulés avec les champs élastiques présents dans les échantillons, et confirme aussi

¹⁸Echantillon SOI06007

FIG. 3.11: Décroissance des pics satellites en fonction de l'ordre du pic. Les intensités ont été normalisées à 1 sur le troisième ordre pour pouvoir être comparées. L'intensité expérimentale est extraite de la figure 2.23(b).



que les effets de surface libre (pris en compte par Bonnet et Verger-Gaugry [68]) sont encore faibles dans cet exemple.

Ces simulations ne permettent pas de reproduire la forme exacte des clichés de diffraction, en particulier la base des pics. Mais comme une grande partie de l'information concernant les déplacements est contenues dans la décroissance des pics satellites, ces simulations sont satisfaisantes.

3.2.4 Simulation de la diffusion aux petits angles

Le programme de simulation peut aussi être utilisé pour la diffusion aux petits angles, le formalisme étant le même. L'appellation *petits angles* correspond à de faibles valeurs de q , on va donc simuler la diffraction autour de la position (000) de l'espace réciproque.

L'échantillon simulé est celui dont on a présenté les résultats GISAXS (Fig. 2.40) : $\varphi = 1^\circ$, épaisseur de la couche collée 100 Å.

Cette simulation n'est pas une simulation complète d'une image GISAXS, elle permet juste de vérifier la construction de l'espace réciproque autour de l'origine. On ne peut pas donner de résultats quantitatifs, car trop d'éléments sont négligés : par exemple l'absorption, les effets de réfraction qui exacerbent l'intensité au voisinage de $q_z = 0$. Les effets géométriques de courbure de la sphère d'Ewald ne sont pas non plus pris en compte.

Néanmoins, on observe sur cette simulation le même nombre de pics, positionnés au même endroit que pour l'enregistrement GISAXS. De plus le facteur de forme des pics de dislocations est assez plat, ce qui est en accord avec l'expérience. On ne peut pas comparer les ordres de grandeurs des rapports d'intensité entre le faisceau direct et les pics de dislocations (plus de 10^8 dans le cas de la simulation), parce que lors de l'expérience, le faisceau direct est masqué pour ne pas saturer le détecteur. Mais on peut, avec ces calculs, confirmer l'hypothèse selon laquelle les dislocations donnent un signal mesurable en GISAXS.

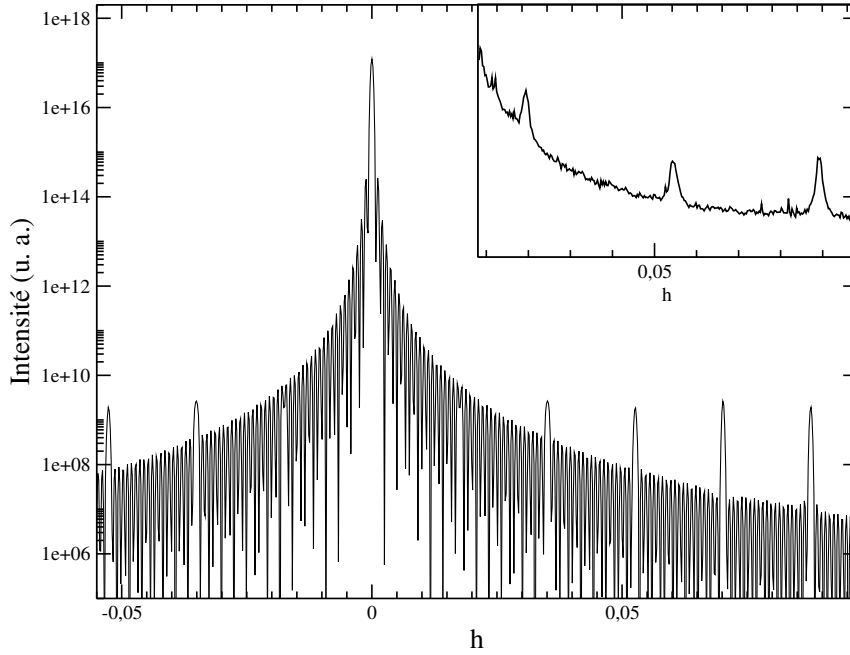


FIG. 3.12: Simulation de diffraction autour de l'origine du réseau réciproque. L'intensité, en unités logarithmiques arbitraires est représentée en fonction de l'indice de Miller h . L'intensité est calculée le long d'un segment orienté selon une direction $\langle 110 \rangle$ passant par l'origine, ce qui correspond à la ligne de base d'un enregistrement GISAXS. On a tracé en insert l'intensité le long de l'axe y_c , intégrée sur quelques pixels selon x_c (voir la zone notée *coupe* de la figure 2.40).

3.3 Une approche de la dissociation des dislocations

Il a été observé que les dislocations vis du réseau carré de rotation sont dissociées [48, 49]. La dissociation consiste à séparer la dislocation initiale en deux dislocations partielles, séparées par une faute d'empilement. La partielle du bas est généralement fixée à l'interface de collage [72]. La dissociation permet de minimiser l'énergie du coeur de la dislocation. Il existe une distance d'équilibre entre les deux partielles : en effet, l'interaction entre les deux partielles est répulsive (force en $1/r$), mais la création de la faute entre les partielles a un coût énergétique. Pour un réseau de dislocations vis, c'est à dire associé à la rotation dans le plan entre les deux cristaux, la dissociation a lieu de manière sûre aux petits angles de rotation. La longueur de dissociation diminue avec l'augmentation de l'angle de rotation [48].

Pour les dislocations vis, les partielles sont des dislocations mixtes à 30° séparées par une faute d'empilement le long d'un plan $\{111\}$ (Fig 3.13). Le vecteur de Burger s'écrit :

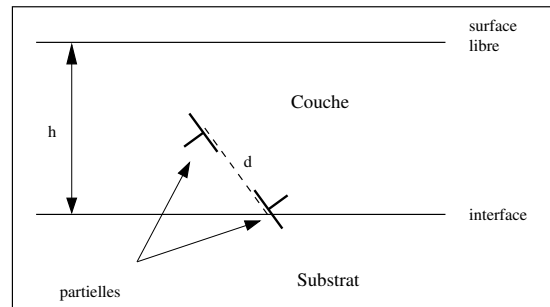
$$\vec{b} = \frac{a_0}{2}[110] = \frac{a_0}{6}[211] + \frac{a_0}{6}[12\bar{1}] \quad (3.12)$$

En séparant la composante coin des composantes vis, il vient :

$$\begin{aligned} \vec{b} = & \frac{a_0}{4}[110] + \frac{a_0}{12}[1\bar{1}0] + \frac{a_0}{6}[001] \\ & + \frac{a_0}{4}[110] - \frac{a_0}{12}[1\bar{1}0] - \frac{a_0}{6}[001] \end{aligned} \quad (3.13)$$

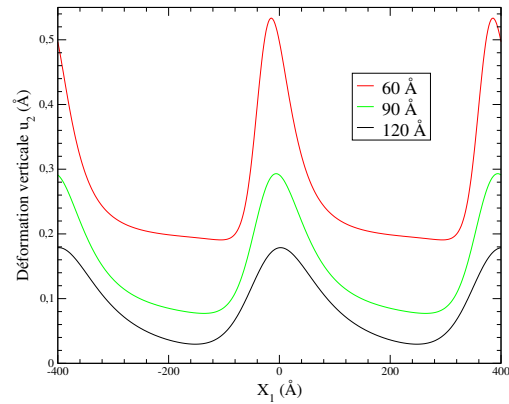
Un calcul élastique exact devrait prendre en compte l'effet de la faute d'empilement. Cependant, la superposition directe des composantes élastiques des deux dislocations partielles fournit une bonne approximation, pourvu que l'on se place assez loin du coeur de la dislocation.

FIG. 3.13: Schéma de la dissociation des dislocations vis. La faute d'empilement (ligne pointillée) se trouve le long d'un plan $\{111\}$. Un calcul élastique simplifié revient à prendre en compte, pour une épaisseur h , la superposition de deux partielles séparées de d .



Contrairement aux dislocations vis non dissociées, on aura cette fois un déplacement perpendiculaire à la surface u_2 non nul (voir Fig. 3.14).

FIG. 3.14: Déformations verticales pour des dislocations vis dissociées (deux familles orthogonales). Les déformations sont tracées pour trois épaisseurs différentes de la couche collée, sur une distance de deux périodes le long de x_1 .



Le calcul des champs élastiques en prenant en compte l'ensemble des composantes de l'équation (3.13) est beaucoup plus lourd que le calcul "simple" des dislocations non dissociées. Pour cette raison, la dissociation n'a pas pu être implémentée dans une simulation de diffraction. Nous ne pouvons donc pas évaluer l'effet de la dissociation sur les diagrammes de diffraction. En particulier, on ne peut pas définitivement conclure quant aux facettages observés lorsque l'angle d'incidence du faisceau varie (voir la section 2.3.2 et la figure 2.25).

Nous avons calculé la densité d'énergie élastique en surface, en prenant en compte la dissociation comme une simple superposition de dislocations partielles. Les paramètres géométriques du calcul sont les suivants :

- périodicité du réseau : 250 Å ;
- longueur de dissociation (le long de $\langle 111 \rangle$) : 33 Å ;
- épaisseur de la couche collée : 125 Å.

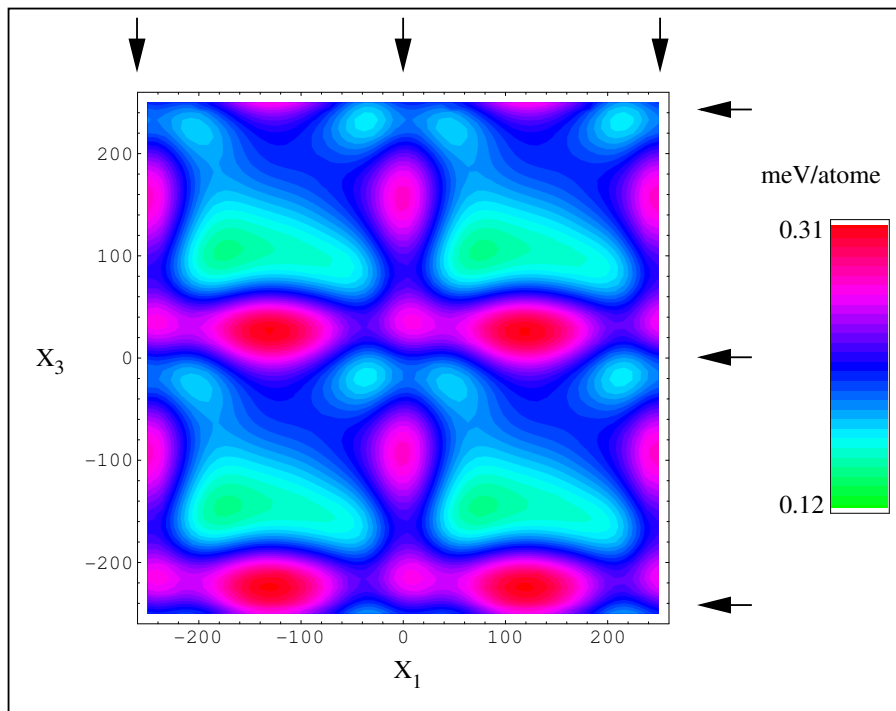


FIG. 3.15: Calcul de la densité d'énergie élastique en surface pour un réseau de dislocations vis dissociées dans le cadre d'une superposition directe des contributions des dislocations partielles. Périodicité du réseau 250 Å, longueur de dissociation 33 Å, épaisseur de la couche collée 125 Å. Les lignes de dislocations sont indiquées par les flèches. L'échelle, en meV/atome est indiquée sur la droite.

Le résultat de ce calcul est rapporté sur la figure 3.15, sur une surface de 2×2 périodes. La première observation que l'on peut faire est que la densité minimum d'énergie élastique n'est plus nulle à la surface. Ceci est cohérent avec les déformations calculées de la figure 3.14, qui ne s'annulent pas. La deuxième observation est que la variation de densité d'énergie élastique est de presque 0.2 meV, ce qui est bien supérieur aux valeurs sans dissociation. Néanmoins, deux éléments peuvent tempérer ce résultat : premièrement, on ne prend pas en compte la variation d'énergie associée à la faute d'empilement. Et deuxièmement, la surface est très proche du plan de collage, et encore plus proche des dislocations à 30° dans la couche collée. Il pourrait donc y avoir un problème de validité du calcul, à cause de l'hypothèse de milieu continu.

3.4 Synthèse

Dans ce chapitre, nous avons effectué une analyse structurale des réseaux de dislocations au moyen de calculs en élasticité continue isotrope.

Nous sommes partis de la formulation de Bonnet et Verger-Gaugry [68] (voir l'équation (3.4)), pour obtenir une formulation analytique plus simple (Eq. (3.5)), ce qui est possible parce que les matériaux de la couche collée et du substrat sont identique. Cette forme analytique simple, dans le cas de réseaux de rotation pure, nous a permis d'avoir accès à toute les valeurs des champs élastiques en tout point de l'échantillon (pourvu que l'on ne s'approche pas trop près des coeurs des dislocations).

Deux types de réseaux de dislocations ont été étudiés : le réseau de dislocations vis, associés à la rotation dans le plan de la couche collée par rapport au substrat, et les réseaux de dislocations coins, associés à la flexion. La répartition spatiale des champs élastiques est très différente d'un type de réseau à l'autre. En particulier, il y a une grande différence de valeur de densité d'énergie élastique en surface entre les dislocations coins et les dislocations vis.

Les calculs d'élasticité ont été appliqués à la simulation de la diffraction de rayons X par des réseaux carrés de dislocations vis. Nous avons trouvé un bon accord entre la théorie, l'expérience et la simulation.

Le prochain chapitre est consacré à l'étude de la surface de ces échantillons : la morphologie des surfaces et des dépôts de germanium sur ces surfaces, et la création d'une morphologie périodique de surface induite par les réseaux de dislocations.

Chapitre 4

Surface et croissance

Après l'étude structurale de volume des échantillons collés, nous allons maintenant analyser la surface de ces échantillons. Une présentation de la technique de champ proche utilisée pour observer les surfaces sera tout d'abord donnée. L'étude portera ensuite sur les échantillons collés, d'abord avec un amincissement homogène de la couche, puis avec une attaque chimique sensible à la contrainte de la surface.

4.1 La microscopie en champ proche

4.1.1 La microscopie à effet tunnel

Principe

D'un point de vue quantique, l'électron peut être décrit comme une fonction d'onde, et donc a une probabilité non nulle de franchir une barrière de potentiel classiquement interdite. Cette probabilité décroît exponentiellement avec la largeur de la barrière. Ceci est l'effet tunnel, à la base de la microscopie à effet tunnel.

Le microscope à effet tunnel (STM pour Scanning Tunneling Microscope) a été inventé en 1981 par Binnig et Rohrer [73], ce qui leur a valu le prix Nobel de physique en 1986. Le principe du STM est simple : une pointe métallique balaie sans contact la surface d'un échantillon conducteur (ou semi-conducteur) à une distance de quelques Angströms, en gardant le courant tunnel entre la pointe et l'échantillon constant.

Pour garder le courant constant, la rétroaction se fait en modifiant la tension appliquée au cristal piézo-électrique qui déplace la pointe. L'enregistrement de cette tension fournit, dans le cas d'un échantillon chimiquement homogène, une image topologique de la surface. Dans le cas où le matériau n'est plus homogène (à cause d'une pollution, par exemple), la différence de travail de sortie des électrons de

chacune des espèces chimiques induit des hauteurs de barrière différentes. Pour garder le courant tunnel constant, la distance pointe-échantillon est modifiée, même si la surface est plate. Cet exemple illustre l'importance du contrôle de la propreté des surfaces.

Notons enfin que la modulation de la distance pointe-échantillon permet de remonter aux densités électroniques en surface du matériau. Cette variante de la technique n'a pas été utilisée dans cette thèse.

Dispositif expérimental

Pour obtenir l'effet tunnel, la pointe doit être très proche de la surface, de l'ordre d'une dizaine d'Angströms de séparation. Les problèmes de vibration sont donc extrêmement importants. En outre, il est nécessaire que les surfaces observées soient stables et contrôlées. Pour éviter toute modification des surfaces pendant les mesures, les études seront menées sous ultra-vide.

Les images STM de cette thèse ont été obtenues avec un VT-STM OMICRON (VT indique que les mesures peuvent être réalisées à une température variable de 20 K à 800 K). Sur cet instrument, il y a deux étages d'amortissement mécanique : un amortissement par ressorts de la plate-forme STM, pour les basses fréquences ; et un amortissement magnétique constitué d'ailettes de cuivre fixées sur la plate-forme en vis-à-vis avec des aimants permanents (amortissement par courants de Foucault). En outre, le bâti est posé sur un marbre séparé du sol par un système d'isolation mécanique, pour amortir les vibrations du bâtiment.

Le dispositif expérimental comprend (Fig. 4.1) :

- une boîte à gants, sous azote ;
- un sas d'introduction, qui peut être pompé à 10^{-7} Torr ;
- une chambre de préparation, contenant un four, une cellule d'épitaixie en source solide de Ge, une cellule plasma ;
- une chambre de transfert, dans laquelle peuvent être stockés 4 échantillons. Cette chambre possède en outre un dispositif de clivage sous vide ;
- la chambre STM, dans laquelle se trouve aussi un carrousel sur lequel peuvent être stockés 6 échantillons ou porte-pointes.

La pression de base dans la chambre de préparation, la chambre de transfert et la chambre STM est de quelques 10^{-10} Torr. La température maximum du four est 850°C . Le flux de la cellule de germanium est calibré à $0.7 \text{ \AA}/\text{min}$, ce qui correspond à une température de fonctionnement de la cellule d'effusion d'environ 1170°C .

Pour plus de détails sur ce montage expérimental, on se reportera à la thèse de Martrou [74].

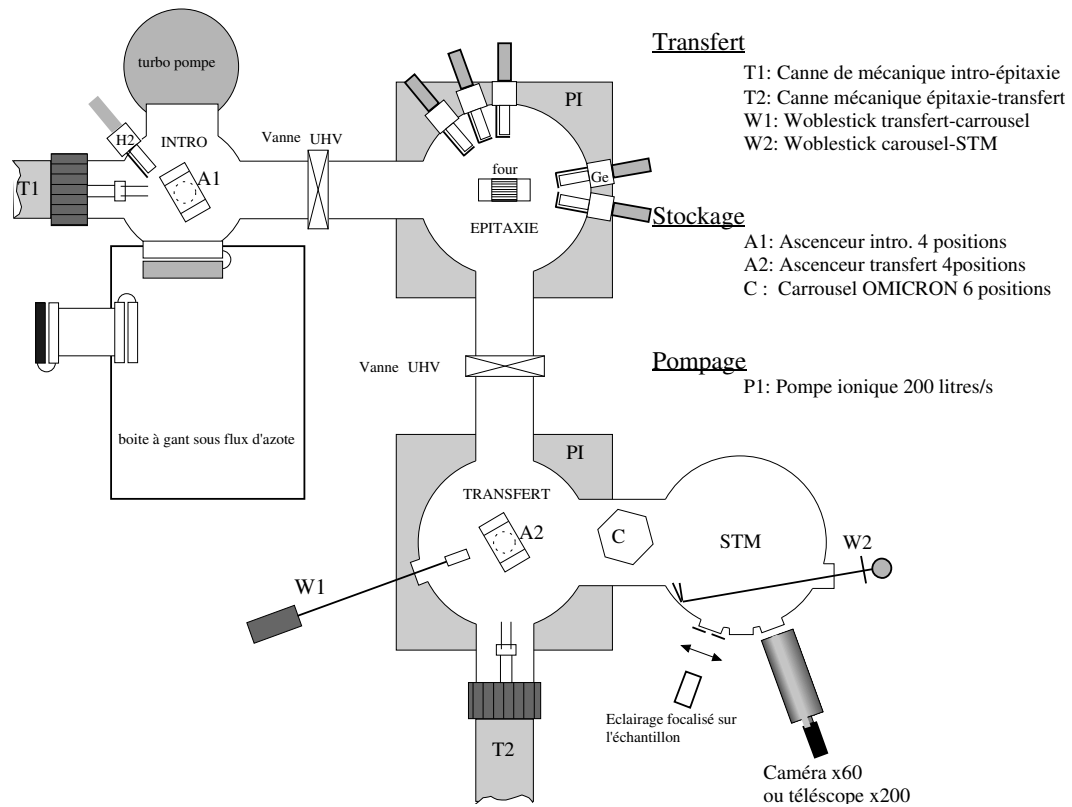


FIG. 4.1: Schéma du dispositif expérimental

4.1.2 Préparation des surfaces de silicium

De manière générale, la préparation des surfaces pour l'observation STM est un point critique. En effet, le signal mesuré est sensible aux densités électroniques surfaciques, et toute pollution peut grandement perturber la mesure.

Dans notre cas, pour réaliser une épitaxie Ge/Si(001), une bonne surface est une surface non contaminée et lisse, c'est-à-dire avec une rugosité atomique.

On peut schématiquement distinguer deux grands types de préparation des surfaces de silicium : par voie chimique, et par voie thermique. Les échantillons de silicium sont généralement oxydés (sauf dans le cas des échantillons hydrogénés). Le type de préparation choisie dépend essentiellement de l'oxyde en surface, en particulier de son épaisseur.

Préparation thermique

Pour les oxydes de Si(001) ultra-minces, c'est-à-dire pour des épaisseurs de l'ordre de 10 \AA , il est possible de sublimer la couche d'oxyde en chauffant l'échantillon. La température de recuit est assez haute, autour de 800°C , pendant environ 30 minutes (ce type de procédé est applicable à des substrats

massifs ou à des substrats collés dont l'interface de collage ne présente pas de problème de stabilité). Si la désoxydation est partielle, il se forme des trous rectangulaires dans la couche d'oxyde, dont les bords sont le long des directions $\langle 110 \rangle$ du substrat de Si (Fig. 4.2(a)), sinon la surface restante de silicium est de bonne qualité, et peu rugueuse. Ces oxydes ultra-minces sont produits de façon standard en micro-électronique, grâce à des procédés thermo-chimiques bien contrôlés.

Après cette étape de désoxydation thermique, l'échantillon est prêt pour la croissance.

Préparation chimique

La préparation chimique est choisie lorsque l'oxyde de surface est épais, ou lorsque l'échantillon ne doit pas subir de trop hautes températures. C'est le cas de la majorité des échantillons collés, les réseaux de dislocations pouvant, lorsque la couche est trop mince, ne pas être stables à haute température.

Des bains classiques de la micro-électronique sont utilisés. Le but de la préparation chimique est de nettoyer et de désoxyder la surface. Pour les particules organiques (qui proviennent généralement des boîtes de stockage des échantillons), il y a deux solutions possibles : soit un bain prolongé (supérieur à quelques heures) dans l'iso-propanol [75], soit une attaque de 1 à 2 minutes dans le mélange sulfo-peroxyde ($\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2, 3 : 1$). Pour enlever les particules métalliques, il faut utiliser une solution à base d'acide chlorhydrique, comme la solution de nettoyage ($\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}, 1 : 1 : 5$).

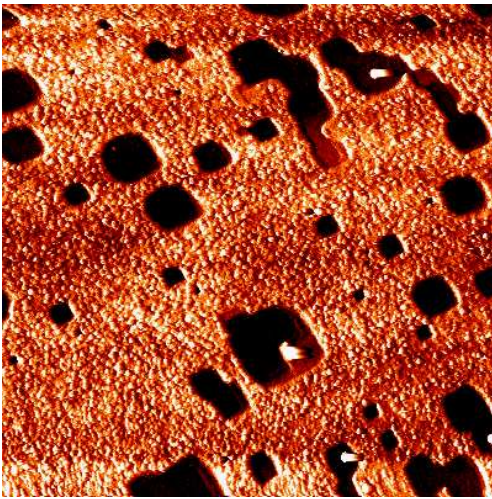
L'oxyde est ensuite enlevé avec de l'acide fluorhydrique (HF). Pour des oxydes épais (plus de quelques nanomètres) les échantillons sont plongés dans le bain de HF. Pour des oxydes minces, il est possible d'enlever la couche d'oxyde avec les vapeurs d'un bain de HF à 50% à température ambiante. L'utilisation des vapeurs de HF évite la pollution de l'échantillon avec les particules en suspension dans le HF ou flottant à la surface du bain (hydrocarbures et autres).

L'échantillon est ensuite introduit sous azote dans le sas du STM, puis mis sous vide. La procédure classique consiste à le chauffer doucement, pour désorber l'eau. Cette première étape de dégazage prend quelques heures (voire une nuit), et la température doit être inférieure à 300°C pour pouvoir désorber les composés carbonés sans former de carbures.

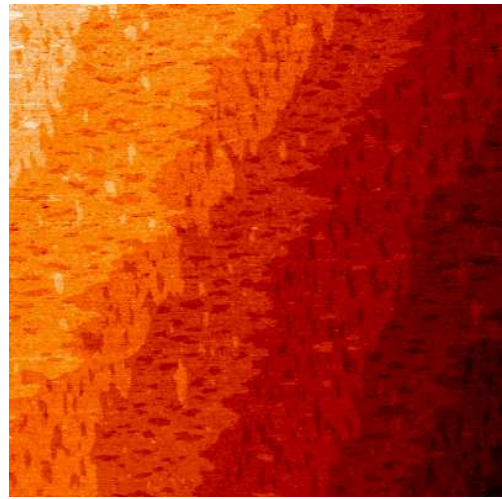
Echantillons hydrogénés

La désoxydation HF induit généralement une surface terminée hydrogène. La désorption de l'hydrogène se fait à partir de 450°C, elle est complète vers 550°C. Pratiquement, le contrôle de la désorption *in situ* se fait en surveillant la pression dans la chambre de préparation.

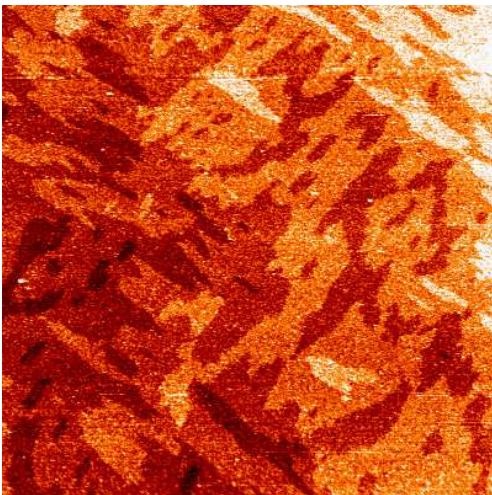
Il est aussi possible de préparer spécifiquement des surfaces de silicium terminées hydrogène, en utilisant des recuits (de 750 à 1200°C) sous flux d'hydrogène. Cette préparation permet d'obtenir des



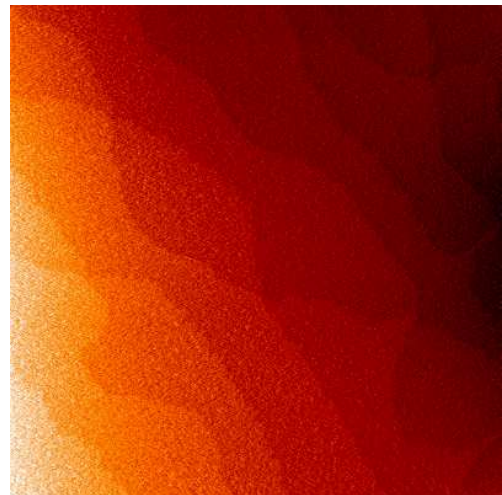
(a) Image dérivée d'une surface en cours de désoxydation. Echelle : 1400×1400 nm. Les trous visibles sont les endroits où l'oxyde s'est sublimé. Les trous dans l'oxyde ont une profondeur de 1 nm. Conditions d'imagerie : 3.46 V, 78 pA. Bords des trous alignés selon les directions $\langle 110 \rangle$.



(b) Une surface de Si(001) à terrasses incomplètes. Echelle : 1400×1400 nm. La hauteur des marches ($a_0/2$) donne l'échelle des hauteurs. Conditions d'imagerie : 3.21 V, 115 pA. Bords de l'image alignés selon les directions $\langle 110 \rangle$.



(c) Une surface de Si(001) à marches, avec des tailles et des orientations de terrasses différentes. Echelle : 700×700 nm. La hauteur des marches ($a_0/2$) donne l'échelle des hauteurs. Conditions d'imagerie : 2.58 V, 93 pA. Bords de l'image alignés selon les directions $\langle 100 \rangle$.



(d) Une surface de Si(001) avec de très grandes terrasses. Echelle : 5600×5600 nm. La hauteur des marches ($a_0/2$) donne l'échelle des hauteurs. Conditions d'imagerie : 8.8 V, 113 pA. Bords de l'image alignés selon les directions $\langle 110 \rangle$.

FIG. 4.2: Observations STM de différentes surfaces de Si.

surfaces atomiquement plates (voir les figures 4.2(b) et 4.2(c)). Si la préparation de surface est bonne, on peut alors observer les reconstructions 2×1 classiques des surfaces de Si(001).

4.1.3 La microscopie à force atomique

Une autre technique de champ proche a été utilisée plus ponctuellement. Il s'agit de la microscopie à force atomique (AFM pour Atomic Force Microscopy). L'AFM utilisé lors de cette thèse est un Dimension 3100 de chez DIGITAL Instruments. Le principe de l'AFM repose sur l'interaction à courte distance d'une surface avec une pointe. Les forces mises en jeu sont les forces électrostatiques (dans le cas d'une pointe ou d'une surface chargée), les forces de capillarité (si il y a du liquide à la surface) et les forces de Van der Waals. Le bilan de ces forces se traduit par une position d'équilibre de la pointe par rapport à la surface. Toute modification topologique déplace cette position d'équilibre.

La sonde de l'AFM est une pointe, montée sur un levier calibré. L'ensemble est solidaire d'un système à base de moteurs piézo-électriques, qui assurent à la fois le balayage en $x - y$ et le mouvement en z commandé par la rétroaction. La déflexion du levier est mesurée par la réflexion d'un faisceau laser (Fig. 4.3) grâce à un photo-détecteur à quadrants.

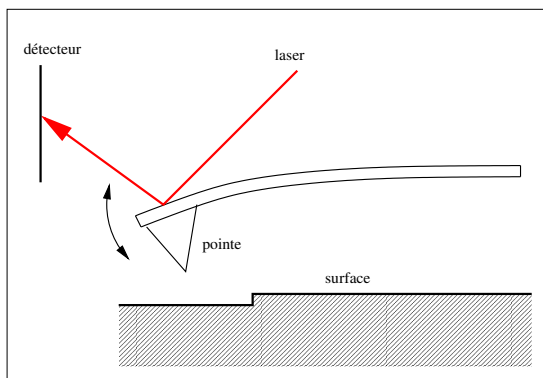


FIG. 4.3: Schéma de principe du fonctionnement de l'AFM.

Il existe deux modes principaux d'utilisation de l'AFM : le mode *contact* et le mode *tapping*. Dans le mode *contact*, la pointe est plaquée sur la surface en exerçant une certaine force, et la rétroaction agit sur le piézo-électrique vertical pour garder la déflexion constante. Dans le mode *tapping* (ou "contact intermittent"), la pointe est au-dessus de la surface, et elle est mise en oscillation, à une fréquence proche de sa fréquence propre de vibration. Pendant ces oscillations (mesurées par le faisceau laser), la pointe se rapproche de la surface et subit l'influence de la surface, ce qui modifie à la fois l'amplitude et la phase des oscillations. La rétroaction se fait de manière à garder l'amplitude des oscillations constante.

L'enregistrement de la rétroaction en z pendant le balayage en $x - y$ permet de reconstituer une image de la topologie de l'échantillon. L'AFM utilisé est un AFM à l'air, ce qui simplifie les procédures de mise en place et de positionnement de l'échantillon, et raccourcit les temps d'expériences par rapport

au STM. Cette technique a donc été utilisée essentiellement pour des expériences rapides (par exemple pour des vérifications en parallèle lors des expériences de chimie). La résolution spatiale est moins bonne qu'en STM, à cause essentiellement du rayon de courbure des pointes utilisées en AFM.

4.2 Etude de la croissance sur substrats collés

Un exemple de croissance Ge/Si sur substrat massif, sans réseau de dislocations, est donné dans l'annexe B. Dans cette annexe sont données des images STM de la morphologie du dépôt, ainsi qu'une étude *in situ* de la croissance par GISAXS. Le facettage des îlots de germanium, observé en GISAXS, est aussi traité (voir l'annexe C).

Nous allons ici nous intéresser à la croissance de Ge sur des collages moléculaires Si/Si. Pour ce type de substrat, il existe trois paramètres spécifiques :

- le choix des types de réseaux : rotation pure ou flexion et rotation ;
- la valeur des périodicités des réseaux. Ce choix détermine une limite supérieure à la taille des objets que l'on veut faire croître ;
- l'épaisseur de la couche collée. Ce paramètre modifie directement les amplitudes des champs élastiques en surface.

L'épaisseur de la couche collée est un paramètre clé. Dans un premier temps, nous allons montrer un exemple de croissance sur une couche épaisse (environ 100 nm). Comme on peut s'y attendre, les champs élastiques sont trop faibles pour induire l'auto-organisation. Nous verrons ensuite ce qui se passe quand la couche collée est fine (environ 10 nm).

4.2.1 Couche épaisse

L'échantillon dont on va présenter les résultats de croissance a déjà été analysé en diffraction de rayons X (voir la section 2.3.3, et les figures 2.29, 2.30, 2.31, 2.34 et 2.35). Les caractéristiques de cet échantillon sont les suivantes :

- épaisseur de la couche collée : 900 Å ;
- angle de rotation : 0.444° ;
- angle de flexion : environ 0.22°.

La surface de cet échantillon est une surface à marches de hauteurs $a_0/2$ (voir Fig. 2.35 et 4.4). Nous avons déposé du germanium sur cette surface : deux dépôts d'épaisseurs équivalente de 9 Å et 7 Å, pour des températures de substrat de 350°C et 450°C (à 10°C près). Les dépôts ont ensuite été recuits, par paliers de 100°C.



FIG. 4.4: Observation STM de la surface d'un échantillon collé à couche épaisse ($\varphi \simeq 0.44^\circ$, $\theta \simeq 0.22^\circ$, $h = 900\text{\AA}$). Echelle : 700×700 nm. On observe des marches atomiques. Les points blancs correspondent soit à une pollution, soit à des piqûres d'oxyde. Bords de l'image alignés avec les directions $\langle 110 \rangle$. Conditions d'imagerie : 2.5 V, 100 pA.

Dans tous les cas, le dépôt de Ge sur cette surface ressemble aux dépôts sur du silicium massif (voir par exemple l'étude de l'annexe B et la figure B.1(a)). L'analyse par transformée de Fourier des images de dépôts montre un halo diffus, sans ordre. Il n'y a aucune influence des réseaux de dislocations sur la croissance. Pour cette épaisseur, les variations d'énergie élastique en surface induites par le réseau de dislocations vis sont considérées comme inexistantes.

4.2.2 Couche fine

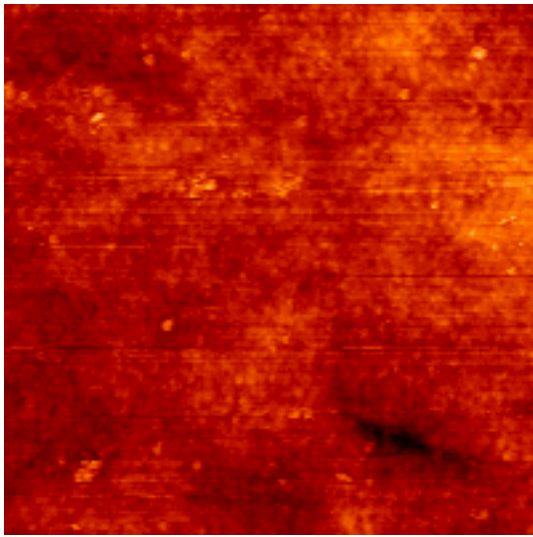
Si on considère les réseaux de dislocations, il existe deux grands types d'échantillons : ceux en rotation et flexion, et ceux en rotation pure. La figure 4.5(a) montre la surface d'un échantillon¹⁹ du premier type. Cet échantillon possède un angle de rotation d'environ 0.9° , et un angle de flexion non contrôlé. La couche collée a été amincie à 70\AA par oxydation thermique sacrificielle. Cet échantillon a été désoxydé par un bain de HF à 50%, puis dégazé quelques heures à 200°C , et recuit à 400°C pendant 1 heure. On observe sur cette figure une surface rugueuse, sans marche atomique ou terrasse observable.

La croissance de germanium sur cette surface (Fig. 4.5(b)) a été réalisée à 450°C . L'épaisseur équivalente déposée est de 7\AA . On n'observe aucun ordre entre les îlots fortement distribués en tailles, quelle que soit l'échelle d'observation.

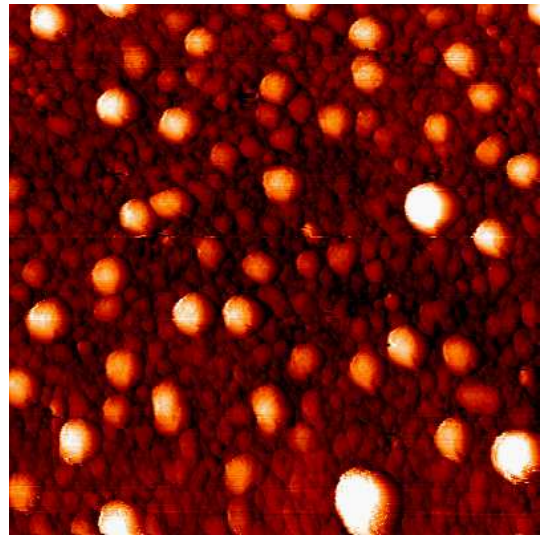
La figure 4.6 présente les résultats pour un autre échantillon²⁰, en rotation pure cette fois. L'angle de rotation vaut 1° (mesuré en GIXRD, voir Fig. 2.23(b)). La couche collée a été amincie par voie chimique (SC1) jusqu'à une épaisseur de 100\AA . L'échantillon a été désoxydé par un bain de HF à 5%, puis dégazé et recuit à 600° pendant 1 heure. La figure 4.6(a) montre la surface de cet échantillon. C'est une

¹⁹Echantillon SOI11998

²⁰Echantillon SOI06007



(a) Surface de l'échantillon avant dépôt. Echelle : 140×140 nm. Rugosité RMS (racine de la moyenne des carrés) : 0.21 nm. Conditions d'imagerie : 4.5 V, 100 pA. Echelle verticale min/max : 2 nm.

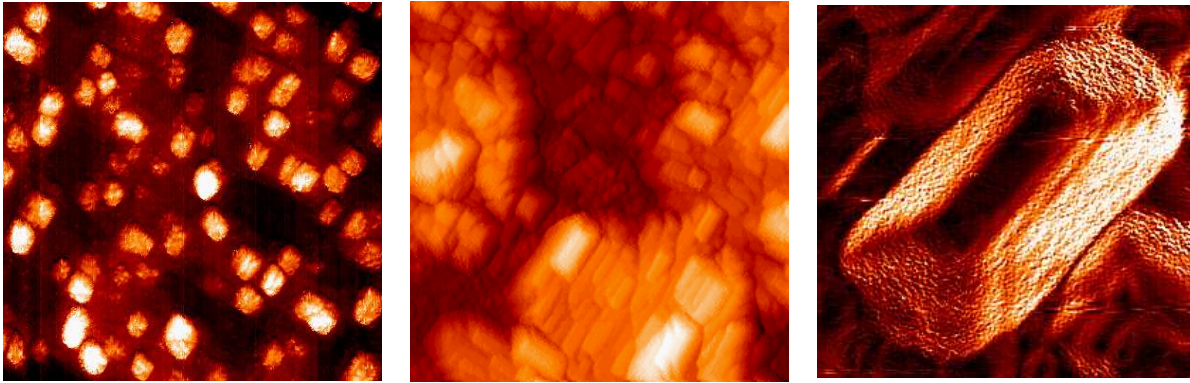


(b) Dépôt de Ge équivalent à 7 \AA , à 450°C . Echelle 140×140 nm. Echelle verticale min/max : 4.6 nm. Conditions d'imagerie : -1.7 V, 92 pA. Taille des gros îlots : 3 nm de hauteur, 13 nm de diamètre. Taille des petits îlots : 1 nm de hauteur, 6 nm de diamètre.

FIG. 4.5: Observation STM d'un échantillon en flexion et rotation avec une couche collée mince de 70 \AA .

surface rugueuse, sans marche atomique observable, avec des motifs à base rectangulaire, orientés selon les directions $\langle 110 \rangle$. Ces motifs ne sont pas corrélés, et proviennent vraisemblablement de l'attaque chimique.

La figure 4.6(b) montre le résultat du dépôt de Ge sur cette surface, 7 \AA à 300°C . La surface n'est plus plate, mais montre de fortes variations de hauteurs, avec des îlots de germanium. Ces îlots sont reconnaissables à leurs formes (Fig. 4.6(c)), ils possèdent des facettes de type $\{311\}$. L'îlot de la figure 4.6(c) a une longueur de 25 nm pour une largeur de 13 nm. Les différences de hauteur entre les zones claires et les zones sombres de la surface (Fig. 4.6(b)) sont comprises entre 5 et 8 nm. Considérant que l'épaisseur visée lors de l'amincissement était 10 nm, et que cette épaisseur est vraisemblablement inhomogène de quelques nanomètres à l'échelle du substrat, il semble que la couche collée a *craqué* localement. Ce comportement a été observé sur d'autres échantillons : le dépôt de Ge induit un craquement de la couche. Il semblerait que la contrainte supplémentaire apportée par le désaccord paramétrique entre Si et Ge soit à l'origine du craquement de la couche. Les îlots ne sont toujours pas organisés.



(a) Surface. Echelle : 140×140 nm. Echelle verticale min/max : 2.2 nm. Bords de l'image alignés à 60° des directions $\langle 110 \rangle$. Conditions d'imagerie : 2.4 V, 80 pA. Taille des structures : environ 0.9 nm de hauteur, et 8 nm de coté.

(b) Dépôt de Ge équivalent à 7\AA , à 350°C . Echelle 140×140 nm. Echelle verticale min/max : 8 nm. Bords de l'image alignés à 30° des directions $\langle 110 \rangle$. Conditions d'imagerie : 3.3 V, 100 pA.

(c) Détail du dépôt. Echelle 28×28 nm. L'image a été traitée numériquement pour faire ressortir les facettes (de type $\{311\}$). Bords de l'image alignés à 30° des directions $\langle 110 \rangle$. Conditions d'imagerie : 3.13 V, 100 pA.

FIG. 4.6: Observation STM d'un échantillon en rotation pure (1.0°) avec une couche collée mince (amincissement à 100\AA par voie chimique).

4.2.3 Le problème de la rugosité

Épaisseur de la couche collée et rugosité

Nous avons vu que pour des échantillons dont la couche collée est épaisse (environ 100 nm), la surface est plate, avec des terrasses atomiques. La décroissance des champs élastique est telle que ces surfaces ne subissent pas l'influence des réseaux de dislocations (la décroissance de l'énergie élastique est exponentielle avec l'épaisseur). Les réseaux de dislocations n'induisent donc pas d'organisation pour ces épaisseurs.

Le problème est plus complexe pour les faibles épaisseurs. Il nous a été impossible d'obtenir des couches collées fines avec une rugosité de type atomique, quelle que soit la méthode d'amincissement, chimique ou par oxydation thermique sacrificielle. Tous les échantillons fins observés pendant cette thèse présentaient des rugosités non corrélées. De plus, les croissances effectuées sur ces échantillons n'étaient pas organisées. Il semble que la rugosité soit prépondérante sur les champs élastiques induits par les dislocations du point de vue de la nucléation. Dit d'une autre manière, il semble que les variations du potentiel chimique de surface (qui pilote la croissance lorsque l'on est pas trop loin de l'équilibre thermodynamique) sont essentiellement liées à la rugosité de surface.

Rappelons l'expression du potentiel chimique appliqué à une surface (voir Eq. (1.1)). μ peut s'écrire

localement :

$$\mu = \mu_0 + \Omega_0 \gamma \kappa + \Omega_0 \omega_e \quad (4.1)$$

où μ_0 est le potentiel chimique de la surface plane, Ω_0 est le volume atomique, γ est l'énergie libre de surface en fonction de son orientation, κ la courbure locale de la surface et ω_e l'énergie élastique locale. La prise en compte topologique de la rugosité (c'est-à-dire en négligeant les champs élastiques créés par la forme de la surface) se fait par l'intermédiaire du terme de courbure et d'énergie libre en fonction de l'orientation. Il est extrêmement difficile (voire impossible) de quantifier les variations du potentiel chimiques liées à la topologie de la rugosité (Louchev *et al.* proposent une approche de ce problème dans le cas d'une surface sinusoïdale [76]). Néanmoins, compte-tenu des faibles valeurs d'énergie élastique en surface, il semble raisonnable d'admettre que le terme de topologie domine le terme d'énergie élastique induit par les dislocations. D'autant plus que cette hypothèse est confirmée par les observations réalisées qui montrent l'absence d'organisation du germanium.

Il reste à comprendre l'origine de la rugosité des surfaces.

Instabilité des surfaces planes vis à vis de la contrainte

Le problème qui se pose est voisin de celui de la question de la stabilité d'une surface plane d'un solide contraint. En d'autres termes, la surface plate est-elle une forme d'équilibre stable d'un solide contraint ? Ce problème a déjà été soulevé dans le cas de contraintes homogènes, nous allons donc examiner les réponses apportées dans la littérature.

Asaro et Tiller Dans le cadre de la corrosion des métaux et de la formation de fractures, Asaro et Tiller [77] ont traité ce problème. Quelles sont leurs hypothèses ? La morphologie d'une surface est décomposée en composantes de Fourier paires $y = a \cos \omega x$, avec a l'amplitude de la composante et $\omega = 2\pi/\lambda$ où λ est la longueur d'onde de la composante. Le problème est unidimensionnel selon x . La morphologie est traitée comme une perturbation de la surface plane, c'est-à-dire $a \ll \lambda$. Ils considèrent une contrainte en tension ($\sigma_{xx} = \sigma_0$). Le mécanisme de modification de la surface est la diffusion des atomes en surface. Les états de contraintes sont pris en compte dans le potentiel chimique par l'intermédiaire d'un terme d'énergie élastique.

Asaro et Tiller trouvent l'amplitude des composantes de Fourier varie avec le temps de manière exponentielle :

$$\begin{cases} a(t) = a(0)e^{V \times t} \\ V = B \left(-\gamma \omega^4 + \frac{\omega^3 \sigma_0^2}{E} \right) \end{cases}$$

Ils nomment “facteur d’amplification” le terme V , B est un terme positif (qui contient le terme de diffusion, la température ...), E est le module d’Young et γ est l’énergie libre de surface. Au cours du temps, les composantes vont se développer si $V > 0$. Si $V < 0$, l’amplitude des composantes va tendre vers 0. La condition $V > 0$ amène à :

$$\sigma_0 \geq (E\gamma\omega)^{1/2} = \left(\frac{2\pi E\gamma}{\lambda} \right)^{1/2}$$

Une autre façon de présenter ces résultats consiste à dire qu’en présence d’une contrainte, il existe une longueur d’onde λ_m en surface au-delà de laquelle on a une instabilité morphologique de développement de la rugosité. Cette longueur d’onde minimum d’instabilité est définie par :

$$\lambda_m = \frac{2\pi E\gamma}{\sigma_0^2} \quad (4.2)$$

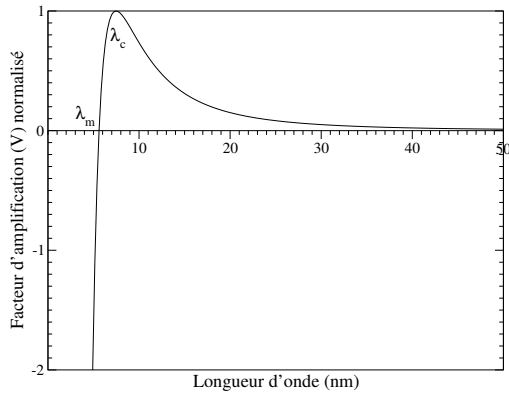


FIG. 4.7: Variation du facteur d’amplification en fonction de la longueur d’onde d’après [77]. La contrainte en surface de 5 GPa correspond à un collage en rotation de 0.44° aminci à 100 \AA . La longueur d’onde minimum de rugosité est 5.6 nm, la longueur d’onde critique vaut 7.47 nm.

Les auteurs définissent aussi une longueur d’onde critique λ_c , qui est la longueur d’onde correspondant à l’amplitude se développant la plus vite (c’est-à-dire V maximum) :

$$\lambda_c = \frac{4}{3} \frac{2\pi E\gamma}{\sigma_0^2} = \frac{4}{3} \lambda_m \quad (4.3)$$

En prenant pour énergie libre de surface du silicium $\gamma = 9 \text{ eV / nm}^{-2}$ [78], une contrainte de surface de 5 GPa (ce qui correspond à la contrainte maximale d’un échantillon à 0.44° aminci à 100 \AA , on peut calculer la variation de V en fonction de la longueur d’onde (Fig. 4.7). Ce résultat indique que des composantes de rugosité se développent à partir d’une longueur d’onde de 5.6 nm, avec une longueur d’onde critique de 7.47 nm, ce qui est bien inférieur à la période des dislocations (50 nm). Ces arguments indiquent donc que l’on peut s’attendre à l’équilibre à une surface rugueuse.

Srolovitz Quasiment la même analyse est menée par Srolovitz [79], appliquée cette fois à la croissance par épitaxie par jets moléculaires (MBE pour *Molecular Beam Epitaxy*) de InGaAs sur GaAs. L’auteur traite à la fois le cas de la diffusion de surface, et le cas de l’évaporation/condensation, ce qui correspond

aux mécanismes classiques de la MBE. Srolovitz introduit la contrainte dans le potentiel chimique par un terme d'énergie élastique. Dans le cas de la diffusion, Srolovitz trouve :

$$\lambda_c = \frac{4}{3} \frac{\pi M \gamma}{\sigma_0^2} = \frac{4}{3} \lambda_m$$

ce qui est identique à l'équation (4.3), à ceci près que cette fois M est le module élastique dépendant de l'orientation locale de la surface. Donc la diffusion de surface lisse la morphologie aux courtes longueurs d'ondes, et favorise le développement de la rugosité pour les longueurs d'ondes supérieures à λ_m .

Dans le cas de l'évaporation/condensation, le domaine d'instabilité est le même (instabilité pour $\lambda > \lambda_m$), mais cette fois la longueur d'onde qui se développe le plus vite est $\lambda_c = 2\lambda_m$ [79].

Grinfeld Dans une étude plus complexe du point de vue mathématique [80], Grinfeld démontre de manière générale que l'énergie élastique d'un solide avec une surface rugueuse est *toujours* plus faible que l'énergie élastique du même solide avec une surface plane (en conservant la même quantité de matière entre les deux solides, et en supposant que la surface rugueuse est une perturbation de la surface plane). La perte en énergie élastique est exprimée en fonction des champs élastiques et d'une fonction $\Delta(x)$ des variations des hauteurs par rapport à la surface plane. Le passage d'une surface plane à une surface rugueuse (décrite par $\Delta(x)$) s'accompagne d'une augmentation de l'énergie de surface.

Les conclusions schématiques de l'analyse de Grinfeld dans le cas de solides isotropes, incompressibles (mais déformables) sont les suivantes :

- si la diffusion est autorisée sur une surface, des contraintes de cisaillement – aussi petites soient-elles – déstabiliseront toujours une surface plane ;
- la tension de surface supprime les instabilités aux faibles longueurs d'ondes ;
- la longueur d'onde de coupure est définie par $\lambda_m = \pi \mu \sigma_s / \tau^2$, avec μ le module de cisaillement, σ_s la tension de surface, et τ la contrainte de cisaillement maximum.

Synthèse La rugosité des surfaces à l'équilibre est donc liée à l'état de contrainte des solides. Les exemples extraits des études précédentes sont généralement des cas d'hétéroépitaxie (sauf Asaro et Tiller) : la contrainte du solide est induite par la différence de paramètre de maille entre une couche et un substrat.

Le cas de contraintes périodiques créées par des réseaux de défauts périodiques n'a pas encore été traité dans la littérature, hormis une approche proposée par Glas [81]. Le travail de Glas a pour but de calculer les contraintes induites en surface par un ensemble d'îlots enterrés (afin de comprendre les phénomènes d'organisation en phase ou en anti-phase dans les empilements de couches d'îlots). Les contraintes générées par les îlots enterrés n'ont pas la même forme que celles générées par les dislocations. En particulier, les îlots enterrés sont en désaccord paramétrique avec le matériau qui les entoure,

ce sont donc des inclusions induisant des changements de volume dans une matrice cristalline. On peut donc s'attendre à des valeurs de champs élastiques plus fortes que pour des réseaux de dislocations vis. Mais concernant la stabilité de la surface libre vis-à-vis de la rugosité, le résultat principal de cet article est que cette surface est *instable*. Il n'y a pas d'analyse de la stabilité en fonction de la longueur d'onde de rugosité.

Il est donc difficile de raisonner de manière quantitative sur la rugosité de nos échantillons, et donc ensuite de prédire le comportement de la croissance de Ge sur un substrat contraint périodiquement *et* rugueux. Il faudrait développer le même type de calcul que Glas, avec des dislocations vis périodiques.

Au vu des résultats d'observations de surfaces réalisées lors de cette thèse, on peut néanmoins tenter un raisonnement qualitatif. Lorsque la couche est épaisse, l'énergie élastique en surface est faible à cause de sa décroissance exponentielle avec l'épaisseur. Les instabilités de rugosité liées à la contrainte sont donc sensiblement les mêmes que pour un substrat massif. On observe des surfaces à marches (Fig. 4.4). Lorsque la couche est mince, l'énergie élastique devient plus forte, avec pour conséquence l'instabilité de la surface. D'après les observations (Fig. 4.5(a)), la rugosité ainsi créée n'est pas corrélée.

La longueur d'onde critique calculée pour du silicium contraint à 5 GPa vaut 7.47 nm. Ce calcul (approximé, puisque notre échantillon ne subit pas une contrainte biaxiale, mais une modulation périodique de contraintes) tend à prouver que la rugosité se développe avec des distances caractéristiques plus faibles que les périodicités des dislocations, et donc qu'on pourrait avoir un *écranage* de l'effet élastique par la rugosité.

On peut alors s'interroger sur l'épaisseur de la couche collée comme paramètre permettant de diminuer l'énergie élastique de surface. Supposons que nous voulons que la longueur d'onde minimum de rugosité définie par Asaro et Tiller soit égale à la périodicité de notre réseau de dislocations. Quelle doit être l'épaisseur de la couche collée (on appellera cette épaisseur *épaisseur de transition*) ?

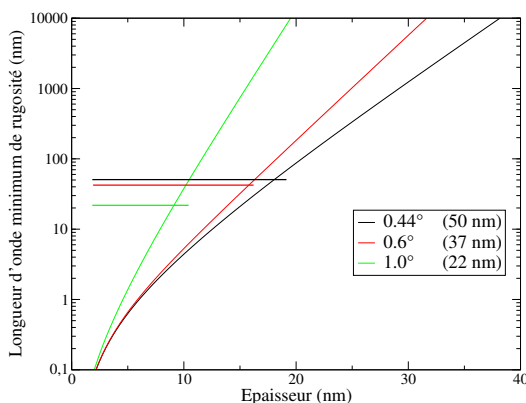


FIG. 4.8: Variation de la longueur d'onde minimum de rugosité en fonction de l'épaisseur de la couche collée. Cette variation est calculée à partir de la définition d'Asaro et Tiller (Eq. (4.2)). Cette variation est représentée pour trois valeurs différentes de l'angle de collage. Les lignes horizontales donnent la valeur de la périodicité des réseaux de dislocations vis en fonction de l'angle de rotation.

La figure 4.8 donne les résultats de calcul de la longueur d'onde minimum de rugosité en fonction de l'épaisseur. On a dessiné sur cette figures des segments horizontaux, dont les positions en ordonnée

correspondent aux valeurs des périodicités des réseaux de dislocations en fonction de l'angle de collage. L'intersection, pour un angle de rotation donné, entre une courbe de longueur d'onde minimum de rugosité et le segment donnant la période du réseau de dislocations permet de définir une épaisseur. En considérant le critère proposé précédemment (longueur d'onde minimum de rugosité égale l'épaisseur), pour 1° , l'épaisseur de transition vaut 9 nm, 16 nm pour 0.6° et 18 nm pour 0.44° . La figure 4.6(a), on observe la surface d'un échantillon dont l'épaisseur de la couche collée est 10 nm, avec un angle de rotation de 1° . Cette surface est rugueuse, ce qui indique que les épaisseurs qu'on vient de calculer sont sous-estimées. La principale approximation que nous avons faite est de considérer que la contrainte était homogène dans nos échantillons. Il faudrait considérer le cas d'une contrainte périodique pour calculer les longueurs d'ondes de rugosité, ce qui à ma connaissance n'a encore jamais été fait.

4.3 Structuration de surface des substrats collés

La rugosité non-corrélée de surface semble être un paramètre limitant pour l'auto-organisation par des contraintes. Il a donc été imaginé [41, 38, 82] de graver la surfaces de ces échantillons pour créer une rugosité corrélée.

4.3.1 Révélation d'une morphologie spontanément corrélée

Avant de graver volontairement les surfaces d'échantillons collés, nous avons observé une morphologie spontanément corrélée. L'échantillon²¹ considéré est collé en rotation et en flexion, avec des angles contrôlés par la rotation des méplats des substrats (la rotation est autour de 1°). Cet échantillon a été aminci par une oxydation thermique sacrificielle, de manière à amener la surface libre très près de l'interface de collage. Les expériences de TEM ou de GIXRD n'ont jamais mis en évidence une couche collée et un réseau de dislocations. On peut donc supposer que l'amincissement s'est arrêté près de l'interface ou qu'il est allé juste au delà.

Observation STM de la surface

Après désoxydation et recuit sous vide, la surface de l'échantillon présente des ondulations à longue distance, sous forme de *vagues*. La périodicité de ces vagues est 185 nm, pour une amplitude de 6 Å environ. On peut en outre distinguer localement des ondulations à plus courte échelle, sur un réseau carré. Ces modulations sont très faibles, leur amplitude vaut environ 1 à 2 Å pour une période de 50 nm environ. Ces modulations sont quasiment noyées dans une rugosité non corrélée.

²¹Echantillon Soi11996.

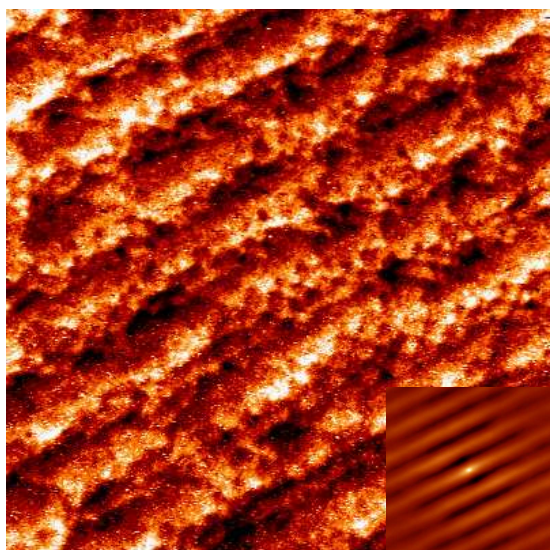


FIG. 4.9: Image STM d'une rugosité naturellement corrélée sur un substrat collé. Echelle : 1400×1400 nm. L'insert donne l'auto-corrélation de cette surface (échelle : 1400×1400 nm). La périodicité des vagues est de 192 nm. Bords de l'image alignés à 60° des directions $\langle 110 \rangle$. Conditions d'imagerie : -1.9 V, 98 pA.

Pour étudier cette rugosité spécifique, on utilise des techniques de rayons X, qui permettent d'intégrer le signal sur de grandes surfaces, et donc d'obtenir de bonnes statistiques.

Etude de la rugosité par GISAXS et diffusion diffuse

Lors d'une expérience à l'ESRF (sur la ligne ID32) sur cet échantillon, nous avons observé une tache de diffusion différente du signal de réflexion, proche du plan spéculaire, relativement intense (voir Fig. 4.10). La position de cette tache dépendait de l'azimut d'observation.

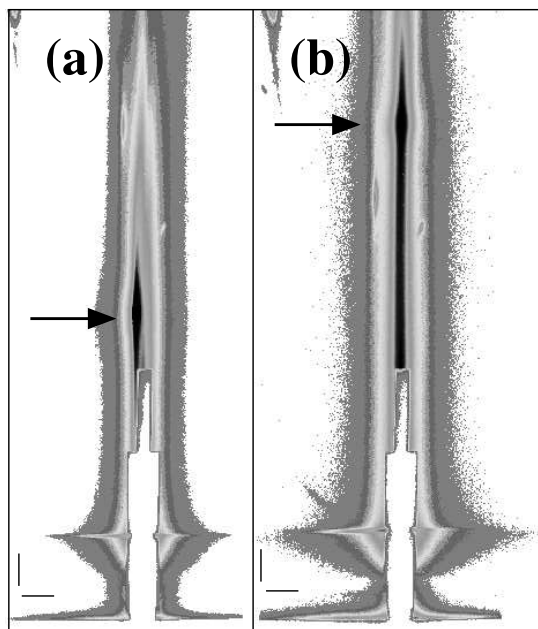


FIG. 4.10: Observation GISAXS de la rugosité corrélée en vagues de l'échantillon de la figure 4.9. Les figures a) et b) sont prises à deux azimuts différents. Les flèches pointent sur une tache de diffusion très intense (100 fois plus intense que n'importe quel autre point de la figure) proche du plan spéculaire.

Lors de nos expériences GISAXS, l'échantillon est positionné sur la tête goniométrique grâce à des berceaux de telle sorte que les angles d'incidence α_i et θ_i sont fixés et indépendants de l'azimut. La

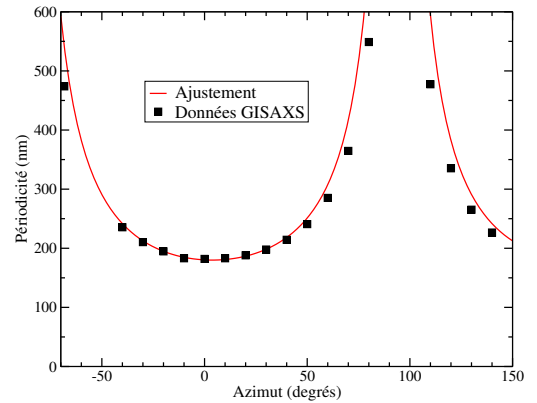
caméra enregistre l'intensité dans un plan normal à la direction de propagation du faisceau. La distance échantillon-caméra est connue, donc chaque pixel de la caméra, repéré par ses coordonnées (x, y) peut être associé de manière univoque à un couple d'angle d'émergence (α_f, θ_f) . Si on reprend les expressions des composantes du transfert de moment en fonction des angles (Eq. (2.4), Fig 2.15), on en déduit qu'à chaque pixel on peut attribuer un transfert de moment unique. En particulier, on peut calculer la composante q_x , qui généralement est négligée.

Cette composante est négligée parce que dans la géométrie GISAXS les ordres de grandeur des composantes du transfert de moment ne sont pas les mêmes selon les axes x_c et y_c . Calculons le rapport $|q_y/q_x|$ pour le cas où q_y est associé à un angle de déviation β parallèlement au plan de l'échantillon et q_x est associé à la même déviation β mais perpendiculairement au plan de l'échantillon. c'est-à-dire q_y est défini par $(\alpha_f = 0, \theta_f = \beta)$, et q_x est défini par $(\alpha_f = \beta, \theta_f = 0)$ sur la figure 2.15. Alors il vient :

$$|q_y/q_x| = |\sin \beta / (\cos \beta - \cos \alpha_i)|$$

Ce ratio est supérieur à 100 pour des angles β compris entre 0.1° et 1.2° , ce qui correspond à nos conditions expérimentales ($\alpha_i = 0.2^\circ$ and $\theta_i = 0^\circ$). Comme on peut relier le transfert de moment à la périodicité d dans l'espace réel par la relation $d = 2\pi/|\vec{q}|$, cela signifie que les périodicités sondées le long de la direction x sont 100 fois plus grandes que les périodicités sondées le long de la direction y .

FIG. 4.11: Périodicité mesurée en GISAXS en fonction de l'azimut. Les points représentent la périodicité associée à la tache de diffusion mesurée en GISAXS en fonction de l'azimut. La courbe continue est le résultat d'un ajustement en considérant un modèle géométrique de lignes diffusantes parallèles, ce qui donne une périodicité de 180 nm, à 5 nm près.



La figure 4.11 donne un relevé des distances correspondant à la tache de diffusion en fonction de l'azimut. Ce comportement a été modélisé par un modèle géométrique simple : des objets diffusants sous forme de lignes parallèles entre elles, de période d . La longueur $d_x(\omega)$ qui est la distance entre deux lignes parallèles mesurées le long de la direction de propagation des rayons X, est reliée à la périodicité d par $d_x(\omega) = d / \cos \omega$. La période déduite de ce modèle est 180 nm.

Pour vérifier cette hypothèse d'un transfert de moment en q_x mesuré en GISAXS, nous avons effectué des mesures de diffusion diffuse, en enregistrant le signal diffusé par un échantillon en fonction de q_x , à $q_y = 0$ et à q_z quasiment constant (la variation en q_z , due à la courbure de la trajectoire dans l'espace

réciproque, est faible). Pour ce faire, on se place à $\theta_i = \theta_f = 0$, et on fait varier α_i et α_f de sorte que $\alpha_i + \alpha_f$ soit constant.

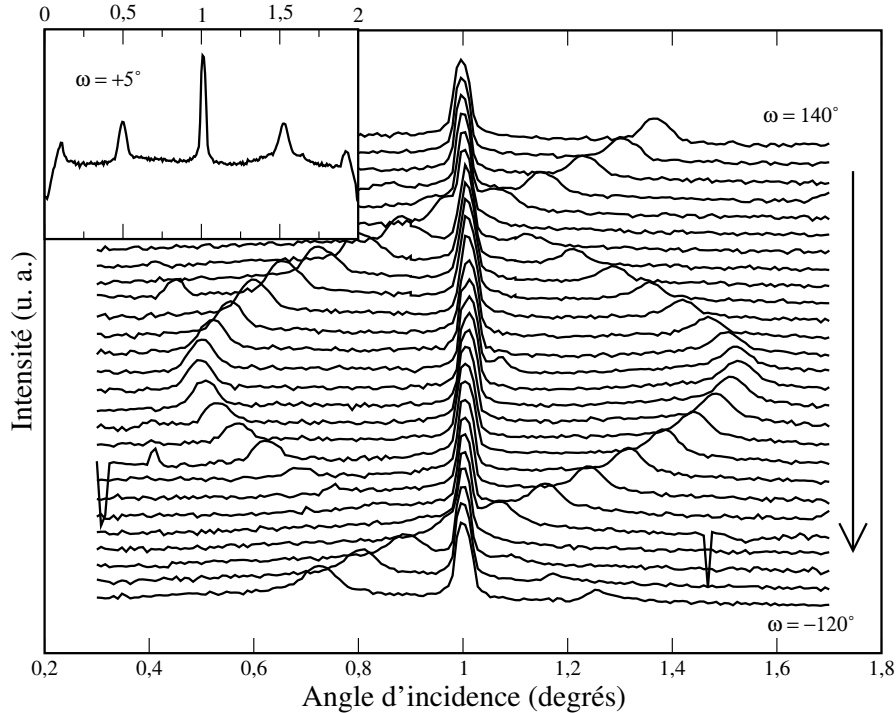


FIG. 4.12: Mesures de diffusion diffuse pour $\alpha_i + \alpha_f = 2^\circ$. L'intensité est enregistrée en fonction de l'angle d'incidence, en faisant varier l'azimut 10° par 10° . On observe des pics de corrélation dont les positions angulaires varient avec l'azimut. L'insert présente une courbe complète, avec les ailes de Yoneda [83] en extrémité. Sur la figure principale, les ailes de Yoneda ont été coupées à la mesure.

L'expérience de diffusion diffuse a été réalisée sur GMT (BM32), à une longueur d'onde de 0.68507 \AA . Nous avons choisi $\alpha_i + \alpha_f = 2^\circ$. Le résultat de cette expérience est présenté sur la figure 4.12. On observe des pics de corrélation symétriques, dont l'écartement varie avec l'azimut. On observe en insert une courbe complète, avec des *ailes de Yoneda* [83]. Cet effet d'augmentation de l'intensité est dû aux effets de réfraction en incidence rasante, que ce soit en incidence ou en émergence. La période correspondant aux pics de corrélation se calcule par

$$d = \frac{\lambda}{2\Delta\alpha \sin(\alpha_i + \alpha_f)/2}$$

où $\Delta\alpha$ est l'angle entre la bosse de corrélation considérée et le centre de la courbe. Le calcul de la période à partir des pics de corrélation donne $210 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$.

D'après Sinha [84] et Palasantzas [85], dans le cadre de la DWBA, l'intensité de rayons X diffusés par une surface dépend de la fonction de corrélation des hauteurs de cette surface. Si on note $z(r)$ la

fonction des hauteurs qui décrit la surface²², alors la fonction de corrélation des hauteurs est définie par $C(R) = \langle z(r+R)z(r) \rangle$, ou $\langle \dots \rangle$ est la moyenne spatiale sur r . L'intensité peut alors s'écrire :

$$\begin{cases} I(q_x) \propto |T(k_i)|^2 |T(k_f)|^2 S(q_x) \\ S(q_x) \propto \int_0^\infty (e^{|q_z|^2 C(R)} - 1) \cos(q_x R) dR \end{cases} \quad (4.4)$$

avec k_i et k_f les vecteurs d'onde incidents et réfléchis, et $T(k)$ les coefficients de transmission de Fresnel (voir Eq. (2.5)).

La simulation de la diffusion diffuse revient donc à trouver une fonction de corrélation qui décrit correctement la surface.

Cette fonction de corrélation est accessible par les mesures STM (Fig. 4.9). Sur la figure 4.13(a), nous

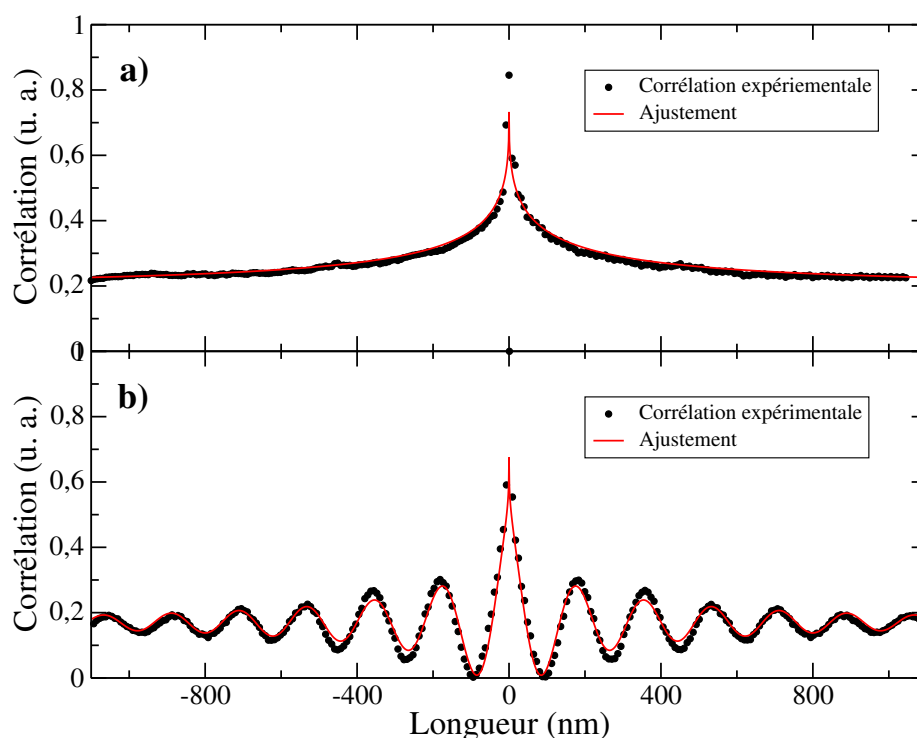


FIG. 4.13: Coupes de la fonction d'auto-corrélation des hauteurs de la surface (Fig. 4.9). a) Coupe dans une direction parallèle aux vagues. b) Coupe dans une direction perpendiculaire aux vagues.

avons reporté la coupe de l'auto-corrélation parallèle aux vagues. Cette courbe est interprétée comme l'auto-corrélation d'une surface rugueuse, et il est possible d'en faire un ajustement en utilisant une

²²cette fonction $z(r)$ est à valeur moyenne nulle.

formulation classique [84]²³ :

$$C_{rug}(R) = \sigma^2 e^{-(R/\xi)^{2H}}$$

Ce modèle décrit une rugosité dont la fonction des hauteurs est une variable aléatoire $h_{rug}(R)$ de type Gaussien. Dans cette équation, σ est la moyenne quadratique de la rugosité, H est l'exposant de rugosité, et ξ est une longueur de coupure. Dans notre cas, comme l'auto-corrélation est normalisée entre 0 et 1, σ n'a pas de signification. L'ajustement (voir Fig. 4.13(a)) de l'auto-corrélation parallèle aux vagues nous permet d'extraire $H = 0.2$ et $\xi = 65$ nm. Ces paramètres seront réutilisés pour la corrélation perpendiculaire aux vagues.

La figure 4.13(b) représente la coupe perpendiculaire aux vagues de l'auto-corrélation des hauteurs de la surface. On y observe la contribution de la rugosité (au centre), et une composante oscillante corrélée à grande échelle. Notons $h_{vagues}(R)$ la fonction des hauteurs qui décrit la composante oscillante de la surface. Alors la hauteur en un point de la surface peut être décrite par :

$$h(R) = h_{vagues}(R) \times h_{rug}(R)$$

Cette formulation n'est pas pratique à programmer, parce que h_{rug} est une variable aléatoire. Nous avons donc choisi de manière semi-empirique la fonction de corrélation suivante :

$$C(R) = A \cos\left(\frac{2\pi R \cos \omega}{L}\right) e^{-|\frac{R}{\xi_1}|} + B \cos\left(\frac{2\pi R \cos \omega}{L}\right) e^{-|\frac{R}{\xi_2}|^{2H}} \quad (4.5)$$

A et B sont des constantes de normalisation, L est la période des oscillations, ξ_1 est la longueur de coupure des vagues, et ξ_2 est la longueur de coupure de la rugosité. Le terme $\cos \omega$ dans cette équation permet de prendre en compte la variation d'azimut. En utilisant les mêmes paramètres de rugosité que pour la corrélation parallèle ($H = 0.2$ et $\xi_2 = 65$ nm), la corrélation parallèle expérimentale est bien décrite (voir Fig. 4.13(b)) par les paramètres suivants : $\xi_1 = 1 \mu\text{m}$ et $L = 180$ nm. Les valeurs numériques des constantes A et B ne sont pas significatives.

La simulation de la diffusion diffuse se fait en substituant l'équation (4.5) dans l'équation (4.4). Sur la figure 4.14, nous avons reporté les résultats de cette simulation : la diffusion diffuse est calculée pour différents azimuts, de $\omega = -80^\circ$ à $\omega = +80^\circ$, tous les 10° . On peut observer, aux extrémités de chaque courbe, les *ails de Yoneda*, dont la position est indépendante de l'azimut. On observe aussi sur cette figure des bosses de diffusion dont la position dépend de l'azimut. Ces bosses de diffusion sont dues à la rugosité périodique de la surface, et sont tout à fait en accord avec les résultats expérimentaux des mesures de diffusion diffuse de la figure 4.12.

²³modèle défini pour des surfaces dites *self-affines*. Il existe d'autres modèles pour décrire la rugosité de surface. Pour des liquides, voir par exemple [86]. Pour des surfaces avec une diffusion anisotrope (présence de marches ou de barrières), voir par exemple [87].

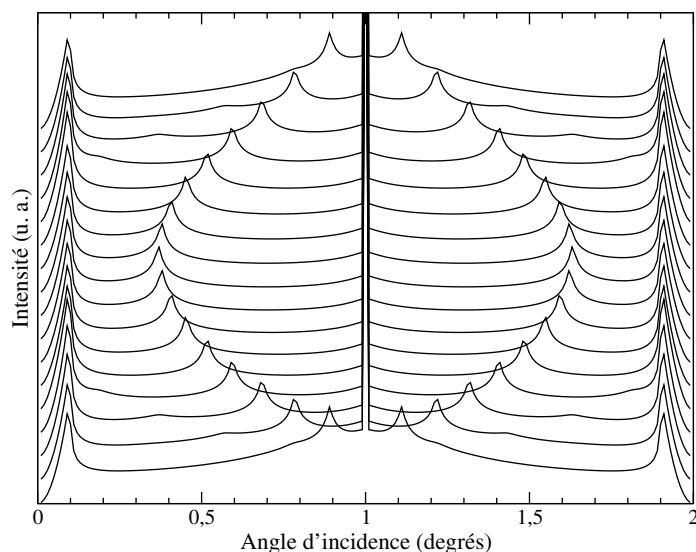


FIG. 4.14: Simulation de la diffusion diffuse de rayons X d'après la fonction de corrélation des images STM, en faisant varier l'azimut de $\omega = -80^\circ$ (courbe du bas) à $\omega = +80^\circ$ (courbe du haut) tous les 10° . Les courbes sont décalées verticalement pour plus de clarté. Les courbes $\omega = \pm 90^\circ$ ne sont pas tracées à cause d'une divergence numérique du calcul.

Nous avons donc vérifié, par l'expérience de diffusion diffuse et les simulations, que la tache de diffusion visible en GISAXS proche de l'axe spéculaire peut être interprétée comme une diffusion de l'échantillon dans la direction du faisceau X. Le fait que cette diffusion existe et soit aussi intense montre que les vagues sont corrélées sur de grandes distances, ce qui est confirmé en STM, même si la cohérence des vagues est difficile à quantifier en STM (le champ limite du STM est $6 \times 6 \mu\text{m}$).

Comme il a été mentionné avant, les expériences de diffraction et de microscopie électronique n'ont pas mis en évidence de couche collée ou de réseau de dislocations. L'hypothèse que l'on peut donc faire est que l'amincissement (par oxydation thermique sacrificielle) a été plus important que prévu. En se rapprochant du plan de dislocations, donc des fortes contraintes, la vitesse locale d'oxydation pourrait être modifiée en fonction des variations des champs élastiques. La configuration observée (des vagues parallèles, corrélées sur de grandes distances) semble indiquer que cette morphologie est une révélation des champs élastiques des dislocations mixtes. En effet, une simple relaxation élastique donne des amplitudes de déplacements beaucoup plus faibles [44].

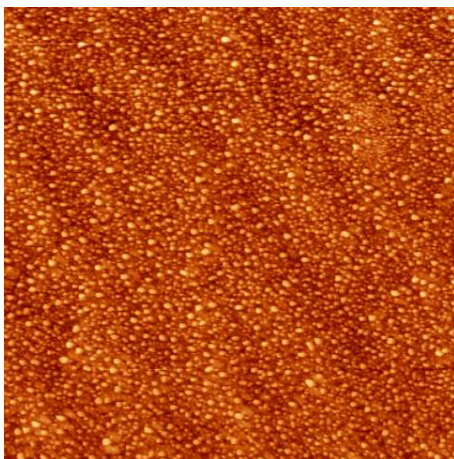
Les différentes périodicités mesurées sont 185 nm en STM, 180 nm en GISAXS et 210 nm en diffusion diffuse, toutes ces valeurs sont à 10 nm près. Les angles de flexion correspondant sont 0.0841° , 0.0864° et 0.0741° . En STM, on n'a qu'une vue locale de l'échantillon. L'information n'est donc pas moyennée. Néanmoins, il y a aussi une différence notable de résultat entre le GISAXS et la diffusion

diffuse. Une explication possible, qui englobe le cas du STM, est que ces échantillons proviennent de la même plaque, mais pas forcément du même endroit sur la plaque. Une faible courbure des plaques au cours du collage, ou une variation locale des angles par rapport à la normale à la surface pourrait expliquer de faibles différences d'angle de collage en flexion.

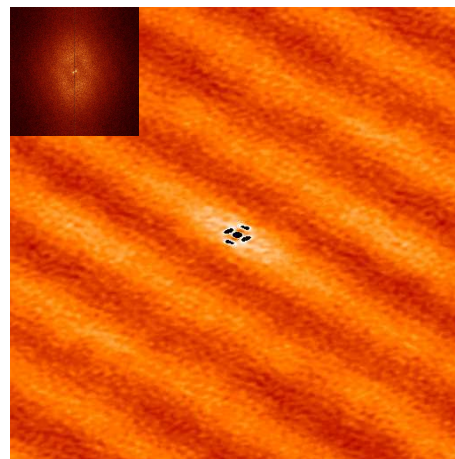
En dehors des images STM, où on peut apercevoir localement des ondulations à plus courtes distances de symétrie 4, aucun signal provenant d'un réseau carré de dislocations ou d'une corrugation carrée n'a été observé par les techniques de GISAXS ou de diffusion diffuse.

Croissance de germanium

Un dépôt de Ge a été effectué après l'observation de la surface par STM. Le dépôt de 9 Å d'épaisseur équivalente a été réalisé à 350°C. Les îlots observés sont petits (2.5 nm de hauteur, entre 7 et 8.5 nm de diamètre). Aucun ordre particulier ne peut être mesuré.



(a) Recuit du dépôt de Ge à 450°C pendant 10 minutes. Echelle : 1120 × 1120 nm. Bords de l'image alignés à 30° des directions $\langle 110 \rangle$. Conditions d'imagerie : -3.7 V, 91 pA.



(b) Auto-corrélation et transformée de Fourier (en insert). Le signal de la transformée de Fourier n'est pas isotrope. La symétrie 4 est confirmée au centre de l'auto-corrélation.

FIG. 4.15: Observation STM du recuit du dépôt de Ge/Si(001) sur la surface corrélée (Fig. 4.9). L'analyse de l'image par transformée de Fourier et auto-corrélation révèle un ordre à très courte distance, avec seulement des premiers voisins corrélés, mais pas de deuxièmes voisins.

L'échantillon a ensuite été recuit à 450°C pendant 10 minutes. On observe toujours les îlots, dont les tailles ont un peu augmenté (diamètres entre 13 et 17 nm). La distribution des tailles est plus large. A grande distance, on observe toujours les ondulations de la surface (Fig. 4.15(a)).

L'analyse par transformée de Fourier et par auto-corrélation (Fig. 4.15(b)) révèle une anisotropie du dépôt qui n'était pas présente avant le recuit. Cette anisotropie, de symétrie 4, est la trace d'un ordre

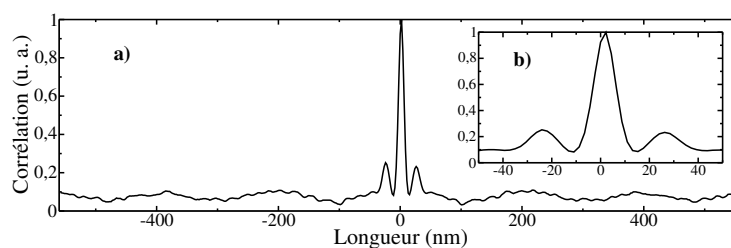


FIG. 4.16: Coupe perpendiculaire aux vagues de l'auto-corrélation des hauteurs de la surface. a) Vue générale. b) Zoom sur la partie centrale.

à courte distance. Une coupe de l'image auto-corrélée permet de mesurer les distances entre premiers voisins (Fig. 4.16). La distance mesurée entre premiers voisins est de 23.5 ± 1 nm. Notons que cette distance correspond approximativement à la moitié de la période mesurée du gaufrage de surface, et que les directions dans lesquelles on observe ces corrélations sont les directions $\langle 110 \rangle$, c'est-à-dire les directions des dislocations vis.

D'après les analyses de Fourier et les auto-corrélations, ce dépôt montre un ordre à courte distance. La structuration de cette surface n'était pas contrôlée précisément. L'étape suivante consiste à attaquer spécifiquement des surfaces d'échantillons collés pour révéler, avant dépôt, de manière plus importante et contrôlée, des morphologies corrélées.

4.3.2 Attaque chimique des réseaux de dislocations

Le but de cette section est de montrer comment créer à la surface d'un échantillon une morphologie corrélée de même période que les réseaux de dislocations. Le moyen que nous allons utiliser est la gravure chimique.

Les différents mélanges d'attaque

Pour obtenir une morphologie en relation avec les réseaux de dislocations, la vitesse de gravure doit varier avec l'état de contrainte de la surface. C'est ce qu'on appelle une gravure chimique préférentielle.

Historiquement, la gravure chimique préférentielle a été utilisée par les microscopistes pour l'étude des dislocations : la gravure autour d'une dislocation émergente crée des morphologies spécifiques (bosses, trous). De cette manière, il était possible de déterminer quel type de dislocation émergeait à la surface et en quelle quantité. Notre utilisation est différente : nous voulons graver du silicium dont les dislocations sont enterrées sous la surface. De plus, les dislocations que nous utilisons sont confinées dans le plan d'interface, donc non émergentes.

Dans la littérature (voir Ref. [88] pour une revue), les solutions proposées sont généralement compo-

sées d'un agent oxydant et d'acide fluorhydrique. On peut distinguer deux grands types de solutions en fonction de l'agent oxydant : les solutions à base de chrome (*Sirtl etch*, *Secco etch*, *Schimmel etch*, *Yang etch*), et les solutions à base d'acide nitrique (*Dash etch*, *Sopori etch*). Deux solutions ont été testées : le *Dash etch* et le *Yang etch* [89].

Le *Dash etch* est un mélange d'acides fluorhydrique, nitrique et acétique. Les proportions conseillées sont 1 volume de HF (49%), 3 volumes de HNO₃ (70%) et 10 volumes de CH₃COOH (100%). L'acide nitrique oxyde le silicium et l'acide fluorhydrique le désoxyde. L'acide acétique sert de solvant.

Il existe deux points critiques pour la gravure de nos échantillons : l'homogénéité de l'attaque à la surface de l'échantillon, et le contrôle de la profondeur de gravure. Pour ces deux raisons, nous avons utilisé des substrats SOI pour calibrer l'attaque. En effet, grâce à l'ellipsométrie, il est possible de mesurer précisément (à l'Angström près) l'épaisseur de la couche supérieure de silicium. C'est donc un moyen de calibration de la vitesse d'attaque. Deuxièmement, l'homogénéité de l'attaque peut se vérifier "à l'œil" sur du SOI : des variations d'épaisseur de la couche supérieure de silicium de quelques nanomètres induisent des changements de couleurs très nets de la surface.

Les attaques de SOI par le *Dash etch* ont montré que ce mélange grave de manière fortement inhomogène : de grosses disparités de couleurs apparaissent à la surface. En se basant sur une attaque suffisamment homogène, une vitesse approximative a été établie (environ 1400 Å pour 20 minutes d'attaque).

Le *Yang etch* est une modification du *Sirtl etch* ; c'est un mélange d'acide fluorhydrique, d'eau et d'oxyde de chrome. Cette solution a été testée parce que Yang [89] a remarqué en 1984 l'efficacité de ce mélange à révéler des dislocations parallèles à la surface. D'après Yang, les proportions optimales pour des surfaces (001) sont 50 ml de HF 50%, 50 ml H₂O et 7.5 g de CrO₃. Néanmoins, la vitesse d'attaque correspondante de 1.5 μm par minute est trop importante. Nous avons donc testé plusieurs concentrations :

- mélange Y1 : 50 ml de HF 50%, 50 ml H₂O et 0.75 g de CrO₃ ;
- mélange Y2 : 50 ml de HF 50%, 50 ml H₂O et 0.148 g de CrO₃ ;
- mélange Y3 : 1 ml de HF 50%, 100 ml H₂O et 0.01184 g de CrO₃ ;

Le mélange Y3 est inspiré de la référence [82].

La première constatation que l'on peut faire est que l'attaque par ce mélange est beaucoup plus homogène que le *Dash etch*. Les échantillons de SOI attaqués sont très homogènes en couleur. De plus contrairement au *Dash etch*, le départ d'attaque est immédiat. La profondeur d'attaque est linéaire avec le temps, ce qui signifie que la vitesse d'attaque est constante (à l'échelle de quelques minutes). L'étalonnage par ellipsométrie est reproductible, donc fiable. Les vitesses d'attaque mesurées sont les suivantes (pour une température de 0°C) :

- mélange Y1 : 1600 Å/minute ;
- mélange Y2 : 400 Å/minute ;
- mélange Y3 : 37.5 Å/minute.

Résultats de gravure avec le *Dash etch*

Malgré les problèmes de reproductibilité, le *Dash etch* a été utilisé pour structurer un échantillon²⁴ (nommé A par la suite). Les paramètres de l'échantillon A sont :

- rotation : $\varphi = 0.88^\circ$;
- pas de flexion ;
- épaisseur initiale de la couche collée : $h_i = 110$ nm.

Cet échantillon a été attaqué environ 15 minutes dans le *Dash etch* (échantillon A1). La figure 4.17(a) donne une image STM de la morphologie de surface. La surface est structurée par un réseau carré de *plots* de silicium, de période 25 nm. Cette période correspond à la période du réseau de dislocations vis (0.88° donne 25 nm par la formule de Frank). L'orientation du réseau, selon $\langle 110 \rangle$ correspond aussi aux directions du réseau de dislocations. On a donc transféré la périodicité du réseau de dislocations à la morphologie de surface.

Un détail intéressant sur cette image est la présence de la trace d'une ligne de dislocation mixte. On observe en effet, en haut de l'image, ce qui pourrait ressembler à une marche. De part et d'autre de cette trace, les réseaux carrés de *plots* sont décalés d'une demi-période²⁵. Ceci est caractéristique de l'interaction d'une ligne de dislocation mixte avec un réseau carré de dislocations vis (voir la figure 2.13).

La figure 4.17(b) donne la transformée de Fourier d'une observation STM de cette surface à plus grande échelle. Ceci permet de vérifier la régularité du réseau morphologique.

On a donc obtenu sur l'échantillon A une morphologie périodique, corrélée à grande distance, avec un pas contrôlé de 25 nm. Le problème de cette expérience est la reproductibilité des résultats, à cause de la solution chimique utilisée.

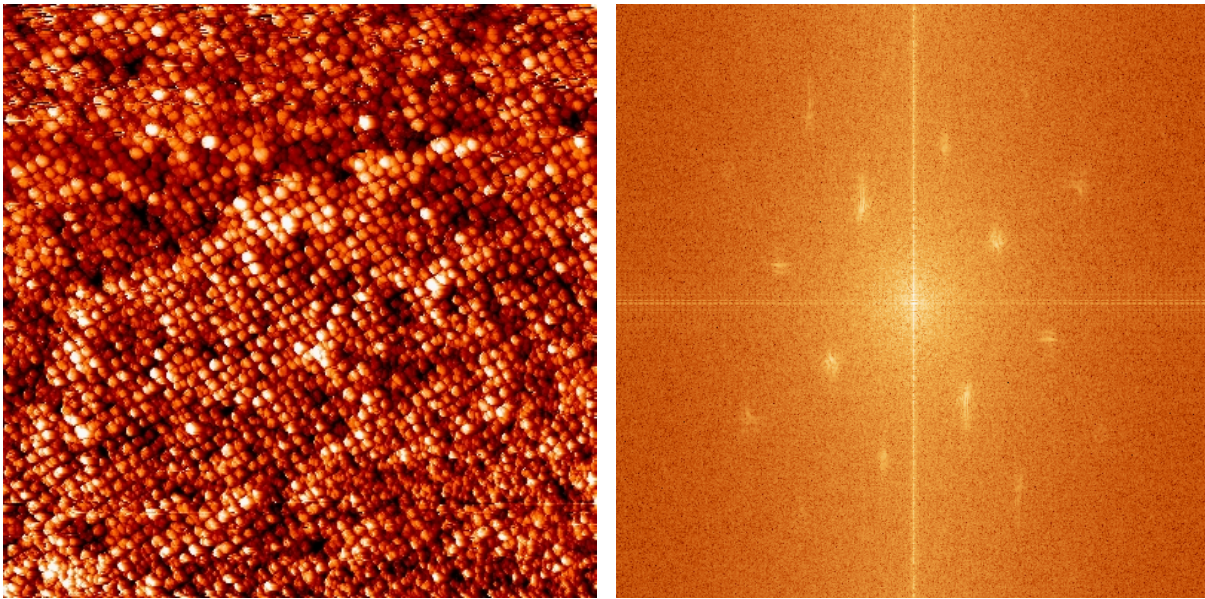
Protocole expérimental

Après avoir constaté les problèmes de reproductibilité liés au *Dash etch*, le *Yang etch* a été choisi et un protocole expérimental a été mis en place. Les étapes de ce protocole sont :

- nettoyage des contaminants organiques dans un bain d'isopropanol pendant quelques heures ;
- nettoyage des contaminants métalliques dans une solution d'attaque à base d'acide chlorhydrique (SC2 par exemple) ;

²⁴Echantillon SOI06008.

²⁵Le lecteur peut s'en persuader en regardant la figure en incidence rasante le long d'une direction du réseau



(a) Image STM de la structuration. Echelle : 1120×1120 nm. Périodicité : 25 nm. Hauteur des plots : environ 3 nm. Forme : arrondie. Les directions $\langle 110 \rangle$ sont données par les directions des tranchées. Echelle verticale min/max : 8 nm. Conditions d'imagerie : 5.5 V, 101 pA.

(b) Transformée de Fourier d'une observation de 1680×1680 nm. On observe les pics de périodicité du réseau carré. La présence de plusieurs ordres visibles souligne la cohérence du réseau.

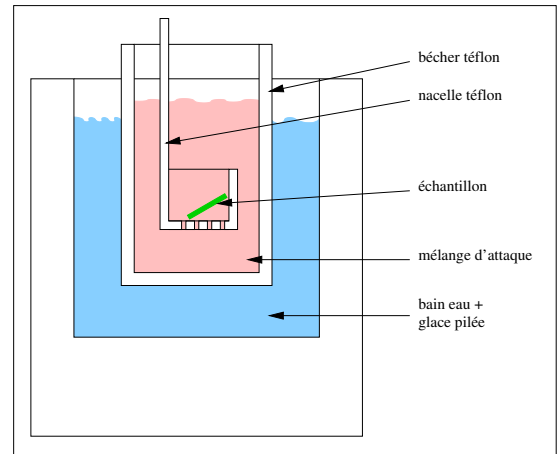
FIG. 4.17: Structuration de surface par le *Dash etch* sur l'échantillon A1 ($\varphi = 0.88^\circ$, $h_i = 110\text{nm}$).

- rinçage à l'eau désionisée, en mesurant la résistivité ;
- désoxydation HF, en vapeur pour les oxydes minces et en bain pour les oxydes épais. A cause de l'hydrophobie des surfaces de Si désoxydées, les échantillons sont secs (démouillage) après cette étape ;
- attaque chimique préférentielle, à température contrôlée ;
- arrêt de l'attaque dans un bain d'eau ;
- attaque à l'acide chlorhydrique pour enlever les particules métalliques ;
- rinçage à l'eau désionisée ;
- désoxydation HF ;
- rinçage à l'eau désionisée.

A la fin, les échantillons se réoxydent à l'air, et forment un oxyde natif de quelques Angströms d'épaisseur. Les surfaces sont observées en AFM, et les plus intéressantes sont étudiées en STM (après désoxydation).

La vitesse d'attaque de ces solutions est fortement dépendante de la température. Pour contrôler précisément cette température, nous avons donc utilisé un bain de régulation en température. Un mélange

FIG. 4.18: Dispositif expérimental de l'attaque chimique préférentielle.

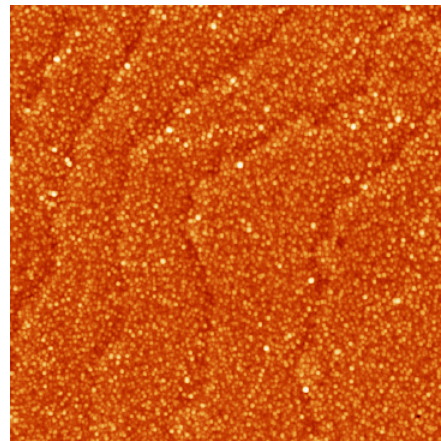


d'eau et de glace pilée régule la température de l'ensemble à 0°C. Avant de procéder à l'attaque, il est donc nécessaire de laisser au mélange le temps de thermaliser. Le schéma du dispositif expérimental est indiqué sur la figure 4.18.

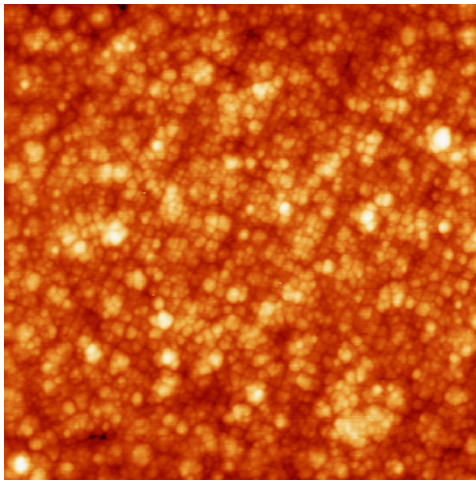
Résultats de gravure avec le *Yang etch*

Nous avons donc ensuite testé le *Yang etch*, toujours sur l'échantillon A. Deux concentrations différentes ont été testées (mélanges Y2 et Y3), correspondant à deux vitesses d'attaques de 400 et 37.5 Å respectivement. Parmi toute une série de profondeurs d'attaque différentes, nous présentons ici les résultats pour une gravure de 90 nm, c'est-à-dire une épaisseur restante de couche collée de 20 nm. L'échantillon A2 a été attaqué avec la solution Y2 et l'échantillon A3 avec la solution Y3.

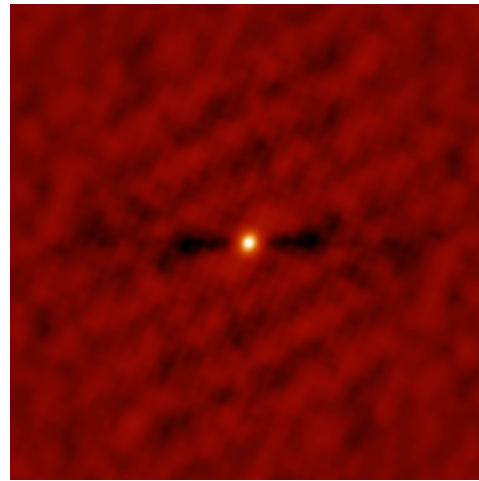
FIG. 4.19: Surface de l'échantillon A2 ($\varphi = 0.88^\circ$, $h_i = 110$ nm) vue en AFM. Echelle : $5 \times 5 \mu\text{m}$. Epaisseur restante nominale : 200 Å. La surface est rugueuse, sans structuration périodique.



La surface de l'échantillon A2 est rugueuse, sans structuration périodique (Fig. 4.19). La surface de l'échantillon A3 (Fig. 4.20(a)) présente une structuration périodique, moins marquée que l'échantillon A1. Nous pouvons donc en déduire que la vitesse d'attaque est un paramètre important pour la sélectivité. Nous reviendrons sur ce point dans la prochaine section.



(a) Image AFM de la surface. Echelle : 1000×1000 nm. Périodicité : 25 nm.

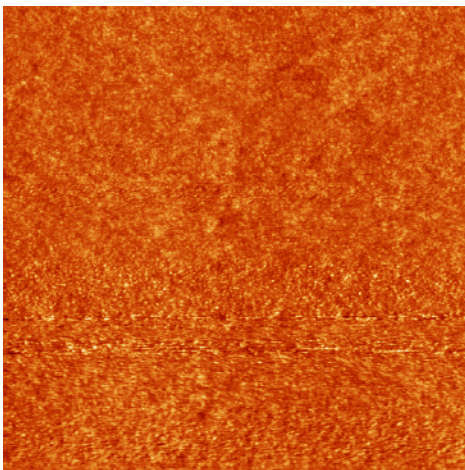


(b) Auto-corrélation de la surface. La structuration est faible.

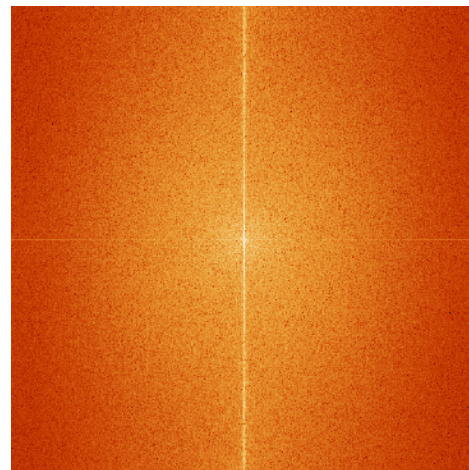
FIG. 4.20: Etude AFM de l'échantillon A3 ($\varphi = 0.88^\circ$, $h_i = 110$ nm). Epaisseur restante nominale : 200 Å.

Nous avons ensuite testé le *Yang etch*, dans la configuration Y3, sur un autre échantillon (B). Les paramètres de l'échantillon B sont²⁶ :

- rotation : 1.0° ;
- pas de flexion ;
- épaisseur de la couche collée : $h_i = 10$ nm.



(a) Image AFM de la surface. Echelle : 2000×2000 nm.



(b) Transformée de Fourier de la surface. Cette diffusion est caractéristique d'une surface rugueuse, non corrélée.

FIG. 4.21: Etude AFM de l'échantillon B1 ($\varphi = 1.0^\circ$, $h_i = 10$ nm). Epaisseur restante nominale : 62 Å.

²⁶Echantillon SOI06007.

La couche collée plus fine présente l'avantage de nécessiter des temps d'attaque plus courts, combiné avec des champs élastiques plus intenses.

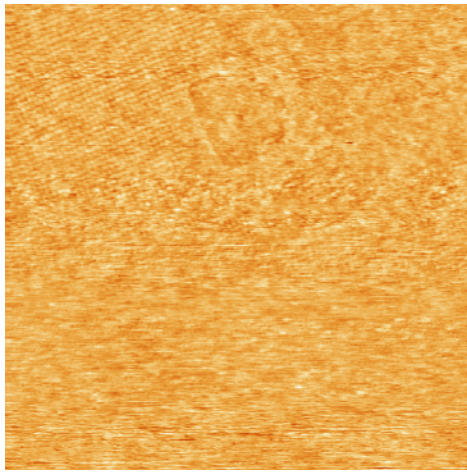
Comme cette solution chimique est bien contrôlée, plusieurs expériences ont pu être menées sur l'échantillon B en fonction de la profondeur d'attaque. En effet, pour une vitesse d'attaque de 37.5 Å/minute, une erreur de 5 secondes sur le temps d'attaque se traduit par un erreur d'environ 3 Å en épaisseur (en supposant que la vitesse moyenne d'attaque ne varie pas lorsque l'on se rapproche du plan de collage). L'ensemble des résultats est rappelé dans le tableau 4.1.

Echantillon	Solution	Vitesse (Å/min)	Position de la surface [†] (Å)	Structuration
A1	Dash	~ 70	+ 50	oui*
A2	Y2	400	+ 200	non
A3	Y3	37.5	+ 200	faible
B1	Y3	37.5	+ 62	non
B2	Y3	37.5	+ 25	faible
B3	Y3	37.5	+ 0	faible
B4	Y3	37.5	- 12	oui
B5	Y3	37.5	- 25	bonne*
B6	Y3	37.5	- 50	dégradée

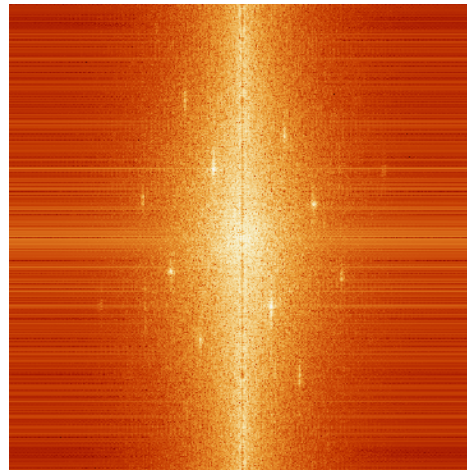
TAB. 4.1: Récapitulatif des expériences de gravure chimique sélective. “Dash”, “Y2” et “Y3” correspondent aux différents types de mélanges d'attaque. [†]Position visée de la surface par rapport au plan de dislocations. *La diffraction indique la présence d'un réseau de dislocations.

Nous présentons ici 6 résultats différents pour l'échantillon B ($\varphi = 1.0^\circ$, $h_i = 10nm$), à différentes profondeurs de gravures :

- l'échantillon B1 a été attaqué 1 minute avec la solution Y3. Il reste donc 62 Å de couche collée. Observé en AFM, cet échantillon ne présente pas de structuration de surface (Fig 4.21) ;
- l'échantillon B2 a été attaqué 2 minutes, ce qui laisse environ 25 Å de couche collée. Les observations AFM (Fig. 4.22) montrent des zones de gravure périodique. Les motifs ne sont pas nettement définis, mélangés avec de la rugosité. La gravure n'est pas homogène ;
- l'échantillon B3 (observations non présentées) a été attaqué 2 minutes 40 secondes. Ce temps de gravure correspond à ramener la surface au niveau du plan des dislocations. Les résultats sont similaires à l'échantillon B2 ;
- l'échantillon B4 a été gravé 3 minutes, ce qui devrait amener la surface à 12 Å sous l'interface et donc enlever les réseaux de dislocations. Les résultats sont bons (voir Fig. 4.23), avec des motifs

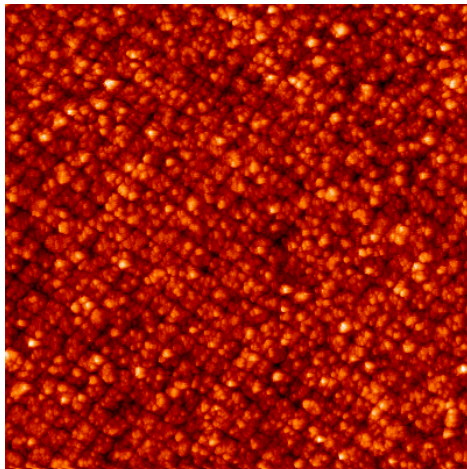


(a) Image AFM de la surface. Echelle : 2000×2000 nm. Les motifs périodiques sont visibles en haut à gauche de l'image.

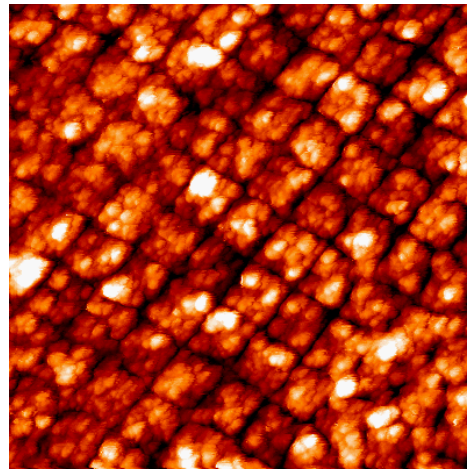


(b) Transformée de Fourier de la surface. Les structures de la transformée de Fourier confirment l'existence d'une corrélation de la morphologie.

FIG. 4.22: Etude AFM de l'échantillon B2 ($\varphi = 1.0^\circ$, $h_i = 10$ nm). Epaisseur restante nominale : 25 \AA .



(a) Image STM de la surface. Echelle : 500×500 nm. Les directions $\langle 110 \rangle$ sont données par les directions des tranchées. Echelle verticale min/max : 6 nm. Conditions d'imagerie : 4.08 V, 122 pA.



(b) Image STM de la surface. Echelle : 200×200 nm. Le changement d'échelle permet de mieux observer la forme de la structuration. Les directions $\langle 110 \rangle$ sont données par les directions des tranchées. Echelle verticale min/max : 6 nm. Conditions d'imagerie : 4 V, 113 pA.

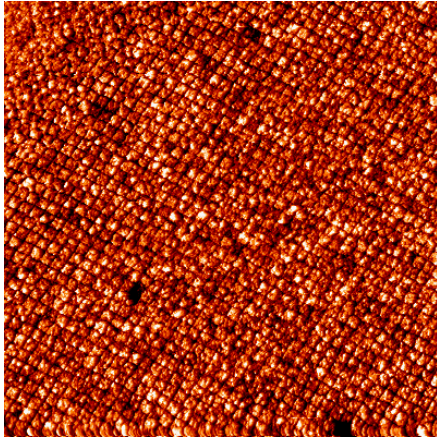
FIG. 4.23: Etude STM de l'échantillon B4 ($\varphi = 1.0^\circ$, $h_i = 10$ nm). Position nominale de la surface : 12 \AA sous l'interface de collage.

bien définis. Les motifs de gravure peuvent être décrits comme des parallélépipèdes à bases carrées, ou comme une surface plane dans laquelle des tranchées rectilignes ont été gravées. Les tran-

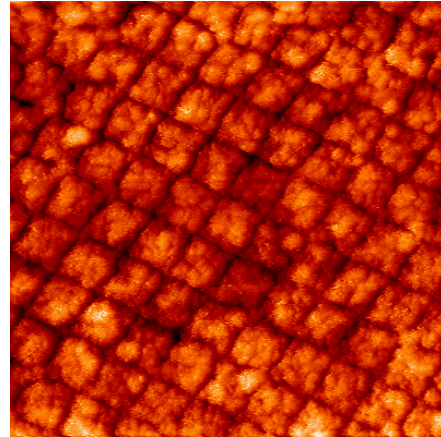
chées ont une profondeur d'environ 3 nm. La périodicité, de 22 nm environ, correspond aux 21.8 nm des réseaux de dislocations vis. En observant à plus grand grossissement (voir Fig. 4.23(b)), il s'avère que la surface des motifs est rugueuse ;

- la figure 4.24 rassemble différentes observations de l'échantillon B5. Cet échantillon a été gravé pendant 3 minutes et 20 secondes, ce qui correspond à une profondeur de 25 Å sous le plan de dislocations. Cet échantillon est sans conteste le meilleur résultat de cette série de gravures. L'homogénéité de la gravure est bonne, la présence d'une morphologie périodique a été vérifiée à chaque observation STM en différents endroits. La périodicité et la cohérence du réseau de surface est bonne aussi (voir Fig. 4.25(a) et 4.25(b)) : les pics de corrélations et de fréquences sont fins et nombreux. Les observations à petite échelle (200×200 nm, voir Fig. 4.24(b)) montrent que les motifs sont un peu moins rugueux que pour l'échantillon B4. Ceci peut s'expliquer par la qualité du nettoyage chimique, l'échantillon B4 ayant subi un nettoyage moins poussé que le B5. Les tranchées (voir Fig. 4.26) ont la même profondeur que pour l'échantillon B4, mais sont mieux définies (périodiques à plus grande échelle) ;
- l'échantillon B6 a été gravé 4 minutes, ce qui correspond à 50 Å sous le plan de collage. On peut observer une dégradation de la morphologie, et une rugosité de plus en plus importante.

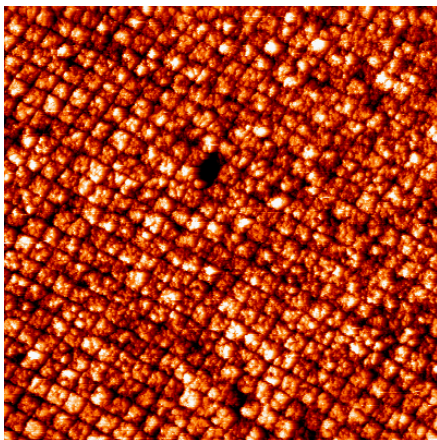
Sur l'échantillon B5, nous avons effectué une mesure GISAXS sur la ligne BM32. Un cliché GISAXS est présenté sur la figure 4.27. Les tiges de périodicité de la morphologie sont très intenses (comparées au même échantillon non gravé, voir Fig. 2.40(a)), mais seuls 4 ordres sont visibles de part et d'autre du faisceau spéculaire. La périodicité mesurée correspond à la périodicité des réseaux de dislocations et à la périodicité de la morphologie mesurée en STM. La finesse des tiges indique une bonne cohérence à longue distance de la morphologie.



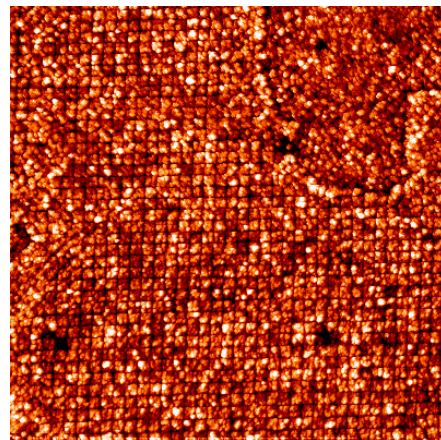
(a) Image STM de la surface. Echelle : 800×800 nm. Echelle verticale min/max : 9 nm. Conditions d'imagerie : 4.3 V, 92 pA.



(b) Image STM de la surface. Echelle : 200×200 nm. Echelle verticale min/max : 6 nm. Conditions d'imagerie : 4.8 V, 57 pA.

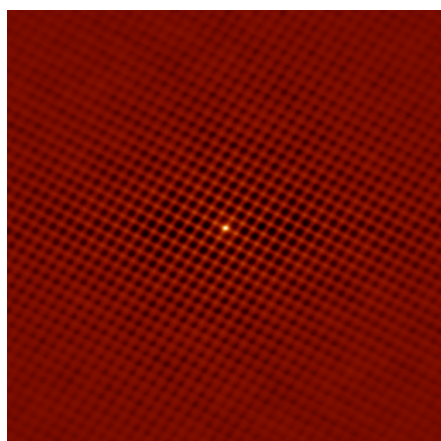


(c) Image STM de la surface. Echelle : 500×500 nm. Echelle verticale min/max : 7 nm. Conditions d'imagerie : 4.55 V, 92 pA.

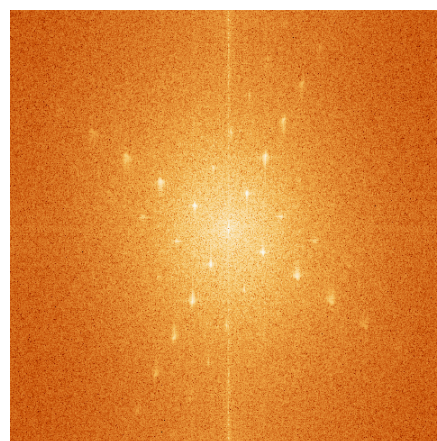


(d) Image STM de la surface. Echelle : 800×800 nm. Echelle verticale min/max : 7.4 nm. Conditions d'imagerie : 4.8 V, 147 pA.

FIG. 4.24: Etude STM de l'échantillon B5 ($\varphi = 1.0^\circ$, $h_i = 10nm$) : surfaces à différentes échelles. Position nominale de la surface : 25 \AA sous l'interface de collage. Les directions $\langle 110 \rangle$ sont données par les directions des tranchées.



(a) Auto-corrélation de l'image 4.24(a).



(b) Transformée de Fourier de l'image 4.24(a).

FIG. 4.25: Analyse de la surface de l'échantillon B5 ($\varphi = 1.0^\circ$, $h_i = 10nm$) étudiée par STM. Position nominale de la surface : 25 \AA sous l'interface de collage.

FIG. 4.26: Profil des hauteurs d'une surface structurée (Fig. 4.24(b)). La périodicité mesurée (21.5 nm) est très proche de la périodicité du réseau de dislocations (21.8 nm).

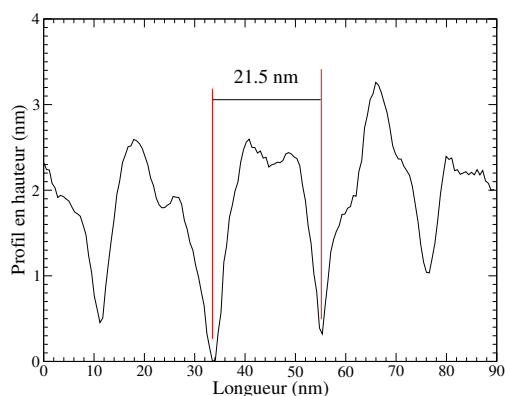
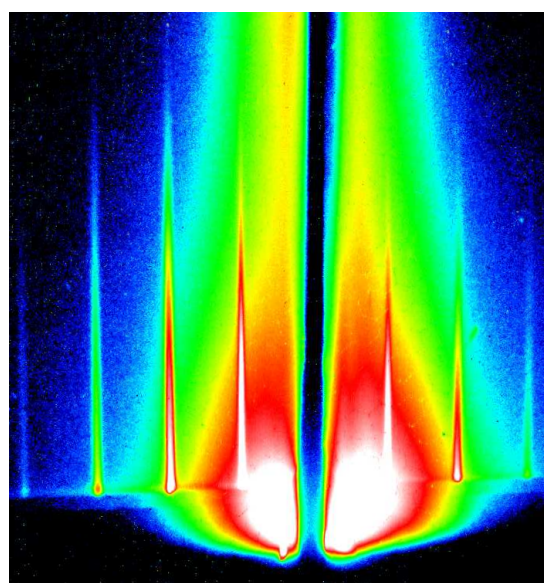
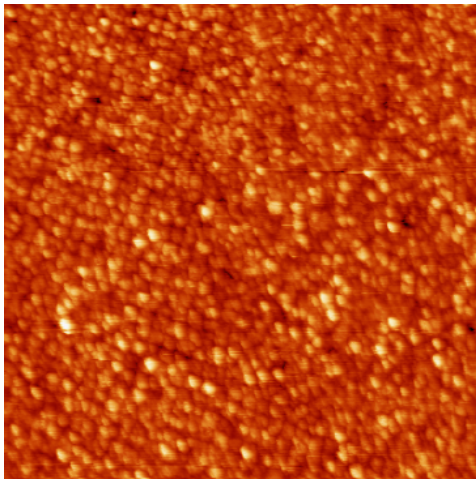
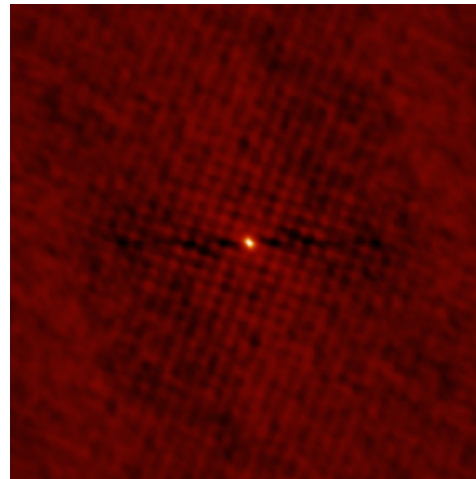


FIG. 4.27: Etude GISAXS de l'échantillon B5 ($E = 18 \text{ keV}$), dans la direction $\langle 110 \rangle$. Temps de comptage : 45 minutes. Les tiges de troncatures de la surface associées à la morphologie périodique sont nettement visibles et très intenses. On retrouve la périodicité du réseau de dislocations.





(a) Image STM de la surface. Echelle : 500×500 nm. Les structures sont de plus en plus noyées dans une rugosité importante. Echelle verticale min/max : 6 nm. Conditions d'imagerie : 4.1 V, 100 pA.



(b) Auto-corrélation de la surface. Les pics de corrélation nettement moins bien définis confirment une dégradation de la structuration

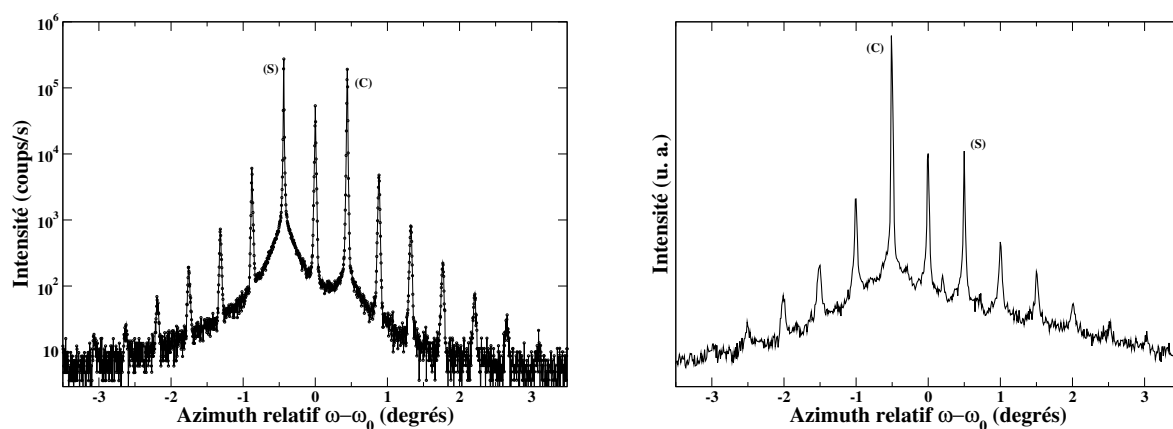
FIG. 4.28: Etude STM de l'échantillon B6 ($\varphi = 1.0^\circ$, $h_i = 10nm$). Position nominale de la surface : 50 \AA sous l'interface de collage.

Discussion

Les directions des tranchées gravées de toutes les morphologies présentées sont orientées selon les axes cristallographiques $\langle 110 \rangle$. Ces directions sont celles des réseaux de dislocation vis. La périodicité de la morphologie est égale à la périodicité des réseaux de dislocation. Il est donc établi qu'il est possible de transférer la périodicité d'un réseau de dislocations vis enterrées à une morphologie de surface. Le contrôle de la période de la morphologie se fait en ajustant l'angle de rotation.

Quelques images de microscopie électronique haute résolution ont été réalisées sur la tranche de l'échantillon A1. D'après ces images (non montrées), la couche n'est pas entièrement gravée, et l'épaisseur restante vaut environ 27 nm. Cette épaisseur est inhomogène (à 10 nm près), mais la microscopie haute résolution étant extrêmement localisée, il est difficile de se rendre compte du degré d'inhomogénéité.

Les échantillons A ($\varphi = 0.88^\circ$, $h_i = 110$ nm) et B ($\varphi = 0.88^\circ$, $h_i = 110$ nm) ont été étudiés en GIXRD : voir les figures 2.23(a) et 2.23(b) respectivement. La figure 4.29 présente les résultats des mesures GIXRD pour les échantillons A1 et B5 (positions respectives nominales de la surface par rapport à l'interface de collage : +50 Å et -25 Å).



(a) Echantillon A1. On mesure toujours un angle de 0.88° . Par rapport à un échantillon non gravé, seule la forme du fond diffus change.

(b) Echantillon B5. Balayage angulaire autour de la position (220), pour un angle d'incidence $\alpha_i = 0.1^\circ$ ($E = 18$ keV).

FIG. 4.29: Balayages angulaire autour de la position (220) pour les échantillons A1 et B5.

La figure de diffraction 4.29(a) n'est pas surprenante, puisque d'après la TEM le réseau de dislocations est toujours présent. Le fond diffus provient certainement de la diffusion du faisceau par la morphologie. Au contraire, la diffraction 4.29(b) est surprenante puisque la profondeur de gravure de cet échantillon devait permettre d'enlever le réseau de dislocations. Quelles hypothèses peut-on formuler ?

- les dislocations ont été enlevées par la gravure, mais la surface est relaxée de manière périodique par la morphologie, et la diffraction de surface donne un motif périodique cohérent avec la morphologie. Cet argument n'est pas valable si on considère la finesse des pics satellites, et surtout la présence d'un pic de Bragg de couche ;
- les dislocations n'ont pas entièrement été enlevées par la gravure, ce qui indique un problème de vitesse de gravure. Soit il y a une erreur (expérimentale) d'étalonnage de la vitesse de gravure, soit la vitesse de gravure mesurée sur SOI n'est pas applicable aux cas de substrats contraints, soit l'attaque est inhomogène et laisse des zones du réseau de dislocations intactes.

Seule la TEM pourrait permettre de répondre précisément à ces questions.

Les lignes de gravure (de tous les échantillons) sont en accord avec les calculs d'élasticité : même périodicité et même orientation que l'énergie élastique. Notons tout de même que pour l'échantillon B1, une épaisseur de 27 nm signifie que la densité *maximale* d'énergie élastique en surface vaut $2.5 \cdot 10^{-4}$ meV/atome (sans prendre en compte les relaxations morphologiques, mais pour une surface plate en utilisant l'équation (3.3)). Ce qui nous amène à nous demander à quoi la gravure préférentielle est-elle sensible.

Pour Asaro et Tiller [77], Srolovitz [79] ou Grinfeld [80], la prise en compte des champs élastiques dans l'évolution d'une surface se fait par l'intermédiaire d'un terme d'énergie élastique. Ce terme est quadratique, donc *toujours* positif. En particulier, ceci veut dire qu'une surface en tension et une surface en compression auront le même comportement.

Le critère de Bourret [38] pour prévoir la localisation d'îlots en surface ou la localisation de la gravure préférentielle est aussi l'énergie élastique. L'énergie élastique en surface induite par les dislocations coins (et mixtes) étant plus forte que celle induite par les dislocations vis, la gravure chimique préférentielle doit être dominée par l'influence des dislocations coins (ou mixtes), et les réseaux de dislocations vis ne devraient pas avoir d'effet lors de la gravure. Nous avons observé que les réseaux de dislocations vis sont capables d'induire une morphologie de surface (voir toutes les observations STM présentées ci-avant), et de plus, la présence de lignes de dislocations mixtes n'introduit pas de sur-gravure (voir Fig. 4.17(a) et 4.24(d)). La différence entre la prédiction et les observations indique que soit l'énergie élastique n'est pas le bon critère, soit la modélisation n'est pas complète. En particulier, la dissociation des dislocations pourrait jouer un rôle non négligeable.

L'évolution d'une surface de silicium sous contrainte a été étudiées par Aziz *et al.* [90] lors d'une croissance par épitaxie en phase solide. La dépendance des taux de croissance en fonction du signe de la contrainte (tension ou compression) est clairement établie.

Considérons l'analyse de Yu et Suo [91], qui s'appuie sur les travaux de Aziz *et al.* [90], et sur les travaux de Kim *et al.* [92] (cette publication traite de la gravure d'un échantillon contraint et de son analyse

par AFM). Le taux de réaction à la surface d'un solide (pour de la gravure ou de la croissance) s'écrit $R = R(F, \sigma_{ij})$, avec F la force motrice et σ_{ij} le tenseur des contraintes. La force motrice correspond à la diminution d'énergie libre par unité de volume associée à une perte de matière. Elle peut se mettre sous la forme :

$$F = g - \omega_e - \kappa\gamma \quad (4.6)$$

avec g la différence d'énergie libre entre les deux phases (le solide non contraint et son environnement), ω_e la densité d'énergie élastique, κ la courbure locale et γ l'énergie de surface. Le taux de réaction peut soit varier linéairement avec la force motrice ($R = M \times F$), soit de manière non-linéaire, auquel cas $R = M \times U\left(\frac{F\Omega}{kT}\right)$, avec Ω le volume atomique et U une loi cinétique non linéaire. La linéarité dépend de la proximité des conditions expérimentales par rapport à l'équilibre thermodynamique. Dans tous les cas, le taux de réaction dépend de l'énergie élastique par le terme F .

Le préfacteur M est la mobilité de surface. D'après Aziz *et al.* [90, 93], la mobilité de la surface dépend de la contrainte (champ élastique signé), de la façon suivante :

$$M = \exp\left(\frac{-Q + \sigma_{ij}\Delta V_{ij}}{kT}\right)$$

où Q est une énergie, et ΔV_{ij} est un paramètre nommé volume d'activation, qui est *indépendant* de la contrainte. Le taux de réaction dépend donc à la fois de l'énergie élastique et du champ de contraintes, ce qui a pu être vérifié expérimentalement dans le cas de la gravure de l'aluminium [92].

Dans notre cas, malgré les faibles valeurs d'énergie élastique en surface, il y a deux observations qui plaident en faveur d'une prépondérance de l'énergie élastique sur le taux de réaction :

- si la gravure était sensible au signe de la contrainte, on devrait observer une anisotropie en fonction de l'orientation des lignes. En effet, on peut observer sur la figure 3.4 que les extrema de contrainte sont positifs selon x_1 et négatifs selon x_3 . Or d'après ce qu'on observe en STM, toutes les lignes sont gravées de manière équivalente ;
- la deuxième observation est tirée des expériences sur les échantillons A2 et A3. Le seul paramètre qui varie entre les deux expériences est la vitesse de gravure. Faire varier la vitesse de gravure revient à faire varier le terme g de l'équation (4.6). En effet, si on considère un substrat non contraint et plan, la force motrice s'écrit $F = g$. Donc g est lié à la vitesse moyenne de réaction, et une variation positive de g augmente le taux de réaction. Donc entre l'échantillon A2 et A3, lorsqu'on a diminué la vitesse moyenne d'attaque, on a diminué g . L'énergie élastique devient moins négligeable dans l'équation (4.6) et la morphologie apparaît.

4.3.3 Croissance sur une surface structurée

Nous avons déposé du Ge sur ces surfaces structurées afin de valider le caractère organisant de ces surfaces pour les dépôts de nano-structures.

Echantillon A

La première expérience que nous avons réalisée est le dépôt de Ge sur la surface de l'échantillon A1 ($\varphi = 0.88^\circ$, $h_i = 110$ nm).

Dans un premier temps, la surface a été désoxydée par des vapeurs de HF. Puis, après introduction sous vide dans la chambre de préparation, l'échantillon a été dégazé à 200°C pendant une nuit. Pour désorber l'hydrogène, il a ensuite été recuit à 550°C pendant 10 minutes. La température a été redescendue à 490°C et stabilisée. Enfin, une épaisseur équivalente de 9 \AA de Ge a été déposée à cette température.

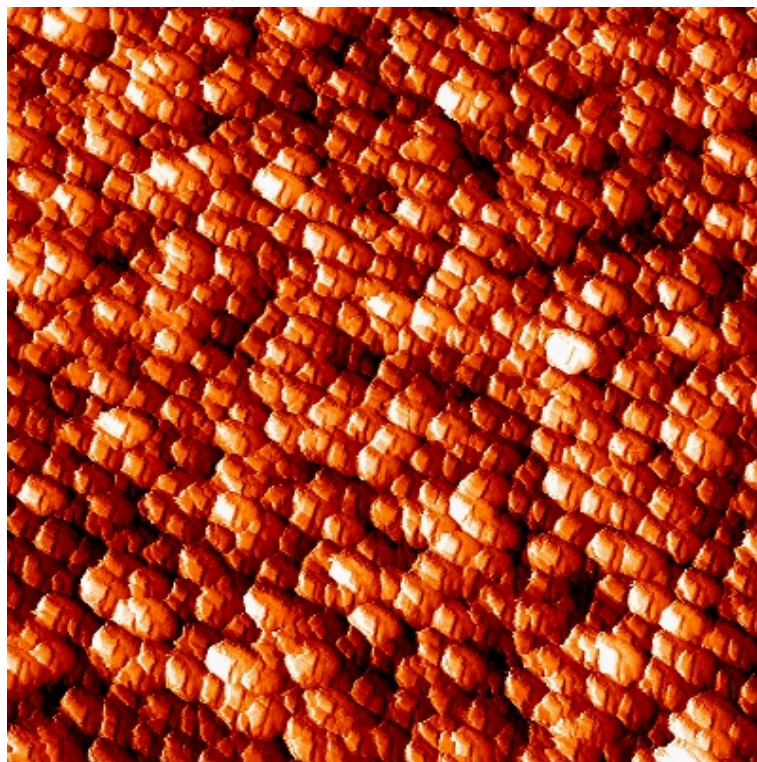


FIG. 4.30: Image STM de la croissance de Ge sur l'échantillon A1 ($\varphi = 0.88^\circ$, $h_i = 110$ nm). Echelle : 560×560 nm. Le germanium forme un îlot par bosse de Si gravée. Les îlots sont plats, avec une base carrée. Cette observation démontre le caractère organisant des surfaces structurées. Echelle verticale min/max : 10 nm. Conditions d'imagerie : -4 V, 140 pA.

La figure 4.30 montre une observation STM de cette surface après dépôt. On observe sur cette image que le germanium forme des îlots au sommet des bosses de silicium, à raison d'un îlot par bosse. Ces

îlots ont une forme inhabituelle, jamais décrite dans la littérature : la base de ces îlots est carrée, et ils sont très plats, avec des frontières abruptes (ils ressemblent à des parallélépipèdes). La hauteur des îlots vaut approximativement 2.5 nm, la taille latérale est comprise entre 15 et 20 nm. Aucune certitude n'a pu être établie quant aux mécanismes de croissance de ces îlots, et des études sont en cours. L'hypothèse que l'on peut faire est que la morphologie des bosses de Si joue un grand rôle dans la relaxation des contraintes élastiques de Ge. En effet, la croissance sur une surface bombée (on pourrait approximer les bosses de Si par des sphères tronquées) n'est pas comparable à la croissance sur une surface plane, et donc on ne peut sûrement pas parler ici de transition 2D-3D Stranski-Krastanov, au sens classique de la relaxation d'une couche plane contrainte sur un substrat plan. Donc une hypothèse vraisemblable est la suivante : les contraintes élastiques induites par le désaccord paramétrique entre Ge et Si sont relaxées par la forme de l'îlot (forme de parallélépipède bombé induite par la courbure de la bosse de Si). Ceci est en cours de confirmation par des calculs atomistiques effectués par C. Priester [94], avec des potentiels de type Keating sur des morphologies gravées.

Avec un îlot de germanium par bosse de silicium, cette observation démontre le caractère organisant de ces surfaces structurées : la morphologie de surface contrôle l'espacement des îlots sur un réseau carré, donc contrôle la densité d'îlots.

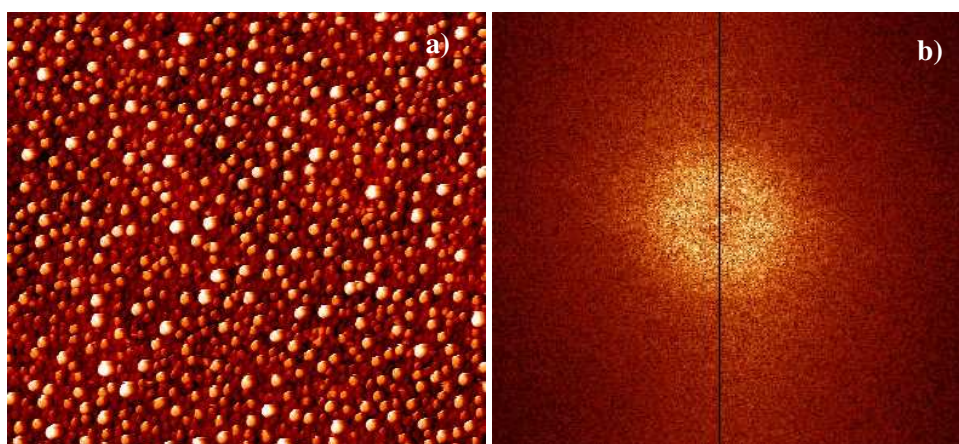


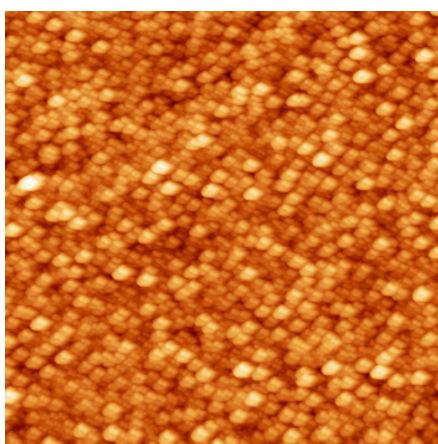
FIG. 4.31: Image STM d'une croissance de Ge sur Si(001) massif et plan. Echelle : 560×560 . La croissance est réalisée dans les mêmes conditions que celle de la figure 4.30. a) La croissance ne montre aucun ordre, ce qui est confirmé par la transformée de Fourier (b). La hauteur des îlots est comprise entre 2 et 3 nm, et le diamètre entre 11 et 16 nm. Echelle verticale min/max : 6 nm. Conditions d'imagerie : -3 V, 166 pA.

A titre de comparaison, la figure 4.31 montre un résultat de croissance sur un substrat massif. La préparation de surface (désoxydation, dégazage, recuit) de l'échantillon de Si(001) est la même que celle de l'échantillon précédent. Les conditions de croissance (température, flux, quantité déposée) sont les mêmes. Les îlots observables sur la figure 4.31 n'ont pas les mêmes formes que ceux de la figure 4.30, et ne sont pas organisés.

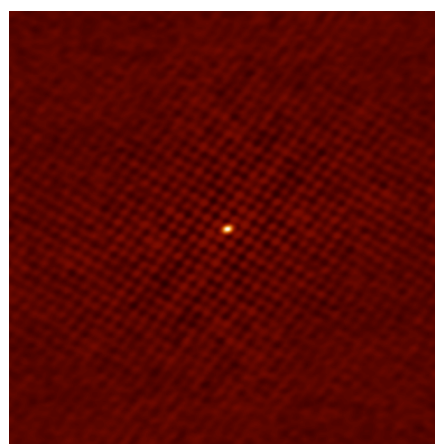
Il y a donc deux résultats remarquables : l'organisation latérale de nano-structures avec une périodicité contrôlée, et une forme particulière des îlots.

Echantillon B

Nous avons déposé du germanium sur l'échantillon B4, dans les mêmes conditions expérimentales que celles de l'échantillon A1 : même préparation de surface (désoxydation, dégazage et recuit), et mêmes conditions de dépôt (température du substrat, flux et quantité déposée). Les résultats des observations STM sont rapportés sur la figure 4.32.



(a) Image STM de la surface. Echelle : 500×500 nm.
Conditions d'imagerie : -2.8 V, 96 pA.



(b) Auto-corrélation de l'image (a).

FIG. 4.32: Etude STM de l'échantillon du dépôt de Ge sur l'échantillon B4. Conditions de croissance : 9 \AA de Ge à 490°C .

Les images STM du dépôt sont moins spectaculaires que pour l'échantillon A1. En effet, on devine une organisation de symétrie 4 du dépôt, mais ce n'est pas aussi clair. L'auto-corrélation de surface (Fig. 4.32(b)) montrent que le dépôt est ordonné, et que la périodicité de l'organisation correspond à la périodicité de la morphologie de surface (qui est elle-même égale à la périodicité du réseau de dislocations).

4.4 Synthèse

Nous avons étudié dans ce chapitre les surfaces des échantillons collés. Nous avons montré qu'en fonction de l'épaisseur de la couche collée, on observait deux types distincts de morphologie : aux grandes épaisseurs des surfaces avec des terrasses atomiquement plates, et aux faibles épaisseurs des surfaces rugueuses. Cette différence a été expliquée dans le cadre d'une instabilité morphologique des

surfaces sous contrainte. Nous avons aussi montré que l'épitaxie de germanium sur ces surfaces, que ce soit à faible ou forte épaisseur, ne permettait pas d'avoir une organisation des îlots, avec des corrélations à longue distance.

Pour surmonter ce problème, nous avons utilisé des préparations chimiques spécifiques pour réaliser des gravures préférentielles des surfaces. Nous avons réussi à obtenir des morphologies périodiques contrôlées, avec des distances de corrélation importantes. Ces morphologies se sont révélées efficaces pour organiser un dépôt d'îlots de Ge. Les mécanismes de croissance sur ces surfaces sont en cours d'étude. En particulier :

- l'influence de la température sur le dépôt. Une température trop basse induit une nucléation de plusieurs petits îlots par bosse de Si, et une température trop haute donne lieu à des îlots qui englobent les motifs de gravure ;
- l'influence du pas de motifs, avec des gravures et des croissances sur des substrats collés et gravés dont les angles sont compris entre 0.44° et 5° .

Enfin, un point très intéressant à noter sur ces surfaces est leur grande stabilité lors des recuits à haute température. Contrairement à quelques cas pour des échantillons dont la couche collée n'est pas gravée, nous n'avons jamais observé de cassure de la couche des échantillons gravés, même à des températures aussi hautes que 750°C .

Conclusion

Le but de cette étude était de démontrer que des réseaux de dislocations enterrés ont la capacité d'organiser dans le plan, de manière contrôlée, des objets de faibles tailles.

La démarche adoptée dans ce manuscrit a été la suivante : dans un premier temps, les concepts généraux de croissance cristalline de petits objets (les îlots) ont été introduits. Cette présentation soulève le problème de l'organisation en surface de ces objets, et du contrôle de leurs propriétés morphologiques : tailles, positionnements, densités. Cette question est un enjeu majeur de la croissance de nano-structures, puisque leur utilisation présuppose que l'on contrôle leurs propriétés physiques, liées à leurs caractéristiques morphologiques. La solution étudiée ici pour répondre à ce besoin de contrôle est l'utilisation de réseaux de dislocations enterrées pour piloter l'organisation des nano-structures. Dans un deuxième temps, nous avons donc présenté comment obtenir par collage moléculaire ces réseaux de périodicité quasi-parfaite. Les propriétés structurales des réseaux ont été étudiées par diffraction de rayons X et par des calculs d'élasticité continue. Et finalement, nous avons étudié l'influence de ces réseaux sur la surface des échantillons, et leur capacité d'organisation.

Le collage moléculaire Si(001)/Si(001) crée deux types de réseaux de dislocations : un réseau carré de dislocations vis, associé à l'angle de rotation dans le plan entre les deux cristaux, et un réseau de lignes de dislocations mixtes associé à la flexion entre les deux cristaux. Toutes ces dislocations sont confinées dans le plan de l'interface de collage. Une technique originale de collage moléculaire permet l'obtention de collages moléculaires en rotation pure. Les deux types de collage, en rotation pure ou en rotation et flexion, ont été étudiés par des expériences de diffraction de rayons X en incidence rasante (GIXRD), menées à l'ESRF. Les caractéristiques principales que l'on peut obtenir sont l'angle de rotation, l'angle de flexion et la direction de flexion, ainsi qu'une estimation de la longueur de cohérence de la périodicité. Ce type d'étude donne des résultats avec une très bonne statistique, et une très bonne précision. Une étude similaire a été menée sur un collage Si(111)/Si(111). Une expérience de diffusion de rayons X aux petits angles en incidence rasante (GISAXS) a montré que les réseaux de dislocations vis pouvaient donner un

signal de diffusion aux petits angles, malgré une très faible variation de la densité électronique.

Des calculs d'élasticité continue isotrope réalisés de manière analytique nous ont permis d'accéder à la compréhension de la répartition spatiale des champs élastiques. Dans le cas de dislocations vis et de dislocations coins, tous les champs élastiques ont pu être calculés : contraintes, déformations, déplacements et densité d'énergie élastique. Ces calculs ont eu deux utilisations principales : premièrement, connaître les valeurs des champs élastiques (en particulier en surface), et leurs variations en fonction des paramètres que sont les angles de collage et l'épaisseur de la couche collée. Et deuxièmement, réaliser dans le cas de réseaux carrés de dislocations vis des simulations de diffraction de rayons X. Grâce à ces simulations, nous avons pu comparer les diagrammes de diffraction expérimentaux et simulés, et en déduire que les hypothèses d'isotropie et de continuité des calculs étaient valables. Nous avons aussi retrouvé les résultats de GISAXS sur des réseaux de dislocations vis. La problématique de la dissociation des dislocations a été abordée. Nous avons montré que contrairement au cas non dissocié, les dislocations vis produisent cette fois un champ de déformations verticales non nul en surface.

L'étude des surfaces de ces échantillons s'est faite par microscopie à effet tunnel (STM), par microscopie à force atomique (AFM) et par GISAXS. Le premier résultat est que l'organisation directe d'une couche épitaxiée d'îlots sur un substrat collé semble impossible. Ce n'est pas un problème d'ordre technologique, mais plutôt une question de physique. En effet, pour des couches collées épaisses (90 nm) les surfaces des échantillons sont des surfaces plates, présentant des terrasses atomiques, alors que pour des couches fines (10 nm), les surfaces sont toujours rugueuses, ce qui perturbe beaucoup la croissance et la mise en ordre. En effet la rugosité est généralement décorréélées, sauf dans un cas où une morphologie périodique spontanée de la surface nous a permis d'obtenir un ordre à courte distance des îlots de germanium. Nous avons fait le rapprochement entre ce comportement des surfaces et l'instabilité morphologique décrite dans les travaux de Asaro et Tiller, Srolovitz et Grinfeld. Le principal résultat de ces travaux est qu'une contrainte dans un matériau déstabilise une surface plate et favorise une surface rugueuse. L'apparition de la rugosité sur nos surfaces est cohérente avec la décroissance exponentielle des champs élastiques en fonction de l'épaisseur de la couche collée. Il en résulte pour des couches fines que la nucléation des îlots ne se fait pas préférentiellement en fonction des champs élastiques, mais de manière aléatoire à cause de la rugosité. Et pour les couches épaisses, la nucléation est quasi aléatoire, car les champs élastiques sont trop faibles pour être efficaces. Le second résultat important de cette étude de surface est qu'il est possible de structurer une surface grâce aux réseaux de dislocations. En utilisant une solution chimique sensible aux contraintes, on a montré qu'une morphologie périodique en surface peut être créée. La périodicité de cette morphologie est égale à la périodicité des réseaux enterrés de dislocations. En fait, cette méthode est une révélation des champs élastiques en surface. Nous avons discuté brièvement des mécanismes de gravure chimique, en particulier pour essayer de déterminer à quelle

grandeur physique (contrainte ou énergie élastique) est sensible la sélectivité du mélange d'attaque. Un résultat important est que les dislocations vis sont efficaces pour induire une morphologie de surface, de manière non négligeable par rapport aux lignes de dislocations mixtes. Nous avons ensuite montré que ces surfaces structurées peuvent servir de gabarit pour la croissance de nano-structures : ces morphologies périodiques corrélées à longue distance sont efficaces pour contrôler la nucléation localisée d'îlots de germanium.

Nous avons donc exposé une méthode pour contrôler précisément, et de manière parallèle, la localisation de la nucléation d'îlots en surface. Ce contrôle de la localisation sur un réseau carré permet de contrôler la densité d'objets en surface. Un réseau carré de 25 nm de coté donne une densité d'objets de $1.6 \times 10^{11}/\text{cm}^2$. Pour obtenir une densité de $1.0 \times 10^{12}/\text{cm}^2$, il faudrait graver des réseaux de 10 nm de coté. On se trouve donc dans des ordres de grandeurs intéressants pour les applications. En outre cette méthode est en principe directement applicable à une plaquette entière de silicium (diamètre 300 mm).

Du point de vue des calculs et de la simulation, il faudrait calculer de manière rigoureuse les champs élastiques des dislocations dissociées, en considérant les fautes d'empilement. Cela permettrait de voir s'il est possible d'obtenir en diffraction de rayons X un signal spécifique à la dissociation. Il serait en outre intéressant de se pencher sur l'instabilité morphologique liée à la contrainte. Tous les calculs d'instabilité développés jusqu'ici sont applicables dans le cas de contraintes uniformes, et le cas de contraintes périodiques est beaucoup plus complexe. Dans le cas où ces calculs aboutissent, il devrait être possible de prédire une épaisseur de transition, en fonction de l'épaisseur de la couche collée, pour laquelle les îlots déposés auraient plus de facilité à s'organiser.

D'un point de vue expérimental, il reste aussi beaucoup de travail. En particulier, il faut optimiser les conditions de gravure chimique : nettoyage des surfaces, vitesse et profondeur d'attaque. Il faudrait réaliser des mesures de microscopie électronique sur la tranche pour vérifier les profondeurs d'attaque, et la localisation des tranchées gravées par rapport aux lignes de dislocations. Il faut aussi optimiser les conditions de croissance du germanium sur ces surfaces. En outre, ces surfaces sont potentiellement intéressantes pour le dépôt d'autres matériaux : semi-conducteurs III/V, métaux magnétiques, molécules fonctionnalisées. . . Pour revenir au système germanium sur surface structurée, deux types d'expériences pourraient être réalisées à l'ESRF : la première est une expérience de GISAXS anomal, c'est à dire au seuil d'absorption du germanium. L'intérêt de cette expérience est de mesurer les périodicités, les corrélations et les formes des îlots, en séparant la contribution du silicium et du germanium dans le signal GISAXS. *A priori*, il n'y a pas d'impossibilité technique majeure pour réaliser cette expérience sur l'instrument SUV de BM32. La seconde expérience consiste à mesurer les contraintes, et donc les relaxations, dans des îlots (*iso strain scattering* dans la littérature). Cette expérience permettrait d'étudier

Conclusion

précisément le mode de croissance des îlots sur une surface structurée.

Annexe A

Codes *Mathematica*

Divers codes ont été écrit pour simuler les champs de contraintes et de déformation. L'outil principal a été *Mathematica*, de l'éditeur *Wolfram*. L'avantage prédominant de ce logiciel est sa capacité à manipuler formellement les équations.

A.1 Calcul analytique des grandeurs élastiques dans un échantillon collé

Pour calculer les grandeurs élastiques des échantillons collés, nous avons utilisé la publication de Bonnet et Verger-Gaugry [68]. Les conventions d'orientation sont celles de la publication.

Le vecteur de Burgers est défini par $b = (b_1, b_2, b_3)$. Le calcul des champs élastiques pour un réseau carré de dislocations vis ou pour un réseau carré de dislocations coins se fait donc en choisissant le bon vecteur de Burgers. Les coefficients élastiques de la couche et du substrat sont les mêmes ($\nu_m = \nu_p$). Toute variable finissant par p (respectivement m) est associée à la couche (respectivement au substrat). L'épaisseur est notée h.

On commence par coder les éléments t_{ij} et $\alpha, \beta, \delta, \gamma$. Dans le code, o remplace ω .

```
num = nup;  
  
(* Matrice tij *)  
Element[{o, h, x1, x2, x3, b1, b2, b3}, Reals];  
  
t11[o_, h_, n_] = 0;  
  
t12[o_, h_, n_] = Simplify[2 ( 2 - (h n o)^2 - 2 k + k (h n o)^2 + 3 k num +  
2 k num (h n o) - 6 nup + 3 k nup - 2 k nup (h n o) - 4  
k nup num + 4 nup^2)];  
  
t13[o_, h_, n_] = Simplify[2 k (2 - 3 num - 3 nup + 4 nup num)];  
  
t14[o_, h_, n_] = 0;  
  
t15[o_, h_, n_] = Simplify[-5 - 6 (h n o) - 2 (h n o)^2 + 5 k + 6 k
```

```

      (h n o) + 2 k (h n o)^2 - 6 k num - 4 k num
      (h n o) + 12 nup + 8 nup (h n o) - 6 k nup - 4 k
      nup (h n o) + 8 k nup num - 8 nup nup];

t16[o_, h_, n_] = Simplify[-3 - 5 k + 6 k num + 4 nup + 6 k nup - 8 k num nup];
t21[o_, h_, n_] = 0;
t22[o_, h_, n_] = Simplify[-3 + 2 (h n o) + 3 k - 2 k (h n o) - 4 k num + 4 nup];
t23[o_, h_, n_] = Simplify[-1 - 3k + 4 k num];
t24[o_, h_, n_] = 0;
t25[o_, h_, n_] = Simplify[3 + 2 (h n o) - 3 k - 2 k (h n o) + 4 k num - 4 nup];
t26[o_, h_, n_] = Simplify[1 + 3 k - 4 k num];
t31[o_, h_, n_] = Simplify[2 k (num - nup)];
t32[o_, h_, n_] = Simplify[-2 (2 - (h n o)^2 + 4 k (h n o) - 3 k (h n o)^2 + k
      num - 6k num (h n o) + 4 k num (h n o)^2 - 6 nup - k nup - 6 k
      nup (h n o) + 8k nup num (h n o) + 4 nup nup)];
t33[o_, h_, n_] = 0;
t34[o_, h_, n_] = Simplify[-3 + 3 k - 2 k num + 4 nup - 2k nup];
t35[o_, h_, n_] = Simplify[-5 + 6 (h n o) - 2 (h n o)^2 - 3 k + 10 k (h n o) -
      6 k (h n o)^2 + 2 k num - 12 k num (h n o) + 8 k num (h n o)^2 +
      12 nup - 8 nup (h n o) + 2 k nup - 12 k nup (h n o) + 16 k nup num
      (h n o) - 8 nup nup];
t36[o_, h_, n_] = 0;
t41[o_, h_, n_] = Simplify[-1 + k];
t42[o_, h_, n_] = Simplify[-3 - 2 (h n o) - k - 6 k (h n o) + 8 k num (h n o) + 4
      nup];
t43[o_, h_, n_] = 0;
t44[o_, h_, n_] = Simplify[-1 + k];
t45[o_, h_, n_] = Simplify[-3 + 2 (h n o) - k + 6 k (h n o) - 8 k num (h n o) + 4
      nup];
t46[o_, h_, n_] = 0;
t51[o_, h_, n_] = Simplify[2 k (num - nup)];
t52[o_, h_, n_] = Simplify[-4 k (1 + 2 (h n o) - 2 (h n o)^2 - num - 4 num (h n o)
      + 2 num (h n o)^2 - 2 nup - 2 nup (h n o) + 2 nup num + 4 nup
      num (h n o))];
t53[o_, h_, n_] = Simplify[2 k (2 - 3 num - 3 nup + 4 nup num)];
t54[o_, h_, n_] = Simplify[-k (3 - 3 k - 2 num + 4 k num - 2 nup)];

```

```

t55[o_, h_, n_] = Simplify[2 k (-1 + 8 (h n o) + 2(h n o)^2 - 3 k - 6 k (h n o)^2 +
2 num - 8 num (h n o) - 4 num (h n o)^2 + 4 k num + 8 k num
(h n o)^2+2 nup - 8 nup(h n o) - 4 nup num + 8 nup num(h n o) )];

t56[o_, h_, n_] = Simplify[-k (-5 - 3 k + 6 num + 4 k num + 6 nup - 8 nup num)];

t61[o_, h_, n_] = Simplify[k (-1 + k)];

t62[o_, h_, n_] = Simplify[-2 k (1 + 4 (h n o) - 2 (h n o)^2 + k + 2 k (h n o)^2 -
2 nup - 4 nup (h n o))];

t63[o_, h_, n_] = Simplify[k (3 + k - 4 nup)];

t64[o_, h_, n_] = Simplify[k (-1 + k)];

t65[o_, h_, n_] = Simplify[-2 k (1 - 4 (h n o) - 2 (h n o)^2 + k + 2 k (h n o)^2 - 2
nup + 4 nup (h n o) )];

t66[o_, h_, n_] = Simplify[k (3 + k - 4 nup)];

alp = Simplify[(-1+ k) (3 - 3 k + 4 k num - 4 nup)];

bet[o_, h_, n_] = Simplify[-2 (5 + 2 (h n o)^2 - 2 k + 4 k (h n o)^2 - 3 k^2 - 6
k^2 (h n o)^2 + 4 k num - 8 k num (h n o)^2 + 4 k^2 num + 8 k^2
num (h n o)^2 - 12 nup + 4 k nup - 8 k nup num + 8 nup nup)];

gam = Simplify[(-1 - 3 k + 4 k num) (3 + k - 4 nup)];

del[o_, h_, n_] = alp + bet[o, h, n] Exp[2 h n o] + gam Exp[4 h n o];

```

On somme ensuite les différents termes, selon les équations (36) à (41) de Bonnet et Verger-Gaugry [68], pour obtenir les expressions des champs de déplacements.

(* Déplacements *)

```

u1p[o_, h_, x1_, x2_, b1_, b2_, b3_] = Simplify[Chop[Sum[ b2((t12[o, h, n] + n o
t22[o, h, n] x2) Exp[n o (2 h - x2)]+(t13[o, h, n] + n o t23[o, h, n]
x2) Exp[ n o (4 h - x2)] + (t31[o, h, n] + n o t41[o, h, n] x2) Exp[n
o x2] + (t32[o, h, n] + n o t42[o, h, n] x2) Exp[ n o(2 h + x2)] )
Cos[n o x1]/(n Pi del[o, h, n]) + b1((-t15[o, h, n] - n o t25[o, h, n]
x2) Exp[n o (2 h - x2)]+(-t16[o, h, n] - n o t26[o, h, n] x2) Exp[n o
(4 h - x2)] + (-t34[o, h, n] - n o t44[o, h, n] x2) Exp[n o x2] +
(-t35[o, h, n] - n o t45[o, h, n] x2) Exp[n o (2 h + x2)] ) Sin[n o x1]/
(n Pi del[o, h, n]) , {n, 1, Infinity}], NCHOP]] ;

u2p[o_, h_, x1_, x2_, b1_, b2_, b3_] = Simplify[Chop[Sum[Evaluate[ b1((-t15[o, h, n]
+ t25[o, h, n](-3 + 4nup - n o x2)) Exp[n o (2 h - x2)] + (-t16[o, h, n]
+ t26[o, h, n](-3 + 4 nup - n o x2))Exp[n o (4 h - x2)] + (t34[o, h, n]
+ t44[o, h, n](-3 + 4 nup + n o x2))Exp[ n o x2] +(t35[o, h, n] +
t45[o, h, n] (-3 + 4 nup + n o x2)) Exp[ n o (2 h + x2)] ) Cos[n o x1]/
(n Pi del[o, h, n])+ b2 ((-t12[o, h, n] + t22[o, h, n] (-3 + 4nup - n
o x2))Exp[n o (2 h - x2)] +(-t13[o, h, n] +t23[o, h, n] (-3 + 4 nup -
n o x2))Exp[ n o (4 h - x2)] + (t31[o, h, n] + t41[o, h, n] (-3 + 4
nup + n o x2))Exp[ n o x2] + (t32[o, h, n] + t42[o, h, n] (-3 + 4
nup + n o x2)) Exp[ n o (2 h + x2)] ) Sin[n o x1]/(n Pi del[o, h, n])]
, {n, 1, Infinity}], NCHOP], TimeConstraint -> 2000 ] ;

```

```

u3p[o_, h_, x1_, x2_, b1_, b2_, b3_] = Evaluate[-b3/Pi Sum[Sin[n o x1] (Exp[n o
(x2 - 2 h)]+Exp[-n o x2])/(n (1 + k + (1 - k) Exp[-2 n o h])), {n, 1,
Infinity}] // Simplify];

u1m[o_, h_, x1_, x2_, b1_, b2_, b3_] =Simplify[Chop[Sum[Evaluate[b2((t51[o,h,n]+n o
t61[o,h,n] x2)Exp[n o x2]+(t52[o,h,n] + n o t62[o, h, n] x2)Exp[n o (2 h
+ x2)]+(t53[o,h,n]+n o t63[o,h,n] x2) Exp[n o (4 h + x2)]) Cos[n o x1]/
(n Pi del[o,h,n])+ b1 ((-t54[o,h,n] - n o t64[o, h, n] x2) Exp[n o x2] +
(-t55[o,h,n]-n o t65[o,h,n]x2) Exp[n o (2 h + x2)] +(-t56[o, h, n] - n o
t66[o,h,n]x2)Exp[n o (4h + x2)]) Sin[n o x1]/(n Pi del[o,h,n])], {n, 1,
Infinity}], NCHOP],TimeConstraint -> 2000] // Simplify];

u2m[o_, h_, x1_, x2_, b1_, b2_, b3_] = Simplify[Chop[Sum[Evaluate[b1 ((t54[o, h, n]+
t64[o,h,n](-3+4 num + n o x2))Exp[n o x2] +(t55[o,h,n] + t65[o, h, n]
(-3 + 4 num + n o x2)) Exp[n o (2 h + x2)] +(t56[o,h,n] + t66[o,h,n] (-3
+ 4 num + n o x2)) Exp[n o (4h+x2)] )* Cos[n o x1]/(n Pi del[o,h,n])+ 2
((t51[o, h, n] + t61[o, h, n] (-3 + 4 num + n o x2)) Exp[n o x2] +
(t52[o,h,n] +t62[o,h,n] (-3 + 4 num + n o x2)) Exp[n o (2 h + x2)] +
(t53[o,h,n] +t63[o,h,n] (-3 + 4 num + n o x2)) Exp[n o (4 h + x2)] )*
Sin[n o x1]/(n Pi del[o, h, n] )], {n, 1, Infinity}], NCHOP],
TimeConstraint -> 2000];

u3m[o_, h_, x1_, x2_, b1_, b2_, b3_] = Evaluate[-b3/Pi k Sum[Sin[n o x1] (Exp[n o
(x2 - 2 h)]-Exp[n o x2])/(n (1 + k + (1 - k) Exp[-2 n o h])), {n, 1,
Infinity}] // Simplify];

```

On obtient donc les fonctions vectorielles des déplacements dans la couche et dans le substrat. Ces équations sont valables pour des dislocations coins et des dislocations vis. En utilisant les outils de calcul de Mathematica (simplification, factorisation, développement ...), il est possible d'obtenir des formules analytiques simples dans le cas des dislocations vis. Pour la couche :

$$\begin{aligned}
u_3^+(x_1, x_2, x_3) = & -b \arctan \frac{[\cosh(\omega(2h - x_2)) - \sinh(\omega(2h - x_2))] \sin(\omega x_1)}{1 - [\cosh(\omega(2h - x_2)) - \sinh(\omega(2h - x_2))] \cos(\omega x_1)} \\
& - b \arctan \frac{[\cosh(\omega x_2) - \sinh(\omega x_2)] \sin(\omega x_1)}{1 - [\cosh(\omega x_2) - \sinh(\omega x_2)] \cos(\omega x_1)} \quad (\text{A.1a})
\end{aligned}$$

$$u_1^+(x_1, x_2, x_3) = u_3^+(x_3, x_2, x_1) \quad (\text{A.1b})$$

Pour le substrat :

$$\begin{aligned}
u_3^-(x_1, x_2, x_3) = & -b \arctan \frac{[\cosh(\omega(2h - x_2)) - \sinh(\omega(2h - x_2))] \sin(\omega x_1)}{1 - [\cosh(\omega(2h - x_2)) - \sinh(\omega(2h - x_2))] \cos(\omega x_1)} \\
& + b \arctan \frac{[\cosh(\omega x_2) + \sinh(\omega x_2)] \sin(\omega x_1)}{1 - [\cosh(\omega x_2) + \sinh(\omega x_2)] \cos(\omega x_1)} \quad (\text{A.2a})
\end{aligned}$$

$$u_1^-(x_1, x_2, x_3) = u_3^-(x_3, x_2, x_1) \quad (\text{A.2b})$$

avec $\omega = 2\pi/\Lambda_{110}$. (Dans ces équations, le facteur $1/2\pi$ est déjà inclu dans la notation b).

Le collage du substrat et de la couche crée deux réseaux orthogonaux de dislocations vis dissociées. La dissociation est associée à une faute d'empilement. Elle n'a pas été prise en compte pour pouvoir effectuer un calcul analytique des déplacements. Il n'y a donc pas de déplacement vertical (direction x_2).

Les exposants + et – désignent respectivement la couche et le substrat. La norme du vecteur de Burgers est notée b . Dans les expressions des déplacements, le substrat est considéré comme semi-infini, alors que la couche collée a une épaisseur finie notée h .

La contrainte se calcule ensuite par la loi de Hooke (Eq. (3.1)), les déformations avec l'équation (3.2) et l'énergie élastique avec l'équation (3.3).

A.2 Simulation de diffraction par un réseau de dislocations

Pour simuler la diffraction par des réseaux de dislocations, nous allons nous intéresser à un système en rotation pure. Nous considérons deux monocristaux de silicium (le substrat et la couche) en rotation l'un par rapport à l'autre autour de l'axe [001]. Un champ de déplacements est appliqué de manière analytique à chaque position atomique, et les diagrammes de diffraction sont calculés en approximation cinématique.

Choix de l'angle de rotation. Nous supposons que le collage se fait de manière commensurable, donc que le pas du réseau de dislocations est un multiple entier de la taille d'une cellule de silicium ($a_0 = 5,43072 \text{ \AA}$). La formule de Frank relie la période des dislocations à l'angle de rotation ψ :

$$\Lambda_{110} = \frac{a_0}{2 * \sqrt{2} * \sin(\psi/2)} \quad (\text{A.3})$$

En ajustant ψ , il est possible de créer un collage commensurable. Par exemple, pour une valeur cible de 1° , l'ajustement donne un angle de $1,0052^\circ$, correspondant à des périodes $\Lambda_{110} = 218,8 \text{ \AA}$ et $\Lambda_{100} = 309,5 \text{ \AA}$. On définit de cette manière une *super cellule* à base carrée (longueur Λ_{100}) contenant un nombre entier de cellules de silicium.

Dans le code, Psi est l'angle de rotation commensurable, lambda110 et lambda100 sont les périodes le long des axes (110) et (100), tsc est la taille de la super cellule, c'est-à-dire une variable contenant le nombre de cellules élémentaires dans une direction de la super-cellule. NmailleSup et NmailleInf désignent le nombre de mailles élémentaires dans la direction verticale pour la couche et le substrat respectivement.

```
(*Paramètre du silicium*)
a0 = 5.43072;
(*Angle de rotation*)
Psi0 = 5;
(*Formule de Frank*)
lambda110 = a0/(2*Sqrt[2]*Sin[(Pi*Psi0/180)/2]);
lambda100 = Sqrt[2]*lambda110;
tsc = Floor[lambda100/a0];
lambda100 = tsc*a0;
lambda110 = lambda100/Sqrt[2];
```



```

lambda = lambda110;
Psi = 2*ArcSin[a0/(2*Sqrt[2]*lambda110)];
Print["Rotation angle value : ", Psi*180/Pi];
Print["Periode selon 110 : ", lambda110];
Print["Periode selon 100 : ", lambda100];
Print["Nombre de cellules : ", tsc];
tsc = Floor[tsc/Cos[Psi/2] + 2];
Print["Nombre de cellules pour la construction : ", tsc];
(*Epaisseur de la couche colle (en angstroms)*)
ep = 40;
(*Rapport d'epaisseur entre couche et substrat*)
NRapp = 1;
(*Definition du nombre de mailles en z*)
NMailleSup = Floor[ep/a0];
ep = NMailleSup*a0 + a0/8;
Print["Epaisseur relle de la couche : ", ep, " ( ", NMailleSup, " *a0 + a0/8)"];
NMailleInf = Floor[NRapp*NMailleSup];

```

Construction du substrat et de la couche. La construction du cristal va se faire de manière à avoir $z > 0$ pour la couche et $z < 0$ pour le substrat. Les coordonnées de la maille diamant sont les suivantes (en multiples de a_0) :

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1/2 \\ 1/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/2 \\ 0 \\ 1/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/4 \\ 1/4 \\ 1/4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/4 \\ 3/4 \\ 3/4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 3/4 \\ 1/4 \\ 3/4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 3/4 \\ 3/4 \\ 1/4 \end{pmatrix}$$

```

(*Définition de la maille du silicium*)
MailleDiam = a0*{{0, 0, 0}, {0, 0.5, 0.5}, {0.5, 0, 0.5},
{0.5, 0.5, 0}, {0.25, 0.25, 0.25}, {0.25, 0.75, 0.75},
{0.75, 0.25, 0.75}, {0.75, 0.75, 0.25}};
One = {{1, 1, 1}, {1, 1, 1}, {1, 1, 1}, {1, 1, 1}, {1, 1, 1}, {1, 1, 1},
{1, 1, 1}, {1, 1, 1}, {1, 1, 1}};

```

Les cristaux (couche et substrat) sont obtenus par translations dans les directions x , y et z de la variable MailleDiam. Le substrat est tourné de $+\psi/2$ et la couche de $-\psi/2$ autour de l'axe (001). On obtient ainsi deux tableaux des positions atomiques dans la couche et dans le substrat.

On définit quelques outils pour translater des matrices et effectuer des rotations :

```

(*Outils pour la creation d'une super-maille*)
(*Matrices de translations*)
nbr = Length[MailleDiam];
u = a0*{1, 0, 0};
v = a0*{0, 1, 0};
w = a0*{0, 0, 1};
X1 = Table[u, {i, nbr}];
X2 = Table[v, {i, nbr}];
X3 = Table[w, {i, nbr}];
X21 = Table[v, {i, nbr*tsc}];
X31 = Table[w, {i, nbr*tsc*tsc}];
(*Definition de la matrice de rotation du vecteur Nu d'un angle Alpha
autour de Kappa*)

```

```
rotation[nu_, alpha_] := {nu[[1]]*Cos[alpha]+nu[[2]]*Sin[alpha], nu[[2]]*Cos[alpha]-
    nu[[1]]*Sin[alpha], nu[[3]]};
```

Pour symétriser les coordonnées d'altitude des atomes, on ajoute $a_0(0, 0, 1/8)$ à chaque coordonnée. De cette manière, le dernier plan du substrat et le 1^{er} plan de la couche sont respectivement aux altitudes $-a_0/8$ et $+a_0/8$. Ce décalage a l'avantage d'éviter les divergences du calcul des déformations pour des atomes en $z = 0$.

De la même manière, on symétrise en x et y en ajoutant $a_0(1/8, 1/8, 0)$.

```
MailleDiamSup = MailleDiam + One*a0/8 - tsc*X1/2 - tsc*X2/2;
MailleDiamInf = MailleDiamSup - X3;
```

Le substrat est construit par duplications successives de la cellule MailleDiamInf. Cette expression très compacte (et incompréhensible au premier abord) a l'avantage d'utiliser des instructions optimisées de Mathematica (ce qui est appelé *functional programming* par l'éditeur). L'avantage immédiat de ce type de programmation est de gagner un facteur supérieur à 10 en temps de calcul par rapport à des boucles imbriquées.

```
substrat = Flatten[NestList[#1 - X31 &, Flatten[NestList[#1 + X21 &, Flatten[NestList
    [#1 + X1 &, MailleDiamInf, tsc - 1], 1], tsc - 1], 1], NMailleInf - 1], 1];
```

L'ensemble des points ainsi créés est tourné d'un angle $+\psi/2$.

```
f[x_] := rotation[x, +Psi/2];
tempo = f /@ substrat;
```

Le substrat a en fait été créé d'une taille légèrement supérieure à la périodicité, il va être maintenant tronqué à la taille exacte pour éviter les doublons de positions équivalentes.

```
substrat = Cases[tempo, x_?(((#[[1]]<lambda100/2)&&#[[1]]>=-lambda100/2))&&((#[[2]]
    < lambda100/2) && ([2]] >= -lambda100/2)) &];
ClearAll[tempo];
```

Le même algorithme est appliqué pour la création, la rotation et la troncature de la couche collée.

```
couche = Flatten[NestList[#1 + X31 &, Flatten[NestList[#1 + X21 &, Flatten[NestList
    [#1 + X1 &, MailleDiamSup, tsc - 1], 1], tsc - 1], 1], NMailleSup - 1], 1];
f[x_] := rotation[x, -Psi/2];
tempo = f /@ couche;
couche = Cases[tempo, x_?(((#[[1]] < lambda100/2) && ([1]] >= -lambda100/2)) &&
    ((#[[2]] < lambda100/2) && ([2]] >= -lambda100/2)) &];
ClearAll[tempo];
```

Application des champs de déplacements. Les calculs sont basés sur un article de Bonnet [68]. La base de calcul est le référentiel moyen :

$$\begin{aligned}x_1 &= [110]/\sqrt{2} \\x_2 &= [001] \\x_3 &= [1\bar{1}0]/\sqrt{2}\end{aligned}$$

Les champs de déformation sont exprimés par les équations (A.1a) à (A.2b).

Les calculs de diffraction se font dans un repère de type [100] (repère moyen entre les deux cristaux) :

$$\begin{aligned}v_1 &= [100] \\v_2 &= [010] \\v_3 &= [001]\end{aligned} \quad \text{d'où} \quad \begin{cases} v_1 = (x_1 + x_3)/\sqrt{2} \\ v_2 = (x_1 - x_3)/\sqrt{2} \\ v_3 = x_2 \end{cases}$$

Les positions atomiques sont donc calculées par les fonctions vectorielles suivantes :

$$f^+ \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix} + \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} u_3^+ \left(\frac{v_1 - v_2}{\sqrt{2}}, v_3, \frac{v_2 + v_1}{\sqrt{2}} \right) + u_3^+ \left(\frac{v_2 + v_1}{\sqrt{2}}, v_3, \frac{v_1 - v_2}{\sqrt{2}} \right) \\ u_3^+ \left(\frac{v_1 - v_2}{\sqrt{2}}, v_3, \frac{v_2 + v_1}{\sqrt{2}} \right) - u_3^+ \left(\frac{v_2 + v_1}{\sqrt{2}}, v_3, \frac{v_1 - v_2}{\sqrt{2}} \right) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.4a})$$

$$f^- \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix} + \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} u_3^- \left(\frac{v_1 - v_2}{\sqrt{2}}, v_3, \frac{v_2 + v_1}{\sqrt{2}} \right) + u_3^- \left(\frac{v_2 + v_1}{\sqrt{2}}, v_3, \frac{v_1 - v_2}{\sqrt{2}} \right) \\ u_3^- \left(\frac{v_1 - v_2}{\sqrt{2}}, v_3, \frac{v_2 + v_1}{\sqrt{2}} \right) - u_3^- \left(\frac{v_2 + v_1}{\sqrt{2}}, v_3, \frac{v_1 - v_2}{\sqrt{2}} \right) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.4b})$$

D'où le codage suivant :

```
u = Sqrt[2];
burgers = a0/u;
b = burgers/((2*Pi));
ome = 2*Pi/lambda110;
(*Deformations dans le referentiel de Bonnet*)
uplus3[u1_, u3_, u2_] := -b*ArcTan[((Cosh[ome*(2*ep - u2)] - Sinh[ome*(2*ep - u2)]) *
Sin[ome*u1]) / (1 - (Cosh[ome*(2*ep - u2)] - Sinh[ome*(2*ep - u2)]) * Cos[ome*u1])]
- b*ArcTan[(Cosh[ome*u2] - Sinh[ome*u2]) * Sin[ome*u1] / (1 - (Cosh[ome*u2] -
Sinh[ome*u2]) * Cos[ome*u1])];
```

```

uplus1[u1_, u3_, u2_] := uplus3[u3, u1, u2];

umoins3[u1_, u3_, u2_] := -b*ArcTan[((Cosh[ome*(2*ep - u2)] - Sinh[ome*(2*ep - u2)])*
Sin[ome*u1])/(1 - (Cosh[ome*(2*ep - u2)] - Sinh[ome*(2*ep - u2)])*Cos[ome*u1])]
+ b*ArcTan[((Cosh[ome*u2] + Sinh[ome*u2])*Sin[ome*u1])/(1 - (Cosh[ome*u2] +
Sinh[ome*u2])*Cos[ome*u1])];

umoins1[u1_, u3_, u2_] := umoins3[u3, u1, u2];

ucouche[u1_, u3_, u2_] := {uplus3[-u3, u1, u2], uplus3[u1, u3, u2], 0};

usubstrat[u1_, u3_, u2_] := {umoins3[-u3, u1, u2], umoins3[u1, u3, u2], 0};

(*Changement de referentiel*)
defcou[{u1_, u2_, u3_}] := {u1, u2, u3} + rotation[ucouche[(u1+u2)/u, (u1-u2)/u, u3], -Pi/4];

defsub[{u1_, u2_, u3_}] := {u1, u2, u3} + rotation[usubstrat[(u1+u2)/u, (u1-u2)/u, u3], -Pi/4];

(*Application des champs de deformations *)
(*Couche*)
tempo = couche;
couche = defcou /@ tempo;
(*Substrat*)
tempo = substrat;
substrat = defsub /@ tempo;

```

Calculs de diffraction. L'amplitude diffractée par un ensemble d'atomes peut s'écrire (pour une onde incidente plane, et sans tenir compte du facteur de diffusion atomique) :

$$A(\vec{q}) = \sum_{\vec{r}_i} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i} \quad (\text{A.5})$$

les \vec{r}_i décrivant l'ensemble des positions atomiques. L'intensité diffractée s'écrit simplement $I(h, k, l) = |A(h, k, l)|^2$.

Pour limiter les effets de battements liés au petit nombre d'atomes, il est possible de répéter virtuellement la super-cellule en factorisant l'équation (A.5). En notant (h, k, l) le point de l'espace réciproque pour lequel on calcule l'amplitude diffractée et n le nombre de répétitions de la super-cellule, l'équation (A.5) peut s'écrire :

$$A(h, k, l) = \frac{\sin\left(\frac{2\pi(2n+1)}{2a_0} h \Lambda_{100}\right) \sin\left(\frac{2\pi(2n+1)}{2a_0} k \Lambda_{100}\right)}{\sin\left(\frac{\pi}{a_0} h \Lambda_{100}\right) \sin\left(\frac{\pi}{a_0} k \Lambda_{100}\right)} \sum_{\vec{r}_i} e^{\frac{2i\pi}{a_0} (h, k, l) \cdot \vec{r}_i} \quad (\text{A.6})$$

les \vec{r}_i décrivant l'ensemble des positions atomiques de la super-cellule.

Ici encore, le codage va s'effectuer en utilisant des instructions optimisées (cette partie du calcul est la plus longue, et peut facilement atteindre quelques jours). L'amplitude (complexe) est calculée indépendamment pour la couche et le substrat, pour chaque point de l'espace réciproque (h, k, l) .

```
deuzipi = 2*I*Pi/a0;
```

```
amplitudesub[h_, k_, l_] := (Plus @@ (Exp[deuzipi*#1.{h,k,l} + I ] &) /@ substrat);
amplitudecou[h_, k_, l_] := (Plus @@ (Exp[deuzipi*#1.{h, k, l} + I ] &) /@ couche);
```

Le calcul s'effectue en définissant un ensemble de points dans l'espace réciproque, et en calculant pour chacun de ces points les valeurs d'amplitude.

```
diffraction[{u_, v_, w_}, borneinf_, bornesup_, pas_] :=
Module[{q, k0, h0, l0}, h0 = u; k0 = v; l0 = w;
  coord = Table[t, {t, borneinf, bornesup, pas}];
  modreflec = h0^2 + k0^2 + l0^2; q = Sqrt[modreflec];
  If[h0 != 0 && k0 != 0, rho = ArcCos[h0/q]*Sign[ArcSin[k0/q]];
    xs = q*Cos[rho - Psi/2]; ys = q*Sin[rho - Psi/2];
    xc = q*Cos[rho + Psi/2]; yc = q*Sin[rho + Psi/2];
    eq = {ys == aa*xs + bb, yc == aa*xc + bb};
    sol = Simplify[Solve[eq, {aa, bb}]];
    pente=FullSimplify[ComplexExpand[aa /. sol, TargetFunctions -> {Abs}]][[1]];
    constante=FullSimplify[ComplexExpand[bb /. sol, TargetFunctions->{Abs}]][[1]];
    xo = FullSimplify[(xs + xc)/2]; yo = FullSimplify[(ys + yc)/2];
    Print["point {xo,yo} = ", xo, " , ", yo]; Print["pente = ", pente];
    Print["Angle rho = ", N[rho*180/Pi]];
    (* xo = 2; yo = 2; pente = -1; *)
    calc[x_] := {x, amplitudecou[xo + x/pente, yo + x, 0.], amplitudesub[xo + x/pente,
      yo + x, 0.]}; ]

(*Tri des valeurs*)
fsub[x_] := {x[[1]], Re[x[[2]]], Im[x[[2]]]};
fcou[x_] := {x[[1]], Re[x[[3]]], Im[x[[3]]]};
int[x_] := {x[[1]], Abs[x[[2]] + x[[3]]]^2};
modu[x_] := {x[[1]], Abs[x[[2]] + I*x[[3]]]};
re[x_] := {x[[1]], Re[x[[2]] + Re[x[[3]]]};
im[x_] := {x[[1]], Im[x[[2]] + Im[x[[3]]]};

binf = -.8;
bsup = .8;
step = .005;
diffraction[{2, 2, 0}, binf, bsup, step];
deupi = 2*Pi/a0;
trx = {lambda100, 0, 0};
try = {0, lambda100, 0};
repetition = 6;
Clear[lalph];
```

La fonction alpha ci dessous est utilisée pour calculer le facteur de structure correspondant à la répétition de la super cellule, en fonction du nombre de répétitions.

```
alpha[h_, k_, l_] := ((Sin[deupi*{h, k, l}.trx*(repetition + .5)]*Sin[deupi*
  {h, k, l}.try*(repetition + .5)]/(Sin[deupi*{h, k, l}.trx/2]*Sin
  [deupi*{h, k, l}.try/2]))^2;
lalph = Table[{x, alpha[2 - x, 2 + x, 0]}, {x, binf, bsup, step}];
```

On calcule les amplitudes et on extrait l'intensité, qui est exportée dans un fichier de type ASCII.

```
g = calc /@ coord;
itot = int /@ g;
Export["intensite.dat", itot];
```

Annexe B

Croissance de germanium sur un substrat massif de silicium

B.1 Description générale

Le silicium et le germanium cristallisent dans une structure cubique diamant. Le paramètre de maille du silicium vaut 5.431\AA , celui du germanium vaut 5.66\AA . Le désaccord paramétrique est donc de 4.22%. L'hétéroépitaxie Ge/Si se traduit par la transition Stranski-Krastanov, d'une couche de mouillage à des îlots. Suivant la taille et le type de facettes, les îlots ont des noms différents : les huttes (*hut clusters*) [1] ont été identifiés comme les premiers stades de croissance après nucléation. Il est généralement considéré que ces îlots sont métastables. Les facettes des huttes sont de type $\{105\}$. Les dômes (*domes*) et les pyramides (*pyramides*) sont des îlots beaucoup plus gros, avec un nombre de facettes plus important [4], et qui peuvent présenter des dislocations pour relâcher la contrainte due au désaccord paramétrique entre Si et Ge.

La littérature est abondamment fournie en études de la croissance d'îlots de germanium sur silicium. Quelques résultats sont reportés dans le tableau B.1.

Les paramètres de croissance sont nombreux. Dans le cadre de notre étude, trois paramètres nous semblent prépondérants : la température du substrat, la quantité de germanium déposé, et la morphologie de surface. La température et la quantité de germanium influencent la taille et la densité des îlots. La morphologie de surface peut modifier la diffusion des adatoms en surface, et l'emplacement des sites de nucléation. Il existe une grande variété de surfaces, de la surface rugueuse (à quelle échelle, avec quelle anisotropie ...) à la surface à marches. Cependant, même dans le cas d'une surface à marches, on peut obtenir des cas très différents selon l'orientation des marches, la taille des terrasses, ou la morphologie même des terrasses : rectilignes, plates, incomplètes ... (voir les figures 4.2(b) à 4.2(d))

Réf.	T (°C)	Ep. (MC)	Flux (MC/s)	Type	Taille (nm)	H (nm)	D ($10^{10}/\text{cm}^2$)
[1]	< 530	> 3	-	h. c.	30	2.8	10
[4]	450	9.5	0.023	h.c. / d.	10 / 39	-	0.38 / 0.24
[4]	550	9.5	0.023	h.c. / d.	15 / 65	-	0.02 / 0.025
[4]	600	9.5	0.023	h.c. / d.	15 / 80	-	0.062 / 0.02
[2]	300	+0 [†]	0.001	h.c.	15*15	-	-
[2]	300	+0.5 [†]	0.001	h.c.	15*25	-	-
[2]	300	+1 [†]	0.001	h.c.	15*30	-	-
[95]	500	5.8	0.5	h.c.	20	-	11
[95]	580	5.8	0.5	d. / h.c.	- / 40	-	2.2
[95]	600	5.8	0.5	d. / p.	80 / 80	12 / 6.5	0.29 / 0.11

TAB. B.1: Quelques exemples de croissance extraits de la littérature. La température du substrat est indiquée en °C, l'épaisseur de Ge déposée est notée en nombre de monocouches (1 MC = 2.83 Å). La colonne *type* indique le type d'îlots observés : *h. c.* pour *hut clusters*, *d.* pour *domes* et *p.* pour *pyramides*. La colonne *taille* donne la taille latérale des îlots. La hauteur est notée *H* et la densité *D*. († : quantité déposée au delà de l'épaisseur critique de transition).

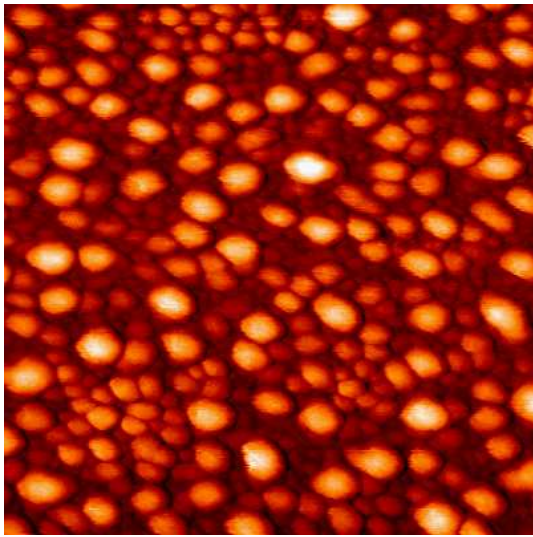
B.2 Morphologie et croissance par microscopie à effet tunnel

Nous donnons ici un exemple de croissance Ge/Si(001) réalisée dans la chambre de préparation du STM. L'échantillon de silicium initial présente une surface à marches. Le dépôt est fait à 350°C, pour une épaisseur de 9 Å. Le but est d'obtenir de petits îlots, c'est à dire des tailles d'environ 10 - 15 nm.

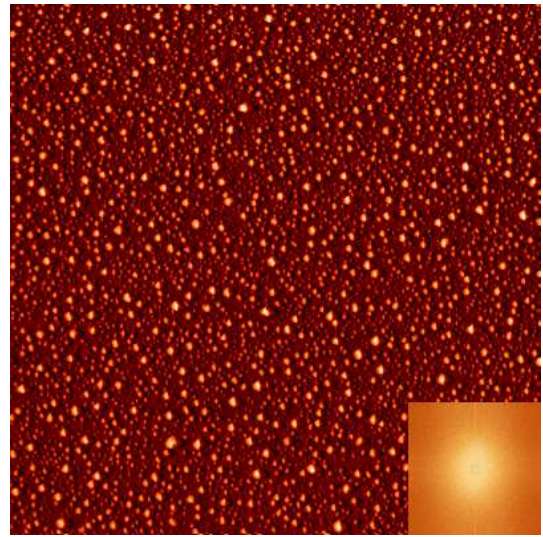
Le dépôt commence avec de petits îlots (Fig. B.1(a)). On peut distinguer grossièrement deux tailles moyennes : les gros îlots ont un diamètre de 12 nm pour une hauteur de 4 nm, et les petits îlots ont un diamètre de 7 nm pour une hauteur de 2 nm. La distinction n'est pas aussi franche, à cause de la dispersion en taille. Un recuit à 450°C affecte assez peu la taille des îlots (Fig. B.1(b)). On observe toujours la bimodalité et la répartition aléatoire des îlots sur la surface. Le recuit à 650°C modifie drastiquement la topologie (Fig. B.1(c)) : des îlots beaucoup plus gros apparaissent (diamètre autour de 180 nm), mais continuent de coexister avec des îlots plus petits. Le gain de taille se fait au détriment de la densité.

B.3 Analyse par diffusion de rayons X de la croissance

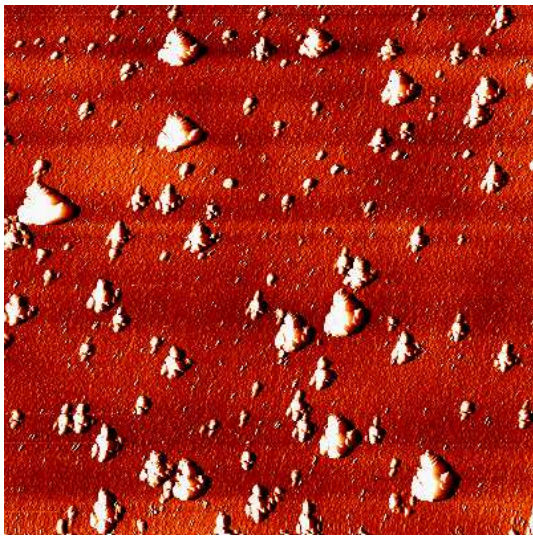
L'étude de la croissance Ge/Si(001) au STM nécessite des interruptions de croissance : l'échantillon doit être transféré de la chambre de préparation à la chambre d'observation. En particulier, l'échantillon



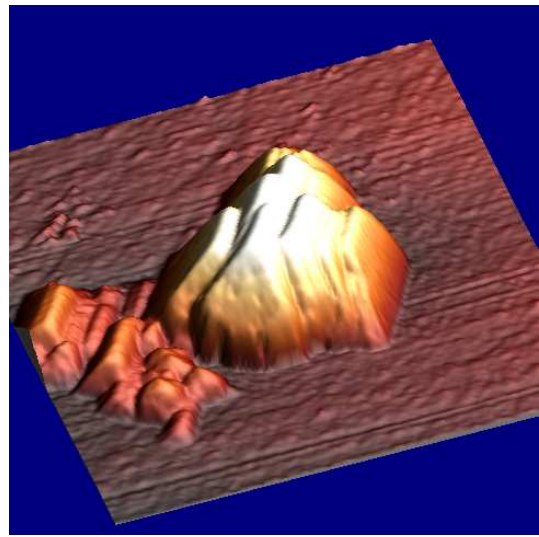
(a) Dépôt initial de 9 Å de Ge à 350°C sur Si(001). Echelle 140 × 140 nm. Les îlots sont petits (diamètre autour de 10 nm, hauteur inférieure à 4 nm), avec une forte dispersion de tailles. Echelle verticale min/max : 4.7 nm. Conditions d'imagerie : 8 V, 100 pA.



(b) Recuit à 450°C du dépôt. Echelle 1400 × 1400 nm. La transformée de Fourier en insert montre la répartition aléatoire des îlots. Echelle verticale min/max : 8 nm. Conditions d'imagerie : 7 V, 98 pA.



(c) Recuit à 650°C du dépôt. Echelle 2800 × 2800 nm. Les îlots ont fortement grossi, avec une forte dispersion de tailles. Echelle verticale min/max : 40 nm. Conditions d'imagerie : 4.1 V, 103 pA.



(d) Vue 3D d'un îlot du recuit à 650°C. Largeur de l'îlot 180 nm, hauteur 35 nm. Conditions d'imagerie : 3.1 V, 100 pA.

FIG. B.1: Observations STM d'un dépôt Ge/Si(001) et de recuits successifs.

doit être ramené à température ambiante pour être observé. Il existe des configurations où il est possible de faire des images STM sous flux de Ge [10], mais nous ne disposons pas de ce système. En outre, ce type d'étude impose d'avoir des flux extrêmement faibles, à cause du temps d'acquisition des images.

Une alternative est l'étude *in situ* de la croissance par diffusion de rayons X aux petits angles en incidence rasante (GISAXS) [66]. Lors de l'ensemble des expériences GISAXS, sur ID32 ou SUV de BM32, nous disposons d'un four en ultra-vide sur le goniomètre et de cellules d'épitaxie Ge. Nous avons donc procédé à l'expérience suivante : 10 Å de Ge ont été déposés Å par Å à température fixe (400°C), et des clichés GISAXS ont été relevés pour toutes ces épaisseurs. Lors de cette expérience, la température de l'échantillon a été gardée constante. Ensuite, l'échantillon a été chauffé lentement, tout en enregistrant le signal GISAXS, pour suivre l'évolution de la morphologie des îlots lors du recuit. Les résultats présentés ici ont été obtenus sur ID32, à une énergie de 10 keV, ce qui correspond à un angle critique du silicium de 0.18°.

B.3.1 Croissance

La figure B.2 présente les résultats de l'évolution de la morphologie de surface lors de la croissance. D'après ces observations, la transition Stranski-Krastanov a lieu entre 5 et 6 Å. En effet, jusqu'à 4 Å (Fig. B.2(c)), le signal GISAXS est caractéristique d'une surface peu rugueuse. (*En réalité, cette surface n'est pas plane, ce qui se traduit par une bosse de diffusion accentuée dans le faisceau spéculaire. Cette surface est traitée en détails dans la section. 4.3.1). Néanmoins, la comparaison de résultats GISAXS de croissance sur des substrats massifs plans avec cette étude montre des résultats similaires. Cette étude est montrée ici parce que nous ne disposons pas du même ensemble continu de résultats sur un substrat massif plan.*) Pour 5 Å de dépôt (Fig. B.2(d)), on observe une augmentation du fond diffus de part et d'autre de la traînée spéculaire. A 6 Å (Fig. B.2(e)), les premiers îlots sont formés. La figure B.3 donne les coupes transverses des images GISAXS de la figure B.2 pour les différentes épaisseurs de Ge déposées. Ces coupes sont réalisées juste au dessus de l'image du puits, c'est à dire à $q_z \simeq 0.044 \text{Å}^{-1}$. On peut observer sur ces courbes que les bosses de diffusion des îlots se rapprochent de l'origine de l'espace réciproque, et que la largeur à mi-hauteur de ces bosses diminue. Dans l'espace réel, cela veut dire respectivement que les îlots s'éloignent les uns des autres, et que leur taille latérale augmente. Pour déduire de ces images la forme, la taille et l'espacement des îlots, il faudrait utiliser des simulations précises de GISAXS, avec le formalisme approprié. Néanmoins, on peut donner au premier ordre une approximation de la taille et de l'espacement de ces îlots. En effet, en considérant que le signal observé est le produit d'un facteur de forme par un facteur de structure (voir Eq. (2.15)), l'écartement entre les sommets des bosses de diffusion sera directement lié à la distance moyenne entre îlots. La largeur à mi-hauteur de l'enveloppe de ces bosses fournit une approximation du rayon des îlots. Les tailles et les

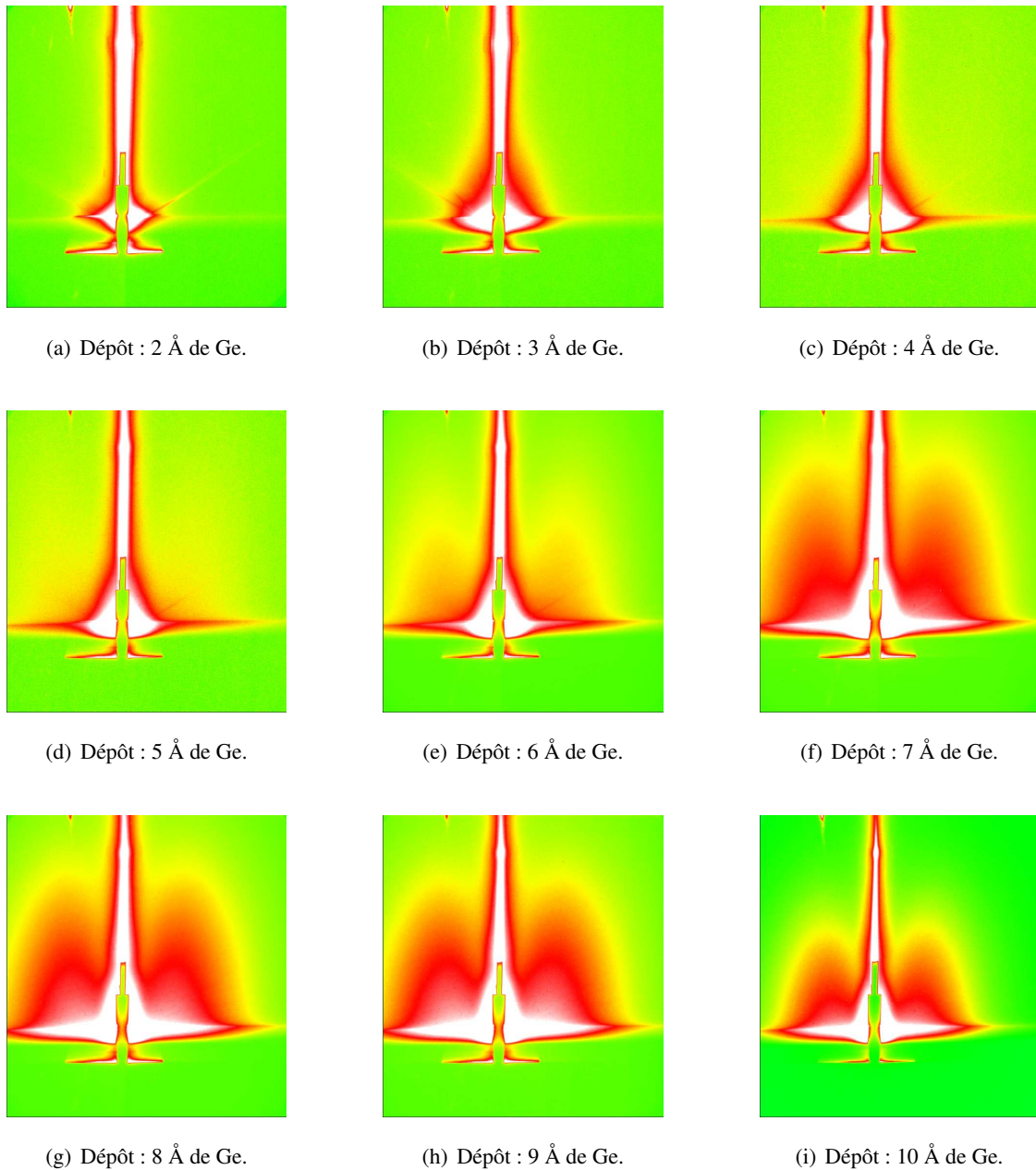


FIG. B.2: Observations GISAXS *in situ* d'un dépôt Ge/Si(001). Cette série d'images montre, grâce aux bosses de diffusion, la nucléation (après 5 Å de dépôt) puis la croissance des îlots de Ge. Angle d'incidence $\alpha_i = 0.2^\circ$. Le pic de diffusion accentué dans le faisceau spéculaire est dû à la forme de la surface. La quantité de Ge déposée est indiquée en Å équivalents. Energie : 10 keV.

distances (rapportées en insert de la figure B.3) sont en accord avec les mesures de STM.

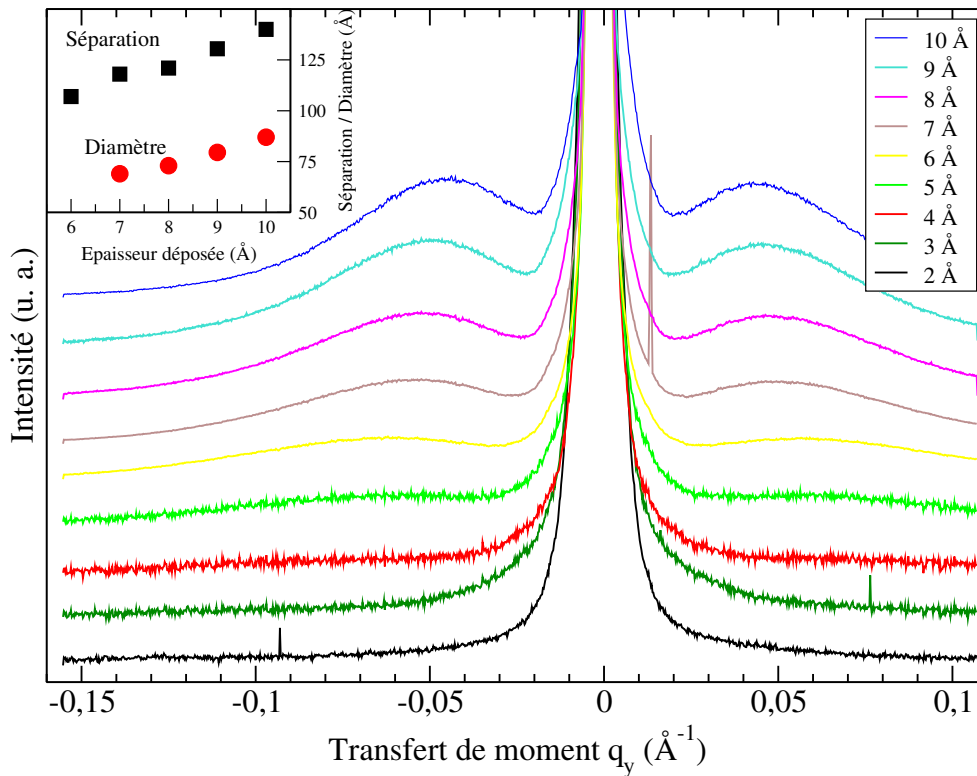


FIG. B.3: Coupes transverses des clichés GISAXS de la figure B.2. Ces coupes sont réalisées pour un angle d'émergence α_f constant. Ces coupes confirment la transition entre 5 et 6 Å. En insert sont représentés la séparation entre les îlots et leur diamètre, extrait des courbes.

B.3.2 Recuit

Après 10 Å de Ge déposé à 400°C, nous avons procédé à un recuit progressif de l'échantillon, pour suivre l'évolution de la morphologie des îlots en fonction de la température. La procédure pour enregistrer les images GISAXS est la suivante : l'échantillon est chauffé à la température voulue, pendant un temps donné. Puis, il est refroidi d'environ 100°C pour figer morphologie, le temps d'enregistrer le GISAXS. En effet, suivant le nombre d'azimuts explorés, le temps de mesure peut être important (de 1 à 40 minutes d'enregistrement par image).

La figure B.4 montre les résultats de ces observations pour un recuit à 500°C après 15, 30 et 60 minutes, et pour un recuit ultérieur à 550°C pendant 15, 30 et 45 minutes. Entre le dépôt initial, à 400°C, et le recuit à 500°C pendant 15 minutes, les îlots ont grossi et se sont éloignés. Le diamètre moyen des îlots est passé d'environ 90 Å à environ 115 Å, et la distance moyenne entre îlots est passée de 140 à 190 Å. La morphologie semble assez stable à cette température, il y a peu de différences entre les temps de recuit de 15, 30 et 60 minutes (voir Fig. B.4(a) à B.4(c)).

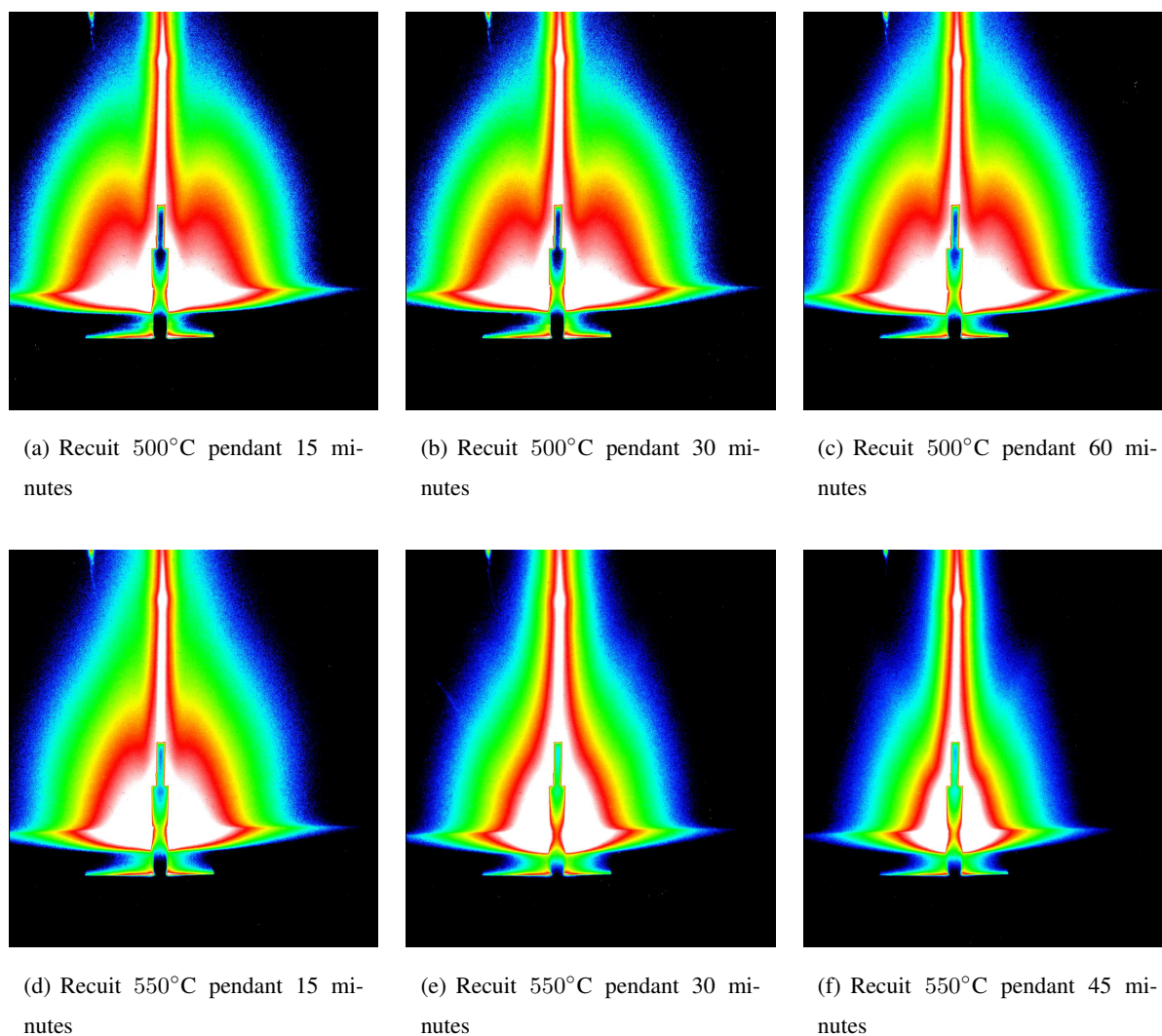
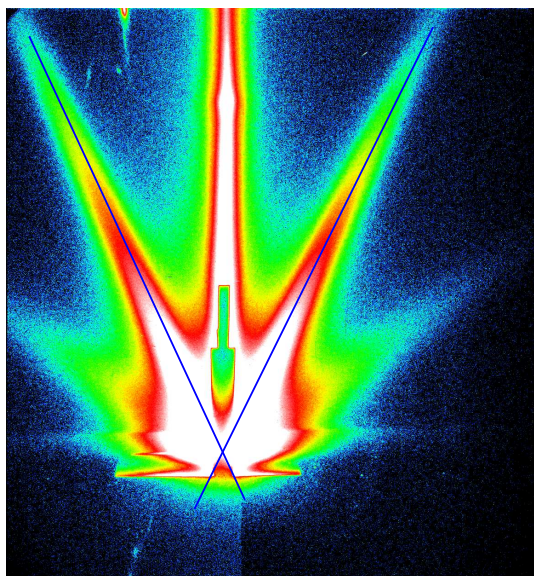


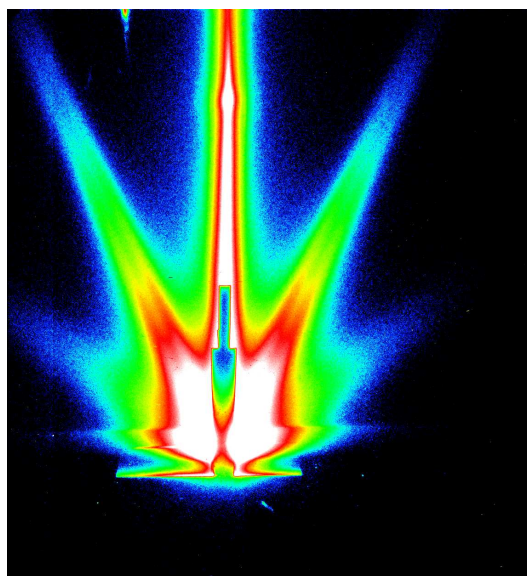
FIG. B.4: Observations GISAXS *in situ* du recuit du dépôt de boîtes de Ge sur Si(001). Angle d'incidence $\alpha_i = 0.2^\circ$. Energie : 10 keV.

Le recuit à 550°C fait subir aux îlots un changement notable de morphologie : les bosses de diffusion se rapprochent du faisceau spéculaire et deviennent plus étroites (voir Fig. B.4(d) à B.4(f)). Ceci se traduit dans l'espace réel par une séparation plus importante des îlots, ainsi qu'une augmentation de leur taille. C'est un phénomène de mûrissement. En outre cette morphologie n'est pas stable après 15 min, mais continue d'évoluer jusqu'à 45 minutes après le début du recuit. On observe même le début d'apparition de facettes, faiblement marquées (Fig. B.4(f)).

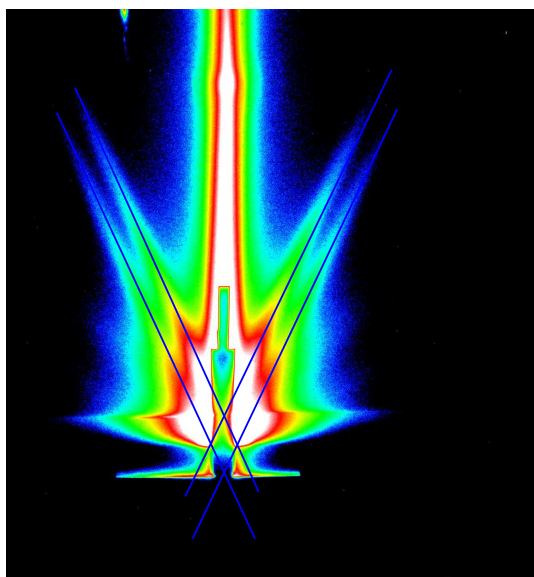
Le changement de morphologie est spectaculaire lors du recuit à 600°C (Fig. B.5(b)) : des tiges doubles apparaissent après 15 minutes de recuit. Ces tiges doubles correspondent à de la diffusion par des facettes, qui va être traitée dans l'annexe C. On a donc formation d'îlots facettés, bien définis.



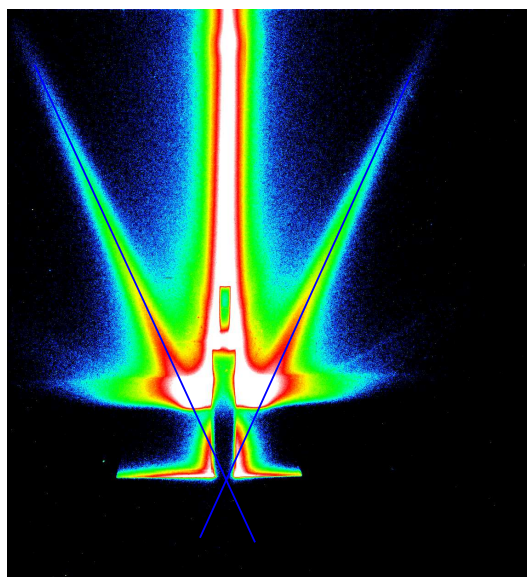
(a) Angle d'incidence $\alpha_i = 0.1^\circ$



(b) Angle d'incidence $\alpha_i = 0.12^\circ$



(c) Angle d'incidence $\alpha_i = 0.2^\circ$.



(d) Angle d'incidence $\alpha_i = 0.4^\circ$.

FIG. B.5: Image GISAXS du facettage des îlots de Ge après un recuit de 15 minutes à 600°C : étude en fonction de l'angle d'incidence. Energie : 10 keV.

Pour conclure cette annexe, le GISAXS est un moyen d'analyse de la croissance réellement *in situ* qui peut être utilisé en temps réel en optimisant les conditions de comptage avec la vitesse de dépôt. Contrairement à notre dispositif expérimental du STM, qui nécessite des interruptions de croissance, on peut ici saisir précisément le moment de la transition Stranski-Krastanov et l'évolution de la morphologie. La

contrepartie de cette technique est la complexité des traitements des données.

Annexe C

Etude des facettes des îlots de germanium en GISAXS dans le cadre de la DWBA

C.1 L'approximation de Born en ondes distordues

L'étude des facettes se fait en choisissant différents azimuts et en variant l'angle d'incidence du faisceau. La figure B.5 donne les observations d'îlots recuits à 600°C pendant 15 minutes, pour différents angles d'incidence, dans l'azimut $\langle 110 \rangle$. Sur la figure B.5(a) on peut observer 2 types de facettes. Les angles mesurés par rapport à l'axe vertical sont 26 et 56°, $\pm 1^\circ$. On est donc en présence de facettes $\{311\}$ et $\{111\}$, ce qui est classique pour des îlots de Ge sur Si. En augmentant l'angle d'incidence on observe successivement un doublement des facettes $\{311\}$ (Fig. B.5(b) et B.5(c)) puis à nouveau une seule trace de diffusion (Fig. B.5(d)). Dans le même temps, la diffusion associée aux facettes $\{111\}$ disparaît.

On a tracé sur la figure B.5 des droites dans la direction des tiges de diffusion. Dans le cas de la figure B.5(a), l'intersection des droites est à la hauteur du faisceau réfracté. Sur la figure B.5(d), l'intersection des deux droites est loin en dessous de l'horizon, à la hauteur du faisceau transmis. Sur la figure B.5(c), il y a deux paires de droites qui s'intersectent à deux endroits différents : sous l'horizon à la hauteur du faisceau transmis, et au niveau de l'horizon à la hauteur du faisceau réfracté.

Ces observations peuvent s'interpréter dans le cadre de la DWBA (Distorted-Wave Born Approximation, pour approximation de Born en ondes distordues). Dans l'approximation de Born *simple*, le facteur de forme d'un objet est la transformée de Fourier de la forme de cet objet. La DWBA est un raffinement de l'approximation de Born, qui prend en compte les réflexions et réfractions possibles dans les objets en surface [96].

Les différentes réflexions possibles sont illustrées avec la figure C.1. Notons k^i et k^f les vecteurs d'onde incident et émergent, un indice z indiquant la composante normale à la surface de ces vecteurs.

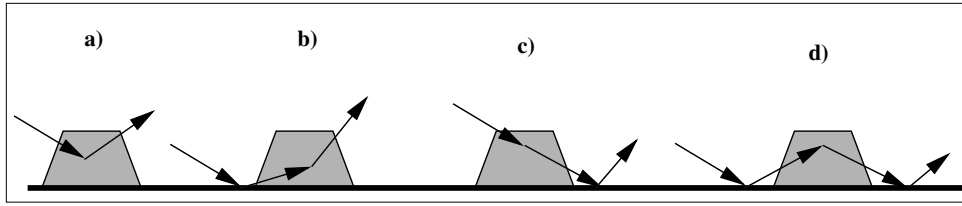


FIG. C.1: Les 4 réflexions du modèle DWBA. a) Le faisceau incident est diffusé par l'îlot vers le détecteur. b) Le faisceau incident est réfléchi par la surface vers l'îlot. c) Le faisceau diffusé est réfléchi par la surface. d) Les faisceaux incident et diffusé sont réfléchis par la surface.

Notons q_z la composante en z du transfert de moment. Le cas a), avec une diffusion dans l'îlot et pas de réflexion sur la surface correspond à l'approximation de Born : $q_z = k_z^f - k_z^i$. Dans le cas b), on a $q_z = k_z^f - (-k_z^i) = k_z^f + k_z^i$, à cause de la réflexion de l'onde incidente sur la surface. De la même manière, dans le cas c) avec une réflexion de l'onde émergente sur la surface, on obtient $q_z = -k_z^f - k_z^i$. Le dernier cas s'exprime par $q_z = -k_z^f + k_z^i$. L'intensité dans le cadre de la DWBA correspond à l'amplitude au carré de la somme des 4 composantes associées aux différents cas de figure. A chaque réflexion sur la surface, il faut prendre en compte la réflectivité $R(\alpha)$, et pondérer la composante considérée.

D'après Rauscher [96], le facteur de forme est la somme de quatre composantes correspondant aux quatre cas de figures :

$$F(\vec{q}) = f(q_{\parallel}, q_{za}) + R(\alpha_i)f(q_{\parallel}, q_{zb}) + R(\alpha_f)f(q_{\parallel}, q_{zc}) + R(\alpha_i)R(\alpha_f)f(q_{\parallel}, q_{zd}) \quad (\text{C.1})$$

où les indices a, b, c et d correspondent aux différents cas, et q_{\parallel} est le transfert de moment dans le plan. Le premier terme de cette équation correspond à l'approximation *simple* de Born, les tiges de diffusion correspondantes pointent vers le faisceau transmis. Le second terme de cette équation est la première modification de l'approximation de Born, les tiges de diffusion correspondantes pointent vers le faisceau réfracté.

C.2 Simulation

Grâce au programme `ISGISAXS` [65, 97], il est possible de simuler la diffusion par des facettes dans le cadre de la DWBA. En particulier, on peut s'intéresser aux amplitudes relatives des différents termes en fonction de l'angle d'incidence. Nous avons simulé des îlots de Ge sur Si, dans les conditions de l'expérience (longueur d'onde, angle d'incidence, angle d'émergence²⁷). Les figures C.2(a) à C.2(c)

²⁷Paramètres de simulation : longueur d'onde 0.012398 Å ; forme des îlots : pyramide tronquée ; angle des facettes : 25.24° ; ratio de hauteur : 0.3 ; rayons des îlots : 50 nm ; distribution gaussienne de taille ; largeur de la gaussienne : $\sigma_R/R = 0.2$; pas d'organisation en réseau. Pour plus de détails sur les différents paramètres de simulation, se reporter au site internet http://www.esrf.fr/computing/scientific/joint_projects/ISGISAXS/figures/doc/manual.html

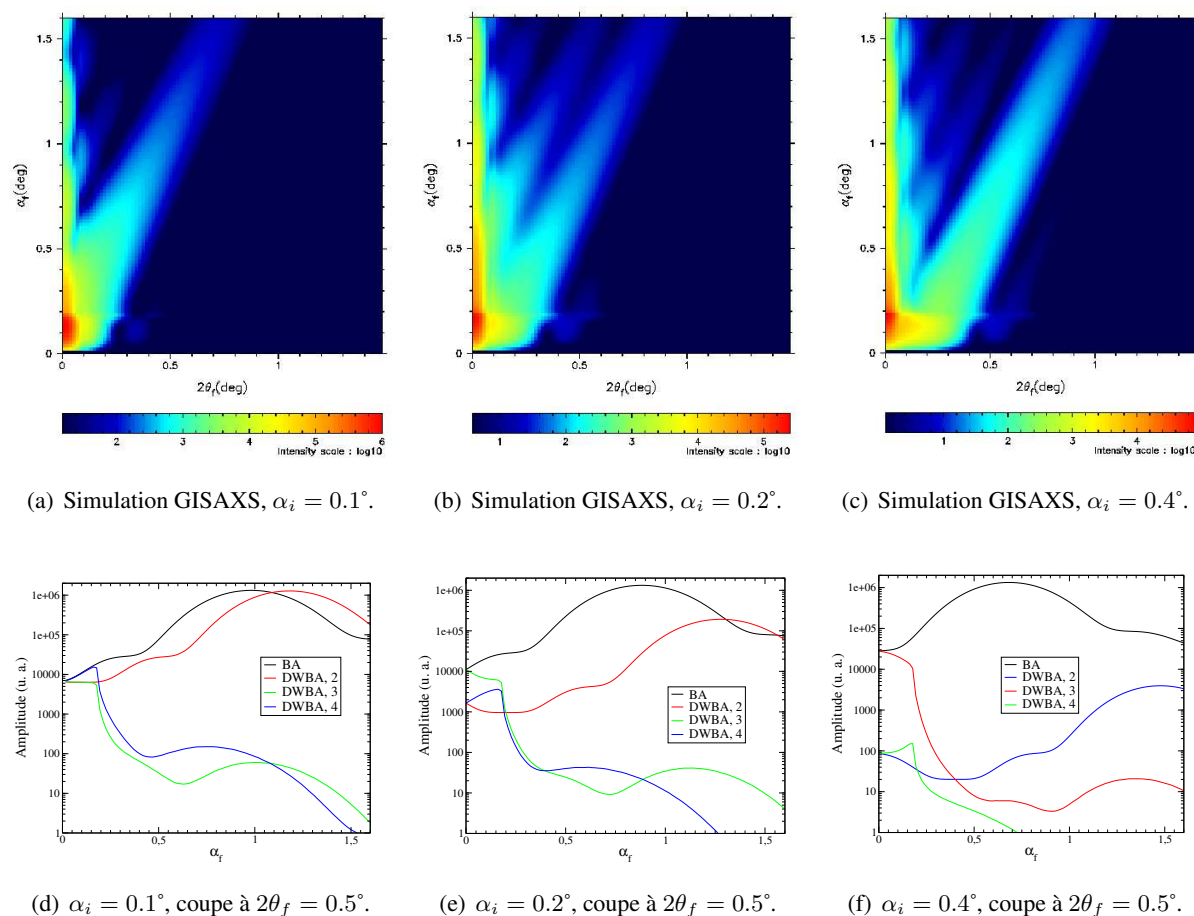
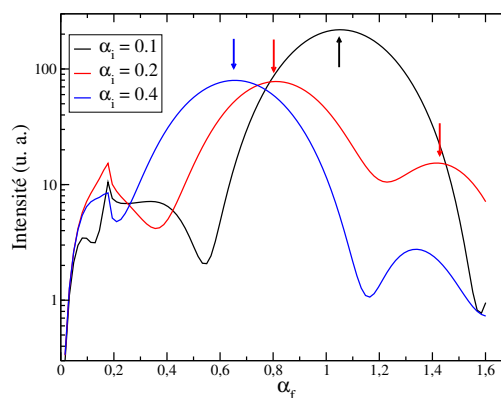


FIG. C.2: Simulation GISAXS en DWBA, grâce au programme IsGISAXS [65, 97], d'une assemblée d'îlots de Ge facettés $\{311\}$ sur Si(001). Sur les figures (a), (b) et (c) on observe le dédoublement des tiges de diffusion en fonction de l'angle d'incidence. Sur les figures (d), (e) et (f), on calcule les amplitudes de chacun des 4 termes du modèle DWBA. La séparation des termes de la DWBA montre qu'en dehors du premier ordre (BA pour Born approximation), seul le second terme a une influence notable sur le signal observé.

FIG. C.3: Simulation de l'intensité à $2\theta_f = 0.5^\circ$ en fonction de α_f , paramétrée par α_i , pour des îlots de forme pyramidale. Les interférences des 4 ondes sont prises en compte. Les flèches indiquent les traînées de diffusion observées expérimentalement.



montrent les résultats de simulation de l'image GISAXS pour la moitié du détecteur (l'autre moitié est symétrique). Les figures C.2(d) à C.2(f) montrent le détail des amplitudes des 4 termes de la DWBA, pour une coupe à $2\theta_f = 0.5^\circ$ le long de α_f . Dans tous les cas, le terme prédominant est le premier terme, qui correspond à l'approximation *simple* de Born. Le second terme (réflexion avant l'îlot) a une importance moindre, mais pas négligeable. Les troisième et quatrième termes sont négligeables. Il faut de plus prendre en compte les phases (non tracées ici) de chacun des signaux, l'amplitude totale étant la somme des amplitudes des différentes ondes diffusées qui interfèrent.

La figure C.3 montre les coupes de l'intensité pour les différents angles d'incidence, en prenant en compte les interférences entre les ondes diffusées. Les flèches indiquées sur la figure pointent sur les maxima d'intensité, c'est-à-dire les endroits où les tiges de diffusion seront les plus visibles. La courbe pour $\alpha_i = 0.2^\circ$ (voisin de l'angle critique) possède deux maxima bien séparés, et dont le rapport des intensités n'est pas trop grand. Deux tiges de diffusion peuvent donc être observées, ce qui est le cas expérimentalement. Elles correspondent, comme on l'a vu auparavant aux deux premiers termes de la décomposition DWBA (cas (a) et (b) de la figure C.1). Au contraire, les rapports d'intensité des différents maxima sont trop élevés pour les courbes $\alpha_i = 0.1^\circ$ et $\alpha_i = 0.4^\circ$. On peut observer en simulation des tiges de diffusion (la simulation ne prend pas en compte le bruit de fond), mais elles ne sont pas visibles expérimentalement.

Nous avons observé lors de ces expériences de GISAXS un effet de diffusion par des facettes avec des faisceaux multiples. Ces expériences mettent en évidence les différents chemins de diffusion, et la prépondérance de certains mécanismes sur d'autres, ce qui est bien décrit par la DWBA.

Table des figures

1.1	Schémas des différents modes de croissance.	6
1.2	Un exemple de croissance Ge/Si(001), en épitaxie par jets moléculaires.	8
1.3	Schéma de principe de l'auto-organisation par des réseaux de dislocation enterrés	13
2.1	Étapes technologiques du collage moléculaire d'un substrat SOI sur un substrat massif (méthode dite <i>roue de wagon</i>).	17
2.2	Principe du repérage cristallographique par la <i>roue de wagon</i>	17
2.3	Collage moléculaire d'un film mince sur un substrat, avec un contrôle précis de l'angle de rotation dans le plan.	18
2.4	Contrôle de la flexion dans la méthode de l'échelle graduée.	19
2.5	Deux dislocations schématisées	21
2.6	Construction du vecteur de Burgers d'une dislocation coin.	22
2.7	Figure de Moiré	22
2.8	Périodicité des réseaux de dislocations en fonction de l'angle de désorientation.	23
2.9	Microscopie électronique en transmission en vue plane des réseaux de dislocations	24
2.10	Microscopie électronique en transmission en vue en coupe de l'interface de collage	24
2.11	Tétraèdre de Thompson	25
2.12	Intersection de deux lignes de dislocations, de type CA (dislocation à 60°) et BA (dislocation vis).	26
2.13	Intersection d'un réseau carré de dislocations vis avec une ligne de dislocations mixtes.	27
2.14	Photo de face du goniomètre GMT de BM32	28
2.15	Schéma des angles et vecteurs utilisés en diffraction en incidence rasante	29
2.16	Longueur d'atténuation des rayons X en fonction de l'angle d'incidence	30
2.17	Rapport de transmission en intensité T en fonction de l'angle d'incidence	31
2.18	Aire de la fonction de résolution	32
2.19	Schéma de la fonction de résolution	33

2.20	Construction de l'espace réciproque pour un collage (001)	34
2.21	Un réseau carré de lignes (a) dans l'espace réel forme dans l'espace réciproque un réseau carré de tiges de tronçatures (b).	35
2.22	L'espace réciproque, autour de (220), dans le plan $Q_z = 0$	36
2.23	Balayages angulaires autour de la position (220) pour deux échantillons différents	37
2.24	Balayage angulaire autour de la position (220), pour deux incidences différentes.	37
2.25	Position de Q_z en fonction de $Q_{ }$ pour les pics satellites.	38
2.26	Balayages angulaires et radiaux en différentes positions de l'espace réciproque.	39
2.27	Représentation schématique de l'espace réciproque et des pics mesurés	39
2.28	Technique de mesure de la flexion à partir des raies (004)	41
2.29	Enregistrements de l'intensité diffractée en α -scan autour de la raie (004) pour différents azimuts. Energie : 18.1 keV.	42
2.30	Position des réflexions (004) en fonction de l'azimut ω , et ajustements correspondants.	43
2.31	Mesure de l'intensité diffractée pour des réflexions de type $\{220\}$	44
2.32	Espace réciproque autour de la réflexion (220).	45
2.33	Espace réciproque au voisinage de la réflexion (220)	46
2.34	Vue en microscopie de l'interface de collage.	47
2.35	Observation STM de la surface de l'échantillon.	48
2.36	Variation de l'incidence pour l'indexation des pics de couche et de substrat	49
2.37	Les 6 réflexions de type $\{2\bar{2}0\}$ du collage (111)	50
2.38	Projection du pic de flexion pour deux balayages à 60°	51
2.39	Schéma de face et de dessus du dispositif expérimental.	54
2.40	Cliché GISAXS d'un échantillon en rotation pure	55
2.41	Vues de l'espace réciproque et de la sphère d'Ewald autour de l'origine du réseau réciproque.	56
3.1	Schéma des deux repères (x, y, z) et (x_1, x_2, x_3)	60
3.2	Champ de déplacement à la surface de l'échantillon.	62
3.3	Coupes du champ de déformation ϵ_{13}	62
3.4	Champ de contrainte σ_{13} à la surface de l'échantillon.	63
3.5	Répartition de la densité d'énergie élastique dans le volume de l'échantillon.	64
3.6	Tracé de la déformation maximale en surface en fonction de la périodicité du réseau de dislocations vis.	64
3.7	Champs de déplacement entre deux dislocations coin séparées de 200 \AA	66
3.8	Densité d'énergie élastique en surface pour un réseau de dislocations coins	66

3.9	Simulation de diffraction d'un bi-cristal sans déformation	69
3.10	Simulation de diffraction autour de la réflexion (220) d'un réseau de dislocations.	70
3.11	Décroissance des pics satellites en fonction de l'ordre du pic	71
3.12	Simulation de diffraction autour de l'origine du réseau réciproque	72
3.13	Schéma de la dissociation des dislocations vis	73
3.14	Déformations verticales pour des dislocations vis dissociées	73
3.15	Calcul de la densité d'énergie élastique en surface pour un réseau de dislocations vis dissociées	74
4.1	Schéma du dispositif expérimental	79
4.2	Observations STM de différentes surfaces de Si.	81
4.3	Schéma de principe du fonctionnement de l'AFM.	82
4.4	Observation STM de la surface d'un échantillon collé à couche épaisse.	84
4.5	Observation STM d'un échantillon en flexion et rotation avec une couche collée mince.	85
4.6	Observation STM d'un échantillon en rotation pure avec une couche collée mince.	86
4.7	Variation du facteur d'amplification en fonction de la longueur d'onde	88
4.8	Variation de la longueur d'onde minimum de rugosité en fonction de l'épaisseur de la couche collée	90
4.9	Image STM d'une rugosité naturellement corrélée	92
4.10	Observation GISAXS de la rugosité corrélée en vagues	92
4.11	Périodicité mesurée en GISAXS en fonction de l'azimut	93
4.12	Mesures de diffusion diffuse	94
4.13	Coupes de la fonction d'auto-corrélation des hauteurs de la surface	95
4.14	Simulation de la diffusion diffuse	97
4.15	Observation STM du recuit du dépôt de Ge	98
4.16	Coupe perpendiculaire aux vagues de l'auto-corrélation	99
4.17	Structuration de surface par le <i>Dash etch</i> sur l'échantillon A1	102
4.18	Dispositif expérimental de l'attaque chimique préférentielle.	103
4.19	Surface de l'échantillon A2 vue en AFM	103
4.20	Etude AFM de l'échantillon A3	104
4.21	Etude AFM de l'échantillon B1	104
4.22	Etude AFM de l'échantillon B2	106
4.23	Etude STM de l'échantillon B4	106
4.24	Etude STM de l'échantillon B5	108
4.25	Analyse de la surface de l'échantillon B5	109

4.26	Profil des hauteurs d'une surface structurée	109
4.27	Etude GISAXS de l'échantillon B5	109
4.28	Etude STM de l'échantillon B6	110
4.29	Balayages angulaire autour de la position (220) pour les échantillons A1 et B5.	111
4.30	Image STM de la croissance de Ge sur l'échantillon A1	114
4.31	Image STM d'une croissance de Ge sur Si(001) massif et plan	115
4.32	Etude STM de l'échantillon du dépôt de Ge sur l'échantillon B4	116
B.1	Observations STM d'un dépôt Ge/Si(001) et de recuits successifs.	135
B.2	Observations GISAXS <i>in situ</i> d'un dépôt Ge/Si(001).	137
B.3	Coupes transverses des clichés GISAXS	138
B.4	Observations GISAXS <i>in situ</i> des recuits à 500 et 550°C du dépôt de boîtes de Ge sur Si(001)	139
B.5	Image GISAXS du facettage des îlots de Ge	140
C.1	Les 4 réflexions du modèle DWBA.	144
C.2	Simulation GISAXS en DWBA	145
C.3	Simulation de l'intensité à $2\theta_f = 0.5^\circ$ en fonction de α_f	145

Bibliographie

- [1] Y. W. Mo, D. E. Savage, B. S. Swartzentruber, et M. G. Lagally. Kinetic pathway in Stranski Krastanov growth of Ge on Si(001). *Phys. Rev. Lett.*, 65(8) :1020, 20 Août 1990.
- [2] M. Kästner et B. Voigtländer. Kinetically self-limiting growth of Ge islands on Si(001). *Phys. Rev. Lett.*, 82(13) :2745, 29 Mars 1999.
- [3] B. Voigtländer. <http://www.fz-juelich.de/video/voigtlaender>.
- [4] S. A. Chaparro, Y. Zhang, J. Drucker, D. Chandrasekhar, et D. J. Smith. Evolution of Ge/Si(001) islands : island size and temperature dependence. *J. Appl. Phys.*, 87(5) :2245, 1 Mars 2000.
- [5] B. Yang. Elastic energy release rate of quantum islands in Stransky-Krastanov growth. *J. Appl. Phys.*, 92(7) :3704, 1 Octobre 2002.
- [6] F.M. Ross, J. Tersoff, et R.M. Tromp. Coarsening of self-assembled Ge quantum dots on Si(001). *Phys. Rev. Lett.*, 80(5) :984, 2 Février 1998.
- [7] A. Pimpinelli et J. Villain. *Physique de la croissance cristalline*. 1995. Collection Aléa-Saclay.
- [8] G. Springholz et K. Wiesauer. Nanoscale dislocation patterning in PbTe/PbSe(001) lattice-mismatched heteroepitaxy. *Phys. Rev. Lett.*, 88(1) :015507, 7 Janvier 2002.
- [9] V. A. Shchukin et D. Bimberg. Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces. *Rev. Mod. Phys.*, 71(4) :1125, Juillet 1999.
- [10] B. Voigtländer. Fundamental processes in Si/Si and Ge/Si epitaxy studied by scanning tunneling microscopy during growth. *Surf. Sci. Reports*, 43(5-8) :127, Septembre 2001.
- [11] V. Le Thanh, P. Boucaud, D. Débarre, Y. Zheng, D. Bouchier, et J. M. Lourtioz. Nucleation and growth of self assembled Ge/Si(001) quantum dots. *Phys. Rev. B*, 58(19) :13115, 15 Novembre 1998.
- [12] H. Brune, M. Giovannini, K. Bromann, et K. Kern. Self-organized growth of nanostructures arrays on strain-relief patterns. *Nature*, 394 :451, 30 Juillet 1998.
- [13] F. Liu, A. H. Li, et M. G. Lagally. Self-assembly of two-dimensionnal islands via strain mediated coarsening. *Phys. Rev. Lett.*, 87(12) :126103, 17 Septembre 2001.

- [14] T. T. Ngo, P. M. Petroff, H. Sakaki, et J. L. Merz. Simulation model for self-ordering of strained islands in molecular beam epitaxy. *Phys. Rev. B*, 53(15) :9618, 15 Avril 1996.
- [15] C. Teichert, J. C. Bean, et M. G. Lagally. Self organized nanostructures in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ films on Si(001). *Appl. Phys. A*, 67 :675, 1998.
- [16] J. L. Gray, R. Hull, et J. A. Floro. Control of surface morphology through variation of growth rate in SiGe/Si (100) epitaxial films : nucleation of "quantum fortresses". *Appl. Phys. Lett.*, 81(13) :2445, 23 Septembre 2002.
- [17] M. Copel, M. C. Reuter, E. Kaxiras, et R. M. Tromp. Surfactants in epitaxial growth. *Phys. Rev. Lett.*, 63(6) :632, 7 Août 1989.
- [18] S. J. Kahng, Y. H. Ha, J. Y. Park, S. Kim, D. W. Moon, et Y. Kuk. Hydrogen surfactant mediated growth of Ge on Si(001). *Phys. Rev. Lett.*, 80(22) :4931, 1 Juin 1998.
- [19] O. Leifeld, R. Hartmann, E. Müller, E. Kaxiras, K. Kern, et D. Grützmacher. Self organized growth of Ge quantum dots on Si(001) substrates induced by sub-monolayer C coverages. *Nanotechnology*, 10(2) :122, Juin 1999.
- [20] J. Tersoff, C. Teichert, et M. G. Lagally. Self-organization in growth of quantum dot superlattices. *Phys. Rev. Lett.*, 76(10) :1675, 4 Mars 1996.
- [21] C. Teichert, M. G. Lagally, L. J. Peticolas, J. C. Bean, et J. Tersoff. Stress induced self organization of nanoscale structures in SiGe/Si multilayers films. *Phys. Rev. B*, 53(24) :16334, 15 Juin 1996.
- [22] V. Le Thanh, V. Yam, P. Boucaud, F. Fortuna, C. Ulysse, D. Bouchier, L. Vervoot, et J. M. Lourtios. Vertically self organized Ge/Si(001) quantum dots in multilayer structures. *Phys. Rev. B*, 60(8) :5851, 15 Août 1999.
- [23] Q. Xie, A. Madhukar, P. Chen, et N. P. Kobayashi. Vertically self-organized InAs quantum box island on GaAs(100). *Phys. Rev. Lett.*, 75(13) :2542, 25 Septembre 1995.
- [24] G. Springholz, M. Pinczolits, G. Bauer, H. H. Kang, et L. Salamanca-Riba. Phase diagram of lateral and vertical ordering in self-organized PbSe quantum dot superlattice grown MBE. *J. Cryst. Growth*, 227-228 :1126, Juillet 2001.
- [25] G. Springholz, M. Pinczolits, V. Holy, S. Zerlauth, I. Vavra, et G. Bauer. Vertical and lateral ordering in self-organized quantum dot superlattices. *Physica E*, 9(1) :149, Janvier 2001.
- [26] H. Lee, J. A. Johnson, J. S. Speck, et P. M. Petroff. Controlled ordering and positioning of InAs self-assembled quantum dots. *J. Vac. Sci. Tech. B*, 18(4) :2193, 2000.
- [27] G. Jin, J. L. Liu, et K. L. Wang. Regimented placement of self-assembled Ge dots on selectively grown mesas. *Appl. Phys. Lett.*, 76(24) :3591, 12 Juin 2000.

-
- [28] Z. Zhong, A. Halilovic, M. Mühlberger, F. Schäffler, et G. Bauer. Ge island formation on stripe-patterned Si (001) substrates. *Appl. Phys. Lett.*, 82(3) :445, 20 Janvier 2003.
- [29] T. I. Kamins, R. S. Williams, et D. P. Basile. Self aligning of self assembled Ge islands on Si(001). *Nanotechnology*, 10(2) :117, Juin 1998.
- [30] K. W. Guarini, C. T. Black, Y. Zhang, H. Kim, E. M. Sikorski, et I. V. Babich. Process integration of self-assembled polymer templates into silicon nanofabrication. *J. Vac. Sci. Tech. B*, 20(6) :2788, Novembre 2002.
- [31] U. Valbusa, C. Boragno, et F. Buatier de Mongeot. Nanostructuring surfaces by ion sputtering. *J. Phys. : Cond. Matter*, 14(35) :8153, 22 Août 2002.
- [32] M. Kammler, R. Hull, M. C. Reuter, et F. M. Ross. Lateral control of self-assembled island nucleation by focused-ion-beam micropatterning. *Appl. Phys. Lett.*, 82(7) :1093, 17 Février 2003.
- [33] H. Omi, D. J. Bottomley, et T. Ogino. Strain distribution control on the silicon wafer scale for advanced nanostructure fabrication. *Appl. Phys. Lett.*, 80(6) :1073, 11 Février 2002.
- [34] H. Omi, D. J. Bottomley, Y. Homma, et T. Ogino. Wafer-scale engineering on silicon for fabrication of ultimately controlled nanostructures. *Phys. Rev. B*, 67(11) :115302, 3 Mars 2003.
- [35] S. Yu Shiryayev, F. Jensen, J. L. Hansen, J. W. Petersen, et A. N. Larsen. Nanoscale structuring by misfit dislocations in $Si_{1-x}Ge_x/Si$ epitaxial systems. *Phys. Rev. Lett.*, 78(3) :503, 20 Janvier 1997.
- [36] Y. H. Xie, S. B. Samavedam, M. Bulsara, T. A. Langdo, et E. A. Fitzgerald. Relaxed template for fabricating regularly distributed quantum dots arrays. *Appl. Phys. Lett.*, 71(24) :3586, 15 Décembre 1997.
- [37] A. E. Romanov, P. M. Petroff, et J. S. Speck. Lateral ordering of quantum dots by periodic subsurface stressors. *Appl. Phys. Lett.*, 74(16) :2280, 19 Avril 1999.
- [38] A. Bourret. How to control the self-organization of nanoparticles by bonded thin layers. *Surf. Sci.*, 432(1-2) :37, 9 Juillet 1999.
- [39] K. Häusler, K. Eberl, F. Noll, et A. Trampert. Strong alignment of self-assembling InP quantum dots. *Phys. Rev. B*, 54(7) :4913, 15 Août 1996.
- [40] F.M. Ross. Growth processes and phase transformations studied by in situ transmission electron microscopy. *IBM J. Res. Develop*, 44(4) :489, 4 Juillet 2000.
- [41] M. Bruel. World Patent Publication Number WO9905711A1, 1999.
- [42] Mourad Benamara. *Contribution à l'étude des interfaces de soudure directe dans le silicium*. Thèse, Université Paul Sabatier, 12 Juillet 1996.

- [43] H. Föll et D. Ast. TEM observations on grain boundaries in sintered silicon. *Phil. Mag. A*, 40(5) :589, 1979.
- [44] Frank Fournel. *Réalisation par adhésion moléculaire d'un substrat induisant l'auto-organisation latérale et contrôlée du dépôt de nanostructures*. Thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble 1, 18 Juin 2001.
- [45] F. Fournel, H. Moriceau, B. Aspar, K. Rousseau, J. Eymery, J. L. Rouvière, et N. Magnea. Accurate control of the misorientation angles in direct wafer bonding. *Appl. Phys. Lett.*, 80(5) :793, 4 Février 2002.
- [46] J. Eymery, F. Leroy, et F. Fournel. Gixrd of nanoscale strain patterning in wafer bonding. *Nucl. Instr. & Meth. B*, 200 :73, Janvier 2003.
- [47] K. Rousseau, J. L. Rouvière, F. Fournel, et H. Moriceau. Stability of interfacial dislocations in (001) silicon surfacial grain boundaries. *Appl. Phys. Lett.*, 80(22) :4121, 3 Juin 2002.
- [48] Karine Rousseau. *Etude géométrique, structurale et chimique par microscopie électronique en transmission de joints de grains de surface de Si*. Thèse, Université Paris VI, 10 Décembre 2002.
- [49] A. Y. Belov, R. Scholz, et K. Scheerschmidt. Dissociation of screw dislocations in (001) low-angle twist boundaries : a source of the 30 degrees partial dislocations in silicon. *Phil. Mag. Lett.*, 79 :531, 1999.
- [50] F. C. Frank. *Defects in crystalline solids*, page 159. London : Physical Society, 1954.
- [51] W. Bollmann. *Crystal defects and crystalline interfaces*. Springer-Verlag Berlin, 1970.
- [52] J. G. Zhu et C. B. Carter. 60° dislocations in (001) GaAs/Si interfaces. *Phil. Mag. A*, 62(3) :319, 1990.
- [53] S. Amelinckx. *Phil. Mag.*, 1, 1956.
- [54] J. M. Cowley. *Diffraction physics*. North-Holland Publishing Company - Amsterdam, 1975.
- [55] J. Baruchel, J. L. Hodeau, M. S. Lehmann, J. R. Regnard, et C. Schlenker, editors. *Neutron and synchrotron radiation for condensed matter studies*, volume 1-3. Les Editions de Physique. Springer-Verlag, 2002. HERCULES courses.
- [56] W. C. Marra, P. Eisenberger, et A. Y. Cho. X-ray total external reflexion Bragg diffraction : a structural study of the GaAs-Al interface. *J. Appl. Phys.*, 50(11) :6927, Novembre 1979.
- [57] V. Holý, U. Pietsch, et T. Baumbach. *High-resolution X-ray scattering from thin films and multilayer*, volume 149. Springer Tracts in Modern Physics, 1998.
- [58] G. Renaud. Oxide surfaces and metal/oxide interfaces studied by grazing incidence X-ray scattering. *Surf. Sci. Reports*, 32(1/2), Septembre 1998.

-
- [59] Marie-Benoîte Veron. *Etude des reconstructions de surface de CdTe par diffraction de rayons X et d'électrons en incidence rasante*. Thèse, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 6 Juin 1996.
- [60] J. Eymery, D. Buttard, F. Fournel, H. Moriceau, G.T. Baumbach, et D. Lübbert. Dislocation strain field in ultra-thin bonded silicon wafers studied by grazing incidence X-ray diffraction. *Phys. Rev. B*, 65 :165337, 12 Avril 2002.
- [61] A. Guinier et G. Fournet. *Small-angle scattering of X-rays*. John Wiley & Sons, Inc - New York, 1955.
- [62] J.R. Levine, J.B. Cohen, Y.W. Chung, et P. Georgopoulos. Grazing-incidence small-angle x-ray scattering : new tool for studying thin film growth. *J. Appl. Cryst.*, 22(6) :528, Décembre 1989.
- [63] Odile Robach. *Etude in situ de la croissance de Ag sur MgO (001) et de Ni/Ag (001), et de la nitruration du GaAs par diffusion de rayons X en incidence rasante*. Thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble 1, 23 Octobre 1997.
- [64] Christine Revenant. *Diffusion centrale des rayons X en incidence rasante. Faisabilité et application à l'étude morphologique de couches d'or assistées par implantation ionique*. Thèse, Université de Poitiers, 3 Juillet 1996.
- [65] R. Lazzari. IsGISAXS : a program for Grazing Incidence Small-Angle X-ray Scattering analysis of supported islands. *J. Appl. Cryst.*, 35 :406, Août 2002.
- [66] G. Renaud, R. Lazzari, C. Revenant, A. Barbier, M. Noblet, O. Ulrich, F. Leroy, J. Jupille, Y. Borensztein, C. R. Henry, J-P. Deville, F. Scheurer, J. Mane-Mane, et O. Fruchart. Real-time monitoring of growing nanoparticles. *Science*, 300 :1416, 30 Mai 2003.
- [67] A. George. Elastic constants and elastic moduli of diamond cubic Si. In R. Hull, editor, *Properties of crystalline silicon*, number 20 in Datareviews Series, page 98. INSPEC, 1999.
- [68] R. Bonnet et J. L. Verger-Gaugry. Couche épitaxiale mince sur un substrat semi-infini : rôle du désaccord paramétrique et de l'épaisseur sur les distortions élastiques. *Phil. Mag. A*, 66(5) :849, 1992.
- [69] J. Bonneville et B. Escaig. Cross-slipping process and the stress orientation dependence in pure copper. *Acta Metall.*, 27 :1447, 1979.
- [70] D. M. Vardanyan et H. M. Petrosyan. X-ray diffraction by a low-angle twist boundary perpendicular to crystal surface. I. Superstructure factor of screw dislocations superlattice. *Acta Cryst.*, A43 :316, 1987.
- [71] D. M. Vardanyan, H. M. Manoukyan, et H. M. Petrosyan. X-ray diffraction by a low-angle twist boundary perpendicular to crystal surface. III. The integral characteristics. *Acta Cryst.*, A44 :425, 1988.

- [72] K. Rousseau, J. L. Rouvière, F. Fournel, et H. Moriceau. Structural characterization of ultra-thin (001) silicon films bonded onto (001) silicon wafers : a transmission electron microscopy study. *Mat. Sci. Semic. Proc.*, 4(1-3) :101, 2001.
- [73] G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber, et E. Weibel. Surface studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 49(1) :57, 5 Juillet 1982.
- [74] David Martrou. *Etude par microscopie à effet tunnel de la croissance par épitaxie de CdTe*. Thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble 1, 26 Janvier 2000.
- [75] M. P. Seah et S. J. Spencer. Ultrathin SiO₂. Quantifying and removing carbonaceous contamination. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 21(2) :345, Mars 2003.
- [76] O. A. Louchev et Y. Sato. Influence of nanoscale substrate curvature on growth kinetics and morphology of surface nuclei. *J. Appl. Phys.*, 84(12) :6673, 15 Décembre 1998.
- [77] R. J. Asaro et W. A. Tiller. Interface morphology development during stress corrosion cracking : Part I. via surface diffusion. *Metall. Trans.*, 3 :1789, Juillet 1972.
- [78] D. M. Bird, J. L. Clarke, R. D. King-Smith, M. C. Payne, I. Stich, et A. P. Sutton. First principles calculations of the structure and energy of Si(113). *Phys. Rev. Lett.*, 69(26) :3785, 28 Décembre 1992.
- [79] D. J. Srolovitz. On the stability of surfaces of stressed solids. *Acta Metall.*, 37(2) :621, 1989.
- [80] M. A. Grinfeld. The stress driven instability in elastic crystals : mathematical models and physical manifestations. *J. Nonlinear Science*, 3 :35, 1993.
- [81] F. Glas. Elastic relaxation of isolated and interacting truncated pyramidal quantum dots and quantum wires in a half space. *App. Surf. Sci.*, (188) :9, 2002.
- [82] R. A. Wind, M. J. Murtagh, F. Mei, Yu Wang, M. A. Hines, et Stephen L. Sass. Fabrication of nanoperiodic surfaces structures by controlled etching of dislocations in bicrystals. *Appl. Phys. Lett.*, 78(15) :2205, 9 Avril 2001.
- [83] Y. Yoneda. Anomalous surface reflection of X rays. *Phys. Rev.*, 131(5) :2010, 1 Septembre 1963.
- [84] S. K. Sinha, E. B. Sirota, et S. Garoff. X-ray and neutron scattering from rough surfaces. *Phys. Rev. B*, 38(4) :2297, 1 Août 1988.
- [85] G. Palasantzas et J. Krim. Effect of the form of the height-height correlation function on diffuse x-ray scattering from self-affine surface. *Phys. Rev. B*, 48(5) :2873, 1 Août 1993.
- [86] J. Daillant, K. Quinn, C. Gourier, et F. Rieutord. Grazing incidence surface scattering of X-rays. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92(6) :505, 1996.

-
- [87] V. Holý, G. Giannini, L. Tapfer, T. Marschner, et W. Stolz. Diffuse x-ray reflection from multilayers with stepped interfaces. *Phys. Rev. B*, 55(15) :9960, 15 Avril 1997.
- [88] K. R. Williams. Silicon preferential (defect delineation) etch rate. In R. Hull, editor, *Properties of crystalline silicon*, number 20 in Datareviews Series, page 822. INSPEC, 1999.
- [89] K. H. Yang. An etch for delineation of defects in silicon. *J. Electrochem. Soc.*, 131(5) :1140, Mai 1984.
- [90] M. J. Aziz, P. C. Sabin, et G. Lu. The activation strain tensor : nonhydrostatic stress effects on crystal-growth kinetics. *Phys. Rev. B*, 44(18) :9812, 1 Novembre 1991.
- [91] H. H. Yu et Z. Suo. Stress-dependent surface reactions and implications for a stress measurement technique. *J. Appl. Phys.*, 87(3) :1211, 1 Février 2000.
- [92] K. S. Kim, J. A. Hustado, et H. Tan. Evolution of a surface-roughness spectrum caused by stress in nanometer-scale chemical etching. *Phys. Rev. Lett.*, 83(19) :3872, 8 Novembre 1999.
- [93] W. Barvosa-Carter et M. J. Aziz. Kinetically driven growth instability in stressed solids. *Phys. Rev. Lett.*, 81(7) :1445, 17 Août 1998.
- [94] C. Priester. Communication personnelle, 2003.
- [95] O. G. Schmidt, C. Lange, et K. Eberl. Photoluminescence study of the initial stages of island formation for Ge pyramids / domes and hut clusters on Si(001). *Appl. Phys. Lett.*, 75(13) :1905, 27 Septembre 1999.
- [96] M. Rauscher, R. Panagio, H. Metzger, Z. Kovats, J. Domke, J. Peisl, H. D. Pfannes, J. Schulze, et I. Eisele. Grazing incidence small angle x-ray scattering from free-standing nanostructures. *J. Appl. Phys.*, 86(12) :6763, 15 Décembre 1999.
- [97] R. Lazzari. Program available with instructions at http://www.esrf.fr/computing/scientific/joint_projects/IsGISAXS/figures/doc/manual.html.

Publications et communications

Journaux internationaux à comités de lecture

D. Buttard, J. Eymery, F. Fournel, P. Gentile, F. Leroy, N. Magnea, H. Moriceau, G. Renaud, F. Rieutord, K. Rousseau, et J. L. Rouvière. Toward two-dimensional self-organization of nanostructures using wafer bonding and nanopatterned silicon surfaces. *IEEE J. Quantum Electron.*, 38(8) :995, Août 2002.

J. Eymery, F. Leroy, et F. Fournel. Gixrd of nanoscale strain patterning in wafer bonding. *Nucl. Instr. & Meth. B*, 200 :73, Janvier 2003.

F. Leroy, J. Eymery, D. Buttard, G. Renaud, R. Lazzari, et F. Fournel. Grazing incidence x-ray scattering investigation of Si surface patterned with buried dislocation networks. *Appl. Phys. Lett.*, 82(16) :2598, 21 Avril 2003.

F. Leroy, J. Eymery, P. Gentile, et F. Fournel. Ordering of Ge quantum dots with buried Si dislocation networks. *Appl. Phys. Lett.*, 80(17) :3078, 29 Avril 2002.

F. Leroy, J. Eymery, P. Gentile, et F. Fournel. Controlled surface nanopatterning with buried dislocation arrays. *Surf. Sci.*, 545 :211, Novembre 2003.

Articles en cours de soumission

F. Leroy, J. Eymery, G. Renaud, D. Buttard, et R. Lazzari. X-ray scattering of Ge faceted islands near the critical angle. *à soumettre à Appl. Phys. Lett.*

Articles de conférences

J. Eymery, F. Fournel, K. Rousseau, D. Buttard, F. Leroy, F. Rieutord, et J. L. Rouvière. Dislocation strain field induced by Si wafer bonding. In *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, volume 673, page P6.9, 2001.

F. Fournel, H. Moriceau, F. Leroy, J. Eymery, P. Gentile, K. Rousseau, et J. L. Rouvière. Ultra high precision of the tilt/twist misorientation angles in silicon/silicon direct wafer bonding. *en cours de publications dans J. Electr. Chem. Soc.*, 2003.

Communication orales

F. Leroy, J. Eymery, P. Gentile, et F. Fournel. Buried dislocation networks as a template for Ge quantum dots growth. E-MRS oral communication, Strasbourg, France, Juin 2002.

F. Leroy, J. Eymery, P. Gentile, F. Fournel, et H. Moriceau. Strain-induced nano-patterning of silicon (001) substrates. ECS oral communication, Paris, France, Mai 2003.

F. Leroy, J. Eymery, P. Gentile, et F. Fournel. Ge quantum dots growth on nano-patterned Si(001) substrates. ESPS-NIS oral communication, Stuttgart, Germany, Octobre 2003.

Publications du CEA

J. Eymery, F. Fournel, K. Rousseau, F. Leroy, J. L. Rouvière, D. Buttard, et P. Gentile. Self-organization of quantum dots on silicon. *Bulletin of the DRFMC*, (2) :6, Novembre 2002.

F. Leroy. Sculptures sur silicium. *La feuille rouge du DRFMC*, (492), Mars 2003.

J. Eymery, F. Leroy, P. Gentile, et F. Fournel. Silicon surface nano-patterning. *Bulletin of the DRFMC*, (3) :11, Novembre 2003.

Résumé

L'utilisation de nano-structures dans des dispositifs optiques ou électroniques est pressentie comme une solution aux limites des technologies micro-électroniques actuelles. Mais l'utilisation des propriétés physiques de ces nano-structures présuppose un contrôle collectif de la taille et de la densité de ces objets. Ce travail étudie la possibilité d'organisation contrôlée de nano-structures par des champs élastiques périodiques. Ces champs élastiques sont induits par des réseaux de dislocations enterrés, créés par collage moléculaire Si/Si. Nous avons montré que l'organisation directe par épitaxie des nano-structures n'est pas possible, mais qu'en utilisant une gravure chimique sensible aux champs élastiques, il était possible de définir une surface structurée à l'échelle nanométrique de manière bien contrôlée. Ce nouveau type de surface a ensuite été utilisé comme gabarit pour la croissance de nano-structures de germanium, ce qui a montré son efficacité en termes d'organisation.

Mots-clés: silicium, germanium, contraintes, calculs d'élasticité, organisation, réseaux de dislocations, structuration de surface, GIXRD, GISAXS, STM.

Abstract

Use of nano-structures use is nowadays investigated as an alternative to conventional microelectronics devices. But physical properties of these nano-structures strongly depend on the size and density control. This work deals with the possibility of periodical elastic fields induced organization of nano-structures. The elastic fields are induced by buried dislocation networks, created with Si/Si molecular bonding. We show that the nano-structures organization by molecular beam epitaxy is not possible. But using a strain selective etching, we managed to define a nano-patterned surface, in a well controlled way. This new kind of surface has been used as a template for germanium nano-structure growth, which demonstrated its efficiency.

Keywords: silicon, germanium, stress, elasticity calculations, organization, dislocation networks, surface patterning, GIXRD, GISAXS, STM.