

Epitaxie par jets moléculaires de nanostructures isolées de germanium sur silicium

Romain Dujardin

▶ **To cite this version:**

Romain Dujardin. Epitaxie par jets moléculaires de nanostructures isolées de germanium sur silicium. Physique [physics]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2006. Français. NNT : . tel-00133594v2

HAL Id: tel-00133594

https://theses.hal.science/tel-00133594v2

Submitted on 1 Mar 2007

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 de Grenoble

Ecole doctorale de Physique

Epitaxie par jets moléculaires de nanostructures isolées de germanium sur silicium

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 11 décembre 2006

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Joseph Fourier de Grenoble

(spécialité Physique)

par

Romain Dujardin

Composition du jury

Président :	Prof. Kuntheak KHENG	Université Joseph Fourier
Rapporteurs :	CR Olivier BRIOT	Université Montpellier II
	Prof. Yves GARREAU	Université Paris VII
Examinateurs :	Dr. Stefano COLONNA	ISM CNR
	DR Jean MASSIES	CNRS-CRHEA
Directeur de thèse :	Dr. André BARSKI	CEA

Thèse préparée au Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée du CEA Grenoble

Mis en page avec la classe thloria.

A mes grands-mères,

Remerciements

Trois années de thèse s'achèvent et c'est une belle page qui se tourne. Des heures passées à élaborer les nanostructures qui vous seront décrites dans ce manuscrit, à les caractériser, à changer des paramètres, à les élaborer à nouveau avant de pouvoir enfin maîtriser 'un petit peu' leur croissance. Des heures passées sous les néons de l'ESRF à jouer avec le bâti d'épitaxie, à monter, descendre, stabiliser la température, couper les flux, allumer la cellule plasma, suivre les images RHEED, transférer les échantillons et parfois, les laisser tomber et disparaître dans la machine...

Je remercie Noël Magnea qui m'a accueilli dans le Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée (DRFMC) au CEA Grenoble et Emmanuel Hadji qui fut mon directeur de laboratoire durant ces trois années. Je remercie très chaleureusement mon directeur de thèse, André Barski, qui dès mon stage de DEA m'a fait confiance et m'a initié à l'épitaxie par jets moléculaire sur un bâti très bien entretenu et très performant (pression à froid proche de 10^{11} mbar). Il a su me laisser une grande liberté d'action et me guider, me conseiller lorsque je rencontrais des difficultés. Ces trois années passées à ses côtés ont été très enrichissantes, sur le plan scientifique et sur le plan humain. Je garderai de très bon souvenirs de ces moments passés avec lui sur le bâti, de son enthousiasme lorsqu'enfin, les résultats d'AFM nous annoncaient de bonnes nouvelles ou de son dépit lorque la 17^{ime} tentative de croissance échouait... Merci aussi pour tous les moments qu'on a passé ensemble en conférence comme à Venise ou à Grindelwald.

Je tiens à exprimer ma sincère reconnaissance à Kuntheak Kheng professeur à l'Université Joseph Fourier qui fut président du jury, à Yves Garreau du synchrotron SOLEIL et professeur à l'Université Paris Diderot, et à Olivier Briot, chargé de recherche au CNRS à Montpellier, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Je tiens également à remercier chaleureusement les membres du jury, Jean Massies du CRHEA Sophia Antipolis et Stefano Colonna de l'ISM à Rome.

Je tiens également à remercier Till Metzger, Tobias Schuelli et Gilles Renaud qui m'ont initié aux différentes techniques synchrotron et m'ont fait profiter de leurs connaissances des techniques de diffraction et de diffusion en incidence rasante. Merci Tobias pour ton enthousiasme lors de ces longues nuits passées dans l'anneau à chercher un lointain pic de diffraction... Merci aussi à Hubert Renevier et Vincent Favre Nicolin qui m'ont ouvert les portes de la ligne D2AM et m'ont fait découvrir les joies de la diffraction anomale et du DAFS. Leur motivation et l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux et leur aide dans le traitement des données m'ont permis d'avancer rapidement durant cette dernière année de thèse. Merci aussi à Yohann Coraux pour son aide et sa pédagogie lors des expériences synchrotron sur D2AM. Je remercie également Catherine Priester pour les simulations pas toujours évidentes qu'elle a menées sur nos échantillons, et qui nous ont permis d'avancer dans la compréhensension des phénomènes physiques.

Je suis très reconnaissant à Fabio Comin et Joel Chevrier pour l'accès à l'AFM du SSL à l'ESRF ; une grande partie de cette thése repose sur cet instrument. Merci à Jean

Luc Rouvière et Pascale Bayle Guillemaud de m'avoir permis de caractériser mes échantillons en microscopie électronique en transmission et d'accéder ainsi à des informations structurales très précieuses (oui il y avait bien du germanium dans nos fils ! !). Merci également à Pascal Gentile et Vincent Calvo pour leur soutien durant ces trois années, leur disponibilité et leur gentillesse.

Ce travail n'aurait pu avoir lieu sans le soutien technique de Pierre Noé, Marion Noblet, Olivier Ulrich et Eric Delamadeleine ; je les remercie pour leur intérêt et pour le temps qu'ils ont pu me consacrer.

Je remercie enfin les nombreuses personnes du CEA et de l'ESRF que j'ai croisées tous les jours. J'en profite pour remercier plus particulièrement Carmelo Castagna qui a su résoudre bien des problèmes administratifs. Je voudrais aussi remercier les personnes qui ont travaillé sur le bâti EJM ; Mickael Derivaz qui m'a transmis sa passion pour l'épitaxie (et m'a fait découvrir le whisky thailandais), Valier Poydenot avec qui j'ai passé de longues heures devant le microscope, essayant d'aligner mes nanofils dans la direction souhaitée, merci pour ton soutien durant ces trois années. Un grand marci aussi à Thibaut Devillers pour ces nombreux moments mémorables, à écrire un abstract ou un proposal pour le lendemain, à transférer un échantillon vers 21H30 ou à remonter pour la troisième fois en une semaine le manipulateur.

Je ne saurais finir sans avoir une pensée amicale pour l'ensemble des stagiaires, thésards ou post-docs grâce à qui je garderai un très bon souvenir de ces trois années.

Table des matières

Introduction générale **1**

Bibliographie **3**

Chapitre 1 Epitaxie par jets moléculaires de germanium et silicium sur silicium **5**

1.1 Introduction 6
1.2 L'origine de l'épitaxie par jets moléculaires 6
1.3 Principes de la croissance cristalline sous ultravide 6
1.3.1 Environnement ultravide 6
1.3.2 Mécanismes de croissance épitaxiale sur la surface du cristal 7
1.3.3 Les différents modes de croissance cristalline 8
1.4 L'homoépiataxie sur Si 10
1.4.1 Structure cristalline du Si 10
1.4.2 Homoépitaxie du Si sur Si(001) 12
1.4.3 Croissance sur Si(111) 14
1.4.4 Croissance d'une surface à marches en homoépitaxie ; modèle BCF . 14
1.4.5 Limites de la théorie classique BCF 16
1.5 L'hétéroépitaxie Ge sur Si 17
1.5.1 Propriétés élastiques des cristaux cubiques 17
1.5.2 Croissance de boîtes quantiques de Ge sur Si(001) 18
1.5.3 Croissance de boîtes quantiques de Ge sur Si(111) 20
1.5.4 Encapsulation des îlots de Ge dans le silicium : modification de la forme des îlots et interdiffusion 21

Bibliographie **23**

Chapitre 2 Techniques expérimentales **27**

2.1 Le bâti d'épitaxie par jets moléculaires 28

2.2 Caractérisations in situ 29

2.2.1 Diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED) 29

2.3 Caractérisations ex situ 32

2.3.1 Microscopie à Force Atomique 32

2.3.2 La spectrométrie EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) 34

2.3.3 La diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante (GISAXS) 38

2.3.4 La diffraction des rayons X en incidence rasante (GID) 41

Bibliographie **47**

Chapitre 3 Croissance de boîtes quantiques de Ge à travers une fine couche d'oxyde de silicium **49**

3.1 La procédure d'élaboration de boîtes de Ge à travers une couche de SiO_x . 51

3.1.1 Formation de la couche d'oxyde SiO_x 51

3.1.2 Dépôt de Ge et croissance des boîtes à travers SiO_x sur Si(001) . . 53

3.2 Caractérisation des boîtes de Ge en utilisant le rayonnement synchrotron en incidence rasante 57

3.2.1 Etude de la contrainte et de la morphologie des boîtes de Ge épitaxiées à travers une fine couche d'oxyde SiO_x 57

3.2.2 Etude en EXAFS des boîtes de Ge épitaxiées à travers une couche d'oxyde 59

3.3 Encapsulation des boîtes de Ge épitaxiées à travers SiO_x dans le Si 64

3.4 Elaboration de multicouches de boîtes 66

3.5 Propriétés optiques des boîtes élaborées à travers SiO_x 68

3.6 Conclusion et perspectives 71

Bibliographie **73**

Chapitre 4 Croissance auto organisée de boîtes de Ge sur îlots de Si **77**
4.1 Introduction 78
4.2 Elaboration des boîtes sur îlots 79
4.2.1 Croissance des îlots de Si par épitaxie latérale sur SiO_2 79
4.2.2 Elaboration des boîtes de Ge sur les îlots de Si 82
4.2.3 Influence de la taille des îlots de Si sur la croissance des boîtes de Ge 85
4.3 Propriétés optiques de boîtes quantiques uniques de Ge encapsulées dans le Si 87
4.3.1 Encapsulation des boîtes dans le Si 87
4.3.2 Propriétés optiques 88
4.4 Conclusion et perspectives 94

Bibliographie **95**

Chapitre 5 Croissance de nanofils de Si et réalisation d'hétérostructures Si/Ge dans les nanofils **97**
5.1 Introduction 98
5.2 Croissance de nanofils de Si 99
5.2.1 Epitaxie par jets moléculaires de nanofils de silicium par la voie VLS100
5.2.2 Influence de la température de croissance sur la morphologie des nanofils 104
5.2.3 Modèle de croissance 106
5.2.4 Direction de croissance et orientation du substrat 106
5.2.5 Morphologie des nanofils de Si 108
5.3 Formation d'hétérostructures SiGe dans les nanofils de Si 111
5.3.1 Introduction 111
5.3.2 Croissance par EJM d'hétérostructures SiGe dans les nanofils de Si 113
5.3.3 Etude par diffraction des rayons X de nanofils de SiGe 115
5.3.4 Propriétés optiques des nanofils de Si/Ge 118
5.4 Conclusion et Perspectives 122

Bibliographie **123**

Conclusion et perspectives **127**

Introduction générale

Les matériaux semi-conducteurs sont à la base de l'électronique contemporaine et le silicium constitue actuellement le matériau semiconducteur le plus utilisé en microélectronique, grâce à ses propriétés physico-chimiques et électroniques remarquables et à une technologie à faible coût parfaitement maîtrisée. L'évolution de la microélectronique est caractérisée par une intégration croissante des fonctions électroniques sur une même puce, ce qui nécessite de réduire au maximum la taille des composants (transistor, connecteur,..). Ainsi, le nombre de transistors par puce, dont l'évolution est décrite par la loi de Moore (loi empirique), double tous les deux ans [1] et la taille caractéristique des canaux de transistors est inférieure à 100 nm actuellement. Cependant à ces échelles sub-microniques, de nouveaux effets apparaissent et ne peuvent être décrits de manière classique. Les fluctuations de taille, la diffusion des dopants, les problèmes d'interfaces posent de nombreux problèmes technologiques. Ces limites suscitent deux principaux axes de recherche :

- améliorer la technologie et continuer à repousser ses limites
- exploiter les effets de confinement quantiques induits par la réduction des tailles dans les matériaux semiconducteurs.

Cette thèse sur l'épitaxie de nanostructures de Ge sur Si s'inscrit dans ce deuxième axe de recherche. Les nanostructures d'éléments IV (Ge, Si) présentent un grand intérêt du point de vue fondamental (mécanismes de croissance, confinement quantique,..) comme du point de vue appliqué. En effet, les nanostructures de germanium encapsulées dans le silicium ou de l'oxyde possèdent de nouvelles propriétés optiques et électroniques qui pourraient être utilisée dans des dispositifs tels que les interconnexions optiques, les transistors, les photodétecteur ou les mémoires à un électron [2, 1]. L'enjeu pour le développement de nouveaux composants à base de nanostructures Ge/Si est de contrôler l'élaboration d'objets de très faibles dimensions, en grande densité et de maîtriser leur localisation. Il faut en plus être capable de caractériser précisément les nanostructures élaborées. Ce travail de thèse a consisté à élaborer par la voie d'épitaxie par jets moléculaires (EJM) des nanostructures de germanium sur silicium à caractériser leurs propriétés structurales et optiques. Nous nous sommes intéressé à trois types de nanostructures de Ge qui sont particulièrement prometteuses pour intégrer des dispositifs sur Si :

1. des boîtes quantiques isolées de Ge de forte densité (10^{11} par cm^2) et de tailles nanométriques (diamètre de l'ordre de 10nm, hauteur de 3 nm) en épitaxie sur Si,
2. des boîtes de Ge isolées, auto organisées sur des îlots de Si,
3. des nanostructures de Ge incorporées dans des nanofils de Si.

[1] International Technology Roadmap for Semiconductors http ://www.itrs.net/

Le premier chapitre présente tout d'abord les principes de la croissance cristalline sous ultravide par EJM puis passe en revue les concepts généraux de croissance cristalline de germanium et silicium sur silicium afin de comprendre la formation spontanée de nanostructures.

Dans le deuxième chapitre, nous décrivons les principales techniques expérimentales qui ont été utilisées pour mener à bien ce travail : l'épitaxie par jets moléculaire, la microscopie à force atomique (AFM) et la diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED). Dans ce chapitre un accent particulier est mis sur les différentes techniques synchrotron qui nous ont permis d'obtenir des informations morphologiques, structurales ou chimiques sur ces très petits objets. Nous détaillons en particulier la diffraction des rayons X (GID) et la diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante (GISAXS) ainsi que la spectrométrie d'absorption des rayons X (EXAFS).

Dans le troisième chapitre, nous décrivons la procédure d'élaboration de boîtes nanométriques de Ge à travers une couche ultrafine d'oxyde SiO_x élaborée in situ. Une étude complète par GID, GISAXS et EXAFS des propriétés structurales et chimiques de ces nanostructures est présentée. La combinaison de ces techniques permet de distinguer les effets de contrainte et d'interdiffusion dans les nanostructures. L'encapsulation des boîtes dans le silicium et les propriétés optiques des boîtes sont discutées.

Le dépôt sélectif de boîtes quantiques de Ge sur des îlots de Si est présentée dans le quatrième chapitre. Nous décrivons en premier lieu la réalisation des îlots par épitaxie latérale sur une couche d'oxyde puis nous détaillons la croissance des boîtes de Ge sur ces îlots. L'influence de la taille des îlots sur la croissance des boîtes de Ge est discutée sur la base d'observations AFM, de mesures GISAXS et d'un calcul en élasticité continu. Les boîtes peuvent être encapsulées dans une couche de Si avec très peu de défauts cristallins. Les propriétés optiques des ces boîtes une fois encapsulées sont étudiées par photoluminescence et micro cathodoluminescence.

Le cinquième chapitre traite de l'élaboration de nanofils de Si et SiGe sur Si. Après une présentation de la technique de croissance des nanofils de Si en EJM, nous discutons l'influence des paramètres de croissance sur l'élaboration des nanofils. Nous mettons ensuite en évidence la possibilité d'incorporer des nano objets de Ge dans les nanofils. Une étude complète de leur composition, sur la base de mesures en diffraction anomale, est présentée. Les résultats obtenus sont confirmés par des observations en microscopie électronique haute résolution.

Nous terminerons ce mémoire (chapitre conclusion générale) en rappelant les principaux résultats obtenus et nous discuterons des questions qui restent ouvertes. Certains résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de ce travail n'ont pas été suffisamment approfondis. Certains ont été confrontés à des modèles théoriques sans grand succès, nous en discuterons dans ce chapitre.

Package minitoc(hints) Warning : <W0024> (minitoc(hints)) Some hints have been written (minitoc(hints)) in the Manuscrit.log file.

LaTeX Warning : There were multiply-defined labels.

Bibliographie

[1] W. Lu, J. Xiang, B. P. Timko, Y. Wu et C. M. Lieber, *One dimensional hole gas in germanium/silicon nanowire heterostructures*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 102 (2005), p 10046.

[2] A. I. Yakimov, A. V. Dvurechenskii, A. I. Nikiforov, S. V. Chaikovskii et S. A. Tiis, *Ge/Si photodiodes with embedded arrays of Ge quantum dots for the near infrared (1,3-1,5 μm) region*, Semicond., 37 (2003), p 1345.

Chapitre 1

Epitaxie par jets moléculaires de germanium et silicium sur silicium

Sommaire

1.1 Introduction 6
1.2 L'origine de l'épitaxie par jets moléculaires 6
1.3 Principes de la croissance cristalline sous ultravide 6
1.3.1 Environnement ultravide 6
1.3.2 Mécanismes de croissance épitaxiale sur la surface du cristal . . 7
1.3.3 Les différents modes de croissance cristalline 8
1.4 L'homoépiataxie sur Si 10
1.4.1 Structure cristalline du Si 10
1.4.2 Homoépitaxie du Si sur Si(001) 12
1.4.3 Croissance sur Si(111) 14
1.4.4 Croissance d'une surface à marches en homoépitaxie ; modèle BCF 14
1.4.5 Limites de la théorie classique BCF 16
1.5 L'hétéroépitaxie Ge sur Si 17
1.5.1 Propriétés élastiques des cristaux cubiques 17
1.5.2 Croissance de boîtes quantiques de Ge sur Si(001) 18
1.5.3 Croissance de boîtes quantiques de Ge sur Si(111) 20
1.5.4 Encapsulation des îlots de Ge dans le silicium : modification de la forme des îlots et interdiffusion 21

1.1 Introduction

Le terme « épitaxie » (du grec « épi »- par dessus et « taxie »- ordre) fut proposé dans les années 30 par le minéralogiste français L. Royer pour désigner la juxtaposition régulière de deux espèces cristallines. On utilisera le terme homoépitaxie si le matériau déposé est le même que le substrat (Si/Si,..) et dans le cas contraire, on parlera d'hétéroépitaxie (Ge/Si,..). L'épitaxie par jets moléculaires (EJM) permet de réaliser dans un environnement ultravide (10^{-10} à 10^{-11} Torr) la croissance épitaxiale de couches fines de semiconducteurs, métaux ou isolants, par réaction entre un faisceau d'atomes ou de molécules et la surface d'un substrat. Les vitesses de croissance typiques, souvent inférieures à la monocouche par seconde (MC/s), sont suffisemment lentes pour assurer une diffusion des espèces sur la surface du substrat, ce qui permet d'obtenir des surfaces de faible rugosité. Il est aussi possible d'interrompre instantanément le flux d'un élément et de contrôler ainsi des changements de composition ou de dopage sur des échelles atomiques. La croissance par EJM s'effectue loin de l'équilibre thermodynamique. Elle est gouvernée principalement par la cinétique des processus de croissance entre les couches atomiques superficielles du substrat et les atomes du flux incident. Réalisée dans un environnement ultravide, la croissance peut être contrôlée *in situ* par différentes techniques comme la diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED) ou l'ellipsométrie.

1.2 L'origine de l'épitaxie par jets moléculaires

Les premières croissances par EJM de couches fines furent réalisées sur le système III-V à la fin des années 50 par Günther [14]. Celui ci réussit la croissance de films minces stoechiométriques d'InAs et d'InSb qui, déposés sur un substrat en verre étaient polycristallins. Il fallu attendre presque 10 ans avant que Davey et Pankey ne réalisent la croissance d'une couche mince monocristalline de GaAs sur un substrat monocristallin [10]. Au début des années 70, les mécanismes de croissance des matériaux III-V par EJM furent principalement étudiés au sein des laboratoires Mullard en Angleterre et des laboratoires Bell aux Etats Unis [1, 9]. En utilisant des sources solides pures de gallium et d'arsenic, ces derniers ont montré la bonne qualité de la croissance sur GaAs dans une enceinte où régnait un vide poussé (10^{-10} à 10^{-11} Torr). En 1983, Neave *et al.* [25] et van Hove *et al.* [17] montrent l'intêret d'utiliser les oscillations RHEED durant la croissance cristalline pour contrôler précisément l'épaisseur des films minces et des super-réseaux de semiconducteurs. L'étude des oscillations RHEED permettra aussi de mieux connaître les mécanismes de croissance cristalline, d'incorporation de dopants ou les phénomènes de diffusion de surface [13].

1.3 Principes de la croissance cristalline sous ultravide

1.3.1 Environnement ultravide

L'épitaxie de films minces par EJM nécessite un environnement ultravide (P<10^{-9} Torr). La croissance sous faible flux (de l'ordre d'1 MC/s) et la nécessité d'obtenir une

concentration en contaminants dans la couche épitaxiée la plus faible possible entrainent une limitation rigoureuse de la pression totale résiduelle dans le bâti d'épitaxie. En effet considérons que pour épitaxier une couche avec un taux négligeable d'impureté, on doit remplir la condition : t_{mat}=10^5 t_{imp} avec t_{mat} le temps nécessaire pour déposer une monocouche de matériau et t_{imp} le temps nécessaire pour déposer une monocouche d'impureté [15]. En tenant compte des faibles vitesses de croissance en EJM, cette condition impose que la pression résiduelle dans la chambre soit inférieure à 10^{-11} Torr. Heureusement, cette condition n'est pas stricte car il faut aussi tenir compte des coefficients de collage des atomes en présence. En ce qui concerne le Si, il a été reporté dès les années 70 que le coefficient de collage d'un atome de Si sur une surface de Si pour des températures inférieures à 950 °C était proche de 1 alors que le coefficient de collage d'une impureté est largement inférieur à 1 (0,4 pour un atome de phosphore à 800 °C) [2]. On pourra retenir comme ordre de grandeur qu'à 10^{-5} Torr, avec un coefficient de collage de 1, on adsorbe une monocouche d'impureté par seconde sur la surface tandis qu'à 10^{-9} Torr, on adsorbe une monocouche par heure.

1.3.2 Mécanismes de croissance épitaxiale sur la surface du cristal

Lors de la croissance, les éléments moléculaires ou atomiques arrivant sur le substrat forment une phase gazeuse proche de la surface comme le montre la figure 1.1. La croissance épitaxiale a lieu au niveau de la surface du substrat et fait intervenir plusieurs processus dont les plus importants sont :

- l'adsorption d'un atome ou d'une molécule sur la surface. Il y a deux types d'adsorption, la physisorption lorsqu'il n'y a pas de transfert d'électrons entre l'atome adsorbé et le l'adsorbant, les forces attractives étant alors de type van der Waals et la chemisorption lorqu'il y a un transfert d'électron, les forces attractives étant alors liées aux liaisons chimiques formées. En général, les énergies d'adsorption pour la physisorption sont plus petites que pour la chemisorption. Lors de la croissance EJM on observe expérimentalement, dans de nombreux cas un processus en deux phases. Les espèces moléculaires ou atomiques atteignent un état chemisorbé en passant d'abord par un état physisorbé [27].
- la diffusion sur la surface. La longueur de diffusion des adatomes (L) sur une surface plane peut s'exprimer en fonction du coefficient de diffusion de surface (D_s) et du flux d'adatomes F (d'après [34]) :

$$L \approx (\frac{D_s}{F})^{\frac{1}{6}} \tag{1.1}$$

  La longueur de diffusion des atomes dépend de la vitesse de croissance, de l'énergie de surface et de la température du substrat.
- l'incorporation des éléments atomiques au sein du réseau cristallin du substrat ou de la couche déjà épitaxiée et la désorption thermique des espèces non incorporées (passage adatome-vapeur). La probabilité de desorption des adatomes sera par exemple quasi négligeable dans le cas de l'épitaxie de Si ou presque comparable à la probabilité de diffuser lors de l'épitaxie de CdTe.

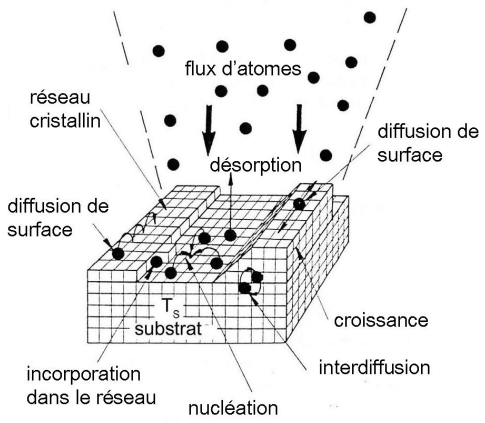


FIG. 1.1 : Illustration schématique des différents processus de croissance surfacique par EJM

1.3.3 Les différents modes de croissance cristalline

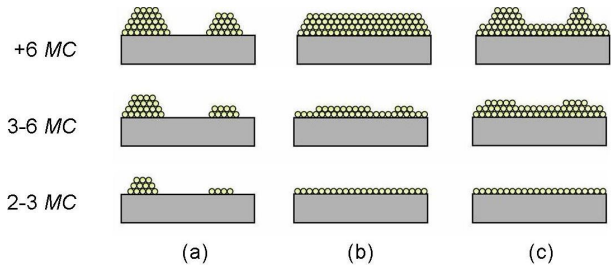


FIG. 1.2 : Classification des différents mode de croissance : (a) croissance 3D par la formation d'îlots (Volmer-Weber) (b) croissance 2D couche par couche (Frank-van der Merwe), et (c) croissance 2D puis 3D (Stranski-Krastanov).

Les trois principaux modes de croissance cristalline sur une surface monocrystalline sont représentés schématiquement figure 1.2. Le mode Volmer-Weber (voir figure 1.2(a)) correspond à une croissance en îlots. Dans ce cas, les atomes déposés sont plus fortement liés entre eux qu'avec le substrat. Ce mode de croissance est observé dans de nombreux systèmes de type métal sur isolant. Dans une croissance de type Frank-van der Merwe (voir figure 1.2(b)), l'énergie des atomes déposés est minimisée lorsque le substrat est entièrement couvert. Dans ce cas, le dépôt a tendance à se faire couche par couche, à condition que les adatomes diffusent assez vite à la surface pour s'incorporer aux bords d'îlots. C'est généralement le type de croissance observée pour certains systèmes de type métal sur métal, pour des gaz rares sur certains métaux et dans le cas de l'homoépitaxie de semiconducteurs (Si/Si par exemple). Le dernier mode de croissance (voir figure

1.2(c)), dit de Stranski Krastanov (SK) est un mode intermédiaire qui apparait le plus souvent dans le cas d'une croissance hétéroépitaxiale (Ge sur Si). Un faible désaccord de paramètre de maille entre le matériau épitaxié et le substrat induit une contrainte dans la couche déposée épitaxiée. La croissance est d'abord bidimensionnelle et se fait monocouche par monocouche, entrainant une augmentation de cette contrainte. Puis au dessus d'une épaisseur déposée notée hc (épaisseur critique), une relaxation élastique entraine la formation d'îlots 3D au dépend du matériau déjà déposé. La transition d'un îlot $2D$ à un îlot $3D$ à nombre d'atomes constant permet un gain d'energie élastique de l'ordre de 20% [22]. Plus un îlot sera haut, plus il permettra de relaxer élastiquement la contrainte. Cependant, sa surface totale augmente et donc le coût en énergie de surface est élevé. C'est cette compétition entre gain d'énergie élastique et coût d'énergie de surface qui conditionne le mode de relaxation SK. La transition SK a été modélisée par Tersoff *et al.* [33] qui ont fait le bilan d'énergie δE entre le coût en énergie nécessaire pour former des facettes, $\delta E_{surf}(> 0)$, et le gain en énergie élastique $\delta E_l(< 0)$:

$$\delta E = \delta E_{surf} + \delta E_l$$

Lorsque δE est positif, la transition 2D-3D est défavorable (c'est le cas des premiers stades de croissance) puis lorsque δE devient négatif, la transition devient favorable. Ce bilan d'énergie est tracé en figure 1.3 et fait apparaitre qu'à partir d'un volume critique Vc, le bilan d'énergie décroit continuellement. Ce modèle met aussi en évidence que la transition SK sera favorisée si le désaccord de paramètre de maille entre le film épitaxié et le substrat est grand.

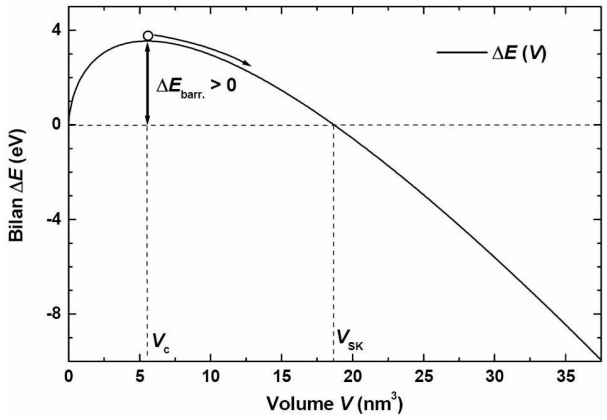


FIG. 1.3 : Tracé du bilan δE en fonction du volume V déposé (d'après [33]).

Au delà de la relaxation élastique, pour des épaisseurs de couches épitaxiées plus importantes et en fonction du désaccord de paramètre de maille par rapport au substrat, une relaxation plastique conduit à la formation de dislocations.

1.4 L'homoépiataxie sur Si

1.4.1 Structure cristalline du Si

Le silicium cristallise en phase cubique dans la structure diamant décrite dans la figure 1.4.

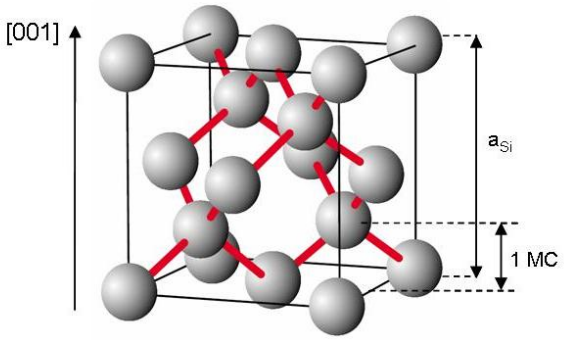


FIG. 1.4 : Maille diamant du silicium. Le paramètre de maille est $a_{Si} = 5,431\dot{A}$. Dans la direction de croissance [001], nous appelons monocouche (MC) un plan (004), c'est-à-dire qu'une MC a une épaisseur $a_{Si}/4$.

Son paramètre de maille est 5,431 $\dot{A}$. La configuration des atomes de Si forme un tétraèdre régulier de paramètre a_{Si-Si}=2,35 $\dot{A}$. Les terminaisons atomiques idéales de la structure diamant selon les faces (111), (100) et (110) sont représentées sur la figure 1.5.

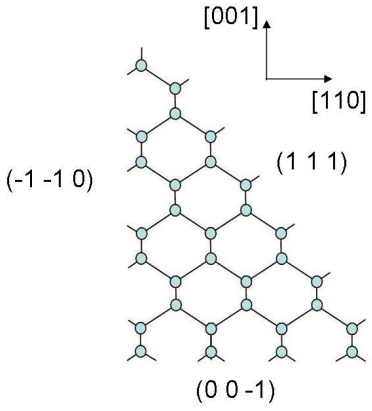


FIG. 1.5 : Schéma de la terminaison atomique idéale d'une structure diamant selon les trois faces de plus bas indices (111), (110) et (100)

Les faces (110) et (100) présentent une symétrie d'ordre deux tandis que la face (111)

présente une symétrie d'ordre trois. Dans ce travail, nous avons réalisé les croissances sur les faces (100) et (111) du silicium. Nous allons décrire plus précisément les caractéristiques de ces deux faces dans les paragraphes qui suivent.

La face (100) du silicium

Sur la surface (100) du silicium, chaque atome possède deux liaisons pendantes. Le réseau de surface est un carré de paramètre de maille 3,84 $\dot{A}$. Afin de réduire le nombre de liaisons pendantes, la surface se reconstruit (2×1). Cette reconstruction est schématiquement représentée sur la figure 1.6.

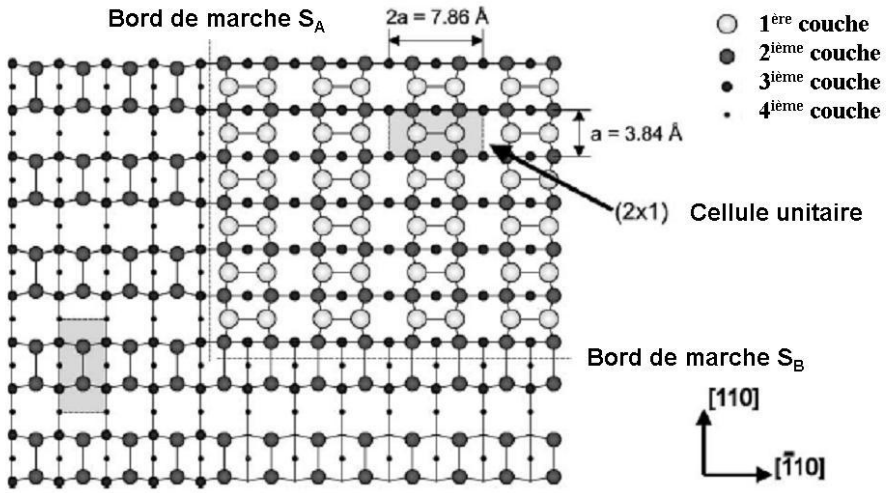


FIG. 1.6 : Schéma de la reconstruction (2×1) de la surface Si(001) avec terrasses. La terrasse supérieure (en haut à droite) est séparée de la marche inférieure (à gauche) par les limites S_A et S_B. Une cellule rectangle unitaire est représentée en gris sur chacune des terrasses. A cause de la symétrie diamant du Si, cette cellule est tournée de 90° entre les deux terrasses.

Le long des directions [110], la distance entre deux atomes adjacents est réduite pour former des dimères. La formation de ces dimères permet de réduire le nombre de liaisons pendantes à une par atome. Les dimères ont des orientations différentes (rotation de 90°) sur les terrasses adjacentes séparées par une marche monoatomique. Cette différence d'orientation des dimères en bord de marche a une influence sur la morphologie des bords de marche à grande échelle. Si les dimères sont parallèles au bord de marche (S_A), celle ci aura une forme plutôt droite alors que s'ils sont perpendiculaires au bord de marche (S_B), celui ci apparaîtra plus rugueux. Cette succession de marches rugueuses et droites est observée par AFM après une croissance homoépitaxiale Si sur Si comme le montre la figure 1.7.

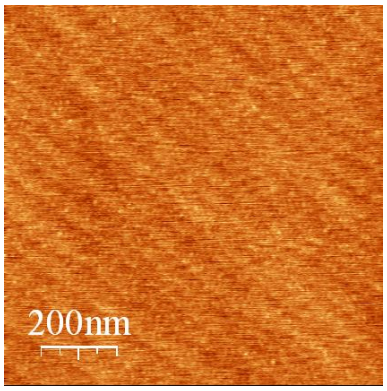


FIG. 1.7 : Image AFM d'une surface de Si(001) après dépôt d'une couche de Si d'épaisseur 50 nm et d'un recuit à haute température.

La face (111) du silicium

Dans la direction [111], la structure cristalline du silicium correspond à un empilement de bicouches de silicium reconstruites (1×1) (avec un paramètre de maille de $3,84\dot{A}$). La face (111), qui présente une symétrie d'ordre trois, possède des directions équivalentes par rotation de 120°. Ainsi, les directions $[11\overline{2}]$, $[\overline{2}11]$ et $[1\overline{2}1]$ sont équivalentes. La surface Si(111) après dégazage et désorption de l'oxyde de silicium présente à haute température une reconstruction (1×1) qui se transforme en dessous de 830°C en une reconstruction (7×7) [16]. Pour minimiser l'énergie de surface, les atomes des dernières couches se réarrangent pour former un réseau à deux dimensions entrainant une diminution du nombre de liaisons pendantes à la surface. En étudiant cette surface sous ultravide en diffraction d'électrons par transmission [32], Takayanagi proposa un modèle atomique en 1985 ; le Dimer-Adatom-Stacking fault (DAS), en accord avec les premières images tunnel de la (7×7) obtenues par Rohrer et Binnig en 1982 [3]. Le modèle atomique de la surface Si(111) reconstruite (7×7) est représenté figure (1.8). La reconstruction (7×7) contient douze adatomes (atomes saturant les liaisons pendantes de la première couche) arrangés en deux demi-cellules reconstruites (2×2), six atomes restant (atomes de la première couche non saturés par un adatome) et une lacune.

1.4.2 Homoépitaxie du Si sur Si(001)

Lors d'une croissance de Si sur la surface Si(001), les atomes de silicium incidents sont adsorbés à la surface de l'échantillon sur des sites souvent métastables à partir desquels ils peuvent migrer et s'incorporer au cristal. Si l'énergie de liaison entre l'atome de Si et son site d'adsorption est grande comparée à l'énergie thermique kT, l'adatome aura une grande probabilité de rester sur la surface jusqu'à son incorporation. Pour le Si, le coefficient de collage (nombre d'atomes qui restent sur la surface sur le nombre d'atomes ré-évaporés) est proche de 1 en dessous 950 °C. Sur la surface du Si, la présence de liaisons pendantes, la direction des liaisons et les reconstructions de surface induisent un grand nombre de sites d'adsorption possibles ainsi qu'un grand nombre de chemins de diffusion

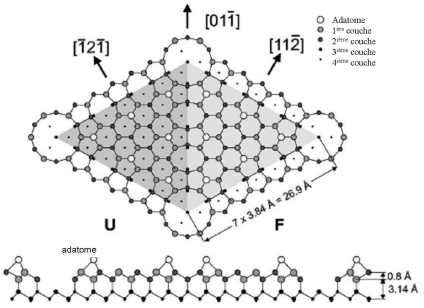


FIG. 1.8 : Modèle DAS (Dimer-Adatom-Stacking Faults) de la surface Si(111) reconstruite (7×7) proposé par Takayanagi *et al.* en 1985 [32].

possibles. De nombreuses études théoriques ont été menées sur l'adsorption des adatomes de Si, que ce soit par des calculs *ab initio* (Brocks *et al.* [5] en 1991, Smith *et al.* [31] en 1996) ou par des calculs *empiriques*. Cependant, les sites préferentiels d'adsorption ne sont pas nécessairement les sites les plus énergétiquement favorables [37]. En effet, le système étant loin de l'équilibre thermodynamique, la population d'adatomes située sur un minimum local d'énergie de surface est déterminée principalement par l'importance des barrières de diffusion autour de ce site. Ainsi, d'un point de vue énergétique, les adatomes de silicium devraient être principalement situés entre les rangées de dimères (minimum local d'énergie de surface) alors qu'en réalité, ils sont préférentiellement adsorbés sur le sommet des rangées de dimères [35]. La modélisation des barrières de diffusion permet d'expliquer cette observation [37].

Le phénomène de diffusion de surface est le processus cinétique le plus important durant la croissance. En effet, durant une croissance couche par couche, une forte diffusion des adatomes permet de lisser le front de croissance tandis qu'une diffusion trop faible induit une plus grande rugosité de la surface. Le coefficient de diffusion d'un adatome est donné par la loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 e^{(\frac{E_a}{RT})}$$

L'énergie d'activation E_a a été determinée par Mo *et al.* au début des années 90 et vaut pour un adatome de silicium :

$$E_a = 0.67 \pm 0.08 eV$$

tandis que le préfacteur D_0 est de l'ordre de $10^{-3}\mathrm{cm}^2/s$. La diffusion est fortement anisotrope. Elle est au moins 1000 fois plus rapide le long des rangées de dimères que perpendiculairement. La diffusion des adatomes joue un role très important dans les différents régimes de croissance possibles. Ainsi, lorsque la vitesse de croissance est faible et que la diffusion des adatomes vers les bords de marches atomiques est rapide, l'incorporation des atomes dans la couche épitaxiée a lieu principalement au niveau des marches. Dans ce régime de croissance par propagation des marches (stepflow), les atomes atteignent rapidement des sites de nucléation en bordure de marche avant d'avoir eu le temps d'interagir entre eux. La croissance par avancée de marche, qui sera décrite plus précisement grâce

au modèle BCF dans le paragraphe 1.4.4, a lieu à haute température et avec des vitesses de croissance relativement faibles. Par contre, si la diffusion des adatomes est faible, les adatomes s'accumulent sur les terrasses et interagissent afin de former des îlots 2D et l'on assiste à une croissance par coalescence d'îlots 2D. Ainsi, plusieurs études STM avec des vitesses de dépôts du Si entre 0.001 à 0.01 ML/s ont montré qu'en dessous de 600 K, la croissance se fait par nucléation d'îlots 2D (croissance couche par couche) tandis qu'en élevant la témpérature, on passe à une croissance par avancée de marche [35]. Typiquement, à 775 K, on obtient une croissance uniquement par avancée de marche.

1.4.3 Croissance sur Si(111)

Les premiers atomes de Si déposés sur la surface du Si(111) forment des clusters amorphes à l'intérieur des cellules de base reconstruites (7×7) [35]. Ces clusters cristallisent en îlots et prennent une forme triangulaire avec des facettes $\{\overline{1}\overline{1}2\}$ en bord d'îlot. Alors que le substrat n'est pas encore complètement couvert, une nucléation des adatomes de Si sur les îlots triangulaires a lieu. Pour des épaisseurs de Si déposées inférieures à deux monocouches, la croissance est de type Volmer-Weber. La coalescence de ces îlots, lorsque la quantité de silicium déposée augmente, fait apparaître de nouvelles facettes de type $\{11\overline{2}\}$ possédant une vitesse de croissance supérieure à celle des facettes $\{\overline{1}\overline{1}2\}$. Cette différence de vitesse de croissance entre les deux types de facettes favorise les facettes dont la croissance est la plus lente (figure 1.9).

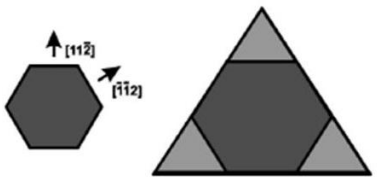


FIG. 1.9 : Schéma illustrant l'évolution naturelle d'un îlot de forme héxagonale présentant deux types de facettes avec des vitesses de croissance différentes (la vitesse selon [11$\overline{2}$] est plus grande que selon [$\overline{1}\overline{1}$2]). Les facettes de plus faible vitesse de croissance sont favorisées.

La coalescence des îlots a tendance à diminuer la rugosité de surface et l'on passe d'une croissance par îlots à une croissance couche par couche. Pour des températures supérieur à 550 °C, la croissance a lieu à la fois par avancée de marche en conservant une reconstruction de surface (7×7) et par coalescence d'îlots 2D avec une reconstruction de surface (5×5) [18]. Au delà de 850 °C, la croissance se fait uniquement par avancée de marches, sur de grandes échelles (figure 1.10).

1.4.4 Croissance d'une surface à marches en homoépitaxie ; modèle BCF

La croissance EJM est décrite généralement par le modèle élaboré en 1951 par Burton Cabrera et Frank, appelé modèle BCF [34, 6] qui s'applique à une croissance par avancée

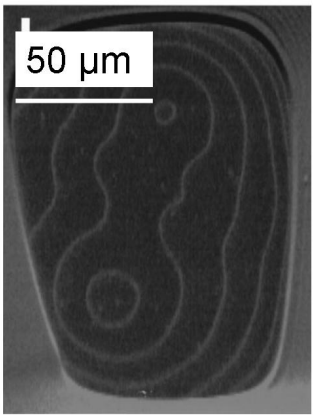


FIG. 1.10 : Image de microscopie électronique à balayage (MEB) d'une surface de Si ultraplat (présence de grandes terrasses avant croissance dont la largeur atteint plusieurs dizaines de microns) après une croissance à 875 °C suivie d'un recuit rapide à 969 °C d'après [12]. Les lignes blanches sont des marches atomiques

de marche. Ce modèle permet de quantifier la vitesse d'avancée d'une marche entre deux terrasses et d'en déduire la vitesse de croissance du cristal. On applique ici le calcul à une surface avec des marches dans la seule direction x, sans défauts. On considère que toute l'incorporation se fait en bord de marche (pas de nucléation sur les terrasses). On place l'origine des x au milieu d'une terrasse de largeur l. L'équation d'évolution dans un modèle continu s'écrit alors :

$$\frac{\delta\rho}{\delta t} = F + D_s \frac{\delta^2\rho}{\delta x^2 - \frac{\rho}{\tau}} \tag{1.2}$$

Avec $\rho(x)$, la densité d'adatomes entre deux marches, $1/\tau$ la probabilité d'évaporation d'un adatome par unité de temps et F le flux d'atomes incident. Le premier terme du second membre de l'équation (1.2) décrit le dépôt d'adatomes, soit par un jet soit depuis la vapeur, le second terme correspond à la diffusion et le dernier terme décrit l'évaporation. On admet qu'en bord de marche, $\rho(x)$ a sa valeur d'équilibre ρ_0 (l'émission et absorption d'adatomes par une marche doivent être suffisamment rapides). La vitesse de croissance du cristal dans la direction z (perpendiculaire au substrat) étant $\frac{dz}{dt} = \frac{aV}{l}$ avec V la vitesse d'avancée de marche et a la hauteur d'une marche monoatomique, on va exprimer V à partir de l'équation (1.2). Comme la diffusion des adatomes est bien plus rapide que le mouvement des marches, on peut négliger le terme $\frac{\delta\rho}{\delta t}$ dans l'équation (1.2). On détermine donc la densité de marches qui vérifie les conditions aux limites en $\pm\frac{l}{2}$ en posant $\kappa^2 = \frac{1}{D_s\tau}$:

$$\rho(x) = F\tau + \frac{\cosh(\kappa x)}{\cosh(\frac{\kappa l}{2})}(\rho_0 - F\tau) \tag{1.3}$$

En considérant un courant d'adatomes de la forme $j(x) = -D_s\frac{\delta\rho}{\delta x}$, on en déduit le

courant :

$$j(x) = -D_s\kappa \frac{\rho_0 - F\tau}{\cosh(\frac{\kappa l}{2})} \sinh(\kappa x) \tag{1.4}$$

et la vitesse d'une marche séparant deux terrasses de largeur l et l' :

$$V = a^2 D_s \kappa (F\tau - \rho_0)[\tanh(\frac{1}{2}\kappa l) + \tanh(\frac{1}{2}\kappa l')] \tag{1.5}$$

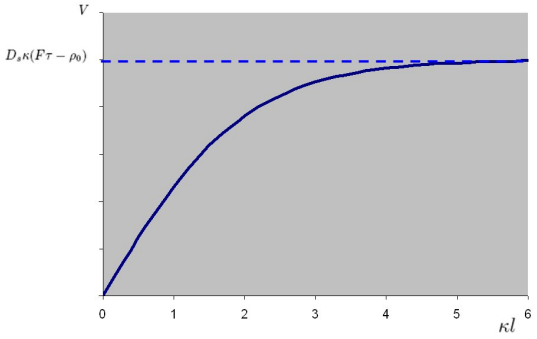


FIG. 1.11 : Vitesse d'avancée d'une marche en fonction de la longueur de terrasse

Enfin, on peut exprimer la vitesse de croissance du cristal dans la direction z :

$$\frac{dz}{dt} = \frac{Va}{l} = a^3(F - \frac{\rho_0}{\tau})\frac{2}{\kappa l}\tanh(\frac{1}{2}\kappa l) \tag{1.6}$$

1.4.5 Limites de la théorie classique BCF

Si la diffusion est trop lente (croissance basse température) ou si au contraire l'évaporation est trop importante (croissance à haute température), on cesse d'être dans une croissance par avancée de marche et on ne peut plus décrire la croissance par le modèle BCF. De plus, la théorie BCF suppose qu'une marche émet et absorbe des atomes vers la marche supérieure et la marche inférieure avec la même probabilité. En réalité il faut tenir compte de l'effet Erlich-Schwoebel qui décrit l'augmentation de la barrière de diffusion vue par un adatome lors de la descente d'une marche monoatomique [30]. Le potentiel vu par un adatome au niveau de la marche n'est pas symétrique, ce qui diminue la probabilité pour un adatome de descendre sur la marche inférieure (figure 1.12).

L'effet Schwoebel est une des causes possibles de la formation de paquets de marches ("step bunching") observée sur les surface (111) et (001) du silicium. L'apparition de paquets de marches fait l'objet de nombreux travaux, expérimentaux et théoriques sur la face (111) du silicium [26].

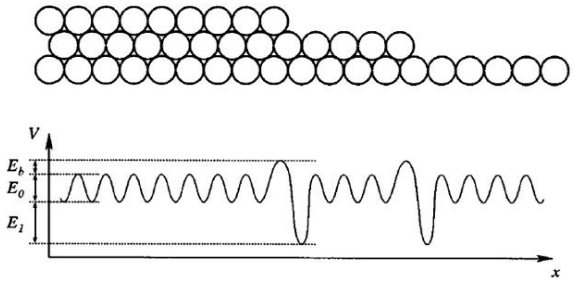


FIG. 1.12 : Schéma montrant les barrières énergétiques vues par un adatome lors de la diffusion.

1.5 L'hétéroépitaxie Ge sur Si

1.5.1 Propriétés élastiques des cristaux cubiques

Lorsqu'un solide cristallin est soumis à une contrainte (σ), la déformation qu'il subit est proportionnelle à cette contrainte, tant que la déformation reste faible ($\epsilon = \frac{\Delta l}{l} < 10^{-4}$). C'est la loi de Hooke :

$$\sigma = C.\epsilon$$

La constante C est équivalente à la raideur d'un ressort et s'appelle la constante élastique. Lorsqu'on considère un solide à trois dimensions, la loi de Hooke généralisée s'écrit :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\epsilon_{kl}$$

avec :

$$\epsilon_{kl} = \frac{1}{2}(\frac{\delta u_k}{\delta x_l} + \frac{\delta u_l}{\delta x_k})$$

où u_k représente le déplacement atomique dans la direction x_k, C_{ijkl} est un tenseur d'ordre 4 qui a 81 éléments. Dans un matériau de symétrie cubique comme c'est le cas du Si et du Ge, il existe une invariance par rotation de 90° autour des axes du cube. Il en découle, en utilisant la notation abrégée, que :

$$C_{iiii} = C_{1111} = C_{11}$$

$$C_{iijj} = C_{1122} = C_{12}$$

pour $i \neq j$

$$C_{ijij} = C_{2323} = C_{44}$$

La loi de Hooke s'écrit alors :

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{pmatrix}$$

De plus, si le cristal est isotrope, il conserve ses propriétés physiques dans toutes les directions. Par exemple une rotation d'un angle de 45° autour d'un des axes du cube nous donne une condition supplémentaire sur les coefficients élastiques d'un cristal cubique isotrope :

$$2C_{44} = C_{11} - C_{12}$$

On définit alors les coefficients de Lamé :

$$C_{11} = \lambda$$

$$C_{44} = \mu$$

Dans ce cas, le module de Young E qui est défini par la relation $\sigma_1 = E.\epsilon_1$ s'écrit :

$$E = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu}$$

et le coefficient de Poisson, correspondant au rapport entre la déformation latérale et la déformation longitudinale lors d'une sollicitation uniaxiale, devient :

$$\nu = -\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} = -\frac{\epsilon_3}{\epsilon_1} = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)}$$

1.5.2 Croissance de boîtes quantiques de Ge sur Si(001)

Lors du dépôt d'environ d'une monocouche de Ge, une reconstruction de surface de type $(2 \times N)$ apparait sur la surface de Si(001). Cette reconstruction est provoquée par l'apparition de lignes de dimères vacants qui permettent d'accomoder partiellement la contrainte induite par les 4,2 % de différence de paramètre de maille entre le substrat de silicium ($a = 5,4309\dot{A}$) et le germanium déposé ($a = 5,6575\dot{A}$) [36]. Lorsque l'épaisseur de Ge déposé atteint 2,5-3 monocouches, les terrasses évoluent en îlots 2D puis lorsque l'épaisseur de la couche 2D augmente, on observe une transition de croissance 2D-3D qui permet de relaxer la contrainte élastique avec la formation d'îlots à base rectangulaire, orientés selon les directions [100]. Ces îlots, appelés couramment "huttes", possèdent des facettes {105} qui forment un angle de 11,3° avec la direction [001]. Ces îlots sont partiellement relaxés élastiquement mais restent cohérents avec le substrat (pas de dislocations à l'interface substrat Si - îlots Ge). Des mesures de diffraction X ont mis en évidence une inhomogénéité de la contrainte dans ces îlots [21], qui sont complètement contraints à la base et partiellement relaxés au sommet. La croissance de ces îlots peut être observée en RHEED et se manifeste par l'apparition de "strikes" provenant des électrons diffractant sur les facettes {105} (voir cliché RHEED figure 1.13).

Un modèle cinétique permet de décrire le mécanisme de croissance de ces îlots à base rectangulaire allongée [35]. Au cours de la croissance, le volume de ces îlots augmente et pour relaxer la contrainte, des facettes plus raides, de type {113} et {102} apparaissent. Ces îlots dont le diamètre varie entre 50 et 100 nm sont appelés"dômes". La transition des îlots huttes en dômes ainsi que la coexistance des deux familles d'îlots ont été largement étudiée expérimentalement et théoriquement. La transition huttes en dôme dépend principalement des conditions expérimentales (température, flux déposé, ...). Ainsi, Ross

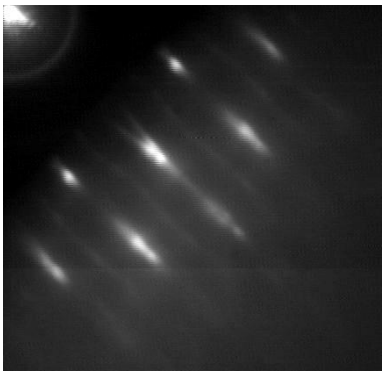


FIG. 1.13 : Image RHEED dans la direction [100] d'un dépôt de 4 MC de Ge à 550 °C. Les tiges de diffraction ou "strikes" proviennent des facettes {105} présentes sur les îlots huttes.

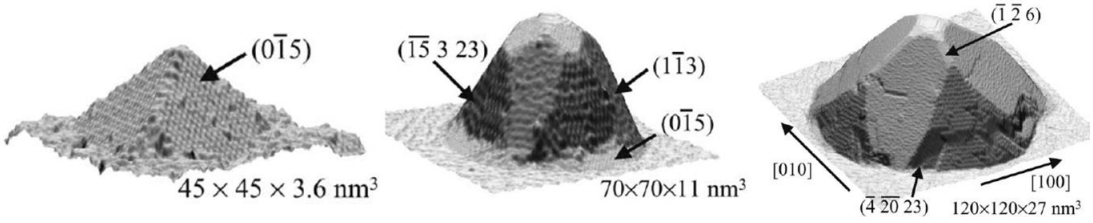


FIG. 1.14 : Images STM d'un îlot pyramidal, d'un dôme et d'une super dôme d'après [28].

et al. corrèlent cette transition à une discontinuité du potentiel chimique qui dépend de la forme de l'îlot. Cette transition de forme permet de réduire considérablement l'état de contrainte dans les îlots. En effet, les calculs montrent que le Ge est relaxé de 20 % dans les huttes alors qu'il peut l'être jusqu'à 50 % dans les dômes [11]. Un autre phénomène qu'il faut prendre en compte et qui permet de diminuer la contrainte élastique dans les îlots est l'interdiffusion des atomes de Si dans l'îlot de Ge. La composition moyenne de Si dans les boîtes de Ge, déterminée par spectrométrie EXAFS, est d'environ 30 % pour une croissance de Ge à 600 °C [4]. Cette relaxation de la contrainte par interdiffusion implique un transport du Si provenant du substrat vers les îlots de Ge. Liao *et al.* ont mis en évidence par TEM lors d'une croissance de Ge sur Si à 700 °C que l'interface îlot/substrat se déplace vers le substrat et que des tranchées apparaissent autour des dômes de Ge [20]. La dernière étape de l'évolution des îlots de Ge lors de leur croissance en taille est la formation de "super dômes" qui sont relaxés plastiquement avec la présence de dislocations de misfit à l'interface îlot-substrat et de fautes d'emplilements suivant les plans {111}. Une évolution typique de la morphologie des îlots de Ge durant la croissance est décrite dans la figure 1.14.

1.5.3 Croissance de boîtes quantiques de Ge sur Si(111)

Les premiers atomes de Ge sur la surface (111) du Si forment des îlots triangulaires 2D qui coalescent lorsque la quantité de Ge déposée augmente. Lorsque le substrat de Si est couvert entièrement par le Ge, la croissance a lieu couche par couche. Cette croissance bi-dimentionnelle se poursuit jusqu'à la transition Stranski Krastanov qui a lieu entre 3 et 5 monocouches selon la tempéature du substrat et la vitesse du flux de Ge [23]. Cette transition se traduit par l'apparition d'îlots tri-dimensionnels. Ces îlots ont une forme tétrahèdrique, tronquée au sommet, avec des facettes {113} sur les côtés. La reconstruction au sommet de ces îlots est de type (7×7) tandis que la couche de mouillage est reconstruite (5×5) (image STM figure 1.15).

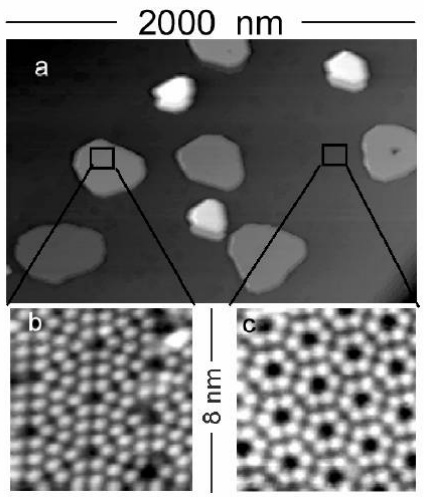


FIG. 1.15 : Image topographique d'îlots de Ge sur une surface Si(111) après un dépôt de 9MC de Ge. Sur l'image STM (a), deux types de reconstructions de surface sont observées : (b) (7×7) sur le sommet d'un îlot et (c) (5×5) sur la couche de mouillage d'après [23]

La hauteur des îlots augmente avec le dépôt de Ge et de nouvelles facettes plus raides de type {117} et {100} apparaissent (figure 1.16).

Lorsque la hauteur des îlots atteint à peu près 48 nm, la contrainte est relaxée partiellement par l'introduction de dislocations dans la direction [110] [19] et/ou par un changement de morphologie (l'îlot s'arrondit) [7]. Comme dans le cas de la croissance Ge/Si(001), des tranchées se forment autour des îlots (déjà visibles sur la figure 1.15). L'interdiffusion du Si dans les îlots, mesurée par spectrométrie EXAFS est de l'ordre de 35 % pour des températures de croissance proche de 530 °C [24].

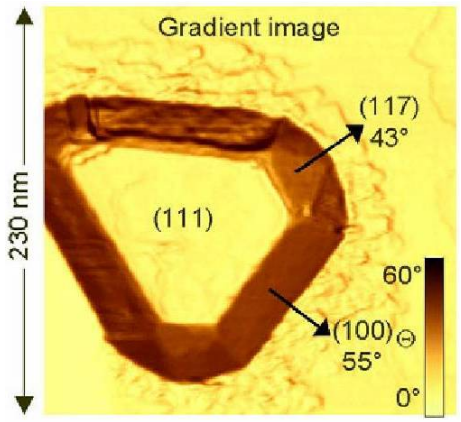


FIG. 1.16 : Image STM topographique en mode dérivée après un dépôt de 2,5 nm de Ge à 450 °C d'après [23]

1.5.4 Encapsulation des îlots de Ge dans le silicium : modification de la forme des îlots et interdiffusion

L'encapsulation des îlots de Ge dans le Si permet de former une barrière de potentiel dans les îlots afin d'y confiner les porteurs. C'est donc une étape indispensable à la réalisation de dispositifs optoélectroniques à base de boîtes quantiques de Ge en épitaxie sur Si. L'encapsulation dans le Si modifie considérablement la morphologie des boîtes de Ge. Lors du dépot de Si, les îlots partiellement contraints qui présentent des facettes multiples (dômes) se transforment en pyramides à base carrée avec une augmentation de leur surface de base et une réduction de leur hauteur. Cette modification de forme n'a lieu qu'à partir d'une température d'encapsulation supérieure à 300 °C [29]. Elle est liée à l'interdiffusion du Si dans les îlots de Ge durant l'encapsulation ainsi qu'à un transport de matière du haut de l'îlot de Ge vers ses cotés, ce qui permet de réduire l'énergie de surface du système. L'interdiffusion lors de l'encapsulation et du changement de morphologie des îlots de Ge a été mis en évidence par Capellini *et al.* qui ont combiné des mesures EXAFS avec des observations AFM [8]. Lors d'une encapsulation à 750 °C, la composition en Si dans les îlots de Ge passe de 45 % avant le dépot de Si à 65 % après un dépôt de 7,5 nm. La concentration en Ge dans les îlots reste à peu près constante pour des dépôt en Si plus important. Cette observation semble montrer que l'interdiffusion du Si dans les îlots est davantage liée à une relaxation des contraintes qu'à une diffusion thermique.

Bibliographie

[1] J. R. Arthur, *Interaction of Ga and As_2 molecular beams with GaAs surfaces*, J. Appl. Phys., 39 (1968), p 4032.

[2] R. J. Bennett et C. Parish, *Interpretation of the temperature dependence of partition and sticking coefficients for antimony, phosphorous and boron in silicon*, J. Phys. D., 9 (1976), p 2555.

[3] G. Binnig, H. Rohrer, C. H. Gerber et E. Weibel, *(7×7) reconstruction on Si(111) resolved in real space*, Phys. Rev. Lett., 50 (1983), p 120.

[4] F. Boscherini, G. Capellini, L. D. Gaspare, F. Rosei, N. Motta et S. Mobilio, *GeSi intermixing in Ge quantum dots on Si(001) and Si(111)*, Appl. Phys. Lett, 76 (2000), p 682.

[5] G. Brocks, P. J. Kelly et R. Car, *Binding and diffusion of a Si adatom on the Si(100) surface*, Phys. Rev. Lett., 66 (1991), p 1729.

[6] W. K. Burton, N. Cabrera et F. C. Frank, *The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces*, Philos. Trans. Roy. Soc. London., 243 (1951), p 299.

[7] G. Capellini, N. Motta, A. Sgarlata et R. Calarco, *Evolution of strained Ge islands grown on Si(111) : a scanning probe microscopy study*, Solid State Comm., 112 (1999), p 145.

[8] G. Capellini, M. D. Seta, L. D. Gaspare, F. Evangelisti et F. d'Acapito, *Evolution of Ge/Si(001) islands during Si capping at high temperature*, J. Appl. Phys., 98 (2005), p 124901.

[9] A. Y. Cho, *GaAs epitaxy by a molecular beam method : Observations of surface structure on the (001) face*, J. Appl. Phys., 42 (1971), p 2074.

[10] J. E. Davey et T. Pankey, *Epitaxial GaAs films deposited by vacuum evaporation*, J. Appl. Phys., 39 (1968), p 1941.

[11] D. J. Eaglesham et M. Cerullo, *Dislocation free stranski krastanow growth of Ge on Si(100)*, Phys. Rev. Lett, 64 (1990), p 1943.

[12] P. Finnie et Y. Homma, *Nucleation and step flow on ultraflat silicon*, Phys. Rev. B, 62 (2000), p 8313.

[13] C. T. Foxon et B. A. Joyce, *Interaction kinetics of As_4 and GaAs surfaces using a modulated molecular beam technique*, Surf. Sci., 50 (1975), p 434.

[14] K. G. Günther, *titre inconnu*, Z. Naturforsch, 13A (1958), p 1081.

[15] M. A. Herman et H. Sitter, *Molecular Beam Epitaxy*, Springer Series in Materials Science, 7 (1996), p. 1–454.

[16] T. Hoshino, K. Kumamoto, T. Ishimaru et I. Ohdomari, *Evidence for the leading role of the stacking-fault triangle in the Si(111) (1×1) (7×7) phase transition*, Phys. Rev. B, 51 (1995), p 14594.

[17] J. V. Hove, C. S. Lent, R. P. Pukite et P. I. Cohen, *Damped oscillations in reflection high energy electron diffraction during GaAs MBE*, J. Vac. Sci. Technol. B, 1 (1983), p 741.

[18] A. Ichimiya, T. Hashizume, K. Ishiyama, K. Motai et T. Sakurai, *Homoepitaxial growth on the Si(111) 7×7 surface*, Ultramicroscopy, 42 (1992), p 910.

[19] F. K. LeGoues, M. Hammar, M. C. Reuter et R. M. Tromp, *In situ tem study of the growth of Ge on Si(111)*, Surf. Sci., 349 (1996), p 249.

[20] X. Z. Liao, J. Zou, D. J. Cockayne, J. Qin, Z. M. Jiang, X. Wang et R. Leon, *Strain relaxation by alloying effects in Ge islands grown on Si(001)*, Phys. Rev. B, 60 (1999), p 15605.

[21] F. Liu, F. Wu et M. G. Lagally, *Effect of strain on structure and morphology of ultrathin Ge films on Si(001)*, Chem. Rev., 97 (1997), p 1045.

[22] P. Müller et R. Kern, *The physical origin of the two-dimensional towards three-dimensional coherent epitaxial Stranski-Krastanov transition*, Appl. Surf. Science, 102 (1996), p 6.

[23] N. Motta, *Self assembling and ordering of Ge/Si(111) quantum dots : scanning microscopy studies*, J. Phys. : Condens. Matter, 14 (2002), p 8353.

[24] N. Motta, F. Rosei, A. Sgarlata, G. Capellini, S. Mobilio et F. Boscherini, *Evolution of the intermixing process in Ge/Si(111) self-assembled islands*, Mater. Sci. Eng. B, 88 (2002), p 264.

[25] J. H. Neave, B. A. Joyce, P. J. Dobson et N. Norton, *Dynamic RHEED observations of the MBE growth of GaAs. Substrate temperature and beam azimuth effects*, Appl. Phys. A, 34 (1983), p 179.

[26] A. Pascale, I. Berbezier, A. Ronda, A. Videcoq et A. Pimpinelli, *Self organization of step bunching instability on vicinal substrate*, Appl. Phys. Lett., 89 (2006), p 104108.

[27] K. Ploog, *Molecular beam epitaxy of $III - V$ compounds*, Crystals-Growth Properties and Application, 3 (1980), p 73.

[28] A. Rastelli, M. Kummer et H. von Känel, *Reversible shape evolution of Ge islands on Si(001)*, Phys. Rev. Lett., 87 (2001), p 256101.

[29] A. Rastelli, E. Müller et H. von Känel, *Shape preservation of Ge/Si(001) islands during Si capping*, Appl. Phys. Lett., 80 (2002), p 1438.

[30] R. L. Schwöbel et E. D. Shipsey, *Step motion on crystal surfaces*, J. Appl. Phys., 37 (1966), p 3682.

[31] A. P. Smith et H. Jonsson, *Dimer and string formation during low temperature silicon deposition on Si(100)*, Phys. Rev. Lett., 77 (1996), p 1326.

[32] K. takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi et M. Takahashi, *Structure analysis of Si(111) (7×7) reconstructed surface by transmission electron diffraction*, Surf. Sci., 164 (1985), p 367.

[33] J. Tersoff et F. LeGoues, *Competing relaxation mechanisms in strained layers*, Phys. Rev. Lett., 72 (1994), p 3570.

[34] J. Villain et A. Pimpinelli, *Physique de la croissance cristalline*, Eyrolles, 1994.

[35] B. Voigtlander, *Fundamental processes in Si/Si and Ge/Si epitaxy studied by scanning electron microscopy during growth*, Surf. Sci. Rep, 43 (2001), p 127.

[36] F. Wu et M. G. Lagally, *Ge induced reversal of surface stress anisotropy on Si(001)*, Phys. Rev. Lett., 75 (1995), p 2534.

[37] Z. Zhang, Y. Lu et H. Metiu, *Pathways for dimer string growth during Si deposition on Si(100)-(2×1)*, Surf. Sci., 255 (1991), p L543.

Chapitre 2

Techniques expérimentales

Sommaire

2.1 Le bâti d'épitaxie par jets moléculaires 28
2.2 Caractérisations in situ 29
2.2.1 Diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED) 29
2.3 Caractérisations ex situ 32
2.3.1 Microscopie à Force Atomique 32
2.3.2 La spectrométrie EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) 34
2.3.3 La diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante (GISAXS) 38
2.3.4 La diffraction des rayons X en incidence rasante (GID) 41

Après une brève présentation du bâti d'épitaxie par jets moléculaires, nous décrirons la diffraction des électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED) qui permet de suivre *in situ* durant la croissance l'évolution de la surface d'un échantillon (rugosité, reconstruction,...). Puis nous présenterons les différentes techniques de caractérisation *ex situ* utilisées durant cette thèse :

- la microscopie à force atomique qui permet d'observer la surface d'un échantillon à l'échelle nanométrique
- la diffraction des rayons X en incidence rasante (GID) qui donne accès au paramètre de maille des nanostructures épitaxiées
- la diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante (GISAXS) qui donne des informations sur la morphologie (facettes, taille moyenne) des objets étudiés ainsi que sur les corrélations entre ces objets
- la spectrométrie d'absorption des rayons X (EXAFS) qui permet de quantifier la composition dans des nanostructures.

2.1 Le bâti d'épitaxie par jets moléculaires

Les différentes croissance furent réalisées durant cette thèse dans un bâti RIBER 2300 connecté sous ultravide à la station SUV de la ligne BM32 de l'ESRF (schéma figure 2.1)

Les échantillons sont introduits dans une boîtes à gants sous circulation d'azote afin de pouvoir :

1. protéger la première chambre ultravide de toute contamination
2. effectuer des préparations chimiques de la surface de l'échatillon (HF par exemple)

Ils transitent ensuite par une première chambre dite chambre d'introduction qui peut permettre également le dégazage des échantillons. Le vide de l'ordre de 1.10^{-8} Torr dans cette chambre est assuré par une pompe turbomoléculaire. Durant cette thèse, nous avons installé une ligne de gaz permettant l'injection d'oxygène ultra-pur dans cette chambre, afin de pouvoir oxyder thermiquement nos échantillons. Le contrôle de la quantité de gaz est assuré par une jauge capacitive de pression. L'échantillon passe ensuite par un module de transfert (pression de l'ordre de 10^{-9} Torr) avant d'être monté sur le porte échantillon de la chambre d'épitaxie. Le vide de base dans la chambre, d'environ 3.10^{-11} Torr, est assuré par une pompe turbomoléculaire et une pompe ionique. Une circulation d'azote liquide dans la double paroi de l'enceinte assure de plus un pompage cryogénique. Le germanium ainsi que différents dopants comme le bore ou l'erbium sont évaporés dans des cellules Knudsen tandis qu'un canon à électrons permet d'évaporer le silicium. Pour conserver une pression dans la chambre inférieur à 10^{-10} Torr, il est nécessaire que les matériaux qui composent les sources, les caches et les éléments internes de la chambre ne dégazent pas lorsque leur température augmente. Pour cette raison, les creusets des sources sont en nitrure de bore pyrolitique (PBN) et les parties métalliques (four, cache, porte-échantillon...) sont en molybdène ou en tantale. Les gaz résiduels dans la chambre peuvent être identifiés par un spectromètre de masse tandis que le vide de base est mesuré à l'aide d'une jauge Bayard-Alpert.

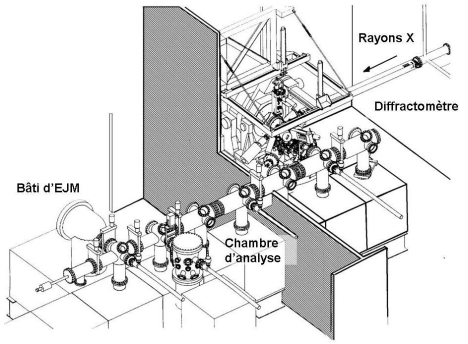


FIG. 2.1 : Schéma de la station SUV de la ligne BM32 de l'ESRF (avant l'installation de la chambre d'oxyation et de la boîte à gant). Cet ensemble est équipé de la chambre EJM, d'un diffractomètre de rayons X et d'une chambre d'analyse

2.2 Caractérisations in situ

2.2.1 Diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED)

La diffraction des électrons de haute énergie en incidence rasante est une technique expérimentale permettant de déterminer la structure cristalline de la surface et de contrôler *in-situ* l'évolution d'une surface durant la croissance. La géométrie du RHEED est relativement simple comme le montre la figure 2.2. Un faisceau d'électrons, d'une énergie de 20 keV dans notre cas, est dirigé sur la surface de l'échantillon avec un faible angle d'incidence ($\theta = 1 - 3^{\circ}$) afin de limiter la profondeur de pénétration des électrons et d'être sensible seulement aux premiers plans atomiques.

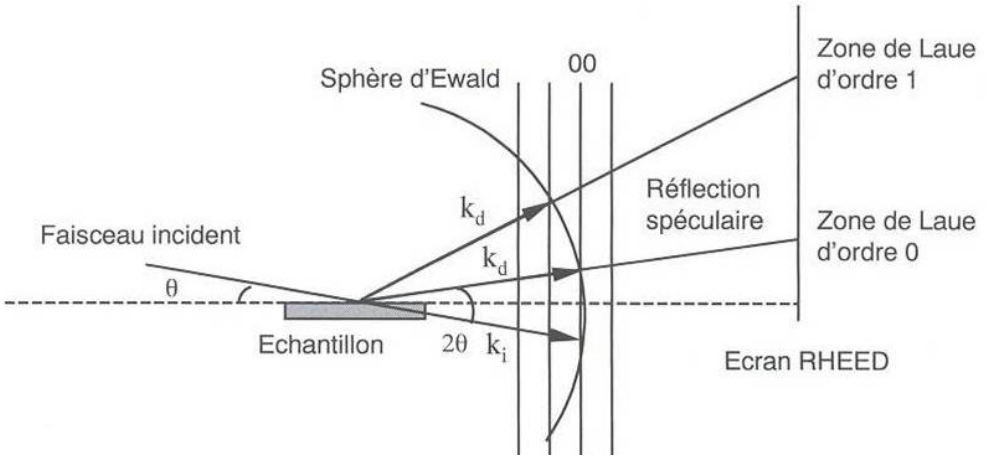


FIG. 2.2 : Construction de la sphère d'Ewald pour illustrer la formation du diagramme de diffraction d'électrons de hautes énergies. k_i et k_d représentent respectivement les vecteurs d'onde incident et diffracté.

Les électrons diffractés par la surface sont détectés par un écran fluorescent perpendiculaire au plan de l'échantillon. L'analyse de la position des taches de diffraction peut se faire dans le cadre d'une théorie cinématique (diffusion élastique des électrons par la surface, pas de diffraction multiple). Cependant l'interprétation des intensités relatives des différentes tâches de diffraction nécessite une théorie dynamique bien plus complexe et que nous n'aborderons pas ici [3]. Les figures de diffraction observées sur l'écran correspondent à l'intersection du réseau réciproque de la surface avec la sphère d'Ewald de rayon k. Avec k, le module du vecteur d'onde des électrons du faisceau incident ($k = \frac{2\pi}{\lambda}$). Lorsque la surface est atomiquement plane, elle peut être modélisée par un arrangement périodique bidimensionnel d'atomes et son réseau réciproque correspond alors à un réseau de tiges perpendiculaires à la surface. L'intersection de la sphère d'Ewald avec ce réseau de tiges devrait former des points mais le "relachement" des conditions de diffraction fait apparaître un diagramme en forme de tiges. En effet, il faut tenir compte de :

- la divergence instrumentale (angulaire et énergétique) du faisceau d'électrons. La sphère d'Ewald possède donc une épaisseur non nulle
- des imperfections cristallines qui élargissent les tiges du réseau réciproque.

Lorsque la surface est rugueuse, la diffraction est obtenue en transmission à travers les aspérités et on observe alors un diagramme de diffraction constitué de taches (figure 2.3).

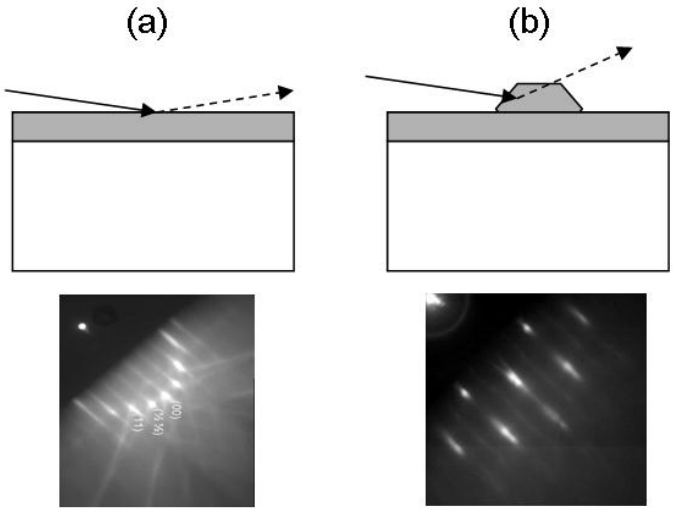


FIG. 2.3 : Image RHEED : (a) d'une couche 2D de Si reconstruite (2×1) et (b) d'une assemblée d'îlots de Ge

A partir du cliché RHEED, il est également possible d'obtenir des renseignements sur les paramètres cristallins. En effet, l'écartement entre les lignes dépend de la distance interplanaire dans le plan de la surface. Lorsque la surface est rugueuse, on a aussi accès à l'écartement des plans selon la direction de croissance, à partir de l'écart entre les taches de diffraction correspondantes. Afin d'extraire des informations précises, l'image RHEED est enregistrée sur une caméra CCD puis numérisée sur l'ordinateur (figure 2.4).

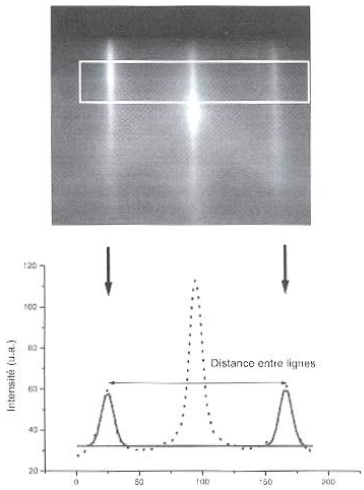


FIG. 2.4 : Illustration de l'analyse d'un profil du diagramme RHEED numérisé grâce au logiciel SGRHEED

Les oscillations de l'intensité du faisceau diffracté durant une croissance couche par couche sont une autre particularité du RHEED. Les premières oscillations RHEED furent observées par Harris et *al.* en 1981 durant la croissance du GaAs [9]. Le changement de morphologie de la surface alternant entre des couches planes et des stades intermédiaires plus rugueux provoque une variation d'intensité du faisceau diffracté (figure 2.5).

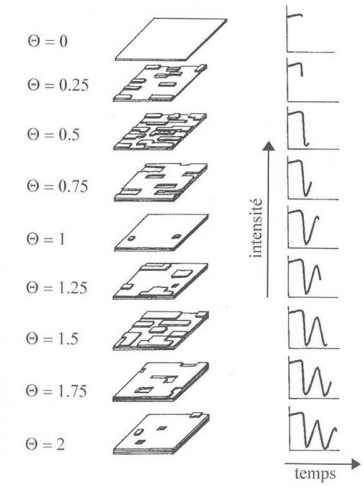


FIG. 2.5 : Principe des oscillations RHEED en fonction du taux de couverture de la surface θ en monocouche.

Avant le dépôt, la surface est lisse et sa réflectivité est maximale. Lorsqu'une fraction de monocouche est déposée, les îlots de hauteur atomique qui recouvrent la surface diffusent une partie des électrons : l'intensité chute puis passe par un minimum pour un taux

de couverture d'une demi monocouche. Lorsqu'une monocouche est entièrement déposée, l'intensité du RHEED retrouve un maximum. Une période correspond donc à la croissance d'une monocouche atomique. La mesure des oscillations du RHEED au cours du temps permet, par conséquent, de contrôler la vitesse de croissance et l'épaisseur des couches déposées.

Les oscillations RHEED lors de l'homoépitaxie Ge/Ge(111) ou Si/Si(111) nous ont permis de calibrer nos sources de Ge et de Si. Un exemple d'oscillations dans le cas du Ge est donné figure 2.6.

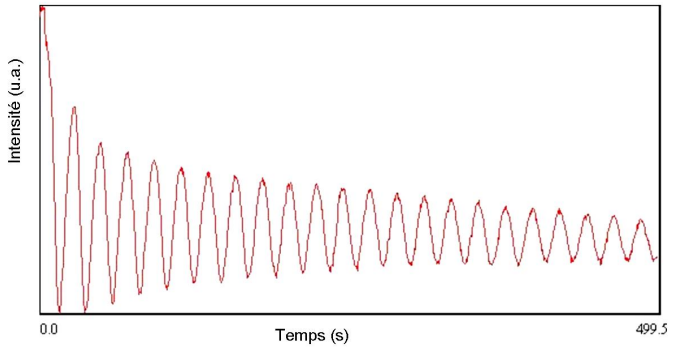


FIG. 2.6 : Oscillation de l'intensité spéculaire d'un cliché RHEED durant le dépot de Ge sur Ge(111) à 180 °C

2.3 Caractérisations ex situ

2.3.1 Microscopie à Force Atomique

Principe

Développée en 1986, la Microscopie à Force Atomique (AFM) est une méthode simple de microscopie de proximité qui consiste à utiliser les forces d'intéraction (Van Der Waals, capillarité, magnétique, électrostatique,...) entre une sonde de taille nanométrique et une surface pour en acquérir la topographie et les propriétés locales. Cette technique permet l'étude d'échantillons semi conducteurs, magnétiques, diélectriques et même biologiques, à l'air, sous vide ou en milieu liquide. Le principe de la mesure topographique à sonde locale repose sur l'asservissement de la sonde AFM dans le champ de force présent au voisinage de la surface. Selon le mode de mesure considéré, la boucle de rétrocontrôle agît de telle manière que la sonde AFM reste à force constante (mode contact) ou à gradient de force constant (mode dynamique oscillant dit mode "tapping"). La sonde AFM est constituée d'une pointe qui intéragit avec la surface, couplée à un levier (ou cantilever) qui se déplace sous l'effet des force d'intéraction entre la pointe et la surface. L'AFM utilisé durant cette thèse est de type commercial, c'est le modèle Dimension 3100 fabriqué par Veeco Instruments et équipé d'une électronique de contrôle Nanoscope IIIa. Sur ce

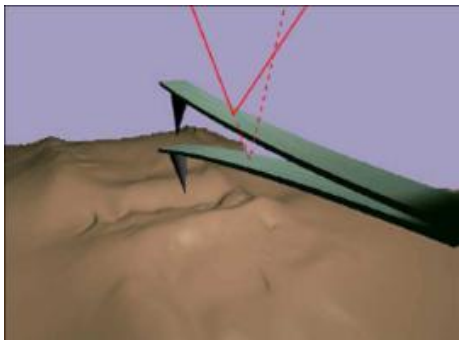


FIG. 2.7 : Principe de détection optique des mouvements de la pointe induit par le déplacement du spot laser sur la photodiode par rapport à sa position initiale.

modèle, une diode quatre cadrans mesure le déplacement d'un laser réfléchi à l'extrémité du cantilever et délivre un courant proportionnel à celui-ci (figure 2.7).

Pour obtenir une information sur la surface elle même, on distingue deux principaux modes d'imagerie :

- Le mode contact :
  En imagerie de topographie simple, la pointe est amenée au contact de la surface puis l'asservissement électronique maintient une déflection constante lors du balayage. Pour la diode quatre cadrans, cela signifie que le signal de déflection doit respecter une valeur de consigne. La relation linéaire qu'il existe entre la force et la déflection fait de ce mode un mode d'imagerie à force constante. Dans ce mode, la pression exercée par la pointe sur la surface peut être élevée ; une force de 10nN (déflection de 10 nm pour un cantilever de 1 $N.m^{-1}$ de raideur) en bout de pointe (aire de contact : $\pi * r^2 = 3 * 10^{-6} m^2$) crée une pression de 30 MPa et risque de déformer ou d'endommager une surface molle. Inversement, une surface très dure aura tendance à dégrader la pointe et à créer des doublements des motifs de la surface. Ce mode est donc mal adapté pour l'observation de nanotubes de carbone, de polymères ou encore de brins d'ADN.
- Le mode dynamique ("tapping") :
  Dans ce mode, le cantilever est amené à vibrer proche de sa fréquence de résonnance (100 kHz) à quelques nanomètres de la surface avec une oscillation allant de quelques angströms en ultra vide à quelques dizaines de nanomètres à pression ambiante. L'altitude z de la pointe est asservie pour maintenir l'amplitude des oscillations à une même valeur, ce qui revient à maintenir une variation de fréquence de résonnance constante. Le mode dynamique oscillant est donc un mode à gradient de force constant. Ce mode a l'avantage de limiter les forces de frictions présentes en mode contact tout en conservant une résolution dans la gamme du nanomètre.

Limitations

L'utilisation de l'AFM permet de caractériser rapidement un dépôt en surface, d'accéder à des informations multiples comme la densité de boîtes, les facettes, la rugosité de

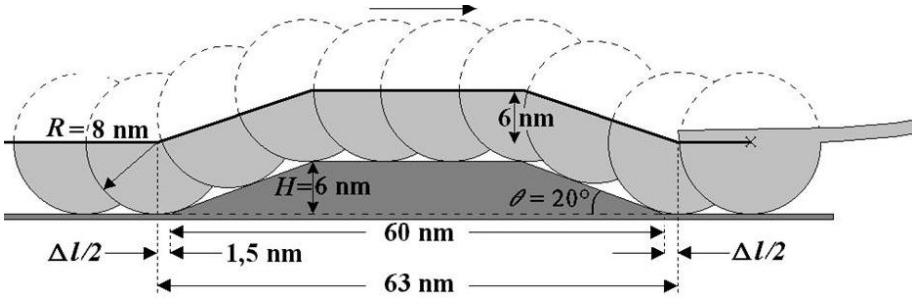


FIG. 2.8 : Profil AFM (trait noir) auquel on remonte en balayant avec une pointe de 8 nm de rayon de courbure un îlot de 6×60 nm^2 (d'angle de contact $\theta = 20^{\circ}$). La dimension latérale est surestimée de 5% (+ 3 nm ici), la hauteur mesurée est elle en revanche fidèle (îlot sans voisin accolé).

surface,... Cependant, les images AFM d'objets de dimension nanométrique peuvent se révéler complexes à interpréter. Il faut notemment prendre en compte le rayon de courbure à l'extrémité de la pointe (de l'orde de 10 nm). L'image AFM résulte alors de la convolution de la forme de la pointe avec la surface. Ainsi, si nous voulons imager des nanostructures de fortes densité, la pointe ne pourra pas à cause de son encombrement, passer entre deux boîtes et sous-estimera la hauteur réelle des nanostructures. A l'inverse, leurs dimensions latérales seront toujours plus ou moins sur-estimées. La figure 2.8 illustre la suréstimation latérale des îlots. Cet effet est négligeable pour des îlots dont la taille est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. En revanche, pour des objets dont la taille est inférieur au rayon de courbure de la pointe, l'image AFM est considérablement élargie [2].

2.3.2 La spectrométrie EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)

Les premiers spectres d'absorption de rayons X présentant des modulations au-delà du seuil sont publiés par Fricke et Hertz dans les années 20 avant que Kronig en 1931-1932 ne décèle la présence d'informations structurales dans ces oscillations [7, 11, 4]. Il publie la première theorie sur la structure fine du spectre d'absorption des rayons X qui contient quelques un des concepts de base des interprétations modernes. La relation entre les oscillations et la structure atomique locale se fera progressivement mais il faut attendre les années 70 pour voir apparaître une description théorique plus complète grâce à une équipe de l'Université de Seattle composée de E. Stern, D. Sayers et F. Lytle [17]. Les améliorations successives de la théorie avec l'introduction par exemple de la diffusion multiple et les progrès techniques réalisés sur les sources de rayonnement synchrotron ont largement participé au développement de cette technique expérimentale. La spectrométrie EXAFS permet d'obtenir des informations structurales sur des matériaux complexes en sondant l'environnement local autour d'un élément donné. Dans cette partie, nous donnerons quelques éléments théoriques sur l'absorption X avant de présenter de manière simple la théorie EXAFS et les hypothèses qui sont utilisées pour déduire des oscillations EXAFS

des paramètres structuraux et chimiques (nature chimique et nombre des premiers voisins, distances atome absorbeur-premiers voisins,..)

L'absorption X

Quand un faisceau de rayons X traverse un matériau homogène d'épaisseur d, ce rayonnement est absorbé selon la loi classique de Beer-Lambert :

$$I = I_0\, e^{-\mu(E)d} \tag{2.1}$$

μ est le coefficient d'absorption linéaire qui dépend de l'énergie des photons incidents et de la nature de l'absorbeur. Le spectre d'absorption X d'un échantillon (boîtes de Ge) est donné dans la figure 2.9 et permet d'illustrer les différents processus électroniques intervenant lors de la traversée des photons dans le matériau.

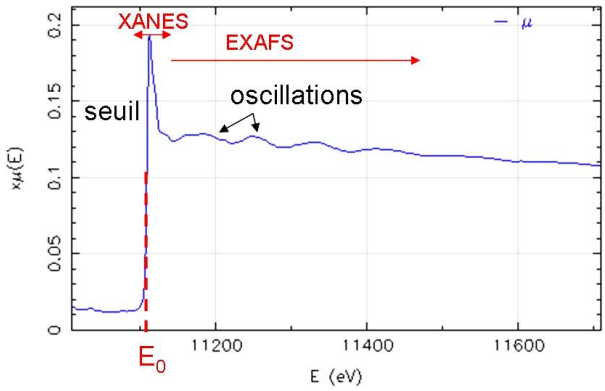


FIG. 2.9 : Oscillations du coefficient d'absorption $\mu(E)$ au delà d'un seuil d'absorption pour un échantillon de boîtes de Ge

A basse énergie (avant la valeur E0), la transition d'un électron à partir du niveau le plus bas est impossible et le coefficient d'absorption décroît de façon monotone avec l'énergie E suivant une loi (dite de Victorine) de la forme $AE^{-3} + BE^{-4}$. Au delà du seuil (E > E0), l'énergie d'un photon incident est suffisamment grande pour éjecter un électron (appelé photo électron) vers le continuum avec une certaine énergie cinétique (Ec). Ce seuil est accompagné de structures plus ou moins fines reflétant l'existence d'états inoccupés vers lesquels le phénomène d'absorption présente des résonances. Ce domaine autour du seuil d'absorption est appelé XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure). Cette partie du spectre d'absorption s'étend donc de quelques eV en dessous du seuil à environ 40 eV au delà. Si l'atome est isolé (gaz monoatomique), le coefficient d'absorption au delà du seuil décroît de façon monotone. En revanche, dans le cas d'un solide, l'onde électronique sortante de l'atome central peut interférer avec les ondes réfléchies par les atomes voisins. L'onde diffusée contribue à modifier la section efficace d'absorption des photons au niveau des noyaux absorbeurs et émetteurs du photoélectron. Ces interférences se traduisent sur le coefficient d'absorption par la présence d'oscillations d'amplitude décroissante qui s'étendent sur environ quelques centaines d'eV après le seuil. Ce domaine est appelé EXAFS pour "Extended X-ray Absorption Fine Structure".

Formulation générale simplifiée du coefficient d'absorption dans le cas de l'EXAFS

Le coefficient d'absorption est donné, en mécanique quantique, par la règle d'or de Fermi :

$$\mu = 4\pi^2 n(\frac{2\pi^2 e^2}{hc}) \sum |< i \mid \vec{E} \,.\, \vec{r}| \; f >|^2 \; \delta(E_i + \frac{h\omega}{2\pi} - E_f) \tag{2.2}$$

n est la densité d'atomes considérés, |i> est la fonction d'onde de l'électron dans l'état initial, localisée autour du noyau de l'atome qui a absorbé le photon, |f> est la fonction d'onde décrivant l'état final de l'électron éjecté de l'atome, $(\vec{E}.\vec{r})$ est l'Hamiltonien d'interaction rayonnement matière dans l'approximation dipolaire. La somme doit être effectuée sur tous les états finaux qui conservent l'énergie totale du système.

Dans le cas de l'EXAFS, le problème est de simplifier le calcul de la fonction d'onde finale |f> en considérant uniquement les trajets aller-retour de l'électron de l'atome initial vers chacun de ses voisins. Les atomes autour de l'atome central interviennent en réfléchissant une partie de cette onde vers l'origine. L'état final est toujours décrit par une fonction d'onde sphérique sortante de l'atome émetteur qui tient compte des contributions rétrodiffusées par les atomes voisins. L'environnement autour des atomes sondés peut être assimilé à des couches sphériques de voisins rétrodiffuseurs semblables. Chaque couche i est caractérisée par la nature des N_i atomes rétrodiffuseurs, dont la répartition peut souvent être approximée par une loi normale autour de la distance R_i, avec un écart type σ_i dont le carré est appelé facteur de Debye-Waller. En se plaçant dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique, et dans le modèle d'une onde plane incidente avant rétrodiffusion, on peut relier la fréquence, l'amplitude et l'amortissement des oscillations grâce aux paramètres structuraux (N_i, R_i et σ_i) et à des paramètres quantiques de diffusion élastiques d'une onde électronique par un atome par la formule EXAFS :

$$\chi_{(k)} = -S_0^2 \sum_i \frac{N_i}{kR_i^2} \, e^{\frac{-\Gamma R_i}{k}} \, e^{-2\sigma_i^2 k^2} \mid f(k) \mid_i sin(2kR_i + \Phi_i(k) + 2\delta) \tag{2.3}$$

k est le vecteur d'onde du photoélectron, δ représente le déphasage de l'onde du photoélectron lors de son passage dans le potentiel de l'atome absorbeur et $e^{\frac{-\Gamma R_i}{k}}$ est un terme d'amortissement dû aux diffusions inélastiques du photoélectron. De plus, sous l'effet de la perturbation due à la création du trou, il y a une réorganisation des électrons de valence. Ces processus multiélectroniques contribuent au saut d'absorption sans intervenir dans l'EXAFS. Du fait de la normalisation des oscillations par rapport au saut, l'intensité du signal EXAFS est diminuée d'un facteur noté S_0^2. Les termes ϕ_i et f(k) désignent la phase et l'amplitude de l'onde rétrodiffusée. Ces deux termes dépendent de la nature de l'atome diffuseur.

Obtention des spectres EXAFS

Il existe trois grands modes de détection permettant d'obtenir des spectres EXAFS :

1. le mode transmission, mesure directe du signal d'adsorption qui obéit à la loi de Beer-Lambert. Ce mode est reservé aux échantillons concentrés en éléments absorbant. C'est une technique de volume.

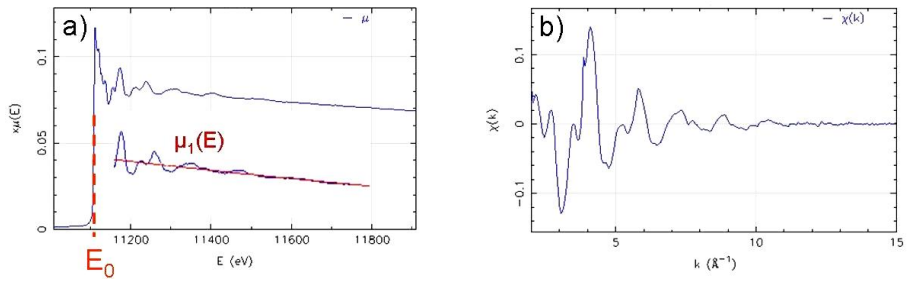


FIG. 2.10 : Traitement d'un spectre d'absorption avec la suppression en (a) de la ligne de base μ_1 afin d'extraire en (b) les oscillations EXAFS

2. le mode fluorescence et le mode rendement électronique total (TEY, Total Electron Yield) qui sont des mesures indirectes du signal d'absorption puisque ce sont des mesures de désexcitation radiative (fluorescence) et non radiative (TEY).

Dans cette thèse, nous avons choisi de travailler en mode fluorescence, mieux adapté à des échantillons dilués en éléments absorbant. Un détecteur solide à semi conducteur refroidi (Ge sur les lignes XAFS et BM32) associé à une chaine électronique de détection permet de détecter et discriminer en énergie le signal de fluorescence. Pour sonder l'environnement local d'atomes en surface (agrégats, boîtes quantiques, films minces en surface,..) il peut être utile de se placer en incidence rasante afin d'être plus sensible à la surface, on parle alors de SEXAFS (surface extended x-ray absorption fine structure)

Analyse des spectres EXAFS

Le spectre d'absorption expérimental (μ) représenté dans la figure 2.10(a) d'un composé au seuil d'un de ses éléments se compose d'une composante d'absorption de l'échantillon avant seuil (μ_0), d'une composante d'absorption après seuil (ligne de base μ_1) qui ne tient pas compte des oscillations et de la contribution EXAFS (χ) . La première opération à effectuer est d'isoler dans le spectre d'absorption brut, obtenu expérimentalement, la contribution EXAFS. Il faut séparer la contribution contenant les oscillations EXAFS de la " ligne de base " et normaliser par rapport au saut d'absorption (figure 2.10(b)). Le signal EXAFS est donc égal à :

$$\chi = \frac{\mu - \mu_1}{\mu_1 - \mu_0} \tag{2.4}$$

Une transformée de Fourier (TF) permet ensuite de traiter le signal EXAFS en séparant les différentes contributions sinusoïdales du spectre EXAFS en fonction de leur fréquence. L'environnement rétrodiffuseur local autour de l'atome sondé est représenté par une fonction qui tient compte du module de la TF de $\chi(R)$, d'une fenêtre de pondération $\omega(k)$ et d'une fonction puissance k^n. Cette fonction, appelée Fonction de Distribution Radiale (FDR) est donnée par :

$$FDR = \mid TF[\omega(k).k^n.\chi(k)] \mid_{k_{min}}^{k_{max}} \tag{2.5}$$

Comme le signal expérimental a une décroissance d'intensité assez rapide, le signal $\chi(k)$ est multiplié par la valeur de l'abscisse afin de compenser cette atténuation. Plus l'exposant de k augmente, plus les oscillations en fin de spectre deviennent prépondérantes. La transformée de Fourier ne s'appliquant qu'entre -∞ et +∞ alors que le spectre EXAFS est défini de k_{min} à k_{max}, on introduit une fenêtre de pondération $\omega(k)$ de type Hanning ou Kaiser. Les bornes de la transformée de Fourier correspondent aux bornes de la fenêtre de pondération.

La transformée de Fourier inverse de la FDR sur un domaine ΔR permet de sélectionner la partie du signal EXAFS $\chi(k)$ correspondant à une couche de voisins aux distances atomiques correspondantes. Une fois les contributions individuelles isolées, on procède à l'affinement du spectre en construisant un spectre théorique (ou fit) à partir des paramètres structuraux N, R, σ, des paramètres électroniques ΔE_0, S_0^2, λ et des paramètres liés au couple absorbeur/rétrodiffuseur $\phi(k)$, $f(k)$. L'ajustement consiste donc à reconstruire la phase et l'amplitude du spectre expérimental à partir de ces 8 paramètres sachant que seuls les paramètres structuraux nous intéressent vraiment.

Lors de l'ajustement, la taille des deux fenêatres de sélection (Δk et ΔR) et le nombre de paramètre d'ajustement conditionnent le nombre de solutions possibles et leur pertinence. Le nombre de paramètres statistiquement indépendant N_{ind} lors d'un affinement est le suivant :

$$N_{ind} = \frac{2\Delta k \Delta R}{\pi} + 2 \tag{2.6}$$

La procédure d'affinement logique serait de laisser varier les 8 variables de la couche atomique consernée afin d'obtenir le résulat final. Cependant, certaines variables étant fortement corrélées, par exemple N et le couple (λ,σ) on ne peut laisser libre ces 8 paramètres en même temps. Il faut donc diminuer le nombre de paramètres affinables afin d'obtenir des résultats valides (utilisation de composés de références, calcul ab initio,..). Dans cette thèse, les phases $\phi(k)$ et les amplitudes $f(k)$ de rétrodiffusion ont été calculées ab initio grâce au programme FEFF [1] et les ajustements ont été effectués à l'aide de IFEFFIT.

2.3.3 La diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante (GISAXS)

L'utilisation du rayonnement synchrotron en incidence rasante

Dans le domaine des rayons X, l'indice de réfraction n est complexe et peut se mettre sous la forme n = 1 - δ - iβ. 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 keV, $\delta = 4,917.10^{-6}$ et $\beta = 7,354.10^{-8}$ [2].

L'indice optique des matériaux dans la gamme des rayons X étant légèrement inférieur à 1, l'angle d'incidence du faisceau par rapport à la surface α_i sera supérieur à l'angle de transmission du faisceau α_t comme le montre la figure 2.11.

Il existe donc un angle d'incidence critique, α_c en dessous laquelle le faisceau X incident est réfléchi totalement ($\alpha_t = 0$). Le faisceau transmis est alors une onde évanescente qui

[2]Source : Center for X-Ray Optics, http ://www-cxro.lbl.gov/

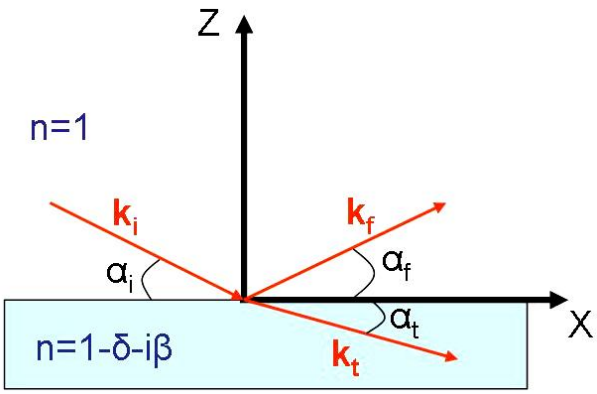


FIG. 2.11 :

se propage sous la surface. En négligeant l'absorption et en appliquant les lois de Snell-Descartes, nous obtenons pour l'angle critique : $\alpha_c = \sqrt{2\delta}$. Dans le cas du silicium et à une énergie de 10 keV, l'angle critique α_c vaut 0.18° et la profondeur de pénétration du faisceau vaut 36 nm. L'intensité transmise par rapport au faisceau incident, T, est proportionnelle au carré du coefficient de transmission t donné par :

$$t = \frac{2\, sin\alpha_i}{sin\alpha_i + n\, sin\alpha_t} \tag{2.7}$$

Puisque $cos\alpha_i = n\, cos\alpha_t$, l'équation 2.7 peut se mettre sous la forme :

$$t = \frac{2\, sin\alpha_i}{sin\alpha_i + \sqrt{n^2 - cos^2\alpha_i}} \tag{2.8}$$

Sur la figure 2.12, nous traçons T en fonction de l'angle d'incidence α_i.

Nous pouvons observer sur la figure 2.12 une augmentation du rapport de transmission lorsque l'angle d'incidence est proche de l'angle critique. Cet effet est dû à un couplage cohérent entre les ondes incidentes, réfléchie et transmise dans le champ électromagnétique de la surface [5].

Diffusion aux petits angles

La diffusion de rayons X aux petits angles en incidence rasante (GISAXS pour Grazing Incidence Small Angle X ray Scattering) permet l'étude d'objets de tailles nanométriques (en surface ou enterrés à de faibles profondeurs) en donnant des informations sur la taille moyenne et la morphologie des objets (présence de facettes) ou les corrélations spatiales entre les objets. Le temps d'acquisition d'une image GISAXS pouvant être très rapide si l'on utilise une caméra CCD (Charged Coupled Device), cette technique permet de suivre l'évolution d'une morphologie de surface presque en temps réel [15].

Une géométrie classique utilisée pour les expériences GISAXS est représentée figure 2.13.

La diffusion aux petits angles a été décrite, entre autres, par Guinier et Fourmet en 1955 [8] et l'une des premières expériences de GISAXS fut menées par Cohen *et al.* en

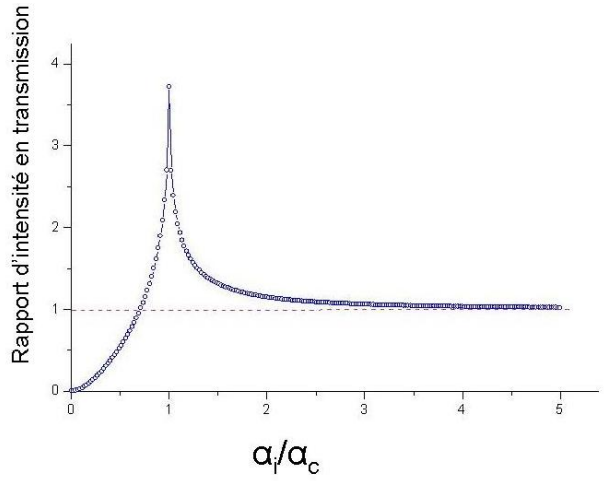


FIG. 2.12 : Rapport de transmission en intensité T en fonction du rapport de l'angle d'incidence α_i sur l'angle critique α_c.

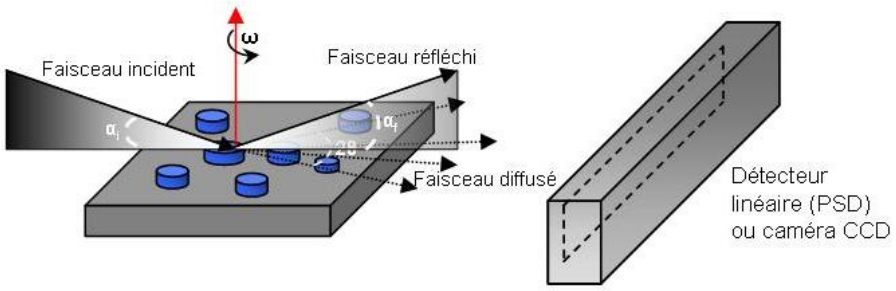


FIG. 2.13 : Géométrie d'une expérience de GISAXS avec α_i et α_f les angles d'incidence et d'émergence. Le signal diffusé est collecté par un détecteur linéaire ou une caméra CCD.

1989 [13]. Sans exposer toute la théorie GISAXS, nous pouvons dans ce paragraphe donner quelques éléments afin de mieux comprendre quelles sont les informations contenus dans l'expression de l'intensité diffusée. Condisérons tout d'abord que le faisceau incident est une onde plane. L'amplitude diffusée par une particule s'écrit :

$$A(\vec{q}) = A_e(q) \int \rho(\vec{r_1}) e^{-i\vec{q}\vec{r_1}} dr_1 \tag{2.9}$$

avec $A_e(q)$ l'amplitude diffusée par un électron et $\rho(\vec{r_1})$ la densité électronique. L'intensité est obtenue en multipliant l'amplitude diffusée par son complexe conjugué :

$$I(\vec{q}) \propto \int\int \rho(\vec{r_1})\rho(\vec{r_2})e^{-i\vec{q}(\vec{r_1}-\vec{r_2})}dr_1 dr_2 \tag{2.10}$$

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 :

$$P(\vec{r}) = \int\int \rho(\vec{r})\rho(\vec{r_1} - \vec{r})dr_1 \tag{2.11}$$

La fonction de Patterson $P(\vec{r})$ est directement liée à la fonction de corrélation des fluctuations de densité $G(\vec{r})$ à travers 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, ρ_0 est la densité électronique moyenne). L'intensité s'écrit donc :

$$I(\vec{q}) = \int G(\vec{r})e^{-i\vec{q}\vec{r}}dr \tag{2.12}$$

Cette expression de l'intensité diffusée par une particule n'est autre que le facteur de forme de la particule que nous noterons $F(\vec{q})$. Pour décrire les corrélations entre les particules à la surface, nous pouvons introduire une fonction $S(\vec{q})$, nommée facteur de structure. En admettant qu'il n'y a pas de corrélation entre la position et la forme des particules [8], l'intensité peut s'écrire :

$$I(\vec{q}) = K\,N\,F(\vec{q})\,S(\vec{q})\,T(\alpha_f) \tag{2.13}$$

avec K une constante, N le nombre de particules et T le coefficient de Fresnel en transmission.

L'intensité diffusée dépend donc à la fois de la forme des particules (morphologie, facettes) et des corrélations entre les particules. Par rapport à la technique de microscopie en champ proche présentée précédemment (voir paragraphe sur l'AFM), le GISAXS présentent certains avantages :

1. la surface d'observation est beaucoup plus grande (quelques mm^2 pour le GISAXS, quelques μm^2 pour l'AFM)
2. la profondeur de pénétration du faisceau (quelques dizaines de nm) permet d'être sensibles à des îlots encapsulés
3. des îlots très denses peuvent être étudiés sans effet de convolution (voir AFM figure 2.8).

2.3.4 La diffraction des rayons X en incidence rasante (GID)

Dans ce paragraphe, nous présentons la diffraction en incidence rasante qui permet d'obtenir des informations structurales (paramètre de maille, défauts dans une couche,...) et morphologiques (facettes) sur des nanostructures en surface ou encapsulées. Nous verrons qu'en utilisant l'effet anomal, il est possible d'avoir une sensibilité chimique et d'obtenir des informations sur la composition des objets qui diffractent. La géométrie utilisée en GID est représentée figure 2.14.

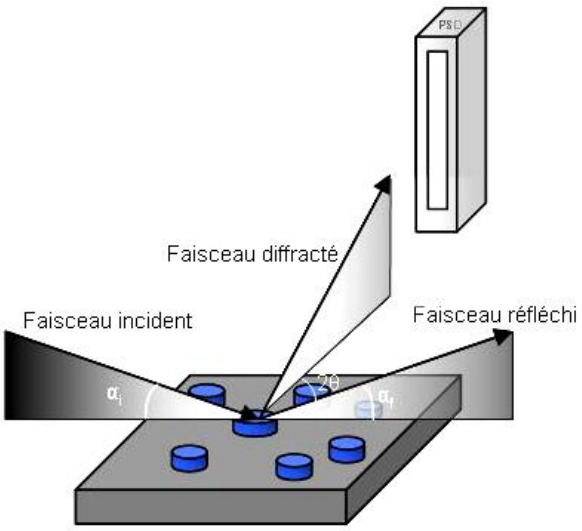


FIG. 2.14 : Géométrie d'une expérience de GID avec α_i et α_f les angles d'incidence et d'émergence.

Intensité diffractée par un cristal parfait

L'intensité diffracté par un arrangement d'atomes parfaitement régulier (cristal parfait), dont les positions R_j et les facteurs de diffusion atomiques f_j sont parfaitement déterminés, est donnée par :

$$I\left(\overrightarrow{Q}\right) \propto \left|\sum_{j=1}^{N} f_j\left(\overrightarrow{Q}\right) e^{i\overrightarrow{Q}.\overrightarrow{R_j}}\right|^2 = N\sum_{j=1}^{N} f_j\left(\overrightarrow{Q}\right)^2 + \sum_{j=1,m\neq j}^{N} f_j f_m^* e^{i\overrightarrow{Q}.\left(\overrightarrow{R_j}-\overrightarrow{R_m}\right)} \tag{2.14}$$

avec $\overrightarrow{Q}$, le moment de transfert (ou vecteur de diffusion) défini par :

$$\overrightarrow{Q} = \overrightarrow{k_f} - \overrightarrow{k_i} \tag{2.15}$$

Afin de tenir compte de l'arrangement périodique des atomes, la position R_j d'un atome dans le cristal décrite par :

$$\overrightarrow{R_j} = \overrightarrow{r_j} + n_x\overrightarrow{a} + n_y\overrightarrow{b} + n_z\overrightarrow{c} \tag{2.16}$$

avec $\overrightarrow{r_j}$ la position d'un atome dans la maille cristalline, $\overrightarrow{a}$, $\overrightarrow{b}$ et $\overrightarrow{a}$ les trois vecteurs définissant l'espace cartésien, n_x, n_y et n_z trois entiers positifs.

L'intensité devient donc :

$$I \propto \left|\sum_{maille} f_j\left(\overrightarrow{Q}\right) e^{i\overrightarrow{Q}.\overrightarrow{r_j}}\right|^2 \frac{sin^2\left(n_x\overrightarrow{Q}.\overrightarrow{a}/2\right)}{sin^2\left(\overrightarrow{Q}.\overrightarrow{a}/2\right)} \frac{sin^2\left(n_y\overrightarrow{Q}.\overrightarrow{b}/2\right)}{sin^2\left(\overrightarrow{Q}.\overrightarrow{b}/2\right)} \frac{sin^2\left(n_z\overrightarrow{Q}.\overrightarrow{c}/2\right)}{sin^2\left(\overrightarrow{Q}.\overrightarrow{c}/2\right)} \tag{2.17}$$

Dans le cas du cristal parfait, le nombre de mailles n_x, n_y et n_z tend vers l'infini donc le second terme de cette équation sera nul partout hormis lorsque :

$$\begin{aligned} \overrightarrow{Q}.\overrightarrow{a} &= 2\pi h \\ \overrightarrow{Q}.\overrightarrow{b} &= 2\pi k \\ \overrightarrow{Q}.\overrightarrow{c} &= 2\pi l \end{aligned} \tag{2.18}$$

où h, k et l sont des entiers quelconques appelés *indices de Miller*. Ces trois conditions, appelées *conditions de diffraction*, définissent des points dans l'espace réciproque (ou espace des $\overrightarrow{Q}$) pour lesquels des interférences contructives peuvent se produire. Partout ailleurs, les interférences sont destructives, et l'intensité mesurée est nulle. Pour décrire la positions des points définis par éq. (2.18) dans l'espace des $\overrightarrow{Q}$, il est commode de définir trois vecteurs de base $\overrightarrow{a^*}$, $\overrightarrow{b^*}$ et $\overrightarrow{c^*}$:

$$\begin{aligned} \overrightarrow{a^*} &= 2\pi \frac{\overrightarrow{b}\wedge\overrightarrow{c}}{\overrightarrow{a}.\overrightarrow{b}\wedge\overrightarrow{c}} \\ \overrightarrow{b^*} &= 2\pi \frac{\overrightarrow{c}\wedge\overrightarrow{a}}{\overrightarrow{a}.\overrightarrow{b}\wedge\overrightarrow{c}} \\ \overrightarrow{c^*} &= 2\pi \frac{\overrightarrow{a}\wedge\overrightarrow{b}}{\overrightarrow{a}.\overrightarrow{b}\wedge\overrightarrow{c}} \end{aligned} \tag{2.19}$$

et donc

$$\overrightarrow{Q} = h\overrightarrow{a^*} + k\overrightarrow{b^*} + l\overrightarrow{c^*} = \overrightarrow{Q_{hkl}} \tag{2.20}$$

Cette formulation souligne que l'intensité diffractée est non nulle en des points formant un réseau périodique dans l'espace des vecteurs de diffusion $\overrightarrow{Q}$. Par opposition au *réseau direct* qui décrit l'empillement des atomes, ce réseau est appelé *réseau réciproque*. Ses points sont appelés *nœuds* et sont repérés par leurs coordonnées (h, k, l).

réseau réciproque et condition de Bragg

Les conditions de diffraction sont souvent décrites dans le formalisme de W. L. Bragg. Le cristal est vu comme un empillement régulier de plans atomiques, parallèles, appelés *plans réticulaires*. Ce sont les distances entre plans réticulaires qui sont accessibles expérimentalement. Elles sont reliées aux indices de Miller (hkl) et aux paramètres de la maille cristalline considérée. La distance interréticulaire est donnée par :

$$d_{hkl} = 2\pi / \|\overrightarrow{Q_{hkl}}\| \tag{2.21}$$

En prenant la norme de l'équation 2.20, et en remarquant que $\|\overrightarrow{Q}\| = Q = 4\pi sin(\theta)/\lambda$, il vient

$$2d_{hkl} sin(\theta) = \lambda \tag{2.22}$$

qui est la *loi de Bragg* pour la réflexion (hkl), c'est à dire pour la réflexion par les plans (hkl).

La notation de Miller à trois indices h, k et l, correspondant chacun à un vecteur de la maille du réseau réciproque, permet dans le cas de la symétrie cubique de déduire par simple permutation des trois indices les réflexions équivalents $\langle hkl \rangle$, et donc les plans équivalents $\{hkl\}$.

Limites

Le formalisme précédent décrit la diffraction par un cristal parfait. Il ne tient donc pas compte des effets de taille du cristal (tiges de troncatures liées à la surface), de la présence de défauts (dislocations,..), de désorientations ou de vibrations des atomes. Ces écarts induisent généralement un élargissement des pics de diffraction. Indépendamment de ces effets, il faut aussi tenir compte de toute l'instrumentation (largeur spectrale du faisceau, taille des fentes, taille de l'échatillon, focalisation du faisceau,..). Ainsi, l'intensité mesurée est convoluée par une fonction de résolution expérimentale.

diffraction anomale multi-longueur d'onde

La technique dite de *diffraction anomale multi-longueur d'onde*, Multiwavelength Anomalous Diffraction (MAD) en anglais, est ainsi apparue dans les années 1980 principalement en biologie afin de déterminer la structure complète de macromolécules [10, 6]. En effet, les expériences classiques de diffraction donnent accès à l'intensité qui est le carré du facteur de structure mais pas à la phase, qui contient toute l'information sur l'arrangement atomique au sein de l'objet étudié. La diffraction anomale multi-longueur d'onde repose sur la dépendance en énergie des facteurs de diffusion atomiques avec l'énergie, au voisinage des seuils d'absorption essentiellement. Elle va donc permettre d'être sensible à la nature chimique des atomes étudiés.

Détaillons la diffraction anomale pour un composé contenant deux types d'atomes A et N, avec des seuils d'absorption très éloignés. Le facteur de diffusion atomique d'un atome A, au voisinage de son seuil d'adsorption, doit tenir compte des corrections anomales et d'écrit donc :

$$f_A\left(\overrightarrow{Q},E\right) = f_{0,A}\left(\overrightarrow{Q}\right) + f'_A\left(E\right) + if''_A\left(E\right) \tag{2.23}$$

avec $f'_A(E)$ et $f''_A(E)$ les parties réelles et imaginaires du terme de correction. Elles dépendent fortement de l'énergie et deviennent non négligeables à proximité d'un seuil. $f_{0,A}\left(\overrightarrow{Q}\right)$ est le facteur de diffusion Thomson qui est la transformée de Fourier de la densité électronique dans l'espace des $\left(\overrightarrow{Q}\right)$. Le facteur de diffusion atomique d'un atome N, loin de son seuil d'absorption s'écrira donc simplement :

$$f_N\left(\overrightarrow{Q},E\right) = f_{0,N}\left(\overrightarrow{Q}\right) \tag{2.24}$$

f" correspond à un processus d'absorption comme de la fluorescence et peut être facilement mesuré sur un échantillon tandis que f' peut être déduite en utilisant la relation de dispersion de Kramers-Kronig. En outre, des tables regroupent les facteurs de diffusion Thomson et les facteurs de corrections anomales [16].

Selon un formalisme introduit par J. Karle en 1980 [12], trois facteurs de structure sont définis pour exprimer l'intensité diffractée :

$$F_A\left(\overrightarrow{Q},E\right) = \sum_{j}^{atomes\ A} f_{0,A}\left(\overrightarrow{Q}\right) e^{i\overrightarrow{Q}.\overrightarrow{R_j}} = \|F_A\| e^{i\varphi_A} \tag{2.25}$$

$$F_N\left(\overrightarrow{Q},E\right) = \sum_{j}^{atomes\ N} f_{0,N}\left(\overrightarrow{Q}\right) e^{i\overrightarrow{Q}.\overrightarrow{R_j}} = \|F_A\| e^{i\varphi_N} \tag{2.26}$$

$$F_T\left(\overrightarrow{Q},E\right) = \sum_{j}^{atomes\ A,N} f_j^0\left(\overrightarrow{Q}\right) e^{i\overrightarrow{Q}.\overrightarrow{R_j}} = \|F_T\| e^{i\varphi_T} \tag{2.27}$$

F_A regroupe la contribution de Thomson des atomes anomaux, F_N la contribution des atomes non anomaux, et F_T l'ensemble des contributions de Thomson. Parmis ces 6 inconnues, seules 4 sont indépendantes puisque $F_T = F_A + F_N$.

Dans l'approximation de Born, le facteur de structure s'écrit, en un point $\overrightarrow{Q}$ de l'espace réciproque, pour une énergie E donnée, et en tenant compte des corrections anomales [14] :

$$F\left(\overrightarrow{Q},E\right) = F_T\left(\overrightarrow{Q},E\right) + \frac{\|F_A\left(\overrightarrow{Q}\right)\|}{f_{0,A}\left(\overrightarrow{Q}\right)}\left(f'_A(E) + if''_A(E)\right) e^{i\varphi_A} \tag{2.28}$$

d'où l'intensité diffractée :

$$\begin{aligned} I\left(\overrightarrow{Q},E\right) \propto\ & \|F_T\|^2 + \tfrac{\|F_A\|^2}{{f_{0,A}}^2}\left({f'_A}^2 + {f''_A}^2\right) \\ & + 2\tfrac{\|F_A\|\|F_T\|}{f_{0,A}}\left(f'_A cos\left(\varphi_T - \varphi_A\right) + f''_A sin\left(\varphi_T - \varphi_A\right)\right) \end{aligned} \tag{2.29}$$

Les corrections anomales dépassent rarement 10% du facteur de Thomson, ce qui rend le deuxième terme de la somme négligeable devant les deux autres. Dans ce cas, la dépendance en énergie de l'intensité peut notamment suivre :

- les variations de f'_A si la réflexion mesurée est telle que $\varphi_T - \varphi_A \simeq 0$,
- les variations de f''_A si la réflexion mesurée est telle que $\varphi_T - \varphi_A \simeq \pi/2$.

Pour une réflexion donnée ($\overrightarrow{Q}$ fixé), et connaissant les variations de f'_A et f''_A avec l'énergie, il suffit a priori de trois mesures de l'intensité pour déduire $\Delta\varphi = \varphi_T - \varphi_A$, F_T et F_A. Il est alors possible de déduire $\varphi_T - \varphi_N$ et F_N.

L'augmentation du nombre d'énergie permet de réduire les incertitudes de mesures. Dans cette thèse, nous avons utilisé le code NanoMad, développé par V. Favre-Nicolin pour extraire les paramètres structuraux précédent, par la méthode des moindres carrés. Typiquement, l'affinement est mené avec une dizaine d'énergies choisies pertinemment sur une gamme de 100 eV avant et après le seuil.

Bibliographie

[1] A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr et S. D. Conradson, *Real space multiple scattering calculation and interpretation of x ray absorption near edge structure*, Phys. Rev. B, 58 (1998), p 7565.

[2] F. Atamny et A. Baiker, *Direct imaging of the tip shape by AFM*, Surf. Sci., 323 (1995), p L314.

[3] W. Braun, L. Däweritz et K. H. Ploog, *Origin of electron diffraction oscillations during crystal growth*, Phys. Rev. Lett., 80 (1998), p 4935.

[4] R. de L. Kronig, *Zur theorie der feinstruktur in den röntgenabsorptionsspektren*, Zeit. Phys., 70 (1931), p 317.

[5] H. Dosch, *Critical phenomena at surfaces and interfaces : evanescente X ray and neutron scattering*, vol. 126, Springer Verlag, 1992.

[6] R. Fourme, W. Shepard et R. Kahn, *Application of the anomalous dispersion of X-rays to macromolecular crystallography*, vol. 64, Progress in Biophysics and Molecular Biology, 1996.

[7] H. Fricke, *The K-Characteristic Absorption Frequencies for the Chemical Elements Magnesium to Chromium*, Phys. Rev., 16 (1920), p 202.

[8] A. Guinier et G. Fournet, *Small-angle scattering of X-rays*, John Wiley and Sons, Inc - New York, 1955.

[9] J. J. Harris, B. A. Joyce et P. J. Dobson, *Oscillations in the surface structure of Sn-doped GaAs during growth by mbe*, Phys. Rev. Lett., 103 (1991), p L90.

[10] W. A. Hendrickson, *Determination of macromolecular structures from anomalous diffraction of synchrotron radiation*, Science, 254 (1991), p 51.

[11] G. Hertz, *titre inconnu*, Zeit. Phys., 3 (1920), p 19.

[12] J. Karle, *Some developments in anomalous dispersion for the structural investigation of macromolecular systems in biology*, International Journal of Quantum Chemistry Symposium, 7 (1980), p 357.

[13] J. Levine, J. Cohen, Y. Chung et P. Georgopoulos, *Grazing-incidence small-angle x-ray scattering : new tool for studying thin film growth*, J. Appl. Cryst., 22 (1989), p 528.

[14] V. F. Nicolin, *Développement de la diffraction anomale dispersive, application à l'étude de structures modulées inorganiques et de macromolécules biologiques*, Thèse doctorat, Université Joseph Fourier, 1999.

[15] G. Renaud, R. Lazzari, C. Revenant, A. Barbier, M. Noblet, O. Ulrich, F. Leroy, J. Jupille, Y. Borensztein, C. R. Henry, J. Deville, F. Scheurer, J. Mane-Mane et O. Fruchart, *Real-time monitoring of growing nanoparticles*, Science, 300 (2003), p 1416.

[16] S. Sasaki, *Numerical tables of anomalous scattering factors calculated by the cromer and liberman method*, vol. 88, KEK Report, 1989.

[17] D. E. Sayers, E. A. Stern et W. F. Lytle, *New technique for investigating noncrystalline structures : Fourier analysis of the extended x-ray-absorption fine structure*, Phys. Rev. Lett., 27 (1971), p 1024.

Chapitre 3

Croissance de boîtes quantiques de Ge à travers une fine couche d'oxyde de silicium

Sommaire

3.1 La procédure d'élaboration de boîtes de Ge à travers une couche de SiO_x 51
3.1.1 Formation de la couche d'oxyde SiO_x 51
3.1.2 Dépôt de Ge et croissance des boîtes à travers SiO_x sur Si(001) 53
3.2 Caractérisation des boîtes de Ge en utilisant le rayonnement synchrotron en incidence rasante 57
3.2.1 Etude de la contrainte et de la morphologie des boîtes de Ge épitaxiées à travers une fine couche d'oxyde SiO_x 57
3.2.2 Etude en EXAFS des boîtes de Ge épitaxiées à travers une couche d'oxyde 59
3.3 Encapsulation des boîtes de Ge épitaxiées à travers SiO_x dans le Si 64
3.4 Elaboration de multicouches de boîtes 66
3.5 Propriétés optiques des boîtes élaborées à travers SiO_x . . . 68
3.6 Conclusion et perspectives 71

Depuis quelques dizaines d'années, les propriétés physiques des nanostructures de Ge, déposées sur les surfaces (001) et (111) de silicium, ont fait l'objet de nombreuses études. Ce n'est que récemment que la possibilité de réaliser l'épitaxie des boîtes de germanium à travers une couche de diélectrique ultra-fine a été démontrée, par notre équipe en ce qui concerne la surface (001) du silicium [1, 8] et par une équipe japonaise dans le cas de la surface (111) [29]. La nouveauté de cette voie d'élaboration de nanostructures de germanium réside dans l'auto organisation spontanée de l'épitaxie à travers le diélectrique. L'épitaxie à travers les diélectriques, bien connue dans la technologie des semi-conducteurs se limitait jusqu'à présent à l'épitaxie sélective qui fait appel à la lithographie ou à la gravure des couches d'oxyde. Mais, le dépôt dans les motifs lithographiés ou gravés ne permet de réaliser que des objets dont la taille correspond à celle des motifs. Et bien que des progrès notables aient été accomplis ces dernières années en ce qui concerne la réduction de la taille des motifs, l'épitaxie sélective ne permet pas de diminuer la taille des objets épitaxiés au-delà de quelques dizaines de nanomètres (entre 65 et 90 nm). Notre équipe a réussi à faire croître des boîtes de germanium de 10 à 15 nanomètres de diamètre avec des densités de l'ordre de 10^{11} cm^{-2} en réalisant la croissance des boîtes de Ge à travers une couche de SiO_2 d'épaisseur 1,2 nm. Cependant l'encapsulation de ces boîtes dans le Si, une fois la couche de SiO_2 désorbée, a posé de nombreux problèmes. Des études en RHEED et MET ont montré que les couches d'encapsulation présentaient de nombreux défauts (fautes d'empilements, macles) et une très forte rugosité. L'absence de signal dans l'infrarouge une fois les boîtes encapsulées dans le Si a été attribuée à la présence de ces défauts dans la couche d'encapsulation qui piègent les porteurs et annihilent tout recombinaison dans les boîtes de Ge [29]. Afin de réussir à encapsuler les boîtes de Ge dans une couche de Si sans défauts cristallins, il a été décidé de développer une procédure d'élaboration *in situ* faisant appel à une couche d'oxyde d'épaisseur inférieure à 1,2 nm.

Ainsi il a fallu :

1. Maîtriser l'élaboration *in situ* d'une couche d'oxyde de très faible épaisseur. Pour cela, nous avons implémenté un four résistant à l'oxydation et une ligne de gaz (O_2) dans la chambre d'introduction (voir paragraphe 2.1) permettant l'injection d'oxygène afin de pouvoir oxyder thermiquement nos échantillons. L'optimisation des paramètres de croissance de l'oxyde, principalement la température du substrat, la pression d'O_2 et la durée du traitement nous a permis de réaliser la croissance d'une couche d'oxyde SiO_x, de très faible épaisseur (0,3 nm) avec une très faible rugosité de surface (voir paragraphe 3.1.1).
2. Maîtriser la croissance des boîtes de Ge à travers cette couche d'oxyde SiO_x. Une étude complète par GID, GISAXS et EXAFS des propriétés structurales, morphologiques et de la composition des boîtes épitaxiées à travers SiO_x sera présentée dans les paragraphes qui suivent. Les propriétés des boîtes ainsi élaborées seront comparées aux propriétés des boîtes élaborées à travers une couche de SiO_2 de 1,2 nm d'épaisseur dans le paragraphe 3.2.
3. Réussir à encapsuler les boîtes dans une couche de Si de bonne qualité cristalline en vue d'améliorer les propriétés optiques des boîtes (paragraphe 3.3).

3.1 La procédure d'élaboration de boîtes de Ge à travers une couche de SiO_x

Dans les paragraphes qui suivent, nous allons décrire la procédure d'élaboration des boîtes de Ge à travers une fine couche d'oxyde de silicium. Cette procédure se décompose en plusieurs étapes :

- une couche d'oxyde SiO_x d'épaisseur 0,3 nm est formée *in situ* sur la surface (001) du Si
- une couche amorphe de Ge est déposée à basse température (T≈ 200 °C) sur la couche d'oxyde puis un recuit à T≈ 550 °C permet de recristalliser le film de Ge amorphe et de former des îlots polycristallins
- un traitement thermique à relativement haute température (T≈ 630 °C) conduit à la formation de boîtes de Ge en épitaxie par rapport au substrat de silicium.

3.1.1 Formation de la couche d'oxyde SiO_x

La couche d'oxyde SiO_x est réalisée dans une chambre d'oxydation connectée sous ultra vide au bâti d'EJM. La procédure d'élaboration de cet oxyde est relativement simple. Le substrat Si(001) est dégazé dans la chambre EJM à 250 °C pendant la nuit puis à 500 °C pendant 30 min afin de désorber les hydrocarbures présent sur la surface. La couche d'oxyde natif sur la surface Si (001) de l'échantillon est ensuite désorbée à 850 °C avec un flash à 1000 °C. Après cette étape, une couche tampon de Si, d'épaisseur 50 nm, est déposée à 550 °C puis recuite à 800 °C. La surface présente alors une reconstruction (2×1) au RHEED et une succession de marches atomiques peut être observée en AFM. La spectrométrie Auger, réalisée in situ, sur la surface de couche tampon n'a décelé aucune trace d'impureté (carbone, oxygène,..). L'échantillon ainsi préparé est transféré sous ultra vide dans la chambre d'oxydation. L'oxydation du silicium est réalisée en deux étapes. Tout d'abord, une purge a température ambiante de la chambre est effectuée sous oxygène (P=1.10^{-4} Torr) pendant 10 min. Ensuite la température de l'échantillon est montée à 650 °C, sous une pression d'oxygène de 5.10^{-6} Torr. L'échantillon est alors oxydé pendant 15 min à cette température. L'évolution du cliché RHEED avant et après l'oxydation est présentée figure 3.1. Après l'oxydation, l'image du RHEED ne présente plus de reconstruction (2×1) mais une reconstruction (1×1) qui s'explique par la saturation des dimères de Si à la surface. Pour des duréees d'oxydation plus courtes (inférieures à 15 min), nous pouvons observer des taches de diffraction de faible intensité liées à la reconstruction (2×1), ce qui montre que la totalité de la surface n'est pas oxydée [30]. Pour des durées supérieures d'oxydation (jusqu'à 1h), nous observons sur les images RHEED une légère diminution de l'intensité des taches de diffraction (1×1), ce que nous attribuons à une augmentation de l'épaisseur de l'oxyde formée. Afin de minimiser l'épaisseur d'oxyde SiO_x, nous avons choisit d'arrêter l'oxydation dès la disparition au RHEED de la reconstruction (2×1) (durée d'oxydation de l'ordre de 15min).

L'épaisseur de l'oxyde ainsi élaboré est estimée à 0,3 ± 0,1 nm d'après la littérature. En effet, Matsudo *et al.* [19] ont montré par spectroscopie RDS ("Reflectance Difference Spectroscopy") in situ et spectrométrie d'électrons Auger que l'épaisseur d'une couche

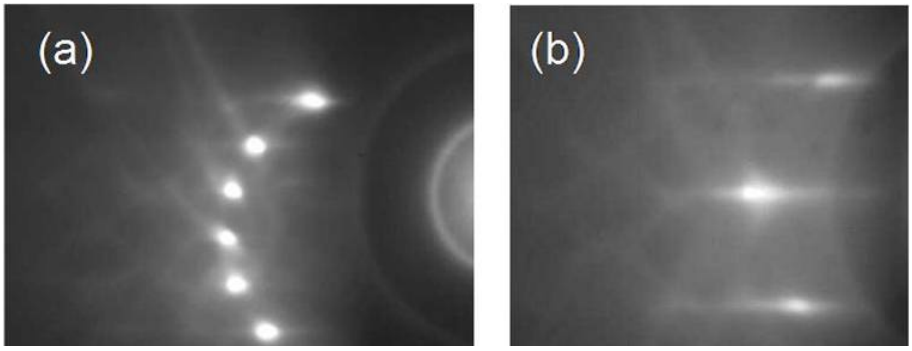


FIG. 3.1 : Image RHEED suivant la direction [110] de la surface de Si : (a) avant l'oxydation et (b) après l'oxydation.

d'oxyde thermique formée à 500 °C sous une pression de 2.10^{-6} Torr était d'une monocouche de Si. Shklyaev *et al.* [29] ont formé une couche d'oxyde sur Si(111) à 620°C sous une pression d'oxygène de 2.10^{-6} Torr et estiment l'épaisseur de la couche à 0,3 nm [29]. La rugosité RMS de la surface oxydée est de 1 $\dot{A}$ et reste comparable à celle mesurée avant oxydation (0,8 $\dot{A}$). La morphologie de surface est conservée, avec la présence de marches atomiques (figure 3.2(a)) et reste très similaire à la morphologie de surface d'une couche de Si avant l'oxydation (figure 3.2(b)).

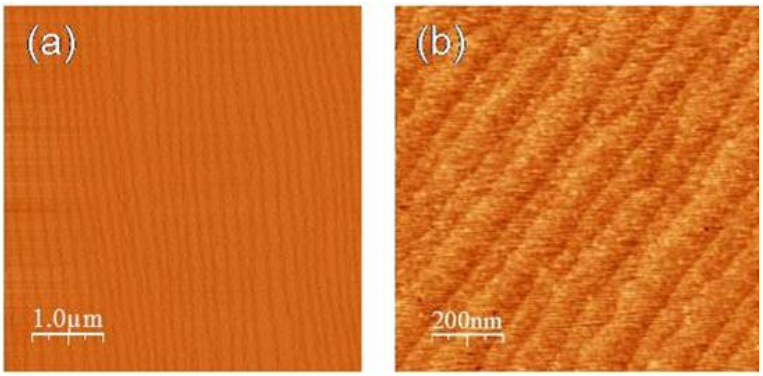


FIG. 3.2 : Image AFM en mode dérivé d'une surface de Si(001) avant (a) et après l'oxydation (b).

La composition de notre couche d'oxyde a pu être déterminée par spectrométrie Auger. Nous présentons sur la figure 3.3 les spectres Auger du pic (KLL) du Si avant et après l'oxydation thermique in-situ. La position en énergie du pic présente un décalage de 10 eV avant et après oxydation. Or le décalage en énergie est de 16 eV dans le cas du SiO_2 alors qu'il n'est que de 10 eV (comme dans notre cas) pour des oxydes non stoechiométrique (SiO_x avec x<2) [12]. Notre couche d'oxyde est donc riche en silicium comparée à une couche de SiO_2 stoechiométrique. Notons qu'après l'oxydation, les spectres Auger ne présentent aucun pic lié à une contamination au carbone.

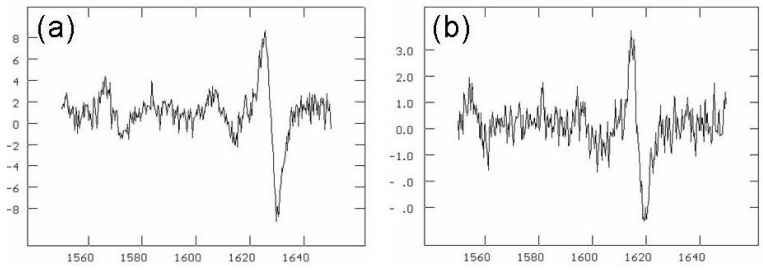


FIG. 3.3 : Spectres Auger du pic (KLL) à haute énergie du Si obtenus (a) sur la surface de silicium après épitaxie d'une couche tampon de 50 nm et (b) après oxydation thermique à 650 °C pendant 10 min.

3.1.2 Dépôt de Ge et croissance des boîtes à travers SiO_x sur Si(001)

Formation des îlots polycristallins

L'image RHEED de la surface oxydée avant le dépôt de Ge est rappelé figure 3.4(a). Après un dépôt de quelques monocouches de Ge à basse température, le cliché du RHEED (figure 3.4(b)) est diffus, ce qui montre la présence d'un matériau amorphe en surface. Lors du recuit à 550 °C de la couche amorphe de Ge, nous observons sur le cliché RHEED l'apparition d'anneaux de Debye-Scherrer (figure 3.4(c)). La présence de ces anneaux témoigne de la présence d'un polycristal à la surface de l'échantillon.

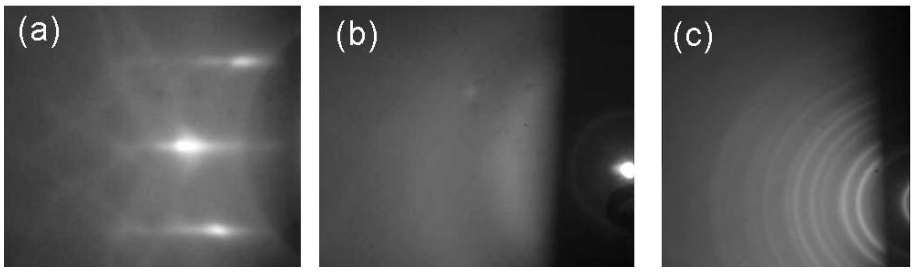


FIG. 3.4 : Images RHEED suivant la direction [110] de la surface de Si : (a) après oxydation, (b) après le dépôt de 7 MC de Ge à 250 °C et (c) après un recuit thermique à 550 °C.

La recristallisation d'un film amorphe de Ge a été étudiée par Wakayama *et al.* [34]. Au cours du recuit, des cristallites cylindriques apparaissent et grossissent jusqu'à atteindre leur taille critique. Cette taille est proportionnelle à $\sqrt{d_i}$ où d_i représente l'épaisseur de la couche amorphe déposée. Ensuite, la couche restante recristallise en formant îlots de petites tailles. Cette recristallisation en deux étapes induit une distribution en taille bimodale des îlots polycristallins de Ge comme nous l'observons sur l'image AFM figure 3.5. Après un dépôt de 7 monocouches (MC) de germanium recuites à 550 °C, les tailles de boîtes sont de 20 ± 3 nm et de 25 ± 3 nm avec une densité de l'ordre de 2.10^{10}cm^{-2} et une hauteur de l'ordre de 5 nm.

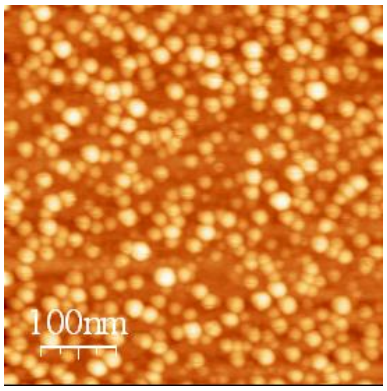


FIG. 3.5 : Image AFM de boîtes polycristallines de Ge sur une couche de SiO_x obtenues après recuit à 550 °C d'un film amorphe de Ge d'épaisseur 7 MC.

Epitaxie des boîtes de Ge, à travers la couche de SiO_x, sur Si (001)

Durant le traitement thermique des îlots polycristallins à une température de l'ordre de 620°C-650°C et lorsque la température du substrat atteint une certaine valeur critique que nous appelons T_p, le caractère polycristallin des îlots évolue rapidement. Sur le cliché RHEED, un réseau de points apparaît et se superpose aux anneaux polycristallins (figure 3.6(a)). Ce réseau possède les mêmes orientations cristallographiques que le substrat de silicium. A la fin du traitement thermique, les anneaux disparaissent complètement et seul le réseau de points peut être observé (figure 3.6(b)).

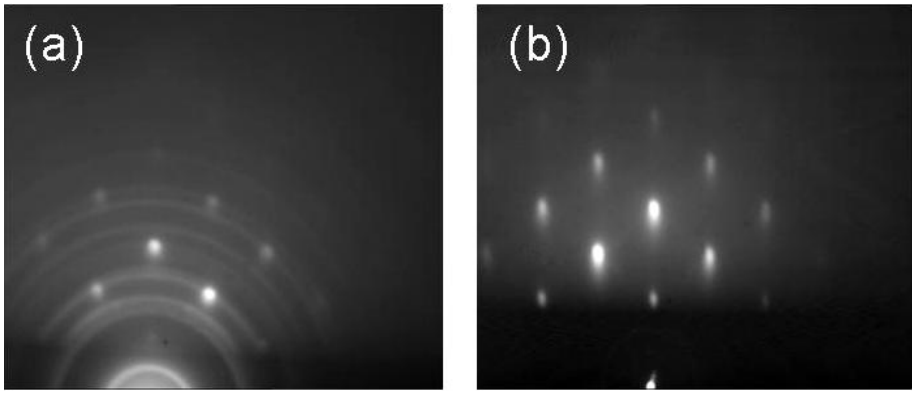


FIG. 3.6 : Image RHEED suivant la direction [110] de la surface de Si : (a) durant le traitement thermique à la température T_p et (b) à la fin du traitement thermique.

La surface de l'échantillon après ce traitement thermique a la température T_p présente une forte densité de boîtes de taille nanométrique (voir l'image AFM figure 3.7). L'étude par spectrométrie EXAFS et les observations en microscopie électronique en transmission,

dont nous présenterons les principaux résultats dans les paragraphes qui suivent, nous ont permis de montrer que ces boîtes sont composées principalement de Ge et sont en épitaxie avec le substrat de Si.

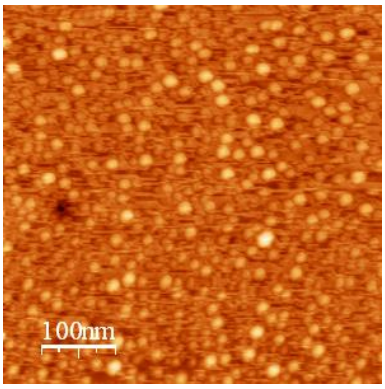


FIG. 3.7 : Image AFM de boîtes de Ge épitaxiées à travers une couche de SiO_x sur Si (001).

La mise en épitaxie des boîtes de Ge à travers la couche d'oxyde nécessite la présence de surfaces libres de Si. La création de ces surfaces libres peut avoir deux origines :

– la formation de trous dans l'oxyde lors du recuit à T_p
– une intéraction chimique localisée entre le Ge et la couche de diélectrique.

Nous avons examiné au RHEED la stabilité thermique de la couche d'oxyde SiO_x (sans dépôt de Ge) lors de recuits sous ultravide à des températures entre 620°C et 650°C. Le cliché RHEED de la couche d'oxyde n'est pas modifié (pas de réseaux de points apparents) par le recuit et les observations AFM de la couche d'oxyde avant et après les recuits ne montrent pas de modifications apparentes de l'état de surface. Il semble donc très probable qu'une interaction chimique localisée entre le germanium et la couche de diélectrique contribue à former des trous dans l'oxyde ouvrant la voie à l'épitaxie localisée de Ge.

Nous avons alors proposé la réaction de décomposition de l'oxyde suivante :

$$SiO_{2(s)} + Ge_{(ad)} \longrightarrow SiO_{(g)} + GeO_{(g)} \tag{3.1}$$

où (s) représente l'état solide, (g) l'état gazeux et (ad) les adatomes.

De la même façon, Chou *et al.* ont observé la formation de trous dans une couche d'oxyde SiO_2 due à l'interaction entre le polycristal de Si et la couche de diélectrique grâce à la formation de SiO volatile [4]. Si le processus de formation de trous et d'inclusions dans le SiO_x et/ou SiO_2 se déroule suivant la réaction 3.1, alors une partie du germanium déposée à basse température est consommée au cours du recuit.

Densité des boîtes

La couche amorphe de germanium déposée à basse température se transforme en boîtes polycristallines durant le traitement thermique. La densité de ces boîtes polycristallines

dépend principalement de la quantité de germanium déposée. Pour une épaisseur équivalente de 5 MC déposée sur l'oxyde $Si0_x$ et un recuit à 450 °C, la densité des boîtes polycristallines est de l'ordre de 4.10^{11} cm^{-2} tandis que pour un dépôt de 4 MC de Ge, la densité est de l'ordre de 7.10^{11} cm^{-2}. En revanche, la durée du traitement thermique ainsi que la température de recuit du film amorphe ne semble pas modifier la densité et la taille moyenne des îlots polycristallins. Pour un recuit à 600°C de 5 MC de Ge déposée, la densité est de l'ordre de 3.10^{11} cm^{-2}. Elle est donc très proche de la densité obtenue après un recuit à 450°C (4.10^{11} cm^{-2}). Ce phénomène a été également observé par Karmous *et al.* sur des boîtes de Ge polycristallines sur un couche de SiO_2 d'épaisseur 5 nm. Les boîtes polycristallines auraient atteint un état d'équilibre qui se caractérise par un angle de mouillage de 50° et un rapport hauteur sur diamètre de l'ordre de 1,23 [16]. La recristallisation et la formation de boîtes en épitaxie par rapport au substrat a lieu lorsque la température atteint une valeur critique (T_p). La densité des boîtes de Ge après un recuit thermique rapide est sensiblement la même que celle des boîtes polycristallines.

Dans le tableau 3.1, nous présentons les paramètres de croissance de deux échantillons de boîtes épitaxiés à travers SiO_x et à titre de comparaison, nous indiquons les paramètres de croissance pour des boîtes de Ge élaborées par le même procédé à travers une couche de SiO_2 d'épaisseur 1,2 nm [7]. Après un dépôt de 5 MC de Ge, la hauteur moyenne des boîtes de Ge épitaxiées à travers la couche de SiO_x est de 3 nm et le diamètre moyen est proche de 10 nm (tableau 3.1, échantillon A). Lorsque la quantité de Ge déposée diminue, la hauteur moyenne et le diamètre moyen des boîtes diminuent alors que la densité des boîtes augmente (échantillon B). Pour une même quantité de Ge déposée, les boîtes épitaxiées à travers la couche de SiO_2 (échantillon C) présentent les mêmes dimensions et la même densité que les boîtes épitaxiées à travers SiO_x (échantillon A).

échantillon	surface	épaisseur de la couche d'oxyde (nm)	quantité de Ge déposée (MC)	Tp °C	hauteur de la boîte de Ge (nm)	diamètre de la boîte de Ge (nm)	densité (10^{11}cm^{-2})
A	SiO_x	0,3	5	635	3	10	4
B	SiO_x	0,3	4	625	1,5	8	7
C	SiO_2	1,2	5	690	3	10	4

TAB. 3.1 : Paramètres de croissance pour trois échantillons de boîtes épitaxiées à travers SiO_x ou SiO_2 sur Si(001). La quantité de Ge déposée, la température à laquelle se sont épitaxiés les boîtes (T_p), le diamètre, la hauteur et la densité des boîtes sont indiquées. Les valeurs du diamètre et de la hauteur des boîtes ont été déduit des observations AFM.

3.2 Caractérisation des boîtes de Ge en utilisant le rayonnement synchrotron en incidence rasante

3.2.1 Etude de la contrainte et de la morphologie des boîtes de Ge épitaxiées à travers une fine couche d'oxyde SiO_x

Les échantillons A, B (tableau 3.1), réalisés à travers une fine couche de $Si0_x$ ainsi que l'échantillon C de boîtes de Ge épitaxiées à travers $Si0_2$, ont été caractérisés par diffraction des rayons X en incidence rasante sur la ligne ID01 de l'ESRF. Sur la figure 3.8, nous présentons une cartographie de diffraction dans le plan autour du pic de Bragg (220) du Si pour les échantillons A (figure 3.8(a)) et C (figure 3.8(b)). Les images de diffraction pour l'échantillon B sont très similaires à la diffraction provenant de l'échantillon A et ne sont pas représentées ici. La cartographie présentée figure 3.8 a été réalisée avec un angle d'incidence du faisceau X inférieur à l'angle critique de réflexion totale afin d'être très sensible à la surface.

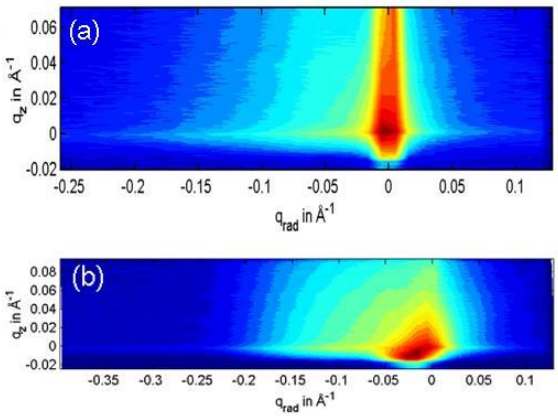


FIG. 3.8 : Cartographie de diffraction des rayons X réalisée suivant la direction radiale dans le plan autour du pic de Bragg (220) du Si pour : (a) des boîtes de Ge épitaxiées à travers SiO_x (échantillon A) et (b) des boîtes de Ge épitaxiées à travers SiO_2 (échantillon C). Q_{rad} et Q_z représente respectivement les composantes du moment de transfert dans la direction radiale ($Q_{rad}=\frac{4\pi}{\lambda}\sin\theta$) et dans la direction perpendiculaire au plan.

Nous observons pour les deux échantillons seulement une forte asymétrie du pic de Bragg du Si, ce qui indique que le paramètre de maille dans le plan est très proche du paramètre de maille du Si. Pour les échantillons A, B et C, le paramètre dans le plan dans les boîtes de Ge mesurés sur les scans radiaux autour du pic de Bragg (220) est de l'ordre de 5,45 $\pm$ 0,01 $\dot{A}$.

Pour des angles d'incidence (α_i) supérieur à l'angle critique (α_c), la cartographie autour du pic de Bragg (220) du Si réalisée pour l'échantillon A, présente deux tiges de diffraction (figure 3.9). La première forme un angle de 25 ± 1 $^\circ$ par rapport à la direction [001] et

peut être attribuée à la présence de facettes de type {113}. La seconde tige de plus faible intensité fait un angle de 55 ±1 ° avec la direction [001], pouvant indiquer la présence de facettes {111}. Cependant, cette tige peut aussi résulter de la diffraction du faisceau sur des fautes d'empilements dans les plans {111} [18].

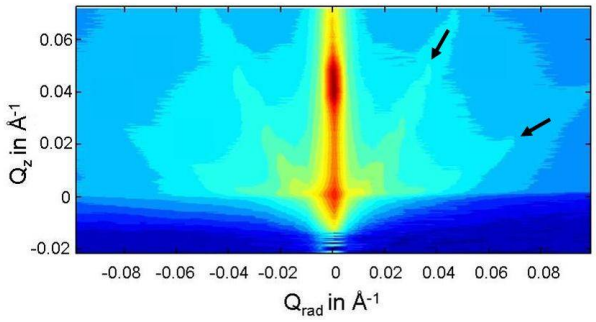


FIG. 3.9 : Cartographie de diffraction des rayons X réalisée suivant la direction radiale dans le plan autour du pic de Bragg (220) du Si, avec $\alpha_i > \alpha_c$, pour des boîtes de Ge épitaxiées à travers SiO_x (échantillon A). Les tiges de diffraction sont indiquées par des flèches.

Afin de vérifier la présence de facettes {111} sur les boîtes épitaxiées à travers SiO_x, nous avons étudié l'échantillon A en GISAXS. En effet, contrairement à la diffraction, la diffusion aux petits angles n'est pas sensible à la présence de fautes d'empilement [35, 13].

Sur l'image GISAXS présentée en figure 3.10, nous observons lorsque le faisceau X est dirigé suivant les directions <110> (figure 3.10(a) et (c)) la présence d'une tige de diffusion à 25±1 ° de la normale à la surface, ce qui confirme la présence des facettes {111}. Nous pouvons aussi distinguer une faible tige de diffusion (figure 3.10(a) et (c)) à 55 ±1 ° de la direction [001] qui peut être attribuée à la diffusion du faisceau sur les facettes {113}. Aucune tige de diffusion n'est détectée lorsque le faisceau X est dirigé suivant les directions <100>. La base des boîtes est donc alignée suivant les directions <110>. La base de petits îlots "huttes" de Ge épitaxiés sur Si(001) (croissance SK) est alignée selon les direction <100> [26]. Ce qui suggère que la forme de nos boîtes est gouvernée par la forme des trous ouverts dans la couche de SiO_x durant le traitement thermique. En effet, Shibata *et al.* [27] ont montré que le recuit vers 720 °C d'une couche de SiO_2 d'épaisseur 0,3 nm induisait la formation d'ouverture rectangulaire dans la couche d'oxyde avec le bord des ouvertures aligné suivant les directions $[\bar{1}10]$ et [110]. La présence de facettes {111} et {113} n'est pas observée pour des îlots de Ge de taille comparable ("hutte") lors de la croissance de Ge sur Si(001) reconstruite (2×1). La formation de facettes {113} n'est observée que pour des îlots plus larges appelés "dômes" (voir chapitre 1). La présence de facettes {111} et {113} a également été observée lors de la croissance sélective d'îlots de Si par CVD dans des ouvertures réalisées à travers une couche d'oxyde [27]. Ces îlots dont la taille est inférieure aux dimensions de l'ouverture possèdent des facettes {113} tandis que la formation de facettes supplémentaires {111} débute lorsque les bords de l'îlot de Si atteignent les bords de l'ouverture. Un phénomène similaire a été mis en évidence lors de la croissance par CVD de Si dans des ouvertures réalisées par lithographie dans une

couche d'oxyde d'épaisseur 1 μm et a été attribuée aux différences de vitesses de croissance des facettes {111} et {113} et à l'influence des bords de l'ouverture dans l'oxyde [9].

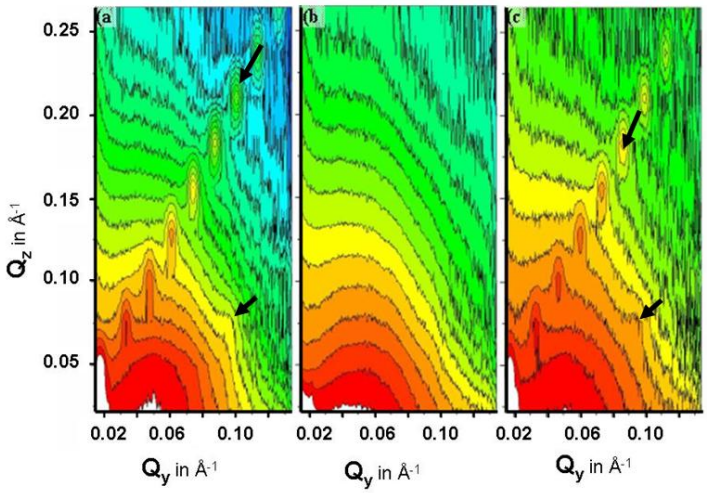


FIG. 3.10 : Image GISAXS de boîtes de Ge épitaxiées à travers SiO_x sur Si (001) (échantillon A) lorsque le faisceau incident est orientés selon les directions : (a) <110>, (b) <100> et (c) <1-10>. Les flèches indiquent les tiges de diffusion correspondant aux différentes orientations de facette.

Notons que pour les boîtes de Ge épitaxiées à travers SiO_2, nous n'avons pas détecté la présence de facettes, que ce soit en GID ou en GISAXS. Pourquoi les boîtes épitaxiées à travers SiO_x présentent-elles une morphologie différente des boîtes épitaxiées à travers SiO_2 avec la présence de facettes {111} et {113}. Le paramètre de maille moyen dans les deux types de boîtes est sensiblement le même (de l'ordre de 5,45 $\pm$ 0,01 $\dot{A}$), très proche de celui du Si (a_{Si}=5.431 $\dot{A}$) et la relaxation du paramètre de maille dans le plan est donc seulement de 0,35 %. Cette très faible relaxation du paramètre de maille dans les boîtes de Ge peut indiquer la présence d'une forte contrainte dans les boîtes ou d'une forte interdiffusion du Si. Afin de distinguer les deux effets, nous avons étudié par spectrométrie EXAFS les échantillons de boîtes au seuil K du Ge en détection de fluorescence.

3.2.2 Etude en EXAFS des boîtes de Ge épitaxiées à travers une couche d'oxyde

L'expérience d'EXAFS à température ambiante a eu lieu *in situ* sur la ligne BM32 afin d'éviter toute oxydation des boîtes de Ge.

Les différents échantillons étudiés sont répertoriés dans le tableau 3.2. Les trois premiers échantillons nommés A, B et C sont les mêmes que ceux déjà mentionnés dans le paragraphe 3.1.2. L'échantillon D a été étudié à titre de comparaison. Il s'agit de boîtes de Ge formées sur la surface de Si(001) (2×1) suivant le mode de croissance Stranski-Krastanov.

Echantillon	Surface	épaisseur de la couche d'oxyde (nm)	quantité de Ge déposée (MC)	Tp °C	hauteur de la boîte de Ge (nm)	diamètre de la boîte de Ge (nm)	densité (10^{11}cm^{-2})
A	SiO_x	0,3	5	635	3	10	4
B	SiO_x	0,3	4	625	1,5	8	7
C	SiO_2	1,2	5	690	3	10	4
D	Si	0	5	...	25	180	$5{,}5.10^{-3}$

TAB. 3.2 : Paramètres de croissance, dimensions et densité des boîtes dans les échantillons étudiés en spectrométrie EXAFS. Pour les échantillons A, B et C, il s'agit du rappel du tableau 3.1. L'échantillon D correspond à des boîtes formées suivant le mode de croissance SK à 660 °C directement sur Si(001) massif reconstruit (2×1).

Dans notre expérience EXAFS, en plus des échantillons A, B, C et D, deux échantillons de références, un alliage $Si_{0,98}Ge_{0,02}$ et une poudre de Ge pur, ont été étudiés afin d'obtenir deux spectres de références dans les cas limites (un atome de Ge entouré seulement par des atomes de Ge et un atome de Ge entouré uniquement par du Si). Les oscillations EXAFS $\chi(k)$ des différents échantillons sont comparées figure 3.11 aux échantillons de références.

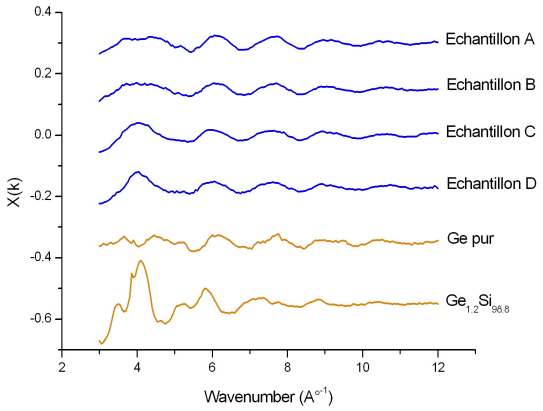


FIG. 3.11 : Oscillations EXAFS $\chi(k)$ pour des boîtes épitaxiées à travers SiO_x (échantillons A et B) comparées aux oscillations des boîtes épitaxiées à travers SiO_2 (échantillon C) et épitaxiées directement sur Si massif reconstruit (2×1)(échantillon D). Les oscillations d'un échantillon de Ge pur et d'un alliage $Si_{98,8}Ge_{1,2}$ sont données comme spectres de référence.

L'échantillon de Ge pur présente un maximum dans les oscillations vers 8 $\dot{A}^{-1}$ et un minimum vers 4 $\dot{A}^{-1}$. L'interdiffusion des atomes de Si dans l'alliage SiGe dilué induit une modification des oscillations $\chi(k)$, particulièrement dans la région à faible k. Ce

phénomène est lié à une contribution plus forte des atomes de Si dont l'amplitude de rétrodiffusion est considérablement différente de celle des atomes de Ge. Cette observation est déjà évidente dans le cas d'un alliage $Si_{0,5}Ge_{0,5}$ [6]. L'oscillation positive à 4 $\dot{A}^{-1}$ pour les boîtes épitaxiées à travers SiO_2 (échantillon C) et directement sur Si (échantillon D) suggère une interdiffusion du silicium dans ces boîtes. Dans le cas des boîtes formées à travers SiO_x (échantillon A et B), l'oscillation à k=4 $\dot{A}^{-1}$ est moins prononcée avec la présence d'un "plateau", ce qui indique une concentration en Si inférieure dans ces boîtes comparée à l'interdiffusion du Si dans les échantillons C et D.

Ces observations qualitatives furent confirmées par une analyse quantitative en fittant la transformée de Fourier des oscillations $\chi(k)$. Les oscillations $\chi(k)$ ont été multipliées par k^3 puis nous avons appliqué une transformée de Fourier (TF) entre k=3 $\dot{A}^{-1}$ et k=12 $\dot{A}^{-1}$. Les paramètres structuraux autour des atomes de Ge furent déterminés en considérant une combinaison linéaire des contributions d'atomes de Ge et de Si autour de l'atome central de Ge dans la première sphère de coordination. Le nombre total de coordination (N_{Ge} + N_{Si}) fut fixé à 4 en laissant libre le nombre de coordination partiel de l'atome central de Ge avec un premier voisin Si (N_{Si}) ou Ge (N_{Ge}). Les liaisons atomiques Ge-Ge et Ge-Si, les paramètres de désordre structuraux (σ^2) pour les deux liaisons furent considérés comme des paramètres libres. Les spectres expérimentaux et les courbes liées à l'ajustement des paramètres structuraux dans l'espace réel sont présentés figure 3.12. Nous nous sommes limités à analyser quantitativement la 1ère sphère de coordination car le signal provenant des couches plus éloignées n'est pas clairement détectable dans tous les échantillons.

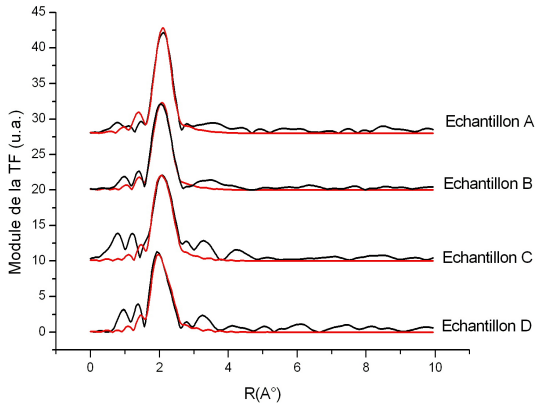


FIG. 3.12 : Transformée de Fourier des oscillations $\chi(k)$ multipliées par k^3 pour les différents échantillons étudiés. Les spectres expérimentaux sont représentés en noir tandis que les courbes d'ajustement apparaissent en rouge.

Ceci peut être dû à plusieurs facteurs :

- un désordre statique qui peut contribuer à réduire l'amplitude du signal pour les distances entre l'atome central et les atomes des couches supérieures
- la taille réduite des boîtes.

Les résultats d'ajustements des spectres EXAFS sont représentés dans le tableau 3.3.

Echantillon	N_{Ge-Ge}	BL_{Ge-Ge} $\dot{A}$	σ^2_{Ge-Ge} $\dot{A}^{-2}$	BL_{Ge-Si} $\dot{A}$	σ^2_{Ge-Si} $\dot{A}^{-2}$
A	3,6 ±0,3	2,441 ±0,007	0,0057	—(*)—	0,0076
B	3,1 ±0,3	2,434 ±0.008	0,0057	2,3854 ±0,03	0,0076
C	2,3 ±0,5	2,461 ±0,3	0,0042	2,3986 ±0,01	0,0069
D	1,7 ±0,5	2,445 ±0,002	0,0042	2,3817 ±0,05	0,0069

TAB. 3.3 : Résultats des ajustements des spectres EXAFS pour les échantillons A, B, C et D. N_{Ge-Ge} représente le nombre de coordination partiel de l'atome central avec les atomes de voisins de Ge, les distances atomiques avec les atomes de Ge et de Si sont notées respectivement BL_{Ge-Ge} et BL_{Ge-Si} avec des paramètres de désordre structuraux σ^2_{Ge-Ge} et σ^2_{Ge-Si} respectivement pour les liaisons Ge-Ge et Ge-Si

Connaissant le nombre de coordination partiel de l'atome central de Ge avec ses plus proches voisins Ge (N_{Ge-Ge}), on peut en déduire directement la valeur de la concentration en Ge dans les boîtes par une simple règle de trois ($N_{Ge-Ge} = 4$ correspondrait à une concentration de 100 % de Ge). La concentration en Ge dans les échantillons A et B est donc de 90 % et 77 % pour les boîtes épitaxiées à travers SiO_x. Cette concentration est bien supérieur à la concentration obtenue pour les boîtes épitaxiés à travers SiO_2. Pour l'échantillon C, la concentration en Ge est de 57 % et pour les boîtes de Ge directement formées sur Si(001) selon le mode de croissance SK (échantillon D), elle est de 43 %. La différence de concentration en Ge entre les deux échantillons réalisés à travers SiO_x peut s'expliquer par la différence de taille des boîtes. En effet, dans ces boîtes de dimensions réduites, le rapport entre le nombre d'atomes (N_i) à l'interface Ge/Si et le nombre d'atomes de Ge (N_v) dans le volume de la boîte ne peut être négligé. En considérant que les boîtes épitaxiées à travers oxyde sont des demi ellipsoïdes et que l'interface entre la boîte de Ge et le substrat de Si peut être approximé par un cercle, nous avons déterminés les rapport N_i/N_v pour les échantillons A, B et C (les grandes dimensions des boîtes SK rendent ce calcul inutile pour l'échantillon D). Les résultats de nos estimations sont représentés tableau 3.4.

Pour calculer les valeurs corrigées de concentration ($C_{Gecorrige}$) qui tiennent compte de l'interface boîte/substrat (rapport $\frac{N_i}{N_v}$), nous appliquons la relations suivante :

$$C_{Gecorrige} = C_{Ge} + \frac{\frac{N_i}{N_v}}{2} \tag{3.2}$$

Les valeurs corrigées de concentration sont de l'ordre de 94 ±7 % et 89 ±7 % pour les boîtes épitaxiées à travers SiO_x (échantillon A et B) et 60 ±12 % pour les boîtes épitaxiées à travers SiO_2 (échantillon C). Rappelons que la concentration en Ge dans les boîtes épitaxiées sur Si massif (croissance SK réalisée à une tempéarture de substrat de

Echantillon	Concentration en Ge (C_{Ge}) (%)	Diamètre des boîtes (nm)	Hauteur des boîtes (nm)	N_i/N_v (%)
A	90 ±7	10	3	7
B	77 ±7	8	1,5	23
C	57 ±12	10	3	7

TAB. 3.4 : Estimation du rapport $\frac{N_i}{N_v}$ pour les boîtes de Ge épitaxiée à travers une couche d'oxyde (échantillons A, B et C) en fonction du diamètre et de la hauteur des boîtes. La concentration en Ge dans les boîtes sans tenir compte du rapport $\frac{N_i}{N_v}$ est indiquée dans la seconde colonne.

680 °C) est de l'ordre de 43 %. **Ces estimations montrent que l'interdiffusion du Si dans les boîtes épitaxiées à travers SiO_x est presque négligeable tandis qu'elle est assez importante dans les autres cas**. Une forte interdiffusion de Si dans les boîtes de Ge formées sur Si suivant le mode de croissance SK est bien connue (voir chapitre 1 et [21, 2]). L'interdiffusion du Si dans les boîtes formées à travers une couche d'oxyde n'a pas été étudiée de façon aussi soutenue. On peut se demander pourquoi elle est beaucoup plus faible que dans le cas des boîtes SK ? Lors des premiers stades de croissance SK, les atomes de Ge diffusent sur la surface et sont incorporés en échangeant de sites avec des atomes de Si [33]. Lors de la croissance à travers la couche d'oxyde, les boîtes polycristallines de Ge sont formées avant leur recristallisation à haute température. Il y a donc une présence très localisée d'une quantité assez importante d'atomes de Ge au moment de leur mise en contact avec le Si. On peut penser que le processus de recristallisation est plus rapide que le processus d'interdiffusion. On peut aussi se poser la question pourquoi observe t'on une telle différence de composition entre les boîtes épitaxiées à travers SiO_x (concentration en Ge proche de 90 %) et à travers SiO_2 (concentration en Ge proche de 60 %). Le paramètre important lors de la croissance des boîtes à travers une couche de diélectrique (SiO_x ou SiO_2) est la température critique (T_p) de formation des boîtes en épitaxie avec le substrat. Cette température dépend de l'épaisseur de la couche d'oxyde. Pour une couche d'épaisseur 1,2 nm la température critique est de l'ordre de 690 °C, soit environ 60 °C de plus que pour une couche d'épaisseur 0,3 nm. Nous pouvons donc supposer que la température critique de formation est le paramètre principal déterminant l'interdiffusion du Si dans les boîtes. Néanmoins, il ne faut pas oublier que la différence de température critique peut aussi être due à la différence de stoechiométrie entre les deux oxydes SiO_x et SiO_2.

Il est intéressant de remarquer que les longueurs de liaisons Ge-Ge et Ge-Si indiquées dans le tableau 3.3 pour les échantillons A, B et C sont comparables à celles déterminées pour l'échantillon D malgré de fortes différences de composition dans les différents échantillons. De plus, l'état de contrainte dans l'échantillon D devrait être sensiblement différent que pour les boîtes épitaxiées à travers oxyde. En effet, Jiang *et al.* [15] ont étudié la contrainte et l'interdiffusion dans des boîtes SK de dimensions similaires (largeur 160 nm, hauteur 24 nm) et rapportent une concentration en Si de 45 % (proche de celle que

nous obtenons dans l'échantillon D) et une relaxation du paramètre de maille de 50 %. Nous pouvons donc en conclure que les valeurs des liaisons Ge-Ge et Ge-Si ne reflètent pas les importantes différences de contrainte entre les échantillons. Un phénomène similaire a été observé par Pascarelli *et al.* sur des couches contraintes d'$InAs_xP_{1-x}$ dans un super-réseau d'$InAs_xP_{1-x}$/InP. Les modifications structurales apparaissent principalement dans les distances avec les seconds et troisièmes voisins alors que les longueurs de liaisons avec les plus proches voisins (1ère sphère de coordination) sont très peu affectées.

3.3 Encapsulation des boîtes de Ge épitaxiées à travers SiO_x dans le Si

Pour encapsuler les boîtes de Ge formées à travers l'oxyde dans le silicium, il faut tout d'abord désorber l'oxyde présent sur la surface de l'échantillon, entre les boîtes. Un traitement chimique ne peut pas être appliqué au risque de polluer la surface de nos échantillons par du carbone [24]. La désorption par le traitement thermique de couches de SiO_x ou SiO_2 a généralement lieu à relativement haute température, de l'ordre de 850°C. Pour des couches d'oxyde d'épaisseur 0,3 nm la température de désorption est de l'ordre de 730°C [11]. A cette température l'interdiffusion du silicium dans nos boîtes risque tout de même d'être très importante [3]. Néanmoins, il est possible de réduire davantage la température de désorption d'une couche d'oxyde en envoyant durant le traitement thermique un faible flux d'atomes de Si sur la surface de l'échantillon afin de favoriser la réaction suivante [36, 25] :

$$Si_{(ad)} + SiO_2 \longrightarrow 2SiO_{(g)} \tag{3.3}$$

Où (ad) réprésente les adatomes et (g) l'état gazeux. Nous avons donc mis au point une procédure d'encapsulation en deux étapes. Tout d'abord, un faible flux de Si (de l'ordre de 0,01 MC/s) est envoyé sur la surface de l'échantillon pendant 15 min afin de désorber la couche d'oxyde à 680°C. Puis les îlots sont encapsulés à 650°C pendant environ 30 min sous un flux de Si plus élevé (0,1 MC/s). Sur la figure 3.13, nous présentons l'évolution du cliché RHEED au cours de l'encapsulation de boîtes de Ge épitaxiées à travers SiO_x ; après la désorption de l'oxyde (figure 3.13(a)), après le dépôt de 7 nm de Si (figure 3.13(b)) et après le dépôt de 25 nm de Si (figure 3.13(c)).

Sur l'image RHEED correspondant aux boîtes de Ge épitaxiées à travers SiO_x et encapsulées dans 7 nm de Si (figure 3.13(b)), on ne voit pas la présence de défauts (fautes d'empilements ou macles) et la reconstruction de surface (2×1) commence à apparaître. A la fin de l'encapsulation, pour un dépôt de 25 nm de Si, l'image RHEED (figure 3.13(c)) est très proche de celle observée pour une croissance homoépitaxiale de Si sur Si (figure 2.3(a)).

Sur la figure 3.14 l'évolution du cliché RHEED de la surface de Si d'un échantillon de boîtes de Ge épitaxiées à travers SiO_2 et encapsulées dans 25 nm de Si suivant une procédure similaire à celle décrite précédemment.

Sur la figure 3.14(a), nous présentons l'image RHEED observée après la désorption de l'oxyde. L'image est très similaire à celle présentée figure 3.13(a). Dès le début du

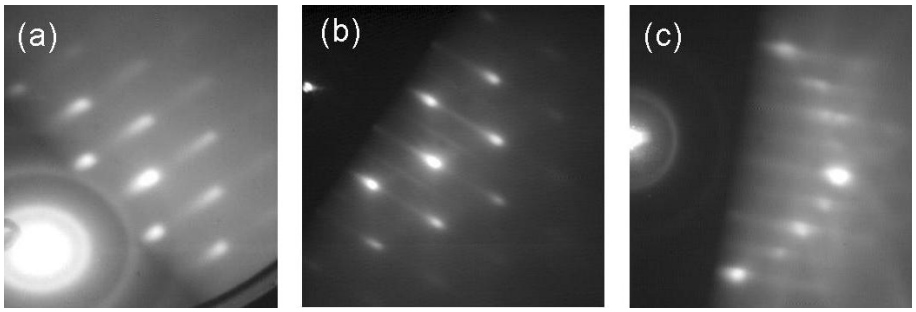


FIG. 3.13 : Clichés RHEED dans la direction [110] au cours de l'encapsulation des boîtes de Ge épitaxiées à travers SiO_x : (a) après la désorption de l'oxyde, (b) après 7 nm de Si déposés et (c) à la fin de l'encapsulation dans 25 nm de Si

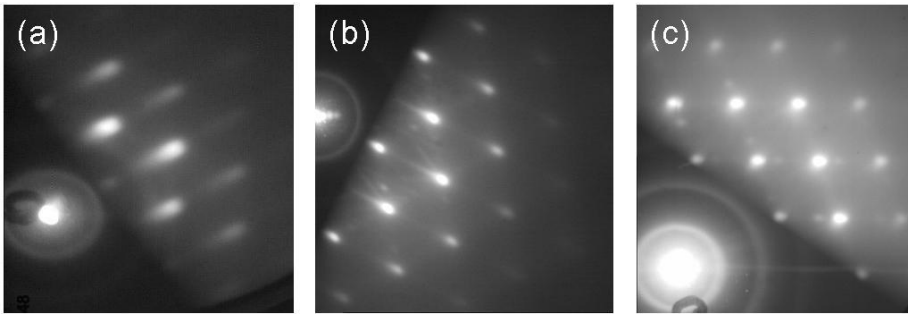


FIG. 3.14 : Clichés RHEED dans la direction [110] au cours de l'encapsulation des boîtes de Ge épitaxiées à travers SiO_2 : (a) après la désorption de l'oxyde, (b) après 7 nm de Si déposés et (c) à la fin de l'encapsulation dans 25 nm de Si.

dépôt de silicium, il apparaît sur l'image RHEED (figure 3.14(b)), un réseau de taches supplémentaires indiquant la présence d'une grande densité de fautes d'empilements. Nous pouvons également observer sur cette image RHEED des tiges de diffraction ou "strikes" qui pourraient être attribuée à une forte rugosité de la couche d'encapsulation avec la présence de facettes. L'image RHEED de la surface de Si après un dépôt de 25 nm sur des boîtes épitaxiées à travers SiO_2 (figure 3.14(c)) indique que :

– la rugosité de surface est importante même à forte épaisseur de silicium déposée,
– la couche de silicium contient un grand nombre de défauts.

Nous avons pu confirmer ces observations RHEED par une étude en MET. Sur la figure 3.15, nous représentons une image MET à faible résolution d'un échantillon de boîtes de germanium encapsulées dans une couche de silicium après épitaxie à travers SiO_x (figure 3.15(a)), comparée à l'image de boîtes encapsulées après épitaxie à travers SiO_2 (figure 3.15(b)).

La couche d'encapsulation des boîtes épitaxiées à travers une couche de SiO_x présente très peu de défauts cristallins, que ce soit sur l'image en mode faible résolution (figure 3.15(a)) ou sur l'image en haute résolution représentée sur la figure 3.16.

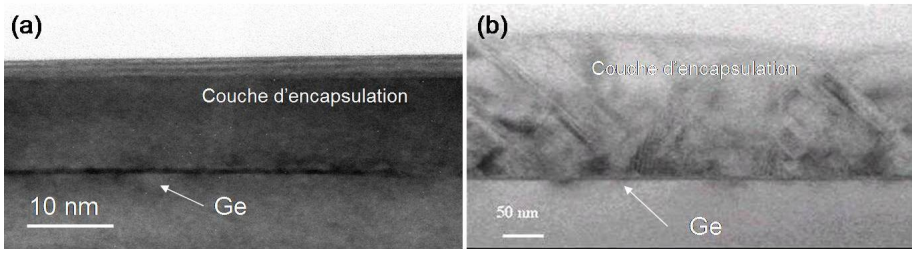


FIG. 3.15 : Images MET à faible résolution des couches d'encapsulation. Encapsulation de boîtes épitaxiées à travers SiO_x sur l'image (a) et à travers SiO_2 sur l'image (b).

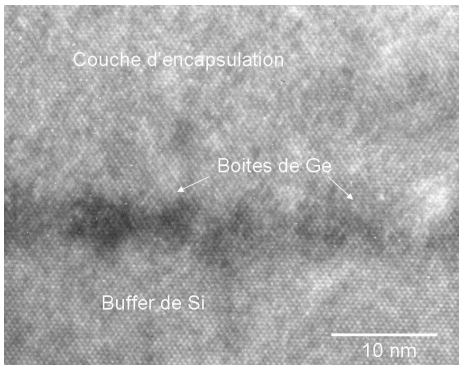


FIG. 3.16 : Images MET en haute résolution de boîtes de Ge encapsulées dans le Si après épitaxie à travers une couche de 0,3 nm de SiO_x.

Par contre, dans la couche d'encapsulation des boîtes épitaxiées à travers SiO_2 (figure 3.15(b)), on peut voir de très nombreuses fautes d'empilement formées suivant les plans {111}.

Sur la figure 3.17, nous présentons l'image AFM à grande échelle de la surface de l'échantillon de boîtes élaborées à travers un oxyde SiO_x et encapsulées dans une couche de Si d'épaisseur 25 nm. La rugosité de surface RMS mesurée est de l'ordre de 1 nm. Nous pouvons observer néanmoins la présence en faible densité de quelques trous dans la couche de Si. Ces trous sont probablement dus à la présence de défauts ponctuels à l'interface substrat/couche d'encapsulation.

3.4 Elaboration de multicouches de boîtes

Les multicouches de boîtes de Ge dans une matrice de silicium peuvent être intégrées dans des photodétecteurs pour la détection infrarouge [32, 10]. Les multicouches de boîtes de Ge encapsulées dans le Si présentent un couplage électronique entre les boîtes de Ge [14] qui favorise l'efficacité d'absorption et améliore la performance des photodétecteurs [38] . Les boîtes épitaxiées à travers une fine couche d'oxyde présentent deux particularités

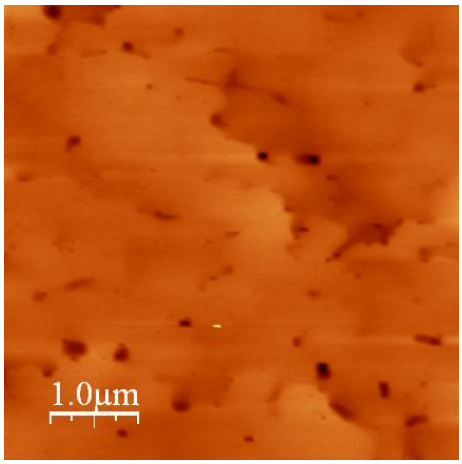


FIG. 3.17 : Image AFM de la surface d'un échantillon de boîtes de Ge encapsulées dans le Si après épitaxie à travers une couche de 0,3 nm de SiO_x.

qui peuvent s'avérer très intéressantes pour les applications en optoélectronique :

- leur taille est de l'ordre de quelques nanomètres et leur densité peut atteindre 10^{12} par cm^2
- les boîtes ne sont pas connectées dans le plan par la couche de mouillage, comme c'est le cas des boîtes élaborées par la voie SK sur silicium.

La procédure d'élaboration des multicouches de boîtes consiste à répéter plusieurs fois la croissance et l'encapsulation de boîtes comme nous l'avons décrit dans les paragraphes précédant. Après avoir réalisé l'encapsulation de la première couche de boîte dans le silicium, nous transférons l'échantillon dans la chambre d'oxydation. La surface de Si est oxydée pendant 15 min à 650°C sous une pression d'oxygène de 5.10^{-6} Torr. Le dépôt de la seconde couche de boîte et leur encapsulation sont effectués dans les mêmes conditions de croissance (température du substrat, quantité de Ge déposée, .) que pour la première couche de boîte. Sur la figure 3.18, nous présentons l'image MET à faible résolution de deux couches de boîtes encapsulées dans le Si (figure 3.18(a)) ainsi qu'une image MET en haute résolution des boîtes de Ge de la seconde couche (figure 3.18(b)). Les couches d'encapsulation ainsi que les boîtes de Ge présentent très peu de défauts cristallins.

On pourrait envisager la réalisation des multicouches de boîtes en répétant plusieurs fois cette procédure. Ceci est possible puisque nous réalisons l'oxydation, la croissance des boîtes, la désorption d'oxyde et l'encapsulation *in situ*. Dans notre travail, nous nous sommes limités à deux périodes de boîtes car l'inconvénient est la durée totale d'élaboration. Pour réaliser l'échantillon de deux plans de boîtes espacée de 25 nm de silicium et encapsulées dans 25 nm de silicium il faut 6 à 7 heures. Malgré cet inconvénient A. I. Yakimov *et al.* (en utilisant notre méthode d'élaboration de boîtes de Ge à travers une fine couche d'oxyde sur Si(001)) ont démontré la faisabilité d'une photodiode pour les applications dans le domaine spectrale 1.3-1.5 microns [37]. Il est intéressant de noter que l'efficacité quantique de la photodiode, de l'ordre de 3%, a été rapportée pour une structure contenant 20 périodes de boîtes.

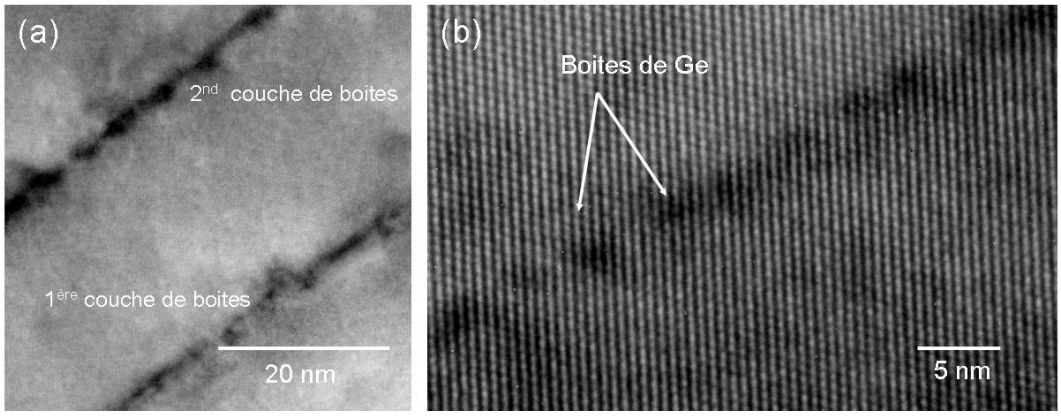


FIG. 3.18 : Image MET en coupe de : (a) deux couches de boîtes de Ge épitaxiées à travers SiO_x et encapsulées dans 25 nm de Si, (b) la deuxième couche de boîtes en haute résolution.

3.5 Propriétés optiques des boîtes élaborées à travers SiO_x

La photoluminescence d'une couche de boîte de Ge que nous avons épitaxiée à 600 °C sur une surface de Si(001) massif (mode de croissance SK) et encapsulée dans le Si est présentée figure 4.15. Ce spectre de photoluminescence sera décrit plus précisément dans le chapitre 4 mais retenons que les pics TO_{WL} et NP_{WL} sont attribués à la luminescence de la couche de mouillage tandis que le pic plus large vers 0,85 eV provient de la recombinaison des porteurs dans les boîtes quantiques de Ge. La position de ce pic dépend de la hauteur des boîtes et de leur composition. Lorsque la hauteur des boîtes diminue, le confinement vertical des porteurs dans les boîtes augmente et le pic de photoluminescence se déplace vers le pic de luminescence du Si situé à 1,1 eV [5].

La hauteur de nos boîtes, épitaxiées à travers SiO_x et encapsulées dans le Si, est de 2-3 nm (image MET figure 3.18), nous pouvons donc nous attendre à observer un décalage de la photoluminescence des boîtes vers les plus hautes énergies. La photoluminescence des boîtes de Ge épitaxiées à travers une couche d'épaisseur 0,3 nm et encapsulées dans 25 nm de Si a été étudiée à basse température (5 K). La puissance du laser était de 60 mW et sa longueur d'onde de 458 nm. La détection du signal de photoluminescence a été réalisée à la fois dans le visible et dans l'infrarouge grâce à l'utilisation de deux photomultiplicateurs. Nous présentons figure 3.20 les spectres de PL dans l'infrarouge de deux couches de boîtes de Ge épitaxiées à travers SiO_x et encapsulées dans 25 nm de Si (figure 3.20(a)) et d'un buffer de Si d'épaisseur 25 nm épitaxié directement sur Si(001) (figure 3.20(b)). Sur le spectre de PL des deux couches de boîtes encapsulées, nous observons quatre pics proches de 1,05 eV que nous retrouvons sur le spectre de référence (figure 3.20(b)). Ces pics peuvent donc être attribués à des recombinaisons des porteurs dans les couches de Si ou à l'interface entre le substrat et la couche d'encapsulation [22]. Malheureusement, nous n'avons pas réussi à détecter un signal de photoluminescence à plus basse énergie (dans la gamme 0,8-0,9 eV) qui proviendrait des boîtes de Ge.

Sur la figure 3.21, nous présentons un spectre de photoluminescence dans le visible

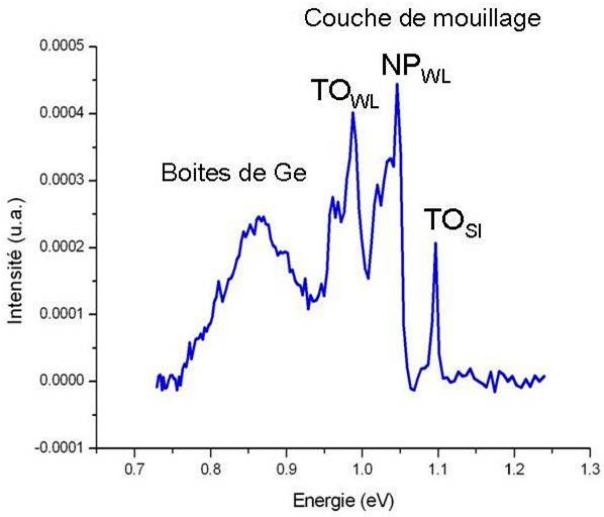


FIG. 3.19 : Spectre de photoluminescence d'une couche de boîtes de Ge élaborée suivant le mode de croissance SK sur une surface de Si(001).

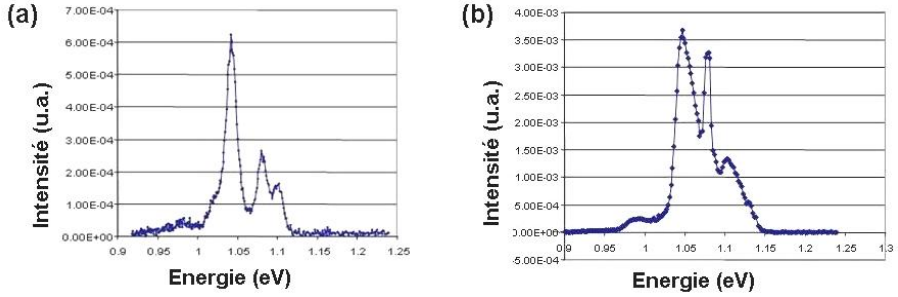


FIG. 3.20 : Spectres de photoluminescence : de boîtes de Ge élaborés à travers une couche d'oxyde SiO_x et encapsulés dans une couche de Si de 20 nm d'épaisseur et (b) d'une couche de Si de 20 nm d'épaisseur déposée directement sur une surface de Si(001) reconstruite (2×1).

du même échantillon (échantillon de boîtes de germanium épitaxiées à travers une couche d'oxyde SiO_x et encapsulées dans une couche de silicium de 25 nm d'épaisseur). Le large pic situé au alentour de 2,1 eV pourrait être attribué en se basant sur les travaux de Min *et al.* [20] à une recombinaison radiative due aux pièges résiduels de type Ge-O. Un pic similaire a été observé dans le cas d'îlots de Ge élaborés sur Si(111) à travers une fine couche d'oxyde de silicium [28] ainsi que dans le cas de nanocristaux de Ge formés dans une matrice de SiO_2 [31].

Pour conclure, on peut penser que lors de la formation des îlots de Ge à travers une fine couche de SiO_x, des liaisons résiduelles Ge-O sont présentes à l'interface entre les boîtes et la couche d'encapsulation. Ces défauts d'interfaces piègent les porteurs et empêchent

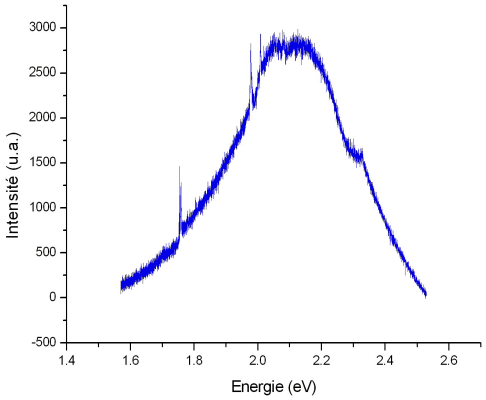


FIG. 3.21 : Spectre de photoluminescence dans le visible de deux couches de boîtes élaborées à travers une couche d'oxyde SiO_x et encapsulées dans une couche de silicium de 25 nm d'épaisseur.

leur recombinaison dans les boîtes.

3.6 Conclusion et perspectives

Nos travaux sur l'épitaxie de boîtes de germanium sur silicium à travers une couche d'oxyde peuvent être décomposés en plusieurs étapes. Tout d'abord nous avons mis au point une procédure d'oxydation *in-situ* de la surface de silicium pour élaborer l'oxyde SiO_x ultra-mince de 0,3 nm d'épaisseur. Nous avons réalisé l'épitaxie des boîtes de Ge à travers cet oxyde et optimisé les paramètres de croissance pour former des boîtes d'une très petite taille. Déterminer à la fois la contrainte et la composition dans des objets si petits (3 nm de hauteur et ll nm de diamètre) n'est pas facile. Pour le faire, nous avons fait appel au rayonnement synchrotron. Ainsi par une étude en GID, GISAXS et EXAFS, mené à bien *in situ*, nous avons pu démontrer que les boîtes élaborées à travers l'oxyde SiO_x sont très fortement contraintes par rapport au silicium et composées de presque 95 % de germanium. Ces boîtes ont une forme originale (nouvelles facettes) induite par la géométrie des surfaces libres dans l'oxyde. Apres avoir optimisé la désorption d'oxyde SiO_x a relativement basse temperature (680°C), les boîtes ont été encapsulées dans le silicium en conservant une très bonne qualité cristalline de l'ensemble de la structure comme le montrent les études en MET haute résolution et AFM. Nous avons démontré la faisabilité d'élaboration de multicouches de boîtes basée sur l'oxydation *in situ* du silicium. Ce travail a été mené a bien en espérant mettre en évidence de nouvelles propriétés optiques de nos boîtes induites par leur taille très réduite, par leur forte densité ainsi que par leur forte concentration en Ge. Malheureusement, malgré tout nos efforts, nous n'avons pas réussi à détecter la photoluminescence dans l'infrarouge provenant de nos boîtes. Nous expliquons ce phénomène par la présence de défauts ponctuels du type Ge-O à l'interface entre les boîtes et la couche de silicium d'encapsulation. Nous ne sommes pas les seuls à travailler sur cette thématique, d'autres groupes au Japon [29], en Russie [23] et aux Etats-Unis [17] se sont investis sur ce sujet durant ces dernières années. Que ce soit sur Si(001) ou Si(111), la photoluminescence dans l'infrarouge des boîtes épitaxiées à travers une couche d'oxyde n'a pas été démontrée à ce jour. Et ceci, quelques soient les conditions de croissance et les traitements thermiques effectués durant ou après la croissance. Néanmoins, il est intéressant de noter que les structures à base de nanostructures de Ge épitaxiées à travers une fine couche d'oxyde et encapsulées dans le Si ont permis la réalisation de photodétecteurs à grande efficacité quantique [37].

Bibliographie

[1] A. Barski, M. Derivaz, J. L. Rouvière et D. Buttard, *Epitaxial growth of germanium dots on Si(001) surface covered by a very thin silicon oxide layer*, Appl. Phys. Lett., 77 (2000), p 3541.

[2] F. Boscherini, G. Capellini, L. Gaspare, F. Rosei, N. Motta et S. Mobilio, *Local structure of Ge nanoislands on Si*(111) *surfaces with a* SiO_2 *coverage*, Appl. Phys. Lett., 76 (2000), p 682.

[3] F. Boscherini, G. Capellini, L. D. Gaspare, F. Rosei, N. Motta et S. Mobilio, *GeSi intermixing in Ge quantum dots on Si(001) and Si(111)*, Appl. Phys. Lett, 76 (2000), p 682.

[4] T. C. Chou et K. N. Tu, *Interaction of a polycrystalline silicon/*SiO_2*/silicon substrate under thermal/electrical fields*, Appl. Phys. Lett., 52 (1988), p 1317.

[5] M. W. Dashiell, U. Denker, C. Müller, G. Costantini, C. Manzano, K. Kern et O. G. Schmidt, *Photoluminescence of ultrasmall Ge quantum dots grown by molecular-beam epitaxy at low temperatures*, Appl. Phys. Lett., 80 (2002), p 1279.

[6] I. N. Demchenko, K. Lawniczak-Jablonska, E. Piskorska, K. S. Zhuravlev, A. I. Nikiforov et E. Welter, *Local microstructure of Ge layers buried in a silicon crystal studied by extended x-ray absorption fine structure*, J. Alloys Compd., 362 (2004), p 156.

[7] M. Derivaz, *Epitaxie par jets moléculaires de nanostructures de Germanium à travers une fine couche de diélectrique sur Si(001)*, Thèse doctorat, Université Joseph Fourier, 2003.

[8] M. Derivaz, P. Noé, R. Dianoux, C. Alandi, A. Coati, Y. Garreau et A. Barski, *Grazing incidence x-ray diffraction and atomic force microscopy investigations of germanium dots grown on silicon (001) by successive depositions of germanium through a thin silicon oxide layer*, Appl. Phys. Lett., 84 (2004), p 3295.

[9] C. Drowley, G. Reid et R. Hull, *Model for facet and sidewall defect formation during selective épitaxiale growth of* (001) *silicon*, Appl. Phys. Lett., 52 (1988), p 546.

[10] A. Elfving, A. Karim, G. Hanson et W. X. Ni, *Three terminal Ge/SGe quantum well photodetectors for the near infrared light detection*, Appl. Phys. Lett., 89 (2006), p 083510.

[11] K. Fujita, H. Watanabe et M. Ichikawa, *Nanometer-scale Si selective epitaxial growth on Si(001) surfaces using the thermal decomposition of ultrathin oxide films*, Appl. Phys. Lett., 70 (1997), p 2807.

[12] N. Gonon, A. Gagnaire, D. Barbier et A. Glachant, *Growth and structure of rapid thermal silicon oxides and nitroxides studied by spectroellipsometry and auger electron spectroscopy*, J. Appl. Phys., 76 (1994), p 5242.

[13] A. Guinier et G. Fournet, *Small Angle Scattering of X-rays*, John Wiley New York, 1955.

[14] M. Herbst, C. Schramm, K. Brunner, T. Asperger, H. Riedl, G. Abstreiter, A. Vorckel, H. Kurz et E. Muller, *Structural and optical properties of vertically correlated Ge islands layers grown at low temperatures*, Mat. Sci. and Eng. B, 89 (2002), p 54.

[15] Z. M. Jiang, X. M. Jiang, W. R. Jiang, Q. J. Jia, W. L. Zheng et D. C. Qian, *Lattice strains and composition of self-organized Ge dots grown on Si*(001), Appl. Phys. Lett., 76 (2000), p 3397.

[16] A. Karmous, A. Cuenat, A. Ronda, I. Berbezier, S. Atha et R. Hull, *Ge dot organization on Si substrates patterned by focused ion beam*, Appl. Phys. Lett., 85 (2005), p 6401.

[17] Q. Li, B. Pattada, S. R. J. Brueck, S. Hersee et S. M. Han, *Morphological evolution and strain relaxation of ge islands grown on chemically oxidized Si(100) by molecular beam epitaxy*, J. Appl. Phys., 98 (2005), p 073504.

[18] D. Luebbert, J. Arthur, M. Sztucki, T. H. Metzger, P. B. Griffin et J. R. Patel, *X-ray diffuse scattering study of the kinetics of stacking fault growth and annihilation in boron-implanted silicon*, Appl. Phys. Lett., 81 (2002), p 3167.

[19] T. Matsudo, T. Ohta, T. Yasuda, M. Nishizawa, N. Miyata, S. Yamasaki, A. A. Shklyaev et M. Ichikawa, *Observation of oscillating behavior in the reflectance difference spectra of oxidized Si(001) surfaces*, J. Appl. Phys., 91 (2002), p 3637.

[20] K. S. Min, K. V. Shcheglov, C. M. Yang, H. A. Atwater, M. L. Brongersma et A. Polman, *The role of quantum confined excitons vs defects in the visible luminescence of SiO_2films containing Ge nanocrystals*, Appl. Phys. Lett., 68 (1996), p 2511.

[21] N. Motta, F. Rosei, A. Sgarlata, G. Capellini, S. Mobilio et F. Boscherini, *Local structure of Ge nanoislands on Si*(111) *surfaces with a sio_2 coverage*, Mater. Sci. Eng. B, 88 (2002), p 264.

[22] L. H. Nguyen, V. L. Thanh, M. Halbwax, D. Débarre, V. Yam, F. Fossard, P. Boucaud, F. Meyer et D. Bouchier, *Formation and properties of selectively grown Ge/Si quantum dots*, Superlattices and Microstructures, 36 (2004), p 193.

[23] A. I. Nikiforov, V. V. Ulyanov, O. P. Pchelyakov, S. A. Teys et A. K. Gutakovskii, *Growth and structure of ge nanoislands on an atomically clean silicon oxide surface*, Phys. Sol. State, 46 (2003), p 77.

[24] V. Poydenot, *Boîte et fil de Ge sur Si*(001) *ordonnés à longue distance par des réseaux de dislocations de flexion*, Thèse doctorat, Université Joseph Fourier, 2005.

[25] V. Poydenot, R. Dujardin, J. L. Rouvière, A. Barski, J. Mezière et F. Fournel, *Ordered growth of germanium dots induced by the strain field of tilt dislocations in molecular bonded silicon (001) thin films*, Surf. Sci., 600 (2006), p L135.

[26] A. Rastelli, M. Kummer et H. von Känel, *Reversible shape evolution of Ge islands on Si(001)*, Phys. Rev. Lett., 87 (2001), p 256101.

[27] M. Shibata, Y. Nitta, K. Fujita et M. Ichikawa, *Pyramidal Si nanocrystal with a quasi equilibrium shape selectively grown on Si(001) windows in ultrathin SiO_2 films*, Phys. Rev. B, 61 (2001), p 7499.

[28] A. A. Shklyaev et M. Ichikawa, *Visible photoluminescence of Ge dots embedded in Si/SiO_2 matrices*, Appl. Phys. Lett., 80 (2002), p 1432.

[29] A. A. Shklyaev, M. Shibata et M. Ichikawa, *High-density ultrasmall epitaxial Ge islands on Si(111) surfaces with a SiO_2 coverage*, Phys. Rev. B, 62 (2000), p 1540.

[30] Y. Takakuwa, F. Ishida et T. Kawawa, *Time evolution of interface roughness during thermal oxidation on Si(001)*, Appl. Surf. Sci., 190 (2002), p 20.

[31] S. Takeoka, M. Fujii, S. Hayashi et K. Yamamoto, *Size-dependent near-infrared photoluminescence from Ge nanocrystals embedded in SiO_2 matrices*, Phys. Rev. B, 58 (1998), p 7921.

[32] S. Tong, J. L. Liu, J. Wang et K. L. Wang, *Normal-incidence Ge quantum-dot photodetectors at 1.5 μm based on Si substrate*, Appl. Phys. Lett., 80 (2002), p 1189.

[33] B. Voigtlander et M. Kastner, *Evolution of the strain relaxation in a ge layer on si(001) by reconstruction and intermixing*, Phys. Rev. B, 60 (1999), p 5121.

[34] Y. Wakayama et S. Tanaka, *Kinetics of surface droplet epitaxy and its application to fabrication of mushroom-shaped metal/Si heterostructure on nanometer scale*, Surf. Sci., 420 (1999), p 190.

[35] B. E. Warren, *X-ray diffraction*, Dover New York, 1990.

[36] G. Wilk, Y. Wei, H. Edwards et R. Wallace, *In situ Si flux cleaning technique for producing atomically flat Si(100) surfaces at low temperature*, Appl. Phys. Lett., 70 (1997), p 2288.

[37] A. I. Yakimov, A. V. Dvurechenskii, A. I. Nikiforov, S. V. Chaikovskii et S. A. Tiis, *Ge/Si photodiodes with embedded arrays of Ge quantum dots for the near infrared (1,3-1,5 μm) region*, Semicond., 37 (2003), p 1345.

[38] A. I. Yakimov, A. V. Dvurechenskii, A. I. Nikiforov et Y. Y. Proskuryakov, *Interlevel Ge/Si quantum dot infrared photodetector*, J. Appl. Phys., 89 (2001), p 5676.

Chapitre 4

Croissance auto organisée de boîtes de Ge sur îlots de Si

Sommaire

4.1 Introduction 78
4.2 Elaboration des boîtes sur îlots 79
4.2.1 Croissance des îlots de Si par épitaxie latérale sur SiO_2 79
4.2.2 Elaboration des boîtes de Ge sur les îlots de Si 82
4.2.3 Influence de la taille des îlots de Si sur la croissance des boîtes de Ge 85
4.3 Propriétés optiques de boîtes quantiques uniques de Ge encapsulées dans le Si 87
4.3.1 Encapsulation des boîtes dans le Si 87
4.3.2 Propriétés optiques 88
4.4 Conclusion et perspectives 94

4.1 Introduction

Les applications possibles des boîtes quantiques sont multiples, plusieurs démonstrateurs à base de boîtes quantiques de Ge ou Si ont été réalisés comme l'intégration des boîtes dans des transistors à effet de champs de type DotFETs ("dot based field-effect-transistors") ou des transistors fonctionnant avec une boîte quantique unique. Nous pouvons citer à titre d'exmple les travaux de Leobandung *et al.* [11] qui ont fabriqué un transistor à un électron contenant un îlot quantique de Si d'une dizaine de nanomètres. Cette structure, représentée schématiquement figure 4.1 fonctionne à des températures supérieures à 170 K et présente des effets de blocage de Coulomb.

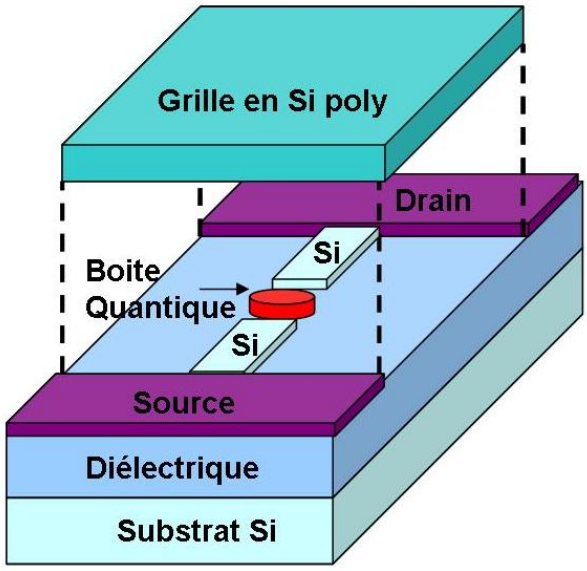


FIG. 4.1 : Schéma d'un transistor à un électron (SET) d'après [11].

Des îlots quantiques de Ge latéralement organisés par lithographie électronique et gravure ionique par Schimdt *et al.* [14] ont été intégrés dans des transistors à effets de champs, un exemple de structure est donné en figure 4.2.

Pour ces différents dispositifs, il est nécessaire pour des raisons technologiques de réussir à localiser spatialement les boîtes quantiques dans le plan. En effet, la croissance auto-assemblée de Ge sur un substrat de Si induit la formation de boîtes de Ge avec une répartition spatialle aléatoire. Différentes études ont montré qu'il était possible de localiser la croissance de boîtes quantiques de Ge en utilisant une épitaxie sélective sur des mesas de Si [8, 5, 20]. Les mesas de Si sont généralement formées par lithographie électronique d'une couche de SiO_2 sur un substrat Si [8, 5, 20] ou par lithographie ionique appelée FIB (Focused Ion Beam) [2]. Cette dernière technique permet de créer des mesas de plus faibles dimensions (30 nm [7]) que par lithographie électronique (200 nm [20]) mais ne peut s'appliquer sur de larges zones d'échantillon.

Dans ce chapitre, nous présentons une méthode de croissance *in situ* permettant l'épitaxie auto organisée de boîtes de Ge sur des îlots de Si. L'élaboration de ces îlots en

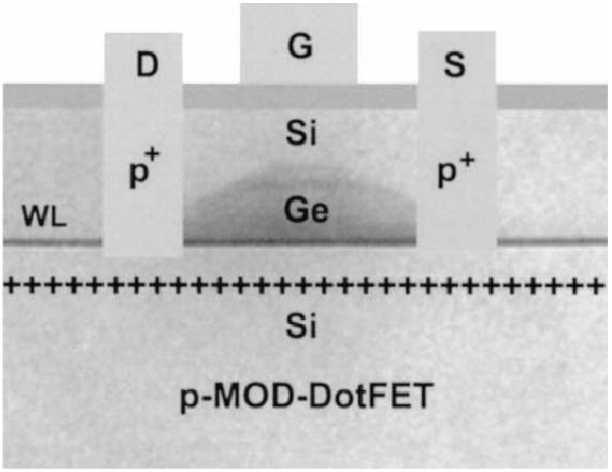


FIG. 4.2 : Schéma d'un transistor fonctionnant avec une boîte quantique isolée de Ge. La source, le drain et la grille sont indiqués par les lettres S, D et G. La faible hauteur des boîtes (18 nm) permet de localiser la fonction d'onde des porteurs dans le canal (c'est à dire dans la boîte). Le dopage de la boîte quantique de Ge peut être modulé afin d'augmenter les performances du transistor, appelé p-MOD-DotFET pour "'modulation-doped p-channel DotFET"' (d'après [14]).

fonction des conditions de croissance sera présentée puis nous montrerons l'influence de la forme des îlots sur la croissance auto organisée des boîtes de Ge. La forme des boîtes de Ge (présence de nouvelles facettes) et la contrainte induite par l'îlot de Si dans ces boîtes seront discutées en fonction des conditions de croissance et de la taille des îlots de Si. La dernière partie de ce chapitre sera consacrée aux propriétés optiques (photoluminescence et micro-cathodoluminescence) des boîtes quantiques de Ge après leur encapsulation dans le Si.

4.2 Elaboration des boîtes sur îlots

4.2.1 Croissance des îlots de Si par épitaxie latérale sur SiO_2

Le mécanisme de croissance impliqué dans l'épitaxie d'îlots de Si sur une couche d'oxyde RTO de 1,2 nm d'épaisseur est similaire à celui utilisé pour réaliser la croissance de boîtes de Ge à travers une couche de SiO_x ou SiO_2. Une fine couche amorphe de silicium, déposée sur l'oxyde, est recristallisée d'abord a relativement basse température (T≈350 °C) pour former des boîtes polycristallines puis à haute température (T≈750 °C) pour former des ponts cristallins en silicium à travers la couche d'oxyde par réaction entre les atomes de Si et le SiO_2 :

$$SiO_{2(s)} + Si_{(ad)} \longrightarrow 2SiO_{(g)}$$

Avec : (s) solide, (ad) adatomes et (g) gaz.

Ces ponts cristallins servent de sites de nucléation pour la croissance latérale du Si sur SiO_2 lors d'un redépôt de Si à 550 °C. Les îlots formés par croissance latérale sont alors recuit vers 650 °C pendant 15 min. Ce recuit permet de lisser la surface des îlots comme le montre l'évolution du RHEED (figure 4.3) avant et après le traitement thermique.

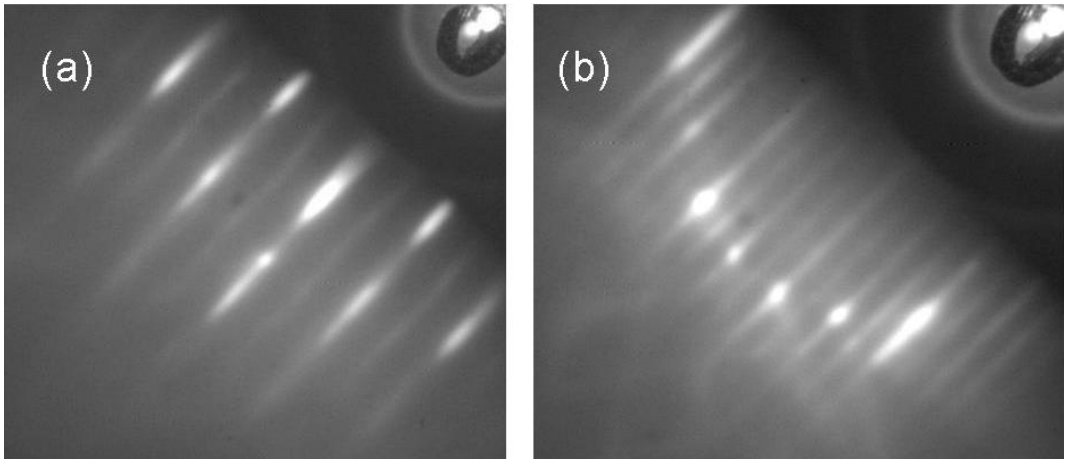


FIG. 4.3 : Cliché de diffraction RHEED : (a) avant le recuit des îlots de Si et (b) après le recuit vers 650 °C.

L'image AFM (figure 4.4) permet de mettre en évidence la forme des îlots. Les îlots sont facettés et de forme rectangulaire avec les bords orientés suivant les directions [110]. Ces orientations correspondent à celles observées lors de la décomposition thermique d'une couche d'oxyde de silicium [15]. L'angle entre les facettes et la direction [110], mesuré sur le profil AFM d'un îlot en figure 4.4 est d'environ 25°. Ce sont donc des facettes de type {113}.

La cristallinité des îlots et l'interface îlot-substrat ont été étudiés en MET haute résolution. L'image MET (figure 4.5) montre la présence de la couche d'oxyde d'épaisseur 1,2 nm entre le subsrat et l'îlot de Si. La relation d'épitaxie est transmise par les ponts cristallins crées dans la couche d'oxyde. La cristallinité des îlots épitaxiés sur la couche d'oxyde est très bonne ; aucune dislocations ou macles ne sont visibles sur les images d'îlots en haute résolution.

La taille des îlots de Si dépend fortement de la quantité de Si déposée. Sur l'image AFM (figure 4.6) nous présentons l'évolution de la taille et de la densité d'îlots de Si lorsque la quantité de Si déposée augmente. Pour un dépôt de 1,2 nm de Si (figure 4.6(a)), nous obtenons une densité d'îlots de l'ordre de neuf par microns carrés. La dimension moyenne des îlots est de 140 nm avec une hauteur moyenne de 8 nm. La densité d'îlots reste la même pour un dépôt de 3,5 nm (figure 4.6(b)) mais la dimension moyenne des îlots augmente jusqu'à 300 nm avec une hauteur moyenne de 20 nm. Un dépôt plus important (figure 4.6(c)) conduit à une coalescence des îlots et donc à une diminution de leur densité (six îlots par microns carrés).

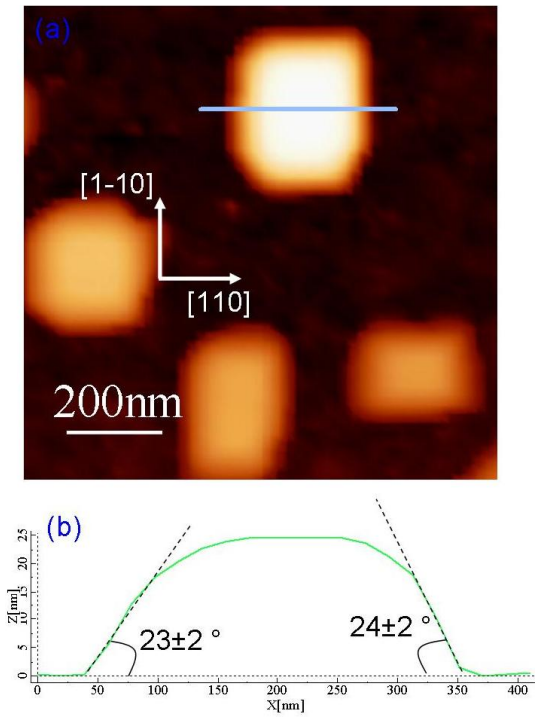


FIG. 4.4 : Image AFM 1×1 μm^2 d'îlots de Si épitaxiés sur SiO_2 avec : (a) l'image topographique et (b) le profil des hauteurs z associé à un îlot suivant la coupe indiquée par un trait blanc sur l'image (a).

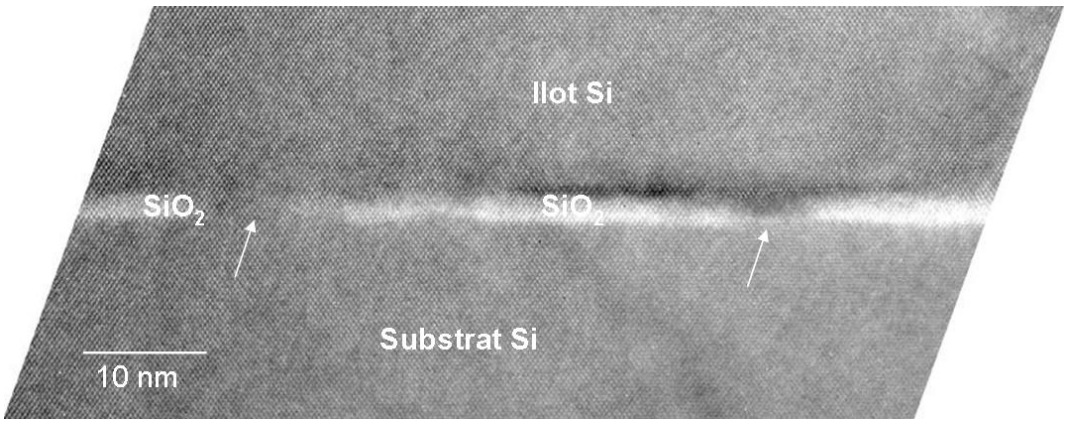


FIG. 4.5 : Image MET haute résolution en coupe de l'interface entre le substrat et un îlot de Si obtenu après épitaxie latérale de Si sur une couche d'oxyde d'1,2 nm d'épaisseur. Les ponts cristallins entre l'îlot et le substrat sont indiqués par des flèches blanches.

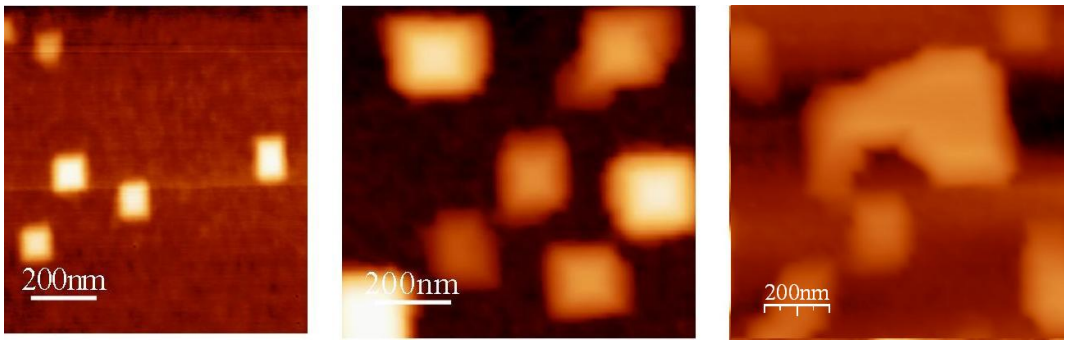


FIG. 4.6 : Images AFM d'îlots de Si épitaxiés à travers SiO_2 avec (a) 1,2 nm (épaisseur équivalente) de Si déposé, (b) 3,5 nm et (c) 4,5 nm.

4.2.2 Elaboration des boîtes de Ge sur les îlots de Si

Les îlots de Si séparés par le SiO_2 permettent une croissance selective du Ge. Le dépôt de Ge est réalisé vers 600 °C. A cette température, le coefficient de collage du Ge sur SiO_2 est pratiquement nul, nous favorisons donc la croissance du Ge sur les îlots et évitons toute nucléation sur la couche d'oxyde. Comme lors d'une croissance classique Ge sur Si, pour un dépôt de quelques monocouches de Ge, nous formons des boîtes de Ge de type "huttes" sur les îlots de Si comme nous l'observons sur l'image AFM figure 4.7. La boîte de Ge est une pyramide dont l'angle des facettes avec la surface est de 11,4 °, ce qui correspond à l'angle des facettes {105} caractéristiques des îlots "huttes".

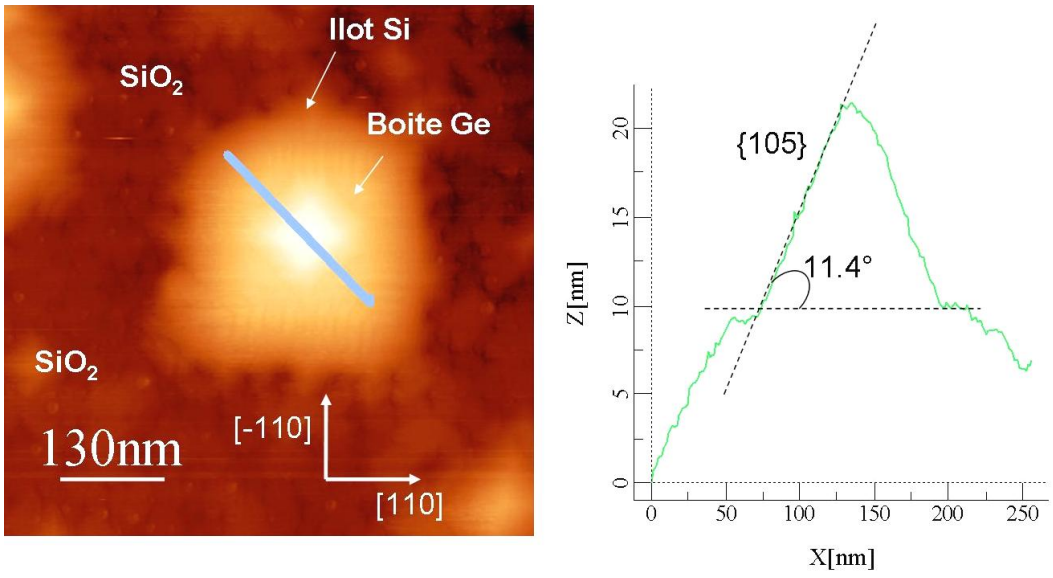


FIG. 4.7 : Image AFM d'une "hutte" de Ge déposé sur un îlot de Si : (a) l'image topographique et (b), le profil associé à la boîte de Ge.

Sur la figure 4.8, nous présentons l'image AFM obtenue en mode dérivé d'une boite de Ge épitaxiée sur un îlot de Si. La hauteur de l'îlot de Si est de 5 nm tandis que la hauteur de la boîte de Ge est de 7 nm pour une largeur à la base de 110 nm. Nous observons sur cette image AFM (figure 4.8) des ondulations sur l'îlot de Si. Ces ondulations sont présentes sur la plus grande partie des îlots de Si de cet échantillon. Elles sont localisées sur les facettes de l'îlot de Si et préférentiellement au niveau des coins. La période des ondulations est de l'ordre de 16 nm avec une amplitude moyenne de 0,7 nm. Le facétage périodique de surfaces vicinales (113) du Si a été observé par Song *et al.* [16] en diffraction en 1994. Ce facétage est lié aux interactions entres marches atomiques avec une intéraction répulsive à grande distance et attractive à courte distance [17]. Cependant, ces ondulations n'apparaissent pas sur les îlots de Si avant le dépôt du Ge et nous pouvons donc faire l'hypothèse que c'est la croissance du Ge sur l'îlot de Si qui induit la formation de ces ondulations. En effet, la relaxation de la contrainte élastique dans un alliage SiGe peut induire la formation d'ondulations de surface. Cette instabilité de croissance a été modélisée par Asaro et Tiller [1] dès 1972 puis par Grinfeld [4] en 1993. Le modèle ATG (pour Asaro Tiller Grinfeld) montre qu'au delà d'une énergie élastique critique emmagazinée dans une couche, la formation d'ondulations de surface devient énergétiquement favorable. Ce phénomène a déjà été observé lors de la croissance épitaxiale de films minces de $Si_{1-x}Ge_x$ sur Si(001) et Si(111) [2], pour des concentrations en Ge inférieure à 60 %. La formation des ondulations diminue la contrainte élastique présente dans le film mais augmente l'énergie de surface par rapport à une surface plane. Cette compétition entre réduction de la contrainte et augmentation de l'énergie de surface définit une période moyenne des ondulations λ_c donné par [3] :

$$\lambda_c = \frac{2\mu\pi\gamma}{(1-\nu)\sigma^2} \tag{4.1}$$

Avec ν le coefficient de Poisson, γ l'énergie de surface, μ le module de cisaillement et σ la contrainte appliquée sur le film.

Un calcul approché pour un alliage $Si_{1-x}Ge_x$ donne $\lambda_c = \frac{8}{x^2}$. Pour x=0,15 et x=0,30 nous trouvons une valeur de λ_c de 355 et 89 nm respectivement. Ces valeurs théoriques sont en accord avec les valeurs expérimentales trouvées par Berbezier *et al.* (330 nm et 100 nm respectivement) lors de la croissance par EJM de films minces de $Si_{1-x}Ge_x$ avec x=0,15 et x=0,3 [2]. Nos oscillations ont une période de l'ordre de 16 nm ce qui correspond à une concentration en Ge de 70% dans la couche de mouillage. L'interdiffusion du Si durant la croissance SK de couches fines (quelques monocouches) de Ge sur Si(001) a été mis en évidence par RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) [12] et simulée (Monte Carlo) [21]. Ces deux études montrent que la concentration de Si dans la couche de Ge est de l'ordre de 65 %, ce qui correspond bien à la concentration que nous déduisons de la période des ondulations.

Pour des dépôts de Ge plus important, la forme des boîtes de Ge évolue comme lors d'une croissance classique SK Ge sur Si(001) (décrite dans le chapitre 1), avec une transition "hutte"-"dôme" puis avec l'apparition de nouvelles facettes pour former des "super dômes". Les images AFM en mode dérivé d'un dôme (diamètre 115 nm, hauteur 20 nm) et d'un dôme multifacetté de Ge (diamètre 144 nm, hauteur 32 nm) sont représentées figure 4.9 respectivement (a) et (b). Lorsque le dépôt de Ge continue, on voit apparaitre

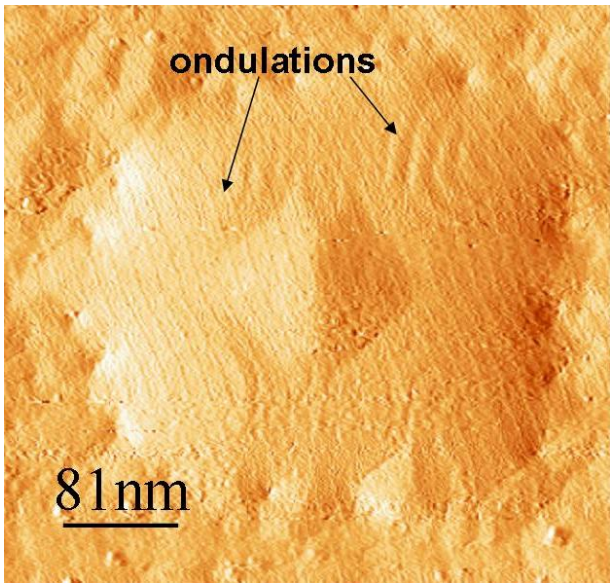


FIG. 4.8 : Image AFM en mode dérivé d'une "hutte" de Ge déposé sur un îlot de Si avec la présence d'ondulations au niveau des facettes de l'îlot.

de nouvelles facettes dont la base est parallèle à la direction **[-110]** (figure 4.9(c)).

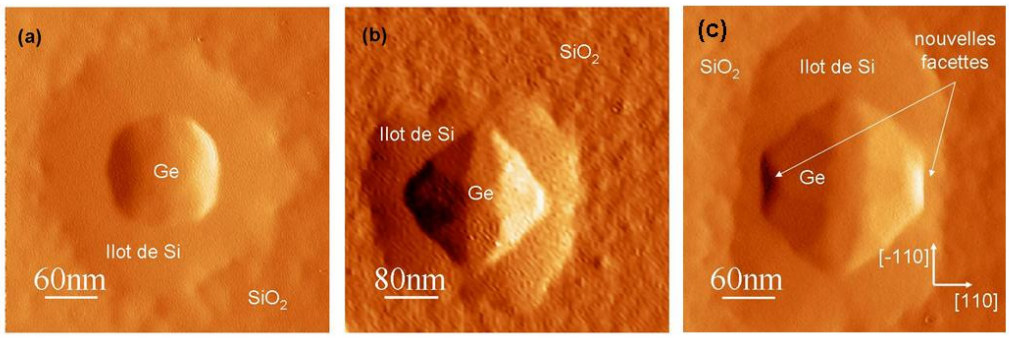


FIG. 4.9 : Images AFM présentant l'évolution de la forme des boîtes de Ge lors du dépôt : (a) dôme puis (b) superdôme et (c) superdome avec de nouvelles facettes.

Afin de déterminer la nature de ces nouvelles facettes, nous avons étudié *in-situ* la croissance des boîtes de Ge sur les îlots de Si par GISAXS. Pour le faire, nous avons épitaxié des îlots de Si sur SiO_2 dans la chambre EJM et transféré l'échantillon sous ultravide jusqu'à la chambre SUV où a eu lieu le dépôt de Ge. Les images GISAXS suivant l'azimut <110> ont été enregistrées après chaque monocouche de Ge déposée à 650°C et sont présentées figure 4.10.

Avant le dépôt, une tige de diffusion à 25° de la direction <001> indique la présence de facettes {113} (figure 4.10 (a)). Ces facettes disparaissent peu à peu sur les images

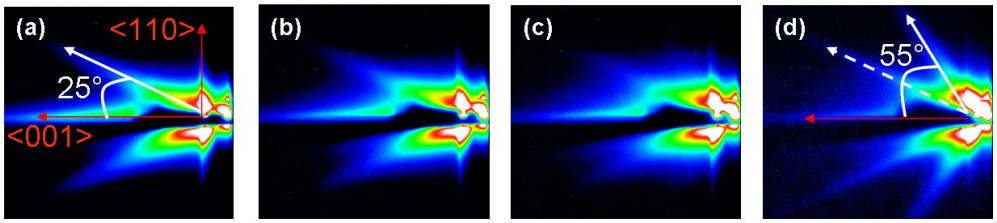


FIG. 4.10 : Images GISAXS suivant l'azimut <110> lors du dépôt de 0, 2, 4 et 6 monocouches de Ge.

GISAXS figure 4.10 (b) et (c), c'est à dire lorque la quantité de Ge augmente. Cette observation indique que le Ge couvre toute la surface de l'îlot. Lors de la relaxation, au delà de 4 MC, les tiges de diffusion correspondant aux facettes {113} réapparaissent (figure 4.10 (d)), ce qui indique la présence de dômes de Ge sur les îlots de Si. Nous observons aussi, figure 4.10 (d), une tige de diffusion à 55° de la direction <001>. Cette tige de diffusion, due à la présence de facettes {111} n'est observée que lorsque le faisceau est dirigé suivant l'azimut <110>. Nous attribuons l'apparition des facettes {111} à un blocage latéral de la croissance de la boîte de Ge par les bords de l'îlot de Si, orientés suivant les directions [110].

4.2.3 Influence de la taille des îlots de Si sur la croissance des boîtes de Ge

Le nombre de boîtes de Ge qui se forment sur les îlots de Si est directement lié à la taille des îlots. Lorsque la taille moyenne des îlots de Si est inférieure à 180×180 nm^2, il ne se forme qu'une seule boîte de Ge par îlot (figure 4.11(a)), placée parfaitement au centre de l'îlot. Quand les dimensions de l'îlot sont de l'ordre de 250×250 nm^2 il se forme quatre boîtes de Ge placées d'une facon tres symétrique dans les quatre coins de l'îlot de Si (figure 4.11(b)). Pour les tailles d'îlots de Si inférieures à 250×250 nm^2, la distribution des boîtes de Ge est mono-modale. Pour des tailles d'îlots plus grandes, la croissance de boîtes de Ge devient aléatoire comme dans le cas d'une croissance SK sur Si (figure 4.11(c)) et la distribution des îlots de Ge devient bi-modale avec la présence de dômes et de huttes.

Comment expliquer que sur les îlots de Si de taille 250×250 nm^2 se forment quatre boîtes dans les quatres coins de l'îlot, placées d'une façon très symmétrique ?

Le positionnement des boîtes de Ge dans les bords de mesas de Si obtenues par lithographie électronique a été déjà observé par Kamins *et al.*, Jin *et al.* ou Kitajima *et al.* [10, 5, 6]. Deux hypothèses ont été proposées afin d'expliquer le positionnement des boîtes [6, 5] :

- un critère cinétique de relaxation ; les bords de mesas forment une barrière à la diffusion des atomes de Ge. La densité d'atomes de Ge est donc plus forte en bord de mesa et donc la probabilité de nucléation est plus importante à cet endroit.

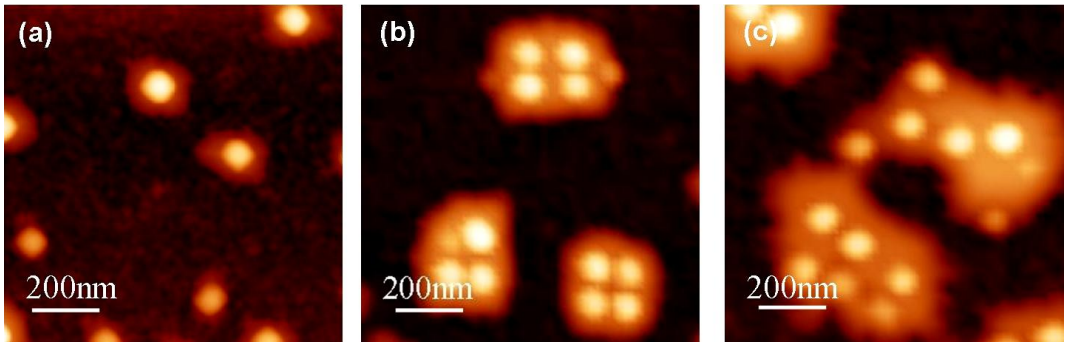


FIG. 4.11 : Images AFM présentant l'influence de la taille de l'îlot de Si sur le nombre de boîte de Ge formées

– un critère énergétique du à la relaxation du Ge ; la relaxation de la contrainte dans les boîtes de Ge placées près des bords de mesa serait plus favorable car le réseau cristallins du Si peut se déformer plus facilement aux bords de la mesa qu'à son centre.

Pour évaluer le coût en énergie d'une boîte de Ge formée au centre d'un îlot par rapport au coin, nous avons fait appel à un modèle d'élasticité continu (collaboration avec C. Priester). Nous avons calculé l'énergie par atomes de Ge d'une pyramide tronquée de Ge avec des facettes (111) positionnée sur un îlot de Si. Nous avons pris comme hauteur de boîte 22,8 nm et comme largeur à sa base 214 nm (ratio largeur sur hauteur similaire aux boîtes de Ge de l'échantillon (b)). Nous avons placé notre boîte sur un îlot de Si d'une hauteur de 7,7 nm et d'une largeur au sommet de 400 nm. Le coût en energie élastique est alors de 23,74 meV/atome de Ge pour une boîte positionnée dans le coin de l'îlot tandis qu'elle est de 23,78 meV/atome pour une boîte située au centre de l'îlot. Ce qui induit une différence en énergie de 1.6 keV entre les deux positionnements. Les résultats de ces calculs montrent qu'énergétiquement il est plus favorable de placer une boîte dans le coin de l'îlot qu'à son centre. Cependant les calculs similaires montrent, contrairement à nos résultats expérimentaux, qu'il est plus favorable de former une grosse boîte au centre que quatre petites boîtes dans les quatres coins de l'îlot (coût en énergie de surface trop important pour former quatre boîtes au lieu d'une). On peut alors soupçonner que comme dans le cas du positionnement de boîtes de Ge sur des mesas obtenues par lithographie électronique (discutée précédemment), il faille tenir compte à la fois d'un critère énergétique et d'un critère cinétique. Or si le positionnement préférentiel des boîtes sur les bords de la mesa est lié à un critère cinétique, la température de croissance devrait jouer sur le positionnement des boîtes. Sur l'image AFM figure 4.12 nous présentons un échantillon dont le dépôt de Ge a été réalisé à 480 °C. La température (480°C) n'est pas assez haute pour que les adatomes de Ge diffusent sur le sommet de la mesa et des boîtes de Ge se forment préférentiellement sur les facettes.

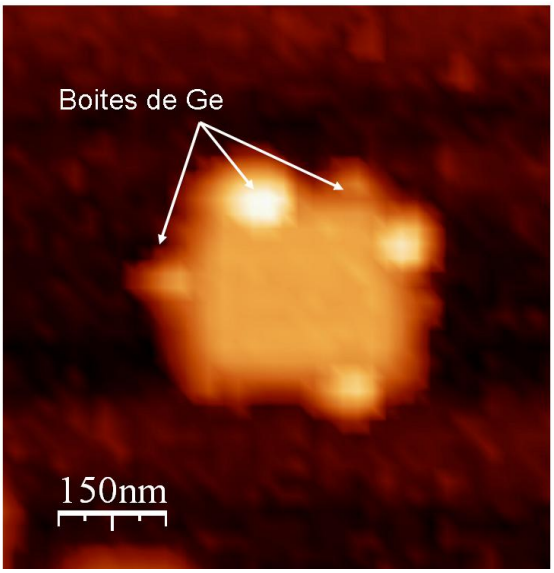


FIG. 4.12 : Image AFM des boîtes de Ge déposée sur un îlot de Si à 480 °C.

4.3 Propriétés optiques de boîtes quantiques uniques de Ge encapsulées dans le Si

Le silicium possède une structure de bande à gap indirect et n'est pas capable d'émettre de la lumière lorsqu'il est excité par un courant électrique ou par des photons. La croissance de boîtes quantiques de Ge dans une matrice de Si induit une émission optique vers 1,55 μm qui est la longueur d'onde privilégiée des télécommunications (minimum des pertes par absorption dans les fibres optiques). La position du pic de photoluminescence et sa largeur à mi hauteur dépendent de la taille et la dispersion en taille des boîtes. Leur taille doit être de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres pour que la séparation des niveaux d'énergie soit supérieure à l'énergie thermique à température ambiante. La dispersion de taille augmente, de son côté, la largeur à mi-hauteur des pics de luminescence, ce qui pourrait limiter les performances des futurs dispositifs. Dans cette partie, nous nous interessons aux propriétés optiques (photoluminescence, cathodoluminescence) des boîtes de Ge auto organisées sur des îlots de Si. La photoluminescence à basse température des boîtes de Ge auto organisée est d'abord comparée à la photoluminescence de boîtes de Ge directement épitaxiées sur une surface Si(001) reconstruite (2×1) puis nous présentons les résultats de micro-cathodoluminescence à basse température obtenus grâce à une collaboration avec l'Université de Sherbrooke au Canada.

4.3.1 Encapsulation des boîtes dans le Si

L'encapsulation des îlots de Si et des boîtes de Ge se déroule en deux étapes. Tout d'abord, un faible flux de Si (de l'ordre de 0,01 MC/s) est envoyé sur l'échantillon pendant

15 min afin de désorber la fine couche de d'oxyde de silicium à 700°C puis les îlots sont encapsulés à 650°C sous un flux de Si plus élevé (0,15 MC/s). L'image MEB figure 4.13 montre la topographie de surface, après l'encapsulation sous 25 nm de Si, de l'échantillon du type une boîte de Ge par îlot de Si (voir figure 4.11(a)). Nous pouvons distinguer la topographie initiale et en particulier l'emplacement des îlots et boîtes encapsulés dans le Si.

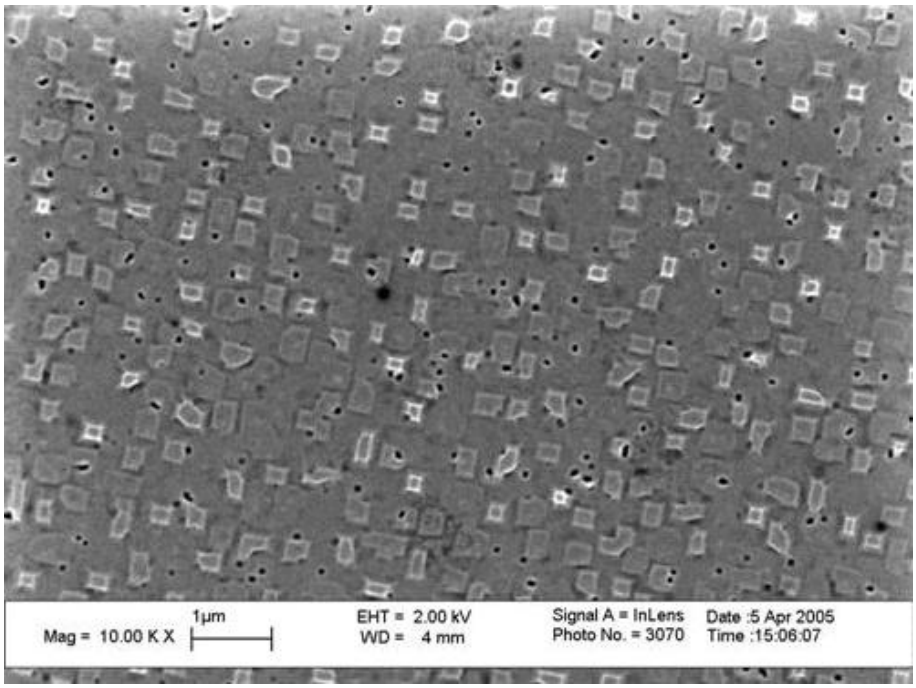


FIG. 4.13 : Image MEB de boîtes quantiques de Ge isolées encapsulées sous 25 nm de Si

Afin d'étudier la structure cristalline de la couche d'encapsulation, nous avons observé en MET haute résolution un échantillon de boîtes quantiques uniques de Ge encapsulées dans 25 nm de Si (une boîte de Ge par îlot de Si). Comme le montre l'image MET (figure 4.14), la couche d'encapsulation présentent très peu de défauts (dislocations, twins,..). Sur la figure 4.14(a), on voit bien la boîte de Ge placée au sommet de l'îlot de Si et nous pouvons encore distinguer la couche d'oxyde sous l'îlot de Si sur la figure 4.14(b).

4.3.2 Propriétés optiques

Photoluminescence

La photoluminescence à 11 K d'une couche de boîtes de Ge épitaxiées à 600°C sur Si(001) reconstruit (2×1) suivant le mode de croissance Stranki Krastanow est présentée figure 4.15. Le pic situé à 1,1 eV est lié à une recombinaison des porteurs dans le substrat de Si assisté par un phonon optique tranverse (TO). La présence de deux raies, NP_{WL} à

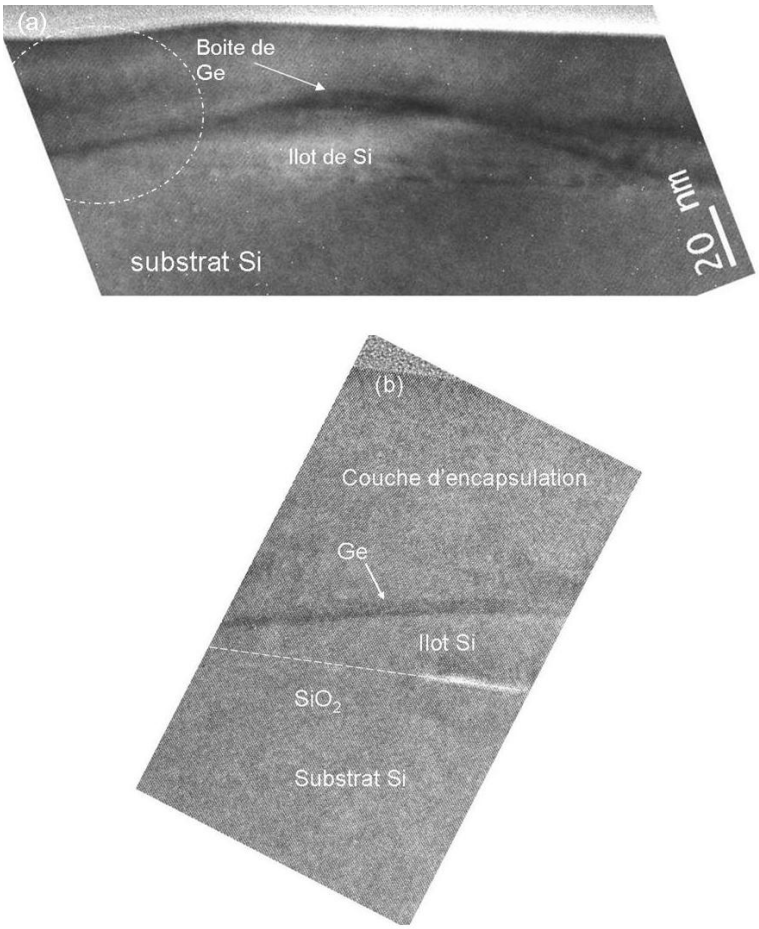


FIG. 4.14 : Image MET haute résolution de boîtes quantiques de Ge isolées encapsulées sous 25 nm de Si : (a) la coupe d'un îlot de Si et d'une boîte de Ge et (b) un grandissement en bord d'îlot

1.046 eV et TO_{WL} à 0.988 eV, montre une contribution de la transition non phonon (NP) et sa réplique (TO). Ces deux raies sont caractéristiques de l'émission de PL d'une couche de mouillage. La différence d'énergie entre les deux raies est de l'ordre de 58 meV, ce qui correspond au phonon optique Si-Si [19]. La photoluminescence des boîtes quantiques de Ge, dans lesquelles les porteurs (trous) sont confinés, apparait à 0,86 eV. La largeur du pic attribué aux boîtes, de l'ordre de 100 meV, est principalement liée à l'inhomogéneité en taille des boîtes de Ge.

La photoluminescence d'un échantillon contenant une boîte de Ge par îlot après une croissance du Ge à 600°C et une encapsulation dans le Si à 650°C a été mesurée à basse température (11 K) et le spectre de PL est représentée en figure 4.16. La photoluminescence des boîtes quantiques de Ge, située vers 800 meV (1,55 microns), est attribuée à une recombinaison non phonon. La position du pic de PL de nos boîtes est similaire à celle observée par Boucaud *et al.* pour une assemblée de dômes de Ge encapsulée à 700°C dans le Si. La largeur à mi hauteur du pic de luminescence de nos boîtes est de 42 meV.

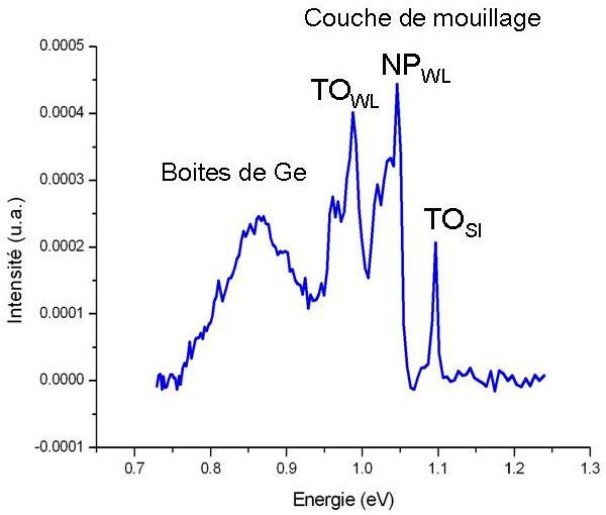


FIG. 4.15 : Spectre de photoluminescence à 11K d'une couche de boîte Ge encapsulée dans le Si

Cette valeur est largement inférieure à la largeur mesurée pour des boîtes de Ge épitaxiée directement sur Si(001) massif (largeur de l'ordre de 100 meV [22]).

On peut en déduire que la dispersion en taille de nos boîtes de Ge, épitaxiée sur des îlots de Si, est très faible.

On peut signaler sur le spectre figure 4.16 une absence des pics NP et TO, normalement liés à la présence d'une couche de mouillage. Ceci peut paraître surprenant car la croissance de Ge sur nos îlots de Si suit aussi le mode SK comme le montrent les observations TEM sur la figure (4.14b) et GISAXS sur la figure (4.10). Les îlots de Si sont donc bien couvert par une couche de mouillage 2D. L'absence de PL provenant de la couche de mouillage a également été observée par Nguyen *et al.* sur des boîtes de Ge uniques épitaxiés sélectivement sur des mesas de Si [13]. Ce phénomène a été attribué à la limitation spatialle de l'interface entre la couche de mouillage et le silicium d'encapsulation, ce qui supprimerait les recombinaisons radiatives entre les trous confinés dans la couche 2D et les électrons dans le Si [13]. Cette explication peut aussi s'appliquer à nos boîtes formées sur des îlots de Si.

Dans tous les systèmes nanostructurés Ge-oxyde ou Si-oxyde, on peut s'attendre à observer une luminescence dans le visible attribuée aux niveaux énergétiques présents dans les nanostructures de Ge ou Si ou à des états radiatifs à l'interface Si-O ou Ge-O [18]. La photoluminescence dans le visible de nos boîtes uniques de Ge encapsulées dans le Si est présentée figure 4.17. Cette luminescence dans le visible centrée à 470 nm pourrait provenir des ponts cristallins en Si formés à travers la fine couche de SiO_2 (voir image TEM figure 4.5). Ces ponts cristallins ont une largeur de quelques nanomètres, ce qui peut induire un confinement quantique des porteurs dans ces ponts. En effet, des nanocristaux de Si de diamètre inférieur à 5 nm, encapsulés dans une matrice d'oxyde de silicium présentent une luminescence à des longueurs d'onde situées entre 420 et 470 nm [9].

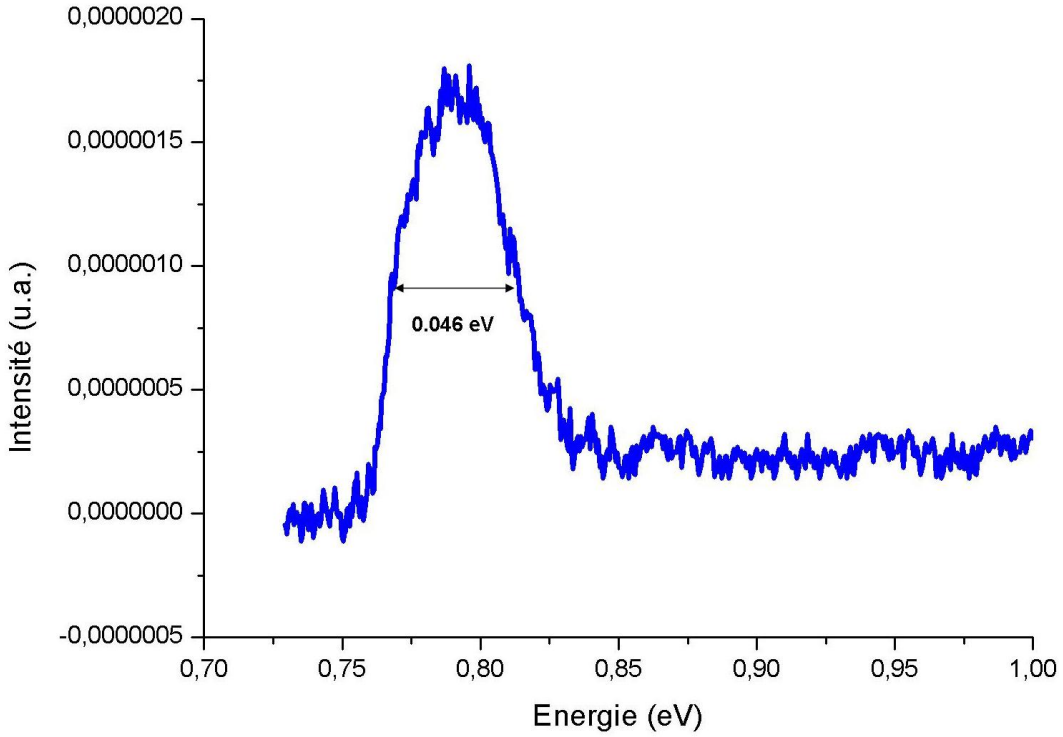


FIG. 4.16 : Spectre de photoluminescence à 11K d'un échantillon contenant une boîte de Ge par îlot de Si.

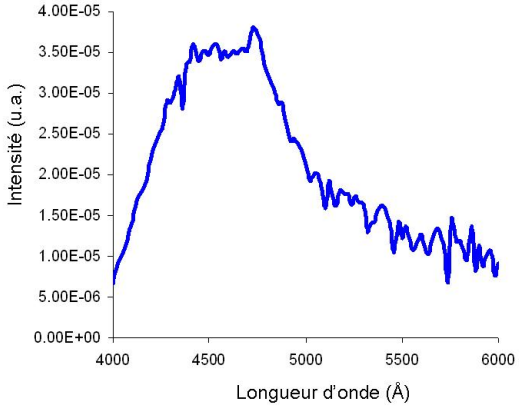


FIG. 4.17 : Spectre de photoluminescence dans le visible à 11K d'un échantillon contenant une boîte de Ge par îlot de Si.

Micro-cathodoluminescence

Les mesures de micro-cathodoluminescence à très basse température (6K) ont été effectuées à l'Université de Sherbrooke au Québec, en collaboration avec Nicolas Pauc (postdoctorant au CRN2 - Centre de recherche en nanofabrication et nanocaractérisation). Le principe de la cathodoluminescence (CL) repose sur la création de paires électron-trou dans un semiconducteur lorsque celui-ci est soumis au bombardement d'un faisceau d'électrons. Ce faisceau est en pratique celui d'un MEB dans lequel la taille de sonde peut descendre jusqu'à 1 nm. Les paires électron trou créées par les électrons de ce faisceau dans l'échantillon se recombinent pour donner un rayonnement qui est envoyé dans un monochromateur et un des deux photomultiplicateurs (visible 0,2-0,9 μm ou infra rouge 0,6-1,65 μm) du dispositif. L'échantillon peut être fixé sur un doigt froid pour des études à basse température (5-300 K). Lorsque le faisceau balaie la surface de l'échantillon, le tracé de l'intensité de luminescence en fonction de la position du faisceau d'électrons donne accès à la cartographie de luminescence de l'échantillon.

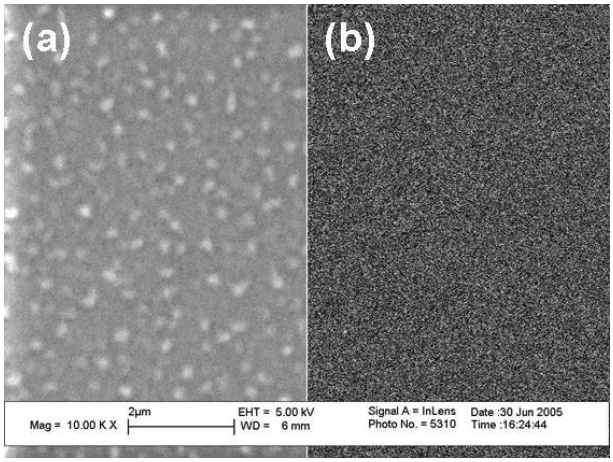


Fig. 4.18 : Images MEB d'une couche de boîtes isolées de Ge sur îlot de Si encapsulées dans 25 nm de Si avec :(a) l'image topographique de la surface, les îlots encapsulés apparraissent blanc sur le fond continu gris et (b), l'image de cathodoluminescence obtenue avec un photomultiplicateur infra rouge.

Sur la figure 4.18(a), nous observons l'image en électrons secondaires (topographie) d'une couche de boîtes isolées de Ge sur îlots de Si, encapsulée dans 25nm de Si dans tandis que la figure 4.18(b) montre la zone correspondante en CL, détectée par un photomultiplicateur infra rouge (PM-IR). L'image de topographie est de moins bonne qualité que celle montrée précédemment figure 4.13 et réalisée sur le même MEB. En effet, pour avoir le maximum de signal de CL, il faut ouvrir le plus possible le diaphragme disposé sur le passage du faisceau d'électrons d'excitation (de façon à augmenter le courant d'excitation), ce qui élargit le spot à la surface de l'échantillon et diminue la résolution spatiale. De plus, à basse température des effets de charge (les électrons s'évacuent moins bien dans le substrat à basse température) viennent ajouter de la distorsion au faisceau, ce qui

abaisse encore la résolution spatiale. Sur l'image de CL (figure 4.18(b)), nous observons un fond diffus de luminescence en provenance du substrat sur lequel nous ne pouvons pas distinguer de modulation attribuable aux boîtes. En effet, dans la gamme de tension utilisée (5-20 keV), les électrons excitent à la fois les boîtes de Ge et le substrat de Si. Les excitons crées dans le substrat possèdent une longue durée de vie et une grande longueur de diffusion et cachent en quelque sorte le faible signal émis par les boîtes de Ge.

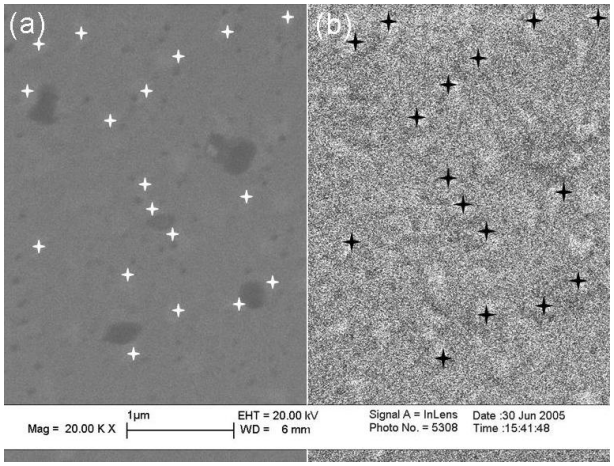


FIG. 4.19 : Images MEB d'une couche de boîtes isolées de Ge sur îlot de Si, encapsulée dans 25 nm de Si, avec :(a) l'image topographique de la surface, les îlots encapsulés apparaissent blancs sur le fond continu gris et (b), l'image de cathodoluminescence obtenue avec un photomultiplicateur visible (200-900nm). Afin de faciliter la lecture des images, des marqueurs blancs indiquent la position de quelques boîtes de Ge sur l'image topographique tandis que des marqueurs noirs indiquent sur l'image de CL la position des zones émettant un signal de CL.

Lorsque nous utilisons le photomultiplicateur visible, la contribution infra rouge en provenance du substrat n'est pas détectée. Nous voyons alors que les taches blanches sur l'image de CL (figure 4.19(b)) sont en concordance avec l'image topographique (figure 4.19(a)). Comme nous l'avons discuté précédemment, la luminescence dans le visible pourrait provenir aussi bien des ponts cristallins nanométriques présent dans la couche de SiO_2 que de la couche de SiO_2 présente sous les îlots de Si (figure 4.5). En effet, l'énergie des électrons incidents est suffisamment grande pour exciter des matériaux à grand gap comme le SiO_2 [23]. Afin de déterminer précisément l'origine du signal de CL dans le visible, il serait intéressant de réaliser des expériences similaires en faisceau monochromatique.

4.4 Conclusion et perspectives

Nous avons mis au point une procédure permettant l'épitaxie auto organisée de boîtes de Ge sur des îlots de Si. Ces îlots sont obtenus par épitaxie latérale du Si sur une surface d'oxyde. L'influence de la taille des îlots de Si sur la croissance des boîtes de Ge a été étudiée et nous avons montré la possibilité d'obtenir une boîte de Ge isolée par îlot de Si lorsque leur taille est inférieure à 250×250 nm^2. La formation de nouvelles facettes sur les boîtes de Ge a été mise en évidence par des observations AFM et confirmées par une étude en GISAXS. Ce phénomène a été attribué à un blocage latéral de la croissance de la boîte de Ge par les bords de l'îlot de Si. Nous avons aussi observé des ondulations de la couche de mouillage du Ge sur les facettes de l'îlot. En mesurant la péridode et l'amplitude de ces ondulations, nous avons pu remonter à la concentration en Ge dans la couche de mouillage.

Les boîtes de Ge isolées peuvent être encapsulées dans une couche de silicium et les études en microscopie électronique en haute résolution montrent la très bonne qualité cristalline de nos structures. Les boîtes encapsulées présentent un pic de photoluminescence situé à 1,55 μm (longueur d'onde privilégiée des télécommunications) avec une très faible largeur à mi hauteur de raie (42 meV).

Nous avons aussi montré qu'en augmentant la taille des îlots de Si, nous pouvions réaliser la croissance de quatre boîtes de Ge localisées dans les quatre coins de l'îlot. L'organisation des boîtes a été discuté sur la base d'arguments cinétiques et énergétiques. Nous avons débuté une collaboration avec C. Priester afin de simuler dans un modèle d'élasticité continu le placement des boîtes. Les premiers calculs réalisés semblent montrer, contrairement à nos observations expérimentales, qu'il est plus favorable énergétiquement de former une grosse boîte au centre de l'îlot plutôt que quatre boîtes dans les coins. De nouveaux calculs prenant en compte une possible déformation de l'îlot de Si induite par la croissance du Ge (effet compliant) devraient être menés prochainement.

Nous n'avons pas présenté dans ce mémoire notre étude en rayons X des échantillons avec une et quatre boites de Ge par îlots de Si. En effet, nous avons cherché à comparer en diffraction des rayons X en incidence rasante l'état de contrainte dans les structures à une boîte par îlot par rapport à l'état de contrainte dans les structures à quatre boîtes par îlot. Les premiers résultats obtenus n'indiquent pas de différences sensibles. Il se peut les phénomènes cinétiques jouent un rôle prépondérant dans l'organisation spatiale des boîtes.

Dans le cadre de mon travail de thèse, nous n'avons pas étudié les proprietes optiques des échantillons avec quatre boîtes de Ge par îlots. Cette étude permettrait peut être d'expliquer les mécanismes impliqués dans l'auto organisation des boîtes sur les îlots de Si. Rappelons enfin que dans mon travail de thèse nous avons montré qu'en jouant sur les paramètres de croissance on peut espacer les îlots de Si. Ceci pourrait ouvrir une voie intéressante vers une étude des propriétés optiques d'une boîte unique de Ge formée sur un îlot de Si.

Bibliographie

[1] R. J. Asaro et W. A. Tiller, *Interface morphology development during stress corrosion cracking. 1. via surface diffusion*, Metall. Trans., 3 (1972), p 1789.

[2] I. Berbezier, B. Gallas, A. Ronda et J. Derrien, *Dependance of Sige growth instability on Si substrate orientation*, Surf. Sci., 412 (1998), p 415.

[3] H. Gao, *Some general properties of stress-driven surface evolution in a heteroepitaxial thin film structure*, J. Mech. Phys. Solids, 42 (1994), p 741.

[4] M. A. Grinfeld, *The stress driven 'rearrangement' instability in crystalline films*, J. Intell. Mater. Syst. Struct., 4 (1993), p 76.

[5] G. Jin, J. L. Liu et K. L. Wang, *Regimented placement of self-assembled Ge dots on selectively grown Si mesas*, Appl. Phys. Lett., 76 (2000), p 3591.

[6] T. I. Kamins et R. S. Williams, *Lithographic positioning of self assembled Ge islands on Si(001)*, Appl. Phys. Lett., 71 (1997), p 1201.

[7] A. Karmous, A. Cuenat, A. Ronda, I. Berbezier, S. Atha et R. Hull, *Ge dot organization on Si substrates patterned by focused ion beam*, Appl. Phys. Lett., 85 (2005), p 6401.

[8] E. S. Kim, N. Usami et Y. Shiraki, *Control of Ge dots in dimension and position by selective epitaxial growth and their optical properties*, Appl. Phys. Lett., 72 (1998), p 1617.

[9] J. H. Kim, K. A. Jeon et S. Y. Lee, *Formation mechanism and optical properties of nanocrystalline silicon in silicon oxide*, J. Appl. Phys., 98 (2005), p 014303.

[10] T. Kitajima, B. Liu et S. R. Leone, *Two-dimensional periodic alignment of self-assembled Ge islands on patterned Si(001) surfaces*, Appl. Phys. Lett., 80 (2002), p 497.

[11] E. Leobandung, L. Guo, Y. Wang et S. Y. Chou, *Observation of quantum effects and coulomb blockade in silicon quantum-dot transistors at temperatures over 100 K*, Appl. Phys. Lett., 67 (1995), p 938.

[12] K. Nakajima, A. Konishi et K. Kimura, *Direct observation of intermixing at Ge/Si(001) interfaces by high-resolution rutherford backscattering spectroscopy*, Phys. Rev. Lett., 83 (1999), p 1802.

[13] L. H. Nguyen, V. L. Thanh, M. Halbwax, D. Débarre, V. Yam, F. Fossard, P. Boucaud, F. Meyer et D. Bouchier, *Formation and properties of selectively grown Ge/Si quantum dots*, Superlattices and Microstructures, 36 (2004), p 193.

[14] O. G. Schmidt, U. Denkera, M. Dashiella, N. Y. Jin-Phillippa, K. Eberla, R. Schreinerb, H. Gräbeldingerb, H. Schweizerb, S. Christiansenc et F. Ernst, *Laterally aligned ge/Si islands : a new concept for faster field-effect transistors*, Mater. Sci. Eng. B, 89 (2002), p 101.

[15] M. Shibata, Y. Nitta, K. Fujita et M. Ichikawa, *Pyramidal Si nanocrystal with a quasi equilibrium shape selectively grown on Si(001) windows in ultrathin SiO_2 films*, Phys. Rev. B, 61 (2001), p 7499.

[16] S. Song et S. G. J. Mochrie, *Tricriticality in the orientational phase diagram of stepped Si(113) surfaces*, Phys. Rev. Lett., 73 (1994), p 995.

[17] K. Sudoh et H. Iwasaki, *Step dynamics in faceting on vicinal Si(113) surfaces*, J. Phys. : Condens. Matter, 15 (2003), p S3241.

[18] T. Takagahara et K. Takeda, *Theory of the quantum confinement effect on excitons in quantum dots of indircet gap materials*, Phys. Rev. B, 46 (1992), p 15578.

[19] V. L. Thanh et V. Yam, *Superlatices of self assembled Ge/Si(001) quantum dots*, Appl. Surf. Sci., 212 (2003), p 296.

[20] L. Vescan, T. Stoica, B. Holländer, A. Nassiopoulou, A. Olzierski, I. Raptis et E. Sutter, *Self-assembling of Ge on finite Si(001) areas comparable with the island size*, Appl. Phys. Lett., 82 (2003), p 3517.

[21] R. J. Wagner et E. Gulari, *Simulation of Ge/Si intermixing during heteroepitaxy*, Phys. Rev. B, 69 (2004), p 195312.

[22] N. D. Zakharov, V. G. Talalaev, P. Werner, A. A. Tonkikh et G. E. Cirlin, *Room-temperature light emission from a highly strained Si/ge superlattice*, Appl. Phys. Lett., 83 (2003), p 3084.

[23] M. V. Zamoryarskaya, V. I. Sokolov et V. Plotnikov, *Cathodoluminescence study of Si/SiO_2 interface structure*, Appl. Surf. Sci., 234 (2004), p 214.

Chapitre 5

Croissance de nanofils de Si et réalisation d'hétérostructures Si/Ge dans les nanofils

Sommaire

5.1 Introduction 98
5.2 Croissance de nanofils de Si 99
5.2.1 Epitaxie par jets moléculaires de nanofils de silicium par la voie VLS 100
5.2.2 Influence de la température de croissance sur la morphologie des nanofils 104
5.2.3 Modèle de croissance 106
5.2.4 Direction de croissance et orientation du substrat 106
5.2.5 Morphologie des nanofils de Si 108
5.3 Formation d'hétérostructures SiGe dans les nanofils de Si . . 111
5.3.1 Introduction 111
5.3.2 Croissance par EJM d'hétérostructures SiGe dans les nanofils de Si 113
5.3.3 Etude par diffraction des rayons X de nanofils de SiGe 115
5.3.4 Propriétés optiques des nanofils de Si/Ge 118
5.4 Conclusion et Perspectives 122

5.1 Introduction

Depuis les années 2000, les travaux de recherches sur les nanofils semiconducteurs sont en très forte croissance. Ces nanostructures unidimentionnelles présentent typiquement des diamètres de l'ordre de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres et des longueurs pouvant atteindre plusieurs microns. A ces échelles, les propriétés électroniques des nanofils sont dominées par les effets quantiques (apparition de niveaux d'énergie discrets, renforcement des intéractions électroniques,..). Les premières études de transport ont mis en évidence des phénomènes de cohérence quantique sur des échelles de l'ordre de la centaine de nanomètres permettant d'accéder à des régimes de conductions tels que le transport balistique [24]. Les propriétes fondamentales des nanofils permettent d'envisager de fortes potentialités en terme d'application [22, 36]. Le contrôle de leurs dimensions et de leur composition chimique a permis la réalisation de plusieurs démonstrateurs (transistors, composants logiques, diodes électroluminescentes,..). Les nanofils peuvent être mis en solution puis dispersés sur une surface et manipulés, ou bien directement intégrés au sein d'un dispositif vertical. Ainsi, Cui *et al.* en parvenant à controler le dopage au Bore ou au Phosphore dans des nanofils de silicium réalisés par ablation laser ont démontré la possibilité de fabriquer des jonctions $p-n$ à partir de deux nanofils p et n déposés sur une surface. L'image MEB de la structure avec la courbe courant tension correspondante est indiquée figure 5.1 [3].

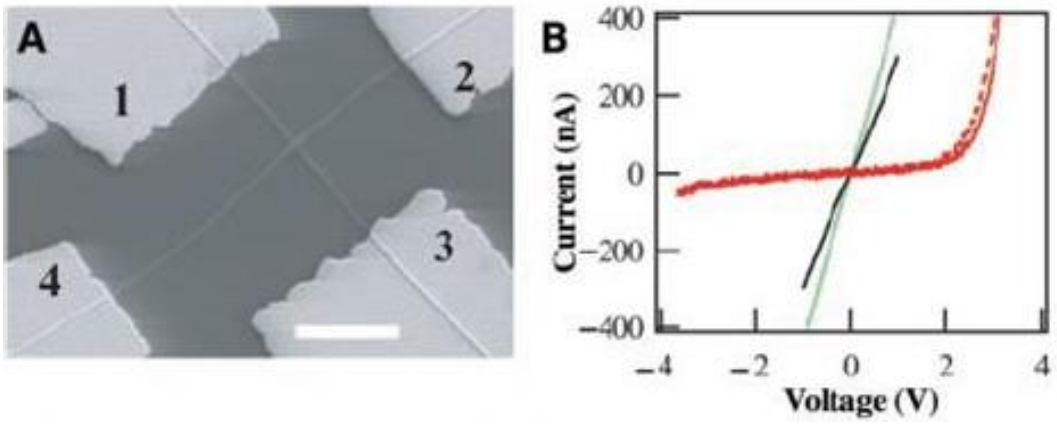


FIG. 5.1 : Jonction p-n réalisée à partir de deux nanofils de type p et n avec en (a), l'image MEB de la structure et en (b), la courbe I-V correspondante en rouge. Les courbes verte et noire représentent le comportement I-V d'un nanofil individuel, respectivement de type n ou p [3].

Récemment, Ng *et al* ont réussi l'intégration directe d'un nanofil de ZnO au sein d'un transistor à effet de champ. La structure du transistor ainsi que les caractérisations électriques sont données figure 5.2. La hauteur du nanofil est de l'ordre de 1 μm et son diamètre est de 35 nm. A la différence des transistors "classiques", sa réalisation n'a nécessité aucune étape de lithographie et il pourrait être intégré dans des dispositifs de mémoire haute densité [25].

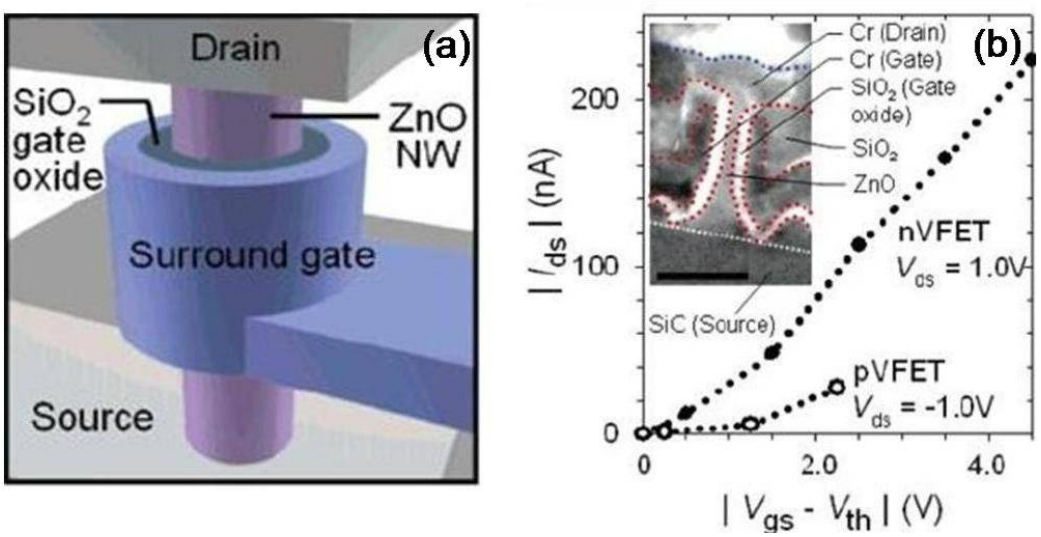


FIG. 5.2 : Structure schématique en (a) d'un transistor à effet de champ fonctionnant avec un nanofil de ZnO et caractéristique électrique de la structure réelle en (b)[25].

Dans ce chapitre, nous décrirons l'élaboration de nanofils de silicium/germanium sur silicium par épitaxie par jets moléculaires à partir de gouttelettes d'or. Nous discuterons l'influence des paramètres de croissance (température, quantité d'or déposée,...) sur la morphologie et la densité des nanofils ainsi que l'influence de l'orientation cristalline du substrat sur la croissance des nanofils. L'incorporation de couches de Ge dans les nanofils, afin de fabriquer des hétérostructures Ge/Si, sera présentée et nous discuterons des propriétés structurales et optiques de ce type de nano objets.

5.2 Croissance de nanofils de Si

La fabrication de nanofils verticaux peut se faire de manière montante (approche "bottom up") ou descendante (approche "top down"). Ainsi, Reed et Randall réalisent en 1988 des hétérostructures unidimentionnelles InGaAs/AlGaAs (diamètre 100nm, longueur 600nm) par gravure ionique. Cependant, les propriétés optiques de ces structures sont dégradées car la gravure crée des défauts sur les faces des piliers. Une approche plus ancienne, proposée par Wagner et Ellis en 1964, montre la possibilité de réaliser des structures unidimentionnelles de silicium à l'échelle micronique [34]. Dans cette approche, la croissance de colonnes de silicium à partir d'une goutte de métal est décrite par le modèle Vapeur-Liquide-Solide (VLS). La croissance est catalysée par la présence d'un métal en phase liquide à la surface du semiconducteur. Le métal forme des gouttelettes qui, sous certaines conditions, induisent une croissance préférentielle par le mécanisme VLS : les espèces incidentes en phase vapeur se diluent dans les gouttes métalliques jusqu'à saturation de la phase liquide, puis cristallisent à l'interface liquide/substrat. Il en résulte la croissance d'un fil de semi-conducteur localisé sous chaque goutte métallique. Sur la figure

5.3, nous présentons l'image d'une colonne de silicium élaborée en 1964 par Wagner et Ellis par la technique de croissance VLS. Dans les années 70, Givargizov [10] a proposé les premiers modèles théoriques de la croissance VLS. Depuis, la technique VLS est largement employée pour réaliser la croissance de nanofils III-V ou IV-IV par MOCVD, CVD [4] ou par ablation laser[3]. Le métal le plus fréquemment utilisé pour former des goutellettes est l'or. Dans le chapitre qui suit, nous présenterons :

– le dépôt d'or sur la surface de Si(111) et la formation de gouttelettes
– la croissance des nanofils de Si.

En se basant sur les observations RHEED, MEB et GISAXS, nous discuterons leurs propriétés structurales et morphologiques.

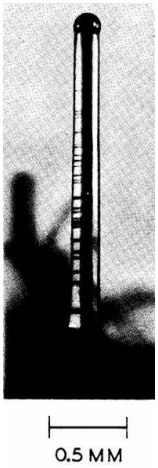


FIG. 5.3 : Image d'une colonne de silicium réalisée en 1964 par Wagner et Ellis par la technique de croissance VLS (Vapeur Liquide Solide).

5.2.1 Epitaxie par jets moléculaires de nanofils de silicium par la voie VLS

Formation des gouttelettes sur la surface de Si(111)

La surface de Si(111) est d'abord désoxydée thermiquement dans le bâti d'EJM puis l'on réalise la croissance d'une couche buffer de Si d'épaisseur 50 nm. Le Si présente alors une reconstruction 7x7 comme le montre le cliché RHEED figure 5.4.

L'échantillon est alors transféré sous ultra vide via le modutrac dans une chambre où l'on dépose une couche uniforme d'or à température ambiante. L'échantillon retourne ensuite dans le bâti d'EJM et l'on procède à un recuit afin d'obtenir le démouillage du film d'or et la formation de gouttelettes sur la surface du Si. Avant le recuit, nous observons sur le cliché du RHEED en plus des rods de Si faiblement visible (figure 5.5) des rods de diffraction que nous attribuons à la formation d'un alliage Au-Si sur la surface de l'échantillon. Lors du recuit, les images RHEED évoluent. Vers 360°C, on ne voit plus que la tache spéculaire (figure 5.5 (b)).

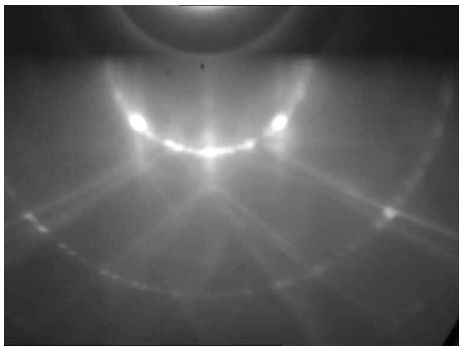


FIG. 5.4 : Cliché de diffraction RHEED selon la direction <11-2>.

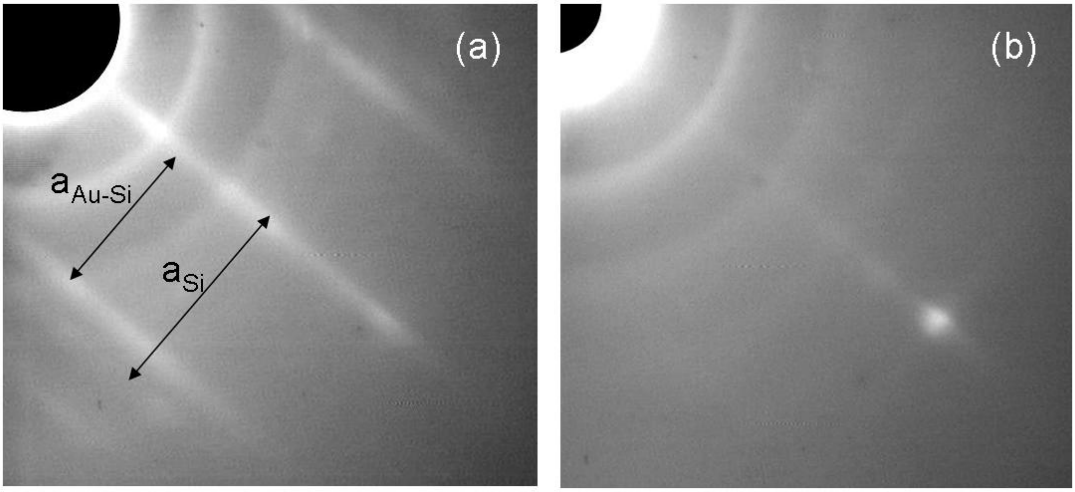


FIG. 5.5 : Evolution du cliché RHEED dans la direction [11-2] après le dépôt d'un film d'or d'épaisseur 2 nm : (a) après dépôt à température ambiante et (b) après recuit à 360°C.

La disparition des tiges de diffraction vers 360 °C est liée à la formation des gouttelettes sur la surface du silicium. En effet, la température de formation d'un alliage liquide eutectique Au-Si est de 363°C. A cette température, la concentration en silicium dans la gouttelette donnée par le diagramme de phase Au-Si (figure 5.6) est de 19%.

Sur la figure (5.7) nous présentons l'image MEB des gouttelettes d'Au-Si obtenu après recuit à différentes températures. Pour une épaisseur d'or déposée de 2 nm, la taille moyenne des goutelettes varie de 50 nm à 180 nm pour des températures de recuit de 450°C à 650°C. En même temps, leur densité évolue de 31.10^8 par cm^2 à 28.10^6 par cm^2.

Les gouttes d'or ont tendance à se former en bordure des paquets de marche comme le montre l'image MEB figure 5.8(a). En effet, les bords de marche sont des sites préferentiels de nucléation comme cela a déjà été observé et étudié par plusieurs groupes [17, 29].

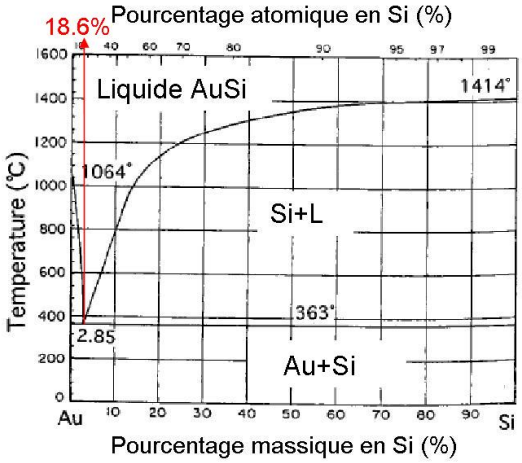


FIG. 5.6 : Diagramme de phase d'un alliage binaire or-silicium d'après [23].

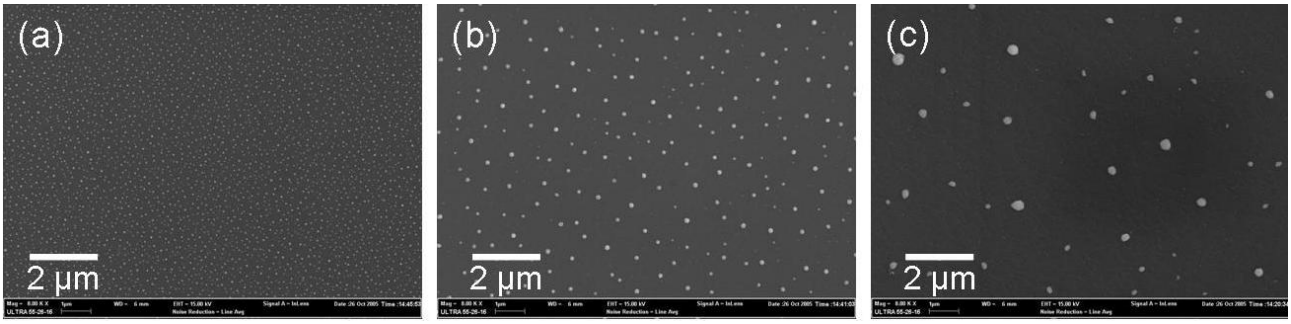


FIG. 5.7 : Image MEB obtenue après recuit d'un film d'or à : (a) 450°C, (b) 550°C et (c) 650°C

On remarque aussi que chaque gouttelette (figure 5.8(b)) possède une base cylindrique. L'observation de ces gouttelettes dans le mode électrons rétrodiffusés du MEB, qui permet d'avoir une sensibilité chimique, a démontré que cette base est constituée principalement de silicium. Ce phénomène peut être attribuée à une séparation partielle de phase entre les atomes de Si et les atomes d'or durant le refroidissement de l'échantillon et la solidification des gouttelettes [27].

Nous pouvons aussi observer sur les images MEB (figure 5.7(a), (b) et (c)) que la répartition en taille des gouttelettes est bimodale, centrée autour de 40 nm et 120 nm. La distribution bimodale de gouttelettes métalliques a déjà été observée lors du dépôt de nombreux métaux (Pb [9], Sn [12]). Des modèles théoriques permettent d'expliquer ce phénomène en tenant compte de la nucléation et coalescence des gouttelettes [12]. Nous pouvons souligner également que la diffusion des atomes d'or sur la surface peut jouer un rôle dans la répartition en taille des gouttelettes (phénomène d' "Ostwald Ripening" :

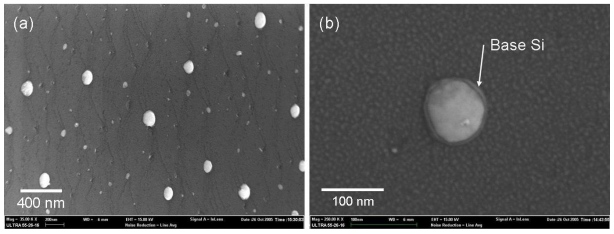


FIG. 5.8 : Images MEB mettant en évidence : (a) la nucléation des gouttelettes sur les bords de marche de la surface de Si(111) et (b), la formation d'une base en silicium sous la gouttelette d'or après recuit puis solidification

diminution de la taille des petites gouttelettes et augmentation de la taille des grosses).

Croissance des nanofils de Si

Une fois les goutelettes formées, on peut réaliser la croissance de nanofils en déposant le Si. La température optimale de formation des nanofils est de l'ordre 550°C. Nous discuterons l'influence de la température de croissance sur la forme des nanofils dans le paragraphe 5.2.2. A 550°C, la gouttelette contient d'après le digramme de phase or-silicium 26% de Si. Durant les premiers stades de croissance des nanofils, le cliché RHEED présenté sur la figure 5.9 fait apparaître un doublement des taches de diffraction.

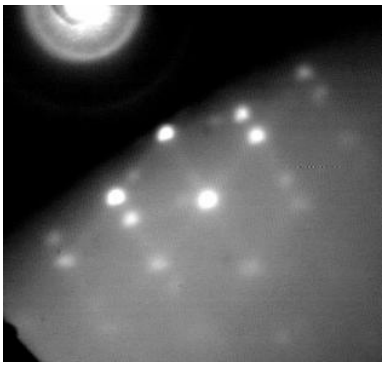


FIG. 5.9 : Cliché RHEED dans la direction <11-2> obtenu lors des premiers stades de croissance des nanofils

Ce doublement peut être attribué à la présence de macles dans les plans (111) [14] dont la structure atomique est représentée figure 5.10 (a) et (b).

La nucléation et la formation des macles a lieu à l'interface entre la goutte liquide et le nanofil sur les plans de faibles indices cristallographiques comme les plans (111) [37]. La nucléation de macles semble favorisée si l'interface de croissance est rugueuse ou en présence d'impuretés [37, 20]. Les doubles taches attribuées à la présence de macles disparaissent au fur et à mesure de l'avancement de la croissance, ce qui indique que ces

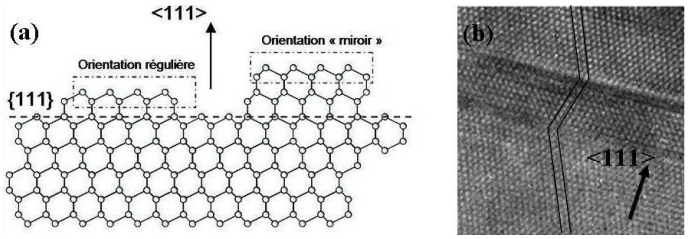


FIG. 5.10 : Structure atomique de macles dans les plans (111) : (a) schéma et (b) image MET haute résolution

défauts sont principalement situés à la base des nanofils. Malgré la présence de macles, les images MEB des nanofils au tout premiers stades de croissance (obtenu après un dépot de 15 nm de Si), voir figure 5.11, montrent une forme très régulière des nanofils et leur positionnement au bord des marches.

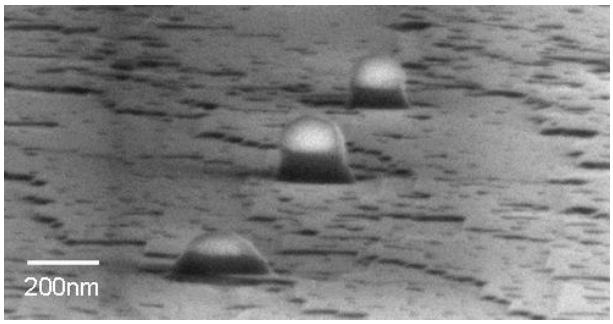


FIG. 5.11 : Image MEB de nanofils de Si obtenu après un dépôt de 15nm de Si à 550°C

Sur la figure 5.12 nous présentons les images MEB de nanofils après une croissance à 550°C. La hauteur des nanofils est de l'ordre de 1 micron et leur diamètre moyen est de 120 nm. Une zone de déplétion apparaît à la base de chaque nanofil ; elle pourrait provenir d'un transport de matière du substrat vers l'interface gouttelette/nanofil.

5.2.2 Influence de la température de croissance sur la morphologie des nanofils

La figure 5.13 présente l'observation par MEB de la morphologie des nanofils obtenus après croissance à 450°C, 550°C et 650°C.

A basse température (450°C), le diamètre des nanofils n'est pas uniforme. Ils sont très larges à leur base et relativement étroits au sommet. Ce phénomène pourrait resulter de la faible mobilité des adatomes de Si à basse température. En effet, si la longueur de diffusion des adatomes devient inférieure à la longueur du nanofil, ces adatomes vont s'incorporer sur les flancs du nanofils entrainant un élargissement des nanofils à leur base. La forme assymétrique des nanofils élaborée à 450°C [voir figure 5.13(a)] est probablement induite par un effet d'ombrage. L'angle entre le flux incident de Si et le substrat n'est pas normal

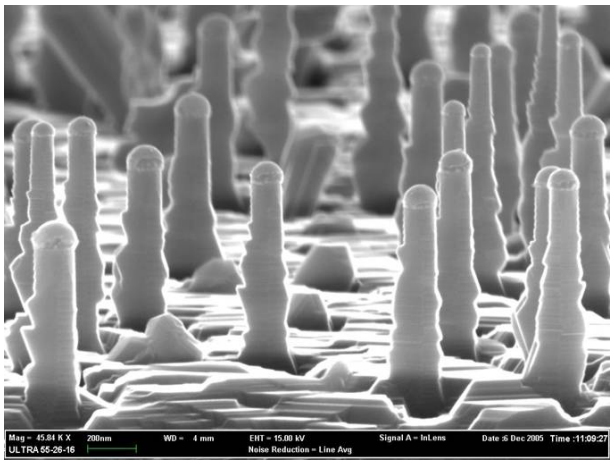


FIG. 5.12 : Image MEB de nanofils de Si obtenu après une croissance par EJM à 550°C

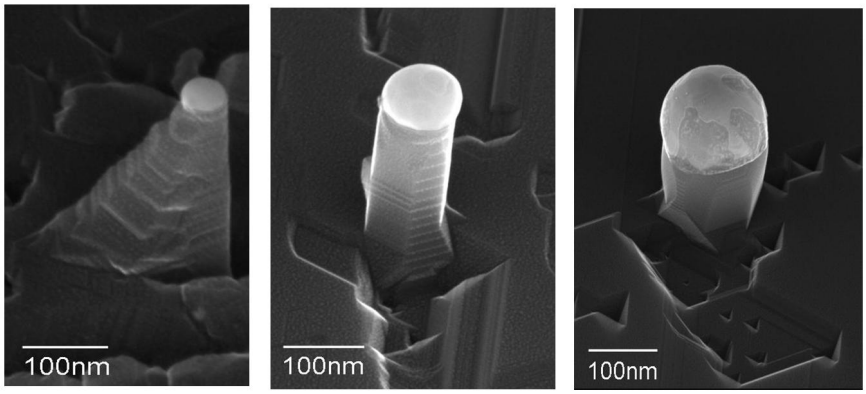


FIG. 5.13 : Image MEB de nanofils de Si après une croissance à : (a) 450°C, (b) 550°C et (c) 650°C

dans les conditions de croissance employées dans notre bâti et la croissance des nanofils fut réalisée sans rotation de l'échantillon au cours de la croissance. On peut aussi penser que la faible mobilité des adatomes renforce cet effet puisqu'il n'est pas observé lors des croissances à plus hautes température (figure 5.13 (b) et (c)). Les nanofils obtenus après dépôt de Si à 550°C possèdent un diamètre constant et une forme hexagonale bien définie avec plusieurs facettes. Nous discuterons plus en détails de la morphologie des nanofils dans le paragraphe 5.2.5. Pour des températures de croissance plus haute (650°C), le diamètre moyen des nanofils augmente et la vitesse de croissance des nanofils est fortement réduite. La réduction de la vitesse de croissance avec l'augmentation du diamètre du nanofil est un phénomène spécifique à la croissance par EJM et sera discuté plus en détail dans le paragraphe 5.2.5.

Remarquons sur la figure 5.13(c)que la gouttelette localisée sur le sommet des nanofils

présente des zones sombres contrairement aux goutelettes visibles sur les images figure 5.13(a) et (b). Ces zones sombres peuvent être attribué au phénomène de ségrégation et à la formation de phases riches en Si lors du refroidissement de l'échantillon à la température ambiante [27].

5.2.3 Modèle de croissance

L'expression de la vitesse de croissance d'un nanofil (dH/dt) a été donnée en 1973 par Givargizov [10] dans le cas d'une croissance par CVD :

$$\frac{dH}{dt} = K[\Delta\mu^0 - \frac{2\Omega_s\gamma_{sv}}{k_BTR}]^2 \tag{5.1}$$

Avec H la hauteur du nanofil, $\Delta\mu^0$ la différence de potentiel chimique entre un atome dans la phase vapeur et un atome dans la phase solide, T la température de croissance, k_B la constante de Boltzmann, γ_{sv} l'énergie d'interface solide-vapeur, Ω_s le volume atomique dans le cristal, R le rayon du nanofil et K un coefficient de cristallisation. Le modèle de Givargizov met en évidence l'existence d'un rayon minimum R_c en dessous duquel la croissance ne peut avoir lieu (R_c défini par $[\Delta\mu^0 - \frac{2\Omega_s\gamma_{sv}}{k_BTR_c}] = 0$). Comme nous l'avons vu précédemment, lors d'un recuit à 550°C d'un film d'or, la distribution des gouttelettes est bimodale avec des gouttelettes dont le diamètre est proche de 120 nm et des gouttelettes plus petites avec un diamètre moyen proche de 40nm (figure 5.8). Après un dépôt de Si et formation des nanofils, nous observons que leur diamètre moyen est de l'ordre de 120 nm (voir paragraphe 5.2.1). On peut penser qu'il existe effectivement un rayon minimum R_c et que les fils n'ont pas poussé sous les gouttelettes de 40 nm de diamètre.

Cependant, dans le modèle de Givargizov, lorsque le rayon R augmente, la vitesse de croissance $\frac{dH}{dt}$ augmente aussi. Or nos résultats experimentaux indique qu'en EJM, la vitesse de croissance des nanofils de faible diamètre semble plus grande que la vitesse de croissance des nanofils de diamètre plus important. Ce phénomène a aussi été observé par Schubert et al. [31] lors de la croissance par EJM de nanofils de Si. Récemment, Dubrovskii *et al.* [8] ont montré qu'en ajoutant dans le modèle de Givargizov un terme prenant en compte la diffusion en surface des adatomes, il était possible d'obtenir de bonnes corrélations entre les courbes expérimentales et théoriques décrivant l'évolution de la longueur du nanofil en fonction de son diamètre. En effet, ce terme de diffusion ne peut pas être négligé puisque en EJM la longueur de diffusion des adatomes (de l'ordre de quelques microns vers 550°C [13]) est du même ordre de grandeur que la longueur des nanofils.

Nous pouvons résumer les différents processus de croissance lors du dépôt d'atomes de Si sur la surface recouverte de gouttelettes d'alliage sur la figure 5.14. Il y a adsorption des adatomes de Si à la fois sur le silicium massif et sur les gouttelettes, incorporation au sein de la gouttelette liquide, diffusion des adatomes sur la surface ainsi que sur les facettes des nanofils et nucléation des atomes de silicium à l'interface nanofil-gouttelette.

5.2.4 Direction de croissance et orientation du substrat

La direction de croissance des nanofils de silicium a lieu d'une façon privilégiée dans

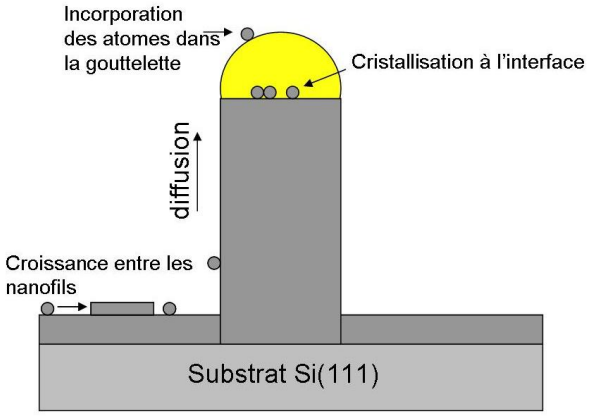


FIG. 5.14 : Illustration des différents processus de croissance durant l'épitaxie de nanofils par EJM.

certaines directions cristallographiques [31]. Ainsi, sur une surface (111), la direction privilégiée de croissance est la direction [111] avec certain nanofils orientés dans les directions équivalentes $[11\bar{1}]$, $[1\bar{1}1]$ et $[\bar{1}11]$ [4]. Tandis que la croissance de nanofils sur la surface (001) se fera préférentiellement selon les directions <110> et <111> comme le montre la figure 5.15.

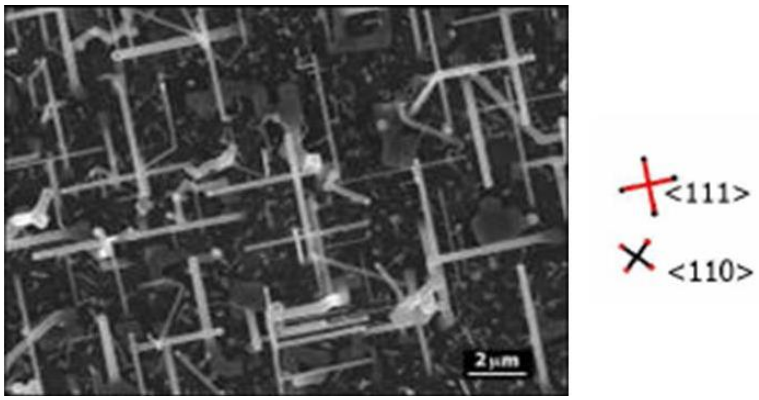


FIG. 5.15 : Image MEB d'une croissance de nanofil par CVD sur la surface (001) [5]. Les familles des fils orientés suivant les directions <111> ainsi que <110> sont indiquées par des croix

.

La croissance des nanofils suivant différentes orientations crystallographiques a été modélisée par Schmidt et al. Dans ce modèle, la direction de croissance et le diamètre des nanofils sont corrélés. On peut remarquer sur la figure 5.15 que la famille de nanofils

orientés selon les directions <111> possède un diamètre supérieur à la seconde famille de fils orientée selon les directions <110>. Dans ce modèle, l'énergie libre de l'interface F entre la goutte liquide et le silicium solide peut s'écrire :

$$F = \epsilon L + \sigma_{ls} A \tag{5.2}$$

Avec σ_{ls} la tension d'interface liquide-solide, A l'aire sous la gouttelette, ϵ la tension de bord (ϵ dépend de la tension de surface dans une région d'épaisseur Δz à l'interface entre la goutte et le silicium) et L la circonférence de la face située sous la gouttelette. Comme σ_{ls} et ϵ vont dépendre de la direction de croissance, il est possible de tracer l'énergie libre par unité de longueur en fonction du rayon des nanofils pour différentes orientations (voir figure 5.16).

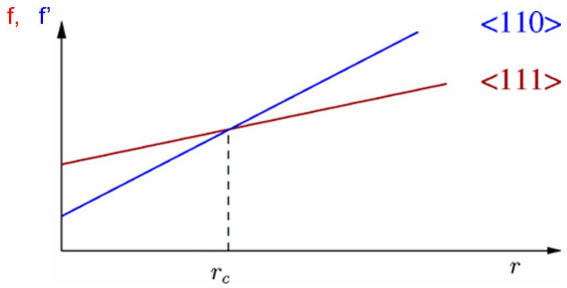


FIG. 5.16 : Représentation schématique de l'énergie libre par unité de longueur f **(f=F/L)** en fonction du rayon des nanofils orientés selon <111> et <100> après croissance sur un substrat de Si(001) [30].

La croissance des nanofils aura tendance à minimiser cette énergie libre. Dans ce modèle le rayon critique est de 20 nm. Lorsque le rayon des nanofils est supérieur à 20 nm, la direction de croissance privilégiée sera la direction <111> (figure 5.16) tandis que pour des rayons inférieurs à 20nm, les nanofils seront orientés principalement selon <110>.

Sur les images MEB figures 5.17 et 5.18, nous présentons les nanofils que nous avons épitaxiés sur la surface (111) du silicium. La plupart des fils de large diamètre sont orienté suivant la direction [111]. Par contre, les fils dont le diamètre est de l'ordre de 20 nm sont inclinés par rapport cette direction. Bien que leurs orientations cristallographiques exactes restent à déterminer, on observe bien une corrélation entre l'orientation des fils et leur diamètre.

5.2.5 Morphologie des nanofils de Si

Forme et facettes

Les nanofils de Si épitaxiés par EJM sur Si(111) ont une forme hexagonale non régulière (trois petits cotés et trois cotés plus grands) comme le montre l'image MEB figure 5.19(a). Dès 1964, la présence de facettes de type 211 et 110 a été observée sur les faces de colonnes

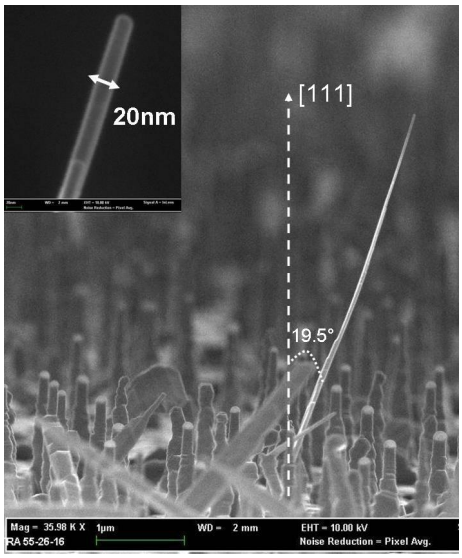


FIG. 5.17 : Image MEB d'un fil tilté par rapport à la direction <111>. Le diamètre de ce nanofil est de l'ordre de 20 nm comme le montre le zoom réalisé en insert

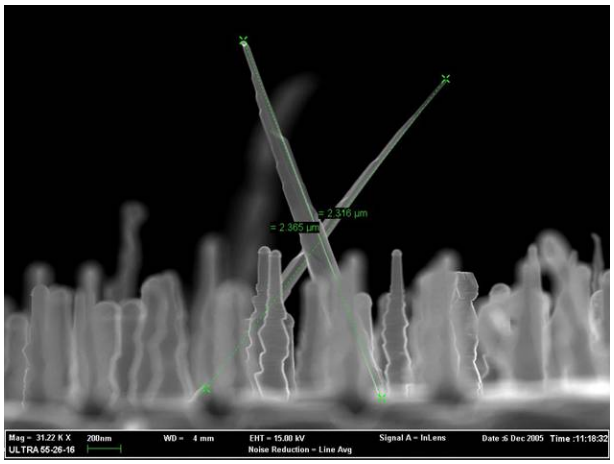


FIG. 5.18 : Image MEB de deux nanofils tiltés par rapport à la direction <111>. Le diamètre de ce nanofil est de l'ordre de 30nm vers leur sommet

de Si épitaxiées suivant le méchanisme de croissance VLS [34]. Nos observations par MEB (voir figure 5.19(b) montrent clairement l'existence d'un facettage périodique. La période de ces facettes est plus importante sur les petites faces du nanofil que sur les grandes.

Afin de déterminer précisément l'angle de ces facettes par rapport à la direction de croissance <111>, nous avons procédé à une étude GISAXS sur la ligne BM32 de l'ESRF. Dans la figure 5.20, nous montrons une image GISAXS lorsque le faisceau X est dirigé selon l'azimut <-1-12>. Cette image met en évidence deux tiges de diffusion formant un angle de 10.3° et 23.1° avec la direction [111]. La même image GISAXS est obervée

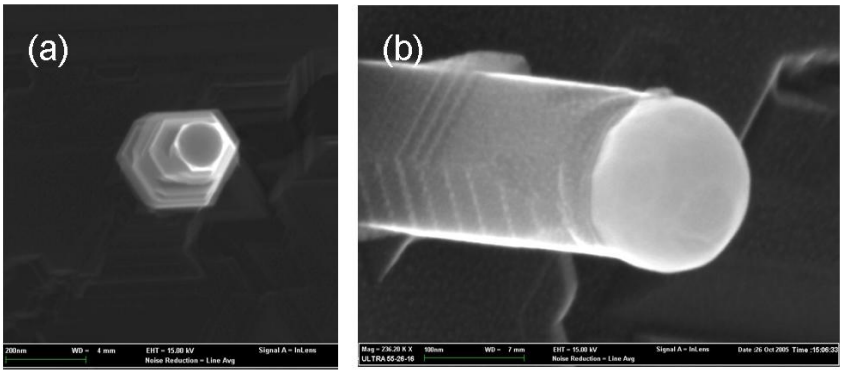


FIG. 5.19 : Image MEB d'un nanofil observé : (a) en vue de dessus et (b) en tiltant l'échantillon à 45°

lorsqu'on tourne l'échantillon de 60°, confirmant ainsi la symmétrie héxagonale de nos nanofils. Ces angles (10,3° et 23,1°) sont très proches de ceux mesurés par Ross *et al.* [28] sur des nanofils de Si élaborés par la voie CVD (respectivement 11.2° et 23.3°).

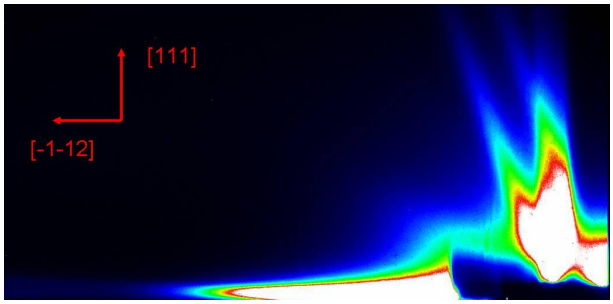


FIG. 5.20 : Image GISAXS avec le faisceau dirigé suivant dans la direction <-1-12>

La périodicité des facettes peut s'expliquer en donnant quelques arguments thermodynamiques simples dans le cas d'une croissance à deux dimensions [28]. Considérons un nanofil dont le diamètre augmente au cours de la croissance (figure 5.21(a)), l'élargissement du diamètre a tendance à étirer la gouttelette qui forme un angle plus raide avec la face supérieur (111) du nanofil. La création d'une nouvelle facette réduit le diamètre du nanofil et permet à la gouttelette de retrouver un angle d'équilibre avec la face supérieur du nanofil (figure 5.21(b)).

Diminution progressive du diamètre des fils au cours de la croissance

Le diamètre du nanofil est directement lié au diamètre de la gouttelette comme nous l'avons signalé dans les paragraphes précédents. Nous observons, selon les conditions

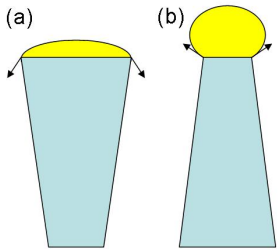


FIG. 5.21 : Schéma explicatif d'apparition de deux types de facettes sur un nanofil de Si : (a) lors de l'augmentation de diamètre et (b) lorsque le diamètre du fil diminue.

d'élaobration, un rétrécissement du diamètre des nanofils au fur et à mesure de leur croissance (figure 5.12). Ce phénomène a été déjà obervé lors de la croissance par CVD de nanofils de Ge [4], Si [15] ou GaAs [7]. La première hypothèse qui permet d'expliquer ce rétrécissement progressif du diamètre des nanofils serait une incorporation de l'or dans le fil durant la croissance. Cependant, nous pouvons rejeter cette hypothèse car la solubilité de l'or dans le silicium massif est très faible (inférieur à 10^{-9} atomes d'or pour un atome de silicium à 600°C [32]). La seconde hypothèse est basée sur une diffusion des atomes d'or sur la surface de Si. Lors de la croissance des nanofils, l'or mouille à la fois la surface de silicium entre les nanofils et les parois du nanofils. Ainsi, lorsque la longueur du nanofil augmente, des atomes d'or contenus dans la gouttelette viennent mouiller les parois nouvellement crées. La conséquence directe de ce phénomène est la diminution progressive du volume des gouttelettes et donc, la diminution du diamètre des nanofils.

5.3 Formation d'hétérostructures SiGe dans les nanofils de Si

5.3.1 Introduction

La croissance d'hétérostructures dans les nanofils ouvre de nombreuses possibilités en terme d'applications. Citons à titre d'exemple la réalisation de jonctions p-n dans des nanofils d'InP [11] et de diodes tunnels résonnantes InAs/InP [2]. La formation d'hétérostructures en CVD suivant le mode de croissance VLS peut intervenir de manière radiale ou axiale selon les conditions de croissance (nature du gaz, pression des gaz, température du substrat,..) comme le montre la figure 5.22.

Il a été ainsi rapporté plusieurs types d'hétérostructures Si/Ge. Lauhon et al. [18] ont réalisé la croissance par CVD de nanofils Ge/Si avec une structure coeur en Ge/coquille en Si (voir figure 5.23(a)). L'interface entre le Ge et le Si est abrupte (inférieure au nanomètre) et les paramètres de mailles du Ge et du Si, mesurés à partir de clichés de diffraction électronique sont respectivement égaux à 5.657 $\dot{A}$ et 5.431 $\dot{A}$ (voir figure 5.23(b)). Les deux semiconducteurs sont donc complètement relaxés. En effet, à la différence d'une croissance Ge sur Si "classique" (mode Stranski Krastanow) qui introduit la formation d'îlots au-delà d'une épaisseur critique, le très faible diamètre des nanofils pourrait induire

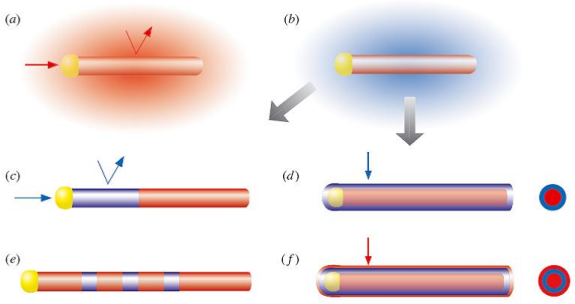


FIG. 5.22 : Différentes hétérostructures pouvant être obtenues lors d'une croissance VLS : (a) croissance classique exclusivement sous la gouttelette, (b) modification d'un paramètre de croissance (nature du gaz, pression, temperature,...) permettant d'obtenir soit (c) une croissance axiale soit (d) une croissance radiale et de réaliser des hétérostructures de type (e) ou (f) d'après [18].

une relaxation latérale de la contrainte et permettre ainsi de dépasser l'épaisseur critique lors de la croissance d'hétérostructures [2].

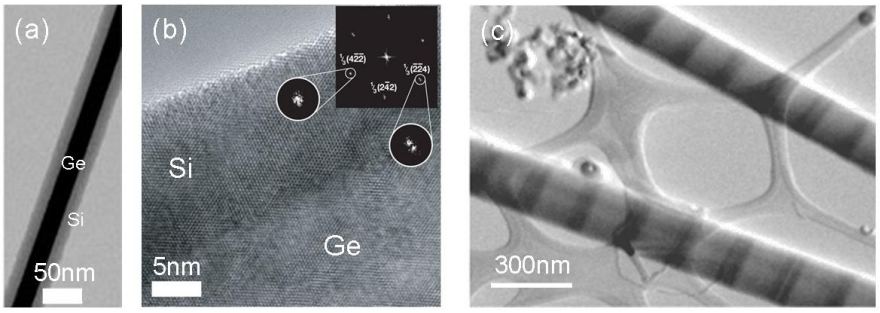


FIG. 5.23 : Croissance d'hétérostructures Ge/Si dans les nanofils en structure : (a) radiale [(b) un zoom en haute résolution de l'image (a)] d'après [19] et (c) axiale d'après [38].

Le groupe de Lieber [21] a montré que les nanofils Ge/Si en structure coeur/coquille pouvaient être utilisés comme transistors à effet de champ et a observé des effets de transport balistiques induits par le confinement des porteurs dans la direction radiale. La croissance d'hétérostructures axiale SiGe/Si, représentée en figure 5.23(c), a été réalisée pour la première fois par l'équipe de Yang [38] en 2001 grâce à un système hybride : CVD pour le dépôt de Si et ablation laser pour le dépôt de Ge. L'épaisseur des couches de SiGe est de l'ordre de 100 nm, sans la présence de dislocations, pour une composition en Ge dans ces couches de l'ordre de 12%. Ces structures axiales à base d'hétérostructures Si/Ge pourraient constituer de très bons matériaux thermoélectriques avec un fort facteur de mérite [16].

5.3.2 Croissance par EJM d'hétérostructures SiGe dans les nanofils de Si

Pour réaliser la croissance d'hétérostructures dans nos nanofils, nous stoppons le flux de Si et ouvrons le cache de la cellule de Ge, en restant à la même température de croissance (550°C). Comme le montre l'image MEB figure 5.24, la morphologie des nanofils reste conservée malgré l'incorporation de couches de Ge durant la croissance des nanofils.

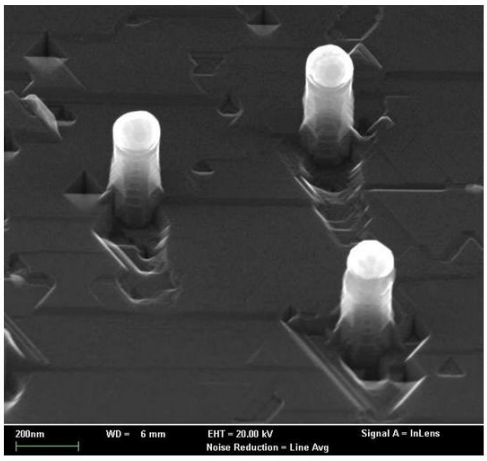


FIG. 5.24 : Image MEB de nanofils Ge/Si

Afin de vérifier la présence du Ge dans nos nanofils, nous avons observé nos échantillons en microscopie électronique en transmission (MET). Sur l'image MET figure 5.25(a), nous pouvons distinguer les différentes couches de Ge introduites durant la croissance. La croissance du Ge a lieu à l'intérieur des nanofils mais aussi, comme le montre la figure 5.25(b), entre les nanofils. En comparant la distance entre les couches de Ge dans les fils et entre les fils, nous avons une mesure directe de la différence de vitesse de croissance sous la gouttelettes et entre les gouttelettes. La vitesse de croissance du silicium dans un nanofil de diamètre 140 nm est 5,5 fois plus importante que la vitesse de croissance du Si entre les nanofils. Cependant, cette différence de vitesse de croissance peut dépendre des conditions de croissance (température de substrat, flux de Si,..) et du diamètre des gouttelettes d'or.

Nous pouvons remarquer aussi sur l'image TEM 5.25(a) que le diamètre des couches de Ge est comparable avec celui de la gouttelette. Le diamètre des différentes couches de Ge est constant, alors que le diamètre du nanofil s'élargit à la base. Cette observation met en évidence lors de la formation du nanofil un phénomène de recroissance latérale du silicium (indiqué par une flèche blanche sur l'image 5.25(a), observé essentiellement à la base du nanofil. L'image haute résolution en axe de zone [110] du silicium dans les nanofils figure 5.26 ainsi que le cliché de diffraction électronique associé mettent en évidence la monocristallinité des nanofils, avec peu de défauts observés.

Les observations MET en haute résolution permettent aussi de comparer les épaisseurs et la rugosité des couches de Ge dans les nanofils et entre les nanofils. Comme le montre

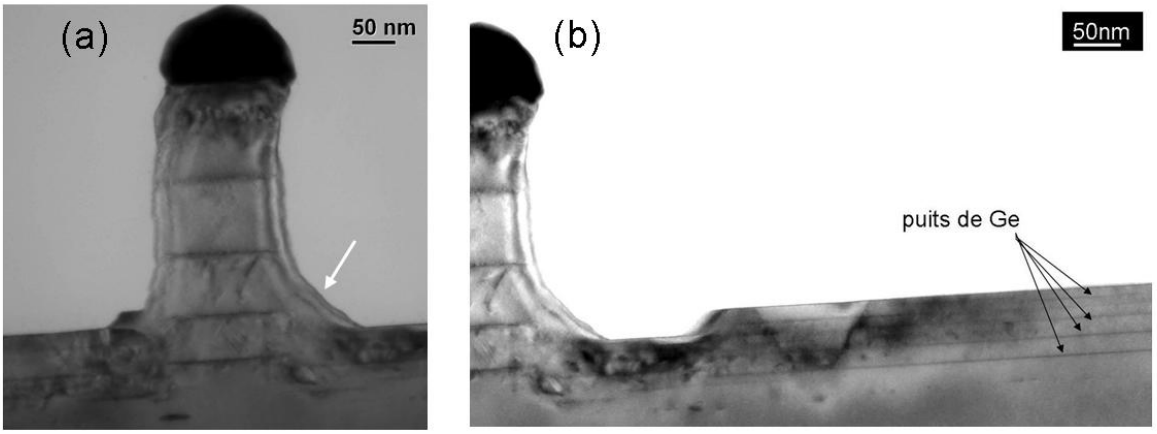


FIG. 5.25 : Image MET en cross section des couches de Ge incorporées : (a) dans le nanofil et (b) entre les nanofils

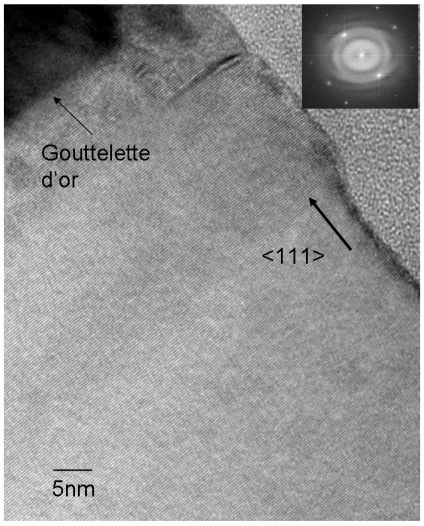


FIG. 5.26 : Image MET haute résolution du sommet d'un nanofil de Si avec en insert le diagramme de diffraction électronique associé.

la figure 5.27, l'interface Ge/Si est plus rugueuse au sein des nanofils et l'épaisseur de la couche de Ge dans le fil est presque 10 fois plus grande que l'épaisseur de la couche de Ge entre les nanofils qui est de l'ordre de 3 MC. Ces deux observations peuvent indiquer que la vitesse de croissance du Ge dans le nanofil est plus importante qu'entre les nanofils et qu'il y a une interdiffusion du silicium dans la couche de Ge.

Afin de quantifier cette interdiffusion du silicium dans les couches de Ge incorporées

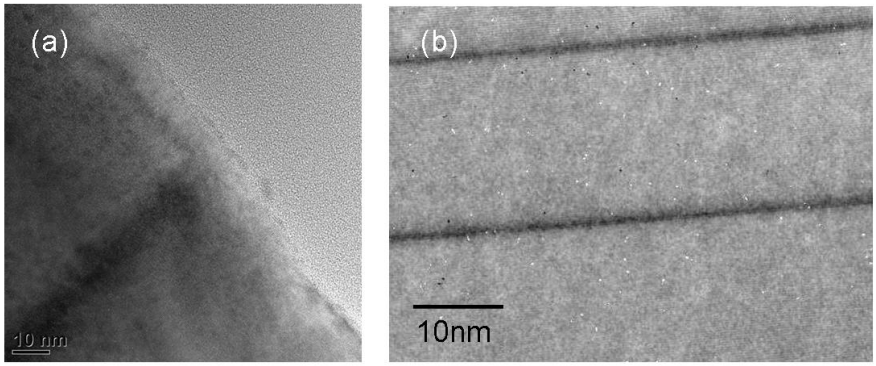


FIG. 5.27 : Image MET haute résolution des couches de Ge : (a) dans un nanofil, (b) entre les nanofils

dans les nanofils nous avons utilisé la diffraction des rayons X sur les lignes de lumière ID01 et D2AM de l'ESRF. Les résultats de ces expériences sont discutés dans les paragraphes qui suivent.

5.3.3 Etude par diffraction des rayons X de nanofils de SiGe

Composition et contrainte dans les couches de Ge

Dans notre expérience de diffraction des rayons X sur les nanofils de SiGe, nous avons minimisé le signal provenant du substrat par rapport au signal provenant des fils, en choisissant un angle d'incidence pour le faisceau de rayons X de 0.08°. Nous sommes donc en dessous de l'angle critique de réflexion totale ($\alpha_c = 0.146^\circ$ pour le Si).

Un scan radial dans le plan, réalisé autour du pic de Bragg de Si (0-22), est représenté en figure 5.28. On peut distinguer trois pics, labellés respectivement 1, 2 et 3. Par la suite, nous allons discuter dans l'ordre l'origine du 1^{er} , 2^{ime} et 3^{ime} pic.
Le pic labélé 1 (voir figure 5.28) correspond au pic de Bragg (0-22) du Si. Sur le grandissement de ce pic représenté en insert dans la figure 5.28, on peut voir qu'il est composé de deux pics. Le pic dont la largeur à mi hauteur est très faible peut être attribué à la diffraction du faisceau par le Si massif (substrat) présent sous et entre les fils tandis que le pic de largeur à mi hauteur plus importante proviendrait de la diffraction par les nanofils.

Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons réalisé un scan angulaire au niveau de ce large pic. Ce scan est représenté en figure 5.29. La largeur à mi hauteur de ce scan, indiqué par une flèche sur la figure 5.29, est liée à la taille moyenne des objets qui diffractent (voir chapitre 2). Elle est de 0,086°, ce qui correspond dans l'espace réel à une taille moyenne de domaine de 130 nm. Cette valeur est très proche du diamètre moyen des nanofils. On peut donc attribuer ce pic à la diffraction du faiceau par le silicium présent dans les nanofils. Si c'est la cas, vu la position de ce pic, on peut calculer la relaxation du Si dans les nanofils. Elle est de 0.08% en extension. Ce qui correspond à un paramètre de maille de 5.4352 $\dot{A}$. Cette faible relaxation des couches de Si dans les fils par rapport au Si du substrat

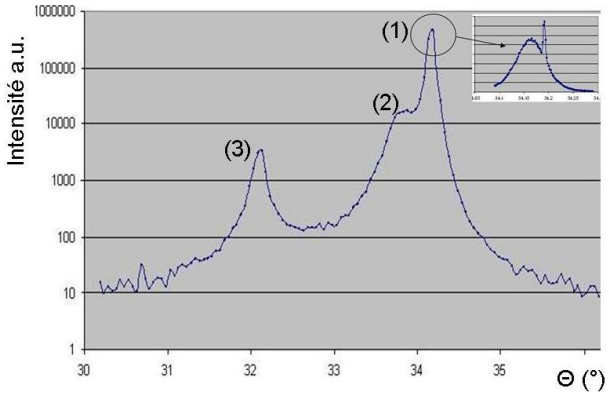


FIG. 5.28 : Scan radial autour du pic de Bragg (0-22) avec en insert, un grandissement du pic de Bragg du Si

pourrait être induite par la présence des couches de Ge. En se basant sur les conditions d'élaborations de nos nanofils, on peut estimer qu'il y a environ une couche de Ge pour 50 couches de Si dans les fils. Soit une concentration équivalente en Ge dans les nanofils de 2%.
Le paramètre de maille moyen de l'alliage SiGe à cette concentration en Ge est donné par la loi de Vegard : Le paramètre de maille d'un alliage Ge_xSi_{1-x} peut être approché par la loi de Vegard et donné expérimentalement par [6] :

$$a(Ge_xSi_{1-x}) = x.a_{Ge} + (1-x)a_{Si} + x(1-x)\theta_{SiGe} \tag{5.3}$$

où θ_SiGe est un paramètre de courbure égal à -0,026 $\dot{A}$.

Avec x, la concentration en Ge, a_{si} le paramètre de maille du Si (5.4309 $\dot{A}$) et a_{ge} le paramètre de maille du Ge (5.6575 $\dot{A}$). Pour une concentration de 2 %, la loi de Vegard donne un paramètre de maille de 5.4360 $\dot{A}$. Cette valeur est très proche du paramètre de maille moyen que nous venons d'attribuer au Si dans les fils (5.4352 $\dot{A}$). On peut donc conclure que la faible relaxation observée du Si dans les fils est induite par la présence du Ge.

Discutons maintenant du pic labellé 2 sur la figure 5.28. Une étude par diffraction anomale au seuil du Ge nous a permis de déterminer l'origine de ce pic. Le scan radial autour du pic de Bragg (0-22) (voir figure 5.30) a été réalisé à différentes énergie autour du seuil K du Ge, entre 11.004 keV et 11.204 keV (le seuil d'absorption K du Ge étant situé à 11.103 keV). Le traitement de ces différents scans, en utilisant le code dévellopé par Vincent Favre Nicolin [26], nous a permis d'extraire les facteurs de structures des atomes anomaux (atomes de Ge) et non anomaux (Si, Au). Les contributions des atomes anomaux (courbe rouge) et non anomaux (courbe verte) sont représentées figure 5.30. Ces scans indiquent une forte contribution du Ge dans le pic (2).

Les couches contenant du Ge sont présentes à la fois dans le Si massif entre les fils et dans les fils. En tenant compte du fait que l'épaisseur des couches dans le substrat entre les fils est de $3MC$ environ, on peut considérer qu'elles sont complètement contraintes dans le plan. Le pic lié à la diffraction du faisceau par ces couches sera donc à la même position

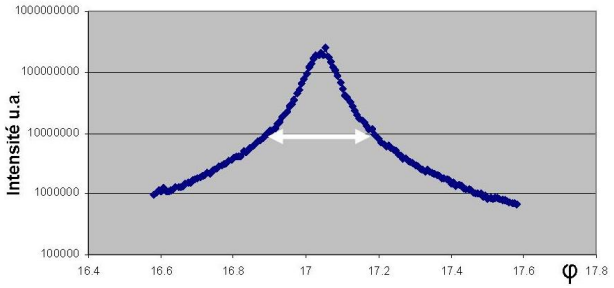


FIG. 5.29 : Scan angulaire autour du pic de Bragg (0-22). La largeur à mi hauteur indiquée par une flèche est de 0.086°, ce qui correspond dans l'espace réel à une taille moyenne de domaines de 130 nm

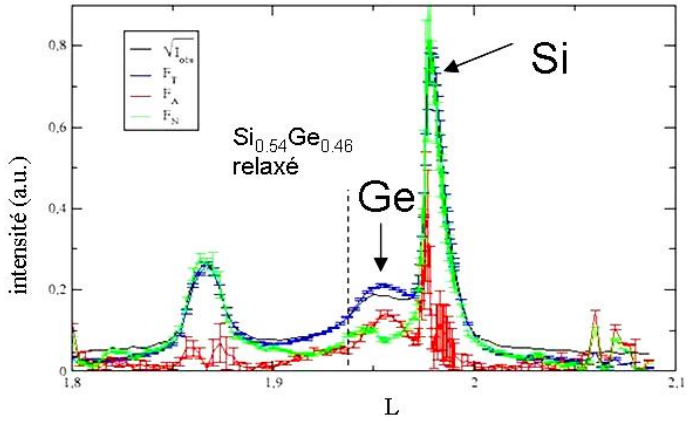


FIG. 5.30 : Diffraction anomale au seuil du Ge autour du pic de Bragg du Si (0-22). La contribution des atomes anomaux (germanium) est tracée en rouge et la contribution des atomes non anomaux (silicium et or) est tracée en vert. $F_A(Q)$ et $F_N(Q)$ ont été extrait des différents scans réalisés à des énergies autour du seuil K du Ge. $F_A(Q)$ est le facteur de structure complexe qui tient compte de la diffusion Thomson des atomes anomaux (cad les atomes de Ge) et $F_N(Q)$ prend en compte la diffusion des atomes non anomaux (Si et Or). $F_T(Q)$ est la somme des facteurs de structure $F_A(Q)$ et $F_N(Q)$. I_{obs} est l'intensité normalisée dans le détecteur. La position du pic de Bragg d'un alliage $Si_{0.54}Ge_{0.46}$ est indiquée par un segment en pointillé. La position du pic de Bragg des couches contenant du Ge dans les nanofils est indiquée par une flèche.

que le pic de Bragg du silicium. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons réalisé un échantillon de référence contenant plusieurs couches de Ge d'épaisseur $3MC$. Une image MET de cet échantillon et la diffraction autour du pic de Bragg (0-22) correspondante sont représentées figure 5.31(a) et (b) respectivement. Comme le montre le scan radial (figure 5.31(b)), les couches de Ge entre les fils ne contribuent pas à la diffraction dans le plan.

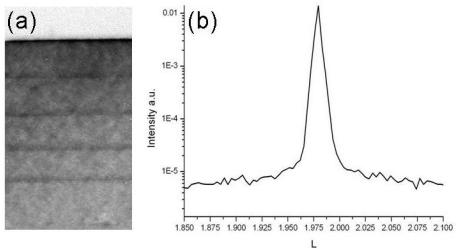


FIG. 5.31 : Echantillon de référence avec quatre couches de Ge incorporées (épaisseur équivalente de chaque couche de Ge : 3,5 MC). En (a), une image MET en cross section et en (b), le scan radial effectué autour du pic de Bragg du Si (0-22).

Le pic (2) du scan présenté figure 5.28 peut donc être attribué à la diffraction du faisceau par les couches contenant du Ge dans les fils. En se basant sur les résultats de la diffraction anomale, on peut déterminer la concentration du Si dans les couches SiGe dans les nanofils. Cette concentration, déterminée au maximum du pic de Ge, est estimée à 54 %.
La position du pic de Ge sur la figure 5.30 permet aussi d'estimer la contrainte dans les couches de SiGe incorporées dans les nanofils. Pour un alliage $Si_{0.54}Ge_{0.46}$ complètement relaxé dans le plan, la relaxation du paramètre de maille de l'alliage par rapport au silicium est de 2.2% (loi de Vegard). La différence de paramètre de maille dans les couches contenant du Ge est seulement de $1,2\%$, ce qui indique la présence d'une forte contrainte.

Afin d'expliquer l'origine de la forte interdiffusion du Si dans les couches de Ge, nous avons terminé la croissance d'un échantillon de nanofils Ge/Si par un dépôt de Ge. Nous pouvons observer sur l'image MET de cet échantillon figure 5.32 que la dernière couche de Ge est recouverte par une fine couche de Si. Cette recroissance de Si après le dépôt de Ge (cache de la source de Si fermé) résulte probablement d'une diffusion du Si restant dans la gouttelette vers l'interface gouttelette-nanofil. Ainsi, durant le dépot du Ge, le Si présent dans la gouttelette continue de s'incorporer dans le nanofil et nous formons des couches d'alliage.

Discutons maintenant l'origine du pic (3) (voir scan radial figure 5.28).

Pour déterminer l'origine de ce pic, nous avons réalisé une diffraction anomale au seuil K de l'or. En utilisant le même code, nous avons établi une forte contribution de l'or, ce qui nous permet d'attribuer ce pic à la diffraction du faisceau par les gouttelettes d'alliages or-Si. Ces gouttelettes sont liquides durant la croissance mais à température ambiante, elles sont cristallines et peuvent avoir différentes phases Au-Si comme l'ont montré Baumann *et al.* [1].

5.3.4 Propriétés optiques des nanofils de Si/Ge

Les propriétés optiques de nanofils de SiGe ont été étudiées par photoluminescence à basse température. Nous présentons sur la figure 5.34 spectre de photoluminescence d'un échantillon de nanofils de SiGe avec 4 couches de Ge incorporées.

Le spectre de photoluminescence présente une forte dispersion en énergie (entre 0,93

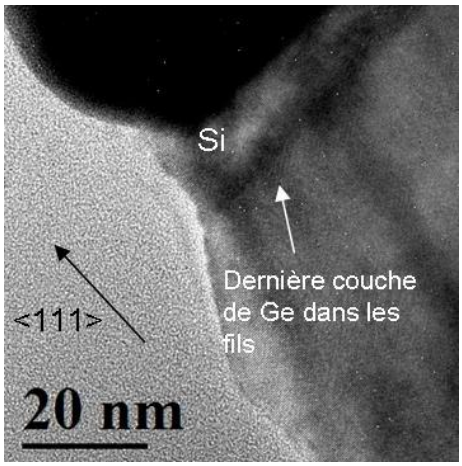


FIG. 5.32 : Image MET haute résolution du sommet d'un nanofil après le dépôt d'une couche de Ge en fin de croissance. Une fine couche de Si peut être observée entre la couche de Ge et la gouttelette

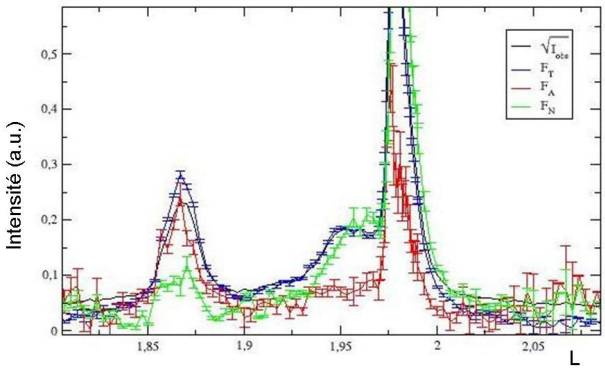


FIG. 5.33 : Diffraction anomale au seuil de l'or autour du pic de Bragg du Si (0-22). La contribution des atomes anomaux (or) est tracée en rouge et la contribution des atomes non anomaux (silicium et germanium) est tracée en vert.

et 1,04 eV) avec un maximum d'intensité vers 0,95 eV. Cette dispersion peut s'expliquer par la présence dans l'échantillon à la fois des couches de SiGe incorporées dans les fils et des couches de Ge présentes dans le substrat. Et il n'est pas possible de séparer les deux contributions dans le spectre de photoluminescence. Afin de confirmer cette hypothèse, nous présentons sur la figure 5.35 les spectres de photoluminescence (PL) d'un échantillon de référence contenant 4 couches de Ge d'épaisseur 3,5 MC encapsulées dans du Si massif (figure 5.35(a)) et d'un super-réseau de couches d'alliage de $Si_{0,66}Ge_{0,54}$ d'épaisseur 5 nm (figure 5.35(b) d'après A. Wakahara *et al.* [35]).

Sur le spectre de photoluminescence des 4 couches de Ge d'épaisseur 3,5 MC encapsulées dans du Si massif (voir figure 5.35(a)), les pics vers 1,1 eV et 1,14 eV peuvent être

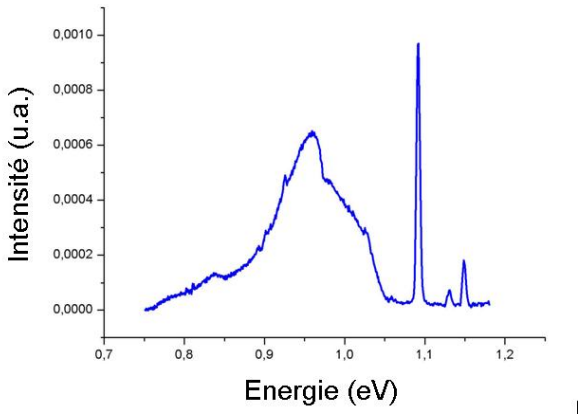


FIG. 5.34 : Spectre de photoluminescence obtenu à 4K de nanofils SiGe avec 4 couches de Ge incorporées

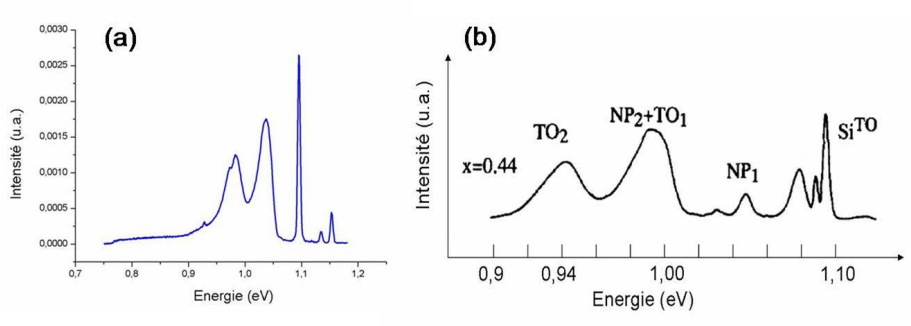


FIG. 5.35 : Spectres de photoluminescence obtenu à 4K de : (a) 4 couches de Ge d'épaisseur 3,5 MC encapsulées dans le Si et (b) d'un super-réseau de couches d'alliage de $Si_{0,66}Ge_{0,54}$/Si d'après A. Wakahara *et al.* [35].

attribuée à des recombinaisons radiatives des excitons libres dans le silicium, assistée par phonon optique transverse (Si-TO) et phonon acoustique transverse (Si-TA) respectivement. La présence de deux raies, (Ge-TO) à 0,979 eV et (Ge-NP) à 1,037 eV, montre une contribution de la transition non phonon (NP) et sa réplique (TO). Ces deux raies sont caractéristiques de l'émission de PL d'une couche de mouillage de Ge dans le Si (voir aussi chapitre 4, paragraphe 4.3.2 de ce mémoire).

Sur le spectre des couches d'alliage $Si_{0,66}Ge_{0,54}$ (figure 5.35(a)), on retrouve les pics de PL attribués à la luminescence du silicium vers 1,1 eV ainsi que transitions NP (0,98 eV) et TO (0,94 eV) attribuée à la photoluminescence des couches de GeSi. Nous observons un déplacement du spectre de photoluminescence vers les basses énergies par raport au spectre des couches 2D de Ge d'épaisseur 3,5 MC. En effet, l'énergie de photoluminescence d'une couche d'alliage SiGe a tendance à se déplacer vers les basses énergies lorsque l'épaisseur

de la couche augmente (l'énergie de confinement diminue) [33].

Le spectre de luminescence d'un échantillon de nanofils SiGe reflète donc à la fois la luminescence entre 0,96 et 1,05 eV des couches de Ge incorporées dans les nanofils mais aussi, la luminescence entre 0,94 et 1,02 eV des couches de Ge présentes entre les fil. De plus, une faible inhomogénéité en taille des nanofils pourrait aussi contribuer à l'élargissement du spectre de PL.

5.4 Conclusion et Perspectives

L'étude préliminaire sur la réalisation de nanofils de Si et SiGe par la voie EJM peut se décomposer en plusieurs étapes. Tout d'abord, nous avons étudié le dépôt et la formation de gouttelettes d'or sur la surface (111) du silicium en fonction des conditions de croissance (température du substrat, quantité d'or déposée) puis nous avons montré qu'il était possible de réaliser des nanofils de Si grâce à une croissance préférentielle du silicium sous la goutellette. La morphologie des nanofils à été étudiée par MEB et GISAXS et l'existence de deux facettes, à 10,3 et 23,1 $^\circ$ de la direction [111], a été mise en évidence. La direction de croissance privilégiée des nanofils, l'influence de l'orientation du substrat ou l'évolution de la longueur des fils en fonction de leur diamètre ont été étudié et discuté par rapport aux croissances "classiques" de nanofils de Si par la voie CVD. Nous avons pu ainsi souligner le rôle très important de la diffusion de surface des atomes de Si et d'Or durant la croissance par EJM. Ensuite, nous avons qu'il était possible d'incorporer des couches de Ge dans les nanofils de SiGe. La très bonne qualité cristalline des couches de Ge incorporées et la faible densité de défauts dans les nanofils ont été mis en évidence par une étude de MET haute résolution. Les premières études de nanofils Si/SiGe par diffraction des rayons X ont été menée et une étude en diffraction anomale a mis en évidence une forte interdiffusion du Si dans le Ge présent dans les fils (de l'ordre de 50%). Ce phénomène a été attribué, sur la base d'observations MET, à une diffusion du Si contenu dans la goutelette vers l'interface goutelette/nanofil durant la croissance du Ge.

Afin de réduire la concentration en Si dans les couches de Ge incorporées dans les nanofils, nous réalisons des arrêts de croissance avant le dépôts de Ge afin de diminuer la concentration en Si dans la gouttelette. Les premiers résultats par MET montrent que nous conservons une croissance du Ge dans les nanofils et de nouvelles expériences de diffraction anomale devront être réalisées prochainement pour quantifier l'interdiffusion du Si dans le Ge.

Il serait aussi très interessant d'étudier comment s'effectue la relaxation du Ge dans les nanofils de Si. En effet, le faible diamètre des nanofils pourrait induire une relaxation latérale de la contrainte dans la couche de Ge incorporée et permettre ainsi de dépasser l'épaisseur critique lors de la croissance d'hétérostructures [2].

Nous avons acquis pendant ma thèse la maitrise de l'élaboration de nanofils de Si et SiGe sur Si. On peut donc envisager d'aller, par exemple, vers la réalisation de dispositifs électroluminescents en incorporant des dopants dans nos nanofils.

Une forte mobilité des porteurs dans le Ge par rapport au Si rend enfin très interessant l'élaboration de nanofils de Ge. Nous avons démontré la faisabilité des fils de Ge sur Ge(111) en réalisant un échantillon qui a été caractérisé par MEB et MET. Les résultats obtenus sont très encourageant.

Bibliographie

[1] F. Baumann et W. Schröter, *Precipitation of gold into metastable gold silicide in silicon*, Phys. Rev. B, 43 (1991), p 6510.

[2] M. T. Bjork, B. J. Ohlsson, C. Thelander, A. I. Persson, K. Deppert, L. R. Wallenberg et L. Samuelson, *Nanowire resonant tunneling diodes*, Appl. Phys. Lett., 81 (2002), p 4458.

[3] Y. Cui et C. M. Lieber, *Functional nanoscale electronic devices assembled using silicon nanowire building blocks*, Science, 291 (2001), p 851.

[4] J. W. Dailey, J. Taraci, T. Clement, D. J. Smith, J. Drucker et S. T. Picraux, *Vapor-liquid-solid growth of germanium nanostructures on silicon*, J. Appl. Phys, 96 (2004), p 7556.

[5] L. Dhalluin, *Etude de la croissance de nanofils de silicium et leur caractérisation*, 2004.

[6] J. P. Dismukes, L. Ekstrom et R. J. Paff, *Lattice parameter and density in germanium-silicon alloys*, J. Phys. Chem. 68, 68 (1964), p 3021.

[7] X. Duan, J. Wang et C. M. Lieber, *Synthesis and optical properties of gallium arsenide nanowires*, Appl. Phys. Lett., 76 (2000), p 1116.

[8] V. G. Dubrovskii, G. E. Cirlin, I. P. Soshnikov, A. A. Tonkikh, N. V. Sibirev, Y. B. Samsonenko et V. M. Ustinov, *Diffusion-induced growth of GaAs nanowhiskers during molecular beam epitaxy : Theory and experiment*, Phys. Rev. B, 71 (2005), p 205325.

[9] F. Family et P. Meakin, *Scaling of the droplet size distribution in vapor deposited thin films*, Phys. Rev. Lett., 61 (1988), p 428.

[10] E. I. Givargizov, *Fundamental aspects of VLS growth*, Appl. Phys. Lett., 20 (1973), p 217.

[11] M. S. Gudiksen, L. J. Lauhon, J. Wang, D. C. Smith et C. M. Lieber, *Growth of nanowire superlattice structures for nanoscale photonics and electronics*, Nature, 415 (2002), p 617.

[12] L. Haderbachea, R. Garrigosa, R. Kofman, E. Sondergard et P. Cheyssac, *Numerical and experimental investigations of the size ordering of nanocrystals*, Phys. Rev. Lett., 410 (1998), p L748.

[13] J. C. Harmand, G. Patriarche, M. Tchernycheva, L. Travers, L. Vila, M. Mérat-Combes et F. Glas, *Une revue et l'analyse du cas de la croissance EJM assistée par Au*, *in* Nanofils de III-V, 2004.

[14] H. Hibino, T. Kawamura et T. Ogino, *Rheed analysis of twinned homoepitaxial layers grown on Si(111)-B*, Thin Solid Films, 369 (2000), p 5.

[15] S. Kodambaka, J. Tersoff, M. C. Reuter et F. M. Ross, *Diameter-independent kinetics in the Vapor-Liquid-Solid growth of Si nanowires*, Phys. Rev. Lett., 96 (2006), p 096105.

[16] T. Koga, S. B. Cronin, M. S. Dresselhaus, J. L. Liu et K. L. Wang, *Experimental proof-of-principle investigation of enhanced Z3 DT in (001) oriented Si Ge superlattices*, Appl. Phys. Lett., 77 (2000), p 1490.

[17] A. V. Latyshev, D. A. Nasimov, V. N. Savenko et A. L. Aseev, *$UHV - REM$ study of gold adsorption on the Si(111) surface*, Thin Solid Films, 367 (2000), p 142.

[18] L. J. Lauhon, M. S. Gudiksen et C. M. Lieber, *Semiconductor nanowire heterostructures*, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, 362 (2004), p 1247.

[19] L. J. Lauhon, M. S. Gudiksen, D. Wang et C. M. Lieber, *Epitaxial core-shell and core multishell nanowire heterostructures*, Nature, 420 (2002), p 57.

[20] Q. Li, X. G. Gong, C. R. Wang, J. Wang, K. Ip et S. Hark, *Size-dependent periodically twinned znse nanowires*, Adv. Matter., 16 (2004), p 1436.

[21] W. Lu, J. Xiang, B. P. Timko, Y. Wu et C. M. Lieber, *One dimensional hole gas in germanium/silicon nanowire heterostructures*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 102 (2005), p 10046.

[22] T. Martensson, C. P. Svensson, B. A. Wacaser, M. W. Larsson, W. Seifert, K. Deppert, A. Gustafsson, L. R. Wallenberg et L. Samuelson, *Epitaxial $III - V$ nanowires on silicon*, Nano Lett., 4 (2004), p 1987.

[23] F. Meng, H. Liu, L. Liu et Z. Jin, *Thermodynamics description of the au-si-sn system*, J. Alloys Comp., In Press (2006), p xxx.

[24] F. Mireles et G. Kirczenow, *Ballistic spin-polarized transport and Rashba spin precession in semiconductor nanowires*, Phys. Rev. B, 64 (2001), p 024426.

[25] H. T. Ng, J. Han, T. Yamada, P. Nguyen, Y. P. Chen et M. Meyyappan, *Single crystal nanowire vertical surround gate field-effect transistor*, Nano Lett., 4 (2004), p 1247.

[26] V. F. Nicolin, *Développement de la diffraction anomale dispersive, application à l'étude de structures modulées inorganiques et de macromolécules biologiques*, Thèse doctorat, Université Joseph Fourier, 1999.

[27] B. Ressel, K. Prince, S. Heun et Y. Homma, *Wetting of Si surfaces by $Au-Si$ liquid alloys*, J. Appl. Phys., 93 (2003), p 3886.

[28] F. M. Ross, J. Tersoff et M. C. Reuter, *Sawtooth faceting in silicon nanowires*, Phys. Rev. Lett., 95 (2005), p 146104.

[29] A. Rota, A. Martinez-Gil, G. Agnus, E. Moyen, T. Maroutian, B. Bartenlian, R. Mégy, M. Hanbücken et P. Beauvillain, *Au island growth on a Si(1 1 1) vicinal surface*, Surf. Sci., 600 (2006), p 1207.

[30] V. Schmidt, S. Senz et U. Gosele, *Diameter-dependent growth direction of epitaxial silicon nanowires*, Nano Lett., 5 (2005), p 931.

[31] L. Schubert, P. Werner, N. D. Zakharov, G. Gerth, F. M. Kolb, L. Long, U. Gösele et T. Y. Tan, *Silicon nanowhiskers grown on $< 111 >$ Si substrates by molecular-beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett., 84 (2004), p 4968.

[32] N. Stolwijk, B. Schuster, J. Hoelzl, H. Mehrer et W. Frank, *Diffusion and solubility of gold in silicon*, Physica B, 116 (1983), p 335.

[33] K. Suna, S. Suea et C. Liub, *Visible photoluminescence from Ge quantum dots*, Physica E, 28 (2005), p 525.

[34] R. S. Wagner et W. C. Ellis, *Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth*, Appl. Phys. Lett., 4 (1964), p 89.

[35] A. Wakahara, K. Kuramoto, Y. Nomura et A. Sasaki, *Ge composition dependance of photoluminescence properties of $Si_{1-x}Ge_x$ disordered superlattices*, Mat. Sci. Eng. B, 35 (1995), p 479.

[36] J. Wang, M. S. Gudiksen, X. Duan, Y. Cui et C. M. Lieber, *Highly polarized photoluminescence and photodetection from single indium phosphide nanowires*, Science, 293 (2001), p 1455.

[37] J. Wang, M. Tian, T. E. Mallouk et M. H. Chan, *Microtwinning in template-synthesized single-crystal metal nanowires*, J. Phys. Chem. B, 108 (2004), p 841.

[38] Y. Wu, R. Fan et P. Yang, *Block by block growth of single crystalline Si/Sige superlattice nanowires*, Nano Lett., 2 (2002), p 83.

Conclusion et perspectives

Cette thèse a porté sur l'élaboration et la caractérisation de nanostructures isolées de Ge en épitaxie sur Si. En effet, les nanostructures de Ge sur Si présentent un grand intérêt du point de vue fondamental (confinement des porteurs, transport à un électron,...) et du point de vue appliqué (intégration dans des dispositifs électroniques et optoélectroniques sur silicium).

Nous nous sommes intéressés à trois types de nanostructures :

– des boîtes quantiques isolées de Ge de forte densité et de tailles nanométriques,
– des boîtes de Ge isolées, auto organisées sur des îlots de Si,
– des nanostructures de Ge incorporées dans des nanofils de Si.

L'effort majeur a porté sur l'élaboration de nanostructures isolées de Ge par la voie EJM et sur la caractérisation de leurs propriétés structurales et chimiques. Pour étudier ces objets de taille nanométrique, il a fallu faire appel à des techniques de caractérisation très sensibles. Ainsi nous nous sommes appuyés, au cours de notre étude, sur les moyens disponibles dans notre laboratoire (microscopie à force atomique, microscopie électronique à balayage et microscopie électronique en transmission) et nous avons fait fréquemment appel au rayonnement synchrotron de l'ESRF à Grenoble. Nous avons utilisé des techniques de caractérisation très performantes telles que la diffraction des rayons X en incidence rasante, la diffusion des rayons X aux petits angles ou la spectroscopie d'absorption des rayons X. Ces trois techniques sont parfaitement appropriées à l'étude des nanostructures élaborées avec des quantités de matières inférieures à quelques monocouches.

Le premier volet de cette thèse a porté sur l'épitaxie localisée de boîtes de Ge à travers une fine couche d'oxyde de silicium (voir chapitre 3). Nous avons montré la possibilité d'obtenir une forte densité de boîtes nanométriques de Ge (taille moyenne de l'ordre de 10 nm pour une densité de 7.10^{11} par cm^2) après épitaxie localisée à travers une fine couche d'oxyde. Contrairement aux boîtes élaborées suivant le mode de croissance SK sur Si nos boîtes ne sont pas connectées par une couche de mouillage. Nous avons mis en évidence par une étude en diffraction X et par la spectrométrie d'absorption X que les boîtes épitaxiées à travers une fine couche d'oxyde étaient fortement contraintes par rapport au substrat de silicium et contenaient presque 95% de Ge. Néanmoins, malgré tout nos effort, nous n'avons pas réussi à détecter la photoluminescence dans l'infra-rouge provenant de nos boîtes. Nous avons attribué ce phénomène à l'existence de liaisons résiduelles Ge-O à l'interface entre les boîtes et la couche d'encapsulation.

Pour éliminer les liaisons Ge-O de l'interface, nous avons fait croître nos boîtes sur des îlots de silicium (voir chapitre 4). Tout d'abord nous avons démontré la possibilité de faire croître par épitaxie latérale des îlots de Si sur une surface d'oxyde et de contrôler

leurs dimensions. Sur les îlots de taille inférieure à 250 nm nous avons réussi à positionner une boîte par l'îlot. Une fois encapsulées dans le silicium nos boîtes luminescent dans l'infrarouge et la largeur à mi hauteur de leur pic de PL est largement réduite par rapport à la largeur de PL de boîtes élaborées suivant le mode de croissance SK. Ce phénomène a été attribué à une faible dispersion en taille des boîtes déposées sur les îlots. La méthode d'élaboration des îlots de Si décrite dans le chapitre 4 devrait nous permettre de diminuer davantage leur taille et ainsi, diminuer la taille des boîtes de Ge formées sur les îlots.

De plus, en jouant sur les paramètres de croissance, il devrait être possible d'obtenir des boîtes très espacées et d'étudier les propriétés optiques d'une boîte unique. Bien que nos premières tentatives pour détecter le signal PL provenant de quelques boîtes (micro PL) n'ont pas donné les résultats attendus (signal trop faible), il pourrait être intéressant de poursuivre cette étude en faisant appel à la spectroscopie optique SNOM (Near-Field Scanning Optical Microscope). Pour les îlots de Si de la taille de l'ordre de 350×350 nm^2 nous avons montré que le positionnement des boîtes de Ge sur l'îlot devient auto organisé et s'effectue préférentiellement dans les coins de l'îlot. Une remarquable symétrie du placement des boîtes de Ge dans les quatre coins d'un îlot de Si a pu être mis en évidence. Nous avons entamé une collaboration avec Mme Catherine Priester pour trouver un modèle qui expliquerait les phénomènes d'auto organisation de l'épitaxie des boîtes sur les îlots. Ces travaux n'ont pas encore abouti mais semblent démontrer que les considérations énergétiques ne suffisent pas à expliquer l'auto organisation des boîtes. En réalisant le dépôt de boîtes à basse température, nous avons démontré que les effets cinétiques peuvent jouer un rôle prépondérant dans l'auto organisation.

Le dernier volet de cette thèse a porté sur l'élaboration par EJM de nanofils de Si et SiGe en faisant appel à la technique Vapeur Liquide Solide (VLS) à partir de gouttelettes d'or (voir chapitre 5). La densité et la morphologie des nanofils a été corrélée avec :

- la quantité d'or déposée,
- la température de recuit des gouttelettes,
- la température du substrat pendant la croissance.

Nous avons mis en évidence que la diffusion de surface des atomes de silicium et d'or lors de la croissance des nanofils détermine la morphologie des fils. Nous avons ensuite démontré la possibilité d'incorporer d'une façon localisée du Ge dans les nanofils de Si. Une étude en diffraction anomale a permis de mettre en évidence et de quantifier l'interdiffusion du Si dans les couches de Ge. Une concentration en Si de l'ordre de 55 % a été trouvée et nous avons proposé un modèle permettant d'expliquer l'origine de cette interdiffusion.

De nombreuses questions concernant l'incorporation du Ge dans les nanofils restent tout de même en suspend. Ainsi, pour confirmer notre modèle et réduire l'interdiffusion du silicium, nous avons élaborés quelques échantillons en réalisant des arrêts de croissance aux interfaces Ge/Si et Si/Ge. Les résultats préliminaires en microscopie électronique semblent indiquer que l'interdiffusion a été fortement réduite. Néanmoins, il est indispensable de confirmer ces premiers résultats par une étude quantitative en diffraction anomale des rayons X. Dans notre étude sur les fils de Si, SiGe nous nous sommes limités à des dépôts de Ge d'une épaisseur très faible, inférieure à l'épaisseur critique (trois, quatre monocouches). Il serait très intéressant d'étudier l'incorporation du germanium dans les fils de silicium au delà de cette epaisseur. Une relaxation latérale sur les bords de nanofils (si elle se produit) permettra-t-elle de dépasser l'épaisseur critique observée lors du dépôt du Ge sur le Si

massif ? Observera-t-on une relaxation plastique avec la formation de dislocations ?

Enfin, de très nombreuses voies encore peu étudiées restent à explorer dans ce domaine. Citons à titre d'exemples le dopage des fils, pour aller vers la réalisation de nano-diodes, l'épitaxie de nanofils de Ge sur Ge(111) ou l' organisation latérale des nanofils sur des substrats collés tournés ou des substrats patternés.

Abstract

The works presented in this manuscript focus on the growth by molecular beam epitaxy (MBE) of Ge isolated nanostructures on Si. Growth of high density isolated Ge dots through a very thin silicon oxide layer, self organized Ge dots on Si islands and Ge nanostructures incorporated in Si nanowires have been investigated. Investigations of the structural properties of ultra small Ge dots, grown through a thin silicon oxide layer on Si(001), have been performed by combining Grazing Incidence X-ray Diffraction (GID) and Surface Extended X-ray Absorption Fine Structure (SEXAFS). Dots are highly strained to the Si (001) substrate and are almost pure Ge. Structural properties of these dots embedded into Si have been investigated by High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM). Low temperature photoluminescence studies evidenced a visible luminescence, induced by the presence of Ge-O bonds. These bonds have been suppressed by growing Ge dots on silicon islands on the silicon oxide layer. A narrow peak of luminescence has been observed at 1,55 ?m. This phenomenon can be related to the narrowing of the size distribution of Ge dots on the Si islands. In the last part of this work, silicon nanowhiskers have been grown by molecular beam epitaxy on Si (111) by vapor-liquid-solid mechanism induced by gold droplets. Very thin Ge containing layers have been incorporated in Si nanowhiskers in order to grow SiGe heterostructures. Anomalous grazing incidence x-ray diffraction and transmission electron microscopy observations show a strong intermixing of Si with Ge in nanowhiskers and formation of SiGe heterostructures which are highly strained to Si.

Keywords: MBE, Ge, Si, quantum dots, nanostructures, nanowire, EXAFS, diffraction, RHEED, TEM

Résumé

Les travaux présentés dans ce manuscrit sont consacrés à la croissance par épitaxie par jets moléculaires (EJM) de nanostructures isolées de Ge sur Si. Nous nous sommes intéressés à trois types de nanostructures ; des boîtes quantiques isolées de Ge avec une forte densité, des boîtes de Ge auto organisées sur des îlots de Si et des nanostructures de Ge incorporées dans des nanofils de Si. Un effort important a été porté sur l'élaboration de ces nanostructures par la voie EJM et sur la caractérisation de leurs propriétés structurales et chimiques. Nous avons mis en évidence par une étude de diffraction X en incidence rasante (GID) et par spectroscopie d'absorption X (EXAFS) que les boîtes quantiques de Ge épitaxiées à travers une fine couche d'oxyde étaient fortement contraintes par rapport au substrat de Si et sont presque pures Ge. La structure cristalline des boites de Ge encapsulées dans le Si a été étudiée par microscopie électronique en haute résolution (MET) et une étude par photoluminescence à basse température a montré une émission de ces boîtes dans le spectre visible. Cette luminescence a été attribuée à la présence de liaison résiduelle Ge-O à l'interface entre les boîtes et le Si d'encapsulation. La croissance d'îlots de Si par épitaxie latérale à travers la couche d'oxyde a permis de supprimer ces liaisons et d'obtenir une luminescence des boîtes de Ge dans l'infra rouge avec une très faible largeur de raie. Ce phénomène est attribué à une faible dispersion en taille des boites de Ge élaborées sur ces îlots de Si. Le dernier volet de ces travaux a porté sur l'élaboration de nanofils de Si par la voie VLS et sur l'incorporation de couches fines de Ge dans ces nanofils. L'interdiffusion du silicium dans ces couches de Ge a été quantifiée par diffraction anomale et la structure cristalline des fils a été étudiée par MET.

Mots-clés: EJM, Ge, Si, boîtes quantiques, nanofils, RHEED, diffraction, EXAFS