

**N° D'ORDRE : 7611**

**UNIVERSITÉ PARIS XI  
UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY**

**THÈSE**

**Présentée**

**Pour obtenir**

**Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ PARIS XI ORSAY**

**PAR**

**NGUYEN Huu Lam**

**Sujet : Épitaxie sélective et propriétés optiques, électriques  
des îlots quantiques de Ge sur Si(001)**

Soutenu le 22 Septembre 2004 devant la Commission d'examen :

**M. BISCHOFF Jean-Luc**

Rapporteur

**M. BOUCHIER Daniel**

Directeur de thèse

**M. DERRIEN Jacques**

Président - examinateur

**M. DUTARTRE Didier**

Rapporteur

**M. HARTMANN Jean-Michel**

Examineur

**M. LE THANH Vinh**

Directeur de thèse



## Remerciements

Ce travail a été effectué à l'Institut d'Électronique Fondamentale (IEF), Université Paris XI, Orsay, et a été financé par le Gouvernement Vietnamien et le Gouvernement Français dans le cadre d'une coopération. Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur Jean-Michel LOURTIOZ, Directeur de l'IEF, de m'avoir accueilli au sein du Laboratoire.

Je remercie également mes Directeurs de thèse, Monsieur Daniel BOUCHIER, Responsable de l'équipe SiGeC à l'IEF, et Monsieur Vinh LE THANH, Professeur à l'Université de la Méditerranée, qui m'ont encadré pour cette étude. Tout au long de cette thèse, j'ai pu bénéficier de leurs expériences, compétences et conseils.

Je remercie Monsieur Didier DUTARTRE chez ST Microelectronics à Crolles, et Pr. Jean-Luc BISCHOFF à l'Université de Haute Alsace, Strasbourg, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Je tiens à remercier le Pr. Jacques DERRIEN de l'ESIL - Université de la Méditerranée de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de thèse, et Monsieur Jean-Michel HARTMANN au CEA/LETI d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Merci beaucoup à Vy YAM et Florian MONSEF pour leur disponibilité et gentillesse, pour m'avoir permis de discuter et partager du travail avec eux et surtout pour leur aide durant mon séjour en France.

Je remercie Frédéric FOSSARD pour tout son aide durant la correction de cette thèse et les explications dans le domaine optique en salle café. Sans lui, ce mémoire n'aurait pas été achevé à temps. Merci à Mathieu HALBWAX et Cyril CALMES, doctorant et *ex*.doctorant de l'équipe. J'ai passé deux ans de travail avec Cyril et trois ans avec Mathieu sur le même bâti de croissance. Nous avons partagé du temps ensemble non seulement pour le travail mais également au déjeuner autour de la même table... Beaucoup de souvenirs dans l'équipe que je n'oublierai jamais. Je ne peux pas oublier Bernard LESQUER pour les supports d'échantillons et son humour.

Je suis très reconnaissant à Dominique DÉBARRE pour ses expériences à l'AFM. Il m'a aidé à mesurer beaucoup de belles images AFM. Merci beaucoup à Philippe BOUCAUD, Mustapha EL KURDI, et Stéphane CABARET dans le département CROQ pour leur aide dans les mesures de photoluminescence.

J'aimerais également remercier Pr. Françoise MEYER et Abdennour HATTAB pour leurs conseils en caractérisation électrique. Je remercie Françoise pour sa gentillesse et sa disponibilité dans la correction d'une partie de cette thèse. Elle m'a aussi donné la chance de faire un stage à l'Allemagne. Je remercie Pr. H. P. STRUNK et ses collaborateurs de l'Université Erlangen-Nuremberg, Allemagne, pour m'avoir accueilli en stage HRTEM. Je remercie M. René MEYER et M. Olivier SCHNEEGANS au LGEP pour avoir caractérisé les propriétés électriques de mes échantillons via la pointe AFM.

Ce travail rentre en partie dans le cadre d'une coopération avec le CEA/LETI à Grenoble et l'ESPCI à Paris. Je remercie M. Jean-Michel HARTMANN et ses collaborateurs au CEA/LETI pour avoir préparé les substrats avec motifs, et Jean-Yves LAVAL et ses collaborateurs à l'ESPCI pour les images HRTEM. Merci beaucoup aux personnels du CRMC-N: Pr. Jacques DERRIEN, Pr. François Arnaud d'AVITAYA, Alain RANGUIS, Trung Kien NGUYEN-DUC pour m'avoir accueilli en stage sur le STM.

J'exprime toute ma reconnaissance à l'ensemble du personnel technique du CEETAM, de SAREM et de l'administration au Laboratoire. Je tiens à remercier particulièrement mon ami, Jean-Luc CERCUS, pour tout son aide de technique dans la salle blanche et la vie quotidienne.

Je remercie les personnels du Laboratoire et *ex*.doctorants (tes) avec qui j'ai partagé le travail et l'ambiance : Philippe, Arnaud, Xavier, Laurent, Eric, Valérie, Cécile, Sylvain, Anne-Lise, François, Thierry... Merci beaucoup aux doctorant et doctorante à l'IEF pour les excellentes relations, les repas ensembles dans les conférences : Anna, Laurent, Amanda, Miguel, Delphine, Mathieu, El Houchie, Marion, Mohamed, Frédéric, Yohann, Rita...

Merci beaucoup à mes professeurs vietnamiens qui m'ont encouragé : Prs. DO Tran Cat, NGUYEN-DUC Chien, VO Thach Son, PHUNG Ho, PHAN Quoc Pho, VU Ngoc Hung... et mes amis vietnamiens (nes) en France, au Viet Nam et les autres pays (particulièrement les amis dans la Résidence de la Pacaterie, Orsay). Ils m'ont soutenu et encouragé tout au long de ce travail.

J'exprime mes sincères remerciements à ma famille qui m'a soutenue ces trois ans. Tout n'est que trop peu en comparaison avec l'amour qu'ils m'ont donné. Je garde une place toute particulière pour Thanh Huyen, la moitié de ma vie qui, par sa douceur et son amour, m'a apporté le réconfort nécessaire pour mener à bien ce travail.

# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	1
<b>Chapitre I : Généralités sur le système Ge/Si et les techniques d'analyses</b>	
I.1 Introduction	5
I.2 Généralités sur les hétérostructures de Ge sur Si	6
I.2.1 Hétérostructure de Ge/Si et l'ingénierie des bandes	6
I.2.2 Structures de basses dimensionnalités	10
I.3 Hétéroépitaxie de Ge sur Si(001)	13
I.3.1 Modes de croissance	13
I.3.2 Croissance épitaxiale dans le système Ge(Si)/Si(001)	14
I.4 Croissance auto-assemblée des îlots de Ge/Si(001)	19
I.4.1 Formation d'îlots quantiques de Ge	19
I.4.2 Auto-organisation verticale des îlots de Ge	20
I.4.3 Modèles de la formation des multicouches	22
I.4.4 Propriétés des îlots quantiques de Ge	24
I.5 Motivation d'étude	27
I.5.1 Quelques exemples d'applications basées sur les îlots quantiques	27
I.5.2 Les méthodes de localisation d'îlots	30
I.6 La croissance par UHV-CVD	32
I.6.1 Introduction	32
I.6.2 Le bâti de croissance	33
I.6.3 Cinétique de croissance du silicium et du germanium	35
I.6.4 Préparation des substrats de Si(001)	36
I.6.5 Préparation des échantillons avec motifs	40
I.7 Les techniques d'analyses	42
I.7.1 Caractérisation <i>in-situ</i> par RHEED	42
I.7.2 Caractérisation <i>ex-situ</i>	44
I.7.3 Techniques de caractérisation optique	46
I.7.4 Caractérisation électrique	47

## **Chapitre II : Épitaxie sélective des îlots de Ge dans des ouvertures obtenues par désorption partielle**

II.1 Introduction	49
II.2. Cinétique de désorption partielle de SiO <sub>2</sub>	50
II.2.1 Étapes de désorption	50
II.2.2 Influence de la température	51
II.2.3 Sources des défauts	55
II.2.4 Évolution des ouvertures en fonction du temps de désorption	56
II.3 Dépôt de silicium dans les ouvertures	59
II.3.1 Cinétique de la croissance sélective du Si	59
II.3.2 Dépôt sélectif de Si	60
II.3.3 Évolution des pyramides de silicium en fonction du temps de dépôt	64
II.4 Formation des îlots de Ge sur Si(001)	71
II.4.1 Nucléation d'îlots de Ge en fonction de la dimension d'ouverture	71
II.4.2 Contrôle de la formation d'îlot à travers la couche de Si	75
II.5 Propriétés optiques des îlots sélectifs de Ge	77
II.5.1 Photoluminescence d'îlots sélectifs	77
II.5.2 Interaction entre îlots dans une ouverture	81
II.6 Conclusion	82

## **Chapitre III : Épitaxie sélective des îlots de Ge dans des fenêtres obtenues par lithographie**

III.1 Introduction	85
III.2 Simulation de contrainte	86
III.3 Échantillons lithographiés	91
III.4 Dépôt de silicium dans des fenêtres	94
III.4.1 Dépôt de Si dans des fenêtres circulaires	94
III.4.2 Dépôt de Si dans des fenêtres rectangulaires	96
III.5 Formation d'une couche simple d'îlots de Ge dans des fenêtres	100
III.5.1 Croissance du Ge sur une surface infinie et une surface limitée	100
III.5.2 Influence de la dimension des fenêtres	102
III.5.3 Influence de la température sur la croissance des îlots	105

III.5.4	Influence de l'orientation de la fenêtre sur la croissance	106
III.5.5	Influence de la couche de Si	109
III.6	Formation des structures en multicouches d'îlots quantiques	112
III.6.1	Introduction	112
III.6.2	Formation des multicouches d'îlots de Ge dans des fenêtres	113
III.6.3	Effet de la dimension des fenêtres	120
III.7	Propriétés optiques des îlots sélectifs	123
III.7.1	Photoluminescence	123
III.7.2	Micro photoluminescence d'un ou plusieurs empilement d'îlots	127
III.7.3	Micro spectroscopie Raman	130
III.8	Conclusion	132

## **Chapitre IV : Propriétés électriques des îlots quantiques de Ge**

IV.1	Introduction	135
IV.2	Diode Schottky	136
IV.3	Conception de masque et métallisation	138
IV.3.1	Fabrication de masque	138
IV.3.2	Métallisation	140
IV.4	Caractéristique courant - tension des diodes Schottky	144
IV.4.1	Dispositif expérimental	144
IV.4.2	Inhomogénéité des diodes contenant des îlots auto-assemblés	146
IV.4.3	Îlots sélectifs – Reproductibilité des résultats	147
IV.4.4	Effet de la présence des îlots	149
IV.4.5	Caractérisation J-V en fonction de la température	150
IV.4.6	Extraction des paramètres de contact Schottky	153
IV.5	Caractérisations par AFM	155
IV.6	Conclusion	157

## **Conclusion générale**

## **Références bibliographiques**

## **Publications et Communications**

159
163
171



## **Introduction générale**

Le succès actuel du silicium dans la technologie des circuits intégrés est dû à ses remarquables propriétés physico-chimiques et électroniques. Il constitue le matériau de base de plus de 95% des dispositifs microélectroniques vendus dans le monde grâce à une technologie à faible coût parfaitement maîtrisée. Depuis la fin du XX<sup>ème</sup> siècle, les principales évolutions techniques sont imposées par la course à la miniaturisation ou l'intégration de fonctions de plus en plus complexes sur une puce. Ainsi les recherches actuelles sont menées sur les propriétés optiques et électriques de dispositifs réduits à l'échelle du nanomètre.

Cependant, le silicium, semiconducteur à gap indirect, n'est pas capable d'émettre de la lumière de manière efficace, lorsqu'il est excité par un courant électrique ou par des photons. Ce handicap peut être surmonté grâce à une structuration à l'échelle nanométrique. Parmi ces solutions, on peut citer les boîtes quantiques. Lors de la réduction en dimension des dispositifs, les chercheurs et les ingénieurs cherchent à exploiter les effets de confinement quantique. Ces effets de confinement apparaissent lorsque les porteurs, les électrons ou les trous, sont confinés dans au moins une des directions de l'espace, avec une dimension plus petite que la longueur de De Broglie des électrons. Le confinement des porteurs de charge dans les trois directions de l'espace conduit à des propriétés tout à fait spécifiques qui se distinguent notablement des propriétés des matériaux massifs, des puits et fils quantiques. Chaque boîte quantique est en effet représentée par des niveaux discrets d'énergie et non plus par un continuum. En ce sens, on est en présence d'objets semi-conducteurs qui sont similaires à des atomes artificiels.

L'intérêt porté aux nanostructures de germanium résulte de leur parfaite compatibilité avec la technologie du silicium. De plus, la transition interbande du Ge dans ce cas est proche de 0,8 électrons-volts (eV) ou de manière équivalente 1,55  $\mu\text{m}$ . Il s'agit de la longueur d'onde privilégiée des télécommunications optiques, car elle correspond à un minimum de pertes des fibres optiques standard. On peut espérer qu'à

terme les propriétés optiques de telles boîtes quantiques offriront la possibilité d'intégrer, sur la même puce en silicium, des circuits où l'information sera transmise à la fois par voies optiques et électriques.

À l'heure actuelle, de nombreuses méthodes ont été proposées pour fabriquer des nanostructures. De manière générale, elles peuvent être classées en deux catégories. Dans la première catégorie ou l'approche 'top-down', le processus de fabrication comprend une ou plusieurs étapes technologiques, telles que l'oxydation, la diffusion, la lithographie par faisceau d'électrons, la gravure ou l'attaque chimique d'hétérostructures bidimensionnelles. Ces méthodes sont compliquées et difficiles à mettre en œuvre du point de vue technologique. De plus, on introduit par cette voie des défauts au niveau de la surface de ces nanostructures. La méthode la plus utilisée actuellement pour produire des boîtes quantiques, ou l'approche 'bottom-up', s'appuie sur le changement du mode de croissance lors de l'épitaxie d'un système présentant un fort désaccord de paramètres de maille. On parle de croissance de type Stranski-Krastanov ou croissance auto-assemblée. L'avantage de cette technique est qu'elle est simple, car elle ne nécessite aucun effort technologique complexe. D'autre part, du fait que ces structures sont réalisées en ultra vide, tout risque de contamination est évité.

Cependant, la taille moyenne et la dispersion en taille sont les paramètres les plus importants à contrôler pour réaliser des dispositifs à base d'îlots. Pour obtenir un effet de confinement des porteurs donc une grande séparation des niveaux discrets d'énergies, les îlots doivent être suffisamment petits. En général, on a observé des îlots de Ge dont la dimension latérale est d'environ 100 nm pour une hauteur de 10-15 nm. Les porteurs sont donc essentiellement confinés dans la direction de croissance tandis que le confinement latéral est très peu efficace.

Récemment, les chercheurs ont démontré que lorsque l'on fait croître des îlots de Ge sous forme des structures en multicouche, c'est-à-dire que chaque plan d'îlots de Ge est régulièrement séparé par une couche de matériau barrière en Si, on peut améliorer l'homogénéité en taille des îlots en surface. Dans ce cas, une corrélation verticale entre les îlots est observée suivant l'axe de croissance pour une certaine épaisseur de l'espaceur Si.

Les perspectives ouvertes par l'obtention des structures de multicouches contenant des îlots de dimensions homogènes sont particulièrement intéressantes car elles ouvrent la voie à la réalisation de dispositifs microélectroniques basée sur le transport vertical suivant la direction de croissance et sur l'effet de couplage électronique entre les îlots dans différents plans. On peut aussi envisager de tirer profit des propriétés de transport parallèle induites par le champ de contrainte alternativement compressif et tensif dans l'empilement : l'architecture du DotFET utilise les gaz 2D d'électrons et de trous de haute mobilité que l'on peut localiser dans le Si en tension et le Ge en compression.

Les inconvénients majeurs de cette technique de croissance auto-assemblée sont que les îlots de Ge ont des dimensions relativement grandes, et que leur position dans le plan de croissance est a priori inconnue.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse. IL a plus particulièrement consisté, d'une part, à mieux comprendre la cinétique de croissance en combinant la croissance auto-assemblée à l'épitaxie sélective. Cette approche consiste à combiner l'effet d'auto-organisation avec l'épitaxie sélective par dépôt chimique en phase vapeur sous ultra vide (UHV-CVD) dans des fenêtres ouvertes dans un masque de silice. Elle paraît donc très originale et prometteuse car, on peut d'une part parfaitement localiser la ou les colonnes d'îlots à étudier, qui sont préalablement définies par lithographie, et d'autre part individuellement étudier leurs propriétés structurales, optiques et électriques. Les études portant sur des multicouches réalisées par cette méthode permettront d'établir les corrélations entre les propriétés optiques et électriques d'une seule colonne d'îlots avec celles provenant de deux ou plusieurs colonnes.

Le premier chapitre est consacré à une présentation générale des propriétés du silicium, du germanium et des structures de faibles dimensions de Ge/Si(001). J'y décrirai les paramètres physiques importants intervenant dans une hétérostructure, la croissance auto-assemblée et la formation des multicouches d'îlots de Ge sur substrat Si(001). La description de la préparation des échantillons, du bâti de croissance UHV-CVD et des techniques utilisées pour caractériser les propriétés structurales, optiques et électriques figurera également dans ce chapitre.

Dans le deuxième chapitre, je présenterai la croissance de Ge dans des fenêtres ouvertes par désorption partielle d'une couche mince d'oxyde. Cette approche permet d'accéder sans effort technologique préalable à des ouvertures de dimensions sub-micrométriques. Je présenterai la cinétique de la formation des ouvertures en surface de silice à une température entre 720 °C et 820 °C et la croissance sélective de silicium dans les ouvertures ainsi formées. J'étudierai, par la suite, la formation d'îlots de Ge sur la couche de Si déposée en fonction du diamètre des ouvertures afin de pouvoir faire croître un seul îlot ou plusieurs îlots dans une ouverture. Cette étude préliminaire est essentielle pour aboutir à une méthode adaptée à la formation contrôlée d'un îlot unique dans une ouverture lithographiée.

Dans le troisième chapitre, je présenterai la croissance de Si et de Ge dans des fenêtres ouvertes par lithographie. J'envisagerai la possibilité de localiser un îlot grâce au champ de déformation induit par la contrainte résiduelle dans l'oxyde. Pour cela, le champ de contrainte correspondant sera simulé à l'aide du code ANSYS. J'exposerai ensuite les expériences de croissance de Ge sur des couches de Si déposées dans des fenêtres de taille, de forme et aussi de directions différentes. Je mettrai en évidence la formation d'un ou plusieurs îlots à travers le contrôle préalable de la hauteur d'une couche de Si. Je présenterai aussi dans ce chapitre la formation des structures en multicouches. Les propriétés optiques de ces structures seront évaluées par spectroscopie de photoluminescence et spectroscopie Raman.

Le quatrième chapitre est consacré aux propriétés optiques et électriques de ces îlots de Ge. Je montrerai des spectroscopies de photoluminescence (PL) et des spectroscopies Raman d'un ou plusieurs îlots dans une fenêtre, et aussi des colonnes d'îlots de Ge isolées. Je mesurerai les caractérisations de courant - tension (I-V) des diodes Schottky contenant les îlots en fonction de la température, et les caractériserai en microscopie à force atomique à température ambiante.

# **Chapitre 1**

## **Généralités sur le système Ge/Si et les techniques d'analyses**

### **I.1 Introduction**

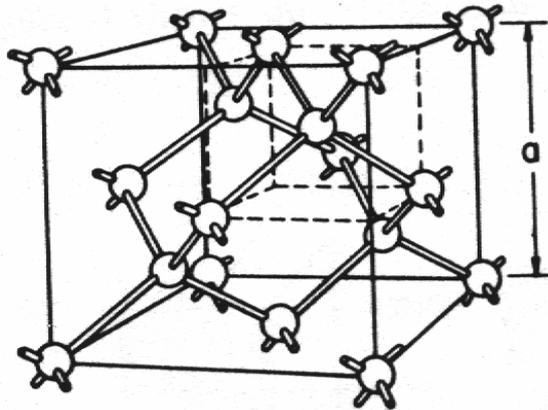
Depuis quelques années, un effort de recherche important est consacré à l'étude et à la réalisation de structures semi-conductrices de basse dimensionnalité comme les puits, les fils et les boîtes quantiques. Cet effort est motivé par les applications particulièrement attractives de ces nanostructures, aussi bien dans le domaine de la microélectronique que dans celui de l'optoélectronique. On peut par exemple citer le dotFET (dot Field Effect Transistor), le laser à cascade quantique ou la diode tunnel résonante... La motivation initiale était essentiellement de pouvoir intégrer de plus en plus de transistors par unité de surface. À l'heure actuelle, la communauté scientifique cherche à exploiter les effets de confinement quantique dus à la réduction des dimensions des dispositifs. On aura alors des propriétés optiques et électriques différentes de celles de l'état massif.

C'est dans ce contexte que nous présenterons, dans ce chapitre, des informations de base sur les semiconducteurs de la colonne IV : le silicium et le germanium et l'état de l'art en hétéroépitaxie, particulièrement de Ge sur Si(001). En fait, la fabrication d'hétérostructures constitue un moyen efficace pour introduire des discontinuités de bande interdite et aussi contrôler le confinement des électrons et des trous. Les effets de confinement des porteurs seront évoqués en relation avec les aspects structuraux et dimensionnels. Nous poursuivrons avec la nucléation et la croissance des îlots quantiques de Ge sur un substrat de Si(001) par auto-assemblage et auto-organisation dans des multicouches. Leurs propriétés optiques seront également évoquées. La description du bâti de croissance par UHV-CVD et diverses méthodes dédiées à la fabrication et à la caractérisation de nanostructures seront présentées.

## I.2 Généralités sur les hétérostructures de Ge sur Si

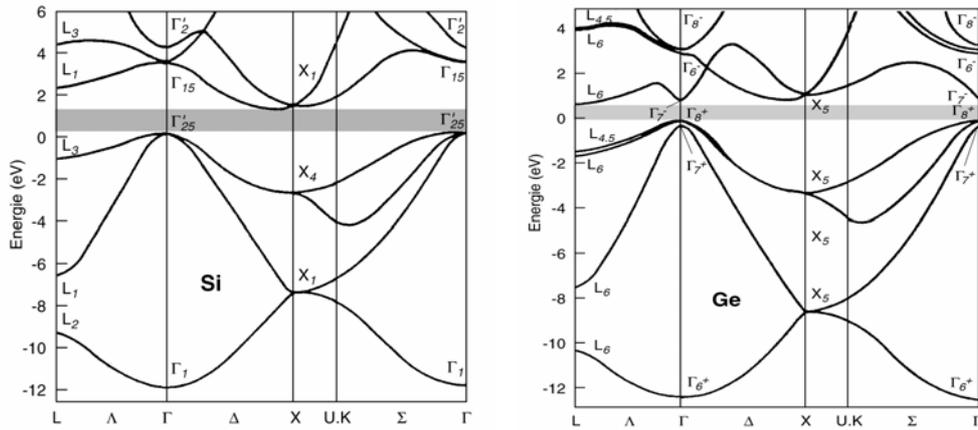
### I.2.1 Hétérostructure Ge/Si et l'ingénierie des bandes

Le silicium et le germanium sont deux matériaux semiconducteurs appartenant à la colonne IV du tableau périodique. Ils cristallisent selon la maille diamant constituée de la superposition de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées décalés d'un quart de la diagonale principale (figure 1.2.1). Les paramètres de maille du silicium et du germanium sont de 5,43 et 5,66 Å, respectivement. Le désaccord paramétrique de maille entre les deux matériaux est donc de  $\sim 4,2\%$ .



**Figure 1.2.1** : Structure de la maille diamant du Si (ou Ge). Les paramètres de maille du Si et du Ge sont respectivement de 5,43 et 5,65 Å.

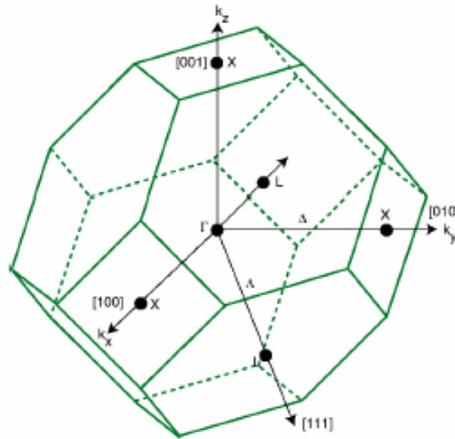
La similitude de leurs structures cristallographiques et électroniques, ainsi que la faible désaccord paramétrique de maille offre la possibilité de réaliser une structure cohérente entre deux matériaux, appelée hétérostructure. Il s'agit d'effectuer la croissance d'une couche d'un semiconducteur sur un autre semiconducteur, par exemple Ge sur Si (Ge/Si) ou GaAs/AlGaAs. Pour des couples de semiconducteurs sélectionnés avec soin, il est possible d'avoir une croissance épitaxiale. Les atomes du deuxième semiconducteur prolongent parfaitement le réseau du substrat. On a alors une interface abrupte. Lorsqu'une couche de Ge (ou SiGe) est déposée sur le Si, les bandes d'énergie (bande de valence, BV, et bande de conduction, BC) présentent une discontinuité à l'interface des deux semiconducteurs. En modifiant la concentration en Ge dans le système SiGe/Si, on peut contrôler la discontinuité des bandes, c'est l'ingénierie de bandes.



**Figure 1.2.2 :** Structures de bande du Si (à gauche) et du Ge (à droite). Ils ont une bande interdite indirecte. Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne sont pas situés au centre de zone de Brillouin.

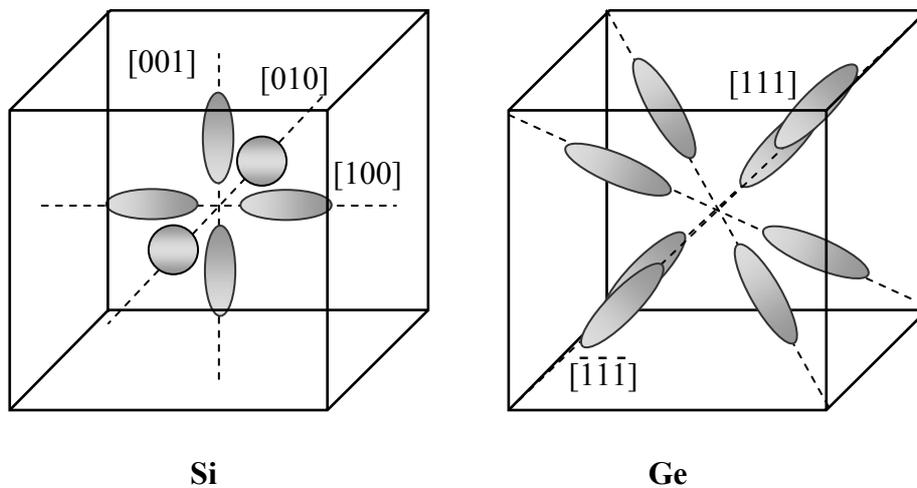
Le silicium et le germanium sont des semiconducteurs à bande interdite,  $E_G$ , indirecte ( $E_G = 1,12$  eV pour Si et  $E_G = 0,66$  eV pour Ge à 300 K) (figure 1.2.2). Pour les deux matériaux, le sommet de la bande de valence est situé au centre de zone de Brillouin appelé  $\Gamma$ . Le minimum de la bande de conduction est situé au bord de zone ( $X$  pour le Si, et  $L$  pour le Ge).

La figure (1.2.3) montre la première zone de Brillouin d'un réseau cubique à face centrée, comme celui de Si et de Ge. Cette cellule élémentaire du réseau réciproque possède plusieurs directions de haute symétrie. Les directions  $\Gamma X$  [110] et  $\Gamma L$  [111] représentent les directions de l'espace réciproque.  $\Gamma$  est le centre de zone de Brillouin.



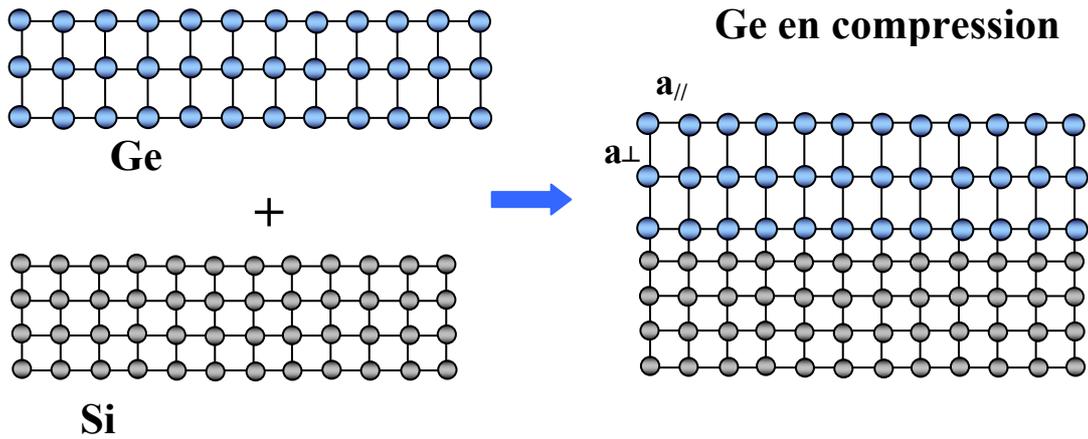
**Figure 1.2.3 :** Première zone de Brillouin d'un réseau à cubique face centrée.

Du fait de la structure cubique, le silicium possède six minima de bandes de conduction équivalents dans la direction  $\Delta$  ( $\Gamma X$ ), ou  $[100]$  de l'espace réciproque. Les surfaces d'énergie constante (ou surfaces iso-énergétiques) correspondent à six ellipsoïdes autour des axes équivalents  $[100]$ . Cependant, le germanium possède huit minima dans la direction  $\Lambda$  ( $\Gamma L$ ), ou  $[111]$ . Les surfaces d'énergie constante sont alors huit ellipsoïdes (figure 1.2.4).



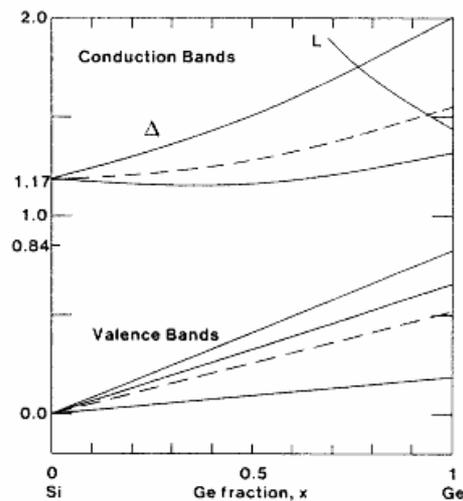
**Figure 1.2.4 :** Les six ellipsoïdes présentent les surfaces iso-énergétiques dans la zone de Brillouin du Si situés sur les axes  $[100]$  (à gauche). Les huit ellipsoïdes de surface iso-énergétiques du Ge se situent sur les axes  $[111]$  (à droite).

Quant à la croissance de Ge (ou SiGe) sur Si, un désaccord paramétrique de maille entre le matériau déposé et le substrat conduit à une déformation quadratique de la maille. Au cours de la croissance, la couche épitaxiée tend à adapter son paramètre de maille à celui du substrat. Cette croissance s'appelle la croissance pseudomorphique [Peo85]. La couche déposée est en compression (figure 1.2.5). Une telle déformation implique une réduction de l'énergie de bande interdite mais conduit aussi à une discontinuité du niveau d'énergie des bandes de valence et de conduction.



**Figure 1.2.5 :** Structure pseudomorphique de Ge/Si (3 monocouches) lorsqu'un désaccord paramétrique de maille entre le matériau déposé et le substrat. Au cours de la croissance, la couche épitaxiée tend à adapter son paramètre de maille à celui du substrat. La déformation quadratique est maintenue par la contrainte compressive biaxiale.

La figure (1.2.6) présente l'évolution des valeurs moyennes (en pointillé) des bandes de valence et de conduction pour des alliages de SiGe contraints en compression sur Si(001) [Van86]. Pour la bande de valence, les trois bandes (trous lourds, trous légers et interaction spin-orbite) sont indiquées en traits pleins. La bande de valence des trous lourds varie de 0 eV (pour un dépôt de Si sur Si(001)) à 0,74 eV (pour un dépôt de Ge pur sur Si(001)).

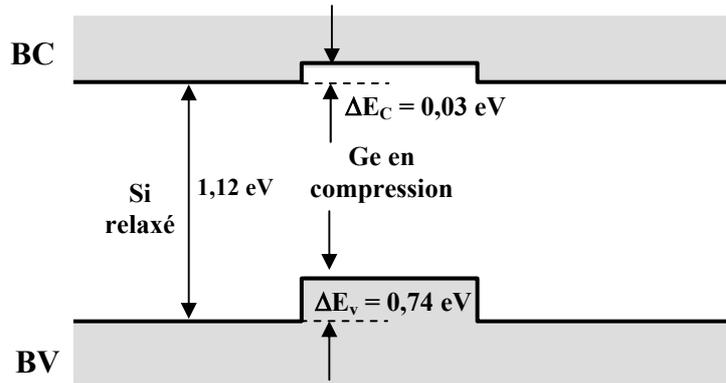


**Figure 1.2.6 :** Décalage énergétique des bandes de valence et de conduction pour des alliages de SiGe contraints en compression sur Si(001). D'après [Van86].

Par calcul [Peo86], la discontinuité de la bande de valence ou band offset,  $\Delta E_v$ , entre la couche déposée  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  et le substrat de Si est donnée par:

$$\Delta E_v(x) = 0,74x \quad (1.1)$$

où  $x$  étant la composition en Ge dans la couche déposée de  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ .



**Figure 1.2.7 :** L'alignement de bandes de type II pour Ge/Si. Les trous sont confinés dans le Ge et les électrons sont confinés dans le Si.

L'alignement des bandes de la structure Ge/Si et SiGe/Si est de type II [Van86, Rie93]. Les trous sont confinés dans Ge (ou SiGe) et les électrons dans Si (figure 1.2.7). La discontinuité de la bande de valence est beaucoup plus importante que celle de la bande de conduction.

### 1.2.2 Structures de basses dimensionnalités

Avant de présenter les particularités des nanostructures semiconductrices, il est intéressant de voir la relation qui existe entre la densité d'états dans une bande et l'énergie. Pour un semiconducteur massif (figure 1.2.8a), où les électrons sont libres d'évaluer dans les trois directions de l'espace (structure tridimensionnelle - 3D), l'énergie d'un électron dans une bande peut s'écrire à partir de l'équation de Schrödinger:

$$E(\mathbf{k}) = E_0 + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*} = E_0 + \frac{\hbar^2}{2m^*} (\mathbf{k}_x^2 + \mathbf{k}_y^2 + \mathbf{k}_z^2) \quad (1.2)$$

$m^*$  est la masse effective de l'électron.

La densité d'états en fonction de l'énergie est donnée par :

$$D(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_0)^{1/2} \quad (1.3)$$

V est le volume de cristal :  $V = L_x L_y L_z$

Le résultat important est que la densité d'états varie comme la racine carrée de l'énergie. Nous verrons que le confinement induit un comportement différent des porteurs dans les puits, fil et boîte quantiques.

En utilisant deux hétérojonctions, il est possible de donner un profil au potentiel pour les porteurs correspondant à un puits quantique. Dans un puits quantique, on confine le mouvement des porteurs dans la direction  $z$ , la direction de croissance (figure 1.2.8b). Parallèlement, le mouvement des porteurs est libre dans les deux autres directions,  $x$  et  $y$  (structure bidimensionnelle - 2D). Dans ce cas, on a :

$$E_n(\mathbf{k}) = E_{n,0} + \frac{\hbar^2}{2m^*} (k_x^2 + k_y^2) \quad (1.4)$$

$$D(E) = \sum_n D_n(E) = \frac{Sm^*}{\pi\hbar^2} \sum_n Y(E - E_n) \quad (1.5)$$

où  $S = L_x L_y$  et  $Y(E - E_n)$  est la fonction de Heavyside qui vaut 0 pour  $E < E_n$  et 1 pour  $E > E_n$ .

Si on confine le mouvement des porteurs dans une direction supplémentaire (direction  $x$ , par exemple), le mouvement des porteurs est alors libre dans la direction  $y$  uniquement (structure à une dimension - 1D). On a ainsi un fil quantique (figure 1.2.8c). Dans ce cas, la dispersion d'énergie s'écrit :

$$E_n(\mathbf{k}) = E_{n,0} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m^*} \quad (1.6)$$

De la même façon que pour un puits quantique, on a la densité d'états dans un fil quantique:

$$D(E) = \sum_n D_n(E) = \frac{L}{\pi\hbar} \sum_n \sqrt{\frac{m^*}{2(E - E_n)}} Y(E - E_n) \quad (1.7)$$

Dans une boîte quantique, les propriétés électroniques du semiconducteur sont considérablement altérées par le confinement tridimensionnel des porteurs. Le mouvement des porteurs n'est libre dans aucune des trois directions de l'espace, on parle de structure à zéro dimension – 0D ou boîte quantique (figure 1.2.8d).

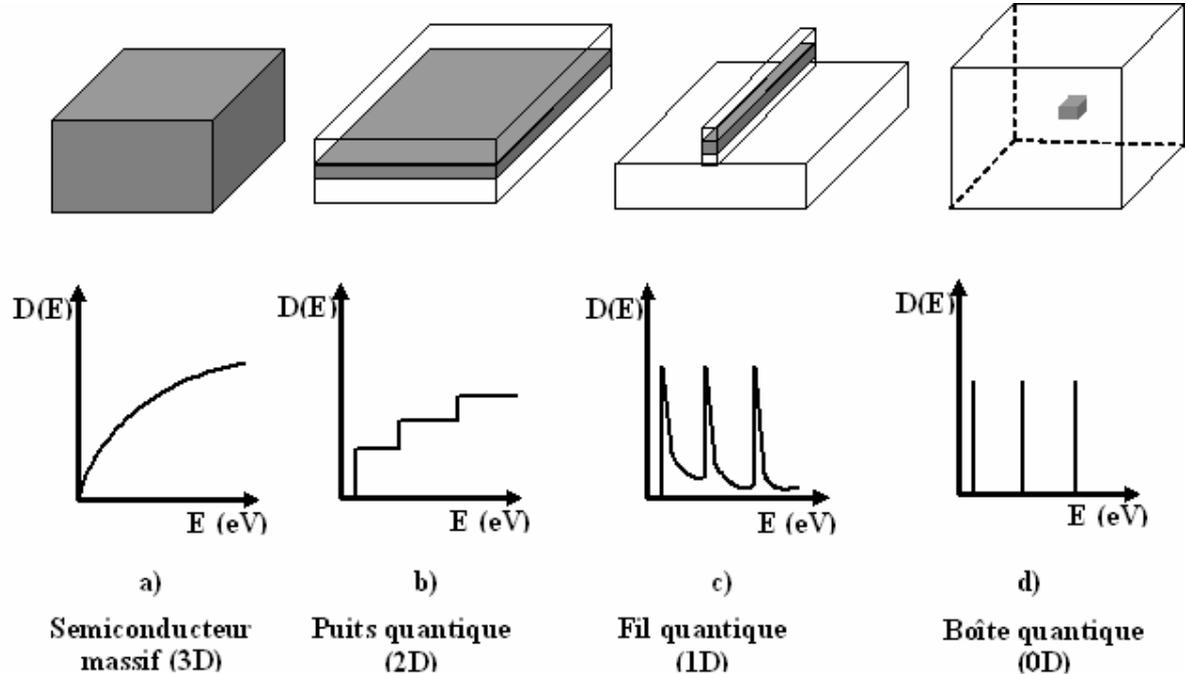
La dispersion en énergie n'est plus sous la forme de bande. On a alors des niveaux discrets à l'image des niveaux dans un atome. On parle alors d'atome artificiel. Dans ce cas, on a :

$$E(\mathbf{k}) = E_n \quad (1.8)$$

La densité d'états des porteurs dans une boîte quantique ressemble à celle d'un atome. Elle est alors un peigne de Dirac :

$$D(E) = 2 \sum_n \delta(E - E_n) \quad (1.9)$$

Le facteur 2 traduit la possibilité d'avoir un deuxième électron de spin différent sur un niveau.



**Figure 1.2.8 :** Diagramme schématique d'une structure semiconductrice et densité d'états en fonction de l'énergie pour un semiconducteur massif (a), un puits (b), un fil (c) et une boîte quantique (d).

L'effet de la réduction de la dimensionnalité est intensément étudié. Les propriétés des structures à basses dimensionnalités sont tout à fait différentes de celles d'une structure massive. Ces propriétés liées au confinement des porteurs sont déterminées par la taille des nanostructures.

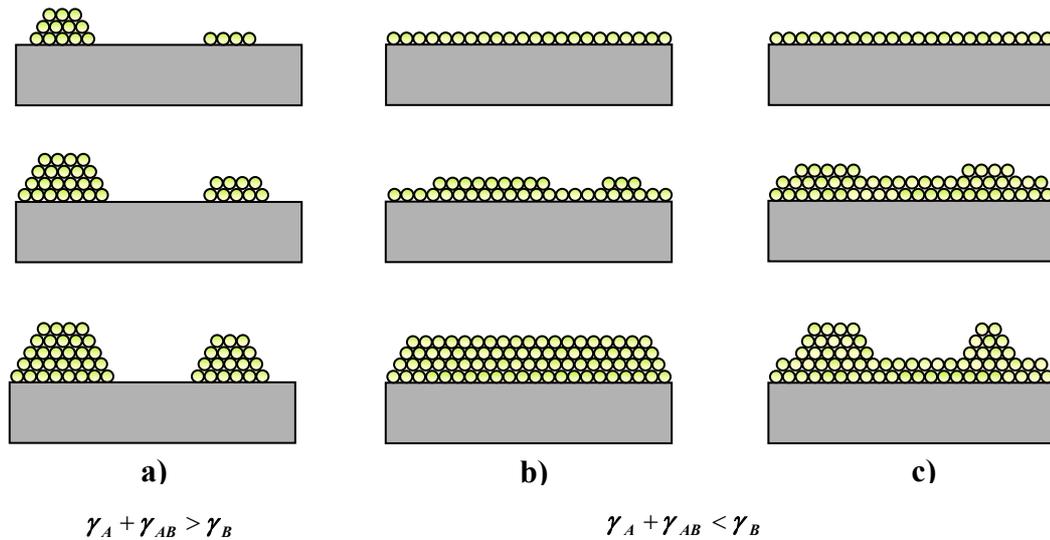
Notre objectif est d'élaborer des boîtes quantiques (ou îlots quantiques) de Ge sur Si(001) et d'en étudier les propriétés optiques et électriques.

### I.3 Hétéroépitaxie de Ge sur Si(001)

#### I.3.1 Modes de croissance

La croissance d'un matériau A sur un substrat B, appelée hétéroépitaxie, se produit suivant un des trois modes de croissance (figure 1.3.1):

- Le mode de croissance par nucléation d'îlots, appelée croissance Volmer-Weber (Ag/LiF(100)).
- Le mode de croissance couche par couche, appelée croissance Frank-van der Merwe (Ag/W(110)).
- Le mode de croissance intermédiaire, couche par couche suivi d'une formation d'îlots, appelée croissance Stranski-Krastanov (Ge/Si(001)).



**Figure 1.3.1** : Modes de croissance d'un matériau A sur un substrat B. (a) : mode Volmer-Weber, (b) : mode Frank-Van der Merwe et (c) : mode Stranski-Krastanov.

Quand un matériau A se dépose sur un substrat B, le mode de croissance dépend de l'équilibre énergétique entre les énergies libres de la surface du substrat B ( $\gamma_B$ ), du matériau déposé A ( $\gamma_A$ ) et de l'énergie d'interface entre deux matériaux ( $\gamma_{AB}$ ) :

- Si  $\gamma_A + \gamma_{AB} > \gamma_B$ , le matériau A déposé ne mouille pas le substrat B, la croissance se fait par nucléation d'îlots. Il s'agit du mode de croissance Volmer-Weber.

- Si  $\gamma_A + \gamma_{AB} < \gamma_B$ , le matériau A mouille complètement sur le substrat B. Deux possibilités ont lieu dépendant de l'énergie d'interface : Si la croissance initialement bidimensionnelle devient tridimensionnelle, elle est appelée croissance Stranski-Krastanov. Par contre, si la croissance reste bidimensionnelle, elle est appelée croissance Frank-Van der Merwe.

### ***I.3.2 Croissance épitaxiale dans le système Ge(Si)/Si(001)***

#### **a. Sources de contrainte**

La contrainte dans un système hétéroépitaxial provient de deux sources :

- La différence de paramètre de maille entre le matériau déposé et le substrat.
- La différence de coefficient de dilatation thermique entre les deux matériaux.

Dans le système Ge/Si ou  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ , le désaccord paramétrique de maille entre le silicium et le germanium est de  $\sim 4,2\%$ . Le paramètre de maille de l'alliage  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  est approché par la loi de Vegard et donné expérimentalement par [Dis64] :

$$a(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x) = xa_{\text{Ge}} + (1-x)a_{\text{Si}} + x(1-x)\theta_{\text{SiGe}} \quad (1.10)$$

où  $\theta_{\text{SiGe}}$  est un paramètre de courbure égal à  $-0,026 \text{ \AA}$ .

Les coefficients linéaires de dilatation thermique du silicium et du germanium sont de  $2,7 \cdot 10^{-6}$  et  $5,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , respectivement [Liu99]. La déformation créée par cette source est de  $(3,2 \cdot 10^{-6})x\delta T$  pour une augmentation de la température de  $\delta T$ . Donc, dans certaines conditions, la contrainte thermique peut devenir importante lorsque la croissance n'est pas purement pseudomorphique.

Pour une croissance pseudomorphique, la contrainte engendrée par le désaccord paramétrique de maille entre deux matériaux  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$  est donnée par la loi de Hooke pour un système cubique :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} \end{pmatrix} \quad (1.11)$$

où les  $\sigma_{ij}$  et les  $\varepsilon_{ij}$  sont respectivement les éléments du tenseur de contrainte et de celui de déformation.  $C_{ij}$  sont les modules d'élasticité. Elles sont données dans le tableau 1.1.

	Modules d'élasticité ( $10^{11}$ Pa)		
	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$
<b>Si</b>	1,66	0,639	0,796
<b>Ge</b>	1,285	0,483	0,680

**Tableau 1.1:** Modules d'élasticité de silicium et de germanium.

Par raison de symétrie du cristal, les déformations sont identiques suivant les directions  $x$  et  $y$  du plan, c'est à dire les direction  $\langle 100 \rangle$  et  $\langle 010 \rangle$ . On a :

$$\varepsilon = \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \frac{a_{//} - a}{a} \quad (1.12)$$

Le terme  $a$  est le paramètre de maille dans l'alliage massif, et  $a_{//} = d_{100} = d_{010}$ , distances interréticulaires de la couche dans le plan de croissance. Les directions des axes restent inchangées dans ce plan, alors  $\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zx} = 0$ .

Suivant la direction de croissance, la direction  $\langle 001 \rangle$ , la distance interréticulaire dans cette direction, que l'on notera aussi  $a_{\perp}$ , est donnée par :

$$a_{\perp} = d_{001} = (1 + \varepsilon_{zz})a \quad (1.13)$$

avec 
$$\varepsilon_{zz} = -2 \frac{C_{12}}{C_{11}} \varepsilon_{xx}$$

La contrainte selon l'axe  $z$  (la direction de croissance) est nulle ( $\sigma_{zz} = 0$ ), puisque la surface est libre. Pour une croissance SiGe/Si, la contrainte dans la couche déposée est compressive,  $a_{//}$  est inférieur à  $a$  et  $a_{\perp}$  est supérieur à  $a$  ;  $\varepsilon_{xx}$ ,  $\varepsilon_{yy}$  sont négatives. Pour une croissance SiGe/Ge, la contrainte change de signe. La couche déposée est alors en tension. Nous allons présenter les mécanismes principaux de relaxation des contraintes.

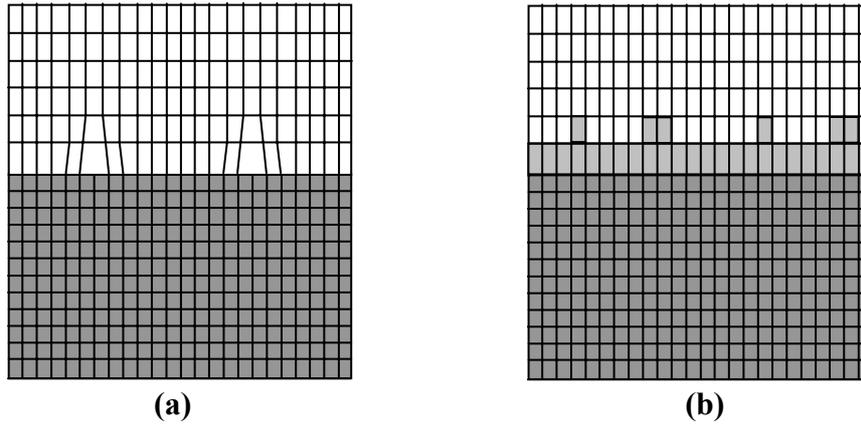
### b. Mécanismes de relaxation de contrainte

Le germanium croît initialement de façon bidimensionnelle sur le silicium car l'énergie libre de surface de Ge est plus faible que celle du Si pour la face (001) ( $\sim 1,2$  eV pour Ge [Liu96] et  $\sim 1,45$  eV pour Si [Nor91]). Le germanium adapte son paramètre de maille dans le plan de la croissance à celui du substrat. Cette adaptation de paramètre de maille lors de l'épitaxie induit donc une déformation quadratique. La maille du Ge n'est plus cubique mais devient parallélépipédique à base carrée. La contrainte dans une couche de SiGe épitaxiée sur Si peut atteindre des valeurs importantes. Dans ce cas, on peut évaluer la densité d'énergie élastique,  $U$  :

$$U = \frac{1}{2} \sum C_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \quad (1.14)$$

Notons que l'énergie élastique emmagasinée au cours de la croissance croît avec l'épaisseur de la couche jusqu'à atteindre une valeur seuil correspondant à la formation de dislocations ou d'îlots. Par exemple ici, pour quatre monocouches (MCs) (l'épaisseur d'une monocouche de Ge est également un quart du paramètre de maille  $\sim 1,41$  Å) de Ge déposées sur Si(001), nous avons  $\varepsilon \approx 0,042$  et alors  $E_{el} \approx 0,012$  eV.Å<sup>-2</sup> (par rapport aux énergies de surface de Si(001) de 0,098 eV.Å<sup>-2</sup> et de Ge(001) de 0,075 eV.Å<sup>-2</sup>).

Tant que l'énergie élastique accumulée dans la couche n'est pas trop importante, le Ge est maintenu dans un système quadratique. Au-delà d'une certaine épaisseur déposée, appelée épaisseur critique, le système se relaxe afin de minimiser l'énergie emmagasinée. Il existe quatre mécanismes de relaxations de contrainte que nous présenterons ci-dessous.



**Figure 1.3.2 :** Relaxation de contrainte par nucléation des dislocations (a) et par interdiffusion (b).

- **Relaxation par nucléation de dislocations à l'interface entre le film déposé et le substrat :** Ce mécanisme est souvent observé pour des systèmes ayant un faible désaccord de paramètre de maille,  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$  avec  $x < 0,25$  (figure 1.3.2a). Il s'agit d'une relaxation plastique par des dislocations qui conduit à une relaxation totale de la contrainte. Les études ont montré que les dislocations apparaissent à l'interface quand l'épaisseur du film déposé dépasse une épaisseur critique, dite  $h_c$ . Ils ont montré que l'épaisseur critique est proportionnelle à  $\epsilon^{-1}$  [Van63, Mat74] ou  $\epsilon^{-2}$  [Peo85].

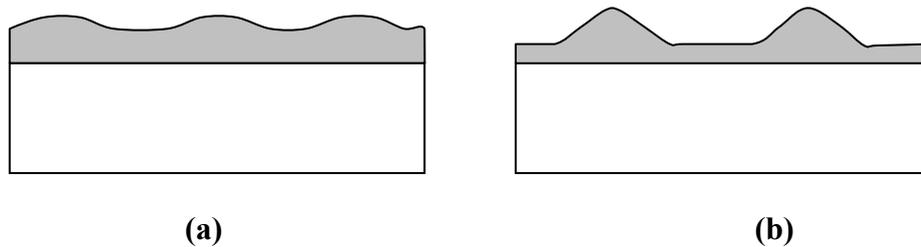
- **Relaxation par interdiffusion :** L'énergie de contrainte dans la couche déposée B sur un substrat A peut être réduite à travers l'interdiffusion entre A et B. Si on considère que l'épaisseur de la couche déposée avec interdiffusion,  $h_f$ , est supérieure à celle de la couche sans interdiffusion,  $h_0$  (figure 1.3.2b). On a :

$$\begin{aligned} E_0 &= k_0 h_0 \epsilon_0^2 = k_0 h_0 (0,042 x_0)^2 \\ E_f &= k_0 \int \epsilon^2(h) dh = (0,041)^2 k_0 \int_0^{h_f} x^2(h) dh \end{aligned} \quad (1.15)$$

Pour  $h_f > h_0$  et  $h_0 x_0^2 > \int_0^{h_f} x^2(h) dh$ , on a :  $E_0 > E_f$ .

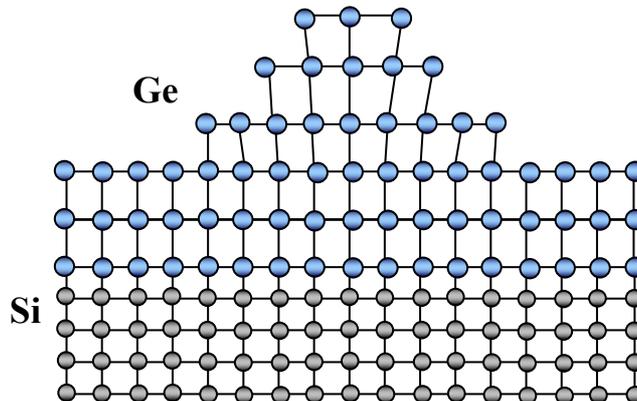
L'énergie de contrainte est réduite par l'interdiffusion. Pour une croissance ou un recuit à haute température, l'interdiffusion doit être prise en compte dans le cas de dépôts de quelques monocouches ou dans des structures en multicouches.

- **Relaxation par ondulations de surface** : Le système relaxe partiellement la contrainte en formant des ondulations de la surface (figure 1.3.3a) [Yan93, Cul96]. Ce phénomène provient de la distribution de contrainte non uniforme, qui permet une migration des atomes déposés en surface des régions fortement contraintes vers les régions moins contraintes.



**Figure 1.3.3** : Relaxation de contrainte par ondulation de la surface (a) et par formation d'îlots cohérents (b).

- **Relaxation élastique par formation d'îlots** : Il est évident que la relaxation de contrainte pourrait passer par une étape intermédiaire au cours de laquelle le système relaxe partiellement la contrainte en formant des îlots cohérents avant l'apparition des dislocations (figure 1.3.3b).



**Figure 1.3.4** : Représentation schématique de la relaxation élastique d'une couche de Ge déposée sur le substrat de Si(001) par formation d'îlot.

Les études ont démontré que pour un système ayant un faible désaccord paramétrique de maille (<1%), la relaxation se fait par mécanisme de Frank-Read modifié [LeG92] où il existe des dislocations et la surface est lisse. Pour un film déposé

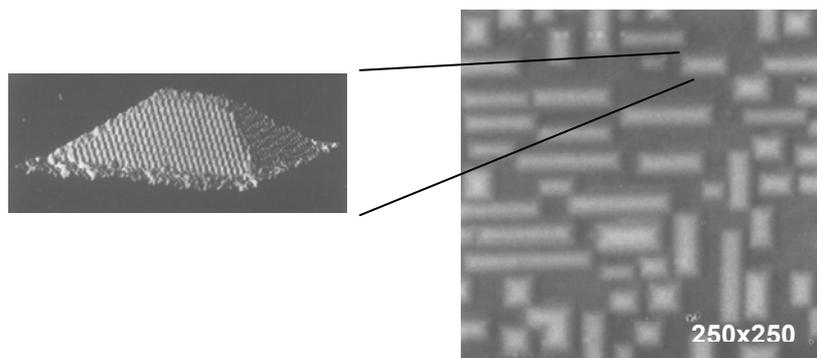
avec  $\epsilon > 1,2\%$ , la relaxation se fait par ondulation de la surface puis par formation de dislocations en surface, qui apparaît rugueuse [Ter94]. Pour des désaccords supérieurs à 2%, la relaxation s'effectue par une formation d'îlots ou par une ondulation de surface. Les atomes situés au sommet des îlots tendent à adopter un paramètre de maille plus proche de celui du matériau massif (figure 1.3.4).

Nous étudions le mode de croissance Stranski-Krastanov du système Ge/Si(001). La relaxation élastique de l'énergie emmagasinée dans la couche de Ge conduit à la formation d'îlots de Ge. La formation d'îlots dépend fortement des conditions de croissance que nous décrirons dans la partie suivante.

## I.4 Croissance auto-assemblée des îlots de Ge/Si(001)

### I.4.1 Formation d'îlots quantiques de Ge

Dans cette partie, nous résumons la formation d'îlots de Ge sur Si(001) fabriqués à l'Institut d'Électronique Fondamentale (IEF) par dépôt chimique en phase vapeur sous ultra vide [Yam01c]. La croissance de Ge sur Si(001) est un cas typique de la croissance Stranski-Krastanov et a fait l'objet de nombreuses études.

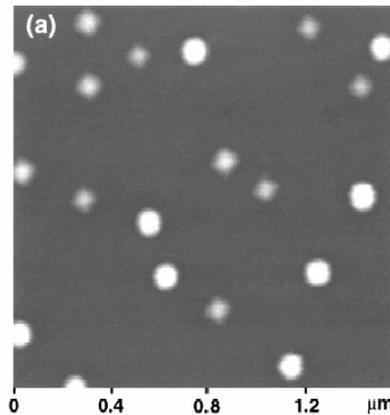


**Figure 1.4.1 :** Des "hut clusters" de Ge/Si sous forme de pyramides constituées par des facettes {105}. D'après [Mo90].

Il a été montré que les îlots de Ge réalisés sur des surfaces de Si se forment via une relaxation élastique et non plastique des contraintes induites par le désaccord paramétrique de maille [Ter94]. Cette croissance suit alors le mode de croissance

Stranski-Krastanov. La croissance 2D ne peut se faire qu'en deçà d'une épaisseur de quelques (3-4) monocouches. Au-delà de celle-ci, le système relaxe partiellement la contrainte en formant des îlots reposant sur une couche 2D appelée couche de mouillage.

Suivant les conditions de croissance (température, vitesse, temps de dépôt de Ge...), il existe plusieurs configurations pour la transition 2D-3D. Mo *et al.* [Mo90] ont mis en évidence, à une température de croissance inférieure à 500 °C, l'existence d'une phase intermédiaire entre la couche 2D et les îlots macroscopiques. Cette phase se traduit par la formation d'îlots de forme pyramidale à base carrée formés par des facettes {105}, appelé 'hut clusters' (figure 1.4.1).



**Figure 1.4.2** : Image par AFM d'une surface après un dépôt de 4 MCs de Ge à 700 °C. Il existe deux types d'îlots : des dômes et des pyramides. D'après [Yam01].

À une plus haute température de croissance (>600 °C) où le processus thermodynamique devient important, la croissance d'îlots en fonction du taux de couverture de Ge est suivi par la formation des îlots macroscopiques en forme de dômes, de pyramides ou une coexistence des deux types (figure 1.4.2).

### ***1.4.2 Auto-organisation verticale des îlots de Ge***

La faible densité surfacique des îlots ainsi que la faible efficacité des recombinaisons radiatives entre les électrons dans les couches de Si et les trous confinés dans les îlots de Ge nuisent à l'obtention de propriétés optiques et électriques

satisfaisantes pour des dispositifs à plan simple d'îlots. La motivation première de faire appel aux structures en multicouches était de pouvoir augmenter le nombre des îlots de Ge à l'aide d'empilements de plans d'îlots, séparés régulièrement par des barrières de Si.

Le phénomène le plus remarquable, observé pour la première fois en 1995 par Xie *et al.* [Xie95], est l'auto-organisation verticale des îlots suivant l'axe de croissance. En effet, lorsque l'épaisseur de la couche de barrière est suffisamment faible, les îlots des couches supérieures tendent à croître au dessus des îlots enterrés. Dans les systèmes de Ge/Si ou SiGe/Si, cette auto-organisation verticale a été observée par microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRTEM) [Ves92, Ter96, Sch97, LeT99, LeT02] ou par STM [Mat97, Hua00, Sch00, Liu02, Bru03].

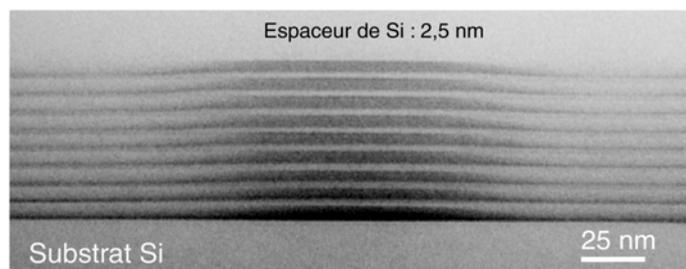
Un avantage des structures en multicouches proposées par les chercheurs du Laboratoire IBM de New York est d'améliorer nettement la dispersion en taille des îlots dans le plan [Ter96]. La dispersion en taille des îlots de la 20<sup>ème</sup> couche d'une structure en multicouches de SiGe/Si(001) est plus faible que celle de la 1<sup>ère</sup> couche.

Du point de vue technologique, une caractéristique généralement observée dans les multicouches d'îlots peut limiter le domaine d'applications des multicouches. Elle provient des dimensions latérales et verticales des îlots, qui augmentent sensiblement avec le nombre de période des couches déposées [Xie95, Ter96]. Cette augmentation présente un inconvénient certain pour des applications.

Récemment, V. Le Thanh *et al.* [LeT00] ont présenté une approche qui permet d'obtenir des îlots homogènes en taille suivant la direction de croissance et sur le plan de croissance. En mesurant l'épaisseur critique de la couche de Ge dans chaque couche déposée, ils ont constaté que celle-ci varie en fonction du nombre de couches déposées. Ils ont alors montré que pour une épaisseur donnée de la barrière en Si, l'augmentation des dimensions d'îlot dans des multicouches provient de la réduction de l'épaisseur critique de la couche de Ge induite par le champ de contrainte des îlots enterrés. On définit alors une nouvelle épaisseur critique 'effective' à partir de laquelle nous obtenons la nucléation d'îlots. Cette observation a conduit à une nouvelle idée, bien que très simple, pour réaliser des multicouches contenant des îlots de dimensions homogènes. En effet, si l'on ne garde plus la quantité de Ge déposée constante et égale à l'épaisseur critique de la première couche, comme ce qui se fait traditionnellement

dans la plupart des expériences, mais que l'on ajuste cette quantité suivant l'épaisseur critique 'effective' dans chaque couche, on obtient des îlots de dimensions identiques.

La figure (1.4.3) montre une image TEM d'un échantillon contenant neuf bicouches Ge/Si(001). L'épaisseur constante de la couche barrière de Si entre deux plans d'îlots de Ge est de 2,5 nm. Notons que la quantité de Ge déposée dans chaque couche est arrêtée juste à la transition 2D-3D de cette couche. Elle correspond ainsi à la valeur critique dans chaque couche. Le résultat montre que les îlots sont parfaitement corrélés suivant la direction de croissance et sensiblement homogènes en taille.



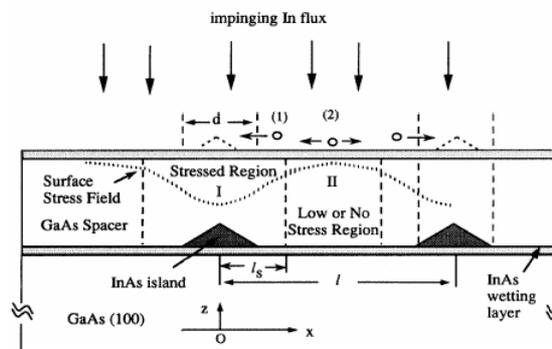
**Figure 1.4.3 :** Structure contenant neuf bicouches de Ge/Si, l'épaisseur de la couche barrière de Si est de 2,5 nm.

Nous obtenons ainsi des colonnes d'îlots homogènes et espacées suivant la direction de croissance par une barrière de Si de très faible épaisseur. Ces résultats offrent une perspective de réalisation de dispositifs basés sur le transport vertical et d'étude sur le couplage électronique entre les îlots de Ge déposés dans les plans successifs quand l'épaisseur des espaceurs peut être réduite à l'échelle nanométrique.

### ***1.4.3 Modèles de la formation des multicouches***

Comme nous avons pu le voir dans la partie précédente, de façon expérimentale, les îlots dans les multicouches sont parfaitement auto-organisés verticalement. De façon théorique, l'explication de cet effet de corrélation verticale dans des multicouches reste un objet de controverse. Différents modèles ont été proposés pour expliquer l'origine de ce phénomène.

Les premiers chercheurs à observer l'effet de corrélation verticale [Xie95] proposent un modèle basé sur la diffusion anisotrope des atomes déposés en surface induite par le champ de contrainte des îlots enterrés. Selon eux, il existe deux régions quand les îlots de la première couche sont encapsulés (figure 1.4.4). La région I, située au-dessus des îlots, est sujette à une forte contrainte en tension et la région II entre des îlots n'est pas ou très peu contrainte. L'explication de la corrélation verticale entre les îlots dans des différents plans est que la formation d'îlots dans la région II est énergétiquement défavorable. Les atomes vont tenter de migrer vers la région I pour former des îlots si l'épaisseur choisie de la barrière est assez faible.



**Figure 1.4.4 :** Modèle de corrélation verticale de Q. Xie *et al.* [Xie95]. Selon le modèle, les îlots dans des couches supérieures se forment par diffusion anisotrope des atomes.

Dans son modèle, Tersoff *et al.* [Ter94, Ter96] considèrent des sites favorables pour la nucléation des îlots à l'endroit où la contrainte induite par des îlots enterrés est minimale. Dans le système proposé, les îlots de Ge identiques sont formés sur une surface plane de Si(001). Ces îlots sont enterrés par une couche de barrière de silicium. La nouvelle surface de silicium est presque plane, mais avec une contrainte locale induite par les îlots enterrés. Ainsi, la contrainte crée des positions favorables énergétiquement à la surface pour la nucléation des îlots.

De même, Holy *et al.* [Hol99] proposent un modèle à deux dimensions, dans lequel la distribution d'énergie élastique induite par les îlots enterrés présente des minima et des maxima dans le plan. Ceci cause une diffusion anisotrope des atomes déposés à la surface et alors crée des positions de nucléation préférentielle où la contrainte locale induite par des îlots enterrés est minimale. Ils montrent, pour des

multicouches Ge/Si, qu'il y a qu'un nouvel îlot formé au-dessus d'un îlot enterré. La corrélation verticale est alors établie suivant l'axe de croissance.

Plus récemment, C. Priester [Pri01] propose un modèle basé sur la distribution de contrainte en surface pour expliquer l'effet de corrélation verticale et la réduction de l'épaisseur de la couche de mouillage. Ce modèle considère le système de multicouches de Ge/Si, dans lequel plusieurs phénomènes sont pris en compte : la ségrégation des atomes de Ge déposés à la surface, l'ondulation de la surface encapsulée et l'effet de la distribution de contrainte en surface. Deux points particuliers sont présentés dans ce modèle. D'une part, la distribution de contrainte en surface induite par les îlots enterrés n'est pas suffisante pour créer les sites favorables de nucléation des atomes isolés ou des petites clusters, mais elle est efficace pour organiser des îlots sur la surface. Cette efficacité est attribuée à l'interaction élastique entre la surface et les îlots enterrés. C'est-à-dire que la contrainte locale est la clé de l'auto-organisation verticale des îlots. D'autre part, l'interaction élastique est capable de réduire l'énergie élastique des îlots, ce qui conduit à une réduction de l'épaisseur critique dans des couches déposées supérieures.

De manière générale, les modèles présentés ci-dessus sont d'accord sur un point : le champ de contrainte induit par les îlots enterrés est responsable de la corrélation verticale.

#### ***1.4.4 Propriétés des îlots quantiques de Ge***

L'étude de la croissance auto-assemblée du Ge sur substrat de Si a contribué à une meilleure compréhension de la cinétique de formation des îlots quantiques de Ge. Pour imaginer des applications à ces îlots, nous montrons quelques points remarquables des îlots quantiques auto-assemblés de Ge/Si(001).

- ***Propriétés structurales*** : La formation des îlots de Ge dépend de certaines conditions : la température, la vitesse de croissance et le temps de dépôt. Par CVD, nous avons trois régimes de croissance qui sont fonction de la mobilité des adatoms : Aux températures de croissance supérieure à 700 °C, la forte mobilité des adatoms conduit à la formation de deux types d'îlots : des dômes et des pyramides de tailles et de

formes différentes. Entre 550 et 650 °C, les îlots sont faiblement dispersés en taille et ont une grande densité surfacique ( $3 \times 10^9$  îlots/cm<sup>2</sup>). Seuls les îlots en dômes existent. Pour des températures de croissance inférieures à 525 °C, il existe des 'huts clusters' formés en régime de très faible mobilité des adatoms.

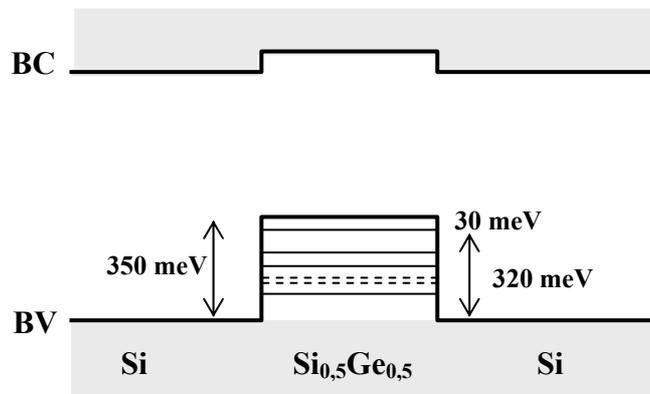
L'auto-organisation verticale des îlots de Ge est observée et liée à la variation de l'épaisseur critique dans les couches supérieures de Ge en fonction de l'épaisseur de l'espaceur de Si.

*Remarque* : Au moment de la formation spontanée des îlots sur une grande surface ou un substrat 'planar', la position des îlots est aléatoire.

- **Confinement des porteurs** : Le confinement des porteurs dans une structure nanocristalline est défini par le rayon de Bohr :

$$a_B = \frac{\hbar^2}{e^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (1.16)$$

Dans le cas des îlots formés à 600 °C, ceux-ci ont une hauteur moyenne de 15 nm et une largeur moyenne de 100 nm avec un rapport d'aspect (hauteur/largeur) de 0,15 [Yam01c]. Ces valeurs impliquent un faible confinement des porteurs dans les îlots. La largeur de cette nanostructure est beaucoup plus grande que le rayon de Bohr ( $R \gg a_B$ ), on a donc un faible confinement des porteurs. Par contre, si  $R \ll a_B$ , on a un fort confinement. Les rayons de Bohr de Si, Ge et GaAs ont été calculés et sont égaux à 4,3 nm, 11,5 nm et 12,4 nm, respectivement [Atw00].

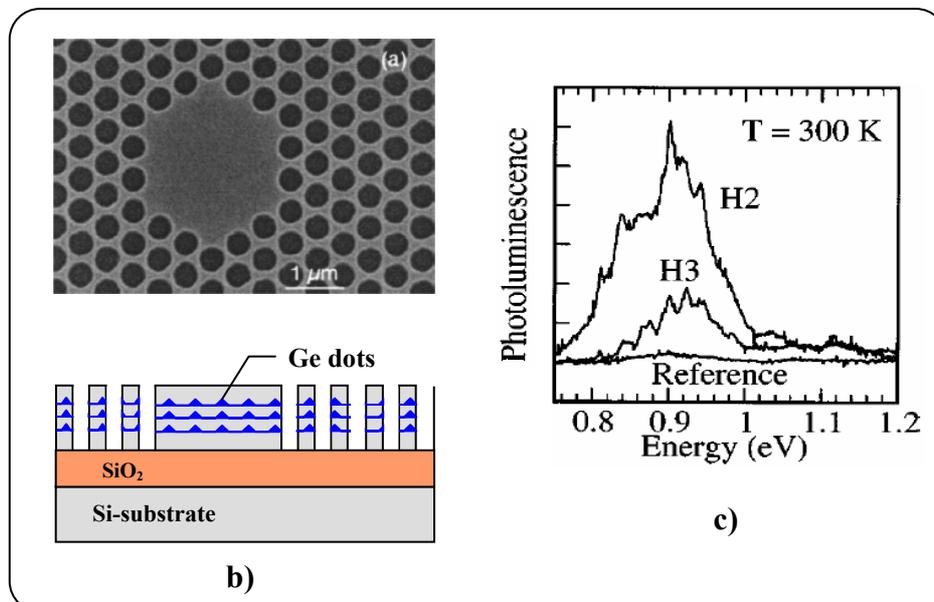


**Figure 1.4.5** : L'alignement des bandes dans une structure contenant des îlots de Si<sub>0,5</sub>Ge<sub>0,5</sub>/Si(001) et les états d'énergie dans les îlots.

Par simulation, P. Boucaud *et al.* [Bou02] ont montré des états d'énergie dans les îlots contenant 50% de Ge. En négligeant la discontinuité de la bande de conduction (faible confinement des électrons), la discontinuité de la bande de valence est de l'ordre de 350 meV. Le niveau d'énergie fondamental est de 30 meV et le nombre d'états confinés dans ces îlots augmente fortement pour des énergies 60 à 80 meV supérieures au niveau fondamental (voir la figure 1.4.5). Dans cette simulation, ils ont montré que le niveau du confinement dans le plan (la largeur d'îlots) entre les premiers états confinés est l'ordre de 5 meV. Cependant, suivant la direction de croissance (la hauteur d'îlots), il est d'environ 80 meV.

*Remarque :* La largeur des îlots auto-assemblés de Ge est trop importante pour confiner des porteurs dans le plan.

- **Propriétés optiques :** Les propriétés optiques des îlots quantiques de Ge sont étudiées par photoluminescence et électroluminescence. Le spectre de la photoluminescence des îlots de Ge dépend du confinement des porteurs dans ces îlots (la hauteur d'îlots), de leur homogénéité et de la composition de Ge dans ces structures.



**Figure 1.4.6 :** Une cavité H3 contenant trois plans d'îlots de Ge (a et b) et les spectres PL associés à cette structure (c). D'après [Dav03].

David *et al.* [Dav03] ont montré une possibilité d'intégration des îlots de Ge dans des structures de cristaux photoniques (figure 1.4.6). Ils ont également présenté une forte exaltation de l'intensité de photoluminescence à température ambiante. Vescan *et al.* [Ves00] ont montré l'électroluminescence des îlots de Ge dans la gamme de longueur d'onde utilisée dans l'optoélectronique. Ces résultats ouvrent la voie à l'utilisation des îlots de Ge dans ce domaine.

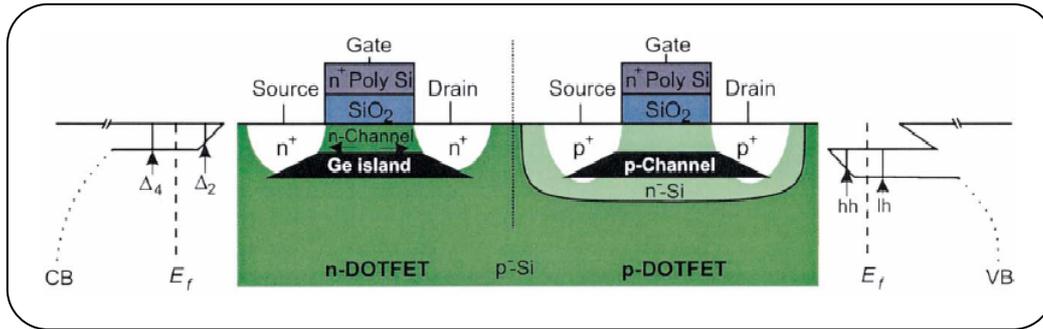
Les structures réalisables par assemblage d'îlots quantiques permettent d'envisager des applications potentielles de ces nanostructures pour des dispositifs avancés de la microélectronique et de l'optoélectronique. Cependant, certains inconvénients provenant de la formation d'îlots de Ge sur un substrat pleine plaque de Si(001) restent à surmonter.

Pour surmonter les difficultés, nous proposons donc de réaliser des structures de couche simple et des multicouches Ge/Si en combinant la croissance auto-assemblée à l'épitaxie sélective. Cette méthode nous permet de faire croître des îlots de Ge homogènes en taille et en forme dans des fenêtres de Si ouvertes dans un masque de silice. On peut parfaitement localiser les îlots et étudier leurs propriétés structurales, optiques et électroniques.

## **I.5 Motivation d'étude**

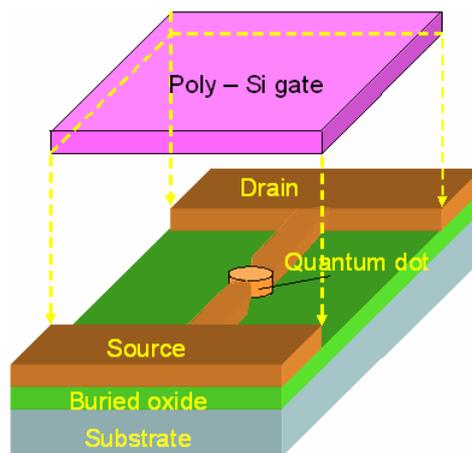
### ***I.5.1 Quelques exemples d'applications basées sur les îlots quantiques***

Nos objectifs sont de fabriquer des îlots de Ge formés par croissance sélective et de sonder les caractérisations optiques et électriques de ces îlots. Les possibilités d'applications de ces îlots à l'avenir sont multiples. Schmidt *et al.* [Sch02] proposent de les intégrer dans la technologie du CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor). Des transistors n-MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) et p-MOSFET sont formés à partir d'îlots de Ge encapsulés par du Si. On parle alors de DotFET (dot Field Effect Transistor) (figure 1.5.1).



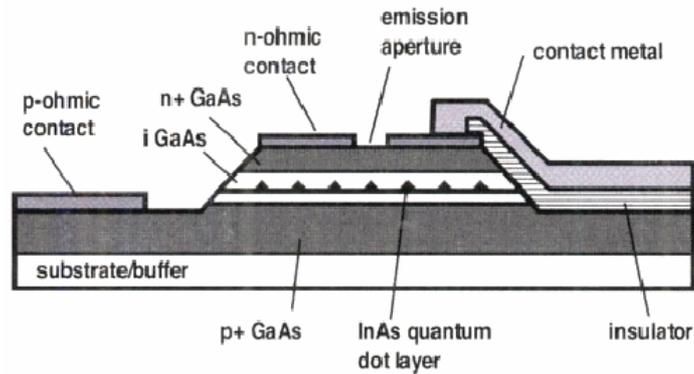
**Figure 1.5.1** : Illustration schématique d'un CMOS (un n-MOSFET combiné avec un p-MOSFET) basé sur des îlots quantiques de Ge (DotFET). D'après [Sch02].

Le but est, dans le cadre de la réduction en taille des composants électroniques, d'améliorer la mobilité des électrons dans le canal  $n$  (couche de Si contrainte en tension sur îlot de Ge) et les trous dans le canal  $p$  (îlot de Ge).



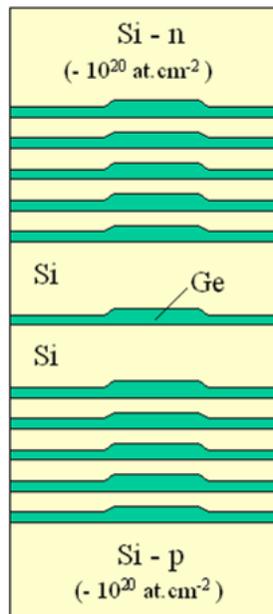
**Figure 1.5.2** : Illustration schématique d'un transistor à un électron (SET). L'îlot quantique formé par lithographie électronique est comme un canal. D'après [Leo95].

Du point de vue expérimental, Leobandung *et al.* [Leo95] ont fabriqué une structure contenant un îlot quantique, appelée transistor à un électron (SET – Single Electron Transistor). La figure (1.5.2) illustre une structure de SET. Les îlots quantiques sont obtenus par lithographie électronique, et la taille des îlot est d'environ une dizaine de nanomètres. Ils ont montré qu'un tel transistor peut fonctionner à une température supérieure à 100 K.



**Figure 1.5.3 :** Source de lumière à un photon basée sur une diode *p-i-n* contenant des îlots d'InAs/GaAs. D'après [Yua02].

Plus récemment, Yuan *et al.* [Yua02] ont démontré la faisabilité d'un laser à un photon basé sur la localisation d'une boîte quantique d'InAs. Ce résultat ouvre une voie d'application des îlots quantiques pour l'information quantique, par exemple le bit quantique ou la source à un photon (figure 1.5.3).



**Figure 1.5.4 :** Schéma de principe d'une diode *p-i-n* à effet tunnel résonant dont la couche d'injection est constituée par des multicouches Ge/Si fortement couplées.

On peut également utiliser les îlots quantiques de Ge pour former des diodes *p-i-n* à effet tunnel résonant. La structure de cette diode est illustrée sur la figure (1.5.4), la région neutre (*i*) est remplacée par une structure de multicouches Ge/Si fortement

couplées contenant des îlots quantiques de Ge, de tailles homogènes. Le principe de cette diode est basé sur l'effet tunnel résonant entre des trous lourds et des trous légers dans les îlots de Ge séparés par des couches minces de silicium. Un paramètre important pour les applications dispositifs est le contraste de la résonance en courant qui est défini comme le rapport entre la valeur maximale (au pic de la résonance) et la valeur minimale du courant.

En se basant sur les quelques exemples que nous présentons ci-dessus, il apparaît nécessaire pour des raisons technologiques de trouver un moyen de localiser les îlots spatialement dans le plan.

### ***1.5.2 Les méthodes de localisation d'îlots***

Parmi les inconvénients des îlots de Ge formés par croissance auto-assemblée, on peut mettre en avant leur grande dimension latérale ce qui réduit le confinement des porteurs dans les îlots, une dispersion en taille plus ou moins importante dépendant des conditions de croissance ainsi qu'une disposition aléatoire dans le plan des îlots de Ge. Nous attendons de l'épitaxie sélective qu'elle permette d'une part d'obtenir des îlots de Ge/Si de dimension réduite, et d'autre part de les localiser parfaitement, ce qui nous permettra d'étudier des îlots isolés ou des îlots couplés.

Jusqu'à présent, plusieurs études portant sur la croissance sélective ont été effectuées [Fuj96, Lan00, Kit02, Sch00, Bas00, Omi02, Zho90, Jon02, Shk01]. Les chercheurs proposent des méthodes d'épitaxie sélective. Vescan *et al.* [Ves98] ont obtenu des îlots de Ge homogènes formés aux bords de mesas de Si. La dimension moyenne des îlots est de 180 nm de largeur. Ils ont constaté une dépendance de la taille des îlots en fonction de la dimension de mesa. Les îlots sont plus petits quand la surface de mesa est réduite. Il paraît évident que pour ces faibles dimensions de fenêtres ou de mesas de Si, l'état de contrainte élastique dans la couche 2D de Ge est fortement modifié, ce qui conduit à une possible réduction de la taille des îlots, qui en principe doit rester inférieure à celle de la fenêtre à supposer que le mécanisme d'auto-assemblage se produise.

Kamins *et al.* [Kam97], puis Jin *et al.* [Jin99, Jin00, Jin00b, Jin01] ont aussi étudié la croissance sélective d'îlots de Ge sur des mesas de Si. Ils ont obtenu une ligne

d'îlots de Ge régulièrement formés sur une mesa rectangulaire de Si. Ils ont expliqué la distribution monomodale et l'uniformité des îlots par une modification de la contrainte suivant la direction de mesa et une limitation de la diffusion des atomes en bords de mesa. Les auteurs ont aussi étudié la formation des îlots sur une mesa à base carrée. Ils ont constaté que le nombre des îlots et leurs positions dépendaient du temps de dépôt de Ge.

Kim *et al.* [Kim99] ont présenté la formation des îlots de Ge dans des fenêtres obtenues par lithographie électronique. Ils ont montré que le nombre d'îlots formés dépend de la taille de fenêtres. La contrainte dans ces fenêtres a une influence non seulement sur la position mais également sur les propriétés optiques de ces îlots.

Par ailleurs, il a été montré que des îlots de Ge se forment sur des sites préférentiels sur des surfaces présentant des défauts [Shi97] (des dislocations par dépôt d'une couche graduelle de SiGe/Si(001) puis recuit) ou sur une surface texturée obtenue par collage moléculaire Si/Si afin de créer un réseau de dislocations [Ler03].

Une autre méthode présentée par V. Le Thanh [LeT98] montre que l'on peut obtenir des îlots de Ge sélectifs sur une surface préparée par la voie chimique. La surface est gravée partiellement par une solution de  $\text{NH}_4\text{F}$ , grâce à une vitesse de gravure de Si(001) beaucoup plus importante que celle de Si(111). Avant de charger dans le bâti de croissance, la surface est passivée par l'hydrogène dans la solution de  $\text{NH}_4\text{F}$ . Des îlots de Ge sont formés sélectivement sur les terrasses (001) où l'hydrogène des dihydrures est désorbée dès  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , alors que les monohydrures des facettes (111) restent stable.

Ainsi, Zho *et al.* [Zho03, Zho03b] ont présenté la formation des îlots de Ge dans des cuvettes de silicium. Des lignes d'îlots ou des îlots isolés sont obtenues ; toutefois, ils sont assez gros par rapport aux îlots auto-assemblés. Le diamètre moyen et la hauteur moyenne des îlots sont 200 nm et 20 nm, respectivement.

Actuellement, de nombreuses études au Centre de Recherche en Matière Condensée et Nanosciences (CRMC-N) à Marseille, à l'Institut Max-Planck en Allemagne et dans plusieurs Universités aux États-Unis portent sur la formation d'îlots quantiques dans des fenêtres obtenues par lithographie FIB (Focused Ion Beam). L'avantage de cette méthode est d'ouvrir des fenêtres de faibles dimensions pour localiser un îlot. Les inconvénients sont le nettoyage des échantillons après gravure,

les conditions de croissance et aussi le temps de lithographie. Cette méthode ne s'applique pas sur un grand wafer.

Nous allons présenter la méthode qui permet de localiser la position des îlots de Ge. Les îlots sont formés dans des fenêtres ouvertes par deux approches : *in-situ* par désorption thermique et *ex-situ* par lithographie optique. Elle paraît donc très originale et prometteuse pour la réduction de la dimension des îlots dans les fenêtres où l'état de contrainte de la couche 2D est fortement modifié. Nous allons par la suite réaliser la formation des îlots en multicouches, ce qui nous permettra d'étudier les propriétés optiques et électriques d'îlots aux positions définies dans le plan.

Nous avons vu précédemment que dans des multicouches d'îlots de Ge/Si, les îlots peuvent être corrélés verticalement. L'idée qui va nous guider est que la répartition des contraintes à la surface d'une couche de silicium déposée sur un îlot de Ge permet de placer un nouvel îlot de Ge à la verticale de l'îlot précédent. Si nous arrivons à reproduire un champ de contrainte similaire dans une fenêtre de silicium créé par une couche de silice thermique, nous pouvons aussi former des îlots de Ge à des positions définies. Nous allons alors simuler le champ de contrainte dans ces fenêtres. Le but de la simulation, est d'une part, de comprendre le mécanisme de la nucléation sélective des îlots de Ge dans des fenêtres, d'autre part, de trouver des conditions idoines pour localiser des îlots.

## **I.6 La croissance par UHV-CVD**

### ***I.6.1 Introduction***

Les îlots quantiques de Ge sont habituellement obtenus sur un substrat de Si(001) soit par épitaxie par jets moléculaires (MBE – Molecular Beam Epitaxy) soit par dépôt chimique en phase vapeur (CVD – Chemical Vapor Deposition). À l'IEF, nous disposons d'un bâti de croissance par dépôt chimique en phase vapeur sous ultra vide (UHV-CVD, Ultra High Vacuum CVD). Pour classer le type de système de CVD, nous avons pris en compte la pression de travail : Si la pression pendant la croissance est de quelques  $10^{-4}$  Torr, nous sommes en UHV-CVD ; si elle est dans la gamme de 1 Torr, en LPCVD (Low Pressure CVD) et si elle est à la pression atmosphérique, en APCVD (Atmospheric Pressure CVD).

Le dépôt chimique en phase vapeur repose sur le principe du déplacement de l'équilibre thermodynamique de la phase vapeur et de la phase solide du matériau. Il s'agit en fait de mettre en contact un composé gazeux du matériau à déposer avec le substrat à recouvrir. Pendant le dépôt chimique, les processus qui interviennent sont simultanés et interdépendants. Il y a tout d'abord diffusion en phase gazeuse des réactifs vers le substrat, puis réaction chimique avec formation du composé solide, et enfin désorption des espèces volatiles formées lors de la réaction. Le chauffage du substrat fournit l'énergie d'activation qui déclenche la réaction chimique. Si la température est suffisante, on réalise une épitaxie, c'est-à-dire le dépôt d'une couche monocristalline.

### 1.6.2 Le bâti de croissance

- **Le bâti de croissance** : L'installation UHV-CVD à l'IEF est un bâti à jets moléculaires qui a été modifié pour adapter des sources gazeuses. Le bâti, représenté sur la figure (1.6.1), est composé d'une chambre de croissance et d'un sas d'introduction.

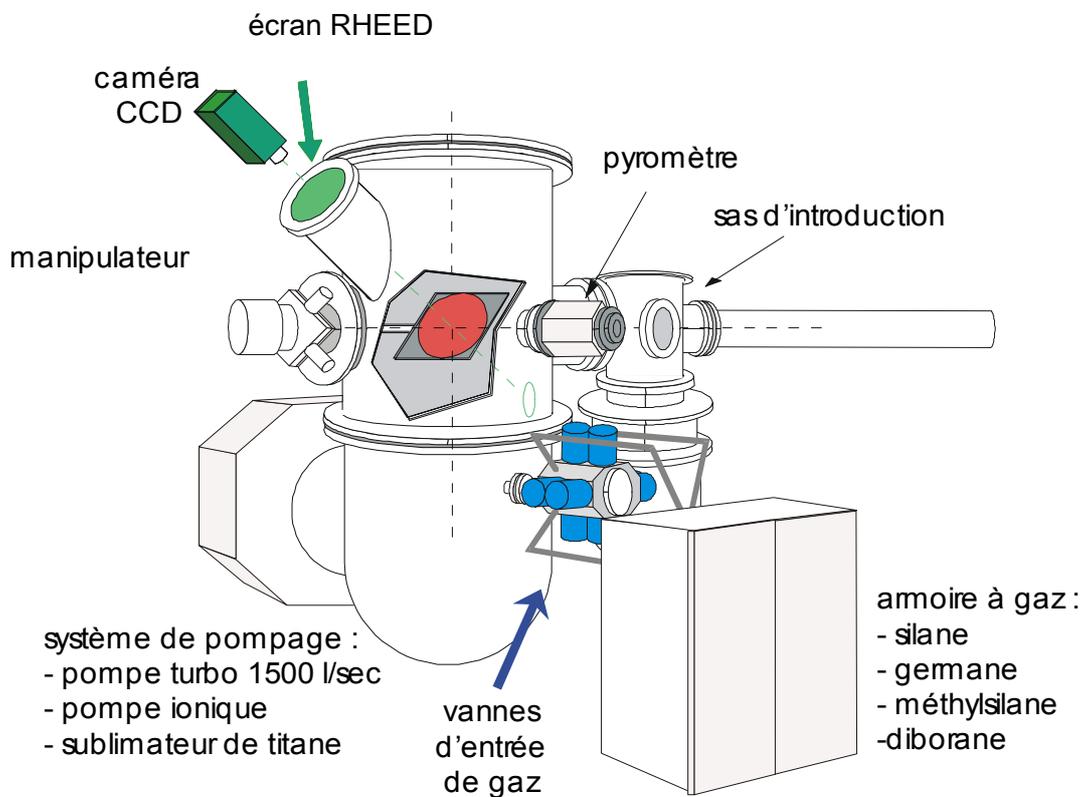


Figure 1.6.1 : Schéma du bâti de croissance par UHV-CVD installé à l'IEF.

La chambre de croissance est équipée d'une pompe turbo moléculaire d'une capacité de 1500 l/s, reliée à une pompe primaire de 65 m<sup>3</sup>/h, d'une pompe ionique et d'un sublimateur de titane, qui permet d'atteindre un vide résiduel de 10<sup>-10</sup> Torr. Le vide est mesuré par des jauges à ionisation fonctionnant dans une gamme de pression inférieure à 10<sup>-3</sup> Torr. Lors de la croissance, la pression de travail est mesurée par une jauge capacitive Baratron pouvant fonctionner dans la gamme de 10<sup>-5</sup> à 10<sup>-1</sup> Torr.

Les échantillons (taille: 4x5 cm<sup>2</sup>), fixés sur des porte-échantillons en molybdène, sont introduits dans la chambre de croissance par l'intermédiaire d'un sas d'introduction. Lors de l'ouverture du sas, celui-ci est mis en surpression par un flux continu d'azote afin de limiter la contamination par l'atmosphère extérieure. Le sas est équipé d'une pompe à membrane, d'une pompe à zéolithes et d'une pompe turbo-moléculaire d'une capacité de 400 l/s reliée à une pompe primaire. Ces pompes permettent un pompage progressif jusqu'à 10<sup>-8</sup> Torr. Une fois ce vide atteint, un échantillon peut être transféré dans la chambre de croissance. L'échantillon est alors posé sur un support que nous appelons chaufferette, qui constitue le système de chauffage de l'échantillon.

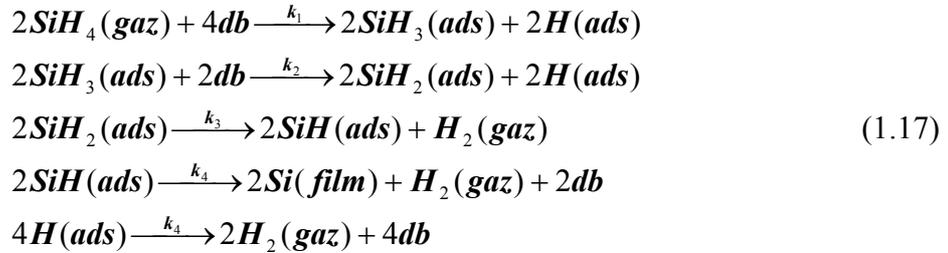
- **Système de chauffage:** Les substrats de silicium sont chauffés, en face arrière, par rayonnement provenant d'une couche de carbone pyrolytique (Boralectric Heater, résistance : 31,4 Ω) porté à haute température par effet Joule. La couche de carbone est déposée sur une plaque de nitrure de bore et recouverte de BN pyrolytique. La température du substrat est contrôlée par un pyromètre fonctionnant à une longueur d'onde de 1 μm (IRCON). L'émissivité a été choisie pour le silicium (~ 0,68) dans une gamme de températures comprises entre 400 et 900 °C.

- **Gestion de gaz :** Les gaz précurseurs utilisés pour l'épitaxie de silicium et de germanium sont respectivement le silane pur (SiH<sub>4</sub>) et le germane (GeH<sub>4</sub>) dilué à 10% dans de l'hydrogène. Le gaz dopant est le diborane (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) pour un dopage de type P. Une ligne de méthysilane (SiCH<sub>3</sub>) permet de réaliser de dépôt de carbone dans les couches de SiGe. Notons que tous ces gaz sont toxiques, explosifs et/ou inflammable. Ils sont asservis par des alarmes.

Les flux de gaz sont contrôlés automatiquement via des débitmètres massiques. Ils sont mesurés en unité *sccm* (78,9 sccm = 1 Torr l/s). L'injection des gaz dans la chambre de croissance est contrôlée par un système électronique. Une fois pompé, les gaz résiduels sont dilués dans l'azote avant d'être rejetés à l'extérieur.

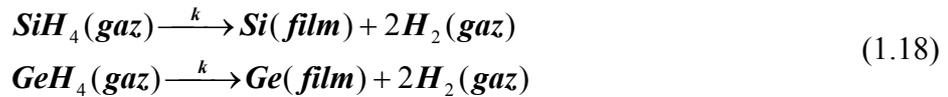
### I.6.3 Cinétique de croissance du silicium et du germanium

Les précurseurs  $\text{SiH}_4$  et  $\text{GeH}_4$  qui arrivent sur la surface de croissance sont d'abord physisorbés puis chimisorbés en formant des liaisons chimiques avec la surface. Ils se décomposent suivant la chaîne de réactions suivantes [Gat91, Rau01]:



Des molécules adsorbées et des molécules désorbées sont respectivement notés (*ads*) et (*gaz*), et *db* est une liaison pendante.

En générale, l'adsorption d'une molécule de silane ou de germane sur une surface de Si(001) est décrite par la réaction nette suivante :



Les vitesses de croissance du silicium et du germanium lors d'une croissance par CVD suivent une loi d'Arrhénius. La figure (1.6.2) illustre la variation de la vitesse de croissance du silicium en fonction de la température et de la pression partielle dans la chambre de croissance [Tho97].

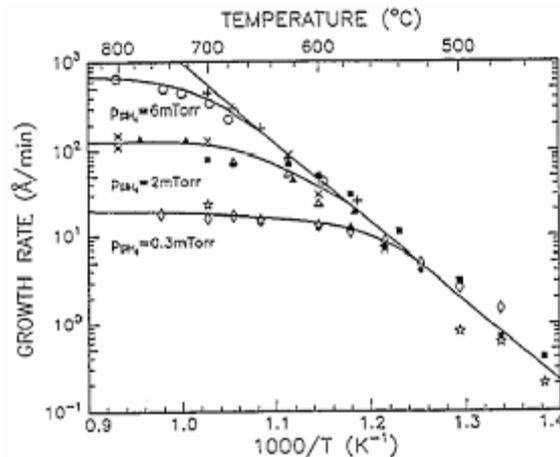


Figure 1.6.2 : Vitesse de croissance du Si en fonction de la température. D'après [Tho97].

Deux régimes peuvent être définis :

- À basse température, la vitesse de croissance évolue de façon exponentielle avec la température en  $\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$  où  $E_a$  est l'énergie d'activation de la désorption de l'hydrogène et vaut de  $(42 \pm 6)$  kcal.mol<sup>-1</sup> soit approximativement 2 eV [Sin87]. Dans cette gamme de température, la vitesse de croissance est limitée par une faible désorption de l'hydrogène et elle ne dépend pas de la pression de SiH<sub>4</sub>.
- À haute température de croissance, l'hydrogène est facilement désorbé et la vitesse de croissance est principalement limitée par la pression de silane dans le bâti.

Dans le cas de dépôt du Ge, la zone de transition entre les deux régimes de croissance est située à plus basse température que celle du silicium. La vitesse de croissance est moins sensible à une variation de température. Afin de mieux contrôler la croissance, nous utilisons un faible flux de silane et de germane dilué dans de l'hydrogène (5 sccm). La vitesse de croissance du germane est très lente et stable. Elle est d'environ 1 - 2 monocouches (1 MC ~ 1,41 Å) par minute dans une gamme de température de croissance entre 600 – 700 °C. Cependant, pour la croissance du silicium à partir de SiH<sub>4</sub>, la vitesse est de 1,5 - 3 nm.min<sup>-1</sup>.

#### ***1.6.4 Préparation des substrats de Si(001)***

**a. Substrats :** La préparation des substrats est une étape très importante avant dépôt. La qualité structurale d'une couche épitaxiée dépend fortement de l'état de la surface du substrat sur laquelle est réalisée l'épitaxie. Cette surface doit présenter une faible rugosité et être dépourvue de défauts et impuretés. En contact avec l'air, la surface de Si se recouvre d'une couche d'oxyde natif, qui est en général polluée par les impuretés contenues dans l'atmosphère telles que les hydrocarbures, l'oxygène et les particules métalliques. Son épaisseur dépend de la température, de l'humidité. Une préparation de surface apparaît alors indispensable à la réalisation d'une bonne épitaxie.

Tout d'abord, la découpe des plaques 8 pouces (ou 4 pouces) en morceaux de (4x5) cm est une opération délicate. La surface de la plaque est au préalable protégée par une résine. Lors de la découpe, la résine évite d'éventuelles rayures, mais surtout

elle protège la surface de la pollution par les poussières. La découpe est assurée par une scie diamantée automatique. Les échantillons peuvent alors être nettoyés. Cette étape est réalisée dans la salle blanche (classe 10000) du CEETAM (Centre d'Etude et d'Enseignements des Technologies Approfondies et de Microsystème) à l'IEF.

**b. Préparation ex-situ :** La méthode de nettoyage chimique de Shiraki [Ish86] qui porte le nom de son inventeur est la méthode la plus utilisée actuellement en épitaxie. Elle a été développée à partir de la méthode classique de nettoyage chimique à base de peroxyde, dite méthode RCA (Radio Corporation of America), utilisée principalement dans l'industrie [Ken70, Hen71, Ker84] et qui se caractérise par trois étapes : le dégraissage, le retrait d'impuretés de type organique et le retrait d'impuretés de type métallique.

La procédure est la suivante :

<b><i>Dégraissage</i></b>
Acétone (10 min) + rinçage à l'eau désionisée (EDI) (5 min) Ethanol (10 min) Trichloréthylène chaud (10 min) Trichloréthylène froid (10 min) Ethanol (quelques secondes) + EDI (5 min) Ethanol (nouveau) (10 min) + EDI (5min) <i>(toute étape présentée ci-dessus est réalisée avec une agitation ultrasonique)</i>
<b><i>Attaque Acide</i></b>
HF dilué à 5% (30 sec) + EDI (5 min) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (2 : 1) (10 min) + EDI (5 min) HF dilué à 5% (30 sec) + EDI (5 min) HNO <sub>3</sub> chauffé à 80 °C (10 min) + EDI (5 min)
<b><i>Passivation de la surface</i></b>
HF dilué à 5% (30 sec) + EDI (5 min) HCl : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : H <sub>2</sub> O (3 : 1 : 1) (10 min) + EDI (5 min) Séchage sous un flux continu d'azote

L'étape de dégraissage a pour but d'enlever les contaminations telles que la résine et les autres résidus organiques et métalliques provenant du découpage ou du stockage des substrats. Elle est constituée d'une succession de trempages des substrats dans des solvants dans l'ordre présenté avec agitation ultrasonique.

L'élimination de la couche d'oxyde natif, qui est souvent contaminée par des hydrocarbures, du CO<sub>2</sub>, du CO contenus dans l'air, est effectuée par une attaque chimique à l'acide fluorhydrique dilué à 5 % dans de l'eau désionisée. Les substrats subissent ensuite des cycles d'oxydation-désoxydation qui ont pour but d'éliminer les traces d'impuretés résiduelles de type organique (par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), la concentration de carbones résiduels (par HNO<sub>3</sub> bouillant), et les traces d'impuretés de type métallique (par HCl : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O).

L'étape d'oxydation de la surface du substrat par la solution HCl : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O nous permet de former une couche d'oxyde passif dont l'épaisseur est de 6-8 Å. Cette couche d'oxyde sert à protéger la surface de la contamination lors de sa manipulation avant l'introduction dans l'enceinte ultravide. Le transport des substrats nettoyés de la salle blanche vers la chambre de croissance est réalisé sous flux d'azote pour minimiser la contamination.

**c. Préparation *in-situ* :** Avant l'épitaxie, la couche d'oxyde passif doit être désorbée *in-situ*. Le processus de désorption suit plusieurs paliers de montée en température :

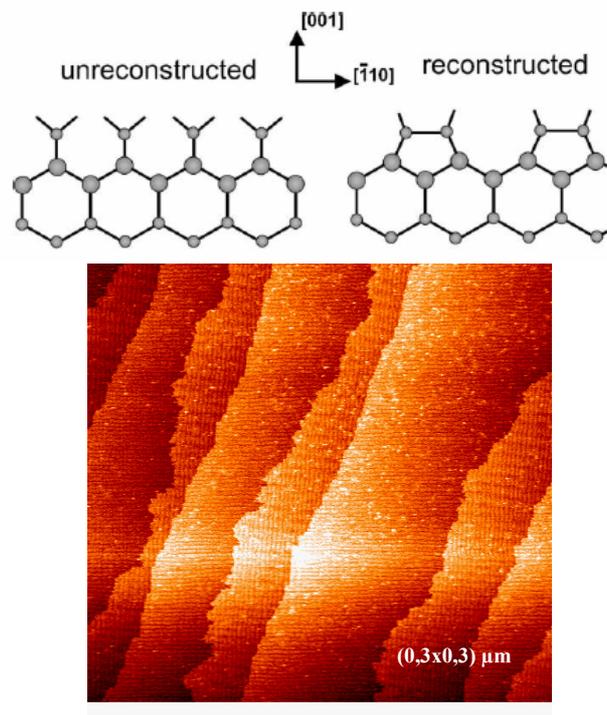
La première étape est le dégazage à 300-350 °C d'une dizaine d'heures afin de désorber les molécules d'eau et les hydrocarbures de la surface de silice.

Dans la deuxième étape, la température est progressivement montée jusqu'à 650 °C (quelques heures) pour désorber les composés carbonés, comme CO, CO<sub>2</sub>. On laisse la pression redescendre vers 1.10<sup>-9</sup> Torr avant de réaliser la désorption de la couche d'oxyde.

La dernière étape est la désorption de l'oxyde. Il y a deux méthodes : Une méthode consiste à réaliser une succession de flashes thermiques en augmentant très rapidement la température du substrat à 1100 °C. L'opération est répétée deux à trois fois. Au cours de cette procédure, la pression de la chambre ne doit pas dépasser 2.10<sup>-8</sup> Torr pour éviter la re-contamination du substrat. L'autre méthode est la

désorption assistée par silane. On envoie pour cela un faible flux de silane sur le substrat de Si porté à une température de 800 °C. Une réaction a lieu en surface suivant la réaction :  $\text{SiO}_2 + \text{SiH}_4 \rightarrow 2\text{SiO} (\text{gaz}) + 2\text{H}_2 (\text{gaz})$ .

*d. Reconstruction de la surface Si (001)-(2x1)* : Une fois que la désorption totale de la surface est effectuée, la surface du Si(001) est propre et présente une reconstruction (2x1). Une observation par STM réalisée au CRMC-N (Marseille) est donnée sur la figure (1.6.3).



**Figure 1.6.3** : Image STM d'une surface de Si(001) obtenue au CRMC-N (Marseille) après désorption de couche d'oxyde chimique. La reconstruction (2x1) de la surface est caractérisée par des dimères orientés suivant les directions [110].

L'arrangement des atomes à la surface n'est pas le même que celui des atomes dans le cristal. En effet, les liaisons chimiques mises en jeu sont fortement covalentes et donc dirigées. La rupture de telles liaisons lors de la création de la surface induit des liaisons pendantes (dangling bonds) pour les atomes formant la surface. La minimisation de l'énergie superficielle ne se fera pas par relaxation qui suppose la dilatation ou la compression des distances inter-réticulaires du cristal mais grâce à la

reconstruction. Le nombre de liaisons pendantes est diminué par la création de dimères Si-Si qui ont une orientation différente d'une terrasse à l'autre. Cette reconstruction modifie la périodicité du réseau réciproque de surface et donne lieu à l'apparition des raies de diffraction RHEED supplémentaires (raies d'ordre 1/2).

Une fois que la désorption est achevée, l'épitaxie peut démarrer. Les phases de désorption et de croissance sont contrôlées *in-situ* par diffraction électronique en incidence rasante (RHEED).

### **I.6.5 Préparation des échantillons avec motifs**

Dans cette partie, nous montrons le processus de préparation des échantillons. À partir de la lithographie optique et gravure ionique réactive, nous obtenons des motifs de formes et de tailles différentes. Les échantillons, par la suite, seront nettoyés pour une croissance optimale.

#### ***Lithographie et Gravure***

La lithographie est réalisée sur des substrats de 8 pouces (200 mm) de diamètre. L'utilisation de rayonnements ultra-violet durs (DUV-Deep Ultra-Violet) ( $\lambda = 248$  nm) est destinée à briser les chaînes du polymère utilisé comme résine. Elle permet d'obtenir une résolution de 200 - 300 nm.

Les étapes de lithographie optique présentées à la figure (1.6.4) sont les suivantes: La première consiste à nettoyer la surface de l'échantillon. Cette étape est achevée par la formation d'une couche d'oxyde thermique, dont l'épaisseur est de 300 nm. Dans la deuxième étape, la résine est étalée sur les échantillons à l'aide d'une tournette. Les échantillons sont ensuite étuvés à plus de 120 °C pour améliorer l'adhérence de la résine sur l'échantillon et pour réduire la teneur en solvant. Par la suite, l'échantillon est exposé à travers un masque de chrome (Cr). Le développeur utilisé est sélectif en terme de masse moléculaire et ne dissout que les chaînes de polymères qui ont été brisées par les rayonnements (dont la masse moléculaire est inférieure au seuil de dissolution). Après cette étape, nous avons des motifs dessinés dans la couche de résine. La silice non protégée par la résine est ensuite gravée.

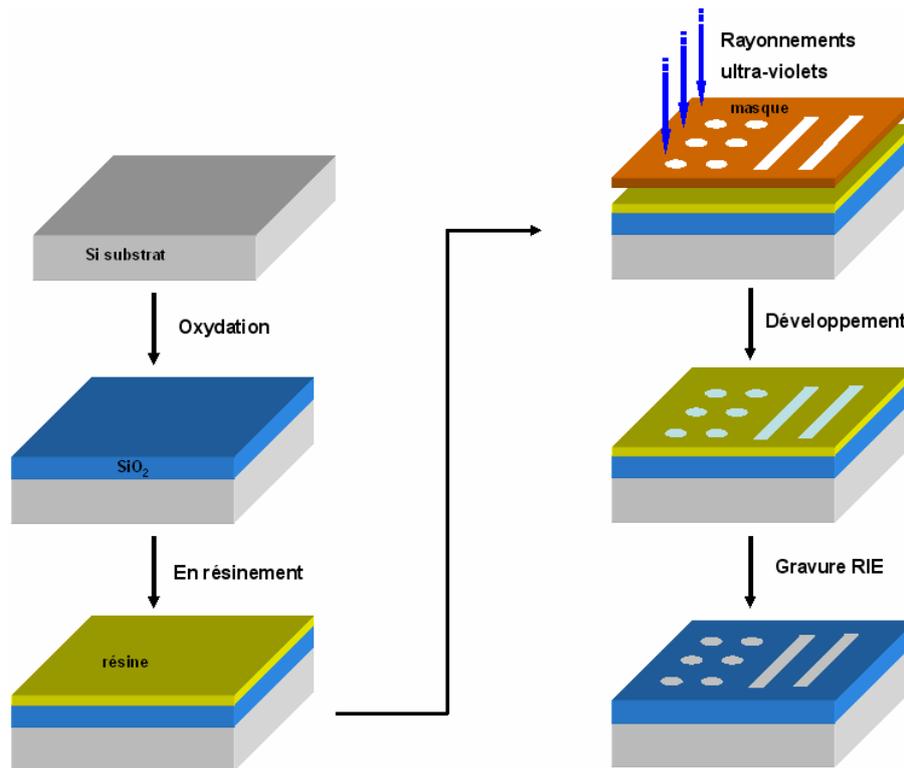


Figure 1.6.4 : Processus de lithographie optique et gravure ionique réactive (RIE).

La méthode la plus utilisée pour obtenir un motif dans une couche de silice après lithographie optique est la gravure ionique réactive (RIE - Reactive Ion Etching). Le principe de cette méthode est de bombarder les échantillons par les ions d'un plasma en introduisant des espèces réactives qui altèrent l'énergie de liaison des atomes en surface. Pour graver une couche de silice, on utilise généralement des gaz fluorés, ceci afin d'obtenir une bonne anisotropie des motifs gravés.

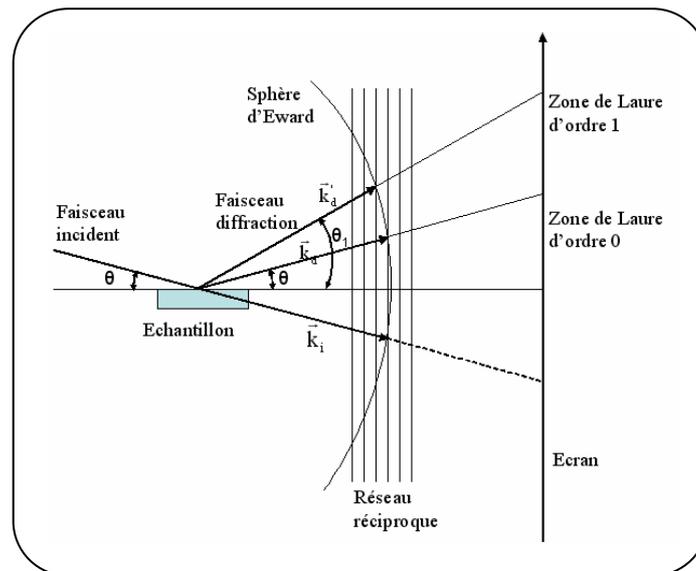
Les processus chimiques mis en jeu lors de la RIE sont :

- La création d'espèces réactives initiées par le transport d'énergie des électrons du plasma aux molécules du gaz
- La diffusion des réactifs vers la surface à graver
- L'adsorption des réactifs sur la surface et la diffusion en surface vers les sites actifs
- La réaction entre le fluor et la silice conduisant à la formation d'un composé volatil qui s'évapore à la surface.

## I.7 Les techniques d'analyses

### I.7.1 Caractérisation *in-situ* par RHEED

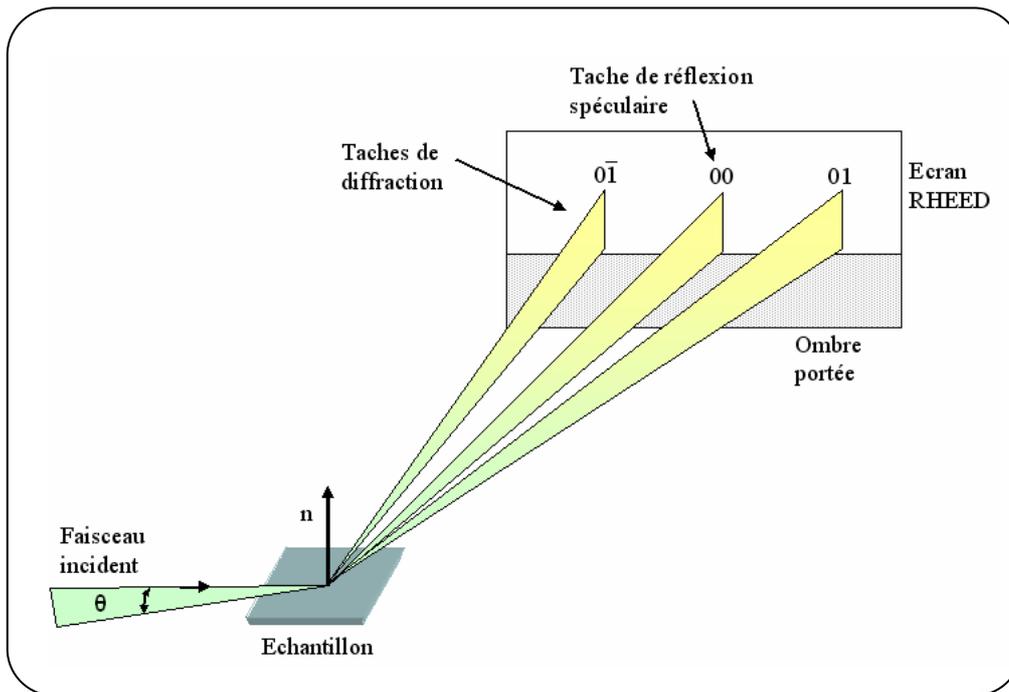
La diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED-Reflection High Energy Electron Diffraction) est une technique qui permet d'étudier la structure et la symétrie des surfaces *in-situ*. Cette technique repose sur la nature ondulatoire des électrons et sur l'interaction de ceux-ci avec la matière. L'analyse de surface peut être obtenue en utilisant des électrons énergétiques ( $\sim 30$  keV). Compte tenu de la valeur assez élevée du libre parcours moyen, il est nécessaire de travailler en incidence rasante pour avoir uniquement accès à la structure des premiers plans atomiques de la surface.



**Figure 1.7.1 :** Interprétation schématique de la diffraction lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et la surface.

Pratiquement, les électrons arrivent sous une incidence de quelques degrés (1-4 °). Les électrons diffractés font fluorescer un écran et le cliché peut ensuite être enregistré à l'aide d'une camera CCD (Coupled Charge Display). Les diagrammes de diffraction sont obtenus par l'intersection de la sphère d'Ewald et du réseau réciproque de la surface de l'échantillon, constitué de tiges perpendiculaires au plan diffractant (figure 1.7.1). Théoriquement, la figure de diffraction devrait être formée de points pour une

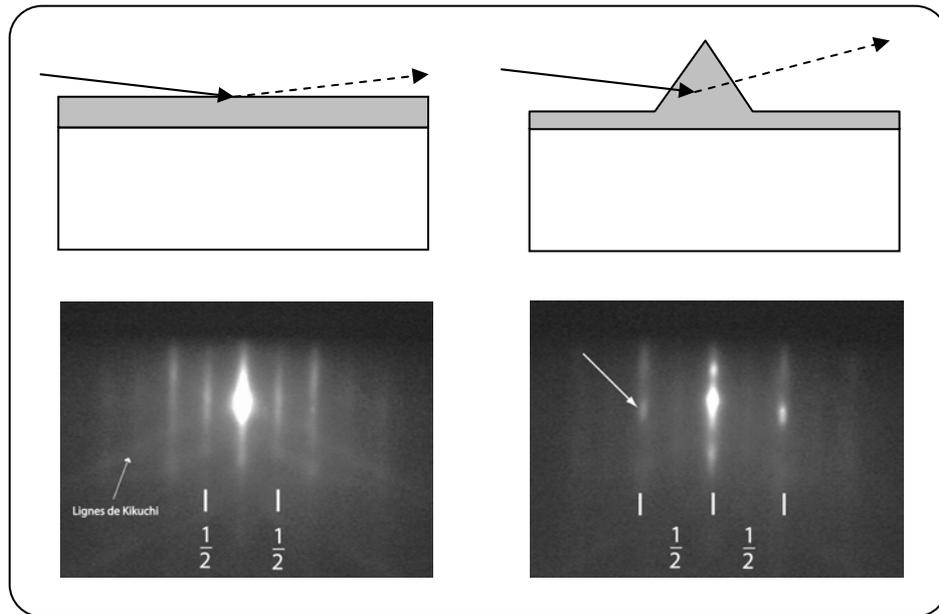
surface parfaitement lisse dans les conditions de diffraction idéales. Cependant, la dispersion en angle et en énergie du faisceau d'électrons ainsi que la qualité cristalline imparfaite de la surface, et surtout le fait que la rayon de la sphère d'Ewald est très grand devant la périodicité du réseau réciproque fait que les spectres apparaissent sous forme de tiges (figure 1.7.2).



**Figure 1.7.2 :** Schéma de principe de la diffraction RHEED ; des tiges de diffraction sont observées sur l'écran à cause de la qualité cristalline imparfaite de la surface et aussi de la dispersion angulaire et énergétique du faisceau d'électrons.

Il faut noter que seuls les électrons qui interagissent avec la surface (quelques nanomètres) subissent des chocs élastiques. Ils sont à l'origine de la figure de diffraction. Par ailleurs, la diffusion inélastique des autres électrons transforme le faisceau incident et constitue une source 'ponctuelle' dans l'échantillon à l'origine de lignes supplémentaires: les lignes de Kikuchi, qui traduisent un matériau bien cristallisé.

Lorsqu'il y a une rugosité à la surface de l'échantillon, par exemple des îlots, la diffraction du faisceau incident ne s'effectue plus en réflexion, mais en transmission. La rugosité amène les électrons à traverser les îlots de matière et crée un diagramme de taches (figure 1.7.3).



**Figure 1.7.3 :** Diagramme de RHEED d'une couche 2D présentant une reconstruction (2x1) et d'une surface contenant d'îlots 3D. La transition de 2D-3D est observée.

## I.7.2 Caractérisation ex-situ

### a. Observation morphologie par AFM et STM

- AFM (Atomic Force Microscopy) : Inventé en 1986, la microscopie à force atomique est une technique non-destructive qui permet d'observer la topographie et de mesurer la résistance de la surface d'un échantillon (en mode contact). Le principe de fonctionnement de l'AFM est basé sur la détection des forces inter - atomiques s'exerçant entre une pointe associée à un levier de constante de raideur fixée, et la surface de l'échantillon. Il s'agit des forces de type électrostatique, des forces de Van der Waals et des répulsions de nuages électroniques. Il existe plusieurs modes de travail, mais en général on les divise en mode contact et en mode non contact.

- STM (Scanning Tunneling Microscopy) : Cette technique est basée sur un phénomène physique connue depuis les origines de la mécanique quantique, l'effet tunnel. Un STM est constitué de deux électrodes de conductivité raisonnable dont l'une a la forme d'une pointe et l'autre est la surface d'un échantillon (conducteur ou semiconducteur, pas isolant). La distance entre pointe - échantillon est de l'ordre de quelques angströms. Si une tension de polarisation est appliquée entre la pointe et la

surface, les électrons ont une probabilité non nulle de passer d'une électrode à l'autre et un courant tunnel va donc se créer. Le principe de l'expérience consiste à déplacer la pointe au-dessus de la surface de l'échantillon en maintenant le courant tunnel constant par un dispositif d'asservissement. La distance pointe - échantillon reste constante et l'enregistrement des déplacements verticaux de la pointe reproduit alors fidèlement la topographie de la surface en résolution atomique.

Dans notre travail, les mesures de la topographie de la surface des échantillons sont effectuées par l'AFM (Park Scientific) installé à l'IEF. Les images de conduction de la surface sont obtenues par l'AFM (Nanoscope III) au Laboratoire de Génie Électrique de Paris (LGEP) en mode contact. Nous observons aussi la qualité de la surface et le processus de désorption partielle à l'aide d'un STM (Omicron) au CRMC-N, Marseille.

#### ***b. Observation par MEB et HRTEM***

- MEB : La microscopie électronique à balayage permet d'obtenir des images de la surface d'un échantillon. Outre la large gamme de grossissement, la MEB a la particularité d'offrir une très grande profondeur de champ. En revanche, la mesure absolue des dimensions dans le sens de la hauteur n'est pas possible. Le principe de cette technique est l'analyse des émissions (électrons secondaires, rétrodiffusés) lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons (quelques dizaines de  $keV$ ) et la surface de l'échantillon. Ce faisceau balaye la surface à étudier et le signal est détecté. À chaque point de la zone balayée sur l'échantillon correspond donc un point sur l'écran de visualisation.

À l'IEF, nous disposons d'un MEB (XL30S-FEG, Philips) à haute résolution. Nous utilisons cette technique pour observer une plus grande surface qu'en AFM. Nous observons aussi la qualité du fond et du flanc des motifs gravés.

- HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy) : Les mesures en HRTEM ont été effectuées à l'Institut de Microcaractérisation, Université Erlanger-Nuremberg, Allemagne, et à l'ESPCI à Paris dans le cadre d'une collaboration. On utilise des faisceaux d'électrons accélérés à 100 kV pour sonder la matière. Ces faisceaux traversant l'ensemble d'un échantillon très mince sont diffractés par les atomes de l'échantillon. La résolution des images peut atteindre 0,23 nm.

Cette technique est très utile pour déterminer les défauts dans des structures à étudier. Elle permet d'observer l'effet d'auto-organisation verticale des îlots dans les multicouches. Ainsi, nous cherchons à relier la structure atomique et les contraintes locales à la composition et autres effets de ségrégation dans ces structures.

### ***1.7.3 Techniques de caractérisation optique***

#### ***a. Photoluminescence (PL) et Microspectroscopie de Photoluminescence ( $\mu$ -PL) :***

La photoluminescence est une puissante technique optique permettant de caractériser les matériaux. Elle fournit des renseignements sur les propriétés du matériau (l'énergie de bande interdite, la composition du matériau dans des alliages), les défauts superficiels radiatifs tels que les accepteurs et les donneurs, et les impuretés qui présentent des transitions internes. Son principe de fonctionnement est simple. En excitant un échantillon avec un faisceau laser dont les photons ont une énergie supérieure à celle de la bande interdite du matériau étudié, on génère des paires électron - trou. Pour revenir à l'état d'équilibre, les paires électron - trou se recombinent suivant différents processus dont certains sont radiatifs. La photoluminescence consiste à mesurer ces recombinaisons radiatives en enregistrant la variation spectrale de l'intensité de luminescence.

Dans l'expérience, les échantillons sont placés dans un cryostat qui permet de mesurer la photoluminescence en fonction de la température, de 4 K (température de l'hélium liquide) à 300 K. Le pompage optique utilise un laser Ar<sup>+</sup> (longueur d'onde 514 nm) traversant un hacheur mécanique à une fréquence de 30 Hz. La luminescence est collectée depuis la surface de l'échantillon par un ensemble de lentilles, de miroirs et un spectromètre (monochromateur) balayant automatiquement de 0,7 à 2  $\mu$ m en longueur d'onde. Le signal est ensuite détecté par un détecteur germanium refroidi à l'azote liquide.

Pour mesurer la photoluminescence provenant d'un îlot ou d'un empilement d'îlots, nous disposons à l'IEF d'un montage de microspectroscopie de photoluminescence. L'excitation et la collection de la photoluminescence utilisent le même objectif d'une ouverture numérique de 0,6. La taille du spot laser focalisé est de 1 à 2  $\mu$ m.

**b. Microspectroscopie Raman ( $\mu$ -Raman) :** Les mesures des spectres Raman ont été effectuées à l'Institut de Microcaractérisation, Allemagne, par  $\mu$ -Raman (Jobin Yvon). Son principe est relativement simple. Il consiste à envoyer une lumière monochromatique sur l'échantillon et à analyser la lumière diffusée. Il peut y avoir une diffusion élastique (diffusion Reyleigh) et une diffusion inélastique (diffusion Raman) lors d'un échange d'énergie entre le rayonnement et les phonons.

Dans notre cas, nous utilisons la  $\mu$ -Raman pour caractériser les énergies de vibration (modes de phonon) et pour estimer la composition d'une structure dans l'alliage de SiGe dans le cas des multicouches.

#### ***1.7.4 Caractérisation électrique***

Pour caractériser les propriétés électriques des structures, nous disposons d'un appareil Keithley 236 et un pont automatisé HP 4280 à une fréquence de 1 MHz pour faire des mesures courant - tension et capacité - tension. Les mesures sont effectuées à des températures comprises entre 95 K et 300 K.

Nous mesurons aussi les caractéristiques courant - tension à température ambiante à une position définie sur l'échantillon grâce à un point contact de mesure par l'AFM (travail en mode contact).



## **Chapitre 2**

# **Épitaxie sélective des îlots de Ge dans des ouvertures obtenues par désorption partielle**

### **II.1 Introduction**

Ces dernières années, l'intérêt des chercheurs travaillant sur l'épitaxie sélective des îlots de Ge/Si(001) s'est focalisé sur la réduction de taille des îlots, d'une part, et sur leur homogénéité en taille, d'autre part. Ce travail est motivé par des perspectives d'application dans les domaines de l'optoélectronique et de l'électronique. Deux approches sont envisagées pour la croissance. L'une est le dépôt de Ge dans des fenêtres ouvertes par une méthode conventionnelle comme la lithographie optique ou par faisceau d'électrons. L'avantage de cette méthode est de créer des fenêtres parfaitement régulières en dimensions, dans lesquelles des îlots de Ge sont formés. L'inconvénient de cette méthode est d'impliquer plusieurs étapes technologiques. L'autre méthode présentée dans ce chapitre est le dépôt de Ge dans des ouvertures, dont la dimension latérale est de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètre, obtenues grâce au contrôle de la température et du temps d'un processus de désorption partielle d'une couche mince de silice. La couche d'oxyde, dont l'épaisseur est de 6-8 Å, est préparée par voie chimique, suivant la méthode de nettoyage de Shiraki modifiée (voir section I.6.4), qui est la méthode couramment utilisée en épitaxie.

Nous présentons dans ce chapitre la cinétique de formation des ouvertures obtenues par désorption thermique d'une couche mince de silice. L'évolution des ouvertures en fonction de la température et du temps de désorption est étudiée. Par la suite, nous étudierons la croissance sélective de Si et de Ge dans ces ouvertures.

## II.2 Cinétique de désorption partielle de SiO<sub>2</sub>

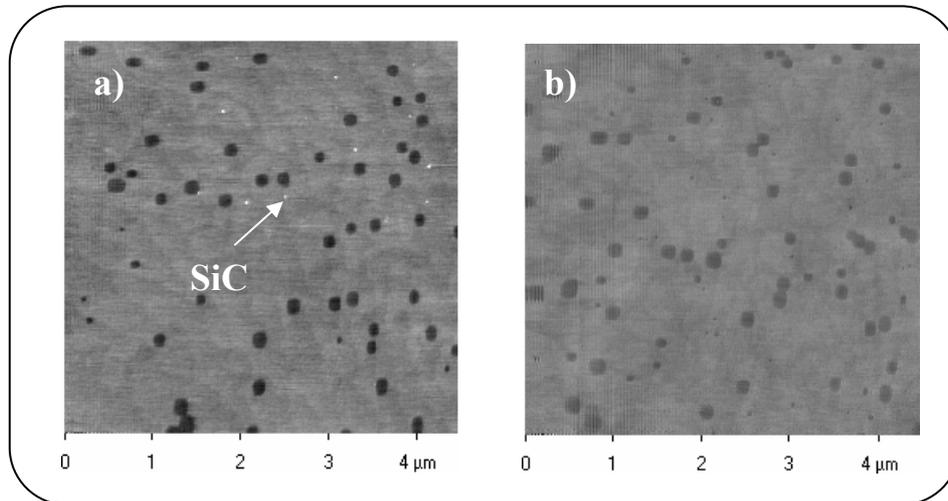
Le premier résultat sur la formation d'ouvertures en surface du système SiO<sub>2</sub>/Si(001), concernait une épaisseur d'oxyde d'environ 300 Å [Tro85]. D'autres études ont suivi sur la désorption d'une couche d'oxyde épaisse [Lie87, Kob90, Rub90, Kob92, Joh92, Sun92, Gra96, Wei96] ou d'une couche mince, formée par oxydation sèche ou dans l'ultra vide [Wat97, Mar97, Fuj98]. Dans notre travail, la couche de silice est préparée suivant la méthode de nettoyage de Shiraki modifiée que l'on a présentée dans le chapitre précédent. La désorption est vraisemblablement initiée à partir des défauts localisés dans la couche de silice ou à son interface avec le silicium, i.e des lacunes ou de simples distorsions des liaisons Si-O-Si. La dimension des ouvertures formées varie de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètre. Nous montrons que dans cette gamme de diamètres d'ouverture, le processus de désorption partielle dépend de la température et du temps de désorption.

### II.2.1 Étapes de désorption

Le processus de désorption partielle suit plusieurs paliers de montée en température. La première étape est un dégazage dans la gamme de température 300 - 350 °C ayant pour but d'évaporer les molécules d'eau et les hydrocarbures de la couche de silice. Pendant le dégazage, la température est montée progressivement de façon que la pression ne dépasse pas 10<sup>-8</sup> Torr.

Pour la deuxième étape, la température d'échantillon est augmentée jusqu'à 680 °C pour évaporer les molécules carbonées comme CO, CO<sub>2</sub> de la couche de silice. L'état de la surface après désorption partielle dépend sensiblement de cette étape. Aux températures comprises entre 550 °C et 680 °C, les molécules contenant du carbone dans la couche s'évaporent. Pour diminuer la ré-adsorption de ces molécules qui reviendraient sur la surface de silice, la pression dans le bâti ne peut pas dépasser une valeur de 10<sup>-9</sup> Torr. Cette étape est effectuée pendant quelques heures pour assurer une surface parfaitement propre avant de former des ouvertures. La figure (2.2.1) présente la morphologie d'une surface après désorption partielle. On peut trouver des contaminations de carbure de silicium en surface si la préparation de surface n'est pas effectuée scrupuleusement (a) alors qu'aucun précipité de SiC n'apparaît lors d'une

préparation bien conduite (b). Notons que cette étape est arrêtée au moment où la pression dans la chambre de croissance revient autour de  $5 \times 10^{-10}$  Torr, une bonne condition pour l'étape suivante.



**Figure 2.2.1 :** Morphologie obtenue par AFM d'une surface de Si(001) après désorption partielle à 750 °C. En (a), des agrégats de SiC sont apparus sur la surface, alors qu'aucun précipité de SiC n'apparaît lors d'une préparation bien conduite (b).

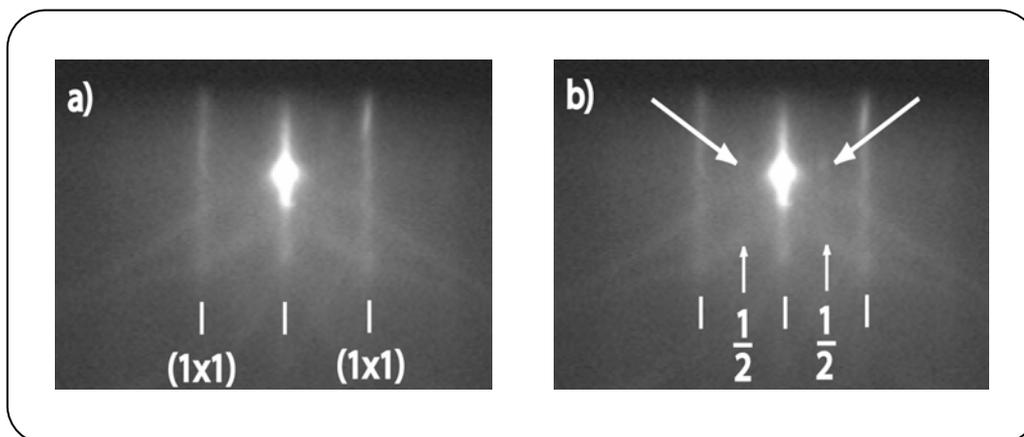
La dernière étape est l'ouverture des fenêtres à une température entre 730 et 820 °C. À ces températures, des ouvertures sont formées par réaction de la silice avec le silicium à l'interface pour former du monoxyde volatil.

Dans le paragraphe suivant, nous montrons la formation et l'évolution des ouvertures dans une couche mince d'oxyde de 6-8 Å d'épaisseur en fonction de la température et du temps de désorption.

## II.2.2 Influence de la température

De nombreuses expériences de désorption partielle ont été effectuées dans la gamme de températures entre 730 et 820 °C. Notons que plusieurs techniques ont été utilisées pour analyser l'évolution de la surface, soit les techniques *in-situ* comme le STM [Wei96, Mar97, Fuj98] ou RHEED [Kob92, Lam03], soit les techniques *ex-situ* comme l'AFM et le SREM [Tro85, Lie87]. Dans nos cas, nous avons combiné le RHEED et le STM dans l'ultravide (dans un bâti au CRMC-N - Marseille) pour

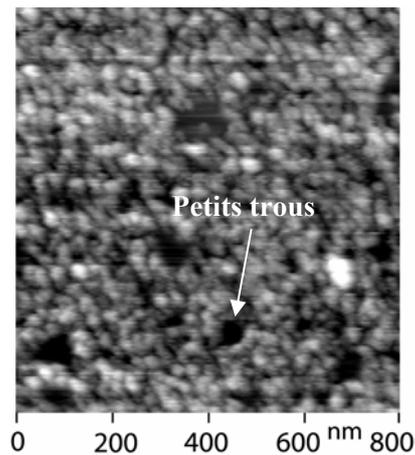
observer la nucléation et la formation des ouvertures sur une couche de silice. Ceci nous permet d'obtenir les diagrammes de RHEED et d'observer l'évolution de la surface en fonction du temps de désorption. D'autre part, l'AFM *ex-situ* nous permet d'obtenir une information sur la morphologie de la surface à température ambiante après désorption.



**Figure 2.2.2 :** Diagramme du RHEED d'une surface avant désorption (a), les taches (1x1) montrent que la surface n'est pas reconstruite. Après 35 min de désorption à 750 °C, des faibles taches d'ordre 1/2 apparaissent (b). Ceci montre que la surface est reconstruite, mais dans des zones de surface réduites.

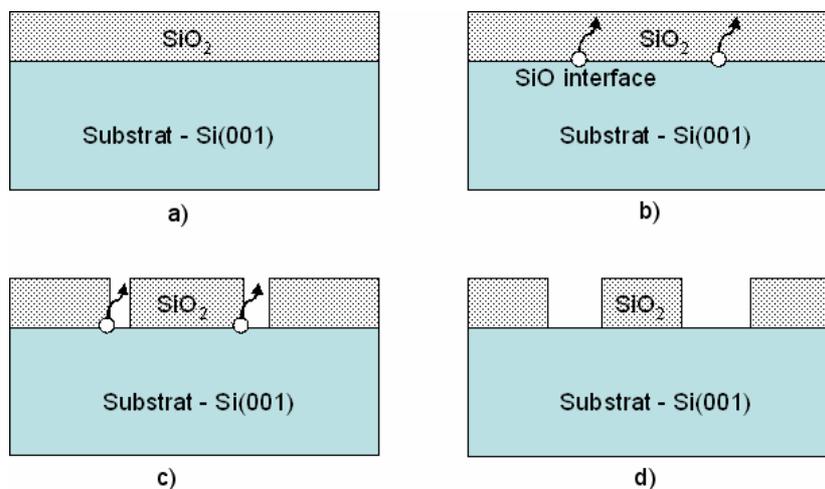
La figure (2.2.2) présente les diagrammes du RHEED d'une surface couverte par une couche d'oxyde (a) et après désorption partielle à 750 °C pendant 35 min (b). L'absence des raies 1/2 sur le diagramme (a) montrent clairement que la surface n'est pas reconstruite. La couche d'oxyde est suffisamment mince pour que le faisceau d'électrons en incidence rasante détecte l'état cristallin de la surface de silicium au-dessous de cette couche. Le RHEED montre une surface de très bonne qualité avec l'apparition des lignes de Kikuchi. Lors de la désorption à 750 °C, le diagramme du RHEED après 35 min (b) montre de faibles taches 1/2, caractéristique d'une reconstruction (2x1) partielle de la surface du silicium. Des petites ouvertures sont donc formées en surface de la silice et donnent une signature détectée par le RHEED.

Par STM, nous pouvons observer des petites ouvertures de quelques dizaines de nanomètres de largeur formées dans la couche de silice après quelques minutes de désorption, qui sont présentées également dans la figure (2.2.3).



**Figure 2.2.3 :** Image STM d'une surface de silice après 5 min de désorption. Des petites ouvertures de quelques dizaines de nanomètres de largeur sont observées (l'expérience a été effectuée au CRMC-N-Marseille).

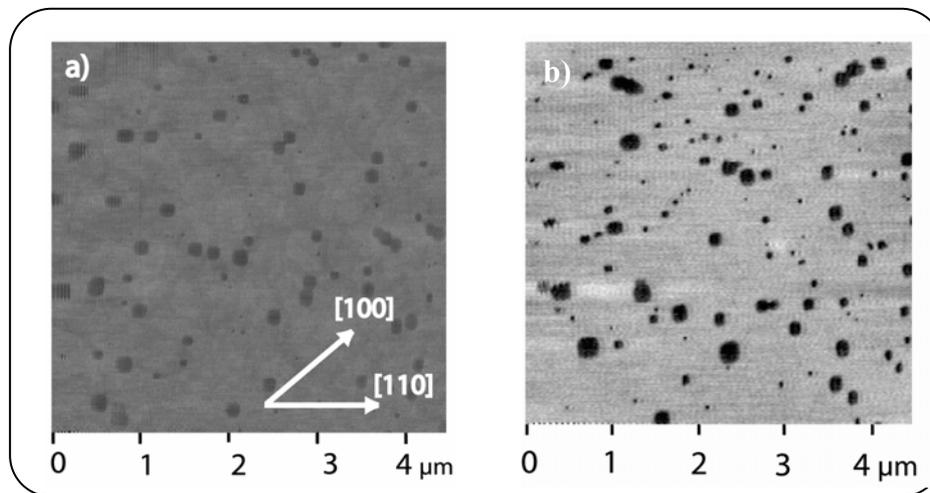
Des chercheurs [Rub90] ont proposé un mécanisme de la nucléation des ouvertures, qui est montré dans la figure (2.2.4).



**Figure 2.2.4 :** Diagramme schématique de la nucléation et de l'élargissement des ouvertures dans la couche de silice. (a) le substrat de silicium est couvert par une couche de silice; (b) la réaction entre silicium et silice à l'interface; (c) des petites ouvertures sont formées à travers des sites de défaut à l'interface ou dans la couche de silice; (d) l'élargissement des ouvertures.

Tout d'abord, la surface de silicium est couverte par une couche de silice préparée soit par la voie chimique, soit par la voie thermique (a). Ensuite, à la température de désorption, l'interaction entre des atomes de silicium et ceux de silice a lieu à l'interface

SiO<sub>2</sub>/Si pour former des produits SiO suivant la réaction :  $SiO_2 + Si \rightarrow 2SiO$  (b). Des produits SiO s'évaporent de la surface au travers des sites de défauts dans la couche d'oxyde et à l'interface SiO<sub>2</sub>/Si pour former des ouvertures (c). Enfin, les ouvertures s'élargissent due à la réaction entre le silicium et la silice à leur périmètre (d). Dans notre cas, la désorption partielle est effectuée dans une gamme de faible température entre 730 - 820 °C. Nous obtenons des ouvertures, dont la dimension varie entre quelques dizaines et quelques centaines de nanomètre. Notons que dans toutes nos expériences, la désorption est arrêtée juste dès l'apparition de raies 1/2 de faible intensité sur le diagramme du RHEED.



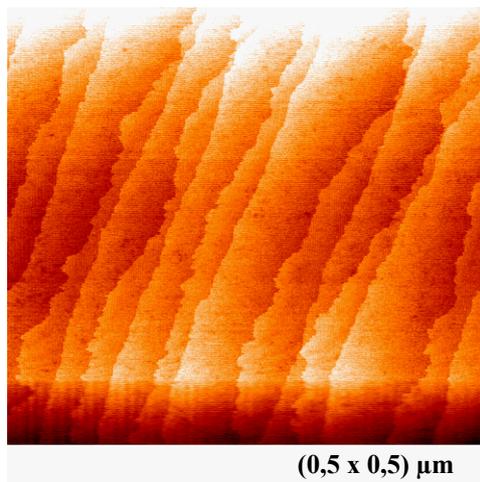
**Figure 2.2.5 :** Image AFM de la morphologie des surfaces de silice après désorption partielle à 750 °C (a), et 820 °C (b). La première montre que les ouvertures sont assez homogènes et de forme rectangulaire, de côté parallèle à la direction [110]. La dernière montre une distribution bimodale des ouvertures en surface. Notons que la désorption est arrêtée quand le RHEED montre de faibles taches 1/2.

La figure (2.2.5) montre des images de la morphologie de la surface de silice après désorption localisée à 750 °C (a) et 820 °C (b). Selon notre observation, à haute température de désorption, plus de 820 °C, les ouvertures circulaires sont formées avec une distribution multimodale en taille (comme les résultats des prédécesseurs). La dimension latérale des ouvertures est de 30 - 300 nm. Cependant, quand la couche d'oxyde est décomposée partiellement à une température aussi basse que 750 °C, les petites ouvertures formées sont de forme carrée et sont assez homogènes. La dimension latérale des ouvertures est d'environ 150 nm et la densité est de  $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ .

Il est intéressant d'observer que l'orientation des ouvertures à base carrée est suivant la direction [110]. Du point de vue de la formation des îlots de Ge dans ces ouvertures, nous ne considérerons que des ouvertures formées à basse température, dont nous pouvons contrôler la taille au travers la durée de désorption.

### II.2.3 Sources des défauts

La formation des ouvertures est induite par la réaction entre le silicium et la silice à l'interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$  pour former du  $\text{SiO}$  volatil. La réaction a lieu sur des sites préférentiels localisés sur des défauts et des impuretés. Les défauts initialement présents dans le substrat du Si peuvent se propager vers la surface due à la qualité du substrat lui-même, mais ils peuvent également apparaître lors des différentes étapes de préparation des échantillons [Sug81].



**Figure 2.2.6 :** Morphologie obtenue par STM (au CMRC-N) d'une surface de  $\text{Si}(001)$  après désorption thermique par un recuit flash à 1150 °C. La surface préparée par la voie chimique humide est parfaitement propre.

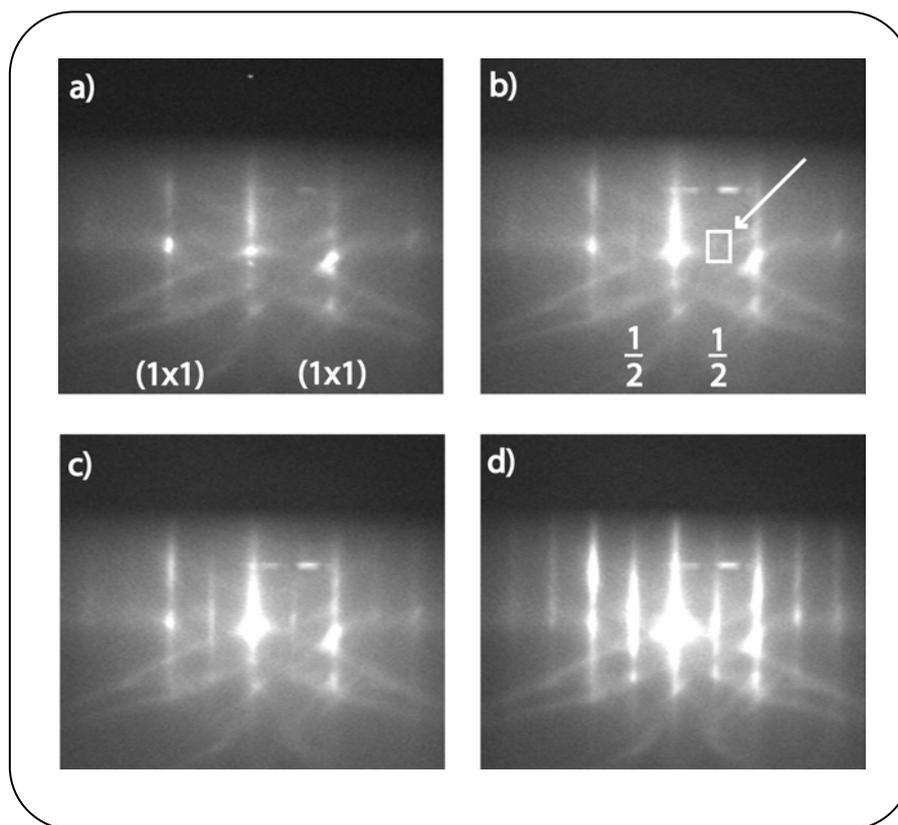
Ainsi, les chercheurs ont montré l'évidence de l'existence de défauts électriques et de défauts chimiques à l'interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  après nettoyage [Slu87, Cas87, Lie87]. Les autres contaminations pouvant être rencontrées proviennent principalement du chauffage indirect des composants du système ultra-vide. L'image STM de la figure

(2.2.6) présente la morphologie d'une surface de Si(001) propre obtenue par des flashes thermiques à 1150 °C.

Donc, pour diminuer l'influence de contaminations inattendues, il faut bien contrôler la pression dans le bâti de croissance, la température et la durée de désorption.

### II.2.4 Évolution des ouvertures en fonction du temps de désorption

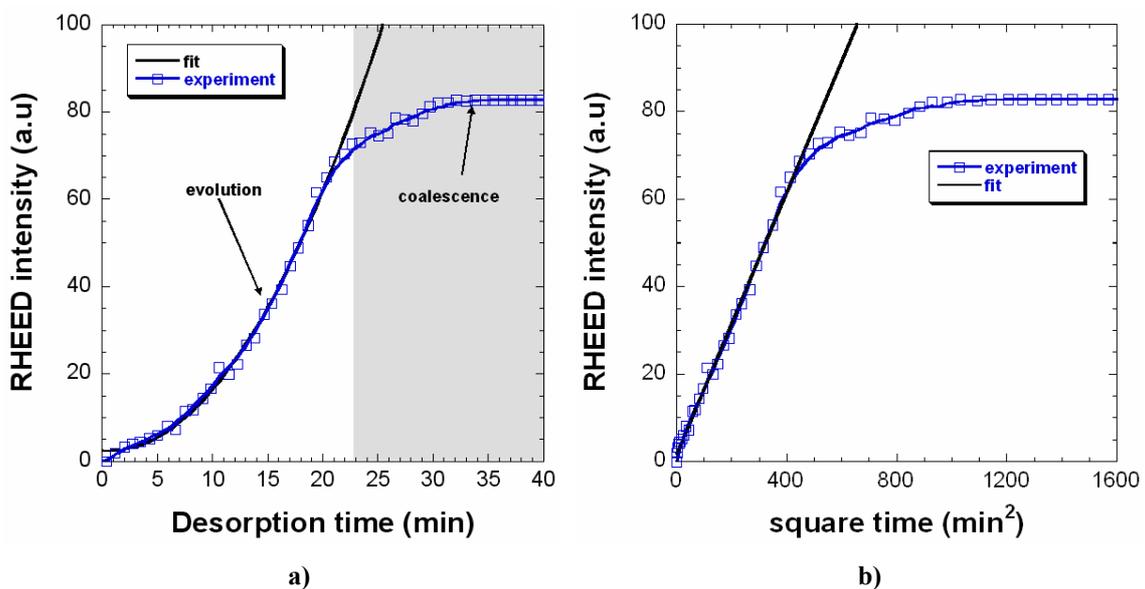
La durée de désorption est un paramètre important. Si la durée est très courte, des ouvertures de faible dimension et de faible densité sont formées. Si la durée est très longue, on atteint la désorption complète de la couche de silice. Nous avons donc étudié l'évolution des ouvertures en fonction du temps de désorption, qui nous permet de mieux comprendre le mécanisme de leur formation.



**Figure 2.2.7 :** Diagrammes RHEED enregistrés durant la désorption d'une surface couverte par une couche de silice de 6-8 Å d'épaisseur à une température de 780 °C : (a) avant désorption, (b) (c) (d) après 5, 15 et 30 min de désorption. Des taches 1/2 deviennent de plus en plus intenses. Ceci montre que la surface se reconstruit peu à peu lorsque le temps de désorption augmente.

Dans nos expériences, le RHEED est une technique efficace pour contrôler l'évolution des ouvertures. Nous avons mesuré en fonction du temps l'intensité de la luminosité d'une raie 1/2 sur le diagramme RHEED, en adoptant comme la température de désorption à 780 °C. Ceci a permis d'observer clairement des étapes de l'évolution des ouvertures. Rappelons que la formation d'ouvertures est liée à l'apparition de faibles raies 1/2 sur le diagramme RHEED. Par contre, si les raies 1/2 deviennent aussi claires que les taches (1x1), la plus grande partie de la couche de silice est décomposée.

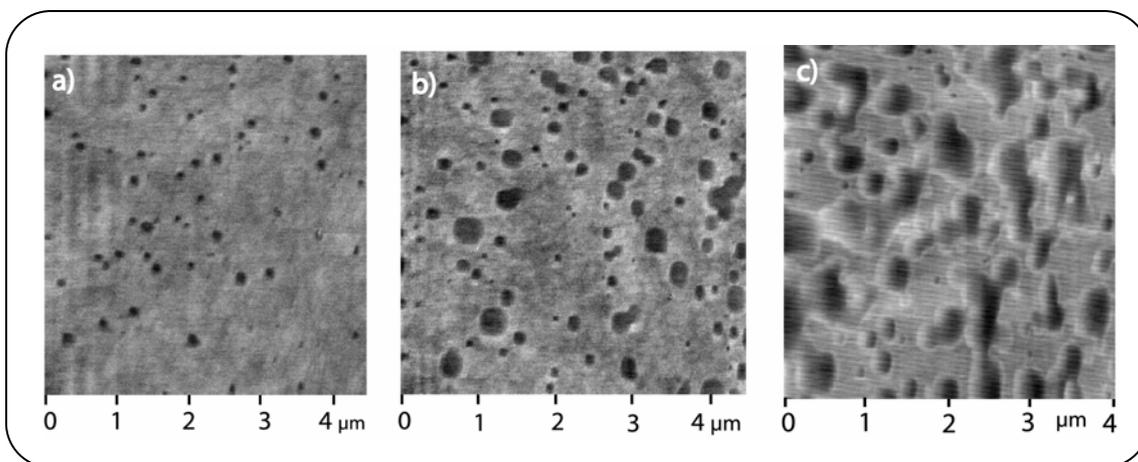
La figure (2.2.7) présente les diagrammes de RHEED avant désorption (a), après 5 min (b), 15 min (c) et 30 min de désorption (d) d'une couche de silice à 780 °C. Sur les diagrammes, on peut observer que l'intensité des taches 1/2 est très faible au début. Puis elle devient de plus en plus importante et les taches s'allongent en direction de la raie spéculaire. Enfin, les taches 1/2 deviennent très nettes, comme des taches (1x1). Au moment où l'intensité devient stable et que le RHEED ne change plus, la surface de silicium est reconstruite parfaitement (2x1) et la couche de silice est décomposée pour sa plus grande part.



**Figure 2.2.8 :** L'évolution de l'intensité de lumière d'une raie 1/2 en RHEED. Deux régimes sont observés : l'évolution latérale et la coalescence des ouvertures. Dans le régime d'évolution, l'intensité augmente en fonction de  $t^2$ , c'est-à-dire la dimension latérale des ouvertures varie linéairement avec le temps de désorption. Dans le régime de coalescence, l'intensité reste stable.

La figure (2.2.8) représente l'évolution de l'intensité d'une raie 1/2 mesurée dans la zone définie par un rectangle sur le diagramme RHEED en fonction du temps de désorption. Nous pouvons diviser cette courbe en deux régimes:

- Le régime d'évolution des ouvertures : Dans ce régime, nous observons que l'intensité de raie 1/2 varie en fonction de  $t^2$ , c'est-à-dire que la surface d'ouverture dépend aussi du temps au carré. Ceci montre que la dimension latérale des ouvertures augmente linéairement avec le temps de désorption. Cet état de fait est confirmé par la courbe d'intensité du RHEED en fonction du carré du temps (figure 2.2.8b). Dans les premières 20 min, l'intensité augmente linéairement avec le carré du temps puis devient stable. Dans ce cas, nous pouvons contrôler la dimension d'ouverture en fonction du temps de désorption.
- Le régime de coalescence : Des ouvertures ont coalescé pour former des grandes ouvertures. Une grande part de la couche de silice est décomposée. Le RHEED alors ne change plus et l'intensité de la luminosité est saturée.



**Figure 2.2.9** : L'évolution d'une surface d'échantillon en fonction du temps de désorption à 780 °C après 10 min (a), 20 min (b) et 30 min (c). Des ouvertures ont coalescé quand le temps de désorption augmente.

La figure (2.2.9) présente les morphologies d'une surface d'un échantillon SiO<sub>2</sub>/Si après 10 min (a), 20 min (b) et 30 min (c) de désorption partielle à 780 °C. Les images AFM montrent que la dimension latérale des ouvertures dépend fortement du temps de

désorption. D'abord, des petites ouvertures homogènes de 150 nm de largeur sont formées après 10 min (notons que de très petites ouvertures sont formées après 5 min). La taille et la distribution de ces ouvertures sont complètement différentes de celles obtenues après 20 min et 30 min de désorption qui sont inhomogènes sur la surface. Nous expliquons ce phénomène par coalescence entre des ouvertures et par élargissement de leur taille à cette température. À ce moment là, le RHEED ne détecte plus d'évolution de la surface. Il reste stable malgré une augmentation du temps de désorption.

Nous avons montré dans cette partie la formation et l'évolution des ouvertures en fonction de la température et du temps de désorption. Nous présenterons dans des parties suivantes la croissance sélective de Si et de Ge dans ces ouvertures.

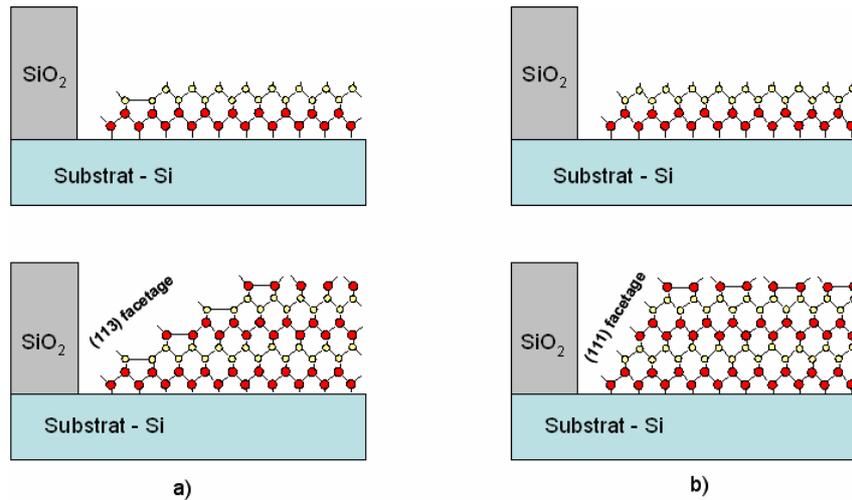
### **II.3 Dépôt de silicium dans les ouvertures**

Dans ce chapitre, nous allons pouvoir déterminer une approche qui permet de localiser la position des îlots. La croissance préalable d'une couche de silicium est particulièrement intéressante, qui joue comme un facteur clé pour la nucléation des îlots de Ge.

#### **II.3.1 Cinétique de la croissance sélective du Si**

La croissance sélective de silicium a été déjà étudiée plusieurs auteurs [Gib85, Ber95, Bas97, Shi00, Shk01, Nit02].

Il est intéressant de rapporter les travaux de Hirayama *et al.* [Hir93]. Ils ont comparé les vitesses de croissance dans les directions (001), (113) et (111), en relation avec la morphologie des pyramides tronquées, dont les facettes peuvent être orientées selon {113} ou {111}. Ils ont montré que les vitesses de croissance sur les faces (001), (113) et (111) sont de 17, 10 et 4 nm/min, respectivement pour 1 sccm de di-silane, puis deviennent 60, 42 et 40 nm/min pour un débit de 15 sccm.



**Figure 2.3.1** : Le modèle proposé par Hirayama *et al.* sur la formation des facettes {113} et des facettes {111} de Si formées par dépôt de silicium dans des cuvettes de silice [Hir93].

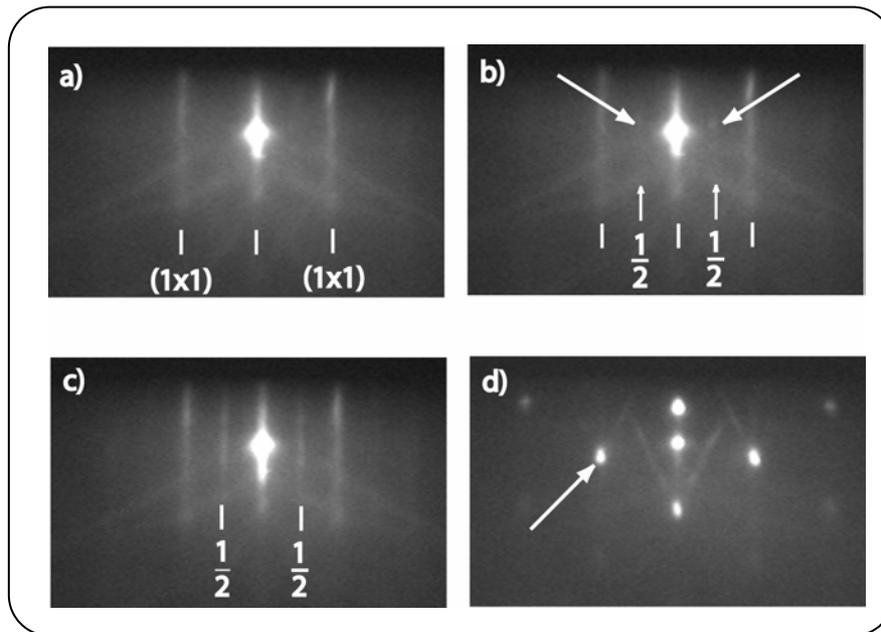
La différence entre la facette {113} et la facette {111} est le site situé au coin de la marche de la couche supérieure (voir la figure (2.3.1)). S'il n'est pas occupé, une liaison entre atomes est créée, ce qui retire une liaison pendante et augmente en conséquence la contrainte dans cette couche. Les énergies de surface selon (001), (113) et (111) sont respectivement de 0,098 ; 0,138 et 0,090 eV.Å<sup>-2</sup> [Bir92]. Ceci suggère que la formation des facettes ne dépend pas seulement de l'énergie de surface mais surtout de la vitesse de croissance.

### II.3.2 Dépôt sélectif de Si

Afin d'éviter le dépôt de silicium sur la surface de la silice, il est important de ne pas effectuer le dépôt de Si à des températures et avec des flux de silane trop élevés. Les conditions de croissance que nous avons choisies, i.e une température de croissance inférieure à 750 °C et un flux de silane inférieur à 10 sccm (pression partielle de silane de l'ordre de quelques 10<sup>-4</sup> Torr), nous ont permis d'éviter le dépôt de Si sur la surface de SiO<sub>2</sub>, ce même pour des dépôts de quelques heures.

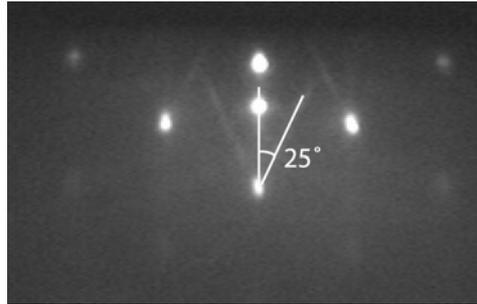
La figure (2.3.2) présente les diagrammes RHEED illustrant les étapes principales de l'évolution de la surface lors du dépôt du silicium. L'état de la surface avant et après 35 min de désorption à 750 °C est respectivement présenté sur les figures (a) et (b). L'observation des raies 1/2 de faible intensité sur la figure (b) indique que la désorption

partielle de la couche d'oxyde a eu lieu. La figure (c) présente le diagramme RHEED obtenu après quelques minutes de dépôt de silicium à une température de croissance de 600 °C et avec un flux de silane de 5 sccm (vitesse de dépôt ~ 1nm/min). On constate que les raies 1/2 deviennent plus visibles, la présence de longues raies de diffraction indique que le dépôt de silicium dans des ouvertures a lieu suivant le mode de croissance couche par couche.



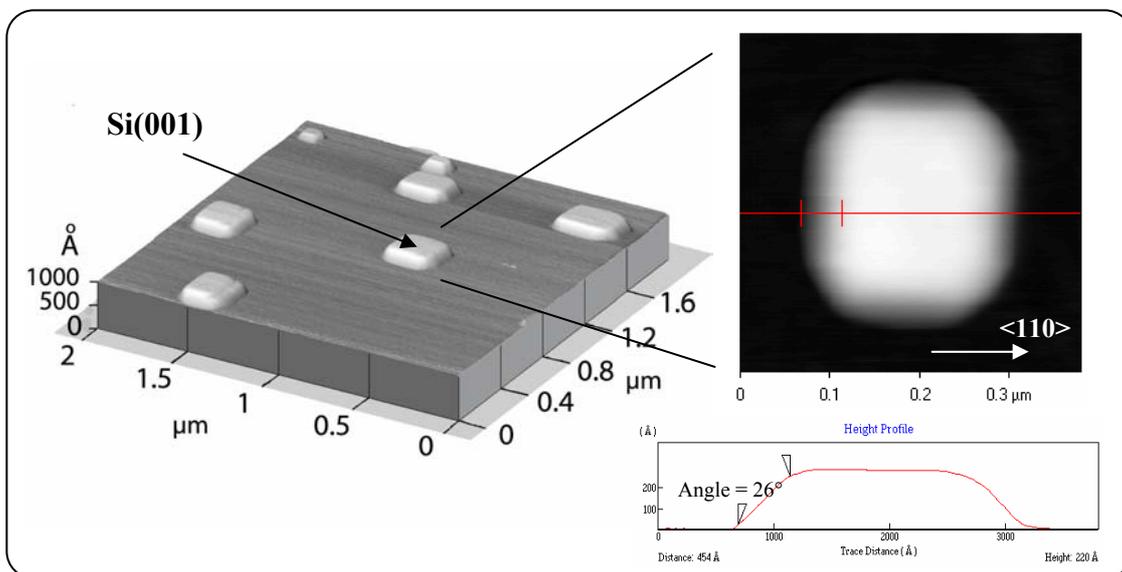
**Figure 2.3.2 :** Evolution du diagramme de diffraction RHEED lors de la désorption partielle de la couche d'oxyde et lors du dépôt du silicium: (a) avant désorption, la surface est caractérisée par un RHEED (1x1) et n'est pas reconstruite due à la couverture complète de la surface par la couche de silice. (b) Après désorption à 750° C, des raies 1/2 de faible intensité apparaissent. (c) Après 5 min de dépôt de Si, le RHEED indique une croissance 2D. (d) Après 30 min de dépôt, le RHEED est caractérisé par des taches 3D dues à la diffraction en transmission.

Après 20 min de dépôt, les raies 1/2 deviennent plus faibles en intensité, alors que des spots 3D apparaissent sur des raies (1x1) et après environ 30 min, les raies 2D ont disparu et le RHEED est principalement constitué par des taches 3D (figure d). Notons que des 'chevrons' sont observés autour les taches 3D, ce qui suggère que les structures de silicium sont facettées et que le faisceau d'électrons est diffracté sur les facettes des pyramides de Si. Ces 'chevrons' forment un angle d'environ 25° par rapport à la direction de la raie spéculaire, l'angle qui correspond bien à celui formé par des facettes {113} avec le plan (001) (voir figure 2.3.3).



**Figure 2.3.3** : L'existence des chevrons autour des taches 3D. Ces chevrons forment un angle d'environ  $25^\circ$  par rapport à la direction de la raie spéculaire, l'angle qui correspond bien à celui formé par des facettes  $\{113\}$  avec le plan  $(001)$ .

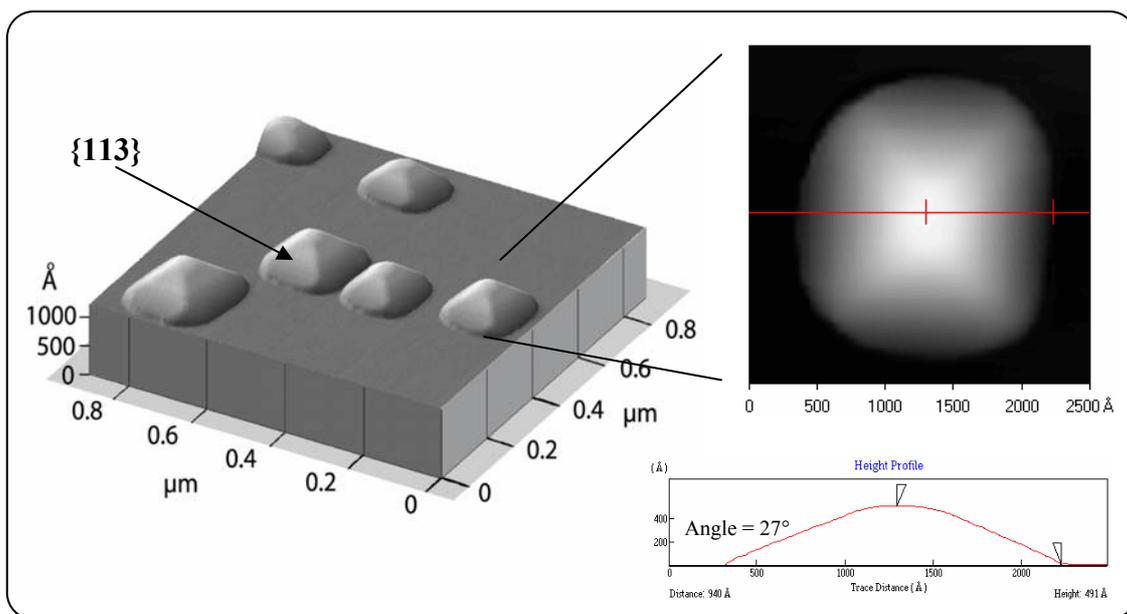
L'évolution ci-dessus des diagrammes de RHEED peut être expliquée par un passage progressif d'une diffraction en réflexion à une diffraction en transmission lorsque l'épaisseur de la couche de silicium déposé dans des ouvertures augmente. En combinant les analyses RHEED avec celles d'AFM, nous pouvons obtenir une bonne corrélation entre l'évolution du diagramme RHEED et la forme des structures du silicium. Nous montrons sur la figure (2.3.4) la morphologie de la surface de silicium après 20 min de dépôt.



**Figure 2.3.4** : Images AFM révélant la formation de pyramides tronquées bordées par des facettes  $\{113\}$  après 20 min de dépôt de Si. La face  $(001)$  au sommet des pyramides est plane.

Les analyses du profil d'AFM indiquées sur cette figure révèlent que la croissance de silicium se fait sous forme de pyramides formées par des facettes  $\{113\}$ .

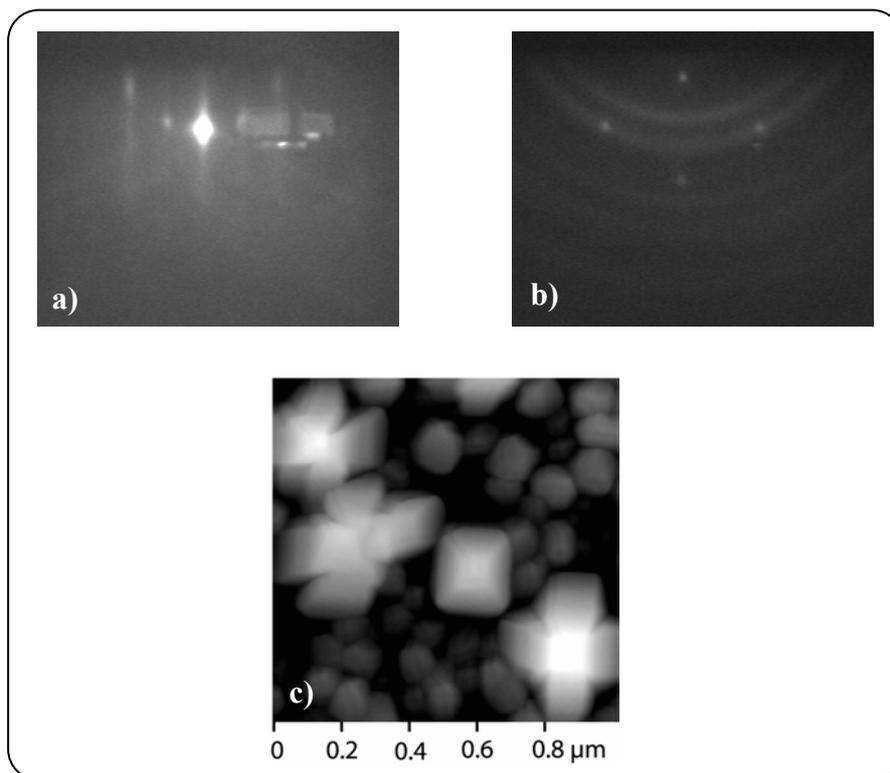
Lorsque l'épaisseur de silicium déposé est suffisamment faible, les pyramides sont tronquées et la face formée au sommet des pyramides est (001). La largeur de cette face décroît progressivement lorsque la hauteur de la pyramide augmente. Aux premières étapes du dépôt, la largeur de la face (001) demeure largement supérieure à la longueur de cohérence des électrons RHEED, qui est de l'ordre de 400 Å. On observe, par conséquent, un diagramme de diffraction en réflexion, qui est constitué par des longues raies de diffraction. Ce qui est exactement observé lors des 20 premières minutes de dépôt, comme indiqué sur la figure (2.3.2 c). Lorsque le temps du dépôt augmente, la hauteur des pyramides augmente et la largeur de la face (001) au sommet des pyramides décroît progressivement. Les effets de diffraction en transmission deviennent donc de plus en plus dominants par rapport à la diffraction en réflexion, ce qui explique l'apparition des taches 3D sur les raies 2D.



**Figure 2.3.5** : Images d'AFM révèlent la formation des pyramides entières avec des facettes {113} après 30 min du dépôt.

Quand les pyramides deviennent entières, seuls les effets de diffraction en transmission sont observables, comme indiqué sur la figure (2.3.2 d). Nous montrons sur la figure (2.3.5) la morphologie de la surface de Si obtenue après 30 min de dépôt. Les images d'AFM présentées confirment la formation des pyramides entières à ce stade de croissance, ce qui explique parfaitement le diagramme de diffraction RHEED de la figure (2.3.2 d).

L'épitaxie sélective de Si dans des ouvertures Si/SiO<sub>2</sub> n'est efficace que dans certaines conditions de croissance. Pour la vérifier, nous avons effectué le dépôt de Si en augmentant le flux de silane tandis que la température de dépôt est gardée constante, c'est à dire à 600 °C. La figure (2.3.6) montre les diagrammes RHEED avant (a) et après 30 min de dépôt de silicium à 600 °C (b) avec un flux de silane de 10 sccm (par rapport à 5 sccm dans les cas précédents).



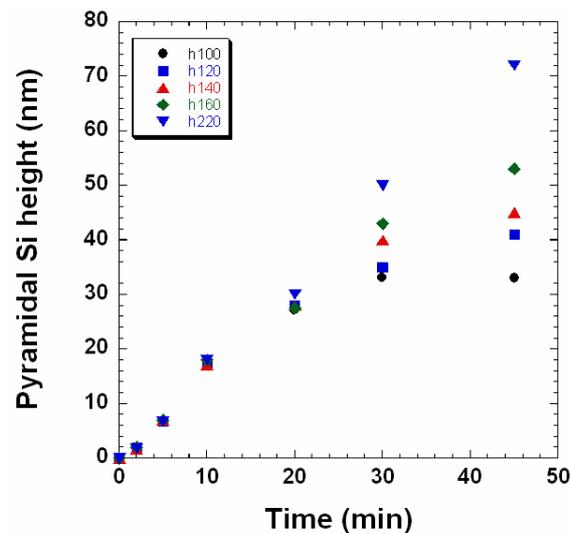
**Figure 2.3. 6** : Diagrammes de diffraction RHEED avant dépôt (a) et après 30 min du dépôt de Si à un flux de silane de 10 sccm (b). L'observation des anneaux sur le RHEED indique clairement la formation du Si polycristallin en surface. (c) : Image d'AFM révèle la coexistence des îlots monocristallin de Si déposés dans des ouvertures (forme pyramidale) et des îlots polycristallin déposés sur la surface de la silice (forme arrondie).

L'observation d'anneaux sur le diagramme RHEED (figure b) indique clairement que du Si polycristallin a été formé en surface. Ceci peut être expliqué par le fait que des atomes de Si se déposent non seulement dans des ouvertures mais aussi à la surface de la silice, conduisant ainsi à la formation du Si polycristallin. L'image d'AFM de la surface correspondante présentée sur la figure (c) confirme la coexistence des îlots de silicium déposé dans des ouvertures (forme pyramidale) et ceux déposés sur la surface de la silice (forme arrondie).

### II.3.3 Évolution des pyramides de silicium en fonction du temps de dépôt

#### a. Résultats expérimentaux

Nous avons mesuré la dépendance entre la hauteur des pyramides et le temps de dépôt du silicium avec différentes dimensions de base initiale. La figure (2.3.7) montre les résultats expérimentaux (les points) que nous avons obtenus en AFM. Les  $h_{100} - h_{220}$  sont les hauteurs des pyramides de Si à base carrée de 100 – 220 nm en largeur.



**Figure 2.3. 7 :** La hauteur des pyramides de silicium dépend du temps de dépôt et de la dimension des ouvertures. Les notes  $h_{100} - h_{220}$  sont respectivement les hauteurs de pyramides à base carrée de 100 – 220 nm en largeurs.

Les structures de silicium évoluent vers des pyramides à base carrée jusqu'à la disparition de la face Si(001). À ce moment là, aucune l'évolution n'est observée. La hauteur de pyramide est alors saturée.

#### b. Diffusion des molécules

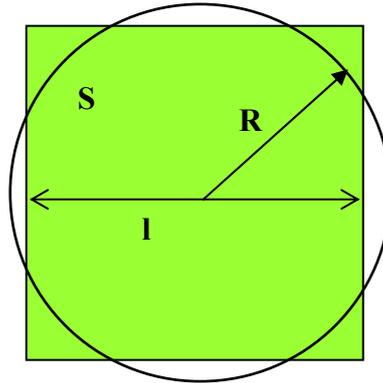
Pour expliquer la variation de la hauteur d'une pyramide par croissance sélective de silicium dans des ouvertures, nous proposons une hypothèse basée sur la diffusion des molécules de silane sur une surface de Si(001).

Suivant notre hypothèse, le libre parcours moyen des molécules de silane sur une surface,  $\lambda$ , est donnée par :

$$\lambda = \frac{1}{a + d} \quad (2.1)$$

où  $a$  et  $d$  sont les taux d'adsorption (chimisorption) et de désorption par unité de longueur. Appelons  $V_g$  la vitesse de dépôt sur la surface infinie.

Tout d'abord, nous supposons que les molécules sont déposées sur une surface circulaire, d'aire  $S$  et de rayon  $R$  (figure 2.3.8).



**Figure 2.3. 8 :** La surface d'une terrasse Si(001) sous forme circulaire et carrée avec une surface  $S$ .

En considérons seulement les molécules déposées sur la surface  $S$ , dans le cas d'une diffusion isotrope, nous avons la vitesse de dépôt donnée par :

$$V = V_g \left( 1 - e^{-\frac{R}{\lambda}} \right) \quad (2.2)$$

Si  $R \rightarrow \infty$ , on a :  $V \approx V_g$  (2.3)

Si  $R = \lambda$ , on a :  $V \approx V_g (1 - e^{-1})$  (2.4)

Si  $R \ll \lambda$ , on a :  $V \approx V_g \cdot \frac{R}{\lambda}$  (2.5)

Dans le cas de la diffusion isotrope, le libre parcours effectif  $\lambda_{eff}$  des molécules sur cette surface est :

$$\lambda_{eff} = \lambda \quad (2.6)$$

Pour une surface carrée de côté  $l$ , nous pouvons estimer une valeur de  $R$  équivalente en supposant des aires identiques (i.e.  $\pi R^2 = l^2$ ) ce qui donne :

$$R = \frac{l}{\sqrt{\pi}} \quad (2.7)$$

Si on écrit la vitesse de dépôt des molécules sur une surface carrée sous la forme :

$$V = V_g \left( 1 - e^{-\frac{l}{\lambda_{eff}}} \right) \quad (2.8)$$

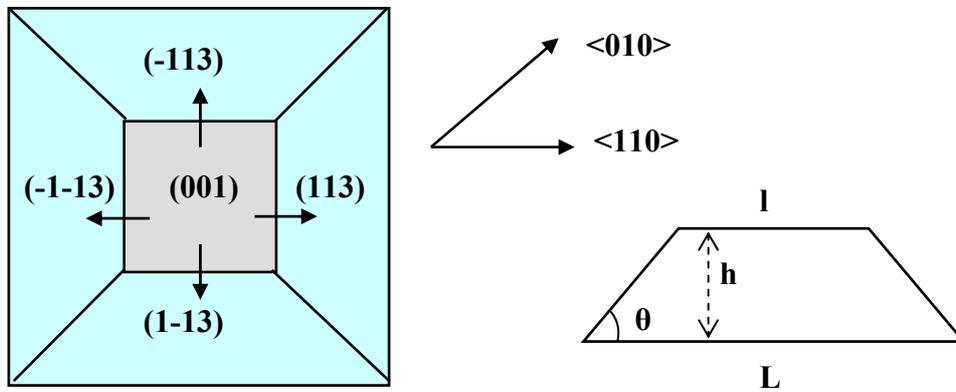
Alors, le libre parcours effectif dans le cas de la diffusion isotrope sur une surface carrée est :

$$\lambda_{eff} = \sqrt{\pi} \lambda \quad (2.9)$$

Dans le cas de la diffusion anisotrope sur une surface carrée, nous avons :

$$\lambda_{eff} = 2. \lambda \quad (2.10)$$

Le schéma de la formation de pyramide est présenté dans la figure (2.3.9).



**Figure 2.3.9 :** Le schéma présente la formation d'une pyramide de Si vue de dessus (à gauche) et vue de côté (à droite). La base carrée est suivant la direction  $\langle 110 \rangle$ .

L'équation (2.8) montre une dépendance entre la vitesse de dépôt des molécules et la largeur de cette surface. Les valeurs  $\lambda_{eff}$  et  $l$  sont exploitées à partir des données expérimentales.

La largeur au sommet et la hauteur d'une pyramide sont mesurées par AFM.

Pour estimer le libre parcours effectif, nous cherchons sur les courbes expérimentales les points où la pente est égale à  $V_g(1 - e^{-1})$ , c'est à dire quand  $l = \lambda_{eff}$ , (voir la figure 2.3.10).

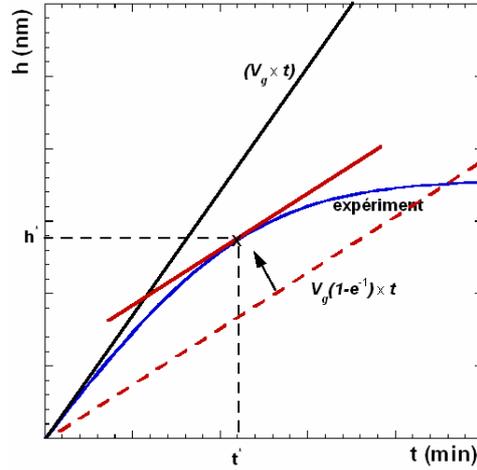


Figure 2.3.10 : Le schéma présente le calcul de la valeur mesurée de libre parcours des molécules sur une surface.

Nous trouvons une estimation:  $\lambda_{eff} \sim 40$  nm.

L'intégration de l'équation (2.8) est effectuée par un programme sur Kaleida Graph. Les courbes simulées obtenues en trait plein sont également présentées sur la figure (2.3.11) avec les points expérimentaux.

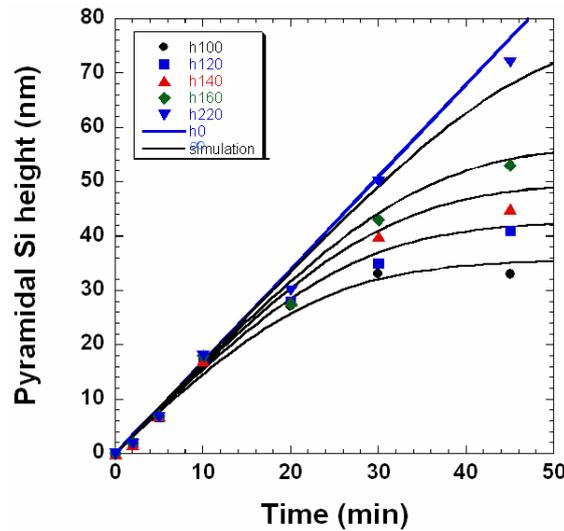


Figure 2.3. 11 : Les hauteurs simulées des pyramides en fonction du temps de dépôt (les courbes en trait plein) sont proches des résultats expérimentaux;  $h_{\infty}$  est l'épaisseur de la couche de silicium déposée sur le Si(001) pleine plaque.

Le courbe  $h_{\infty}$  présente l'évolution de l'épaisseur de la couche de Si déposée sur le substrat du Si(001). Elle augmente linéairement avec le temps de dépôt de silicium. Nous observons un accord satisfaisant entre les résultats expérimentaux et la simulation. Ceci nous donne des informations importantes sur la croissance sélective de Si :

- Le libre parcours des molécules de silane déposées sur une surface de Si(001) est très faible,  $\lambda \sim \lambda_{eff}/2 \sim 20$  nm. On peut évaluer  $a$ , taux d'adsorption.

$$\text{On a :} \quad V_g = a\lambda(\Phi.\delta h) \quad (2.11)$$

À la pression de travail, on peut admettre que l'on est en régime moléculaire; la théorie cinétique des gaz s'applique donc. Il est facile de calculer  $\Phi$ , le nombre de molécules incidentes par unité de surface dans un second, et  $\Phi.\delta h$ , la vitesse de dépôt. Il vient donc :

$$(\Phi.\delta h) = \frac{2,05.10^{21}}{\sqrt{M}} . P(Torr) . \frac{5,43/4}{6,78.10^{14}} \quad (\text{\AA}.s^{-1}) \quad (2.12)$$

Avec  $M = 32$  (pour SiH<sub>4</sub>) ; on en déduit la valeur de  $a \sim 3,45.10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ .

- Les molécules déposées sur les facettes {113} ne participent pas à la croissance sur la surface (001). Il nous permet d'estimer que la diffusion des molécules sur les flancs {113} d'une pyramide de Si est anisotrope. En effet les facettes (113) sont constituées de marches orientées selon les directions <110> parallèles aux côtés de la terrasse supérieure. Une diffusion préférentielle parallèle aux marches expliquerait le fait que les molécules physisorbées sur la face (113) ne franchissent pas les limites des faces (001).

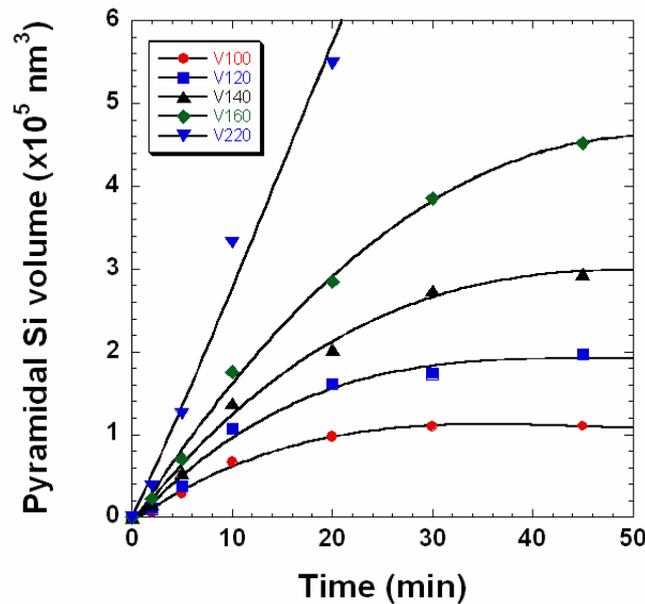
### c. Évolution du volume de pyramide de Si

Pour mieux comprendre l'évolution des pyramides de Si, nous mesurons le volume de pyramides en fonction du temps de dépôt du Si. La figure (2.3.12) montre cette évolution avec quelques différentes dimensions d'ouverture entre 100 nm et 220 nm. Les valeurs de volume ( $V_{100} - V_{220}$ ) sont les points et les courbes de fit correspondantes sont les traits.

Pour chaque dimension d'ouverture, la courbe du volume se partage en deux régimes : l'évolution et la saturation.

Dans le régime évolutif, le volume de pyramide augmente proportionnellement à la durée de dépôt de silicium. Dépendant de la dimension d'ouverture, en augmentant la durée de dépôt, le volume de pyramide atteint une valeur stable, appelé le *volume critique*.

Dans le régime saturé, le volume de pyramide n'augmente plus. C'est-à-dire, quand le volume de pyramide de silicium atteint la valeur de volume critique, il n'y a plus d'évolution de pyramide. La pyramide reste presque stable et le volume est constant malgré une prolongation du temps de dépôt.



**Figure 2.3. 12** : Le volume des pyramides de silicium dépend du temps de dépôt du silicium et de la dimension des ouvertures. Deux régimes sont divisés : l'évolution et la saturation.

Dans le but de former des îlots de Ge sur la face de Si(001) de pyramide, il faut bien sûr arrêter la croissance du Si avant que le volume de pyramide atteigne le volume critique. Les pyramides de silicium ne doivent pas être en forme de pyramide entière, mais sous forme de pyramide tronquée avec une face de Si(001) au sommet. Nous contrôlerons ainsi la dimension de cette face de silicium sur laquelle des îlots de Ge sont formés.

## II.4 Formation des îlots de Ge sur Si(001)

Il existe deux types d'approches pour localiser des îlots de Ge dans le plan comme nous l'avons présenté dans le chapitre I. L'approche 'top-down' qui consiste à employer la lithographie optique ou électronique et la gravure RIE pour former des structures de faibles dimensions, comme des fils ou des boîtes quantiques [Leo95, Zwi01, Hou03]. Les boîtes quantiques entrent dans le cadre de la seconde approche 'bottom-up'. Elles sont fabriquées par épitaxie, soit par dépôt chimique en phase vapeur (CVD), soit par épitaxie par jets moléculaires (MBE) [Mar94, Yua02, Sch02, Zho03c].

Dans cette partie, nous présenterons la formation des îlots de Ge/Si dans des ouvertures obtenues par désorption partielle, qui sera comparée à la formation d'îlots auto-assemblés. Nous mettrons d'une part en évidence que la taille moyenne des îlots de Ge peut être réduite dans le cas de la croissance sélective et, d'autre part, qu'il est possible de contrôler la formation d'un îlot unique, de deux ou plusieurs îlots par ouverture.

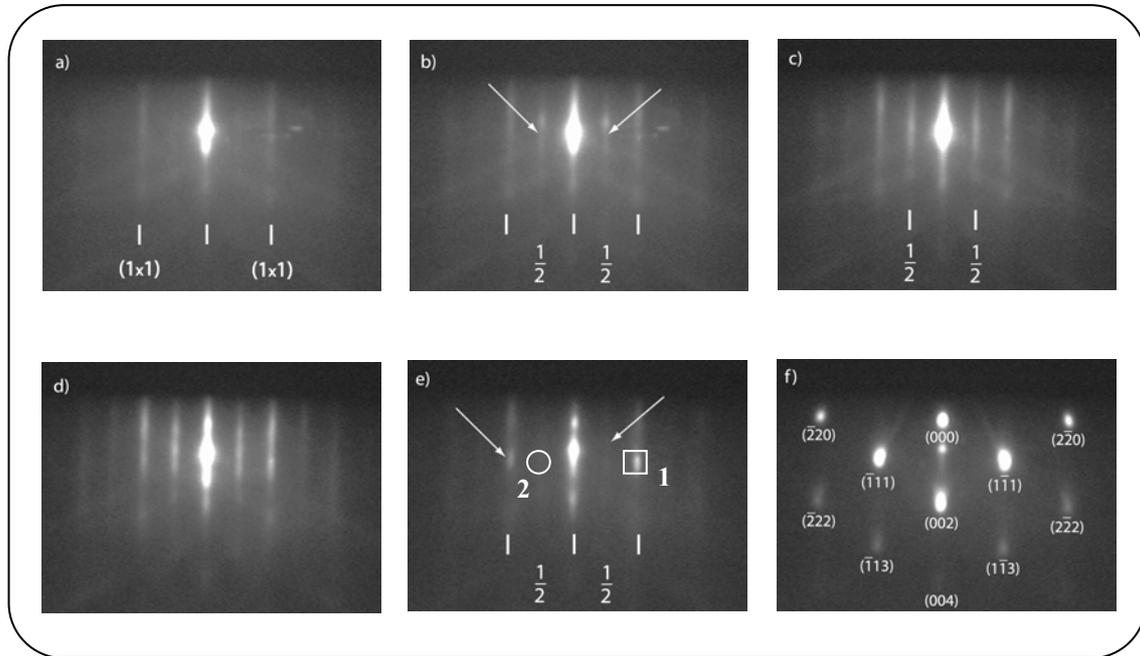
### II.4.1 Nucléation d'îlots de Ge en fonction de la dimension d'ouverture

Comme nous l'avons montré dans des articles récents [Lam03, Lam04a], la formation d'une couche tampon de Si dans des ouvertures ouvertes par désorption partielle d'une surface de silice est cruciale. Le dépôt de Ge doit être effectué avant que le volume des pyramides de silicium atteigne sa valeur critique. L'évolution de la surface pendant le processus de dépôt du Si et du Ge en fonction du temps est contrôlée *in-situ* par le RHEED.

La figure (2.4.1) présente des diagrammes RHEED d'une surface pendant la croissance sélective de Si puis de Ge. Le RHEED montre une surface de SiO<sub>2</sub>/Si(001) avant (a) et après désorption partielle (b) à 750 °C. On peut trouver les réflexions 1/2 de faible intensité après désorption, ce qui indique la présence d'ouvertures en surface.

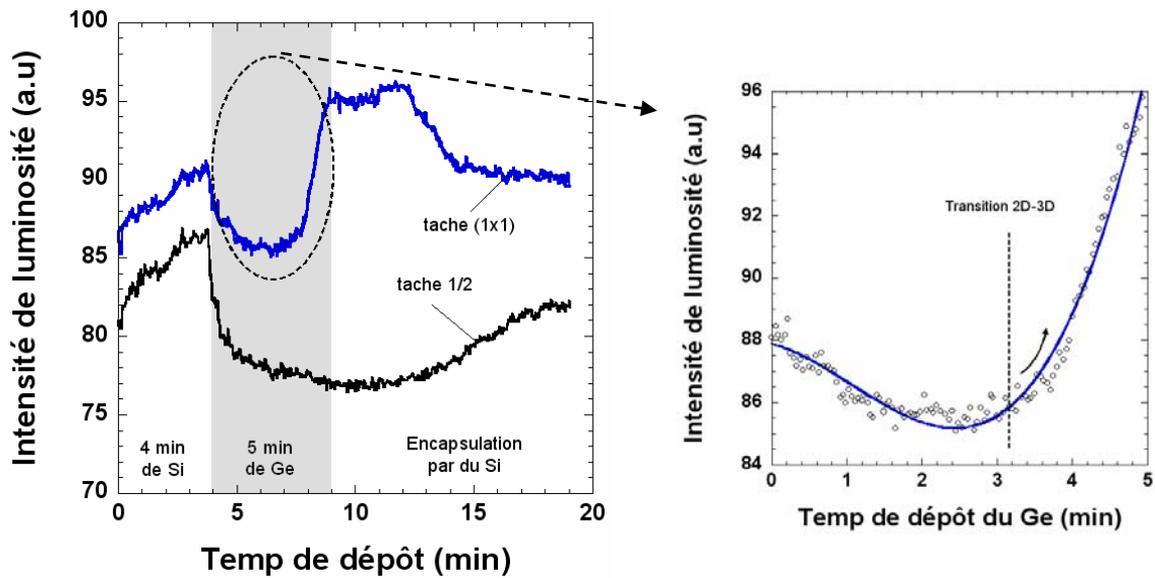
Après désorption, la température est descendue à 600 °C pour déposer le Si et le Ge. Le RHEED après 1 min (c) puis 4 min (d) de dépôt de Si avec un débit de 5 sccm montre des taches 1/2 de plus en plus claires. Les taches 1/2 deviennent plus longues avec le temps de dépôt. Ceci révèle que les structures de silicium sont des pyramides tronquées. La hauteur des pyramides tronquées est de quelques nanomètres. La surface

de la structure pyramidale est plane au sommet, ce que montre le RHEED avec des raies  $1/2$ . Les chevrons ne sont pas encore apparues.



**Figure 2.4.1** : Images du RHEED d'une surface d'échantillon : (a) et (b) avant et après la désorption partielle à une température de 750 °C, des faibles taches  $1/2$  sont apparues ; (c) et (d) après 1 et 4 min de dépôt d'une couche tampon du Si, les taches sont plus nettes ; (e) après 3 min de dépôt du Ge, la transition de 2D à 3D a eu lieu ; (f) après 5 min de dépôt du Ge, le RHEED est parfaitement 3D.

Lors d'une deuxième phase, nous déposons du Ge toujours à 600 °C avec un débit de 5sccm pendant 5 min. Notons que la vitesse de dépôt du Ge dans ces conditions est de 1 MC/min. Dans les 3 premières minutes, les taches  $1/2$  deviennent faibles puis disparaissent lors de l'apparition des petits spots 3D sur les raies  $(1 \times 1)$ . La transition 2D-3D après environ 3 min (e) correspondant à une valeur de l'épaisseur critique de relaxation élastique de la couche de Ge sur Si(001) de l'ordre de 3 MCs. À partir de l'observation RHEED, nous pouvons considérer que la croissance de Ge sur le plateau de la pyramide tronquée de Si s'effectue suivant le mode de croissance Stranski-Krastanov. Après 5 min de dépôt, le RHEED final est bien 3D (f). Les îlots de Ge sont formés sur la couche de Si déposée (i.e. sur les plateaux de Si). Leur présence se manifeste en RHEED par la présence de tâches distribuées sur les lignes  $(1 \times 1)$ .

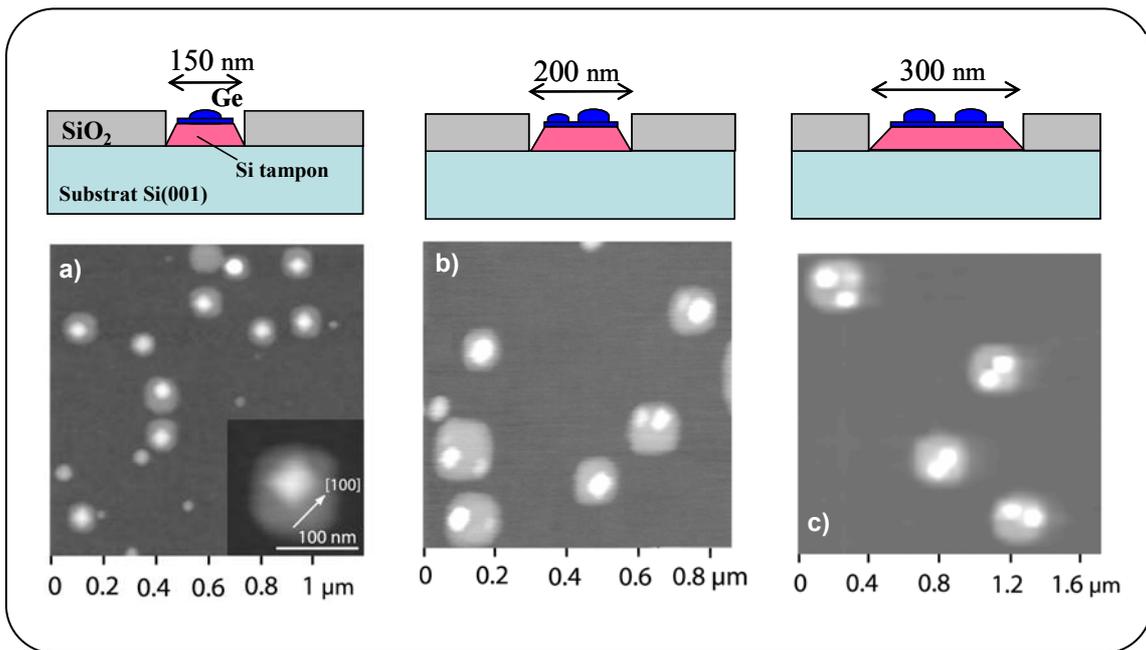


**Figure 2.4.2 :** L'intensité de luminosité du RHEED autour de deux positions : un spot sur une tache (1x1) (courbe 1) et sur une tache 1/2 (courbe 2) et un zoom sur la région de dépôt du Ge (petite image à côté).

Pour clarifier et étudier quantitativement l'évolution des couches de Si et de Ge déposées, nous pouvons analyser l'intensité électronique diffractée. La figure (2.4.2) présente l'évolution de l'intensité autour d'une tache (1x1) dans la figure (2.4.1) (courbe 1) et autour d'une tache 1/2 (courbe 2) pendant la croissance de Si, de Ge et l'encapsulation des îlots de Ge par du Si. On peut observer trois zones correspondant à 4 min de dépôt de Si, une zone de 5 min de dépôt de Ge sur le Si, et une zone d'encapsulation par du Si.

Dans le cas de la croissance sélective, lors de la formation d'une couche de silicium dans des ouvertures, l'intensité du RHEED augmente, correspondant à un diagramme 2D après 4 min de dépôt de silicium. Ensuite, l'intensité diminue lors de la croissance de Ge sur la couche de Si pour former une couche 2D de Ge. Malgré une croissance bidimensionnelle, la réflectivité de la surface d'une couche mince et contrainte de Ge est plus faible que celle de la surface de la couche de Si homoépitaxiale sur un substrat de silicium. Un zoom sur la période de dépôt du Ge est montré dans la figure (2.4.2). Nous observons qu'après 3 min de dépôt du Ge, le mode de croissance change, pour former des îlots, ce qui se traduit par l'augmentation de

l'intensité de la réflexion (1x1). Dès ce moment là, l'intensité du RHEED sur la courbe (1) re-augmente car la diffraction se fait en transmission à travers les îlots de Ge. Cependant, l'intensité de la courbe (2) autour d'une tache 1/2 continue à diminuer lors de la phase d'encapsulation par du silicium, l'intensité du RHEED devient presque stable après environ 6 min de dépôt correspondant à un diagramme 2D. Ceci montre que les îlots sont bien encapsulés et que la nouvelle surface est lissée.



**Figure 2.4.3** : Dépendance de la nucléation des îlots de Ge en fonction de la dimension des ouvertures. On a nucléation d'un îlot (a) d'un ou de deux îlots (b) de deux îlots par ouverture (c) lorsque la taille des ouvertures augmente de 150 à 200 puis 300 nm, respectivement.

La figure (2.4.3) présente la dépendance de la nucléation des îlots de Ge en fonction de la dimension latérale des ouvertures. Notons que la croissance de Si et de Ge est réalisée à 600 °C. Pour des ouvertures de 150 nm de largeur (a), il n'y a qu'un îlot de Ge situé presque au centre du plateau de Si. Un zoom sur un îlot isolé de Ge montre une forme pyramidale à base carrée suivant la direction  $\langle 100 \rangle$ . La largeur moyenne et la hauteur moyenne des îlots sont de 70 nm et de 7 nm, respectivement. Par croissance sélective d'îlot de Ge dans des petites ouvertures, nous avons donc réduit de 30% les dimensions d'îlots par rapport à celles d'îlots auto-assemblés dans les

mêmes conditions de croissance. Quand la dimension des ouvertures augmente vers environ 200 nm de largeur, un ou deux îlots (un grand et un petit) sont formés dans une ouverture (b). Ils sont situés aux bords des ouvertures. Le grand îlot présente une forme en dôme (au lieu de pyramide) dans le cas d'un îlot par ouverture, et la taille moyenne augmente à 80 nm en largeur. Quand la dimension des ouvertures atteint 300 nm de largeur, deux îlots de même taille sont formés dans une ouverture (c). Les îlots sont en forme de dôme et la taille moyenne est de 100 nm, la même valeur que des îlots auto-assemblés sur pleine plaque.

La dépendance de la nucléation d'îlots de Ge en fonction de la dimension des ouvertures peut être expliquée par une relation entre la longueur de diffusion des atomes de Ge en surface et la dimension de la surface au sommet de la pyramide tronquée en Si, sur laquelle des îlots de Ge sont formés, ainsi que par la quantité de Ge déposée.

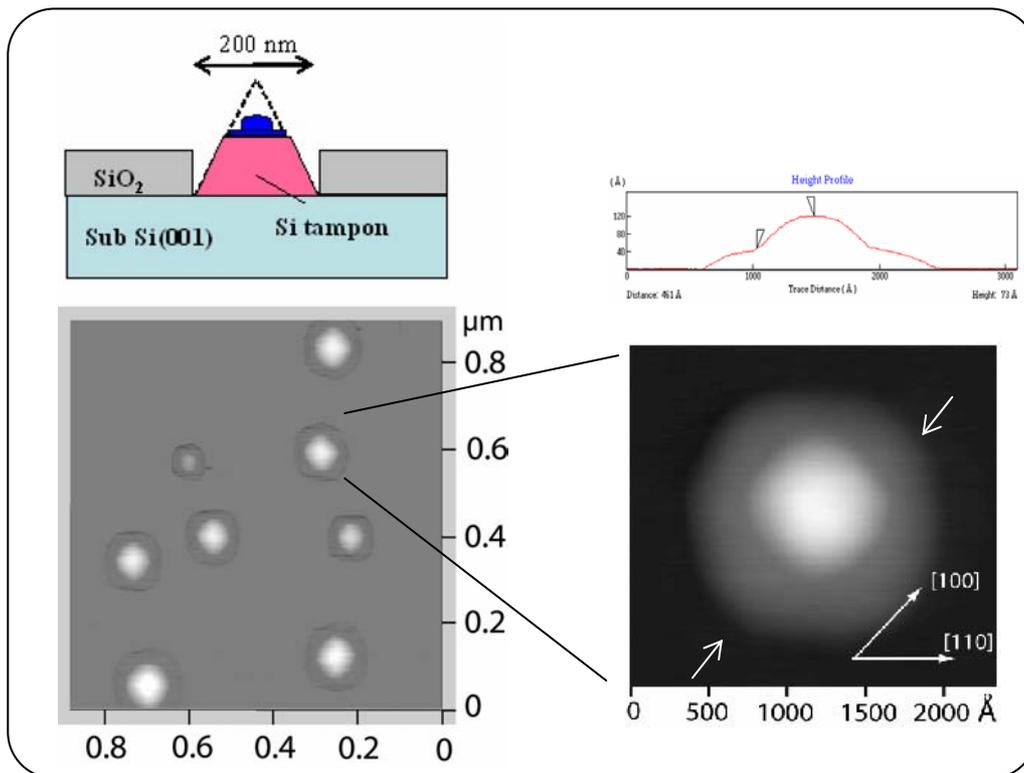
En fait, quand la dimension de la face de Si(001) au sommet (le plateau) qui a servi de support pour la nucléation de Ge est suffisamment petite, un seul îlot de Ge est formé au centre du plateau. Par contre, pour une plus grande dimension de plateau, des îlots sont formés aux bords qui se présentent comme des sites de nucléation préférentielle. Nous rappellerons ce phénomène dans le chapitre suivant. Notons que l'existence un ou plusieurs îlots par ouverture dépend aussi de la condition de croissance.

Il est important de noter que pour une plus petite surface, la quantité de Ge déposée est plus faible. On est limité par le même mécanisme que pour les pyramides de Si quand la face supérieure devient plus réduite. Comme nous l'avons observé lors de la croissance auto-assemblée d'îlots de Ge, les îlots ont, au début, une forme pyramidale avec une petite taille quand il y a une faible quantité de Ge déposée. Ils vont, par la suite, tenter de former des dômes avec une taille plus grande quand on augmente la quantité de Ge. Dans notre cas, le nombre de molécules déposées dépend de la dimension de la face supérieure de Si(001). Si la dimension de fenêtres réduit, la quantité déposée de Ge diminue.

#### ***II.4.2 Contrôle de la formation d'îlot à travers la couche de Si***

Dans cette partie, nous présentons la formation d'un îlot unique de Ge dans une ouverture, dont la taille n'est pas à priori favorable pour former un seul îlot.

Comme nous l'avons souligné, le dépôt de silicium dans des ouvertures engende la présence de pyramides tronquées limitées par des facettes  $\{113\}$  et une terrasse (001). La dimension de cette terrasse devient un paramètre supplémentaire pour contrôler la nucléation des îlots de Ge. À partir de la diminution en taille de la terrasse de la pyramide tronquée, proportionnelle au temps de dépôt de silicium, nous pouvons faire en sorte de ne former qu'un seul îlot de Ge.



**Figure 2.4.4** : Formation d'un îlot de Ge par ouverture en contrôlant la hauteur de la couche de Si. Il n'y a qu'un îlot de Ge formé au centre du plateau de Si.

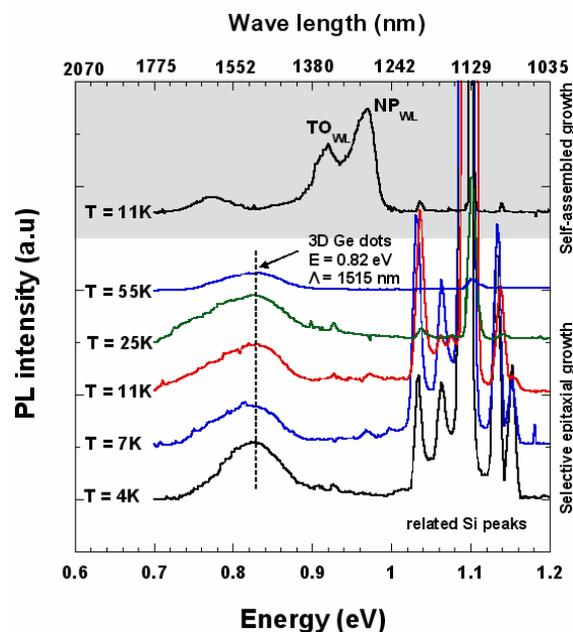
Un exemple de la formation d'un îlot par ouverture est présenté dans la figure (2.4.4). Notons que nous choisissons la condition de désorption partielle pour former des ouvertures d'environ 200 nm de largeur moyenne. Normalement, cette dimension n'est pas favorable pour former un seul îlot de Ge. Par la suite, nous ajustons la dimension de la surface du plateau de silicium par une augmentation du temps de dépôt de silicium. Dans ce cas, la dimension du plateau est d'environ 150 nm. Par opposition avec la morphologie d'îlot de Ge illustrée figure (2.4.3 b, c), l'image AFM montre qu'un îlot unique de Ge est formé au centre du plateau de silicium.

Ce résultat ouvre une nouvelle perspective pour contrôler la nucléation des îlots à partir de la croissance sélective. En fait, si la taille de fenêtre de silice est bien contrôlée par lithographie, il est possible de contrôler précisément l'aire de la face Si(001) au sommet de pyramide tronquée. Nous pouvons alors obtenir un îlot dans une grande fenêtre, même si la taille de cette fenêtre est de 500 nm de largeur voire plus. Dans le chapitre suivant, nous considérerons cette méthode pour former un ou plusieurs îlots de Ge par fenêtre lithographiée.

## II.5 Propriétés optiques des îlots sélectifs de Ge

### II.5.1 Photoluminescence d'îlots sélectifs

Pour mieux comprendre les propriétés optiques des îlots sélectifs de Ge, nous mesurons la photoluminescence provenant des échantillons obtenus par croissance sélective que nous avons présenté ci-dessus. La figure (2.5.1) montre les spectres de photoluminescence d'un échantillon obtenu à 600 °C, contenant un îlot par ouverture, en fonction de la température. Nous comparons avec le spectre de photoluminescence d'un échantillon contenant des îlots auto-assemblés pour les mêmes conditions de croissance.



**Figure 2.5.1 :** Les spectres de photoluminescence de 4 K à 55 K d'un échantillon contenant un îlot par ouverture. Le pic de la PL des îlots de Ge est situé à ~ 820 meV, une valeur supérieure à celui d'îlots auto-assemblés. L'absence des pics liés à la présence d'une couche de mouillage prouve la croissance sélective de Si et de Ge dans les ouvertures.

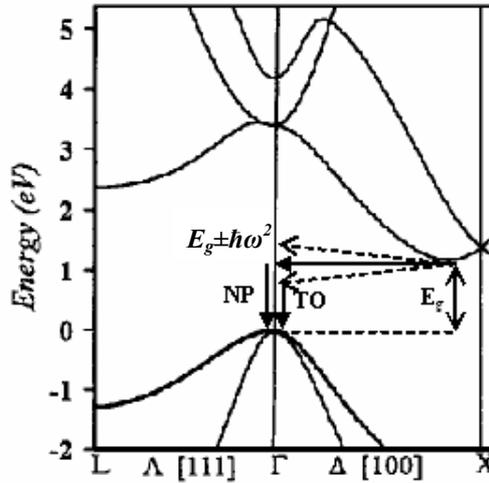
Les spectres de photoluminescence du substrat de Si sont à des énergies supérieures à 1030 meV. Ils comprennent la transition assistée par phonons optiques transverses ( $\text{Si}_{\text{TO}}$ ), la transition assistée par phonons acoustiques ( $\text{Si}_{\text{TA}}$ )...

Deux points diffèrent entre la photoluminescence des îlots auto-assemblés et la photoluminescence des îlots sélectifs:

- Une absence des pics de photoluminescence liés à la présence d'une couche bidimensionnelle (couche de mouillage) dans le cas des îlots sélectifs.
- L'énergie de photoluminescence d'îlots sélectifs est supérieure à celle d'îlots auto-assemblés.

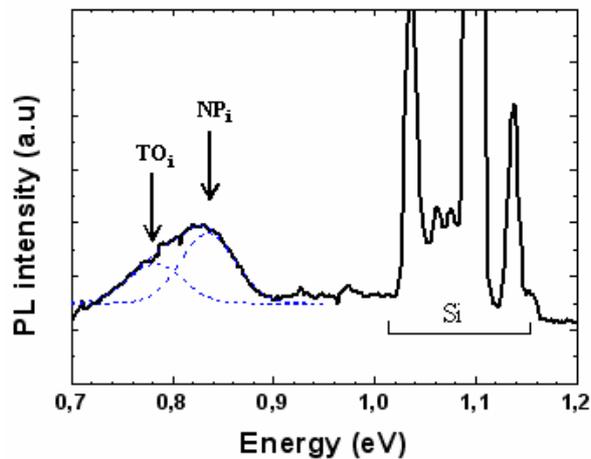
L'absence des pics NP et TO de la couche de mouillage n'est observée que dans le cas de croissance sélective. La formation des îlots de Ge dans des ouvertures suit le mode de croissance Stranski-Krastanov ce qui implique l'existence de la couche 2D. Or, la limitation de la surface des ouvertures est la cause de la disparition de ces pics. Des atomes de Ge se déposent sélectivement sur la face (001) de la couche de Si pré-déposée dans les ouvertures. Ceci est différent de la croissance auto-assemblée où les atomes de Ge se déposent sur toute la surface. En fait, les pics liés à la couche 2D proviennent de la recombinaison entre des trous confinés dans la couche 2D et des électrons dans le silicium (couche tampon et couche encapsulée). Si la surface de la couche 2D est réduite, les recombinaisons radiatives n'ont plus lieu. Dans ce cas, seuls les signaux provenant des îlots apparaissent.

Ce qui cause un décalage de photoluminescence des îlots de Ge vers le bleu est l'effet de confinement des porteurs dans ces îlots. Dans le cas de croissance auto-assemblée, ce décalage correspond à une réduction du taux de couverture en Ge [Bou98, Das02]. La diminution du volume de Ge déposé provoque une réduction en dimensions des îlots ; ceci augmentant l'effet de confinement dans ces îlots. Dans les îlots sélectifs, le décalage de photoluminescence s'effectue vers les hautes énergies. La dimension latérale et la dimension verticale des îlots sélectifs sont d'environ 70 nm et 7 nm, respectivement et sont plus petites que les dimensions moyennes des îlots auto-assemblés formés dans les mêmes conditions.



**Figure 2.5.2 :** Schéma du processus indirect de la transition lorsqu'elle est assistée par la création ou l'absorption d'un phonon.

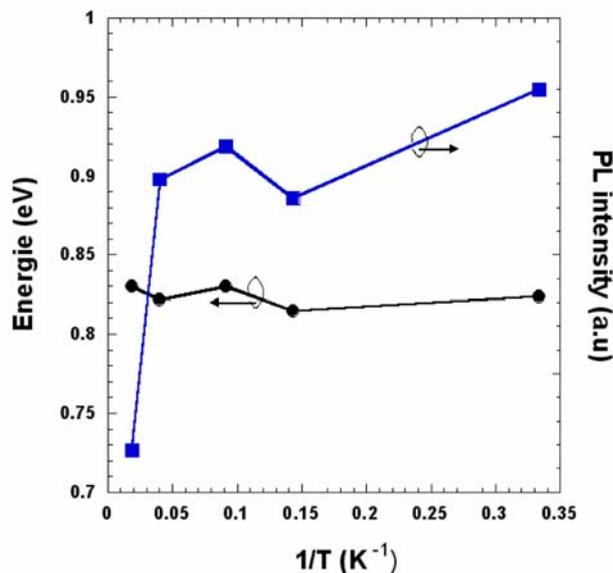
Le diagramme ci-dessus montre les transitions NP et TO dans la structure à bande interdite indirecte (figure 2.5.2). La transition TO est la recombinaison d'électrons vers des trous, assistée (création ou absorption) par les phonons optiques transverses. Cependant la transition NP est considérée comme la recombinaison des électrons dans l'alliage SiGe à l'interface Ge/Si avec des trous dans des îlots de Ge.



**Figure 2.5.3 :** Spectre de photoluminescence à 11 K d'un échantillon contenant un îlot par ouverture. Le pic large dû aux îlots est la combinaison de deux gaussiennes non phonon ( $NP_i$ ) et assistée par phonon transverse optique ( $TO_i$ ) dans les îlots.

Une mesure de photoluminescence d'un échantillon contenant un îlot par ouverture est effectuée à une température de 11 K avec une puissance d'excitation du laser de 400 mW (figure 2.5.3). Le spectre asymétrique de photoluminescence des îlots (*i*) sélectifs comprennent la transition  $NP_i$  et la transition  $TO_i$ . La distance entre les deux pics est d'environ de 53 meV. Cette valeur dépend de la composition de Ge dans des structures [Web98].

Les mesures de photoluminescence de cet échantillon de 4 K à 55 K montre que la position de la photoluminescence des îlots reste stable à une valeur de 820 meV dans cette gamme de température (voir la figure (2.5.4)). Cependant, l'intensité de photoluminescence diminue fortement avec l'augmentation de la température de mesure.



**Figure 2.5.4 :** Variation de l'énergie du pic de transition interbande provenant des îlots et de l'intensité de photoluminescence en fonction de la température.

Par la suite, nous avons mesuré la photoluminescence d'un échantillon contenant deux îlots par ouverture. Nous observons la présence d'un pic de photoluminescence provenant des îlots sélectifs à environ 790 meV, ce qui est en accord avec les énergies obtenues pour des îlots auto-assemblés dans les mêmes conditions de croissance. L'absence de pic de photoluminescence de la couche de mouillage est observée dans ce cas également. Ceci est lié à la croissance sélective de Ge et de Si dans les ouvertures.

Nous remarquons aussi qu'à la température de 55 K, le signal de photoluminescence provenant du substrat de silicium s'éteint en raison de l'effet thermoionique dans la structure.

Dans notre expérience de croissance, les îlots sélectifs de Ge sont formés à 600 °C. L'énergie de photoluminescence varie entre 790 et 820 meV suivant le nombre d'îlots dans une ouverture. À cette température de croissance, l'interdiffusion intervient que peu. Le décalage d'énergie de photoluminescence vers le bleu provient donc de la réduction en taille des îlots quand le nombre d'îlots par ouverture diminue.

### II.5.2 Interaction entre îlots dans une ouverture

Comme nous l'avons présenté, nous pouvons obtenir un îlot, un ou deux îlots, voir deux îlots par ouverture. En fait, quand la dimension de l'ouverture augmente, l'état de contrainte autour et dans les îlots peut être modifié, ce qui provoque un changement d'état des îlots. Ainsi, nous pouvons obtenir des îlots pyramidaux avec la dimension latérale moyenne de 70 nm ou des îlots en forme de dôme avec une dimension latérale de 100 nm.

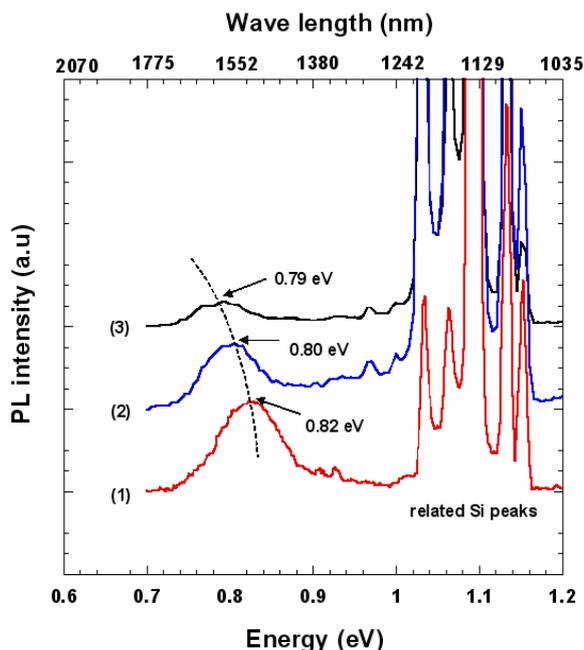


Figure 2.5.5 : L'énergie de photoluminescence se décale vers les basses énergies quand le nombre d'îlots dans une ouverture augmente.

Le changement de forme des îlots peut être identifié en optique. La figure (2.5.5) présente les spectres de photoluminescence des échantillons correspondants à un îlot (courbe 1), un ou deux îlots (courbe 2), deux îlots (courbe 3) par ouverture, qui sont caractérisés à une température de 4 K.

Nous observons un décalage d'énergie du pic de photoluminescence lié aux îlots de Ge de 820 meV (courbe 1) à 790 meV (courbe 3). Ce résultat confirme l'observation faite en microscopie. Comme nous l'avons montré, l'augmentation des dimensions des îlots est reliée à l'élargissement de la dimension de l'ouverture.

## **II.6 Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons établi une procédure pour la formation des ouvertures dans une couche de silice de 6-8 Å d'épaisseur préparée par la voie chimique humide. La nucléation de ces ouvertures dépend de la température d'une part, et de la durée de désorption d'autre part. Nous avons distingué deux régimes : l'évolution et la coalescence des ouvertures en fonction du temps de désorption.

La croissance sélective de silicium dans les ouvertures est un facteur important pour la nucléation d'îlots de Ge. Nous avons montré que la morphologie du matériau épitaxié évolue rapidement pour former une pyramide parfaite via la formation d'une pyramide tronquée constituée de facettes {113} et d'une terrasse (001). En contrôlant la dimension de l'ouverture, nous avons obtenu dans cette dernière la formation d'un ou plusieurs îlots de Ge. Par ailleurs, en contrôlant la hauteur de la pyramide tronquée, c'est-à-dire la dimension de la terrasse (001), nous avons obtenu un seul îlot au centre d'une ouverture malgré sa dimension qui n'était pas favorable pour former un îlot unique.

Nous avons expliqué l'évolution des pyramides de Si par une théorie simple en ce qui concerne la diffusion des molécules de silane sur une surface de Si(001). Nous avons trouvé que le libre parcours des molécules est très faible et que la diffusion des molécules sur la surface au sommet d'une pyramide est anisotrope.

Le dernier point important est que la voie de l'épitaxie sélective, nous a permis de réduire la dimension des îlots uniques à environ 70 nm de largeur et 7 nm de hauteur,

c'est-à-dire une réduction de 30% par rapport aux dimensions standards des îlots auto-assemblés. La réduction de la taille des îlots dans des ouvertures permet un plus grand confinement des porteurs. En conséquence, l'énergie de la photoluminescence d'îlots sélectifs est caractérisée par un décalage vers les hautes énergies.



## **Chapitre 3**

# **Épitaxie sélective des îlots de Ge dans des fenêtres obtenues par lithographie**

### **III.1 Introduction**

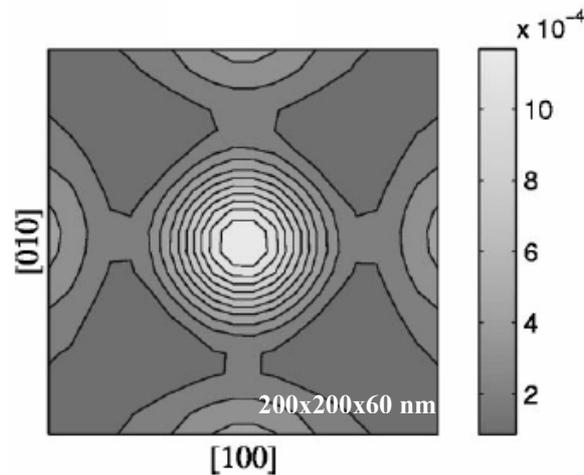
La méthode d'épitaxie sélective d'îlots quantiques de Ge dans des ouvertures obtenues par désorption partielle d'une couche de silice a été présentée dans le chapitre précédent. La dimension latérale d'une ouverture, de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètre, nous permet d'obtenir un ou plusieurs îlots de Ge. Cette méthode permet de réaliser des îlots sélectifs sans étapes technologiques supplémentaires. Nous pouvons alors obtenir des îlots isolés de 70 nm en largeur, soit 30% de moins que pour des îlots auto-assemblés sur pleine plaque. L'inconvénient de cette méthode vient du mécanisme de formation des ouvertures. Leur nucléation dépend des défauts à l'interface Si/SiO<sub>2</sub> et dans l'oxyde. Donc, nous contrôlons la nucléation des îlots, mais la position des ouvertures reste plus ou moins aléatoire. Grâce à la lithographie optique et électronique, nous pouvons créer des motifs dans une couche d'oxyde. Ces motifs sont parfaitement homogènes et ordonnés et ont des formes et des tailles différentes qui permettent d'étudier la formation d'îlots de Ge dans ces fenêtres. Si nous pouvons contrôler la position des îlots, de nouvelles possibilités s'offrent alors pour l'étude des propriétés électriques et optiques d'un îlot ou d'une colonne d'îlots dans une fenêtre.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de l'épitaxie sélective des îlots de Ge dans des fenêtres ouvertes en lithographie optique. Toutes les étapes de lithographie et de gravure ont été réalisées au CEA/LETI à Grenoble dans le cadre d'une coopération.

### III.2 Simulation de contrainte

L'objectif de cette partie est de simuler le champ de contraintes induit dans la fenêtre de silicium par une couche d'oxyde thermique. La différence de coefficient de dilatation thermique entre le substrat de silicium et la couche de silice entraîne un gradient de déformation entre les deux matériaux. Il s'agit de voir si ces champs de contraintes nous permettraient de contrôler spatialement la formation des îlots de Ge.

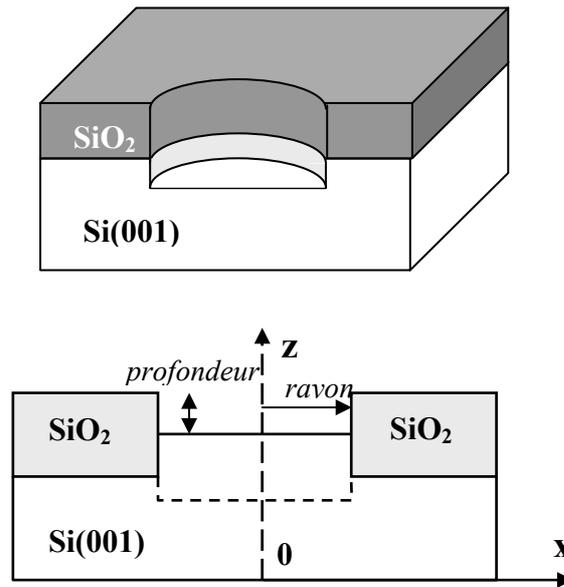
En d'autres termes, nous voudrions que le gradient de déformation à la surface du silicium soit comparable à celui qui serait observé dans un empilement d'îlots quantiques. La simulation correspondante a déjà été publiée par C. Priester [Pri01]. Nous disposons d'un calcul de la densité d'énergie élastique dans le silicium recouvrant un îlot de Ge à base carrée (100 nm de largeur et 6 nm de hauteur) (figure 3.2.1). Nous pouvons en tirer la contrainte (en GPa).



**Figure 3.2.1:** Variation de la densité d'énergie élastique de Si recouvrant un îlot de Ge par rapport à la couche pseudomorphique de Ge sur Si.

Sur l'échantillon que C. Priester a simulé [Pri01], il y a une couche d'encapsulation de Si de 6 nm sur un îlot de Ge. La variation de la densité d'énergie élastique entre le centre et l'extérieur de la surface surplombant l'îlot de Ge est d'environ  $0,13 \text{ J/cm}^3$  sur une distance de 50 nm. À partir de l'équation (1.14), nous pouvons déduire un gradient de contrainte  $\Delta\sigma \approx 130 \text{ MPa}$  sur cette distance.

Le système qui va nous intéresser dans cette étude est une fenêtre circulaire de silicium où le germanium va être déposé (figure 3.2.2). Cette fenêtre est ouverte dans une couche de silice thermique. L'épaisseur de la couche d'oxyde est de  $0,3 \mu\text{m}$ . La géométrie que nous allons simuler présente une symétrie de révolution autour de l'axe  $z$ . Le logiciel de simulation ANSYS travaille sur une demie – coupe.



**Figure 3.2.2:** Schéma du système étudié, la fenêtre circulaire de Si est définie par une couche de  $\text{SiO}_2$ .

Dans la simulation, nous choisissons deux paramètres: la profondeur et le rayon de la fenêtre. En fonction de la profondeur de la fenêtre, nous pouvons obtenir le champ de contrainte.

À partir de la loi de Hooke (équation 1.11), nous obtenons les composantes de la contrainte comme combinaisons linéaires des composantes de la déformation.

Nous avons:

$$\begin{cases} \sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_x \\ \sigma_{zz} = 0 \\ \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} \end{cases} \quad (3.1)$$

donc:

$$\begin{cases} \epsilon_{xx} = \frac{\sigma_x}{\left( C_{11} + C_{12} - 2 \frac{C_{12}^2}{C_{11}} \right)} \\ \epsilon_{zz} = -2 \frac{C_{12}}{C_{11}} \epsilon_{xx} \end{cases} \quad (3.2)$$

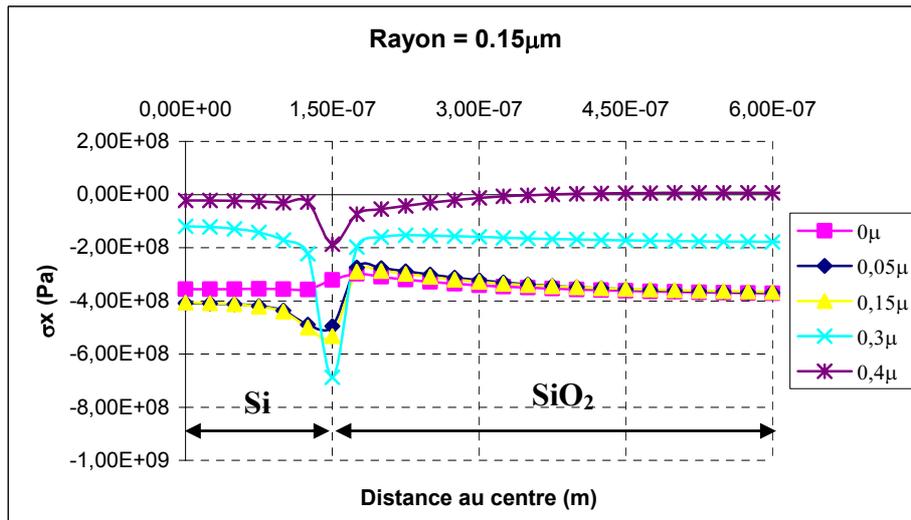
$C_{11}$  et  $C_{12}$  sont des modules d'élasticité et donnés dans le tableau (1.1).

Lors d'une variation thermique destinée à former des couches de silice thermique (dans cette simulation, la température varie de 300 K à 1400 K), la déformation du système entre silice et silicium est fonction de la différence de coefficient de dilatation thermique :

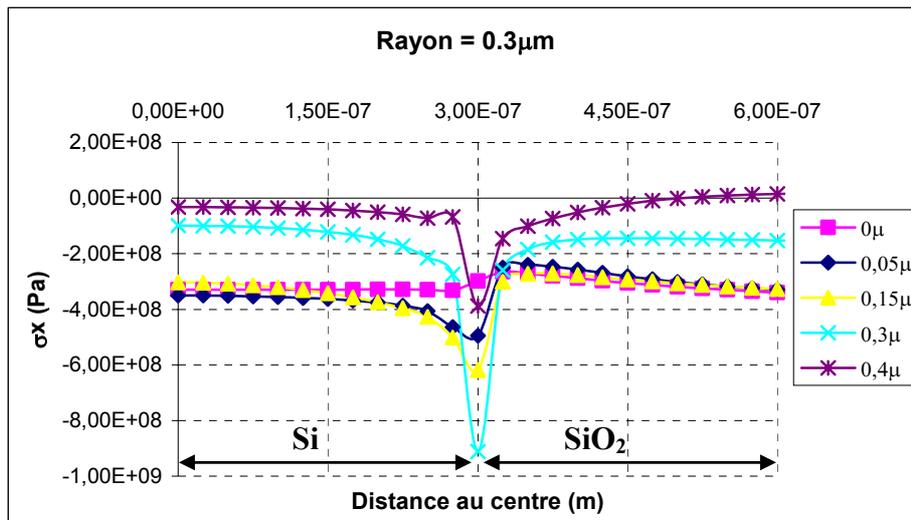
$$\epsilon_{xx} = \epsilon_{zz} = \int_{T_{ini}}^{T_{final}} [\alpha_{SiO_2}(T) - \alpha_{Si}(T)] dT \quad (3.3)$$

$\alpha_{SiO_2}(T)$  et  $\alpha_{Si}(T)$  sont respectivement le coefficient de dilatation de la silice et du silicium,  $T_{ini}$  et  $T_{final}$  sont la température initiale et la température finale. Nous avons alors la contrainte suivant la direction  $x$  :

$$\sigma_x = \left( C_{11} + C_{12} - 2 \frac{C_{12}^2}{C_{11}} \right) \cdot (\epsilon_{xx}) \quad (3.4)$$



a)



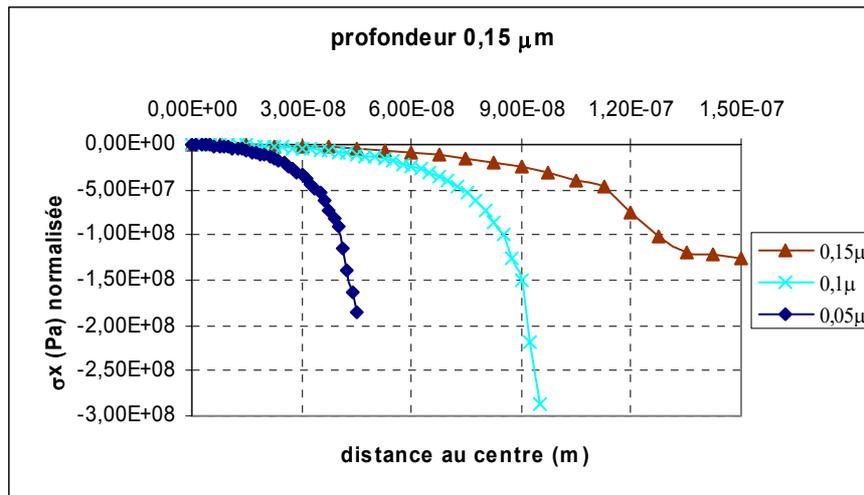
b)

**Figure 3.2.3:** Contrainte selon la direction x en fonction de la profondeur de fenêtres pour deux valeurs du rayon de la fenêtre : 0,15  $\mu\text{m}$  (a) et 0,3  $\mu\text{m}$  (b) ; épaisseur de silice est de 0,3  $\mu\text{m}$ .

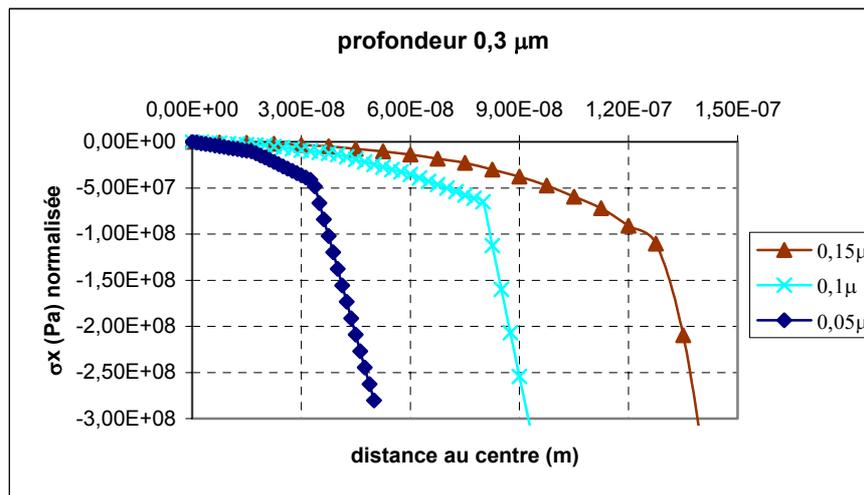
La simulation par éléments finis a été effectuée sous ANSYS dans le cadre d'un stage de fin d'étude de la Formation d'Ingénieurs Université Paris Sud Orsay (FIUPSO). La figure (3.2.3) montre des résultats de contrainte en fonction de la profondeur de fenêtre de Si quand les rayons de la fenêtre sont de 0,15 et 0,3  $\mu\text{m}$ , pour une épaisseur de silice de 0,3  $\mu\text{m}$  et une contrainte réaliste de 0,3 GPa dans la silice.

Comme on pouvait s'y attendre, la contrainte au centre de l'ouverture reproduit celle de la couche de  $\text{SiO}_2$  pour les cas où la surface du silicium se situe dans l'épaisseur de la silice (0; 0,05 et 0,15  $\mu\text{m}$ ). De même, la contrainte est nulle si la surface de Si est située sous l'interface Si/ $\text{SiO}_2$  du matériau masqué (0,4  $\mu\text{m}$ ). Lorsque la surface libre de Si est située au niveau de l'interface Si/ $\text{SiO}_2$  (0,3  $\mu\text{m}$ ), la discontinuité est maximum au bord de la fenêtre.

Il est clair que les cas intéressants à considérer pour observer un gradient de contrainte maximum correspondent à des profondeurs supérieures à 0 et inférieures à 0,3  $\mu\text{m}$ . La figure (3.2.4) montre la contrainte normalisée en fonction du rayon d'une fenêtre de Si (0,05; 0,10 et 0,15  $\mu\text{m}$ ) quand sa profondeur est soit de 0,15  $\mu\text{m}$ , soit de 0,3  $\mu\text{m}$ .



a)



b)

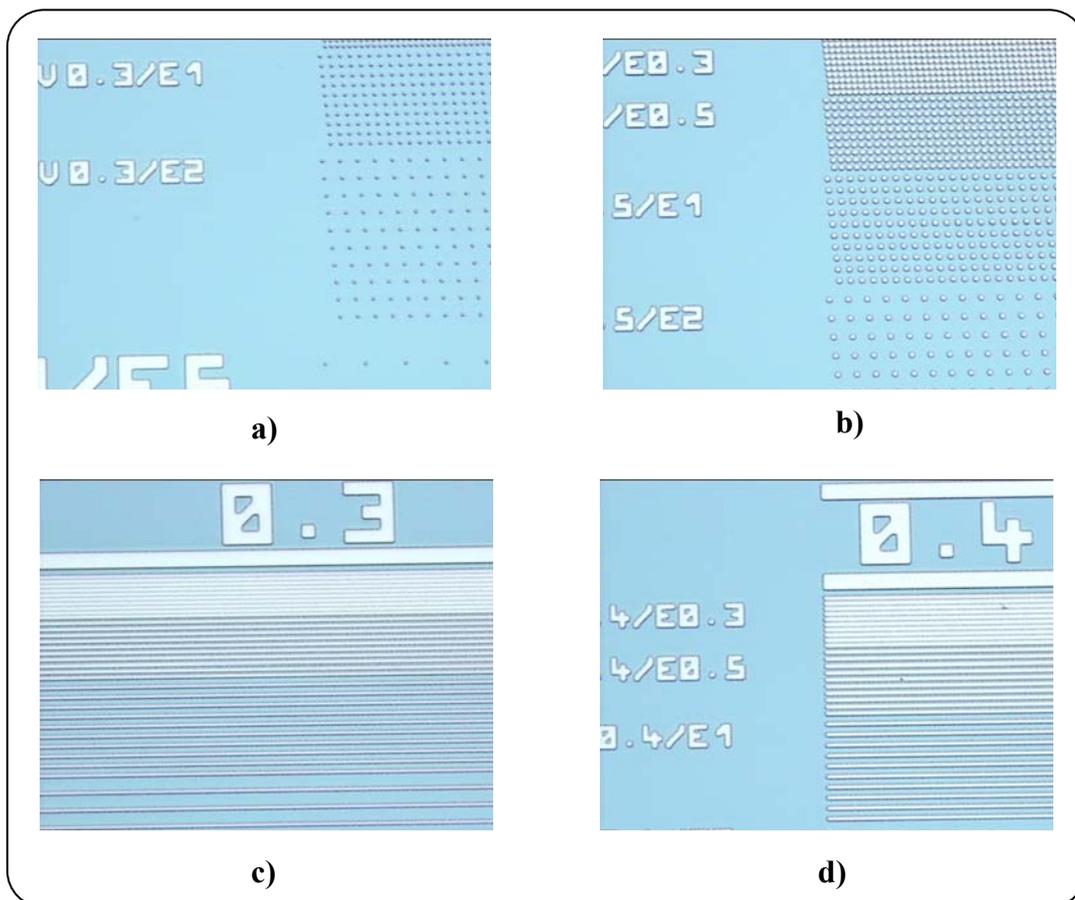
**Figure 3.2.4:** Contrainte normalisée selon la direction x en fonction du rayon de fenêtres circulaires pour deux cas : 0,15  $\mu\text{m}$  (a) et 0,3  $\mu\text{m}$  (b) de profondeur de la fenêtre.

Les résultats montrent que le gradient de contrainte augmente lorsque le rayon de la fenêtre diminue. Dans le cas des plus faibles rayons (0,05 et 0,1  $\mu\text{m}$ ), l'effet de la profondeur des fenêtres ne semble pas jouer un grand rôle. Ils nous suggèrent un point important : pour approcher le gradient de contrainte calculé au dessus d'un îlot enterré, le diamètre de la fenêtre doit être inférieur à 0,2  $\mu\text{m}$ . Cette dimension n'est pas beaucoup plus grande que la base d'un îlot obtenu par auto-assemblage ou celle d'une ouverture adaptée à la croissance d'un îlot unique (voir II.4). Cette approche n'est donc pas si prometteuse qu'il y paraissait.

### III.3 Échantillons lithographiés

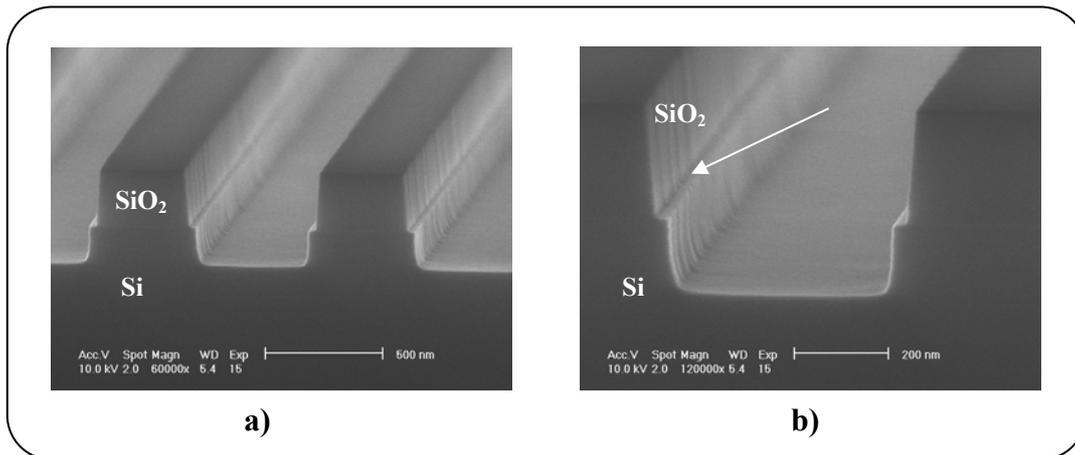
#### a. Échantillons lithographiés

Dans le chapitre I, nous avons présenté le processus de lithographie optique DUV et de gravure RIE pour obtenir des motifs. Nous présentons figure (3.3.1) quelques exemples de motifs (fenêtres) obtenus grâce à un masque standard utilisé au CEA/LETI à Grenoble pour la qualification du procédé CMP (Chemical Mechanical Planalization). Ces fenêtres sont de formes et de tailles différentes : des fenêtres circulaires et des fenêtres rectangulaires. La dimension de ces fenêtres varie de 300 nanomètres à plusieurs micromètres, en diamètre ou largeur. L'espacement entre chaque zone de fenêtre est variable comme nous le voyons sur les photographies.



**Figure 3.3.1** : Les fenêtres sont soit circulaires, soit rectangulaires de tailles différentes. (a) et (b) : les fenêtres font 0,3 et 0,5  $\mu\text{m}$  de diamètre ; (c) et (d) : des lignes font 0,3 et 0,4  $\mu\text{m}$  de large.

Il apparaît une difficulté lorsque nous utilisons des fenêtres de silicium de forme circulaire ou rectangulaire qui avaient été gravées dans le substrat de Si. La profondeur des fenêtres est d'environ 500 nm (dont 300 nm de silice et 200 nm de silicium) comme nous observons sur la figure (3.3.2).

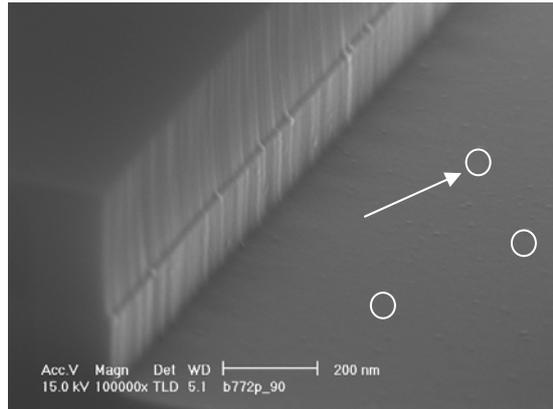


**Figure 3.3.2** : Des fenêtres sous forme de lignes de 0,3 et 0,4  $\mu\text{m}$  de large obtenus par gravure RIE au CEA/LETI (Grenoble). Lorsque la vitesse de gravure du silicium et de la silice est différente, on observe une marche à l'interface Si/SiO<sub>2</sub>. (Images obtenues par MEB à l'IEF).

Dans ce cas, le champ de contrainte généré par l'oxyde est relaxé dans les parois de la fenêtre. De plus, la taille des fenêtres (de 300 à 500 nm) n'est pas suffisamment petite pour localiser un îlot unique par le champ de contrainte (en général inférieur à 200 nm). Il faut alors envisager une nouvelle méthode pour localiser des îlots dans ces fenêtres.

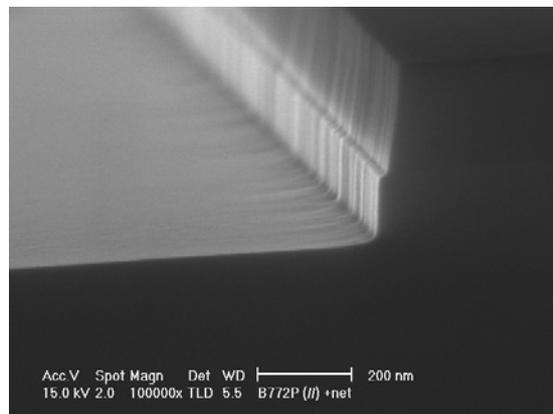
#### ***b. Nettoyage des échantillons contenant des motifs***

Les échantillons doivent être re-nettoyés avant d'être chargés dans le sas du bâti. L'étape de nettoyage consiste d'une part à retirer toutes traces de résine de la surface, et d'autre part à former une couche d'oxyde pour protéger la surface du silicium (au fond des motifs). La résine est enlevée en laissant tremper les échantillons dans une solution d'acétone.



**Figure 3.3.3** : La surface de motif n'est pas propre après gravure par RIE et retrait résine. Nous observons des taches de polymères au fond des motifs.

Un autre problème apparaît lors de la gravure ionique réactive. Il s'agit des produits de réaction tels que des polymères qui apparaissent sur les flancs et le fond de gravure (figure 3.3.3). Pour supprimer ces résidus, une étape de nettoyage supplémentaire est nécessaire. Elle consiste à laisser les échantillons baigner dans une solution  $H_2SO_4:H_2O_2$  (1:1) pendant 10 min. Cette étape permet d'enlever les produits qui restent dans les motifs (sur les flancs, le fond et les coins).



**Figure 3.3.4** : La fenêtre gravée après les étapes de nettoyage de  $H_2SO_4 : H_2O_2$  (1:1) et Shiraki présentent une surface propre (images obtenues par MEB à l'IEF).

La dernière étape du nettoyage est terminée par la méthode de Shiraki, qui permet de former une couche mince d'oxyde de passivation à la surface du silicium (au fond des fenêtres). Nous montrons figure (3.3.4) une image obtenue par MEB d'une surface juste après nettoyage.

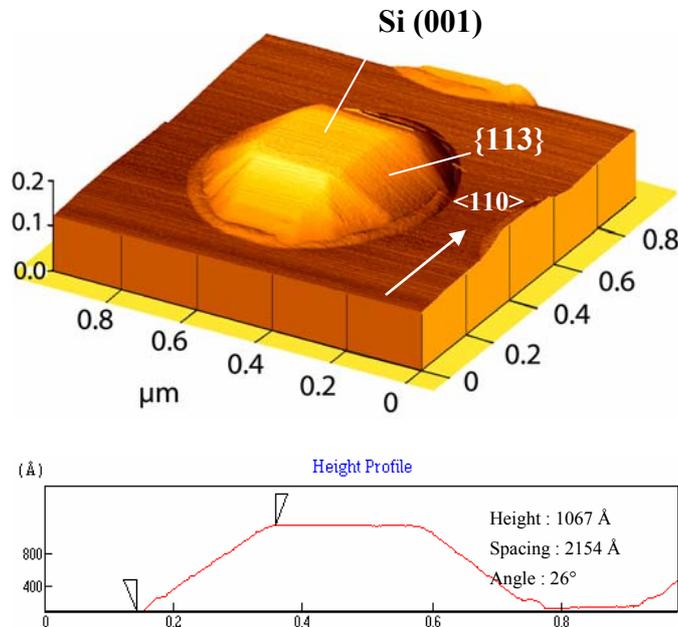
Les fenêtres que nous avons obtenues sont assez grandes. Elles sont gravées dans le substrat de Si. Dans ce cas, notre simulation montre que la contrainte créée par l'oxyde thermique n'est pas suffisante pour localiser un îlot. Nous devons appliquer la méthode de la croissance sélective de Ge en contrôlant la couche de Si.

### III.4 Dépôt de silicium dans des fenêtres

Dans cette partie, nous présenterons la formation de la structure de silicium lors du dépôt sélectif de silicium dans des fenêtres. L'évolution de la couche de Si déposée sera discutée, elle dépend de la taille, de la forme et de l'orientation des fenêtres.

#### III.4.1 Dépôt de Si dans des fenêtres circulaires

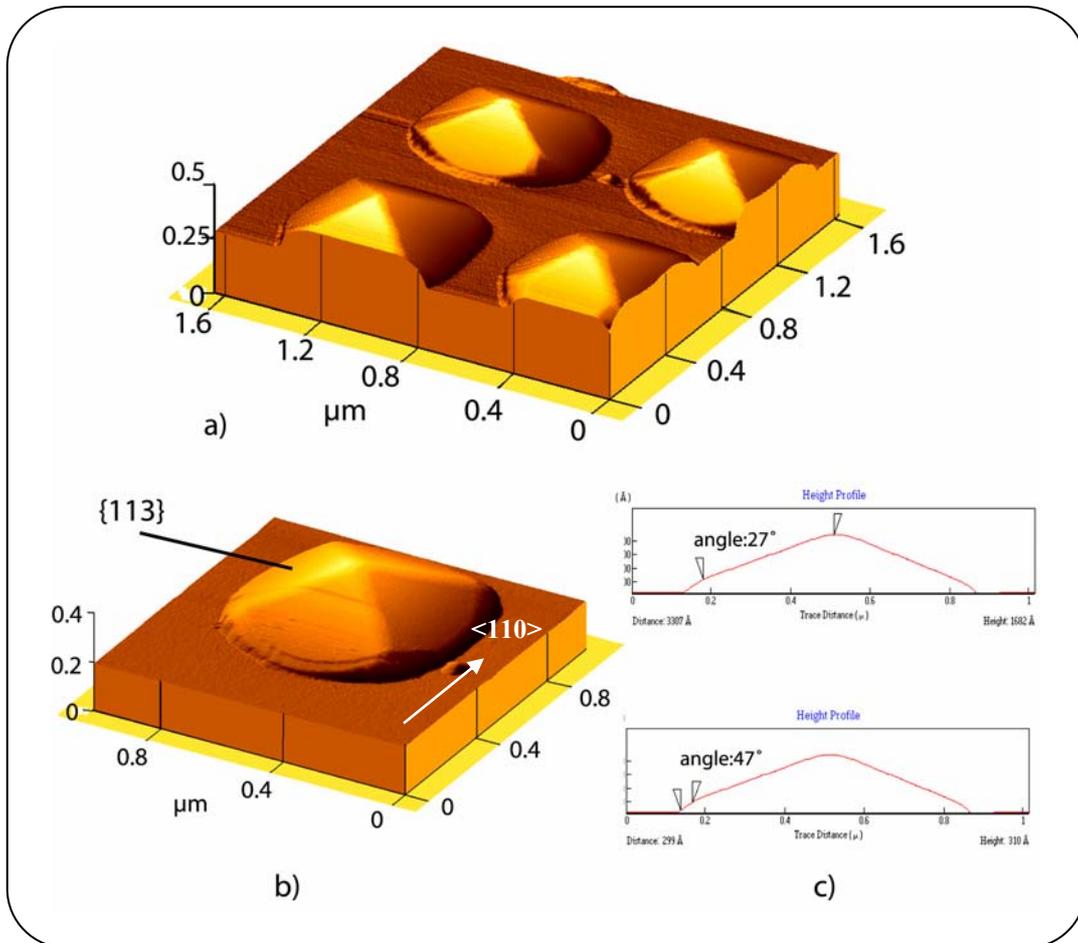
L'évolution de la structure de silicium déposée dans des fenêtres circulaires de 0,4 et 0,5  $\mu\text{m}$  de diamètre se fait de la même façon dans les ouvertures obtenues par désorption partielle. Ici, nous observons cette évolution dans le cas de dépôt du Si à 700 °C avec un débit constant de 5 sccm de silane.



**Figure 3.4.1** : Image AFM d'une structure de silicium en forme de pyramide tronquée et son profil. Nous observons des facettes {113} et la terrasse (001).

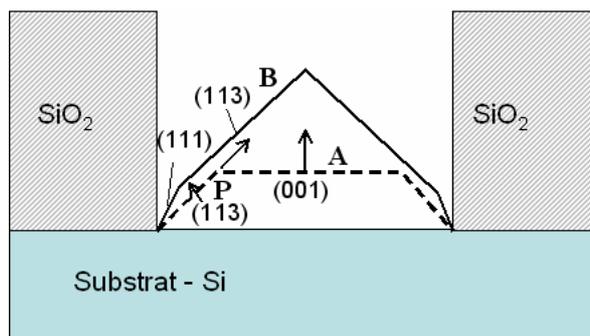
La figure (3.4.1) présente une image AFM tridimensionnelle et le profil d'une structure de silicium déposée dans une fenêtre circulaire de 0,5  $\mu\text{m}$ . Nous observons clairement la structure en forme de pyramide tronquée, avec la face (001) au sommet et des facettes {113}.

Si nous poursuivons le dépôt, la face (001) disparaît. En conséquence, on obtient une pyramide complète où les facettes {113} restent présentes. Notons que la pyramide du silicium à base carrée est orientée suivant la direction  $\langle 110 \rangle$ . Le profil de la structure montre qu'il y a deux types de facettes, {113} et {111} (figure 3.4.2). La facette {111} se trouve en bas de la facette {113} dans la structure. Ce phénomène a aussi été observé dans le cas de surfaces vicinales de silicium [Hir93].



**Figure 3.4.2 :** La couche tampon du silicium en forme de pyramide complète : (a) un réseau des pyramides, (b) un zoom d'une pyramide entière et (c) son profil. Des facettes {113} et {111} sont observées.

Comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent, la formation des facettes  $\{113\}$  et  $\{111\}$  est liée à la vitesse de croissance du silicium en fonction des plans et de l'énergie de surface. L'image ci-dessous (figure 3.4.3) illustre la formation de la pyramide de silicium dans une fenêtre ouverte dans la silice. Lors de l'adsorption des atomes sur la surface A - Si(001) et sur la surface B - Si(113), les atomes sur A induisent une croissance suivant  $\langle 001 \rangle$ , et les atomes sur B provoquent la croissance suivant  $\langle 113 \rangle$ . Il faut noter que la vitesse suivant la direction  $\langle 001 \rangle$  est plus grande que celle suivant la direction  $\langle 113 \rangle$  en cas de faible débit (5 sccm dans cette expérience). Après un certain temps de dépôt, la structure devient pyramidale et la face (001) au sommet disparaît. Si on continue le dépôt de Si, les facettes  $\{113\}$  vont évoluer en facettes  $\{111\}$  mais à très faible vitesse. Dans ce cas, la croissance se sature et les facettes  $\{113\}$  prédominent.

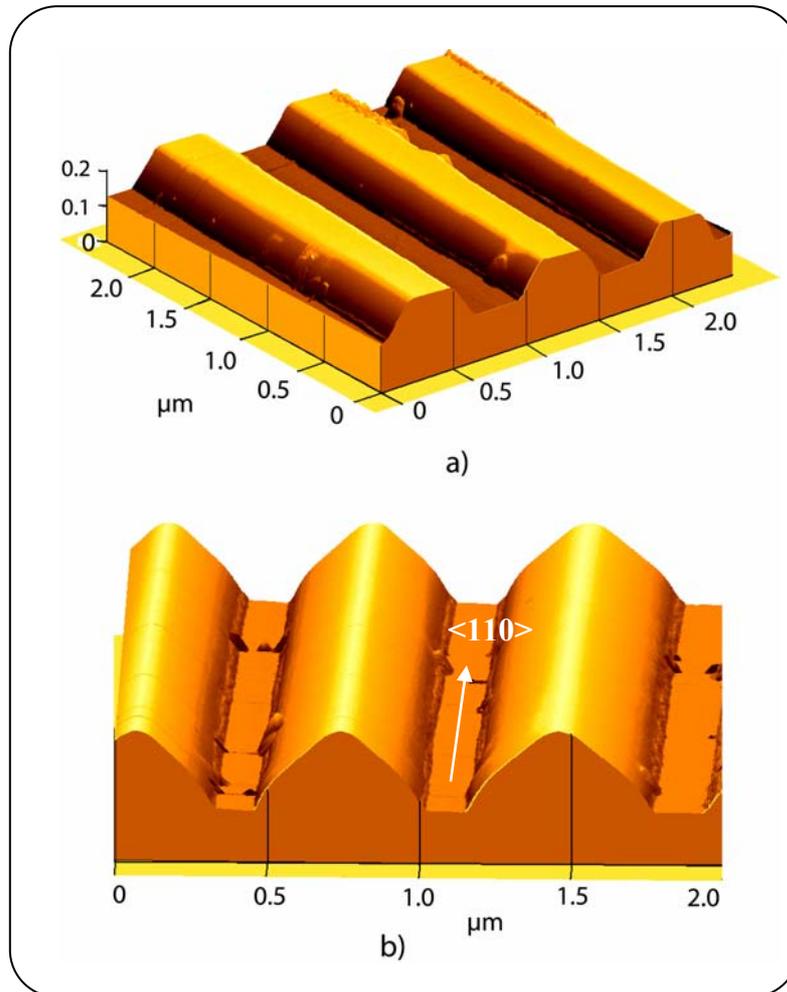


**Figure 3.4.3 :** Schéma de l'évolution de la structure de silicium déposée dans une cuvette de silice. D'après [Hir93].

Le rôle de la structure de Si est très important pour la formation des îlots quantiques de Ge. Grâce au contrôle de la dimension de la face (001) au sommet de la pyramide tronquée, nous pouvons contrôler la formation des îlots de Ge.

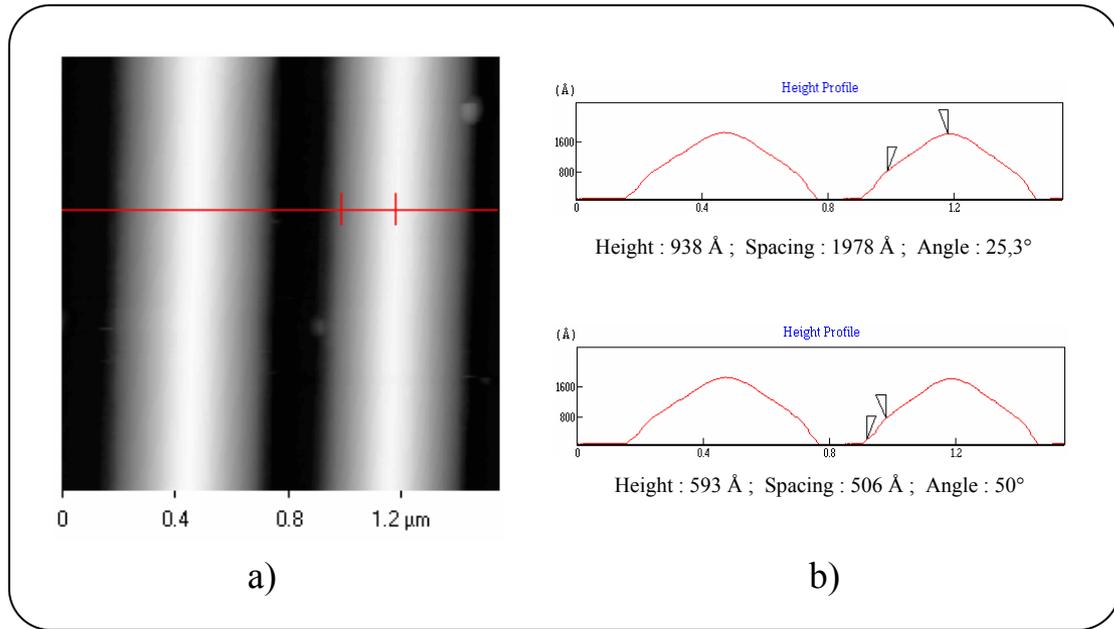
### III.4.2 Dépôt de Si dans des fenêtres rectangulaires

Comme dans le cas de dépôt du silicium dans des fenêtres circulaires, la formation de la structure se fait sous forme de trapèzes qui croissent jusqu'à la disparition de la face (001) au sommet. Ici, nous exposons la formation de cette structure dans des fenêtres rectangulaires créées suivant des directions  $\langle 110 \rangle$  et  $\langle 100 \rangle$ .



**Figure 3.4.4 :** La formation de la structure de silicium de section trapézoïdale (a) et en forme de triangle (b) lors de la variation du temps de dépôt du Si. Les motifs rectangulaires sont alignés suivant la direction  $\langle 110 \rangle$ .

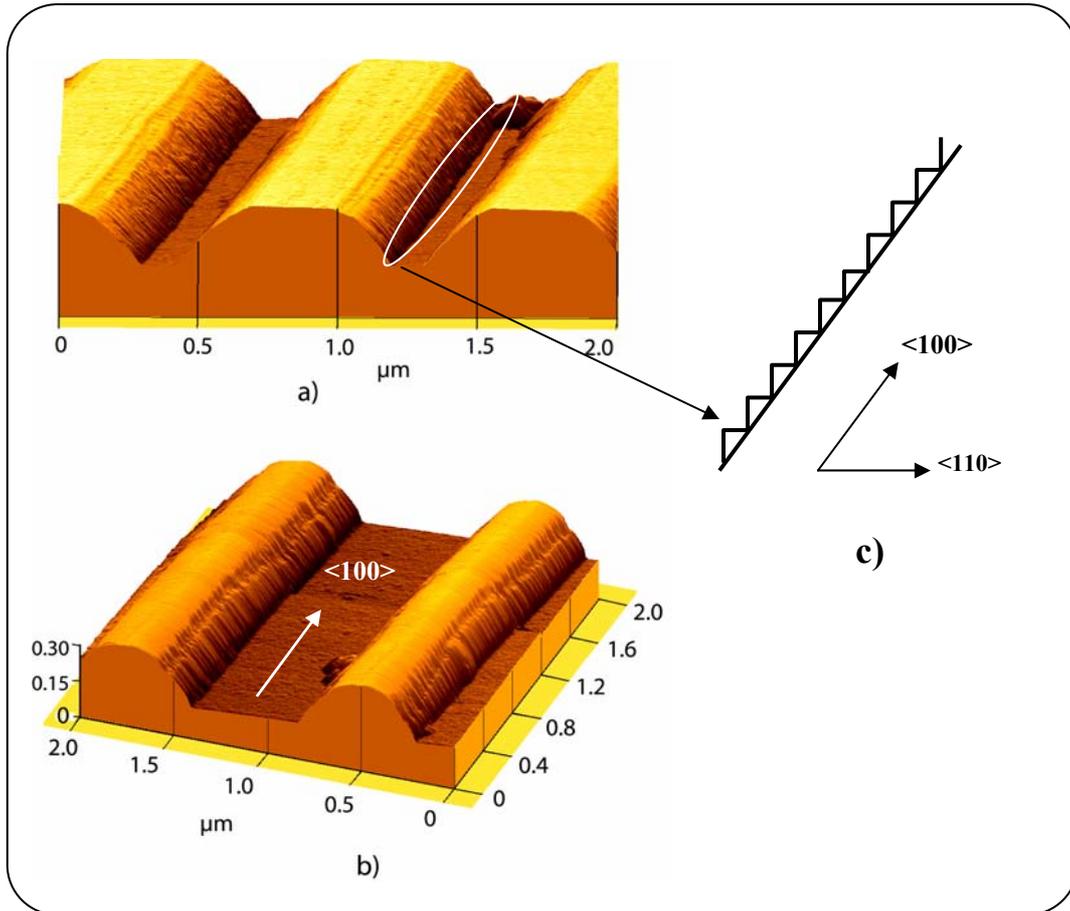
La figure (3.4.4) présente la formation de la structure de silicium dans des fenêtres alignées suivant la direction  $\langle 110 \rangle$ . Nous pouvons observer clairement une évolution de cette couche d'abord sous forme trapézoïdale avec la face (001) au sommet et des facettes  $\{113\}$ , puis sous forme triangulaire avec des facettes  $\{113\}$  et des facettes  $\{111\}$  à la base lors de l'augmentation du temps de dépôt du Si.



**Figure 3.4.5 :** Image AFM d'une ligne de 0,5 μm de largeur orientée selon  $\langle 110 \rangle$  (a) et son profil (b). Nous observons des facettes  $\{113\}$  et  $\{111\}$ .

L'image AFM des lignes de 0,5 μm de largeur alignées suivant la direction  $\langle 110 \rangle$  et leur profils (figure 3.4.5) présentent clairement l'évolution vers des facettes  $\{113\}$  et  $\{111\}$ .

Les figures (3.4.6a) et (3.4.6b) montrent la formation de cette couche dans des fenêtres alignées suivant la direction  $\langle 100 \rangle$ . La différence entre ces deux cas est que nous n'observons pas clairement la formation des facettes dans le cas de fenêtres alignées suivant la direction  $\langle 100 \rangle$ . Ce phénomène vient de la formation d'une structure 'zigzag' à la base de la structure (3.4.6c). Lorsque des atomes de Si s'adsorbent puis diffusent jusqu'à des marches de silicium orientées selon une direction  $\langle 110 \rangle$ , la croissance se fait suivant une base en 'zigzag' pour minimiser l'énergie de surface.



**Figure 3.4.6 :** La structure de silicium en forme trapézoïdale (a), puis triangulaire (b) dans des motifs de 0,5 μm de largeur. Les motifs rectangulaires sont alignés suivant la direction <100>. Les facettes {113} et {111} ne sont pas observées clairement due à la formation des structures ‘zigzag’ (c).

L’orientation des fenêtres rectangulaires est un paramètre important pour la formation des îlots quantiques de Ge. La nucléation des îlots (forme et position) dépendra de la dimension, de la forme et de l’orientation des fenêtres.

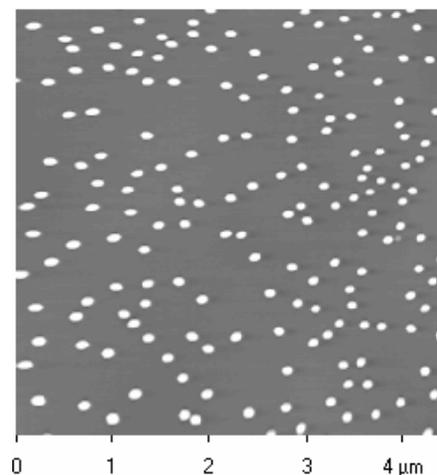
Nous avons présenté dans cette partie la croissance de Si dans des fenêtres de tailles et de formes différentes. Nous avons observé l’évolution de la couche de Si en fonction du temps et de l’orientation des fenêtres. La croissance de Si a servi pour la nucléation des îlots de Ge dans l’étape suivante.

### III.5 Formation d'une couche simple d'îlots de Ge dans des fenêtres

À l'instar de la croissance d'îlots de Ge dans des ouvertures obtenues par désorption partielle, nous montrerons dans cette partie que la formation des îlots dépend de la dimension des fenêtres, de la face Si(001), et aussi de l'orientation des fenêtres. Nous discuterons de l'influence des paramètres de croissance (la température, la vitesse de dépôt) ainsi que des différents types de motifs.

#### III.5.1 Croissance du Ge sur une surface infinie et une surface limitée

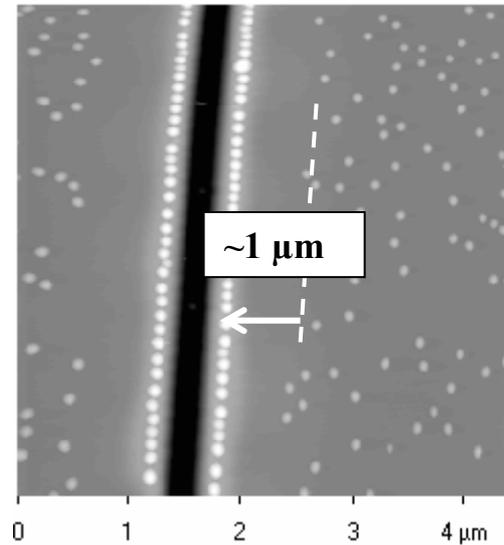
Nous avons comparé la croissance d'îlots sélectifs dans des fenêtres avec la croissance d'îlots auto-assemblés dans les mêmes conditions de croissance. La figure (3.5.1) présente une image AFM d'îlots de Ge formés à 650 °C sur une région sans motif que nous assimilons à une croissance de Ge sur un substrat pleine plaque. Nous pouvons observer que les dimensions moyennes des îlots auto-assemblés sont, en largeur et en hauteur, de 130 nm et 25 nm respectivement après de dépôt de 6 monocouches de Ge. La densité est de  $1 \times 10^9$  îlots/cm<sup>2</sup>.



**Figure 3.5.1** : Formation des îlots auto-assemblés de Ge à 650 °C. La largeur moyenne et la hauteur moyenne sont resp. 130 nm et 25 nm.

Nous étudions ensuite la croissance sur une surface semi-infinie, c'est-à-dire la surface est séparée par une couche de silice. La figure (3.5.2) présente la formation d'îlots dans ce motif. La couche de silice a été enlevée pour la caractérisation par AFM.

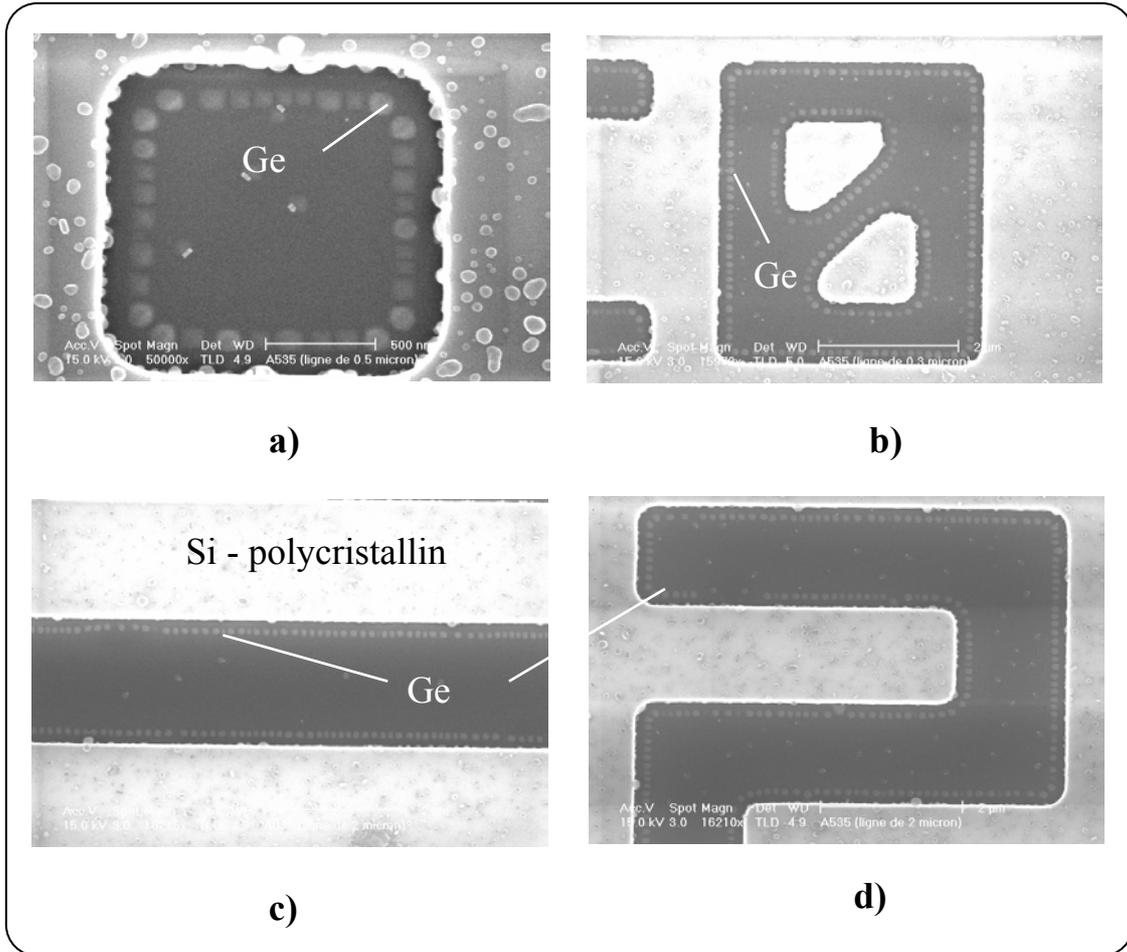
Deux types de répartitions sont observées clairement. D'une part, on observe des îlots formés avec une forte densité aux bords du motif, et d'autre part, une autre répartition d'îlots auto-assemblés dans l'intérieur du motif, à environ 1  $\mu\text{m}$  du bord.



**Figure 3.5.2** : Formation des îlots sur des motifs rectangulaires de 10  $\mu\text{m}$  de largeur.

Du point de vue expérimental, des atomes de Ge arrivés à la surface du silicium diffusent en bords où ils occupent des positions préférentielles pour la nucléation d'îlots. Il y a alors une forte densité d'îlots aux bords du motif. Par contre, à l'intérieur du motif, il n'y a plus de sites préférentiels. La nucléation des îlots est aléatoire, comme sur une surface plane. La croissance est semblable à la croissance auto-assemblée.

Afin de comprendre la croissance sélective des îlots de Ge, nous avons étudié la formation d'îlots dans des motifs de formes différentes. La figure (3.5.3) présente les îlots de Ge formés dans ces motifs. Les images sont obtenues par MEB à haute résolution. Sur la couche d'oxyde restante, on observe des grains de Si polycristallins. Ces grains sont formés à la surface de la silice suite à un long dépôt de silicium dans ces motifs. Nous observons que les îlots de Ge sont bien organisés aux bords des motifs et homogènes. Il y a très peu d'îlots à l'intérieur des motifs car la dimension de motifs est égale ou inférieure à 2  $\mu\text{m}$ .

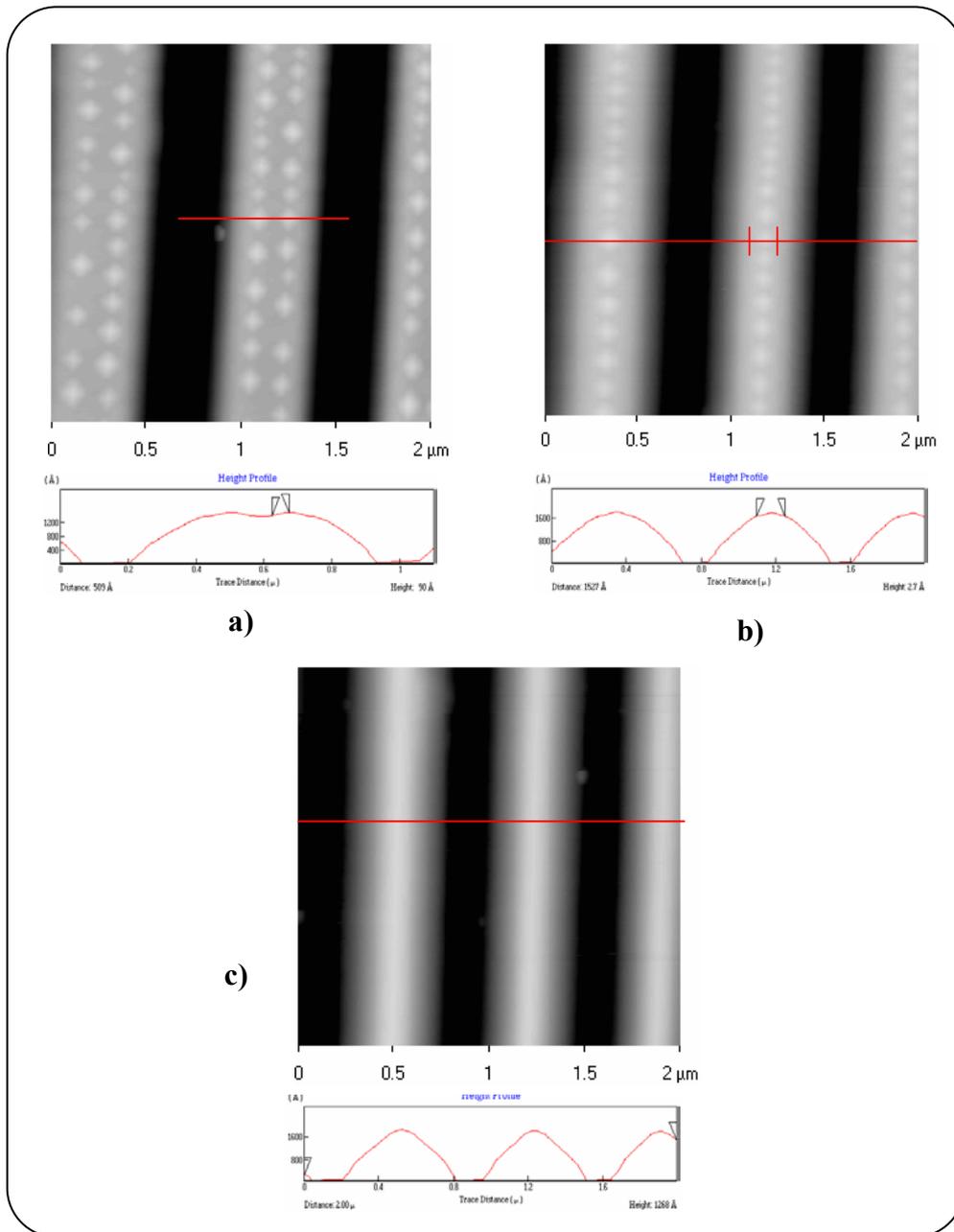


**Figure 3.5.3 :** Formation des îlots sur des motifs de formes différentes. Des îlots de Ge sont formés aux bords de motifs. Cependant, il y a très peu d'îlots à l'intérieur des motifs.

### III.5.2 Influence de la dimension des fenêtres

La figure (3.5.4) présente des îlots de Ge formés dans des fenêtres rectangulaires de largeur différentes : 0,5  $\mu\text{m}$  (a) ; 0,4  $\mu\text{m}$  (b) et 0,3  $\mu\text{m}$  (c). Les îlots sont formés à partir d'un dépôt de 6 MCs de Ge (ou plus exactement à une valeur correspondant à un dépôt de 6 MCs pour un substrat de Si(001) à 650 °C). Pour des conditions de croissance données, lorsque la largeur des fenêtres diminue, la dimension de la face supérieure de la couche de silicium déposée, sur laquelle des îlots sont formés, est différente. Dans le cas des fenêtres de 0,5  $\mu\text{m}$  de largeur, la dimension de la surface au sommet de la structure de Si est d'environ 0,3  $\mu\text{m}$ . Pour les fenêtres de 0,4  $\mu\text{m}$  de largeur, la dimension de cette face est d'environ 0,15 – 0,2  $\mu\text{m}$ . Par contre, dans le cas des fenêtres de 0,3  $\mu\text{m}$  de largeur, la face (001) a disparu car la structure a atteint sa

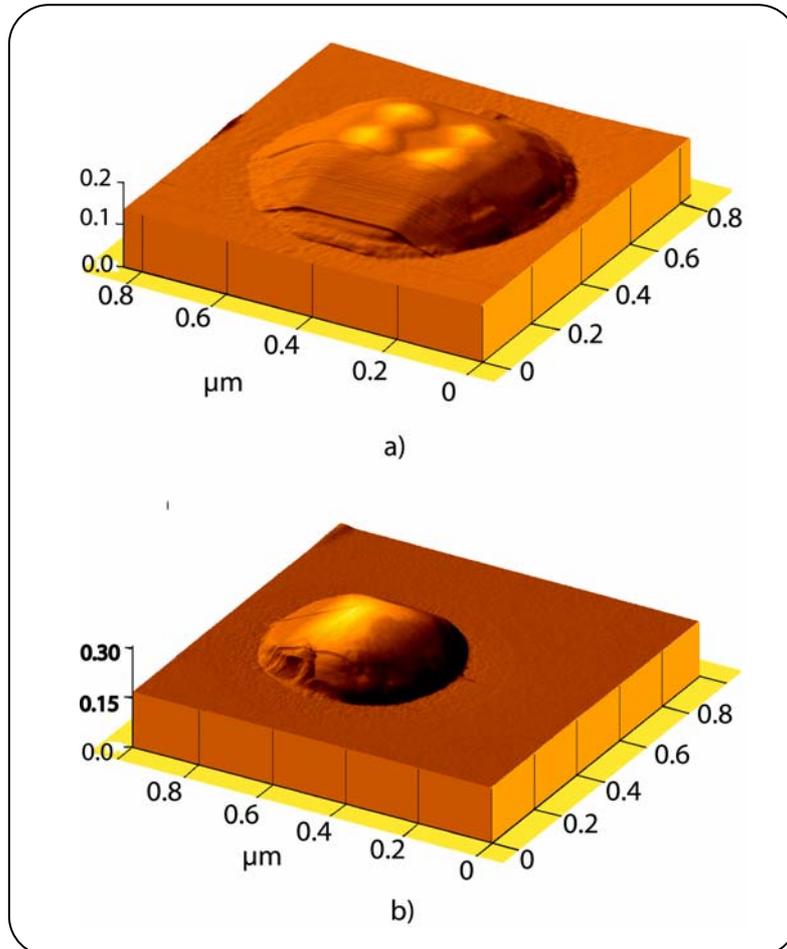
forme finale – i.e. une pyramide entière. En conséquence, nous obtenons, après dépôt de Ge, deux lignes d'îlots situées aux bords des fenêtres de  $0,5 \mu\text{m}$  (figure 3.5.4a), une ligne d'îlots située au centre des fenêtres de  $0,4 \mu\text{m}$  (figure 3.5.4b) et aucune dans les fenêtres de  $0,3 \mu\text{m}$  de largeur (figure 3.5.4c).



**Figure 3.5.4 :** Formation des îlots de Ge sur des motifs rectangulaires de  $0,5 \mu\text{m}$  ;  $0,4 \mu\text{m}$  et  $0,3 \mu\text{m}$  de largeurs par dépôt de 6 MCs de Ge à  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ . On observe deux lignes d'îlots dans des fenêtres de  $0,5 \mu\text{m}$  (a), une ligne d'îlots dans des fenêtres de  $0,4 \mu\text{m}$  (b) et aucune dans les fenêtres de  $0,3 \mu\text{m}$  de largeur (c).

Nous observons que, lorsque la face Si(001) est réduite, les îlots deviennent homogènes en taille. On observe également que le nombre d'îlots alignés sur la longueur de la fenêtre augmente. La densité d'îlots suivant la longueur est de 7 îlots /  $\mu\text{m}$  dans le cas de fenêtres de 0,5  $\mu\text{m}$  et de 10 îlots /  $\mu\text{m}$  dans le cas de fenêtres de 0,4  $\mu\text{m}$  de largeur.

L'organisation des îlots de Ge sur des motifs rectangulaires apparaît quand nous déposons du Ge dans des fenêtres circulaires. Nous pouvons obtenir quatre îlots de Ge situés aux coins de la pyramide de silicium déposée dans une fenêtre de 0,5  $\mu\text{m}$  de diamètre (figure 3.5.5a) ou un seul îlot localisé au centre d'une fenêtre de 0,4  $\mu\text{m}$  de diamètre (figure 3.5.5b) par dépôt de 6 MCs de Ge à 650 °C. La largeur moyenne et la hauteur moyenne des îlots sont de 100 nm et 8 nm, respectivement.



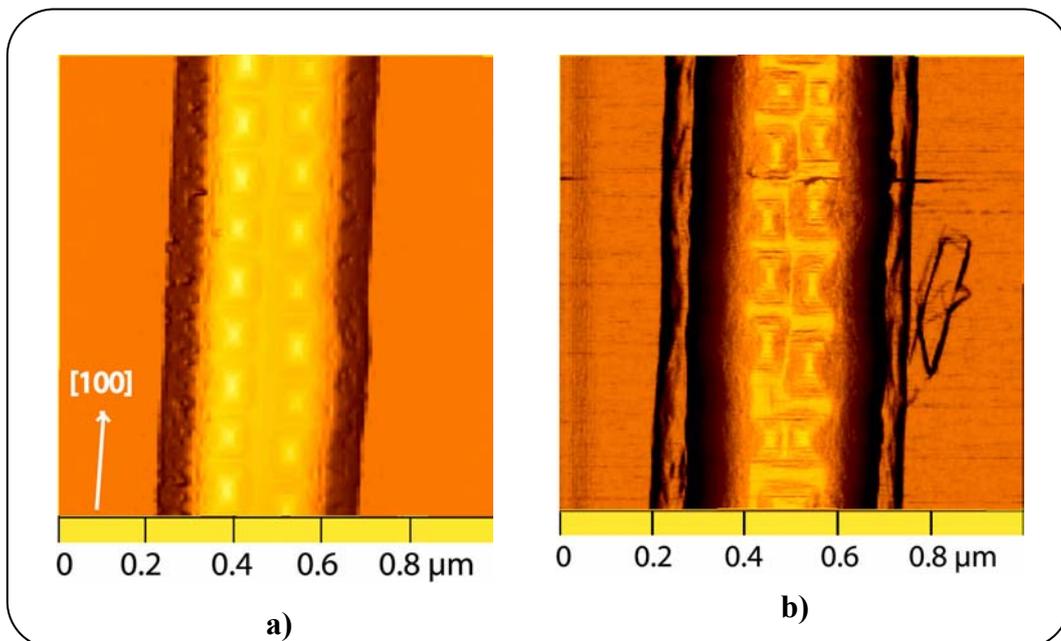
**Figure 3.5.5 :** Formation des îlots de Ge sur des motifs circulaires de 0,5  $\mu\text{m}$  et 0,4  $\mu\text{m}$  de diamètre. On y trouve quatre îlots de Ge situés aux coins du motif de 0,5  $\mu\text{m}$  (a) et un îlot unique situé au centre du motif de 0,4  $\mu\text{m}$  de diamètre (b).

Ce qui cause la nucléation d'îlots aux bords des fenêtres rectangulaires, aux coins ou au centre des fenêtres circulaires, est d'une part la limitation de la terrasse (001), et d'autre part, la distribution du champ de contrainte. Les îlots apparaissent de façon préférentielle sur ces sites pour relaxer la contrainte.

La formation ordonnée des îlots sur la structure de Si est liée d'une part à l'interaction entre des îlots voisins et d'autre part à la diffusion des atomes de Ge suivant la longueur de la fenêtre [Jin99, Yan02]. Par simulation, Dongare *et al.* [Don03] suggèrent que la formation des îlots a lieu sur les bords d'une fenêtre rectangulaire, là où la contrainte est la plus faible.

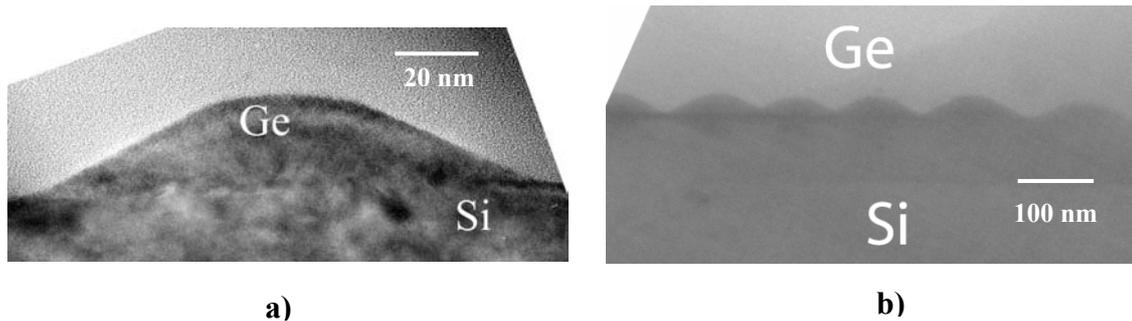
### III.5.3 Influence de la température sur la croissance des îlots

Une étude de la formation des îlots auto-assemblés en fonction de la température a également été menée [Yam01c]. Ici, regardons comment les îlots sélectifs de Ge sont formés dans des fenêtres à différentes températures. La figure (3.5.6) montre les îlots de Ge formés dans une fenêtre rectangulaire de  $0,4 \mu\text{m}$  de largeur à  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  (a), et à  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  (b) avec un même temps de dépôt de Ge.



**Figure 3.5.6 :** Formation des îlots sur une fenêtre de  $0,4 \mu\text{m}$  de largeur aux températures de croissance de  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  (a) et  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  (b).

Dans les deux cas, nous observons deux lignes d'îlots dans la fenêtre rectangulaire. À 700 °C, les îlots sont plus gros et allongés dans le sens de la longueur de la fenêtre rectangulaire. L'allongement des îlots dans ce cas vient de la diffusion des atomes de Ge sur la face Si(001) suivant la longueur car la limitation en largeur des fenêtres provoque l'élargissement des îlots suivant une direction.



**Figure 3.5.7 :** Images HRTEM d'un îlot et d'une ligne d'îlots formés à 700 °C. La taille moyenne des îlots est 100 nm de largeur et 20 nm de hauteur.

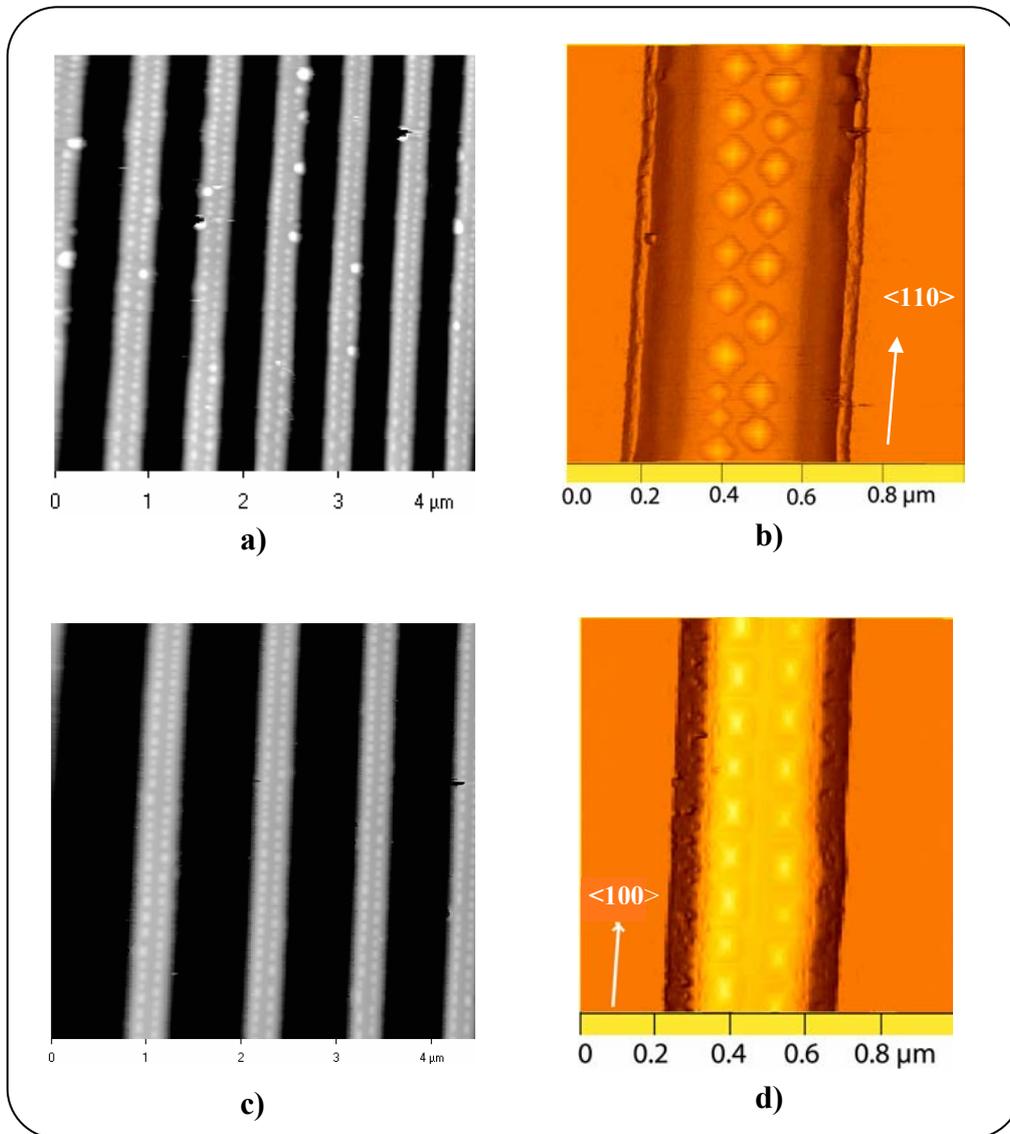
Il faut noter que l'allongement des îlots de Ge dépend aussi de la largeur de la face Si(001). Si elle est suffisamment petite pour limiter l'élargissement des îlots, les îlots doivent se développer suivant la longueur des fenêtres. La dimension moyenne des îlots formés à 700 °C, mesurée par HRTEM sur la figure (3.5.7), est de 100 nm en longueur et 20 nm en hauteur.

### ***III.5.4 Influence de l'orientation de la fenêtre sur la croissance***

Un aspect particulièrement intéressant de la croissance sélective est l'organisation des îlots dans des fenêtres rectangulaires. Dans cette partie, nous considérons deux orientations de fenêtres suivant les directions  $\langle 110 \rangle$  et  $\langle 100 \rangle$ . Les îlots formés par un dépôt de 6 MCs de Ge à 650 °C dans des fenêtres de 0,5  $\mu\text{m}$  de largeur sont de forme pyramidale.

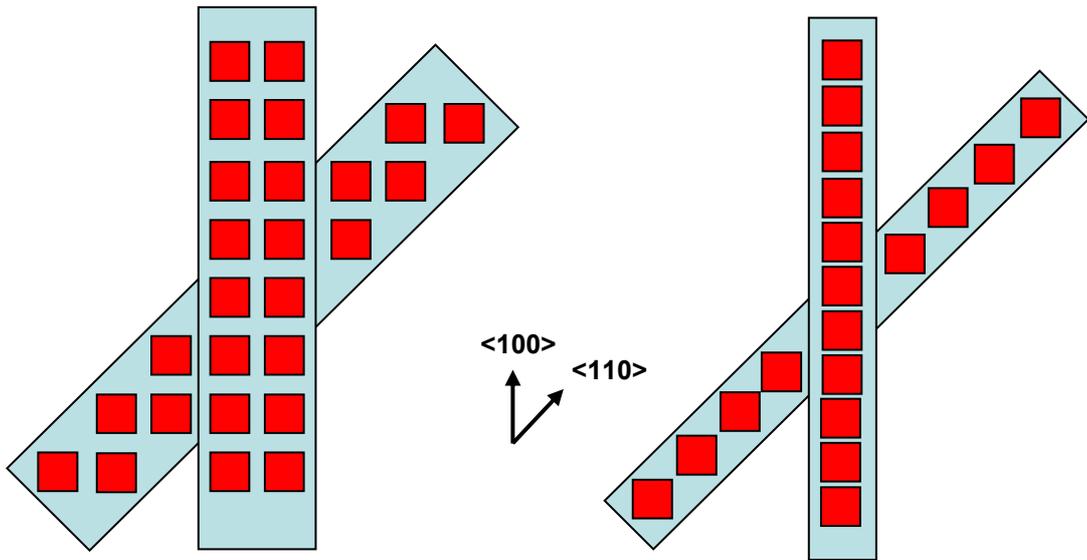
Dans notre cas, les îlots pyramidaux à base carrée sont formés à haute température (650 °C) dans des fenêtres de directions différentes. Des atomes de Ge s'adsorbent à la surface puis diffusent pour former les îlots. L'organisation spatiale des îlots se fait de

façon telle que l'énergie totale soit minimale. La figure (3.5.8) montre la formation d'îlots dans des fenêtres de  $0,4\ \mu\text{m}$  de largeur et un agrandissement d'une structure suivant les directions  $\langle 110 \rangle$  (3.5.8a et 3.5.8b) et  $\langle 100 \rangle$  (3.5.8c et 3.5.8d).



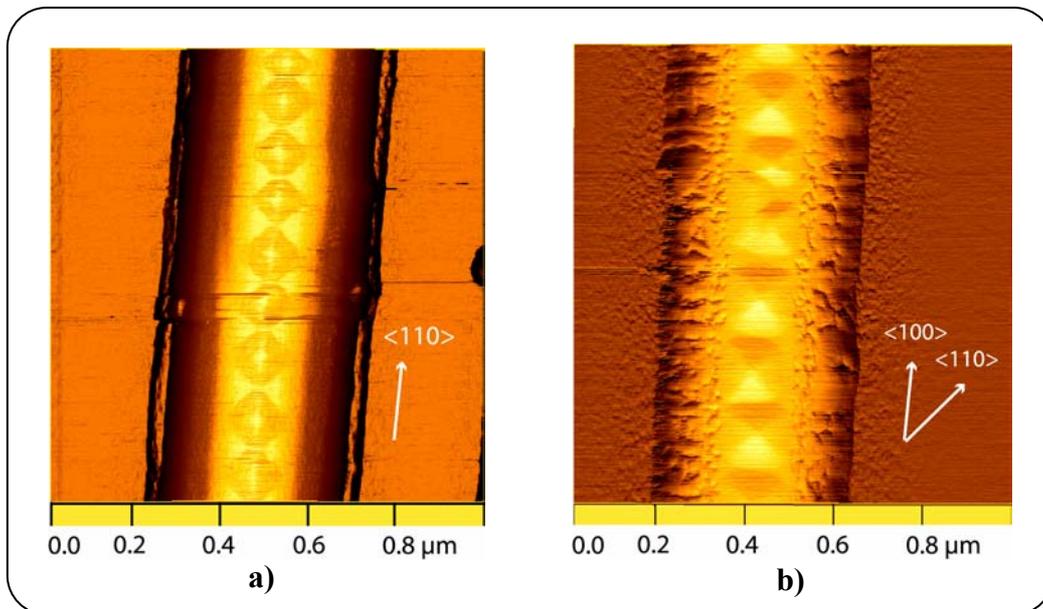
**Figure 3.5.8 :** Formation des îlots sur des lignes et sur une ligne de  $0,4\ \mu\text{m}$  de largeur suivant la direction  $\langle 110 \rangle$  (a et b) et la direction  $\langle 100 \rangle$  (c et d).

Dans les fenêtres de direction  $\langle 110 \rangle$ , les îlots de Ge à base carrée sont orientés à  $45^\circ$  par rapport à cette direction et sont ordonnés sur les bords de fenêtre. La distance entre îlots et leur positions sont différentes de celles des îlots formés dans des fenêtres orientées  $\langle 100 \rangle$ . Nous pouvons l'illustrer par l'image ci-dessous (figure 3.5.9).



**Figure 3.5.9 :** Organisation des îlots dans des motifs rectangulaires suivant la direction  $\langle 110 \rangle$  et la direction  $\langle 100 \rangle$ .

Dans les fenêtres de  $0,3 \mu\text{m}$  de largeur, nous observons sur la figure (3.5.10) une seule ligne d'îlots pyramidaux de Ge, alignés suivant la longueur de fenêtre, avec la base soit à  $45^\circ$ , soit parallèle par rapport à la direction  $\langle 110 \rangle$ .

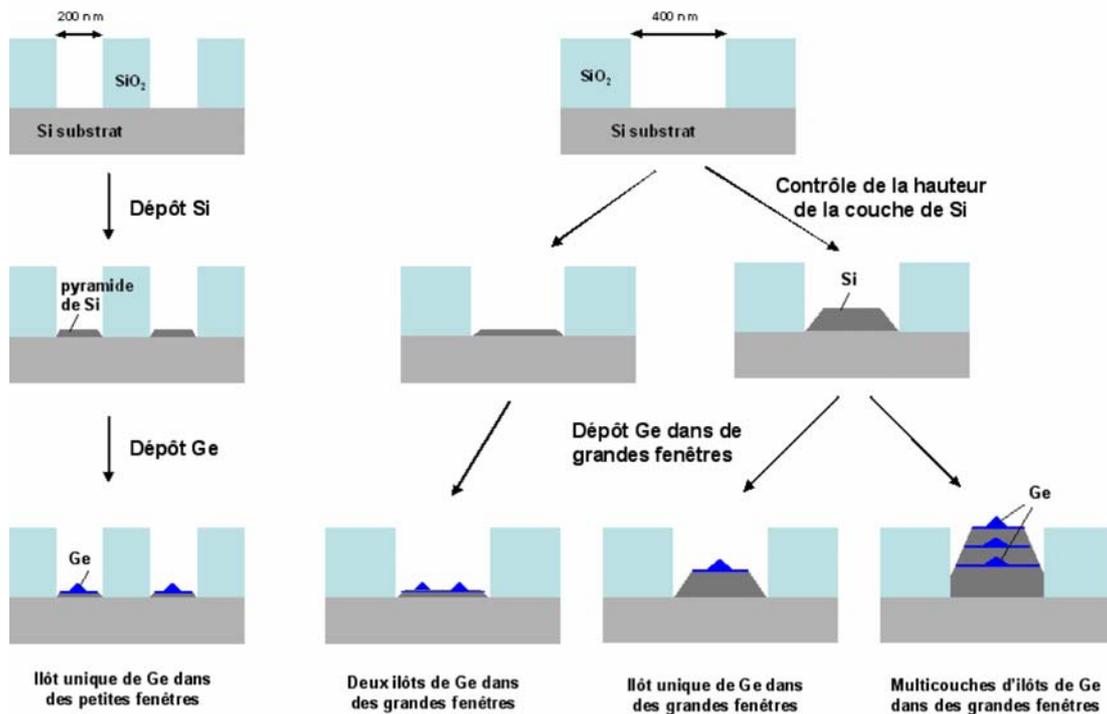


**Figure 3.5.10 :** Formation des îlots de Ge sur d'une ligne de  $0,3 \mu\text{m}$  de large suivant la direction  $\langle 110 \rangle$  (a) et la direction  $\langle 100 \rangle$  (b).

### III.5.5 Influence de la couche de Si

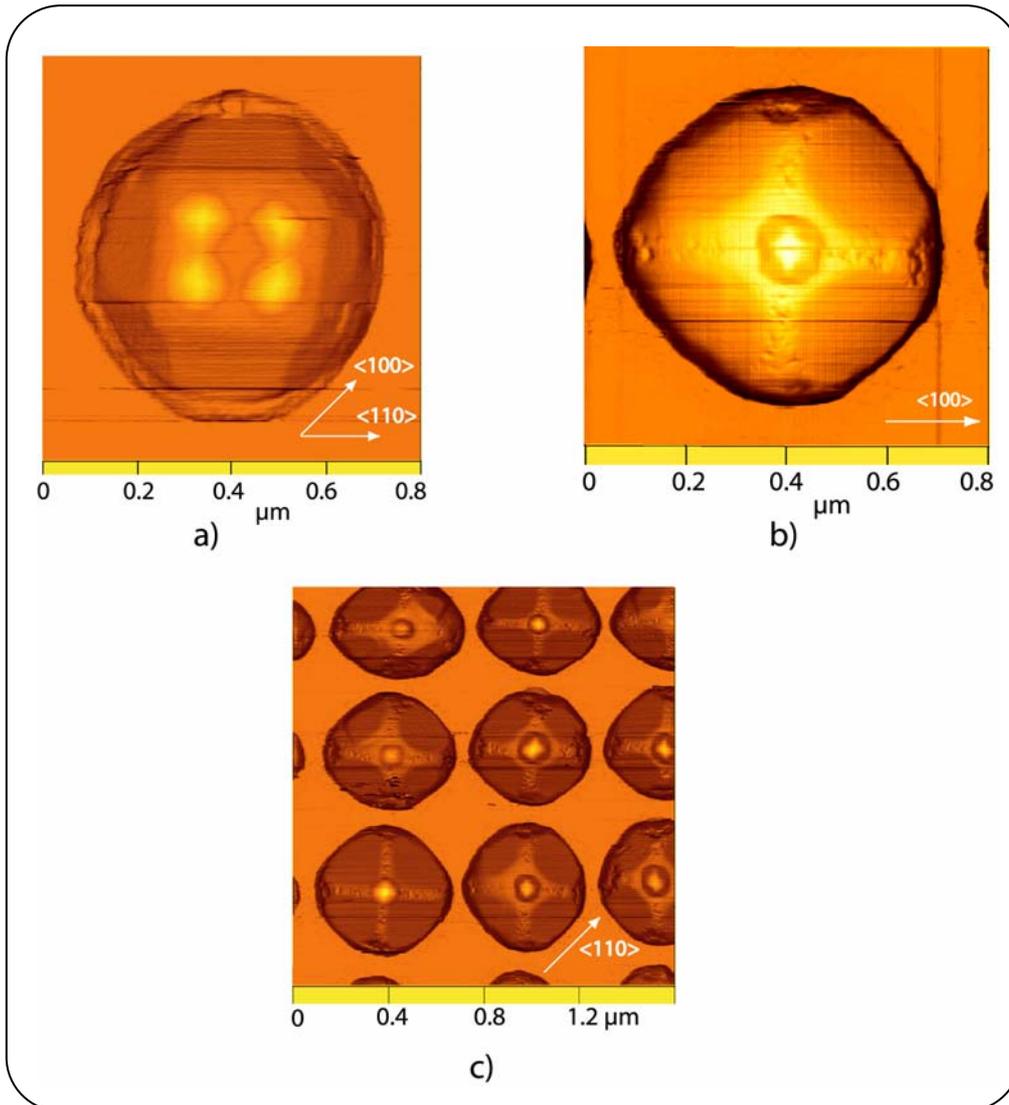
Dans le chapitre précédent, nous avons montré qu'un îlot unique de Ge peut être positionné dans une ouverture obtenue par désorption partielle d'une couche de silice. Nous avons aussi présenté une méthode qui permet d'obtenir un îlot dans une large ouverture au travers du contrôle de la hauteur de la couche de Si déposée, autrement dit la dimension de la face Si(001) au sommet de cette couche. Du point de vue expérimental, la position des ouvertures ouvertes par désorption d'une couche de silice est aléatoire. Les îlots de Ge ne sont pas alors toujours idéaux. Ils dépendent fortement des conditions de dépôt.

Ici, nous appliquons la méthode précédente pour former un ou plusieurs îlots de Ge dans des fenêtres circulaires ou rectangulaires obtenues par lithographie. Le processus de la formation d'une couche simple ou des multicouches d'îlots quantiques de Ge est illustré sur la figure (3.5.11).



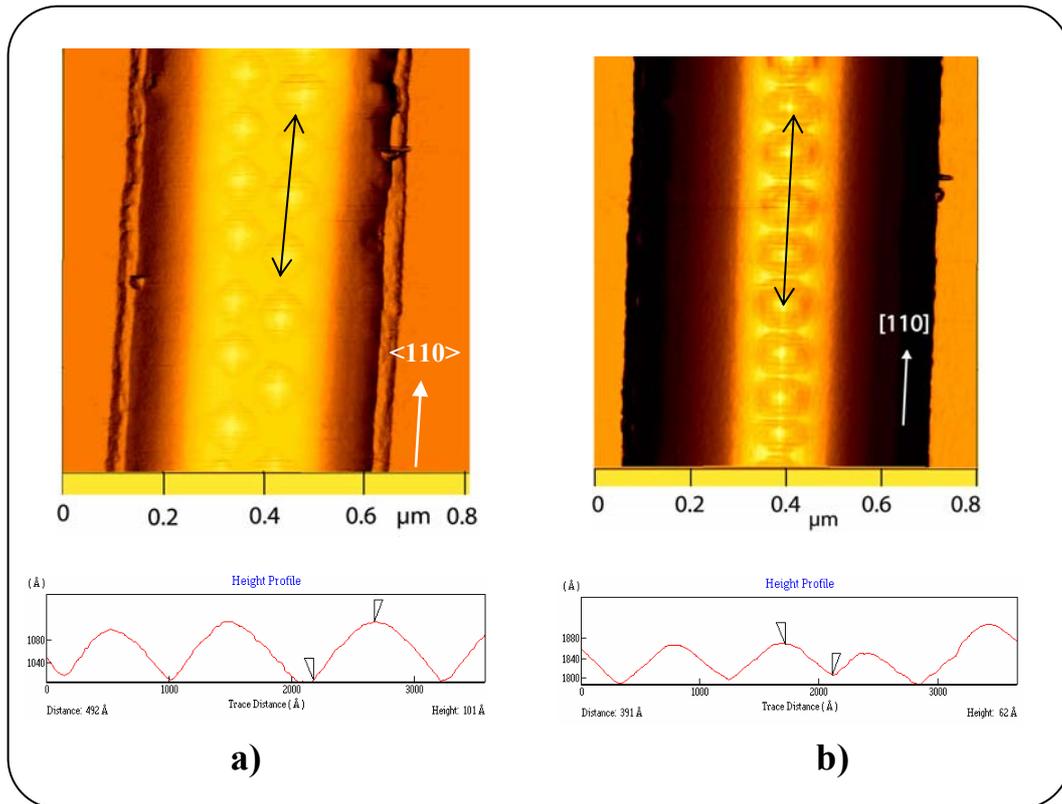
**Figure 3.5.11** : Illustration schématique de la formation des îlots de Ge à partir du contrôle de la dimension des fenêtres et de la hauteur de la couche de Si déposée.

Un paramètre important pour former un ou plusieurs îlots par fenêtre est la hauteur de la couche de silicium ou la dimension latérale de la face Si(001). Quand la hauteur de la couche augmente, la dimension latérale de la face Si(001) est réduite proportionnellement. La figure (3.5.12) présente les résultats de la formation des îlots de Ge obtenus par cette méthode.



**Figure 3.5.12 :** Formation des îlots de Ge à partir du contrôle de la hauteur de la couche de Si. Nous observons quatre îlots de Ge par fenêtre circulaire quand la dimension de la face (001) est de 300 nm (a). Il n'y a qu'un îlot unique par fenêtre quand la face diminue jusqu'à 200 nm (b). Un réseau des structures contenant un îlot par fenêtre (c).

Nous déposons tout d'abord une couche de Si. La dimension de la face Si(001) au sommet de cette couche est d'environ 300 nm pour une fenêtre circulaire de 0,5  $\mu\text{m}$  de diamètre. Nous obtenons en moyenne quatre îlots de Ge dans une fenêtre (a). Après réduction de la dimension latérale de la face Si(001) de 300 nm à 200 nm, nous pouvons obtenir un îlot dans une fenêtre (b et c).



**Figure 3.5.13 :** Formation des îlots de Ge sur les lignes de silicium de 0,4  $\mu\text{m}$  de large. Nous pouvons obtenir deux lignes (a) ou une ligne (b) d'îlots grâce au contrôle de la hauteur de la couche de Si. Les profils présentent les dimensions d'îlots dans les deux cas.

La figure (3.5.13) montre la formation des îlots de Ge sur des lignes de 0,4  $\mu\text{m}$  de large. Suivant la dimension latérale de la face Si(001) supérieure, nous pouvons obtenir deux (a) ou une ligne d'îlots de Ge (b) sur cette face. Sur les images, nous pouvons voir une distribution monomodale des îlots de Ge sur des plateaux de Si. Nous obtenons les îlots de Ge de formes et de tailles homogènes. Les profils d'images AFM montrent que la largeur moyenne et la hauteur moyenne des îlots dans la première image sont de 100 nm et 10 nm, respectivement. Cependant, elles sont de 80 nm et 6 nm dans la seconde, plus petites que celles d'îlots auto-assemblés formés dans les mêmes

conditions de croissance (130 nm de largeur et 25 nm de hauteur). Ceci suggère que la taille des îlots sélectifs formés sur une surface réduite est plus petite que celle d'îlots formés sur une grande surface. La réduction de la taille d'îlots sélectifs implique que les porteurs de charge dans ces îlots sont plus confinés. Ce phénomène modifie les propriétés optiques de ces îlots que nous détaillerons plus loin.

Maintenant, nous allons expliquer la formation des îlots de Ge au centre ou au bord du plateau de silicium. Comme nous l'avons montré, la contrainte compressive dans une fenêtre circulaire de silicium d'un diamètre supérieur à 300 nm induite par une couche de silice thermique de 300 nm d'épaisseur (voir §III.2) est presque nulle. Le gradient de contrainte est très faible. Si la couche de Si déposée forme un trapèze (ou pyramide tronquée), la contrainte est dispersée par des facettes  $\{113\}$ . Dans ce cas, les paramètres qui jouent un rôle pour la formation préférentielle des îlots sont la dimension de la face Si(001) et le champ de contrainte. Quand la dimension du plateau est assez grande, les îlots de Ge sont formés au bord où la contrainte est minimale. Quand la dimension de la face Si(001) est inférieure à 200 nm, les îlots tentent à se localiser au centre du plateau. La relaxation de contrainte est répartie uniformément sur les faces  $\{113\}$ .

À l'heure actuelle, la lithographie électronique à haute résolution permet de réaliser des motifs ayant de très petites tailles de l'ordre d'une dizaine de nanomètres. Dans ce cas, nous devrions pouvoir obtenir un îlot dans une fenêtre, ce sans nécessiter de contrôle de l'évolution de la couche de Si déposée.

## **III.6 Formation des structures en multicouches d'îlots quantiques**

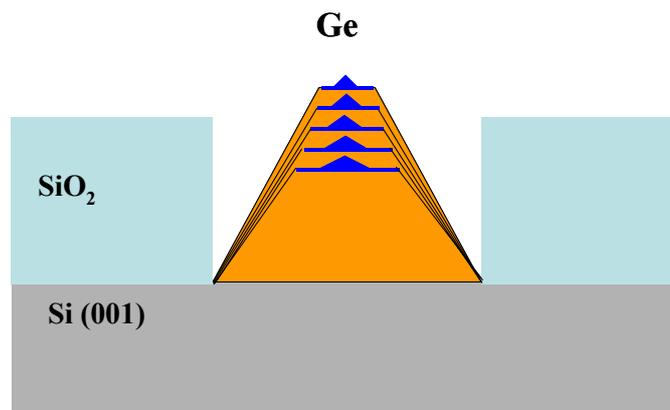
### ***III.6.1 Introduction***

Cette approche qui consiste à former des îlots de Ge dans des fenêtres a pour but d'obtenir des multicouches d'îlots de formes et de tailles homogènes. Des paramètres inconnus persistent comme par exemple la vitesse de dépôt de Si et de Ge dans les fenêtres, le rôle de la face Si(001) au sommet de la couche de silicium qui conduit à la formation des îlots etc. Donc, l'étude pour comprendre le phénomène d'auto-organisation et aussi l'effet de corrélation verticale dans les multicouches est nécessaire pour notre travail mené sur la croissance sélective de Ge dans les fenêtres.

### III.6.2 Formation des multicouches d'îlots de Ge dans des fenêtres

Dans la partie précédente, nous avons montré le mécanisme de croissance sélective d'un ou plusieurs îlots de Ge dans des fenêtres de tailles et de formes différentes. Ceci nous permet de localiser spatialement les îlots. Cependant, dans la plupart des applications à base d'îlots quantiques, il est nécessaire de former des structures en multicouches.

Nous allons tenter de réaliser une structure en multicouches d'îlots de Ge telle qu'elle est présentée sur la figure (3.6.1). La structure contient cinq périodes de Ge/Si. Les îlots sont séparés par une couche barrière de silicium. Pour la première couche, la largeur du plateau de silicium est dans une gamme variant de 200 nm à 250 nm. Pour la cinquième couche, cette dimension est réduite à environ 100 nm, ce qui est égal à la taille standard d'un îlot de Ge. L'épaisseur des couches barrières de silicium est de l'ordre de 9 nm.



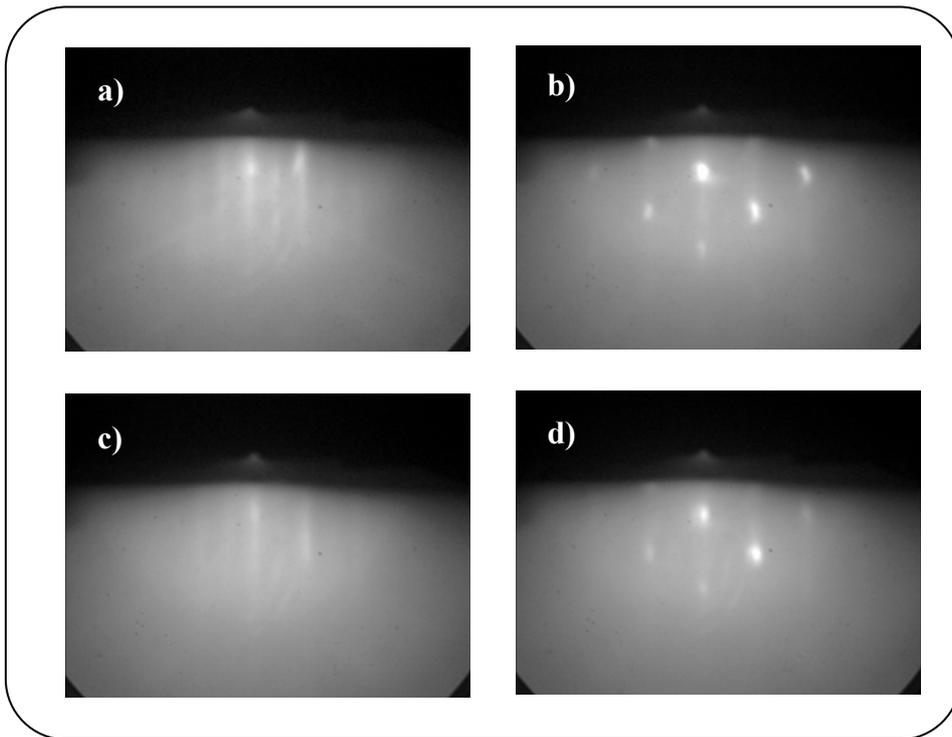
**Figure 3.6.1** : Illustration schématique des multicouches d'îlots de Ge dans une fenêtre.

Les plans contiennent chacun un îlot et sont séparés.

La croissance est effectuée à une température de 650 °C pour le Si et le Ge. Les débits du silane (SiH<sub>4</sub>) et du germane (GeH<sub>4</sub> dilué à 10% dans de l'hydrogène) sont de 5 sccm. Le faible débit garanti que le dépôt de Si dans des fenêtres est sélectif. Pour la première couche, comme dans le cas de la formation d'une couche simple, un dépôt de Ge correspond à une valeur de 6 MCs est effectué. Notons que l'épaisseur critique de la couche de Ge, estimée par le RHEED sur une grande surface,

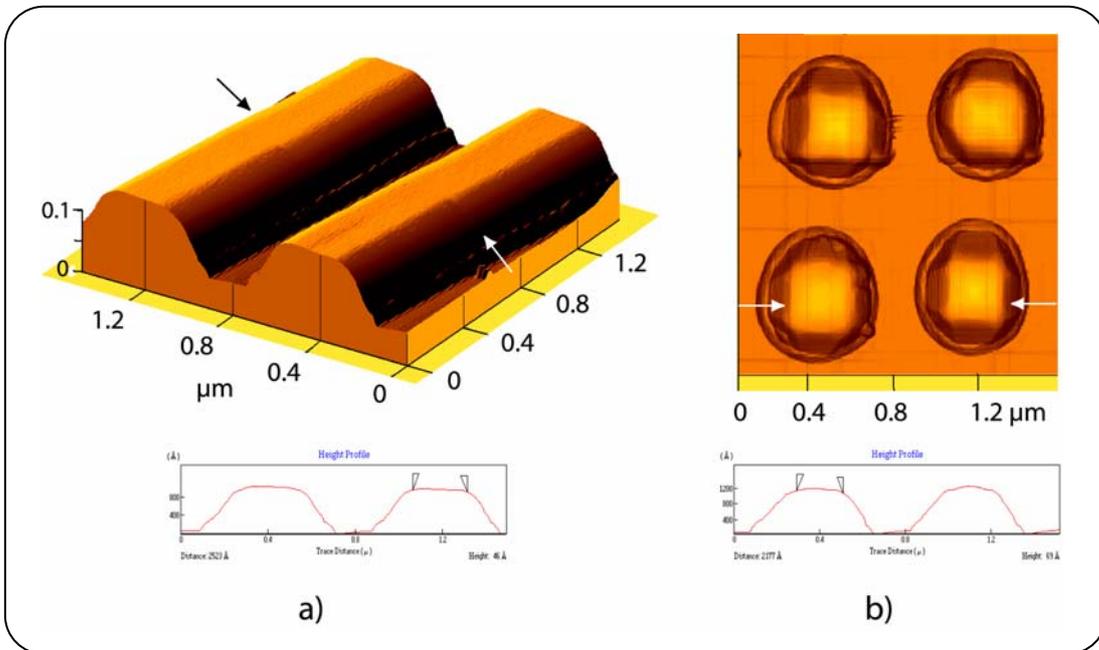
est d'environ 4 MCs. Comme nous ne pouvons pas détecter l'évolution de la surface dans les petites fenêtres, nous observons la croissance dans une zone large ( $>20 \mu\text{m}$ ) où nous considérons que la croissance est auto-assemblée. Le dépôt de Si assure qu'un seul îlot de Ge existe sur la première couche du plateau de Si dans une fenêtre circulaire de  $0,5 \mu\text{m}$  de diamètre.

La figure (3.6.2) présente l'évolution du RHEED lors de la formation des multicouches. Notons que la détection par RHEED sur la surface contenant des fenêtres gravées dans une couche de silice de 300 nm d'épaisseur n'est pas facile. Le RHEED, après un dépôt d'une couche de silicium dans des fenêtres, est bien 2D (a). Le dépôt de Si se fait sous forme de pyramide tronquée dans des fenêtres circulaires ou de trapèze dans des fenêtres rectangulaires.



**Figure 3.6.2 :** Images RHEED d'une surface contenant des fenêtres. (a) Après le dépôt une couche du Si, le RHEED est bien 2D, (b) après le dépôt de 6 MCs de Ge, le RHEED devient 3D, (c) après 9 nm d'encapsulation des îlots de Ge dans la première couche par du Si, le RHEED re-devient 2D, et (d) après 4 MCs de dépôt de Ge sur le deuxième plan, le RHEED repasse 3D.

La dimension de la surface du plateau au sommet d'une couche de silicium déposée dans la fenêtre circulaire est de 200 nm à 250 nm. Après un dépôt de 6 MCs de Ge, le RHEED est bien 3D, caractérisé par l'apparition de spots sur le diagramme (b), ce qui indique que les îlots de Ge sont formés sur la première couche de Si. Rappelons que la transition 2D-3D est obtenue pour cette première couche de Ge après 4 MCs de dépôt. Nous avons, par la suite, déposé une couche barrière de silicium d'environ 9 nm. Comme nous pouvons le voir sur le RHEED (c), il change de 3D à 2D et les taches en position 1/2 sur le diagramme de RHEED apparaissent, alors que les spots 3D disparaissent. Ceci montre que les îlots de Ge dans la première couche sont encapsulés par du Si.



**Figure 3.6.3 :** Images AFM des îlots de Ge encapsulés par une couche de Si. La surface supérieure est prête pour le dépôt de la 2<sup>ème</sup> couche de Ge.

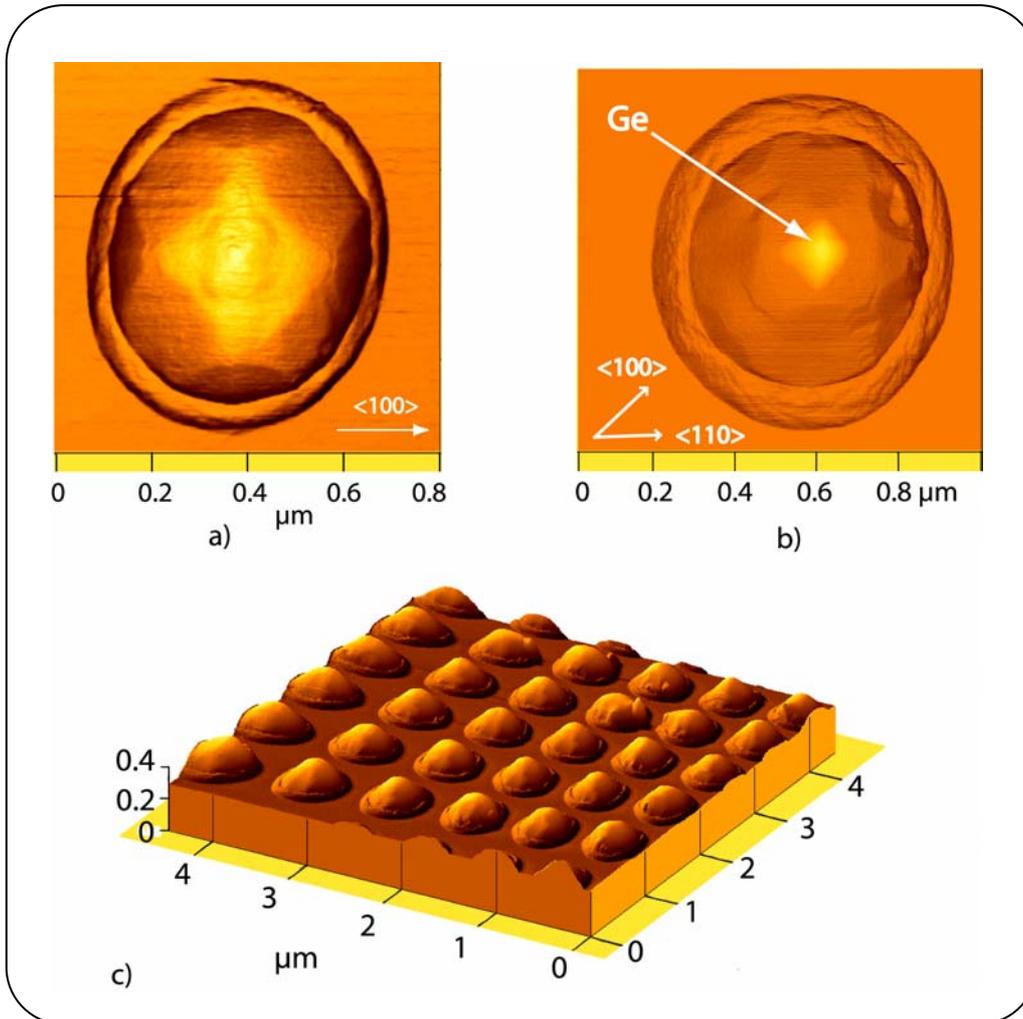
La figure (3.6.3) présente les morphologies des surfaces contenant des îlots de Ge encapsulés par une couche de silicium dans les fenêtres rectangulaires et circulaires. Nous observons que la surface est plane (figure 3.6.3a) ou ondulée (figure 3.6.3b) lorsque les îlots de Ge sont enterrés. Pour ces conditions de croissance, il y a un îlot unique au centre de la fenêtre circulaire et deux lignes d'îlots au bord des fenêtres

rectangulaires. La dimension de la surface supérieure obtenue d'après l'AFM est d'environ 200 nm. Cette valeur est la plus favorable pour former un nouvel îlot sur la surface dans des fenêtres circulaires ou deux lignes d'îlots de Ge dans des fenêtres rectangulaires.

Par la suite, le dépôt de la deuxième couche de Ge est effectué. Nous considérons, pour le dépôt de Ge dans les couches supérieures, l'effet de réduction de l'épaisseur critique dans ces couches [LeT02, LeT03, Lam04]. De la deuxième couche à la cinquième couche, nous observons, par le RHEED sur une zone large (la diffraction d'électrons dans les petites fenêtres est difficile à observer), une transition 2D-3D après dépôt de 2 monocouches de Ge.

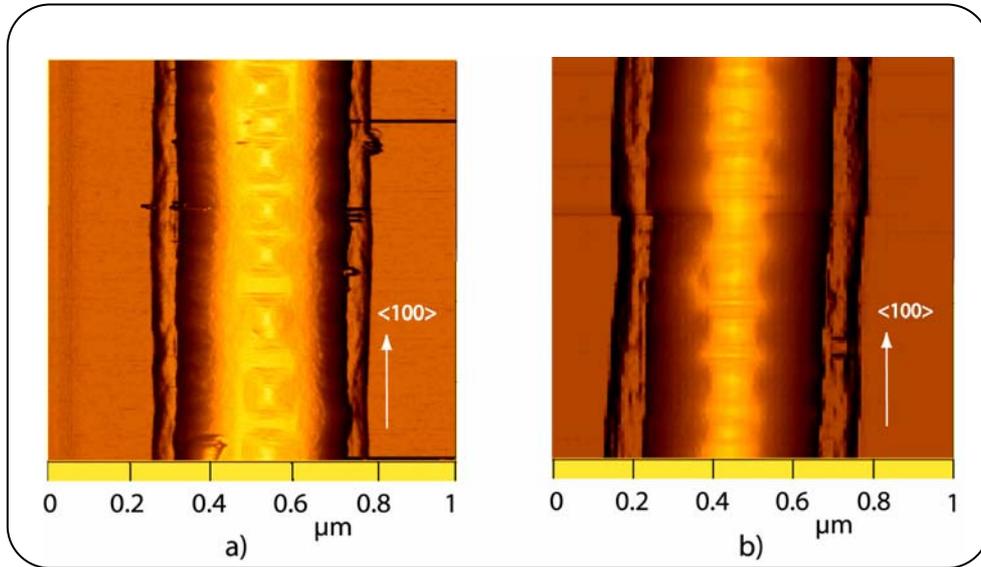
Alors, pour tenir compte d'une vitesse de croissance plus faible dans les fenêtres, nous déposons ~ 4 MCs de Ge dans les couches supérieures afin d'obtenir une structure en multicouches homogène en taille suivant la direction de croissance. Notons que nous utilisons le comportement observé en pleine plaque (réduction de l'épaisseur critique de la couche de Ge sur des plans supérieurs) comme un indicateur de ce qui doit se passer sur la surface limitée. Comme nous l'avons souligné dans le chapitre II, la vitesse de dépôt du Si (et du Ge [Gro03]) sur une surface limitée est plus faible que celui sur une grande surface. Donc, nous ajoutons 2 monocouches à l'épaisseur déposée dans chaque couche de Ge dans le cas de la croissance sélective. En observant l'évolution des diagrammes RHEED, nous observons que le RHEED après dépôt de 4 MCs de Ge dans la deuxième couche redevient 3D (figure 3.6.2d) à l'instar du dépôt de Ge dans la première couche.

Pour mettre en évidence la formation des multicouches dans les fenêtres définies par lithographie, nous présentons la morphologie de surface d'échantillons dans figure (3.6.4). À titre de comparaison, nous montrons une structure en couche simple contenant un îlot par fenêtre circulaire (a), une structure en multicouches contenant cinq périodes Ge/Si avec une barrière de silicium de 9 nm (b) et un réseau de structures en multicouches(c).



**Figure 3.6.4 :** Images AFM de fenêtres contenant un îlot dans la première couche (a), un îlot dans la cinquième couche (b), et un réseau des fenêtres circulaires de multicouches Ge/Si contenant des îlots de Ge (c).

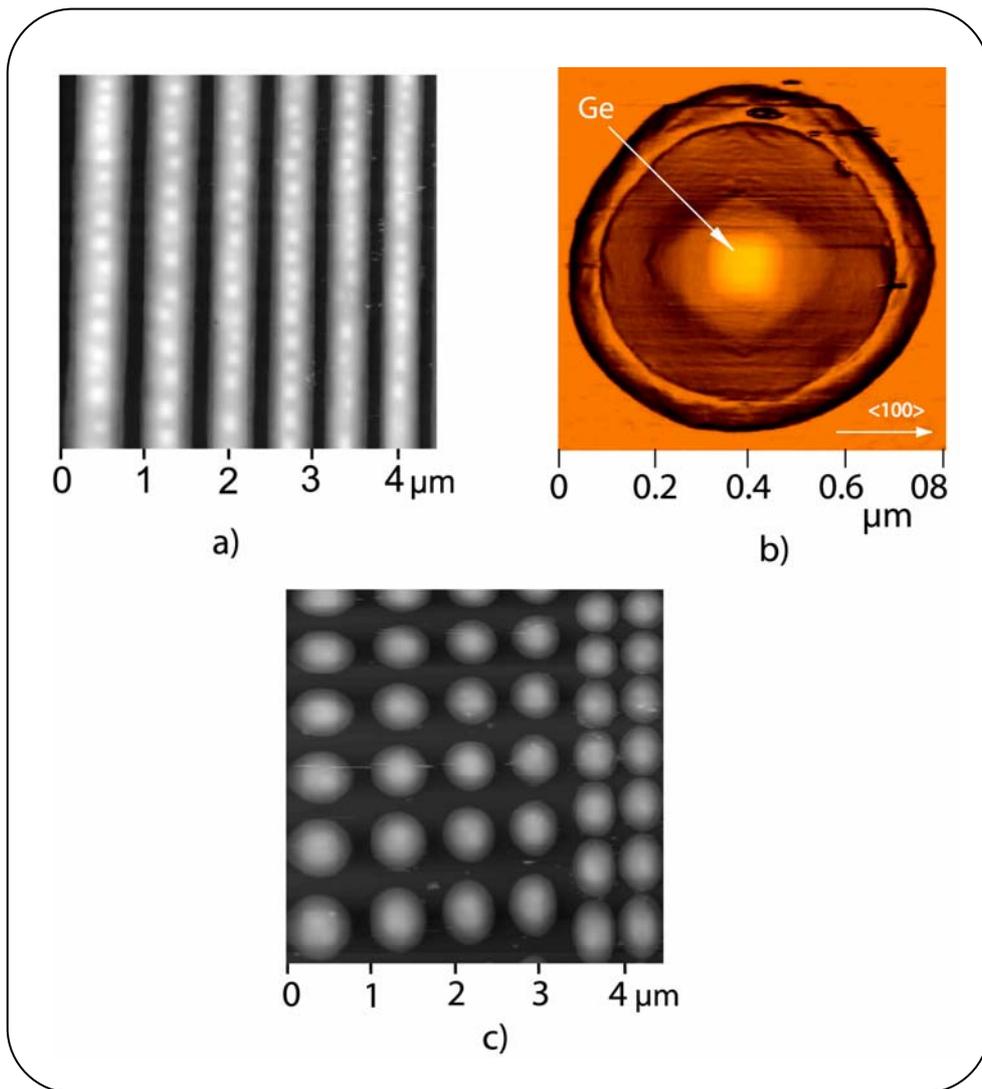
Les résultats des multicouches d'îlots de Ge que nous montrons ci-dessus sont similaires à ceux des couches simples. Nous observons clairement qu'il n'y a qu'un îlot sur la cinquième couche (non encapsulée), dans une fenêtre circulaire. Cet îlot est situé au-dessus des îlots enterrés dans les quatre plans inférieurs et orienté suivant la direction  $\langle 100 \rangle$ . Chaque couche de dépôt (de la première à la cinquième couche) contient un îlot localisé au centre de la face Si(001). Donc, nous avons un empilement de cinq îlots suivant la direction de croissance.



**Figure 3.6.5 :** Images AFM des îlots de Ge sur une ligne de 0,4  $\mu\text{m}$  dans le cas d'une couche simple (a) et d'une multicouche (5 plans) Ge/Si (b).

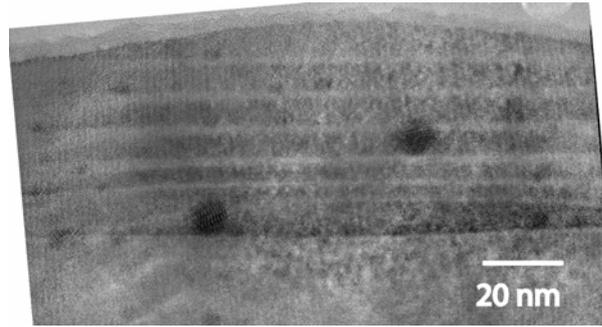
Maintenant, nous étudions la croissance des multicouches dans le cas de fenêtres rectangulaires. La figure (3.6.5) présente les morphologies des îlots de Ge obtenus sur une ligne de 0,4  $\mu\text{m}$  de large. L'orientation de la ligne est suivant  $\langle 100 \rangle$ . Les îlots sont pyramidaux à base carrée. La densité d'îlots est de 8 îlots/ $\mu\text{m}$  dans le cas d'une couche simple et de 5 plans Ge/Si. Entre deux plans d'îlots, la couche de Si est de 9 nm. Le résultat obtenu par AFM suggère une corrélation verticale des îlots.

Nous avons également formé des multicouches en augmentant le nombre de couches déposées. La figure (3.6.6) montre la morphologie de surface d'une multicouche (7 bicouches Ge/Si) épitaxiée à 700 °C avec une barrière de Si estimée à 12 nm.



**Figure 3.6.6 :** Images morphologiques obtenues par AFM d'échantillons contenant 7 bicouches Ge/Si dans des lignes de 0,4 μm de largeur (a), dans une fenêtre circulaire de 0,5 μm de diamètre (b), et un réseaux des fenêtres circulaires (c).

Les images AFM montrent les îlots formés sur des lignes de 0,4 μm de largeur (a), un îlot sur la cinquième couche dans une fenêtre circulaire de 0,5 μm de diamètre (b) et un réseau des fenêtres circulaires (c). Nous observons que pour la couche supérieure d'une multicouche épitaxiée dans des fenêtres rectangulaires, il n'y a qu'une ligne d'îlots de Ge. Sur la couche supérieure de silicium dans la fenêtre circulaire, il n'y a qu'un seul îlot de Ge orienté suivant la direction  $\langle 100 \rangle$ . En modifiant l'espacement entre les fenêtres, nous pouvons alors caractériser un ou plusieurs empilements d'îlots de Ge couplés.

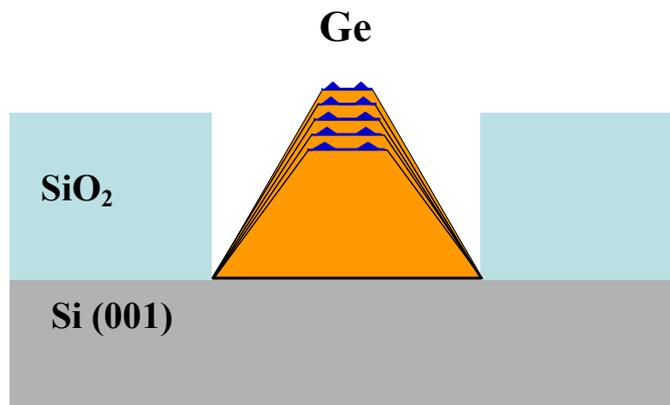


**Figure 3.6.7** : Image HRTEM d'une structure contenant 7 plans d'îlots de Ge dans une fenêtre. Les îlots sont corrélés verticalement suivant la direction de croissance.

La figure (3.6.7) présente l'image HRTEM d'une structure de sept bi-couches Ge/Si formée sur une ligne de silicium. Cette image montre clairement les îlots de Ge corrélés verticalement suivant l'axe de croissance. Les îlots sont séparés par une couche de Si. Celle-ci fait 2 nm au sommet des îlots et 9 nm au pied. Ceci est différent de la valeur de la couche barrière de Si estimée sur pleine plaque (12 nm). Nous notons que la vitesse de croissance du Si et du Ge sur les pyramides de Si est plus faible que sur pleine plaque. Ceci explique pourquoi on a une couche barrière plus faible dans le cas de la croissance sélective.

### ***III.6.3 Effet de la dimension des fenêtres***

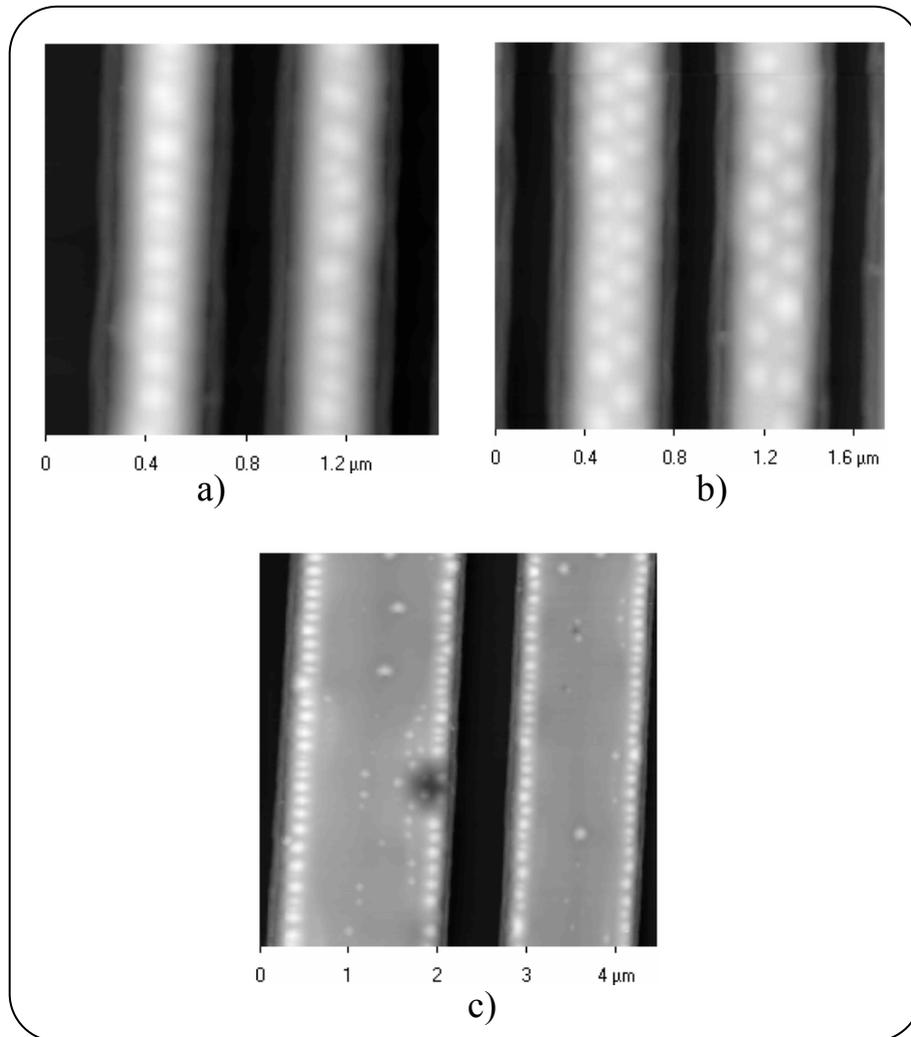
Pour former des multicouches dans des fenêtres avec une largeur suffisamment grande, les îlots de Ge sont formés comme l'illustre la figure (3.6.8). Les îlots tendent à se former au bord des lignes.



**Figure 3.6.8** : Illustration schématique des multicouches d'îlot de Ge dans un grand motif.

Les images de la morphologie des multicouches (5 couches) formées dans des fenêtres rectangulaires de 0,4  $\mu\text{m}$ , 0,5  $\mu\text{m}$  et 2  $\mu\text{m}$  de largeurs sont montrés sur la figure (3.6.9). Pour de fenêtres de 0,4  $\mu\text{m}$  de largeur (a), il n'y a qu'une seule ligne d'îlots de Ge située au centre et alignée suivant la longueur de la fenêtre. Par contre, sur les images (b) et (c), nous observons deux lignes d'îlots de Ge situées aux bords des fenêtres de 0,5  $\mu\text{m}$  et 2  $\mu\text{m}$  de largeurs.

Dans le cas de la croissance auto-assemblée, le champ de contrainte induit par les îlots enterrés impose la corrélation verticale dans des multicouches. Mais, dans le cas de la croissance sélective, il peut y avoir un phénomène supplémentaire qui induit cette corrélation.

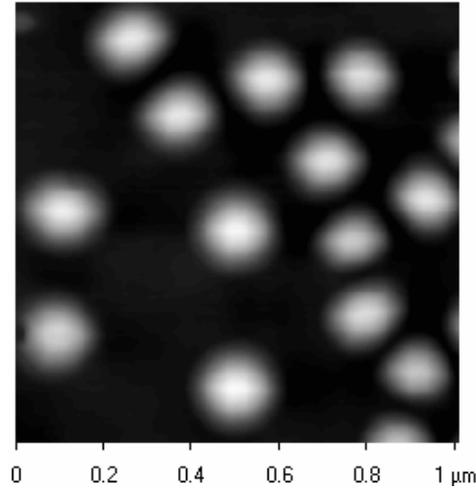


**Figure 3.6.9** : Morphologie des surfaces contenant une ou deux lignes d'îlots de Ge dans des fenêtres rectangulaires de 0,4 (a), 0,5 (b), et 2  $\mu\text{m}$  (c) de largeur.

À partir de cette observation, nous expliquons la formation sélective des îlots dans des multicouches de la façon suivante. Tout d'abord sur la première couche, les atomes de Ge déposés diffusent à la surface de la face Si(001) jusqu'aux sites préférentiels de nucléation des îlots de Ge. C'est-à-dire, soit au centre, soit au bord de la couche de Si déposée. Dans des couches supérieures où les îlots de Ge sont encapsulés par du Si, les positions au-dessus de ces îlots sont non seulement les sites préférentiels mais de plus elles ont l'énergie de contrainte minimale. Les atomes de Ge forment alors des îlots à ces endroits. Alors, les nouveaux îlots sont situés au-dessus des îlots enterrés pour former une structure en multicouches avec une corrélation verticale. Ceci nous permet d'expliquer la formation des multicouches dans des fenêtres de tailles et de formes différentes.

Il est à noter que, malgré une réduction de la quantité de Ge déposée sur des couches supérieures, les dimensions moyennes des îlots sur la couche au sommet (dans une fenêtre de 0,4  $\mu\text{m}$  de largeur) sont de 100 nm de largeur et de 8 nm de hauteur. Ces valeurs sont à comparer aux dimensions des îlots du premier plan (80 nm de largeur et 6 nm de hauteur). Il semble donc que la réduction de la dimension du plateau de Si influe fortement sur l'épaisseur critique de formation des îlots de Ge sélectifs.

En résumé, nous pouvons dire que le champ de contrainte induit par des îlots enterrés et les sites préférentiels sont les paramètres clés pour la formation des multicouches d'îlots sélectifs de Ge. Nous notons aussi que le nombre de couches déposées est limité. Il dépend de la taille des fenêtres, de l'épaisseur de la couche barrière du silicium et des conditions de dépôt. Si le silicium forme une pyramide entière, il n'y a plus d'îlots de Ge sur la couche supérieure et la croissance est alors saturée.



**Figure 3.6.10** : L'image AFM montre la morphologie de la cinquième couche déposée de Ge. La largeur moyenne et la hauteur moyenne d'îlots auto-assemblés est respectivement de 200 nm et 25 nm.

Pour comparer les îlots sélectifs formés dans des fenêtres et les îlots auto-assemblés, nous présentons la morphologie de la cinquième couche de Ge déposée sur une grande surface (îlots auto-assemblés) sur la figure (3.6.10). La taille moyenne des îlots auto-assemblés est de 200 nm de largeur et 25 nm de hauteur, soit des valeurs plus grandes que celles des îlots sélectifs. Nous concluons alors que la croissance sélective est une méthode très efficace pour réduire la taille des îlots et pour améliorer leur homogénéité quand la dimension de la surface supérieure réduite.

### **III.7 Propriétés optiques des îlots sélectifs**

Nous présentons, dans cette partie, les propriétés optiques des îlots sélectifs de Ge. La photoluminescence (PL), la micro photoluminescence ( $\mu$ PL) et la micro spectroscopie Raman sont les techniques utilisées pour caractériser les propriétés optiques. Nous comparons le confinement des porteurs dans les îlots sélectifs à celui qui est observé dans les îlots auto-assemblés.

#### ***III.7.1 Photoluminescence***

La photoluminescence est une technique d'analyse qui permet de caractériser les propriétés optiques des matériaux. L'étude des recombinaisons radiatives permet d'obtenir des informations sur les structures étudiées.

La figure (3.7.1) présente un spectre typique de photoluminescence à 11 K d'une couche d'îlots auto-assemblés formés à 600 °C. La PL du silicium provient essentiellement de recombinaisons radiatives des excitons libres, assistée par phonon optique transverse (TO) à  $\sim 1100$  meV, par phonon acoustique transverse (TA) à  $\sim 1140$  meV, et une combinaison entre un TO et un phonon en centre zone ( $O^{\Gamma}$ ) à 1030 meV. La présence de deux raies,  $NP_{WL}$  et  $TO_{WL}$ , montre une contribution de la transition non phonon (NP) et sa réplique (TO), caractéristique d'une couche de mouillage. La PL des îlots quantiques de Ge, dans lesquels les porteurs (les trous) sont confinés, est de 780 meV. L'énergie de PL des îlots et son élargissement sont liés à la composition de Ge dans les îlots et l'homogénéité en taille de ceux-ci.

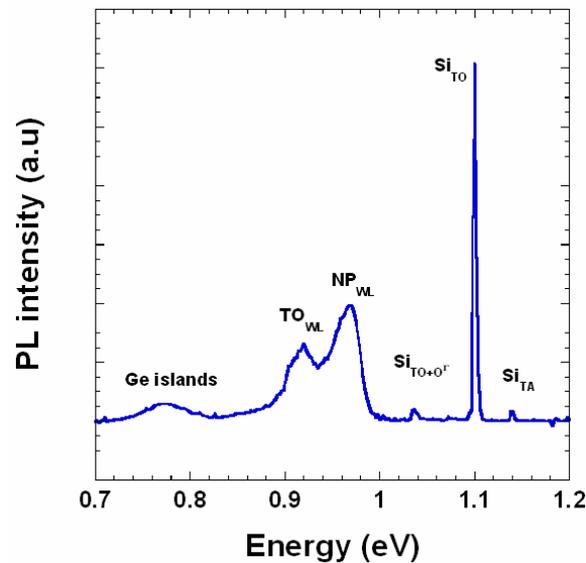
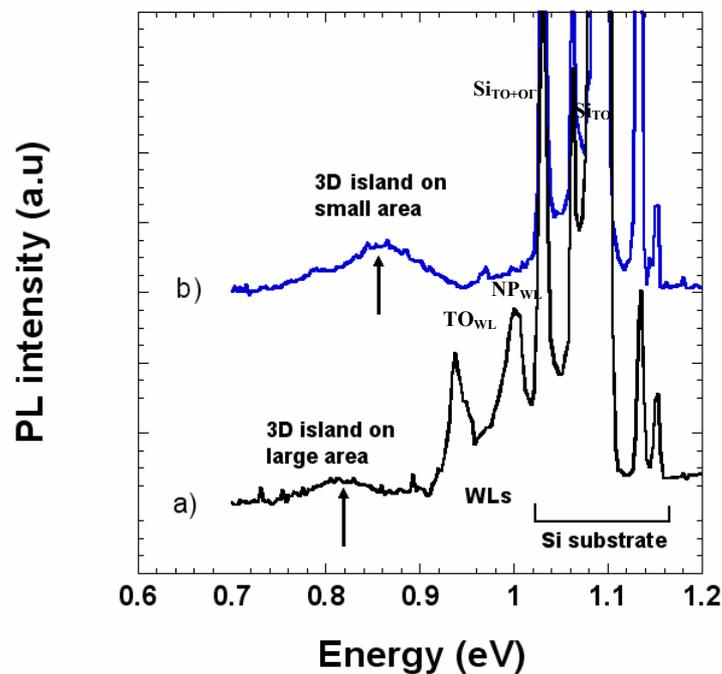


Figure 3.7.1 : Spectres de photoluminescence à 11 K des îlots auto-assemblés de Ge.

La figure (3.7.2) présente les spectres de photoluminescence de structures contenant 5 plans d'îlots auto-assemblés (a) et d'îlots sélectifs (b) formés dans les mêmes conditions de croissance (température de croissance à 650 °C, 6 MCs de dépôt de Ge en première couche et 4 MCs pour les couches supérieures, 9 nm de barrière Si). Les mesures sont effectuées à 4,2 K avec une densité d'excitation du laser de 5 W/cm<sup>2</sup>. En comparant les deux spectres de photoluminescence, nous observons l'absence des deux raies (NP, TO) de la couche de mouillage dans le cas d'îlots sélectifs. Ce phénomène met en évidence une croissance sélective des îlots de Ge dans les fenêtres.

La limitation de la surface où le germanium est déposé conduit à une réduction de la surface de la couche de mouillage. Il y a donc un transfert efficace des trous dans la couche 2D vers les îlots. Comme nous savons dans le cas de la croissance en surface pleine plaque, le spectre de la PL provenant de la couche de mouillage est très sensible à la température. Lors d'une augmentation de la température, l'intensité de ces spectres diminue et ils disparaissent à partir d'une température de 70 K. D'autre part, le signal provenant des îlots est plus stable. Ceci suggère un transfert des trous confinés dans la couche de mouillage vers les îlots de Ge. Alors, nous n'observons que la photoluminescence des îlots de Ge dans le cas de la croissance sélective.

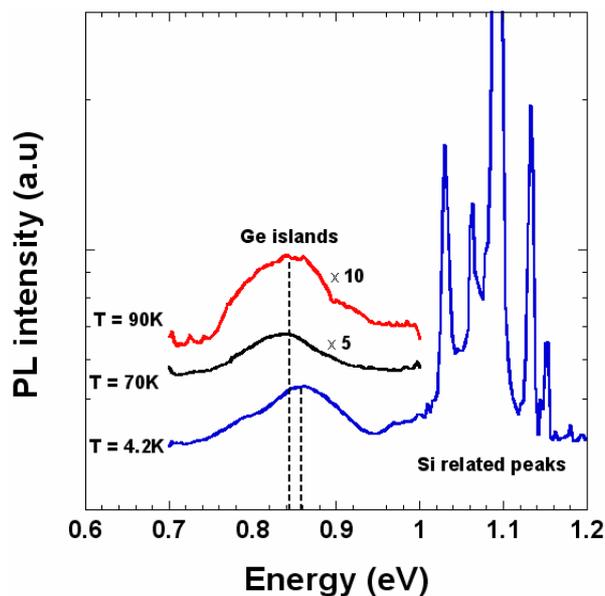


**Figure 3.7.2** : Spectres de photoluminescence des multicouches de 5 plans d'îlots de Ge ; (a) les îlots obtenus par croissance auto-assemblée et (b) les îlots obtenus par croissance sélective. Les mesures sont effectuées à 4,2 K.

L'émission associée aux îlots auto-assemblés est à une énergie de 820 meV. Par contre, la position de la photoluminescence d'îlots sélectifs est de 850 meV, soit un décalage vers les hautes énergies. Nous expliquons ce décalage de l'énergie de la photoluminescence de deux manières:

- L'interdiffusion entre le Ge et le Si à l'interface entre les îlots et la barrière: À une température de croissance de 650 °C, la formation de SiGe due à l'interdiffusion de Ge et Si conduit à un décalage d'énergie de la photoluminescence vers les hautes énergies. Ici, la croissance des échantillons a été réalisée dans les mêmes conditions. Nous considérons alors que l'effet de l'interdiffusion à l'interface Ge/Si joue le même rôle quand la dimension des îlots auto-assemblés est égale à la dimension des îlots sélectifs. En fait, nous avons montré que la taille des îlots sélectifs est plus petite, ce qui devrait conduire à des compositions différentes dans les deux types d'îlots.

- La réduction des dimensions d'îlots dans le cas de la croissance sélective par rapport à la croissance auto-assemblée. Les dimensions moyennes d'îlots sélectifs, observées par AFM sur une ligne de 0,4 µm de large sont de 80 nm de largeur et de 6 nm de hauteur. Celles d'îlots auto-assemblés sont de 130 nm et 26 nm, respectivement. Sur la cinquième couche, les dimensions moyennes sont de 100 nm de largeur et 8 nm de hauteur dans le cas d'îlots sélectifs, et de 200 nm et 25 nm dans le cas d'îlots auto-assemblés. Les porteurs dans des îlots sélectifs sont donc plus confinés plus efficacement, ce qui cause un décalage de l'émission des îlots sélectifs vers les hautes énergies.

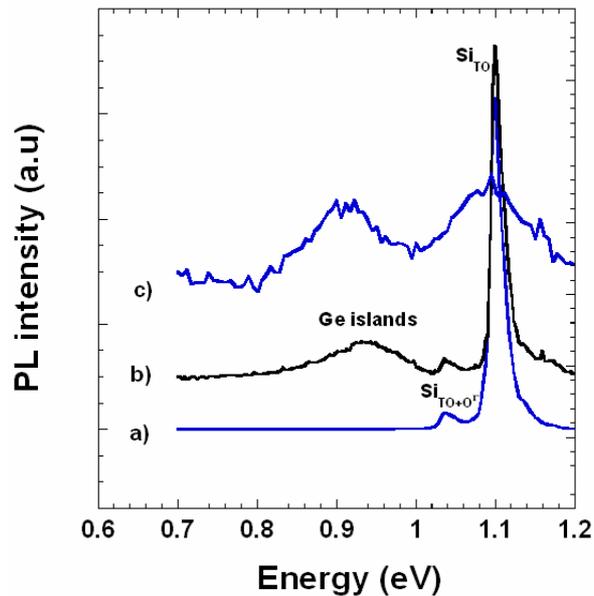


**Figure 3.7.3** : Spectres de photoluminescence des multicouches d'îlots de Ge à des températures différentes (croissance sélective).

La figure (3.7.3) montre les spectres de PL des îlots sélectifs obtenus aux températures de 4,2 ; 70 et 90 K. Notons que les spectres provenant du substrat Si(001) disparaissent à partir de 90 K. En observant les spectres, nous notons un faible décalage vers les basses énergies de la PL des îlots ( $\sim 10$  meV) correspondant à l'augmentation de la température. Ce décalage provient de l'activation thermique, i.e. des trous confinés dans les îlots sont sortis. Les porteurs qui restent sont situés sur les niveaux les plus élevés en énergie dans la bande de valence, ce qui cause un décalage de la PL vers les basses énergies. D'autre part, nous devons tenir compte de l'effet de réduction de l'énergie de bande interdite lors d'une augmentation de la température de mesure.

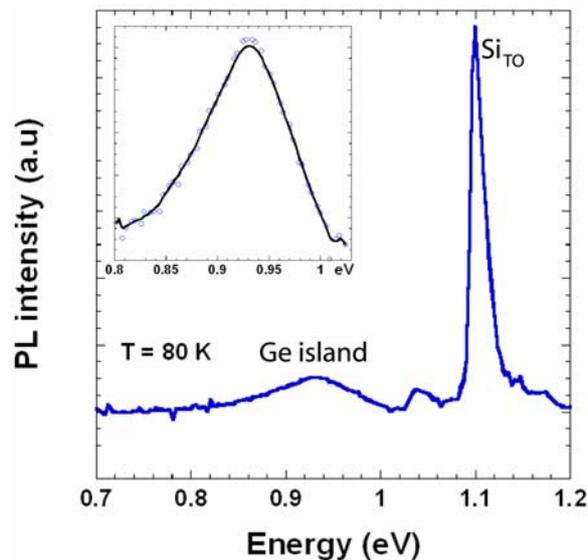
### III.7.2 Micro photoluminescence d'un ou plusieurs empilements d'îlots

Pour observer les propriétés optiques d'un ou plusieurs empilements d'îlots de Ge, nous le/les caractérisons par micro-photoluminescence ( $\mu$ PL). La figure (3.7.4) présente les spectres de micro photoluminescence provenant du substrat de silicium (a) et d'îlots formés en multicouches sur une ligne de  $0,4 \mu\text{m}$  de largeur. Les mesures sont effectuées aux températures de 80 K (b) et 300 K (c).



**Figure 3.7.4 :** Micro photoluminescence ( $\mu$ PL) du substrat de silicium (a), et de quelques empilements d'îlots sélectifs de Ge en multicouches dans les fenêtres rectangulaires de  $0,4 \mu\text{m}$  de largeur à 80 K (b) et à 300 K (c).

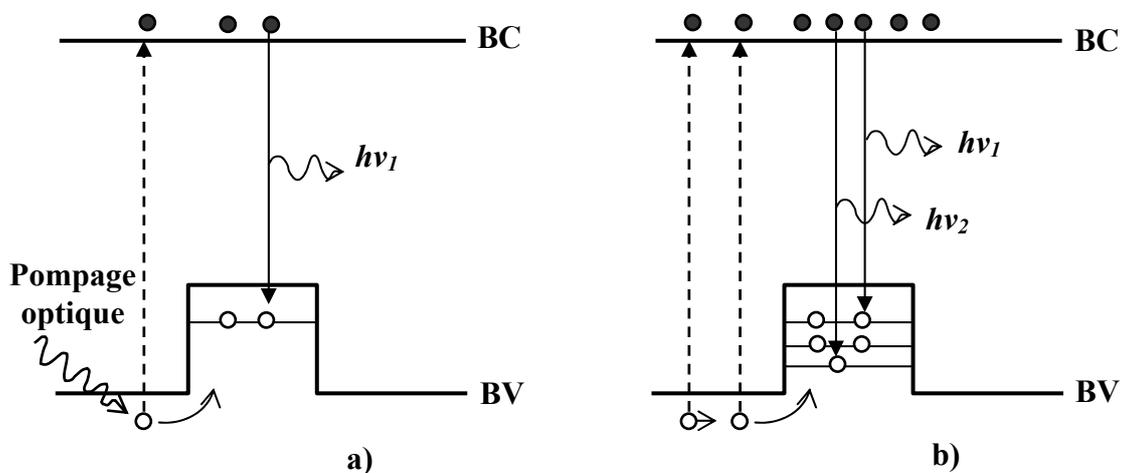
Une fois encore, nous constatons que la croissance sélective des îlots de Ge dans les fenêtres conduit à une absence des signaux provenant de la couche de mouillage. Ceci est différent du résultat de  $\mu$ PL d'îlots auto-assemblés intégrés dans un cavité [Dav03] où il reste un signal provenant de la couche de mouillage. Notons d'ici que les pics situés à 1100 et 1030 meV proviennent respectivement d'une transition assistée par un phonon TO, et d'une transition assistée par deux phonons, TO et  $O^\Gamma$  (phonon au centre de zone) du silicium. Nous observons, en comparant avec le spectre du substrat de silicium (a), que la photoluminescence à 80 K des îlots sélectifs se situe à 930 meV (b) et celle mesurée à 300 K se situe à 920 meV (c) (un faible décalage de l'énergie dû au fait que l'énergie de bande interdite diminue en augmentant la température).



**Figure 3.7.5 :** Micro spectroscopie de photoluminescence de quelques empilements d'îlots de Ge dans les fenêtres de 0,5  $\mu\text{m}$  de diamètre. La raie provenant des îlots couplés se situe à 930 meV.

La figure (3.7.5) présente le spectre de  $\mu$ PL de quelques (3-4) empilements d'îlots de Ge dans des fenêtres circulaires de 0,5  $\mu\text{m}$  de diamètre. Un agrandissement du spectre de  $\mu$ PL des îlots est également présenté sur cette figure. La mesure est effectuée à 80 K. Comme pour le spectre des îlots de la figure (3.7.3), nous observons un signal provenant des îlots couplés dans les fenêtres circulaires, situé à environ 930 meV, ce qui représente un décalage de 80 meV par rapport au résultat de photoluminescence de la figure (3.7.3). Dans ce cas, nous négligeons l'effet de la réduction de taille et

l'interdiffusion entre le silicium et le germanium qui conduit au décalage de l'énergie de photoluminescence. Ce qui cause ce décalage est la densité d'excitation du laser. La taille de la zone d'excitation de  $\mu$ PL est de l'ordre de  $2 \mu\text{m}$ , la puissance d'excitation de laser est de quelques mW. La densité d'excitation par  $\mu$ PL est donc  $10^4$ - $10^5$  fois plus forte que celle de la PL classique. La largeur à mi-hauteur du spectre est de l'ordre de 80 meV. Cet élargissement provient non seulement de la fluctuation de composition de Ge dans les multicouches, du nombre d'îlots, des dimensions des îlots, mais aussi de la densité d'excitation du laser.



**Figure 3.7.6** : Schéma des recombinaisons électron - trou sous pompage optique. La densité des porteurs dans (b) - fort pompage optique - est plus importante que celle dans (a) - faible pompage. Les porteurs remplissent des états d'énergie dans un îlot quantique.

La figure (3.7.6) présente deux états des recombinaisons radiatifs sous un faible pompage optique (cas de mesure par PL) (a) et sous un très fort pompage optique (cas de mesure par  $\mu$ PL) (b) par un laser  $\text{Ar}^+$ . Le pompage crée des porteurs (des électrons et des trous) et seuls les trous sont capturés par les îlots quantiques. Lorsque l'intensité de pompage augmente fortement, les niveaux d'énergie dans les îlots sont remplis par des trous. Les trous vont remplir les états excités. Boucaud *et al.* [Bou02] ont montré, d'une part, un décalage de l'énergie de PL des îlots  $\sim 80 \text{ meV}$ , et d'autre part, un élargissement de la largeur à mi-hauteur de cette énergie (de  $35 \text{ meV}$  à  $65 \text{ meV}$ ), quand il y a une augmentation de la densité d'excitation de  $2 \cdot 10^{-4}$  à  $10 \text{ W/cm}^2$ . De plus, leur calcul des états d'énergie dans les îlots de 50% en concentration de Ge montre que le nombre d'états confinés dans ces îlots augmente fortement pour des énergies  $60 \text{ meV}$

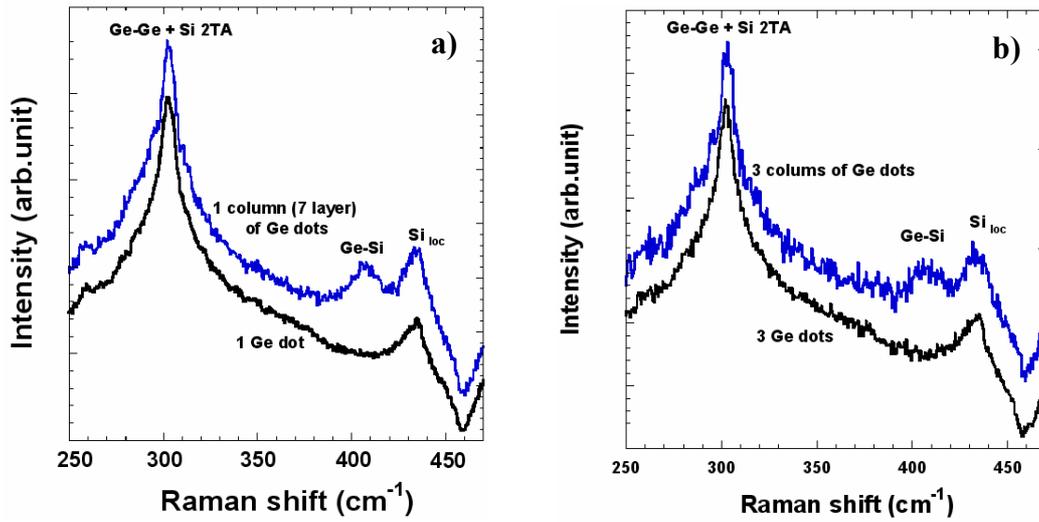
à 80 meV supérieures au niveau fondamental. Si on néglige la discontinuité de la bande de conduction (faible confinement des électrons), la recombinaison entre les électrons et les trous confinés dans les niveaux 'supérieurs' est dominante. Nous observons le spectre de  $\mu$ PL d'îlots vers 930 meV. Notons qu'une augmentation du nombre de porteurs (des trous) dans les îlots est rendue difficile à cause de l'efficacité des recombinaisons Auger [Hac94].

### **III.7.3 Micro spectroscopie Raman**

Le principe de la spectroscopie Raman a été présenté dans la partie I.7. Des études portant sur les modes des phonons (optique transverse, TO, optique longitudinal, LO, et acoustique transverse, TA) et l'effet de confinement des phonons dans les îlots auto-assemblés de Ge ont déjà été menées [Alo89, Sch94, Qin01, Teo01, Teo02, Caz02].

Dans notre cas, lorsque les îlots de Ge sont localisés dans des fenêtres de Si ouvertes dans de la silice, nous utilisons la micro spectroscopie Raman pour les caractériser. Les mesures sont effectuées à température ambiante. Les échantillons contenant soit des couches, soit des multicouches d'îlots de Ge sélectifs formés dans des fenêtres circulaires de 0,5  $\mu\text{m}$  de diamètre sont excités sur la face (001) par un laser  $\text{Ar}^+$  à 488 nm avec une puissance de 20 mW. La taille de la zone d'excitation est de 2  $\mu\text{m}$ , qui nous permet de caractériser des îlots dans une ou plusieurs fenêtres suivant l'espacement entre les fenêtres. L'échantillon constitué par une couche simple non encapsulée contient un îlot par fenêtre. Pour les multicouches (7 plans), il contient un empilement d'îlots par fenêtre.

La figure (3.7.7) présente les spectres de micro Raman d'un îlot unique et d'un empilement d'îlots de Ge (a), de trois îlots de Ge isolés (chaque îlot localisé dans une fenêtre) et de trois empilements d'îlots (b). Notons que les modes de phonons optiques LO et TO du silicium ( $\text{Si}_{\text{LO}} = \text{Si}_{\text{TO}}$ ) sont situés vers un nombre d'onde de  $520 \text{ cm}^{-1}$ . Le pic situé à  $434 \text{ cm}^{-1}$  est le mode de vibration locale entre des atomes de silicium ( $\text{Si}_{\text{loc}}$ ). Le pic localisé vers  $303 \text{ cm}^{-1}$  est identifié comme une combinaison des modes de phonons optiques de Ge ( $\text{Ge}_{\text{LO}} = \text{Ge}_{\text{TO}}$ ) dans les îlots (notons que le mode de Ge-Ge pour le semiconducteur massif est situé à  $300 \text{ cm}^{-1}$ ) et du mode de deuxième ordre de phonon acoustique de silicium ( $\text{Si}_{\text{TA}}$ ) [Qin01, Liu02], ce qui montre un confinement des phonons.



**Figure 3.7.7 :** Spectres de  $\mu$ -Raman d'un îlot et d'un empilement (7 plans) d'îlots dans une fenêtre (a) ; trois îlots et trois empilements dans trois fenêtres de 0,5  $\mu\text{m}$  de diamètre (b).

La différence entre les spectres de micro Raman provenant de l'échantillon contenant une couche simple et celui contenant des multicouches est l'existence du pic situé à 416  $\text{cm}^{-1}$ . Ce pic correspond à la vibration de la liaison Si-Ge. Ceci indique l'interdiffusion entre Si et Ge dans le cas de multicouches.

La cause du décalage des phonons optiques du Ge vers les hautes fréquences est la contrainte compressive due au désaccord paramétrique de maille entre le Ge et le Si. Dans le cas d'une couche pseudomorphique de Ge, dont la déformation  $\varepsilon$  dans le plan est de l'ordre de 4,2 %, la position du mode des phonons optiques Ge-Ge doit être à 317  $\text{cm}^{-1}$ .

Dans notre cas, le mode Ge-Ge se situe à 303  $\text{cm}^{-1}$ . Si nous appliquons l'équation (3.5) [Cer72] permettant de calculer la déformation en fonction du mode de phonon optique Ge-Ge, nous avons :

$$\omega = \omega_0 + \frac{1}{2\omega_0} [p\varepsilon_{zz} + q(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy})] \quad (3.5)$$

où  $\omega_0$  est la fréquence de phonon LO de Ge massif en centre de zone;  $\varepsilon = \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}$ , et  $\varepsilon_{zz} = - (C_{12}/C_{11})\varepsilon_{xx}$  sont des déformations paramétriques de maille ;  $p$  et  $q$  sont des coefficients de Ge. Ici,  $\omega_0 = 0,564 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$  (correspondant une valeur du nombre d'onde de 300  $\text{cm}^{-1}$ ),  $p = -4,7 \cdot 10^{27} \text{ s}^{-2}$ ,  $q = -6,167 \cdot 10^{27} \text{ s}^{-2}$  [Kwo99], et  $C_{11} = 1,285 \cdot 10^{11} \text{ Pa}$ ,  $C_{12} = 0,483 \cdot 10^{11} \text{ Pa}$  sont les coefficients d'élasticité du Ge (tableau 1.1). La valeur du

nombre d'onde du phonon optique de Ge est  $\sim 303 \text{ cm}^{-1}$ . Donc, nous obtenons une déformation dans les couches de Ge d'environ 0,8%.

Le résultat que nous avons obtenu montre que la contrainte dans les îlots de Ge se relaxe partiellement. Il existe plusieurs moyens de relaxer la contrainte dans les îlots : soit par formation de dislocations dans les îlots, soit par interdiffusion entre Si et Ge à l'interface. L'image HRTEM des îlots en multicouches montre qu'il y n'a pas de dislocations dans les îlots ou à l'interface, donc, nous éliminons cette possibilité pour calculer la composition de Ge dans les îlots.

Notons que la croissance est effectuée à  $700 \text{ °C}$  où l'interdiffusion Si-Ge devient plus importante. Cet interdiffusion est déterminée par le rapport d'intensité des pics de Ge-Ge et Si-Ge [Liu00, Moo93] :

$$\frac{I_{GeGe}}{I_{SiGe}} = B \frac{x}{2(1-x)} \quad (3.6)$$

où  $B = 3,2$  est un coefficient,  $x$  est la concentration de Ge. À partir d'une valeur expérimentale ( $I_{GeGe}/I_{SiGe}$ )  $\sim 4,5$ , la composition en Ge des îlots est de l'ordre de 73 %. Ce résultat est cohérent avec le résultat de la composition de Ge obtenu par une simulation de l'image HRTEM où la composition dans les îlots est estimée à 70 %.

### III.8 Conclusion

Nous avons étudié la croissance sélective de silicium et de germanium dans des fenêtres ouvertes par lithographie optique. Les fenêtres sont de tailles et de formes différentes. Nous avons mis en évidence les points importants :

La simulation du champ de contrainte dans une cuvette de silicium induit par une couche de silice thermique suggère que pour localiser un îlot de Ge dans une fenêtre (deux dimensions,  $x$  et  $z$ ), le diamètre doit être inférieure à  $\sim 200 \text{ nm}$  pour que le gradient de contrainte soit important. Si la dimension des fenêtres est plus grande, la méthode que nous avons appliquée dans le but d'isoler un îlot de Ge est de contrôler la dimension et la hauteur de la couche de Si déposée dans les fenêtres.

Nous avons mis en évidence l'évolution de la couche de silicium déposée dans les fenêtres sous forme de pyramide tronquée avec des facettes  $\{113\}$  et une face Si(001)

au sommet. Cette structure croît jusqu'à la disparition de la face Si (001) pour former des pyramides entières.

La formation des îlots de Ge sur les pyramides tronquées de silicium dépend de certains paramètres de croissance et de structure. Le nombre d'îlots et leurs positions dépendent de la dimension des fenêtres. Nous pouvons obtenir quatre îlots situés aux coins ou un îlot situé au centre d'une fenêtre en variant la largeur de la couche supérieure de Si. Dans le cas des fenêtres rectangulaires, nous avons formé respectivement deux lignes et une ligne d'îlots de Ge dans des fenêtres de 0,5 et 0,4  $\mu\text{m}$  de largeurs, et aucun îlot dans une fenêtre de 0,3  $\mu\text{m}$  de largeur. La température de croissance conduit à un allongement des îlots suivant la longueur des fenêtres rectangulaires lorsque la fenêtre est peu large. L'orientation des fenêtres joue un rôle pour organisation des îlots de Ge. Suivant la direction  $\langle 110 \rangle$ , les îlots sont plus homogènes et la densité des îlots suivant la longueur de fenêtre est plus forte que celle des îlots formé dans des fenêtres orientée suivant la direction  $\langle 100 \rangle$ .

Nous avons réalisé des structures en multicouches contenant des îlots de Ge dans des fenêtres. Les îlots ont une corrélation suivant la direction de croissance. Ce phénomène est expliqué par la nucléation des îlots de Ge sur les sites préférentiels et par le champ de contrainte induit par les îlots enterrés. La formation d'îlots uniques et de multicouches d'îlots de Ge dans des fenêtres ouvrent des perspectives pour étudier les propriétés optiques et électriques d'un îlot, ou d'un empilement d'îlots de Ge, mais aussi de réaliser des dispositifs basés sur des îlots quantiques de Ge, comme le dotFET ou la diode à effet tunnel résonant.

Les propriétés optiques des îlots sélectifs ont été étudiées par photoluminescence et spectroscopie Raman. Le décalage vers les hautes énergies de photoluminescence associé aux îlots sélectifs provient d'une part de l'interdiffusion entre Ge-Si à l'interface, d'autre part de la réduction en taille des îlots sélectifs par rapport aux îlots auto-assemblés qui conduit à un plus confinement des porteurs dans ces îlots. L'absence de signal de la couche de mouillage est une conséquence de la croissance sélective de Si et de Ge dans la surface réduite. Nous avons montré l'interdiffusion Si/Ge et estimé la déformation, ainsi que la composition de Ge dans les îlots.



## Chapitre 4

### Propriétés électriques des îlots quantiques de Ge

#### IV.1 Introduction

L'un des principaux avantages de la croissance d'îlots de Ge sur Si(001) est de présenter une compatibilité importante avec la technologie sur silicium. En effet, celle-ci est actuellement la moins coûteuse et la plus performante en terme d'intégration. De plus, l'introduction de ces structures (couches simples et multicouches) permet d'étendre largement le domaine d'application des circuits de silicium et de réaliser des dispositifs électroniques innovants.

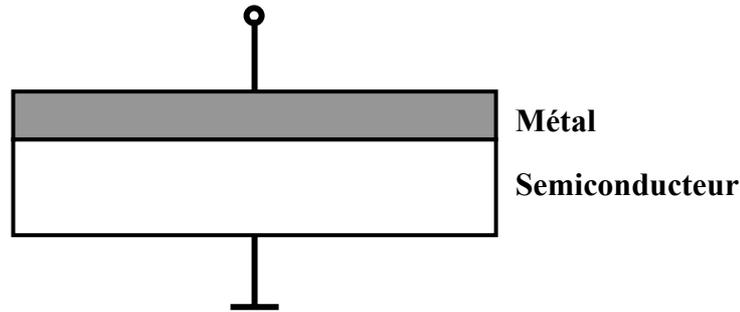
Nous soulignons l'intérêt du système Ge/Si dans la réalisation de dispositifs optoélectroniques lorsque la transition interbande est de 1,30 - 1,55  $\mu\text{m}$  (longueurs d'onde des télécommunications [Wan02]). Ce système est également un bon candidat pour des applications électriques telles que le DotFET ou la diode à effet tunnel résonant [Car95, Sch00], la thermoélectricité comme réfrigérateur [Hic93, Bal98] ou l'information quantique [Kan98, Los98].

Cependant, l'intégration d'un semiconducteur ou d'une structure d'îlots de Ge dans un circuit nécessite l'emploi de techniques de métallisation. La réalisation de structures métal/semiconducteur (MS) est essentielle dans la fabrication de dispositifs électroniques et optoélectroniques.

L'objectif principal de ce chapitre est d'approfondir les connaissances sur les propriétés électriques des structures métal/îlots (contact Schottky). L'étude de diodes Schottky permet ainsi de caractériser le transport électrique dans les dispositifs, en particulier les mesures courant - tension (I-V). Ceci nous permet d'en extraire deux paramètres importants : la hauteur de barrière Schottky,  $\Phi_B$ , et le facteur d'idéalité,  $n$ .

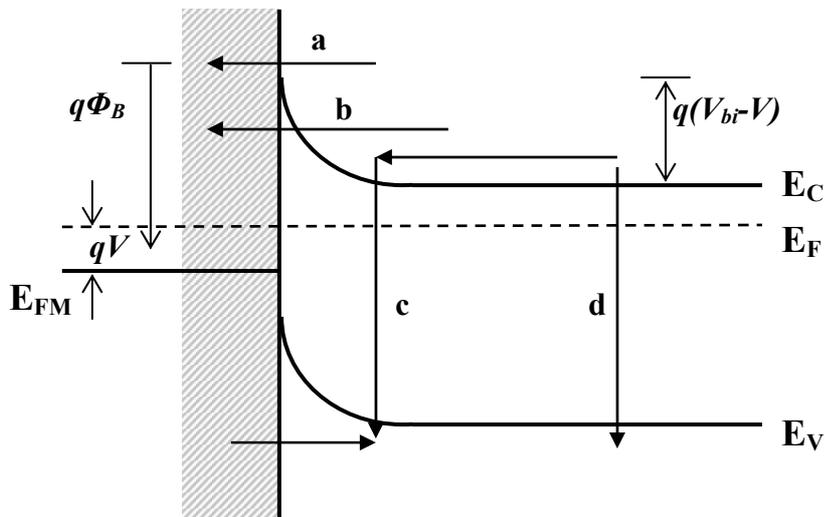
## IV.2 Diode Schottky

Avant d'étudier les caractéristiques de la diode Schottky, il me semble nécessaire de rappeler les mécanismes du transport de courant à travers la barrière de Schottky. La figure (4.2.1) montre le schéma de principe d'une diode Schottky.



**Figure 4.2.1 :** Schéma de principe d'une diode Schottky. Le métal se dépose sur le semiconducteur.

La figure (4.2.2) présente les différentes possibilités assurant le passage d'un électron à travers un contact métal/semiconducteur de type-n sous une polarisation directe.



**Figure 4.2.2 :** Principaux modes de transport du courant dans une diode Schottky de type  $n$  sous une polarisation directe : a) courant thermoionique ; b) courant tunnel et thermoionique assisté par champ ; c) courant de génération - recombinaison ; et d) courant d'injection des porteurs minoritaires.

Sous une polarisation directe, la barrière de potentiel ( $V_{bi} - V$ ) pour le transport des électrons du semiconducteur vers le métal diminue. Le nombre des électrons du semiconducteur diffusants vers le métal est plus important. Le courant principal circule du semiconducteur vers le métal. Sous une polarisation en inverse, le courant est limité lors de l'augmentation de la barrière de potentiel.

**a. Passage des électrons** de la bande de conduction du semiconducteur dans le métal au-dessus de la barrière de potentiel. Deux théories décrivent ce mécanisme de passage des électrons :

- La théorie de la diffusion de Schottky [Sch38].
- La théorie de l'émission thermoionique [Bet42].

Dans les deux cas, le courant est donné par une expression de la forme :

$$I = I_{sat} \left[ \exp\left(\frac{qV}{kT} - 1\right) \right] \quad (4.1)$$

Pour les semiconducteurs classiques (Si, Ge, GaAs, InP...), la mobilité des porteurs est assez élevée et c'est l'émission thermoionique qui contribue majoritairement au courant. Le courant de saturation est alors donné par :

$$I_{sat} = AA^*T^2 \exp\left(-\frac{\Phi_B}{k_B T}\right) \quad (4.2)$$

$A$  est la surface de diode,  $A^*$  est la constante de Richardson ( $A^* = 96 \text{ A/cm}^2\text{.K}^2$  pour le silicium de type  $n$  et 32 pour le silicium de type  $p$ ),  $k$  est la constante de Boltzmann. L'application d'une polarisation inverse conduit à :  $I_{ther} \approx I_{sat}$ .

**b. Autres effets contribuant au courant**

Sous certaines conditions (dopage élevé, défauts, niveaux profonds...), d'autres effets peuvent contribuer au transport à travers la jonction métal/semiconducteur :

- Effet tunnel et émission thermoionique assistée par champ
- Courant de recombinaison et de génération
- Injection de porteurs minoritaires

Pour tenir compte de tous ces effets, un paramètre, dit facteur d'idéalité peut être introduit. L'expression générale du courant à travers la jonction Schottky peut alors s'écrire sous la forme :

$$I = I_{sat} \left[ \exp\left(\frac{qV}{nkT} - 1\right) \right] \quad (4.3)$$

où  $n$  est le facteur d'idéalité. Cette équation est en fait une extension du modèle thermoionique, qui permet de se rapprocher des caractéristiques I-V réelles.

La formation de la barrière entre un métal et un semiconducteur est un phénomène complexe et le transport du courant à travers cette barrière dépend fortement des conditions dans lesquelles elle a été formée. Une étude des caractéristiques I-V et une détermination précise de la hauteur de barrière Schottky,  $\Phi_B$ , ainsi que du facteur d'idéalité,  $n$ , nous renseignent sur les propriétés électriques et les propriétés d'interface de la diode.

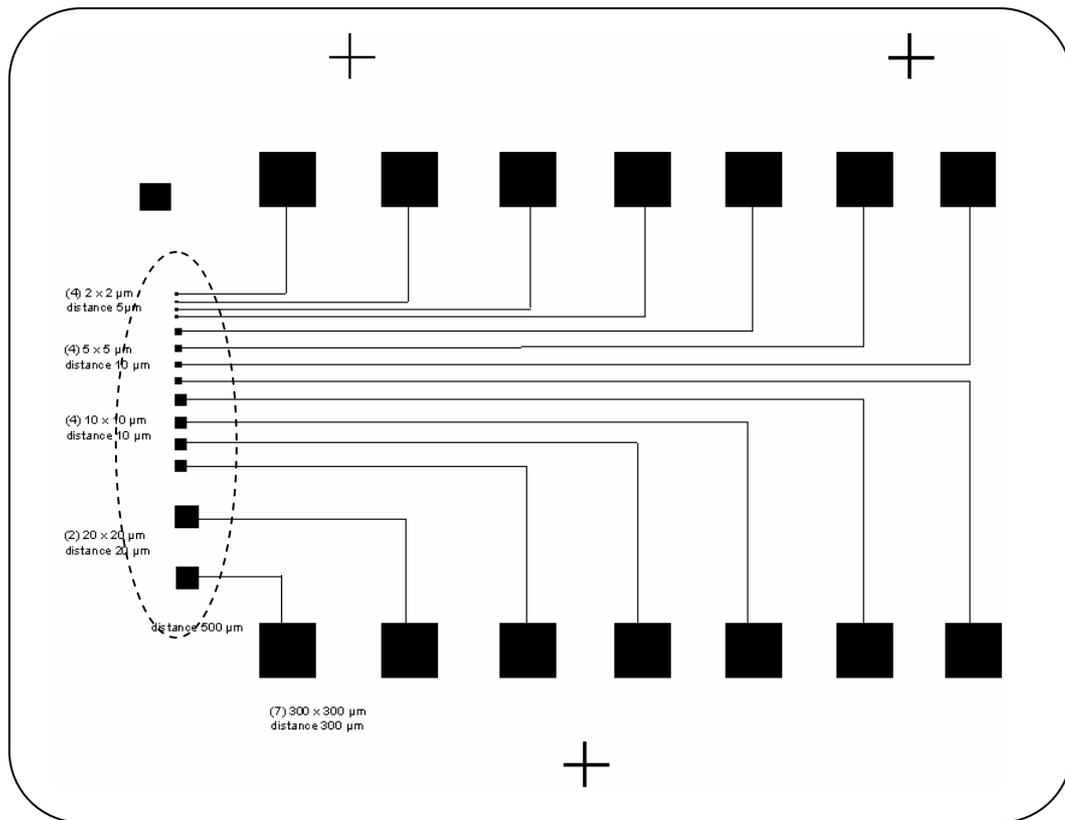
## IV.3 Conception des masques et métallisation

### IV.3.1. Fabrication des masques

Pour déterminer les plots de métallisation nécessaires aux mesures courant - tension, capacité – tension, les motifs du masque utilisé sont réalisés par photolithographie. Ici, le masque optique permet de transférer ou de limiter le rayonnement ultra violet à l'échantillon enrésiné. La fabrication du masque est effectuée à l'IEF. Elle se déroule en cinq étapes :

- Dessin du masque sur écran :

Le dessin est effectué avec le logiciel AutoCAD sur PC (figure 4.3.1). La taille finale du dessin après réduction d'un facteur 200 ne doit pas passer  $6 \times 6 \text{ mm}^2$ . Les zones de métal en contact avec le semiconducteur sont à l'extrémité gauche de la figure, y compris les motifs de tailles différentes. La figure (4.3.2) présente un agrandissement des motifs de masque. La taille des motifs les plus grands est de  $(20 \times 20) \text{ }\mu\text{m}$  et celle des motifs les plus petits est de  $(2 \times 2) \text{ }\mu\text{m}$ .



**Figure 4.3.1 :** Architecture d'un masque optique réalisée à l'IEF contenant différentes diodes Schottky. Une des parties métalliques est en contact avec le semiconducteur. L'autre partie du métal se dépose sur la silice pour servir comme points de mesure.

- Tracé sur pelliculable: Cette étape s'effectue grâce à un traceur contrôlé par le logiciel AutoCAD. La taille maximale du dessin sur le pelliculable est d'environ  $100 \times 100 \text{ cm}^2$  pour avoir un bon résultat final.

- Photoréduction sur un masque de gélatine : Ceci permet de transférer le motif du pelliculable sur un masque de gélatine avec une lentille de réduction ( $\times 1/20$ ).

- Photoréduction et photorépétition sur un masque de chrome : Ceci permet de réduire 10 fois et de répéter des motifs du masque de gélatine sur le masque de chrome enduit de résine.

- Recuit de la résine et gravure du chrome : C'est la dernière étape pour obtenir un masque optique. Notons que la résolution du système de fabrication des masques à l'IEF est de  $2 \mu\text{m}$ .

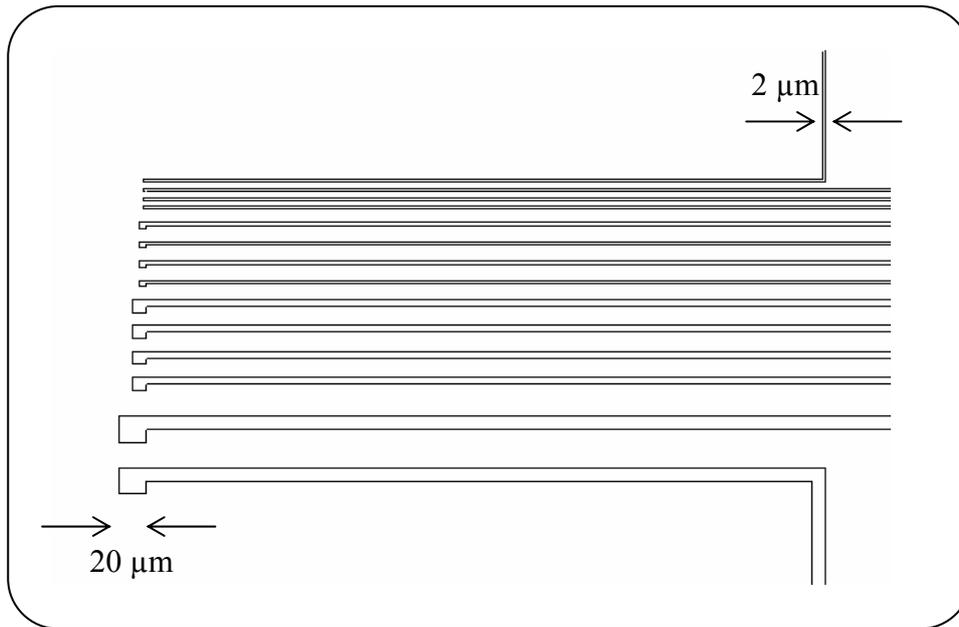


Figure 4.3.2 : Agrandissement des extrémités de contact avec le semiconducteur.

### IV.3.2. Métallisation

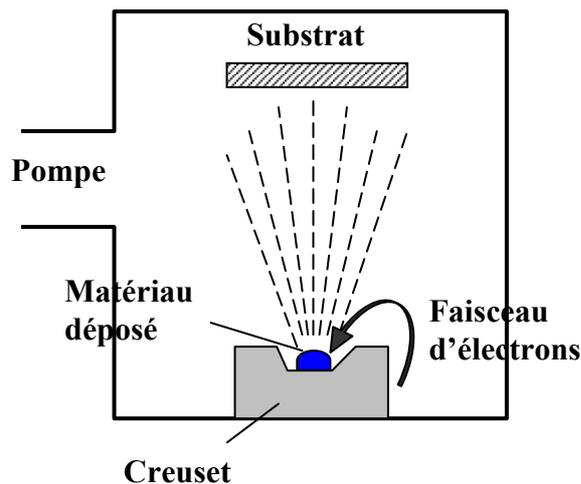
Les métaux utilisés dans les circuits microélectroniques doivent satisfaire à plusieurs critères pour être incorporés avec succès dans la fabrication de ces circuits. Ils doivent notamment avoir de bonnes performances électriques pour assurer une bonne vitesse de transmission des signaux, leur conductivité doit être la plus grande possible et la résistance de contact la plus faible possible. Ils doivent bien adhérer sur le semiconducteur et les diélectriques. Ces films doivent être stables en température, et pouvoir être déposés via des techniques physiques usuelles comme l'évaporation et la pulvérisation ou des techniques chimiques comme la CVD.

Actuellement, l'aluminium (Al) est le métal le plus utilisé pour des contacts, mais au fur et à mesure que les dimensions des contacts diminuent, des phénomènes d'électromigration apparaissent et conduisent à de mauvaises caractéristiques électriques. Le cuivre est moins sensible à l'électromigration et a une meilleure conduction. Il peut remplacer par l'aluminium dans certains circuits de hautes performances.

Les métaux de transition réfractaires comme le molybdène (Mo), le tungstène (W) ou le titane (Ti) sont d'autres alternatives à l'aluminium. Leur résistivité est généralement plus grande que celle de l'aluminium mais les phénomènes d'électromigration sont diminués.

À l'IEF, les études ont été menées sur les contacts W/Si et Mo/Si (préparés par pulvérisation ionique ou cathodique) ou bien Ti/Si et Al/Si (préparés par évaporation). Nous utilisons les métaux (Al/Ti), c'est-à-dire une couche de titane sur le semiconducteur avant de déposer l'aluminium, pour réaliser nos diodes Schottky par évaporation à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et énergétique. Nous avons choisi le Ti qui présente une hauteur de barrière relativement élevée sur le Si de type-p afin de réaliser plus facilement les caractérisations électriques.

L'évaporation est une méthode sous vide qui consiste simplement à évaporer ou sublimer le matériau à déposer en le chauffant à haute température. Le matériau évaporé se dépose par condensation sur le substrat et forme ainsi une couche. Il existe plusieurs méthodes pour chauffer le matériau : à l'aide d'un filament réfractaire par effet Joule, à l'aide d'un faisceau d'électrons ou à l'aide d'un laser. Le premier sert à l'évaporation de matériaux faciles à fondre et le deuxième sert à l'évaporation des matériaux réfractaires. Le schéma de principe est présenté sur la figure (4.3.3).



**Figure 4.3.3 :** Schéma de principe d'un système d'évaporation à l'aide d'un faisceau d'électrons installé à l'IEF.

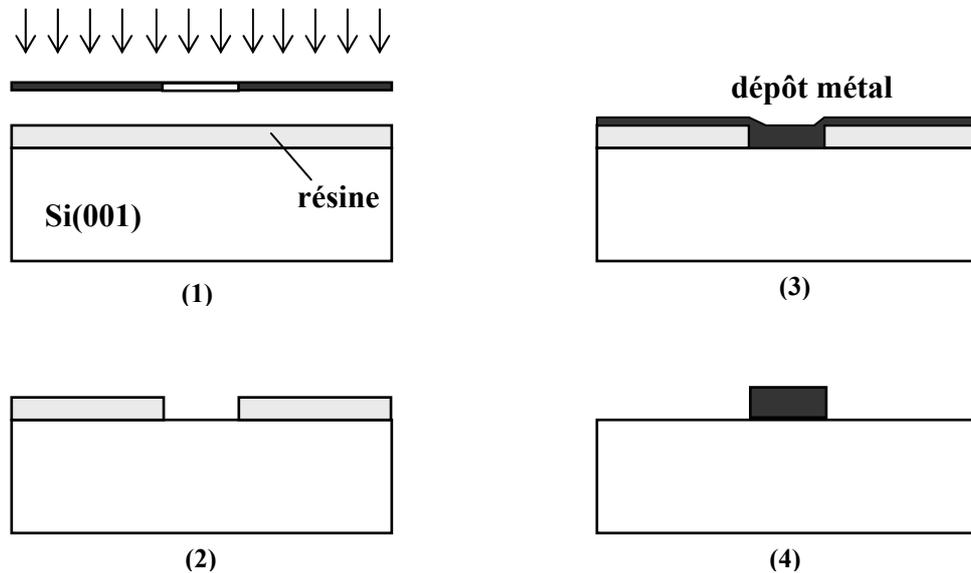
La vitesse de dépôt dépend de certaines conditions : la température de la source, le courant du filament et la fréquence du faisceau d'électrons, la distance entre le creuset et le substrat et aussi le coefficient de collage des espèces évaporées sur le substrat.

Dans notre cas, nous obtenons une couche de titane de 50 nm d'épaisseur (fréquence 700 Hz, courant 26 A) et 200 nm d'épaisseur d'aluminium (3000 Hz, 28 A).

En fait, avant de déposer une couche de métal, les échantillons doivent être nettoyés pour assurer la propreté de la surface. La procédure est la suivante :

- 15 secondes dans BHF ( $\text{NH}_4\text{F} : \text{HF} - 7 : 1$ ) + ultrasons
- rinçage dans l'eau EDI 5 min
- 10 min acétone + ultrasons
- rinçage dans l'eau EDI + séchage

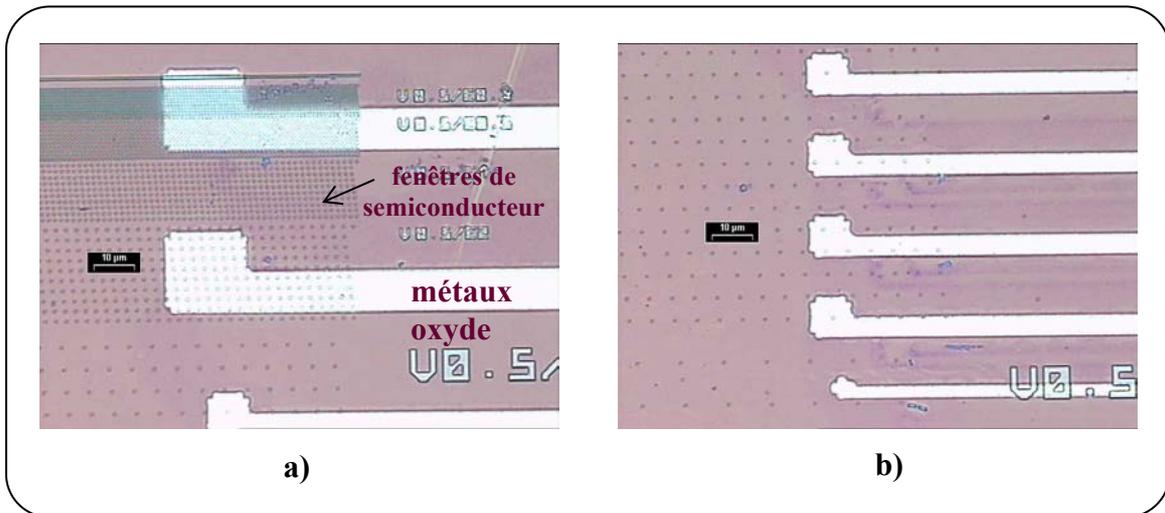
Ensuite, les échantillons sont enrobés de résine et des fenêtres sont ouvertes dans la résine par photolithographie. Le masque décrit précédemment est utilisé pour définir les motifs (voir la figure 4.3.4).



**Figure 4.3.4 :** Technique lift-off : (1) enrésinement et isolation ; (2) enlèvement de la résine ; (3) dépôt métal ; (4) enlèvement du métal.

Les contacts Schottky sont obtenus par comprend les étapes suivantes :

- Enrésinement (Résine : AZ 5214; Accélération : 5000 tr/min/s ; Vitesse : 4000 tr/min ; Temps : 30 s)
- Premier recuit ( $T = 110\text{ °C}$  ;  $t = 55\text{ s}$  ; refroidissement)
- Première insolation (puissance totale  $20\text{ mJ/cm}^2$ , par exemple, 3s pour une puissance  $6,5\text{ mJ/cm}^2$ )
- Deuxième recuit ( $T = 120\text{ °C}$  ;  $t = 2\text{ min}$  ; refroidissement)
- Deuxième insolation (puissance totale  $340\text{ mJ/cm}^2$ )
- Développement (développeur AZ-DEVELOPPEUR : EDI (1 : 1),  $t = 20\text{-}25\text{ s}$ , rinçage dans EDI)
- Evaporation (Ti puis Al) dans les fenêtres ouvertes dans la résine
- Enlèvement de la résine (dans acétone 15 min agité par ultrasons)



**Figure 4.3.5 :** Images obtenues par microscopie optique des structures métal/semiconducteur. Chaque diode contient un certain nombre de fenêtres.

La figure (4.3.5) présente le résultat final après utilisation de la technique lift-off pour obtenir des motifs métalliques. Les extrémités des motifs sont en contact avec les fenêtres circulaires de  $0,5\text{ }\mu\text{m}$  de diamètre. Ici, les métaux (zone blanche) sont déposés en majorité sur la silice. Il n'y a qu'une petite zone contactée sur le semiconducteur (îlots

Ge/Si marqués par des points). Nous pouvons déposer des métaux sur une zone de forte densité de fenêtres (l'espacement entre les fenêtres est proche de quelques centaines de nanomètres) (a) ou sur une zone de faible densité (l'espacement est assez large et fait quelques micromètres) (b).

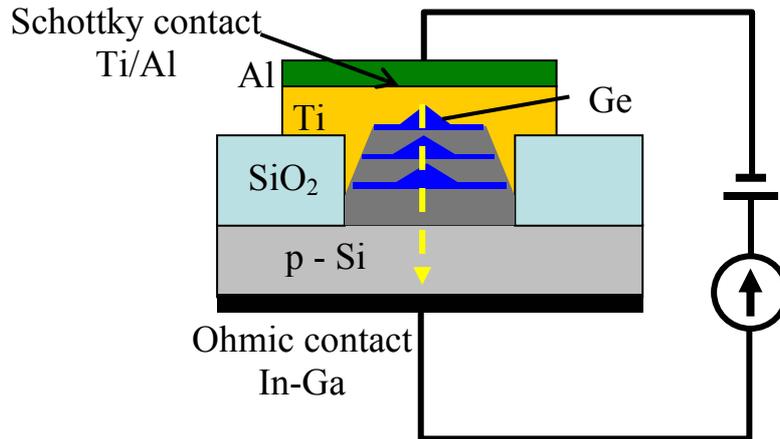


Figure 4.3.6 : Schéma d'une diode Schottky contenant un empilement d'îlots de Ge.

La figure (4.3.6) présente le schéma d'une diode Schottky contenant un empilement d'îlots Ge/Si. Le contact ohmique sur la face arrière est obtenu à l'aide d'un alliage d'In-Ga (sous forme liquide).

## IV.4 Caractéristique courant - tension des diodes Schottky

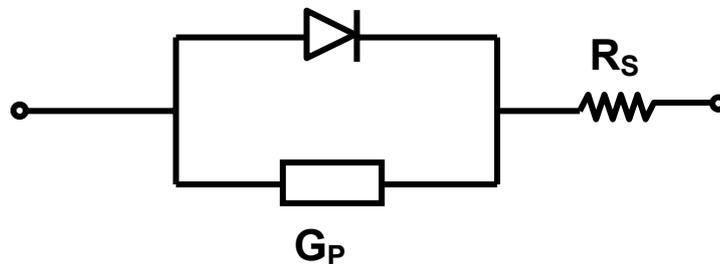
### IV.4.1 Dispositif expérimental

Les substrats de silicium sont dopés à environ  $10^{17}$  atomes/cm<sup>3</sup> pour le type *p*. L'épaisseur de la couche de titane déposée sur le semiconducteur est de 50 nm et celle de la couche d'aluminium est de 200 nm ; ceci pour s'assurer que la pointe de mesure ne détruit pas la diode. Les échantillons comprennent à la fois les îlots de Ge formés par croissance sélective dans des fenêtres lithographiées et des îlots de Ge auto-assemblés (taille de fenêtre > 50  $\mu$ m). L'épaisseur de la couche de silice est de 300 nm. Les métaux sont déposés directement sur les îlots de Ge. Les échantillons étudiés sont décrits dans le tableau ci-dessous :

Échantillon	Nom
- Structure de silicium en forme de pyramide tronquée	N0
- Couche simple d'îlots sélectifs de Ge (1 îlot par fenêtre)	N11
- Couche simple d'îlots auto-assemblés de Ge en encapsulation	N12
- Couche simple d'îlots sélectifs de Ge (4 îlots par fenêtre)	N21
- Couche simple d'îlots auto-assemblés de Ge formée dans les conditions de N21	N22
- 5 plans d'îlots sélectifs de Ge	N31
- 5 plans d'îlots auto-assemblés de Ge formés aux conditions comme N31	N32
- 7 plans d'îlots sélectifs de Ge	N4

**Tableau 4.2:** Description des échantillons sur lesquels les diodes Schottky sont réalisées.

Pour l'acquisition des mesures courant - tension  $I(V)$ , nous disposons d'un appareil Keithley 236 possédant une source de courant et de tension. Cet appareil est piloté par un ordinateur à l'aide d'une interface IEEE. Nous avons pu acquérir des caractéristiques en fonction de la température à l'aide d'un cryostat. La température est ajustable de 95 K à 300 K (la température ambiante).



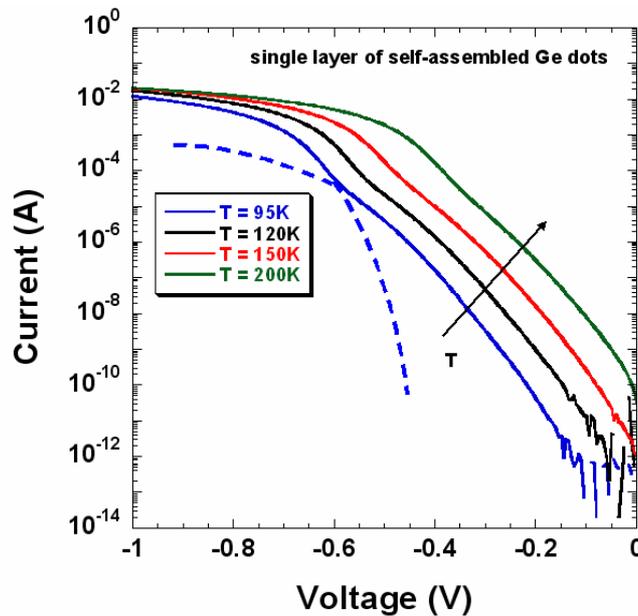
**Figure 4.4.1 :** Schéma équivalent de la diode réelle, une conductance en parallèle et une résistance en série avec la diode.

Les courants directs pour des tensions allant de -1 V à 0 V et les courants en inverse pour des polarisations de 0 V à 3 V sont mesurés avec un pas de 0,005 V. Nous avons caractérisé plusieurs diodes et en avons déduit des valeurs moyennes de la hauteur de barrière Schottky,  $\Phi_B$ , et du facteur d'idéalité,  $n$ . Nous avons pu ainsi nous assurer de la reproductibilité des résultats.

La figure (4.4.1) présente le schéma équivalent de la diode réelle. Une conductance  $G_p$ , en parallèle avec la diode, représente les éventuels courants de fuite. Une résistance  $R_s$ , en série avec la diode prend en compte la résistivité du substrat et du contact en face arrière.

#### IV.4.3 Inhomogénéité des diodes contenant des îlots auto-assemblés

Les contacts sur des îlots et sur la couche de mouillage sont les causes de l'inhomogénéité de l'interface métal/semiconducteur. On peut s'attendre à des caractérisations  $I$ - $V$  typiques d'une interface inhomogène ( $\Phi_B < 0,6$  eV,  $n > 1$ ) avec des épaulements.



**Figure 4.4.2 :** Les caractéristiques courant – tension en fonction de la température d'un échantillon contenant une couche simple d'îlots de Ge auto-assemblés en encapsulation (N12).

Un exemple de l'effet d'inhomogénéité induit par les îlots encapsulés (N12) enterrés dans le cas de la croissance auto-assemblée est présenté sur la figure (4.4.2). Elle présente le caractéristique courant - tension, en fonction de la température, d'une diode contenant une couche simple d'îlots auto-assemblés de Ge. Nous observons que l'inhomogénéité est plus prononcée à basse température. Dans ce cas, les courants se divisent en deux parties dont les extensions sont représentées par les traits pointillés.

Les deux régimes observés illustrent l'inhomogénéité à l'interface métal/semiconducteur. L'inhomogénéité de la surface est observée aux faibles tensions et elle devient plus claire aux basses températures. Quand la tension augmente, le courant est progressivement limité par la résistance série.

#### IV.4.3 Îlots sélectifs – Reproductibilité des résultats

La figure (4.4.3) montre la dépendance de la densité de courant en fonction de la tension appliquée des échantillons N0, N21, N31 et N4. La densité de courant est calculée à partir de l'intensité de courant sur la surface du semiconducteur sur laquelle les métaux sont déposés. Nous avons caractérisé des échantillons avec un nombre de fenêtres différent. Les îlots de Ge ont été déposés dans des fenêtres circulaires de 0,5  $\mu\text{m}$  de diamètre (tableau 4.1) :

<b>Échantillon</b>	<b>Nb des fenêtres</b>	<b>diode 1</b>	<b>diode 2</b>
N0		100	600
N21		160	800
N31		200	500
N4		2	100

**Tableau 4.1:** Description des diodes, dans lesquelles le nombre de fenêtres (îlots ou empilements d'îlots) est différent.

Les caractéristiques densité de courant – tension,  $LnJ(V)$ , sont mesurés à température ambiante ( $T = 300$  K). Les valeurs de hauteur de barrière Schottky (SBH) et de facteur d'idéalité sont déduites par les expressions (4.2) et (4.3).

L'observation des courbes de la densité de courant montre que les courants directs sont assez reproductibles comme le montre la figure (4.4.3d). Cependant, les courants inverses dépendent fortement du nombre de fenêtres contenant les îlots de Ge sur lesquels sont déposés les contacts.

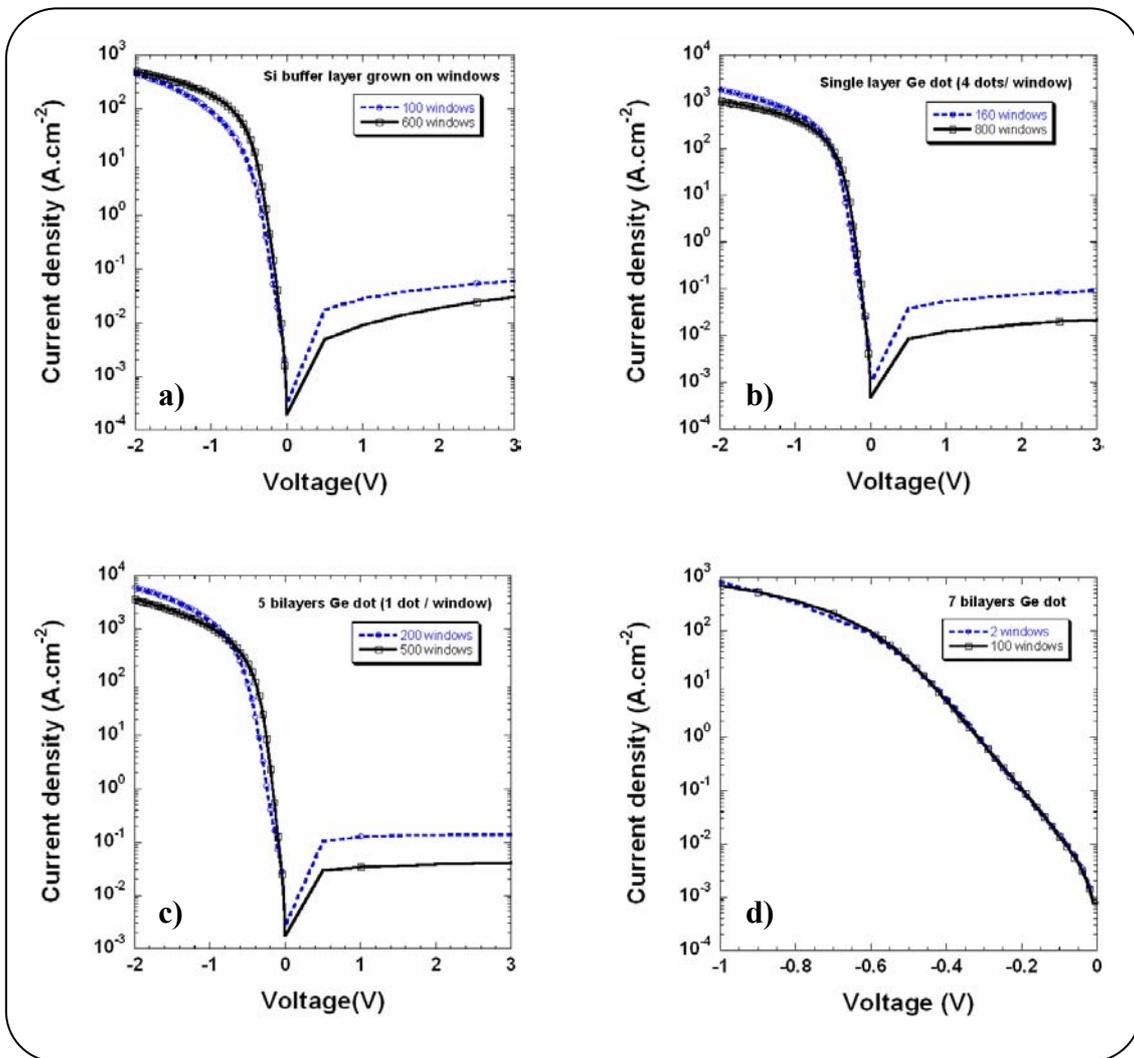
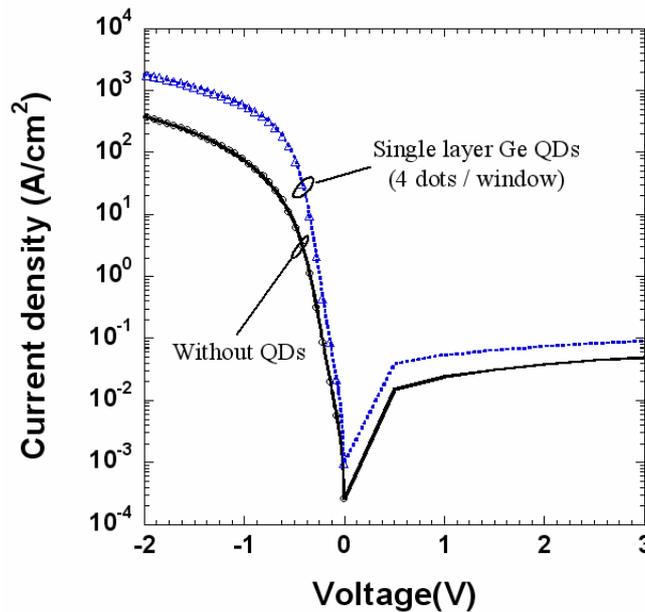


Figure 4.4.3 : Caractéristique densité de courant – tension des échantillons N0 (a), N21 (b), N31 (c) et N4 (d). Chaque diode comprend un nombre de fenêtres (îlots ou empilements).

Sur quelques échantillons mesurés, il semble que l'intensité du courant en inverse, dans le cas d'un faible nombre de fenêtres, soit plus forte que pour un plus grand nombre de fenêtres. Les courants sont bien saturés à partir de 0,6 V. À ce jour, nous n'avons pas d'explication concernant ce phénomène et nous ne pouvons assurer qu'il est vraiment systématique.

#### IV.4.4 Effet de la présence des îlots

La figure (4.4.4) présente l'intensité de la densité de courant provenant de deux diodes N0 et N21. Nous observons que la densité de courant de l'échantillon N21 est plus forte que celles de l'échantillon N0.



**Figure 4.4.4 :** Comparaison des caractéristiques  $J(V)$  pour deux diodes N0 (sans îlot), et N21 (avec îlots de Ge).

L'augmentation du courant direct dans le cas des îlots de Ge peut être expliquée via l'effet de la hauteur de barrière. En effet, la hauteur de barrière Schottky sur du silicium est plus élevée que celle sur des îlots. Ceci montre l'effet du Ge. Pour le contact avec Ti, la hauteur de barrière de Ti/Ge ( $\sim 0,5$  eV) est plus faible que la hauteur de barrière de Ti/Si(p) ( $\sim 0,61$  eV).

#### IV.4.5 Caractérisation $J$ - $V$ en fonction de la température

Nous caractérisons la densité de courant en fonction de la tension des diodes Schottky pour des températures comprises entre 95 K et 300 K. Notre objectif est de comparer les caractéristiques des diodes contenant des îlots sélectifs et celles contenant des îlots auto-assemblés de Ge afin d'obtenir les paramètres de diodes.

La figure (4.4.5) montre l'évolution de la caractéristique de la diode N21 en fonction de la température. Lorsque la température de mesure diminue, nous avons une extension de la partie linéaire du tracé  $\ln J(V)$ . Les courants de N21, pour une faible tension, sont linéaires dans l'échelle *semi-log*. En revanche, ils sont dominés par l'effet de la résistance série à plus forte polarisation directe. À partir de la courbe  $\ln J(V)$ , nous avons accès à la hauteur de barrière Schottky, SBH, et au facteur d'idéalité,  $n$ .

La caractéristique de la diode contenant des îlots auto-assemblés (N22) présente des épaulements à basse température comme nous l'avons montré sur la figure (4.2.2).

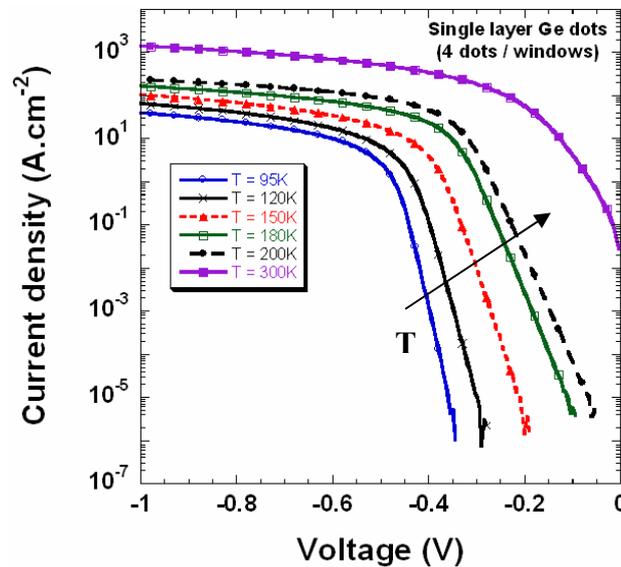
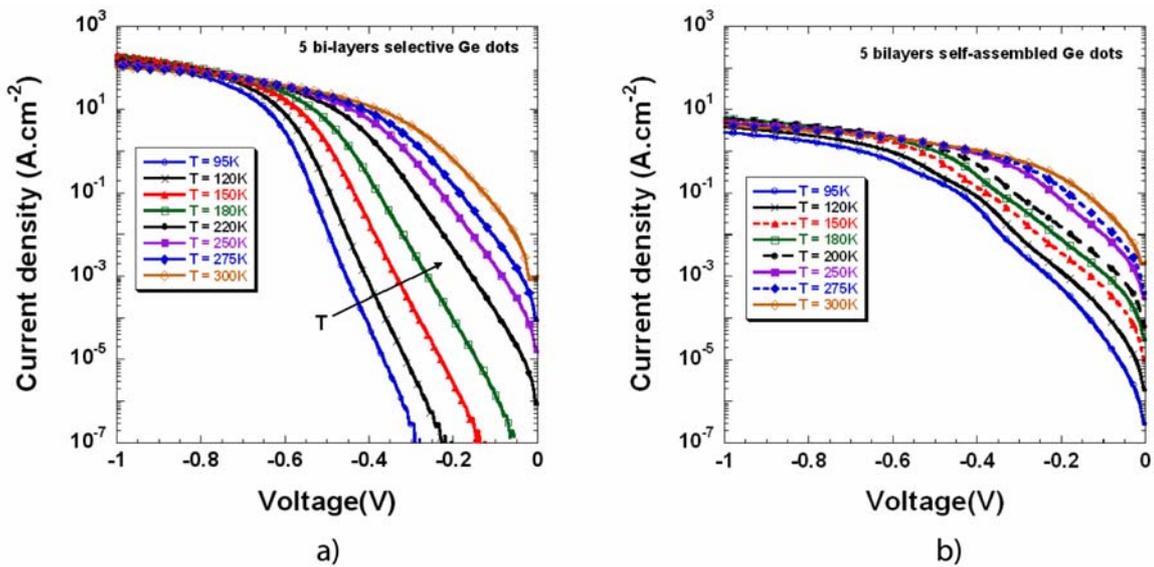


Figure 4.4.5 : Caractéristique  $J(V)$  d'une diode contenant une couche simple d'îlots sélectifs N21 de Ge en fonction de la température.

Ensuite, nous réalisons la caractérisation électrique des diodes N31 et N32. La figure (4.4.6) montre l'évolution de la densité de courant - tension en fonction de la température entre 95 K et 300 K. Les diodes contiennent des multicouches d'îlots sélectifs de Ge (5 plans de Ge/Si) pour N31 (a), et des îlots auto-assemblés pour N32 (b). Les valeurs de la hauteur de barrière Schottky,  $\Phi_B$ , et du facteur d'idéalité,  $n$  sont déduits des courbes pour l'échantillon N31. Pour l'échantillon N32, le traitement n'est pas possible car la caractéristique I-V est trop éloignée du modèle thermoionique.



**Figure 4.4.6 :** Les caractéristiques  $J(V)$  de diodes contenant des multicouches d'îlots sélectifs – N31 (a) et auto-assemblés de Ge – N32 (b) en fonction de la température.

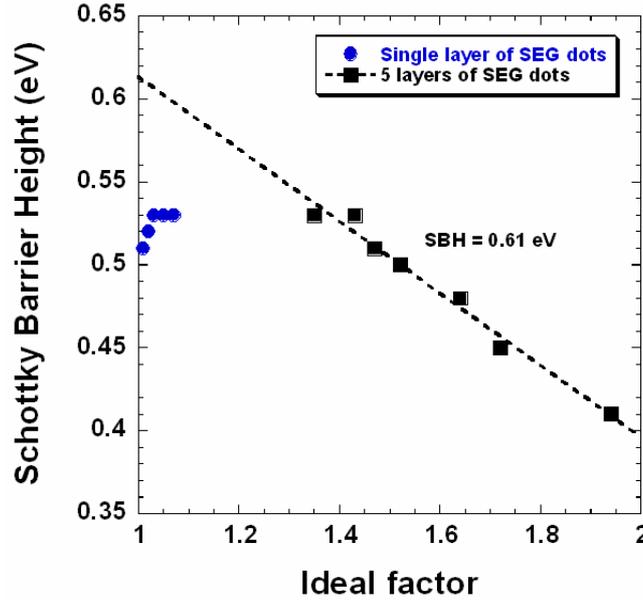
L'observation des courbes montre que la densité du courant de la diode N31 est linéaire dans l'échelle  $\ln J(V)$  pour une faible polarisation directe allant de 0 V à -0,6 V (figure 4.4.6a). Cependant, la caractéristique  $J(V)$  de la diode N32 montre une influence de l'inhomogénéité latérale de la surface pour les températures inférieures à 150 K (figure 4.4.6b). Ce phénomène est semblable au cas des diodes de la figure (4.4.2) où les caractéristiques d'îlots auto-assemblés présentent des régimes de faible et forte hauteur de barrière Schottky dépendante de la surface de diode sur laquelle les métaux sont déposés.

Le tableau (4.2) présente les hauteurs de barrière et les facteurs d'idéalité de deux diodes N21 et N31. Lors d'une augmentation de la température de 95 K à 300 K, la hauteur de barrière de la diode N21 varie entre 0,50 eV et 0,53 eV, et le facteur d'idéalité diminue légèrement (1,07 à 95 K) pour atteindre une valeur proche de l'unité. Cependant, pour la diode N31, le facteur d'idéalité diminue et la hauteur de barrière Schottky croît quand la température mesurée augmente.

T (°K)	n-N21	$\Phi_B$ -N21 (eV)	n-N31	$\Phi_B$ -N31 (eV)
95	1,07	0,53	2,13	0,36
120	1,05	0,53	1,94	0,41
150	1,02	0,52	1,72	0,45
180	1,03	0,50	1,64	0,48
200	1,01	0,51	-----	-----
220	-----	-----	1,52	0,50
250	-----	-----	1,47	0,51
275	-----	-----	1,43	0,53
300	1,03	0,53	1,35	0,53

**Tableau 4.2 :** Valeurs du facteur d'idéalité et de la hauteur de barrière Schottky des diodes N21 et N31.

La figure (4.4.7) présente la dépendance de la hauteur de barrière en fonction du facteur d'idéalité de deux diodes N21 et N31. Nous observons que la hauteur de barrière pour la diode N21 est de 0,52 eV quand le facteur d'idéalité est proche de l'unité et reste constante pour des valeurs de  $n$  supérieures. Par contre, une dépendance linéaire entre la hauteur de barrière et le facteur d'idéalité pour la diode N31 est observée. Ce phénomène a été étudié pour des semiconducteurs différents et a été expliquée par l'inhomogénéité latérale de la hauteur de barrière [Hat02]. Dans le cas de l'échantillon en multicouches, la fluctuation de la surface, les contacts directs sur les îlots, la composition dans ces îlots peuvent être les causes de la modification de la hauteur de barrière. Nous pouvons conclure que l'effet de l'inhomogénéité de la hauteur de barrière Schottky est plus important dans le cas des échantillons en multicouches d'îlots sélectifs de Ge par rapport à celui des échantillons contenant une couche d'îlots sélectifs.



**Figure 4.4.7 :** Dépendance entre la hauteur de barrière et le facteur d'idéalité des diodes N21 et N31. L'inhomogénéité de la surface de diode N31 est plus importante.

#### IV.4.6 Extraction des paramètres de contact Schottky

##### - La hauteur de barrière Schottky moyenne:

Nous extrapolons des valeurs moyennes de SBH (Schottky Barrier Height) suivant le modèle de Werner [Wer91]. Selon le modèle, les SBH varient légèrement autour d'une valeur moyenne. Les fluctuations de potentiel se font sur des distances équivalentes ou inférieures à la largeur de la zone de déplétion. Il est possible d'écrire le courant à travers la diode Schottky grâce aux équations (4.1) et (4.2).

$$\text{Avec :} \quad \Phi_b^j(V, T) = \overline{\Phi_b(V)} - \frac{q\sigma_s^2}{2kT} \quad (4.4)$$

À  $V = 0$ , l'équation devient :

$$\Phi_{b0}^j = \overline{\Phi_{b0}} - \frac{q\sigma_0^2}{2kT} \quad (4.5)$$

Le tracé de  $\Phi_{b0}^j$  en fonction de  $1/T$  permet de trouver la hauteur de barrière moyenne,  $\overline{\Phi_{b0}}$ . La figure (4.4.8) présente les SBH des diodes contenant une couche simple N21 ou des multicouches N31 d'îlots sélectifs de Ge. Les valeurs moyennes de SBH sont présentées sur le tableau (4.3).

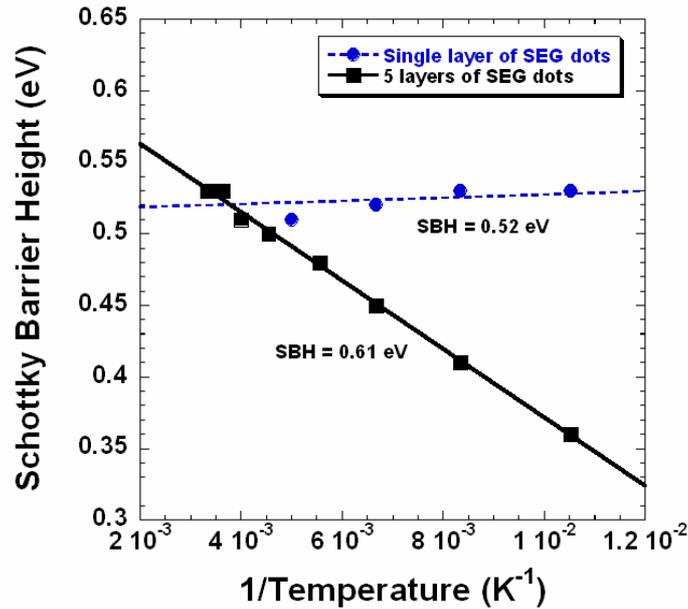


Figure 4.4.8 : Extrapolation des valeurs moyennes de hauteur de barrière Schottky des diodes contenant une couche simple (a) et des multicouches (b) d'îlots sélectifs de Ge.

**- SBH de diode parfaite:**

Supposons que des contacts Schottky soient parfaits et uniformes. Il est suffisant de calculer la SBH pour  $n = 1$  (valeur d'idéalité) suivant le modèle proposé par Schmitsdort [Sch95]. Nous appliquons ce modèle sur des diodes étudiées en température. Les hauteurs de la barrière Schottky mesurées en fonction du facteur d'idéalité et de la température. Les valeurs de hauteur de barrière en  $n = 1$  sont tracées sur la figure (4.4.7) et présentées sur le tableau (4.3).

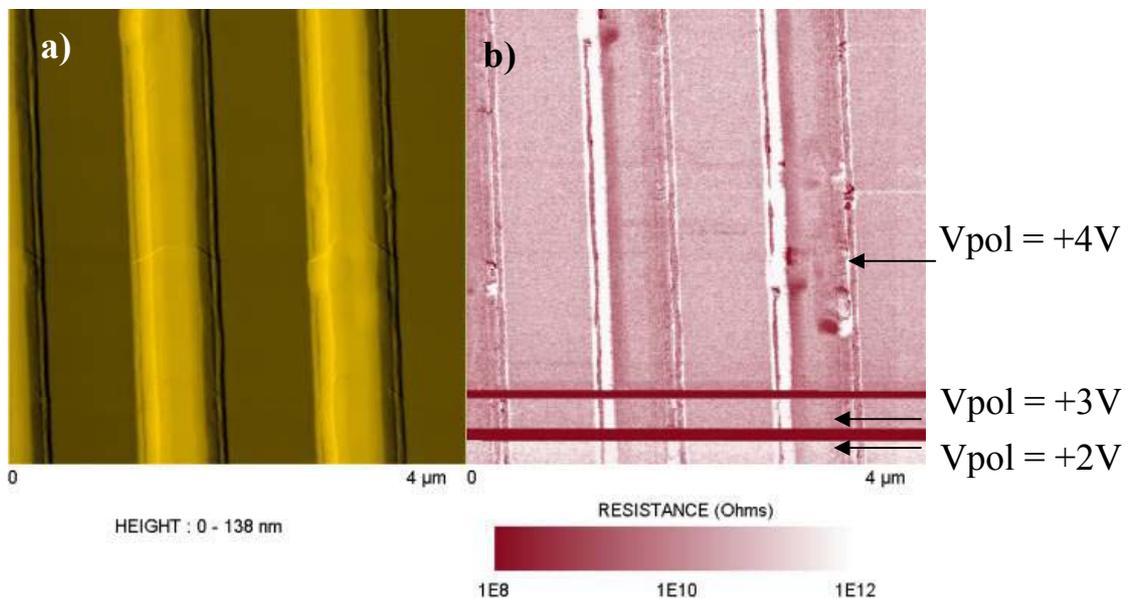
Diode Schottky	$\Phi_B$ (eV)	$\Phi_B$ (pour $n = 1$ )
Couche simple d'îlots sélectifs (N21)	0,52	0,51
Multicouches d'îlots sélectifs (N31)	0,61	0,61

Tableau 4.3 : Les valeurs moyennes de hauteur de barrière Schottky et hauteurs de barrière Schottky pour  $n = 1$  pour des diodes contenant soit une couche simple (N21), soit des multicouches d'îlots de Ge (N31).

En conclusion, l'extrapolation des tracés  $\Phi(I/T)$  et  $\Phi(n)$  conduit aux valeurs de hauteur moyenne de barrière Schottky et aux valeurs de hauteur de barrière Schottky pour  $n = 1$ , respectivement. En comparant les valeurs de SBH des diodes étudiées, nous constatons que le contact Schottky de la première diode (quatre îlots par fenêtre) présente une hauteur de barrière plus faible. Ceci indique le rôle important des îlots de Ge qui diminue la hauteur de la barrière. Cependant, pour le deuxième cas, les hauteurs restent à 0,61 eV, une valeur correspond à la hauteur de barrière Ti/Si(p). Ceci implique que le nombre d'îlots en surface n'est pas suffisant pour réduire les hauteurs de barrière.

#### IV.5. Caractérisations par microscopie à force atomique (AFM)

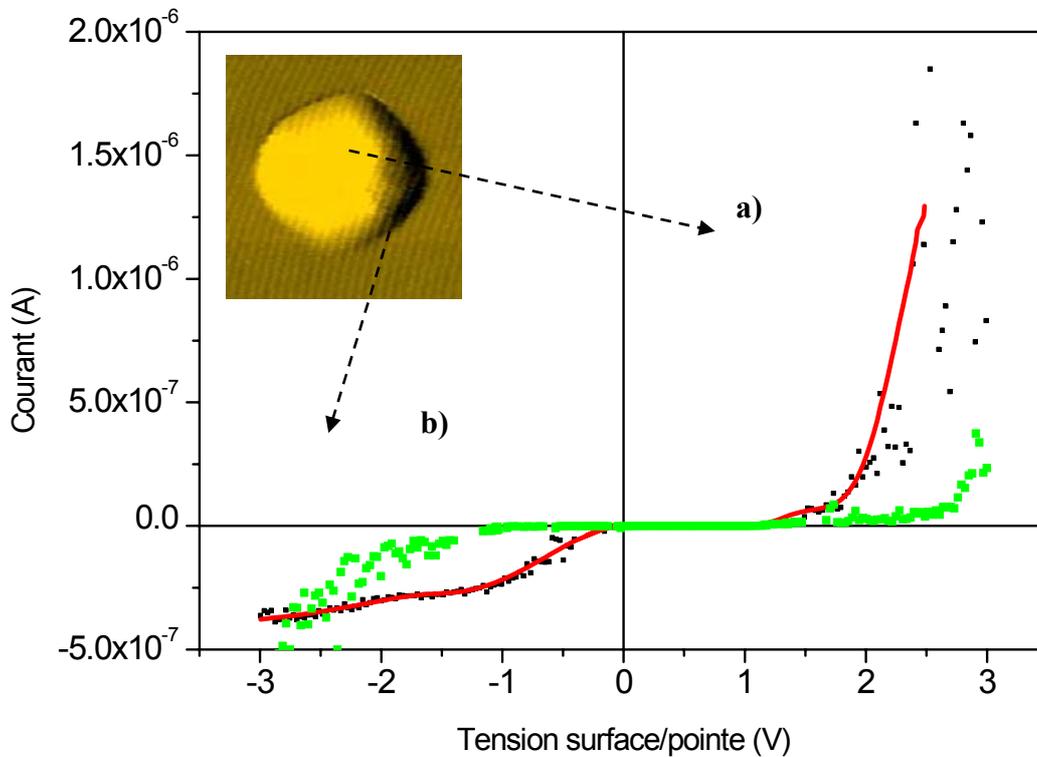
Nous utilisons l'AFM pour caractériser les propriétés électriques des surfaces contenant des îlots de Ge. En mesurant la conduction transversale entre la pointe de l'AFM en surface et la face arrière, nous pouvons distinguer les positions plus ou moins conductrices.



**Figure 4.5.1** : Morphologie obtenue par AFM en mode de contact, d'une surface contenant des lignes de 0,5 μm (a) et sa résistance aux tensions de polarisation de 2, 3 et 4 V (b).

La figure (4.5.1) montre la morphologie (a) et la résistance (b) d'une surface contenant des îlots de Ge formés sur des lignes de  $0,5 \mu\text{m}$  de largeur et encapsulés par une couche de Si. Les mesures sont effectuées à 2, 3 et 4 V (tension pointe/substrat) et à température ambiante. À cette température, nous n'observons pas l'effet de couplage électronique entre les îlots enterrés, mais nous observons la conduction surfacique. Comme le montre sur la figure (4.5.1b), la conduction au bord des lignes est plus importante que celle au milieu ou celle du substrat. Ceci implique que les îlots localisés au bord de ces lignes causent une différence de conduction à la surface. Cette méthode nous permet de savoir où sont les îlots formés, ceci malgré l'encapsulation par le Si.

Nous mesurons par la suite la caractéristique courant – tension d'un îlot isolé en comparaison de celle du substrat. D'après les deux courbes sur la figure (4.5.2) (la rouge pour l'îlot (a) et la verte pour le substrat (b)), où la tension positive correspond au substrat, nous observons que le courant d'îlot augmente exponentiellement. La conduction d'îlot de Ge est plus importante que celle du substrat quand la tension est supérieure à 2 V.



**Figure 4.5.2 :** Les caractéristiques courant – tension d'un îlot de Ge (a) et le substrat de Si(001) (b). Les mesures sont effectuées à température ambiante.

L'étude menée pour caractériser la conduction transversale d'une colonne d'îlots de Ge est intéressante. Nos premières tentatives pour localiser la pointe d'AFM sur l'îlot supérieur d'une colonne se sont soldées par un échec. Il s'est, en effet, avéré impossible de mettre le sommet de l'îlot en contact car la hauteur de la colonne est plus importante que celle de la surface du substrat Si(001).

## IV.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé les propriétés électriques des îlots sélectifs et des îlots auto-assemblés. Pour cela, nous avons réalisé des dispositifs simples, avec les moyens de l'IEF, sur les échantillons contenant des îlots sélectifs ou auto-assemblés. Les masques ont été dessinés de façon à connecter un nombre connu de fenêtres. Ces dispositifs ont été utilisés pour acquérir des caractéristiques courant – tension à des températures comprises entre 95 K et 300 K.

Nous avons choisi le contact métal/semiconducteur avec les métaux Al/Ti comme électrode de diode Schottky afin de caractériser les propriétés électriques. Nous avons montré l'effet de la présence des îlots de Ge qui augmente la densité du courant direct par rapport aux diodes sans îlots. La densité du courant direct des diodes contenant des îlots sélectifs est exponentielle à une faible tension ; ce qui est différent du cas des îlots auto-assemblés où l'effet d'inhomogénéité de la hauteur de barrière Schottky domine. La présence de deux régimes sur les courbes  $J(V)$  montre que l'inhomogénéité provient des îlots enterrés sous les couches métalliques.

Ensuite, nous avons mesuré les caractéristiques  $J(V)$  des diodes en fonction de la température afin de déduire les paramètres importants de la diode : la hauteur de barrière Schottky et le facteur d'idéalité. À partir des hauteurs moyennes et des hauteurs de barrière Schottky pour  $n = 1$ , nous avons constaté que l'inhomogénéité de la surface de diode contenant des multicouches d'îlots sélectifs de Ge est plus prononcée que pour des diodes contenant une couche simple d'îlots sélectifs.

Nous avons aussi réalisé quelques mesures électriques à travers la pointe AFM. Cette mesure nous permet d'obtenir des images de la résistivité surfacique. Nous avons pu alors définir la position d'îlots de Ge enterrés sous la couche d'encapsulation de Si en mesurant la conduction transversale de la structure.



## **Conclusion générale**

L'objectif de ma thèse consistait à développer une nouvelle manière d'élaborer des îlots quantiques de Ge sur substrat Si(001) par épitaxie sélective et à étudier les propriétés optiques et électriques de ces îlots.

Nous avons réuni, dans la première partie, des éléments concernant la croissance auto-assemblée des îlots de Ge par UHV-CVD et les caractérisations structurales, optiques et électrique de ces îlots. Nous avons rappelé que la formation des îlots est aléatoire, ce qui représente un inconvénient majeur pour réaliser des dispositifs électroniques.

Dans la deuxième partie, nous avons présenté la cinétique de la formation des ouvertures sur une surface d'oxyde préparée par voie chimique par désorption partielle. Nous avons pu obtenir à basse température des ouvertures de taille sub-micronique évoluant en fonction du temps de désorption. Par la suite, la croissance sélective du silicium dans ces ouvertures s'est révélée être déterminante pour la nucléation d'îlots de Ge. Nous avons montré que la structure du Si évolue rapidement sous la forme d'une pyramide tronquée constituée de facettes {113} et d'une terrasse supérieure (001). Pour expliquer nos observations sur la croissance des pyramides, nous avons proposé un modèle simple qui suppose qu'il n'y a pas d'échange par diffusion moléculaire entre les facettes {113} et la terrasse supérieure (001). Ceci semble indiquer que la diffusion des molécules de silane est fortement anisotrope et serait dirigée selon les directions [110].

Nous avons pu obtenir, d'une part, un ou plusieurs îlots de Ge par ouverture en contrôlant la dimension de l'ouverture. D'autre part, en contrôlant la hauteur de la pyramide tronquée de Si, autrement dite la dimension de la terrasse (001), nous avons pu obtenir un îlot unique dans une ouverture a priori trop large pour qu'un seul îlot de Ge se forme. Nous avons également caractérisé les propriétés optiques de ces structures. En comparaison avec la photoluminescence (PL) des îlots auto-assemblés, la PL des îlots formés sélectivement dans les ouvertures ne présente pas les signaux habituels

provenant de la couche de mouillage. De plus, la taille d'îlots dépend de la dimension d'ouverture. Nous avons observé un décalage vers les hautes énergies quand la dimension d'ouverture diminue de 300 nm à 150 nm, ce qui correspond à une réduction du nombre d'îlots par ouverture et aussi de la taille des îlots.

Dans la troisième partie, nous avons présenté la croissance sélective du silicium et du germanium dans des fenêtres de tailles et de formes différentes obtenues par lithographie optique. Nous avons simulé le champ de contrainte dans la fenêtre générée par une couche de silice thermique. Les résultats suggèrent que pour localiser un îlot au milieu d'une fenêtre, la taille de cette fenêtre doit être sensiblement égale à la dimension latérale d'un îlot auto-assemblé, en tout cas inférieure à 200 nm, ce qui rend cette approche difficile à mettre en œuvre. Nous avons donc choisi d'utiliser la croissance préalable d'une pyramide de Si pour contrôler la formation des îlots de Ge dans des fenêtres de silicium ouvertes dans de la silice.

La formation des îlots de Ge sur des pyramides tronquées et des lignes trapézoïdales de silicium dépend de certains paramètres de croissance et de géométrie. Le nombre d'îlots et leurs positions dépendent de la dimension et de l'orientation des fenêtres. Nous avons montré que la température de croissance conduit à un allongement des îlots suivant la longueur des fenêtres rectangulaires lorsque leur largeur est limitée par celle des fenêtres. L'orientation des fenêtres joue un rôle pour l'organisation des îlots de Ge. Suivant la direction  $\langle 100 \rangle$ , les îlots sont homogènes et jointifs bord à bord. Suivant la direction  $\langle 110 \rangle$ , les îlots présentent une organisation sommet à sommet des îlots pyramidaux. Ensuite, nous avons montré qu'un îlot de Ge peut être obtenu en contrôlant la hauteur de la couche de silicium déposée. En jouant sur la dimension de la terrasse Si(001) au sommet, nous avons formé un îlot unique au centre d'une grande fenêtre. Dans ce cas, les paramètres qui régissent la position des îlots sont la dimension de la terrasse Si(001) et le champ de contrainte.

Nous avons réalisé des structures en multicouches contenant des îlots de Ge dans des fenêtres. Les îlots présentent une corrélation suivant la direction de croissance. Ce phénomène est expliqué par la nucléation des îlots de Ge sur les sites préférentiels et par le champ de contrainte induit par les îlots enterrés. La formation d'îlots uniques et de colonnes d'îlots de Ge dans des fenêtres ouvrent des perspectives pour étudier les

propriétés optiques et électriques d'un ou plusieurs empilements d'îlots de Ge, mais aussi pour réaliser des dispositifs optoélectronique basés sur des îlots quantiques de Ge.

Nous avons mis en évidence le décalage vers les hautes énergies de la photoluminescence associée aux îlots sélectifs. Ce décalage provient de la fluctuation de la composition en Si dans les îlots de Ge et de la réduction de taille des îlots sélectifs par rapport aux îlots auto-assemblés, ce qui conduit à un confinement plus grand des porteurs dans ces îlots. L'absence de signal de la couche de mouillage a été démontrée dans le cadre de la croissance sélective de Si et de Ge sur une surface réduite. Nous avons montré l'interdiffusion Si/Ge et estimé la déformation ainsi que la composition de Ge dans les îlots à partir de spectres de micro spectroscopie Raman.

Dans la quatrième et dernière partie, nous avons réalisé des dispositifs pour effectuer des mesures en courant - tension à des températures comprises entre 95 K et 300 K. Nous avons montré que la présence d'îlots de Ge a un impact sur les caractéristiques électriques de la diode. La densité du courant de diodes contenant des îlots sélectifs est exponentielle à une faible polarisation en tension. Ceci est différent dans le cas des îlots auto-assemblés où il existe un effet d'inhomogénéité de la hauteur de barrière Schottky. Nous avons montré que l'inhomogénéité de la hauteur de barrière Schottky dans le cas de diodes contenant des multicouches est plus importante que celle de diodes contenant une couche simple d'îlots de Ge.

Enfin, nous avons également effectué quelques mesures électriques à travers la pointe de l'AFM. Cette mesure nous permet d'obtenir des images de la résistivité surfacique. Nous avons pu alors définir la position d'îlots de Ge enterrés dans la couche d'encapsulation de Si à partir de la mesure de la conduction transversale de la structure.



## Références bibliographiques

- [Alo89] M. I. Alonso and K. Winer, Phys. Rev. B, **39** (1989) 10056.
- [Atw00] H. A. Atwater, Course de ‘*Physics of Semiconductors and Semiconductor Devices*’ (<http://www.courses.fas.harvard.edu>).
- [Bal98] A. Balandin and K.L. Wang, Phys. Rev. B, **58** (1998) 1544.
- [Bas97] A. A. Baski, S. C. Erwin and L. J. Whitman, Surf. Sci, **392** (1997) 69.
- [Bas00] A. Barski, M. Derivaz, J. L. Rouvière, and D. Buttard, Appl. Phys. Lett, **77** (2000) 3541.
- [Bau58] E. Bauer Z. Kristal., **110** (1958) 372.
- [Bau72] E. Bauer and H. Poppa, Thin Solid Films, **12** (1972) 167.
- [Ber95] J. M. Bermond, J. J. Métois, X. Egéa and F. Floret, Surf. Sci, **330** (1995) 48.
- [Bet42] H. A. Bethe, MIT Radiat. Lab. Rep, **43** (1942) 12.
- [Bir92] D. M. Bird, L. J. Clarke, R. D. King–Smith, M. C. Payne, I. Stich, and A. P. Sutton, Phys. Rev. Lett, **69** (1992) 3785.
- [Bou02] P. Boucaud, V. Le Thanh, V. Yam, S. Sauvage, N. Meneceur, M. Elkurdi, D. Débarre and D. Bouchier, Mater. Sci. Eng. B, **89** (2002) 36.
- [Bru03] D. M. Bruls, P. M. Koenraad, H. W. M. Salemink, J. H. Wolter, M. Hopkinson, and M. S. Skolnick, Appl. Phys. Lett, **82** 3758 (2003).
- [Car95] T.K. Carns, X. Zheng and K.L. Wang, IEEE Electron. Dev. Lett, **16**(1995) 256.
- [Cas87] A. Casel, E. Kasper, H. Bibbel, E. Sasse, J. Vac. Sci. Tech A **5** (1987) 1650.
- [Caz02] M. Cazayous *et al.*, J. Appl. Phys, **91** (2002) 6772.
- [Cer72] F. Cerdeira, C. J. Buchenauer, F. H. Pollak, and M. Cardona, Phys. Rev. B, **5** (1972) 580.
- [Cha87] D. J. Chadi, Phys. Rev. Lett, **59** (1987) 1691.
- [Cul96] A. G. Cullis, A. J. Pidduck and M. T. Emeny, J. Crys. Growth, **158** (1996) 15.

- [Dav03] S. David, M. El kurdi, P. Boucaud, A. Chelnokov, V. Le Thanh, D. Bouchier, and J-M. Lourtioz, *Appl. Phys. Lett*, **83** (2003) 2509.
- [Den03] U. Denker, M. Stoffel, O. G. Schmidt, and H. Sigg, *Appl. Phys. Lett*, **82** (2003) 454.
- [Dis64] J. P. Dismukes, L. Ekstrom, and R. J. Paff, *J. Phys. Chem*, **68** (1964) 3021.
- [Don03] A. M. Dongare and L. V. Zhigilei, *MRS. Symp. Pro*, **749** (2003).
- [Fuj96] S. Fujita, S. Maruno, H. Watanabe and M. Ichikawa, *Appl. Phys. Lett*, **69** (1996) 638.
- [Fuj98] K. Fujita, H. Watanabe, and M. Ichikawa, *J. Appl. Phys*, **83** (1998) 4091.
- [Fuj98c] K. Fujita, H. Watanabe and M. Ichikawa, *J. Crystal Growth*, **188** (1998) 197.
- [Gat91] S. M. Gates, C. M. Greenlief and D. B. Beach, *J. Chem. Phys*, **93** (1991)7493.
- [Gib85] J. M. Gibson, M. L. McDonald, and F. C. Unterwald, *Phys. Rev. Lett*, **55**(1985)1765
- [Gra96] S. M. Gray, M. K.-J. Johansson and L. S. O. Johansson, *J. Vac. Sci. Tech. B*, **14** (1996) 1043.
- [Gro67] A. S. Grove, 'Physics and technology of semiconductor devices', Wiley, 1967.
- [Gro03] M. Goryll, L. Vescan and H. Lüth, *Sci. Eng. B*, **101** (2003) 9.
- [Hac94] R. Häcker and A. Hangleiter, *J. Appl. Phys*, **75** (1994) 7570.
- [Hat02] A. Hattab, V. Aubry-Fortuna, F. Meyer, V. Yam, V. Le Thanh, D. Bouchier, and C. Clerc, *Micro. Eng*, **64** (2002) 435.
- [Hen71] R. C. Henderson, R. B. Marcus and W. J. Polito, *J. Appl. Phys*, **42** (1971)1208.
- [Hic93] L.D. Hicks and M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, **47** (1993) 12727.
- [Hir93] H. Hirayama, M. Hiroi and T. Ide, *Phys. Rev B*, **48** (1993) 17331.
- [Hol99] V. Holy, G. Springholz, M. Pinczolit, and G. Bauer, *Phys. Rev. Lett*, **83** (1999) 356.
- [Hou03] J. Hours *et al.*, *Appl. Phys. Lett*, **82** (2003) 2206.
- [Hua00] C. J. Huang, D. Z. Li, B. W. Cheng, J. Z. Yu, and Q. M. Wang, *Appl. Phys. Lett*, **77**, 2852 (2000).
- [Ish86] A. Ishizaka and Y. Shiraki, *J. Electrochem. Soc.*, **133** (1986) 666.
- [Jin99] G. Jin, J. L. Liu, S. G. Thomas, Y. H. Luo, K. L. Wang, and Bich-Yen Nguyen, *Appl. Phys. Lett*, **75** (1999) 2752.

- [Jin00] G. Jin, J. L. Liu, and K. L. Wang, *Appl. Phys. Lett*, **76** (2000) 3591.
- [Jin00b] G. Jin, J. L. Liu, Y. H. Luo and K. L. Wang, *Thin Solid Film*, **380** (2000) 169.
- [Jin01] G. Jin, J. Wan, Y. H. Luo, J. L. Liu and K. L. Wang, *J. Crystal Growth*, **227** (2001) 1100.
- [Joh92] K. E. Johnson and T. Engel, *Phys. Rev. Lett*, **69** (1992) 339.
- [Jon02] D. Jones and V. Palermo, *Appl. Phys. Lett*, **80** (2002) 673.
- [Kam97] T. I. Kamins and R. Stanley Williams, *Appl. Phys. Lett*, **71** (1997) 1201.
- [Kan98] B. Kane, *Nature*, **393** (1998) 133.
- [Kas77] E. Kasper and H. -J. Herzog, *Thin Solid Film*, **44** (1977) 357.
- [Ken70] W. Kern and D. A. Puotinen, *RCA Review*, June 1970, p.187.
- [Ken84] W. Kern, *Semiconductor International*, April 1984, p.94.
- [Kim99] E. S. Kim, N. Usami, and Y. Shiraki, *Semicond. Sci. Technol*, **14** (1999) 257.
- [Kit02] Takeshi Kitajima, Bing Liu, and S. R. Leone, *Appl. Phys. Lett*, **80** (2002) 497.
- [Kob90] Y. Kobayashi, Y. Shinoda and K. Sugii, *Jpn. J. Appl. Phys*, **6** (1990) 1004.
- [Kob92] Y. Kobayashi, and K. Sugii, *J. Vac. Sci. Tech. A*, **10** (1992) 2308.
- [Kwo99] S. H. Kwok, P. Y. Yu, C. H. Tung, Y. H. Zhang, M. F. Li, C. S. Peng, and J. M. Zhou, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 4980.
- [Lam03] Lam. H. Nguyen, V. Le Thanh, D. Débarre, V. Yam and D. Bouchier, *Mater. Sci. Eng. B*, **101** (2003) 199.
- [Lam03b] Lam. H. Nguyen *et al.*, *Appl. Surf. Science*, **224** (2004) 134.
- [Lam04] Lam. H. Nguyen, V. Le Thanh, V. Yam, D. Débarre, M. Halbwx, and D. Bouchier, *Physica Status Solidi (a)*, **201** (2004) 353.
- [Lan00] T. A. Langdo, C. W. Leitz, M. T. Currie, E. A. Fitzgerald, A. Lochtefeld, and D. A. Antoniadis, *Appl. Phys. Lett*, **76** (2000) 3700.
- [Lar03] M. Larsson, A. Elfving, P. -O. Holtz, G. V. Hansson and W. -X. Ni, *Physica E*, **16** (2003) 476.
- [Leo95] E. Leobandung, L. Guo, Y. Wang, and S. Y. Chou, *Appl. Phys. Lett*. **67**(1995)938.
- [Ler03] F. Leroy, '*Auto-organisation de nano-structures par des réseaux de dislocations enterrées*', Thèse de doctorat (2003), CEA/ DRFMC.

- [LeT97] Le Thanh Vinh, V. Aubry-Fortuna, Y. Zheng, D. Bouchier, C. Guedj and G. Hincelin, *Thin Solid Films*, **294** (1997) 59.
- [LeT98] V. Le Thanh, *Thin Solid Films*, **321** (1998) 98.
- [LeT99] V. Le Thanh, V. Yam, P. Boucaud, F. Fortuna, C. Ulysse, L. Vervoort, D. Bouchier and J.-M. Lourtioz *Phys. Rev. B* **60** (1999) 5851.
- [LeT00] V. Le Thanh, V. Yam, P. Boucaud, Y. Zheng and D. Bouchier, *Thin Solid Films*, **369** (2000) 43.
- [LeT01] V. LeThanh, *Surf. Sci*, **492** (2001) 255.
- [LeT02] Vinh Le Thanh, V. Yam, Lam H. Nguyen, Y. Zheng, P. Boucaud, D. Débarre, and D. Bouchier, *J. Vac. Sci. Technol. B* **20** 1259 (2002).
- [LeT03] Vinh Le Thanh, V. Yam, *Appl. Surf. Sci*, **212** (2003)296.
- [Lie87] M. Liehr, J. E. Lewis and G. W. Rubloff, *J. Vac. Sci. Tech. A*, **5** (1987) 1559.
- [Liu96] F. Liu and M. G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 3156.
- [Liu99] W. K. Liu, and M. B. Santos, ‘*Thin Films: Heteroepitaxial Systems*’, World Scientific, 1999.
- [Liu00] J. L. Liu, G. Jin, Y. S. Tang, Y. H. Luo, K. L. Wang, and D. P. Yu, *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 586.
- [Liu02] J. L. Liu, J. Wan, Z. M. Jiang, A. Khitun, K. L. Wang, and D. P. Yu, *J. Appl. Phys.*, **92** (2002) 6804.
- [Liu03] J. L. Liu, J. Wan, K. L. Wang and D. P. Yu, *J. Crystal Growth*, **251** (2003) 666.
- [Los98] D. Loss and D. DiVincenzo, *Phys. Rev. A*, **57** (1998) 120.
- [Mar94] J. Y. Marzin, J. M. Gerard, A. Izrael, D. Barrier, and G. Bastard, *Phys. Rev. Lett.*, **73** (1994) 716.
- [Mar97] S. Maruno, S. Fujita, H. Watanabe, and M. Ichikawa, *J. Appl. Phys.*, **82**(1997) 639.
- [Mat74] J. W. Matthews and A. E. Blakeslee, *J. Crys. Growth*, **27** (1974)118.
- [Mo90] Y. W. Mo, D. E. Savage, B. S. Swartzentruber, and M. G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.*, **65** (1990) 1020.
- [Mo91] Y. W. Mo, and M. G. Lagally, *Surf. Sci*, **248** (1991) 313.
- [Moo93] P. M. Mooney, F. H. Dacol, J. C. Tsang, and J. O. Chu, *Appl. Phys. Lett.*, **62** (1993) 2069.

- [Nit02] Y. Nitta, M. Shibata, K. Fujita and M. Ichikawa, Surf. Sci. Lett, **496** (2002) L7.
- [Nor91] John E. Northrup, Phys. Rev. B **44** (1991) 1419.
- [Nur03] L. Nurminen, F. Tavazza, D. P. Landau, A. Kuronen, and K. Kaski, **68** (2003) 85326.
- [Omi02] H. Omi, D. J. Bottomley, and T. Ogino, Appl. Phys. Lett, **80** (2002) 1073.
- [Peo85] R. People and J. C. Bean, APL **47** (1985) 322.
- [Peo86] R. People, Phys. Rev B, **34** (1986) 2508.
- [Peo86b] R. People and J. C. Bean, Appl. Phys. Lett, **48** (1986) 538.
- [Pri01] C. Priester, Phys. Rev. B, **63** (2001) 153303.
- [Qin01] L. Qin, K. L. Teo, Z. X. Shen, C. S. Peng, and J. M. Zhou, Phys. Rev. B, **64** (2001) 075312.
- [Rau01] H. Rauscher, Surf. Sci. Reports, **42** (2001) 207.
- [Rie93] M. M. Rieger and P. Vogl, Phys. Rev. B, **48** (1993) 14276.
- [Ros98] F. M. Ross, J. Tersoff, and R. M. Tromp, Rev. Lett, **84** (1998) 984.
- [Rub90] G. W. Rubloff, J. Vac. Sci. Tech. A, **8** (1990) 1857.
- [Sch38] W. Schottky, Naturwissenschaften, **26** (1938) 843.
- [Sch94] R. Schorer, G. Abstreiter, S. de Gironcoli, E. Molinari, H. Kibbel, and H. Presting, Phys. Rev. B, **49** (1994) 5406.
- [Sch95] R. F. Schmitsdorf, T. U. Kampen, and W. Monch, Surf. Sci, **324** (1995) 249.
- [Sch97] P. Schittenhelm, G. Abstreiter, A. Darhuber, G. Bauer, P. Werner, and A. Kosogov, Thin. Solid. Films, **294** (1997) 291.
- [Sch00] O. G. Schmidt, N. Y. Jin-Phillipp, C. Lange, U. Denker, K. Eberl, R. Schreiner, H. Gräbeldinger, and H. Schweizer, Appl. Phys. Lett, **77** (2000) 4139.
- [Sch02] O.G. Schmidt *et al.*, Mater. Sci. Eng. B, **89** (2002) 101.
- [Seo01] J. H. Seok and J. Y. Kim, Appl. Phys. Lett, **78** (2001) 3124.
- [Shi97] S. Y. Shiryayev, F. Jensen, J. L. Hansen, J. W. Petersen, and A. N. Larsen, Phys. Rev. Lett, **78** (1997) 503.
- [Shi00] M. Shibata, Y. Nitta, K. Fujita, M. Ichikawa, J. Crystal Growth, **220** (2000) 449.
- [Shk01] A. A. Shklyaev and M. Ichikawa, Phys. Rev B, **65** (2001) 45307.

- [Sin87] K. Sinniah, M. G. Sherman, L. B. Lewis, W. H. Weinberg, J. T. Yates, and K. C. Janda, *Phys. Rev. Lett.*, **62** (1987) 567.
- [Slu87] G. J. Slusser and L. Mac Dowell, *J. Vac. Sci. Tech A* **5** (1987) 1649.
- [Sug81] H. Sugiura and M. Yamaguchi, *J. Vac. Sci. Tech B* **19** (1981) 157.
- [Sun92] Y.-K. Sun, D. J. Bonser, and T. Engel, *J. Vac. Sci. Tech. A*, **10** (1992) 2314.
- [Sum00] K. Sumitomo, K. Shiraishi, Y. Kobayashi, T. Ito and T. Ogino, *Thin Solid Films*, **369** (2000) 112.
- [Teo01] K. L. Teo, L. Qin, I. M. Noordin, G. Karunasiri, Z. X. Shen, O. G. Schmidt, K. Eberl, and H. I. Queisser, *Phys. Rev. B*, **63**(2001) 121306.
- [Teo02] K. L. Teo, L. Qin, Z. X. Shen, and O. G. Schmidt, *Appl. Phys. Lett.*, **80** (2002) 2919.
- [Ter94] J. Tersoff, and F. K. leGoues, *Phys. Rev. Lett.*, **72** (1994) 3570.
- [Ter96] J. Tersoff, C. Teichert and M. G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.*, **76** (1996) 1675.
- [Tho97] E. V. Thomsen, C. Christensen, C. R. Andersen, E. V. Pedersen, P. N. Egginton, O. Hansen and J. W. Petersen, *Thin. Solid. Films*, **294** (1997) 72.
- [Tro85] R. Tromp, G. W. Rubloff, P. Balk, F. K. LeGoues, and E. J. van Loenen, *Phys. Rev. Lett.*, **55** (1985) 2332.
- [Vai00] A. Vailionis, B. Cho, G. Glass, P. Desjardins, David G. Cahill, and J. E. Greene, *Phys. Rev. Lett.*, **85** (2000) 3672.
- [Van63] J. H. Van der Merwe, *J. Appl. Phys.*, **34** (1963) 117.
- [Van86] C. G. Van de Walle and R. M. Martin, *Phys. Rev. B*, **34** (1986) 5621.
- [Ves92] L. Vescan, W. Jager, C. Dieker, K. Schmidt, A. Hartmann, and H. Luth, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.* **263** (1992) 23.
- [Ves98] L. Vescan, *J. Crystal Growth*, **194** (1998) 173.
- [Ves98b] L. Vescan, K. Grimm and C. Dieker, *J. Vac. Sci. Tech. B*, **16** (1998) 1549.
- [Ves00] L. Vescan *et al.* *Jour. Appl. Phys.*, **87** (2000) 7275.
- [Voi01] B. Voigtländer, *Surf. Sci. Reports*, **43** (2001) 127.
- [Xie95] Q. Xie, A. Madhukar, P. Chen, and N. P. Kobayashi, *Phys. Rev. Lett.*, **75** (1995) 2542.
- [Yam01] V. Yam, V. Le Thanh, Y. Zheng, P. Boucaud, and D. Bouchier *Phys. Rev. B* **63** (2001) 033313.

- [Yam01c] Thèse de Navy, ‘*Croissance épitaxiale et propriétés optiques d’îlots quantiques auto-assemblés Ge/Si(001)*’, Université Paris-Sud XI, 2001.
- [Yan02] B. Yang, A. R. Woll, P. Pugheimer and M. G. Lagally, MRS. Symp. Pro, Vol **715** (2002).
- [Yan93] W. H. Yang and D. J. Srolivitz, Phys. Rev. Lett, **71** (1993) 1593.
- [Yua02] Z. Yuan *et al.*, Science, **295** (2002) 102.
- [Zho90] Yulin Zhong, Mehmet C. Öztürk, Douglas T. Grider, Jimmie J. Wortman, and Michael A. Littlejohn, Appl. Phys. Lett. **57** (1990) 2092.
- [Zho03] Z. Zhong, A. Halilovic, M. Muhlberger, F. Schaffler, and G. Bauer, Appl. Phys. Lett. **82** (2003) 445.
- [Zho03b] Z. Zhong, A. Halilovic, M. Muhlberger, F. Schaffler, and G. Bauer, J. Appl. Phys, **93** (2003) 6258.
- [Zho03c] Z. Zhong, A. Halilovic, T. Fromherz, F. Schäffler, and G. Bauer, Appl. Phys. Lett. **82** 4779 (2003).
- [Zwi01] V. Zwiller, H. Blom, P. Jonsson, N. Panev, S. Jeppesen, T. Tsegaye, E. Goobar, M-E. Pistol, L. Samuelson, and G. Björk, Appl. Phys. Lett. **78** (2001) 2476.
- [Wan02] K. L. Wang, J. L. Liu and G. Jin, J. Crystal Growth, **237** (2002) 1892.
- [Wat97] H. Watanabe, K. Fujita, M. Ichikawa, Appl. Phys. Lett, **70** (1997) 1095.
- [Wei96] Y. Wei, R. M. Wallace and A.C. Seabaugh, Appl. Phys. Lett, **69** (1996) 1270.
- [Wer91] J. H. Werner, H. H. Guttler, J. Appl. Phys, **69** (1991) 1522.



## Publications et communications

### Publications dans des revues avec comité de lecture et dans des colloques avec actes :

1. *Formation and optical properties of Ge quantum dots selectively grown on patterned Si(001) substrates*

Lam. H. Nguyen, V. Le Thanh, V. Yam, D. Débarre, M. Halbwax, and D. Bouchier  
E-MRS 2003, Warsaw, Poland, Physica Status Solidi (a), **201** (2004) 353.

2. *Selective epitaxial growth of Ge quantum dots on patterned SiO<sub>2</sub>/Si(001) surfaces*

Lam. H. Nguyen, V. Le Thanh, D. Débarre, V. Yam, M. Halbwax, M. El Kurdi, D. Bouchier, P. Rosner, M. Becker, M. Benamara, et H. P. Strunk  
1<sup>st</sup> ISTDM 2003, Nagoya, Japan, Applied Surface Science, **224** (2004) 134.

3. *Selective growth of Ge quantum dots on chemically prepared SiO<sub>2</sub>/Si(001) surfaces*

Lam. H. Nguyen, V. Le Thanh, D. Débarre, V. Yam and D. Bouchier  
E-MRS 2002, Strasbourg, France, Material Science and Engineering B, **101** (2003) 199.

4. *Kinetics of the heteroepitaxial growth of Ge layer at low temperature on Si(001) in UHV-CVD*

M. Halbwax, V. Yam, C. Clerc, Y. Zheng, D. Débarre, Lam. H. Nguyen, and D. Bouchier  
E-MRS 2003, Warsaw, Poland, Physica Status Solidi (a), **201** (2004) 329.

5. *Vertical ordering in multilayers of self-assembled Ge/Si(001) quantum dots*

V. Le Thanh, V. Yam, Lam. H. Nguyen, Y. Zheng, P. Boucaud, D. Débarre, and D. Bouchier  
Journal of Vacuum Science and Technology B, **20** (2002) 1259.

6. *Growth and optical properties of Ge/Si quantum dots formed on patterned SiO<sub>2</sub>/Si(001) substrates*

Lam. H. Nguyen, T. K. Nguyen-Duc, V. Le Thanh, F. A. d'Avitaya, J. Derrien  
5<sup>th</sup> International Workshop on Epitaxial Semiconductors on Patterned Substrates and Novel Index Surfaces, October, Stuttgart, Germany, Physica E **23** (2004) 471.

7. *Formation and properties of selectively grown Ge/Si quantum dots*

Lam. H. Nguyen, V. Le Thanh, M. Halbwax, D. Débarre, V. Yam, F. Fossard, P. Boucaud, F. Meyer, and D. Bouchier  
E-MRS 2004, Strasbourg, France, *In press* dans Supperlattices and Microstructures.

8. *Kinetic formation and optical properties of Ge/Si hut clusters grown by UHV-CVD*

T.K. Nguyen-Duc, V. Le Thanh, Lam. H. Nguyen, F. A. d'Avitaya, and J. Derrien  
2<sup>nd</sup> ISTDM 2004, Frankfurt (Oder), Germany, May 2004, soumis à Materials Science in Semiconductor Processing.

9. *UHV-CVD growth and annealing of thin fully relaxed Ge films on Si(001)*

M. Halbwax, M. Rouviere, Y. Zeng, D. Débarre, Lam. H. Nguyen, J-L. Cercus, C. Clerc, V. Yam, S. Laval, E. Cassan, and D. Bouchier  
E-MRS 2004, Strasbourg, France, accepté dans Optical Materials.

10. *Kinetics of Ge growth at low temperature on Si(001) by UHV-CVD*

M. Halbwax, D. Bouchier, V. Yam, D. Débarre, Lam. H. Nguyen, Y. Zheng, P. Rosner, M. Benamara, and H. P. Strunk, and C. Clerc  
accepté dans Journal of Applied Physics.

*11. Role of point defects on the optical properties of self-assembled Ge/Si hut clusters*

T.K. Nguyen-Duc, V. Le Thanh, Lam. H. Nguyen, P. Boucaud, V. Yam, D. Bouchier, F. A. d'Avitaya, and J. Derrien  
ICCG 14, August 2004, Grenoble, France, accepté dans Journal of Crystal Growth.

**Colloques et séminaire sans actes ou à diffusion restreinte :**

*1. Ge quantum dots: Formation and properties*

Lam. H. Nguyen

Séminaire à l'Institut de Physique de Hanoi, Vietnam, Juillet 2003.

*2. Étude de la formation de boîtes quantiques de Ge dans des motifs de SiO<sub>2</sub>/Si(001) sous forme de couches simples et de multicouches*

Lam. H. Nguyen, V. Le Thanh, D. Débarre, V. Yam, M. Halbwax, et D. Bouchier

Journée Nationale Boîtes Quantiques, Juin 2003, Marcoussis, France.

*3. Étude de la formation de couche simple et de multicouches de boîtes quantiques de Ge dans des motifs de SiO<sub>2</sub>/Si(001) pour l'application en optoélectronique*

Lam. H. Nguyen, V. Le Thanh, D. Débarre, V. Yam, M. Halbwax, et D. Bouchier

JNRDM 2003, Toulouse, France.

*4. Épitaxie sélective de boîtes quantiques de Ge dans des motifs de Si(001)*

Lam. H. Nguyen, V. Le Thanh, D. Débarre, V. Yam, M. Halbwax, et D. Bouchier

4<sup>èmes</sup> Journées Hétérostructures à Semiconducteurs IV-IV, Janvier 2003, Grenoble, France.

*5. Hétéroépitaxie Ge/Si(001) pour la photodétection à 1,31 et 1,55 μm dans la filière silicium*

M. Halbwax, E. Cassan, V. Yam, L. Vivien, S. Laval, D. Débarre, J-L. Cercus,

Lam. H. Nguyen, M. Rouvière et D. Bouchier

4<sup>èmes</sup> Journées Hétérostructures à Semiconducteurs IV-IV, Janvier 2003, Grenoble, France.

*6. Épitaxie sélective et propriétés optiques des boîtes quantiques de Ge sur surfaces de SiO<sub>2</sub>/Si(001)*

Lam. H. Nguyen, V. Le Thanh, D. Débarre, V. Yam, M. El Kurdi, et D. Bouchier

JNMO 2002, St Aygulf, France.

*7. Croissance et propriétés d'îlots sélectifs de Germanium sur Si(001)*

Lam. H. Nguyen, F. Fossard, M. Halbwax, V. Yam, J-L. Perrossier, F. Meyer,

D. Débarre, D. Bouchier, et V. Le Thanh.

Rôle des contraintes mécaniques dans les micro et nano-technologies, Mai 2004, Grenoble, France.

*8. Croissance et recuit par UHV-CVD d'un film mince de germanium complètement relaxé sur Si(001)*

M. Halbwax, M. Rouvière, D. Débarre, Lam. H. Nguyen, F. Fossard, V. Yam,

E. Cassan, S. Laval, D. Bouchier, Y. Zheng, et C. Clerc

Rôle des contraintes mécaniques dans les micro et nano-technologies, Mai 2004, Grenoble, France.