



HAL
open science

Obtention d'un ordre à longue distance en surface grâce aux contraintes. Apport des collages moléculaires de Silicium

Joel Eymery

► **To cite this version:**

Joel Eymery. Obtention d'un ordre à longue distance en surface grâce aux contraintes. Apport des collages moléculaires de Silicium. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2004. tel-00009611v1

HAL Id: tel-00009611

<https://theses.hal.science/tel-00009611v1>

Submitted on 27 Jun 2005 (v1), last revised 1 Jul 2005 (v2)

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

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

UNIVERSITE GRENOBLE I - JOSEPH FOURIER

HABILITATION A DIRIGER LES RECHERCHES

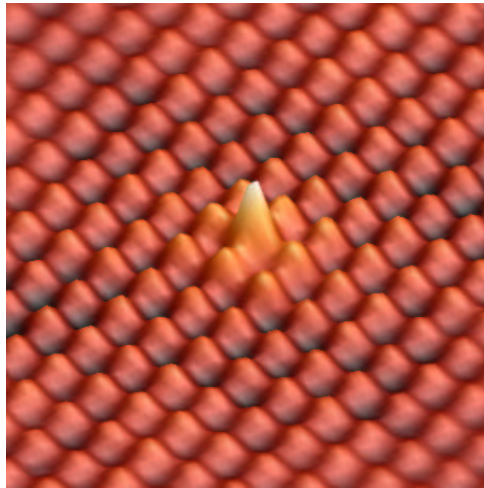
Discipline : Physique

*Présentée et soutenue publiquement
par*

Joël Eymery

le 28 mai 2003 à Grenoble

Obtention d'un ordre à longue distance en surface grâce aux contraintes. Apport des collages moléculaires de Silicium.



Composition du Jury

F. Comin
J. Derrien
Y. Guldner

Rapporteur
Rapporteur
Rapporteur

J. Cibert
J. Chevrier

Examineur
Examineur

*Laboratoire Silicium Nanoélectronique Photonique et Structures
Service de Physique des Matériaux et Microstructures
Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée
Commissariat à l'Energie Atomique, Centre de Grenoble*

Couverture :

*Auto-corrélation d'une image de microscopie tunnel à balayage de la morphologie d'un substrat composite obtenu par collage moléculaire.
Le paramètre du réseau carré est d'environ 25 nm.*

Plan du mémoire d'habilitation à diriger les recherches :

**Obtention d'un ordre à longue distance en surface grâce aux contraintes.
Apport des collages moléculaires de Silicium**

Introduction	4
I. Obtention de boîtes quantiques : auto-assemblage, ordre à longue distance et positionnement.	
I.A. L'intérêt d'obtenir des assemblées de boîtes avec des caractéristiques structurales homogènes.	5
I.B. Différentes méthodes d'auto-organisation de boîtes quantiques : Ordre à courte et à longue distance. Gravure et organisation spontanée.	6
I.C. Obtention d'un ordre à longue distance d'îlots grâce aux contraintes de surface : reconstructions, surfaces vicinales et dislocations enterrées.	9
II. Les collages moléculaires et les SOI (Silicium sur Isolant).	
II.A. Les différentes techniques d'étude et l'apport des rayons X.	11
II.B. Une méthode originale pour étudier les mécanismes de collage : la réflectivité à haute énergie et à haute résolution.	
II.B.1. Présentation rapide de la technique classique de réflectivité de rayons X.	12
II.B.2. Avantage des hautes énergies.	15
II.C. Exemples d'applications :	
II.C.1 Evolution en température des collages Si-hydrophiles.	16
II.C.2 Evolution en température des collages Si-hydrophobes.	17
II.C.3 Etudes prospectives.	18
III. Les réseaux de dislocations enterrées obtenus par collage moléculaire.	
III.A. Réseaux de dislocation dans les systèmes IV-IV.	19
III.B. Les collages Silicium. Stabilité des réseaux.	20
III.C. Champs de déplacements et de contraintes induits par les dislocations de collage.	
III.C.1 Généralités. Quel critère considérer pour induire la localisation des îlots ?	23
III.C.2 Déplacements et contraintes entre un milieu fini et un milieu semi-infini.	
III.C.2.1 Deux réseaux orthogonaux de dislocations vis – Dissociation.	25
III.C.2.2 Cas des dislocations coin.	28
III.C.2.3 Dislocations mixtes.	29
III.D. Diffraction en incidence rasante des réseaux de dislocations.	
III.D.1 Mesure du réseau latéral de déplacement atomique en diffraction en incidence rasante, exemples.	
III.D.1.1 Caractéristiques générales du réseau réciproque.	30
III.D.1.2 Géométrie de diffraction en incidence rasante et fonction de résolution.	31
III.D.1.3 Diffraction d'un réseau de rotation pure, calcul.	32
III.D.1.4 Diffraction d'un réseau de rotation et de flexion.	33
III.E. Perspectives d'études sur les réseaux de dislocations.	35
IV. Croissances ordonnées de boîtes quantiques Si et Ge sur des réseaux de dislocations.	
IV.A Croissance de boîtes quantiques de silicium.	36
IV.B Croissance de boîtes utilisant la nanostructuration de surface.	
IV.B.1 Nanostructuration et réseau de dislocations.	37
IV.B.2 Exemple de dépôts de Ge sur des surfaces structurées.	40
V. Conclusions et perspectives.	41
VI. Bibliographie.	44

Introduction

La réalisation de nanostructures fonctionnelles de semi-conducteurs est un enjeu technologique important pour satisfaire les besoins de miniaturisation et d'augmentation de complexité des circuits actuels de la microélectronique. Le bassin grenoblois a des atouts importants pour contribuer au développement des nanotechnologies à base de silicium grâce aux implantations locales de grandes entreprises du secteur telles que ST Microelectronics, Philips, Motorola et d'entreprises à fort potentiel d'expansion telle que SOITEC (matériaux silicium sur isolant). En parallèle, des projets ambitieux (Minatec, Nanotec 300, Crolles 2...) se mettent en place pour répondre aux demandes de recherches et développements. La recherche fondamentale avec les laboratoires du CEA, du CNRS, de l'UJF et de l'INPG a un rôle important à jouer dans le succès de ces projets puisqu'elle a pour objectifs principaux de proposer et de tester des idées nouvelles, de contribuer à la compréhension des phénomènes et au développement de techniques originales, et enfin de former des étudiants aux méthodes de recherche.

Ce mémoire d'habilitation à diriger les recherches donne un exemple de cette démarche en décrivant un thème d'étude récent, développé depuis environ 4 ans lors des thèses de Frank Fournel (2001) et Fabien Leroy (2003). Il se focalise sur un problème qui me semble décisif pour l'utilisation pratique des nanostructures : *le contrôle de l'ordre latéral à longue distance*. Je ne discuterai pas d'autres travaux effectués depuis ma thèse (consacrée à l'épitaxie des systèmes métalliques) tels que l'étude d'hétérostructures de composés II-VI, l'étude des surfaces de composés II-VI ou IV-IV ou de techniques spécifiques de rayons X.

Le premier chapitre sera consacré à la description rapide des différentes méthodes d'auto-organisation de boîtes quantiques et à leur mise en ordre à longue distance dans le plan du dépôt. Puis l'intérêt d'une méthode utilisant des dislocations enterrées sera présenté. Cette méthode utilise le collage moléculaire et a été initiée lors de mon séjour à l'Université de Santa Barbara en 1997 dans le système InAs/GaAs. L'apport des collages moléculaires silicium/silicium, très bien maîtrisés au CEA/LETI/DTS, a permis d'aller bien au-delà de cette étude préliminaire (voir thèse F. Fournel, 2001). Les principes des collages moléculaires du silicium seront succinctement rappelés dans le chapitre II, qui sera consacré à la présentation d'une méthode originale de réflectivité à haute énergie et à haute résolution permettant d'étudier les mécanismes structuraux du collage pour des interfaces très enterrées (travail en collaboration avec F. Rieutord). Des exemples seront donnés dans le cas des collages de type silicium sur oxyde de silicium, et silicium sur silicium. Le troisième chapitre traite de la réalisation et de l'utilisation d'un réseau enterré de dislocations. L'état de l'art sera rappelé avant de décrire les calculs d'élasticité continue isotrope qui permettent de quantifier les champs de déplacements et de contraintes efficaces en surface pour positionner les boîtes quantiques. La diffraction en incidence rasante sera utilisée pour mesurer et analyser quantitativement ces réseaux. Le quatrième chapitre sera consacré aux résultats obtenus avec cette technique dans le cas de dépôts de Si et de Ge sur des substrats collés, ainsi qu'à l'obtention d'une morphologie de surface gaufrée contrôlée à la fois en période et en amplitude. Pour conclure, trois perspectives importantes de ce travail seront succinctement exposées à la fin de ce mémoire.

I Obtention de boîtes quantiques : auto-assemblage, ordre à longue distance et positionnement.

I.A. L'intérêt d'obtenir des assemblées de boîtes avec des caractéristiques structurales homogènes.

L'évolution de la microélectronique obéit depuis une vingtaine d'années à la loi empirique de Moore qui constate que le nombre de composants élémentaires par puce double environ tous les deux ans et demie. Si la taille du transistor MOS (« Metal Oxide Silicon »), qui constitue la brique élémentaire des principaux composants, continue à diminuer au même rythme, les limites physiques du MOS « conventionnel » situées autour de 20 nanomètres seront atteintes dans une dizaine d'années. Pour aller au-delà de cette limite, des matériaux nouveaux et/ou des composants utilisant des effets physiques nouveaux doivent être conçus et testés expérimentalement.

Les nanostructures de silicium monocristallin sont potentiellement intéressantes (Yano 1994, Tiwari 1995) pour continuer à augmenter la densité d'intégration en conservant de faibles niveaux de consommation et surtout sans rupture technologique, c'est à dire en continuant à utiliser les équipements classiques de la microélectronique. Ces composants grand public devront fonctionner à température ambiante avec un très faible nombre d'électrons et pourront utiliser le phénomène de blocage de Coulomb (Horner, 1991). Dans ce cas, le transport par effet tunnel d'un porteur de charge au travers d'un îlot de Si entouré de barrières isolantes est bloqué lorsque l'énergie électrostatique, due à la présence d'un électron dans l'îlot, est supérieure à celle que peut fournir l'agitation thermique ou la tension appliquée. L'utilisation du blocage de Coulomb à température ambiante implique des capacités de l'ordre de 10^{-18} farad et donc des îlots de silicium de 2 à 4 nm de rayon (Baron et al., 2001). Ces dimensions ne sont pas accessibles par la lithographie actuelle principalement à cause de l'obstacle de la diffraction. Elles imposent donc des méthodes de croissance cristalline adaptées. Le contrôle des niveaux énergétiques et du transport électronique au travers des îlots nécessite des nanocristaux de grande uniformité en taille et organisés sur la surface afin de minimiser les effets de désordre pouvant introduire des fluctuations dans les caractéristiques physiques des dispositifs. Des exigences similaires sont aussi nécessaires pour obtenir des structures de type automate cellulaire qui interagissent par couplage électrostatique (Kamins et al., 1999). La dernière difficulté à résoudre, et qui n'est pas la moindre si l'on pense par exemple aux problèmes de connexions, consiste à intégrer ces composants nanostructurés dans des dispositifs. Il est alors nécessaire de maîtriser le problème du positionnement des objets.

L'objectif des études présentées dans ce mémoire se situe dans le cadre d'une recherche amont sur la fabrication et l'organisation de nanostructures de silicium utilisables en nanoélectronique. Les méthodes employées ici sont aussi applicables aux systèmes Si-Ge-C et à d'autres matériaux (GaAs, GaN...) importants en optoélectronique. Dans ces systèmes, il faut savoir émettre ou détecter sur une largeur spectrale bien définie, ce qui impose un contrôle précis des tailles. Les boîtes quantiques utilisent par exemple le confinement électronique entraînant la création de mini bandes d'énergie dans le cristal. Cela a permis de réaliser des lasers à boîtes quantiques dans le système InAs/GaAs (Mirin et al., 1996 ; Kirstaeder et al., 1996). Dans le cas de phototransistor infrarouge, les améliorations attendues grâce à l'utilisation de boîtes quantiques (Ryzhii, 1996) dépendent de l'obtention de matériaux où la largeur de la mini bande de couplage faible des boîtes est supérieure à l'élargissement des niveaux quantiques dû à la distribution des tailles.

Si en plus de l'homogénéité de taille, on a des positions régulièrement espacées (ordre à longue distance), on peut attendre des propriétés physiques originales. Par exemple, on devrait pouvoir utiliser l'interaction partielle entre les fonctions d'ondes des niveaux électroniques des différentes boîtes (Huffaker et al., 1997 ; Yakimov et al., 2000). Trois régimes sont à considérer : pour des distances grandes entre les boîtes, les électrons capturés dans les boîtes forment un réseau planaire de charges réparties uniformément. Pour un couplage faible, on a création d'une mini bande d'énergie. Et enfin dans le cas d'un couplage fort entre les boîtes, on retrouve un comportement similaire à un puits quantique avec un recouvrement important des fonctions d'ondes des porteurs. Le cas intermédiaire est le plus intéressant, car en faisant varier les distances entre les boîtes, on peut modifier les ondes de Bloch du matériau. Dans le cas des métaux, un positionnement précis des boîtes permettrait aussi de faire varier le couplage magnétique entre les objets. Ce type d'expérience n'a pas pu être réalisé jusqu'à présent, faute d'échantillons de boîtes de taille et de distance latérale bien définies à l'échelle nanométrique.

Par ailleurs, nous sommes en train d'étudier le couplage tunnel résonant entre les niveaux de boîtes quantiques de Ge séparées par une couche mince de Si. Ces études sont réalisées en microscopie tunnel à balayage (« Scanning Tunneling Microscopy », STM en anglais) entre des plans de boîtes déposés par Epitaxie par Jets Moléculaires (« Molecular Beam Epitaxy », MBE en anglais) et séparés par différentes épaisseurs de couches de Si. Il s'agit là d'un couplage *longitudinal* et plus latéral dont les aspects structuraux ont déjà été étudiés en détail dans la littérature. La problématique physique associée au positionnement et à ce couplage longitudinal entre les plans de boîtes ne sera pas traitée dans ce mémoire.¹

I.B. Différentes méthodes d'auto-organisation de boîtes quantiques : ordre à courte et à longue distance. Gravure et organisation spontanée.

Plusieurs méthodes physiques ou chimiques ont été utilisées pour auto-organiser les boîtes quantiques. La voie chimique consiste par exemple à déposer par capillarité ou par trempage et séchage, des objets obtenus par synthèse chimique : colloïdes, films de Langmuir... Ces études bien que fort prometteuses, notamment du point de vue du magnétisme, sortent du cadre de ce rapport. Pour ce qui est des méthodes physiques, il faut que la minimisation de l'énergie totale du système entraîne la mise en ordre. Cette énergie met essentiellement en jeu deux ingrédients. Premièrement la tension de surface des corps purs, de l'interface, ainsi que les anisotropies qui peuvent donner lieu à l'apparition de facettes. Deuxièmement l'énergie élastique emmagasinée dans le volume des objets et les milieux avoisinants (substrat, couche déposée...). C'est des valeurs relatives entre ces deux paramètres physiques que va dépendre l'endroit où vont croître les objets. D'un point de vue quantitatif, il est utile de considérer le potentiel chimique de surface : $\mu = [\partial(F + PV) / \partial N]_{T,P}$ (F énergie libre de surface et N nombre de particules du système de volume V et de pression P). Le potentiel chimique est en toute rigueur une grandeur thermodynamique d'équilibre, on utilise ici son extension à un équilibre local ce qui permet de l'appliquer à des conditions de croissances réelles [Villain et Pimpinelli, 1995].

Le théorème de Gibbs-Wulff [Villain et Pimpinelli, 1995] énonce qu'un gradient de potentiel chimique est une force motrice de la diffusion sur une surface, ainsi le flux atomique en surface j est donné par la relation de Nernst-Einstein $j = -nD / (k_B T) \partial \mu / \partial s$ où n est la densité d'adatoms de surface, D est le coefficient de diffusion de surface et Fs une longueur infinitésimale.

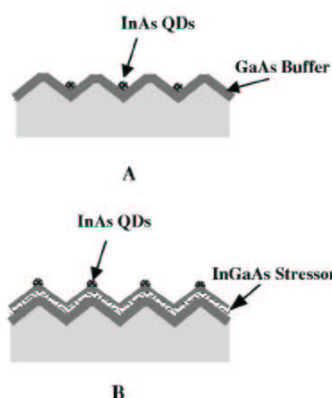
¹ Voir les travaux de Xie et al., 1995; Tersoff et al., 1996 ; Solomon et al., 1999 ; Springholz et al., 2001.

Le long d'une surface décrite par la seule variable x , les travaux de Herring (1950) et Mullins (1957) permettent d'écrire : $\mu(x) = \mu_0 + \Omega_0 \gamma \kappa(x) + \Omega_0 E_s(x)$ où μ_0 est le potentiel chimique de la surface plane, Ω_0 le volume atomique, γ l'énergie libre de surface (dépendante de l'orientation), et $K(x)$ la courbure de la surface (négative pour une morphologie concave). $E_s(x)$ est une énergie locale due à la contrainte de surface, elle prend en compte essentiellement la composante tangentielle lorsque la surface est libre. Ce modèle très simplifié montre que dans le cas d'une croissance d'éléments identiques à ceux du substrat :

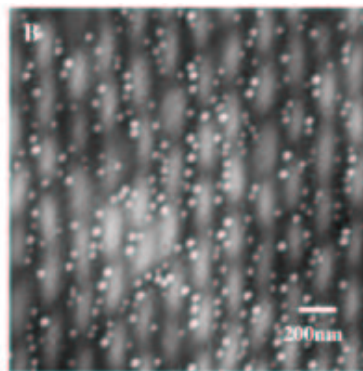
- le terme de courbure de surface favorise la diffusion des adatoms dans la direction du fond d'une morphologie concave (trous, tranchées ...). Pour plus de détails, on se rapportera aux travaux de Ozdemir et Zangwill, 1992 et de Biasiol et al. 2002.
- le terme élastique favorise la croissance dans des zones convexes (arrêtes, crêtes ...) où il y aura une relaxation plus importante de l'énergie élastique.

La croissance épitaxiale d'un élément différent du substrat (hétéroépitaxie) va elle aussi dépendre de ces deux ingrédients. Le terme élastique prendra aussi en compte le désaccord paramétrique entre les éléments. Par exemple, l'épaisseur critique de mise en îlot de la transition 2D-3D pourra être atteinte plus rapidement à des endroits spécifiques d'un motif. On peut ainsi obtenir un ordre à longue distance de la position des boîtes qui dépend directement du pas de la gravure.

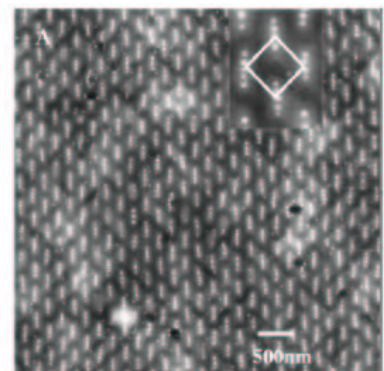
Une ingénierie de la contrainte élastique est alors possible comme le montre l'exemple de la figure suivante. On considère le système InAs / GaAs ($a_{\text{InAs}} = 6.058 \text{ \AA}$; $a_{\text{GaAs}} = 5.653 \text{ \AA}$) qui présente une croissance de type Stranski-Krastanov (croissance 2D qui devient ensuite 3D). Les motifs de surface sont obtenus par des techniques d'interférométrie optique et de gravure. La croissance d'InAs sur la surface de GaAs standard (cas A de la figure ci-dessous) a lieu au fond des parties concaves, ce qui tend à indiquer une prédominance des effets de courbure. Par contre, si on fait croître auparavant une couche supplémentaire d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ cohérente (c'est à dire monocristalline et sans défaut) en compression dans le plan de croissance par rapport au substrat, puis qu'on l'encapsule par du GaAs (cas B de la figure), alors on inverse complètement la position des boîtes d'InAs qui se localisent cette fois-ci au sommet des motifs.



Principe d'une hétéroépitaxie de boîtes quantiques sur une surface gravée (A) et sur la même surface sur laquelle on a préalablement déposé une couche contrainte intermédiaire (B)

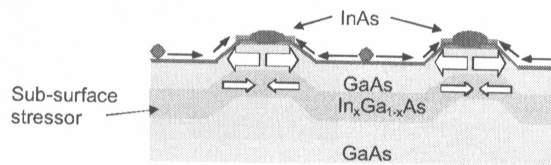


Dépôt de boîtes quantiques sur une surface de type A (voir la figure de gauche). D'après Lee et al., 2000.



Dépôt de boîtes quantiques sur une surface de type B (voir la figure de gauche). D'après Lee et al., 2000.

Dans ce cas, on rend prépondérant l'effet de la contrainte qui est « amplifiée » et localisée par les motifs de surface. La relaxation de la contrainte est, comme l'indique le schéma suivant, favorisée au sommet des îlots gravés.



Utilisation de contraintes épitaxiales pour localiser des boîtes quantiques sur un substrat gravé (d'après Gerardot et al., 2002).

Cette ingénierie de contrainte a été très rarement utilisée jusqu'à présent, et à ma connaissance pas du tout dans les systèmes SiGe ou SiGeC. Ma contribution à ces études consistera :

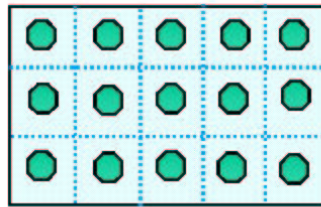
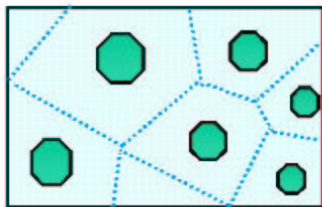
- premièrement à mesurer les contraintes dans les dispositifs sub-50 nm.² On montrera par la suite que les techniques de diffraction de rayons X sont très précises pour mesurer les déformations. Elles seront mises en place dans le cadre d'un projet intégré « Contraintes » du ministère en utilisant le faisceau de l'ESRF (« European Synchrotron Radiation Facility »).
- deuxièmement à réaliser des croissances sur des substrats gravés avec des motifs de l'ordre de 10 à 20 nm obtenus par lithographie électronique (collaboration CEA/LETI) et par les meilleures techniques de gravure (collaboration CNRS/LTM). Cette taille constitue la limite inférieure de ce qui est actuellement réalisable dans les laboratoires de recherche. Cela permettra de comprendre l'influence du pas, de la forme et de l'orientation des motifs sur la croissance de boîtes quantiques grâce à des mesures de microscopie tunnel avec des dépôts *in situ*. Des croissances complémentaires de SiGeC permettront de tester les effets de contraintes élastiques sur ces croissances.

Une autre utilisation de la gravure consiste à définir des zones où il va y avoir croissance cristalline séparées par des zones où les atomes vont diffuser très vite ou ne pas coller à la surface. C'est le cas, par exemple, du dépôt de Ge sur des surfaces oxydées de Si (Vescan et al., 2002). Dans cette méthode, les portions de surfaces où il va y avoir croissance cristalline sont en général assez grandes (de l'ordre de 100 nm) à cause des procédés de lithographie et de gravure utilisés. On a alors une croissance classique de boîtes quantiques limitée par les effets de bord et une symétrie de positionnement qui dépend du motif. De nouveaux développements utilisent le FIB (« Focused Ion Beam ») pour diminuer considérablement ces tailles jusqu'à quelques dizaines de nanomètres. D'autres techniques récentes (Omi et al., 2002) utilisent l'implantation d'ion oxygène à travers un masque lithographié pour précipiter des inclusions d'oxydes et ainsi créer un profil de contrainte qui localise les dépôts de Ge.

La majorité des études structurales et électroniques concernant *des systèmes de petite dimension non gravés* n'implique qu'un ordre à courte distance : par exemple une symétrie d'ordre 6 d'une surface cubique (100) correspondant à un pavage compact en polyèdre de

² La contrainte produit en effet une levée de dégénérescence entre les vallées équivalentes de la bande de conduction ainsi qu'entre les vallées de trous lourds et de trous légers de la bande de valence. Ceci permet d'améliorer les propriétés de transport en favorisant le peuplement de bandes de porteurs légers et en réduisant la fréquence des interactions qui ralentissent les porteurs. A l'ingénierie de bandes « classique » se superpose donc une « ingénierie de la contrainte » visant à améliorer les propriétés de transport.

Voronoi de la surface (voir par exemple les études de Moison et al., 1994 dans le cas du système InAs/GaAs, Teichert et al., 1998 pour SiGe/Si ou Facsko et al., 1999 et 2001 qui utilisent des faisceaux d'ions pour organiser la surface). En général, on ne joue que sur l'auto-organisation *spontanée* de la matière, c'est à dire que sur la diffusion et la coalescence des boîtes imposées par les potentiels chimiques des éléments et par la différence entre les paramètres de maille. On utilise le mode de croissance Stranski-Krastanov où les sites de nucléation des îlots sont principalement déterminés par les défauts de surface (structuraux ou impuretés), et obéissent à des lois de distributions statistiques dont les dispersions sont mal maîtrisées.³ D'une façon schématique, la matière constituant les boîtes provient, par diffusion - coalescence, de l'aire du polyèdre de Voronoï défini par les sites de nucléation/croissance en premiers voisins. Comme le montre la figure suivante, des sites de nucléation/croissance quasi-aléatoires donnent des aires qui fluctuent beaucoup contrairement à un réseau périodique où les aires (et donc le volume des boîtes) fluctuent très peu autour d'une valeur moyenne. Cela entraîne des variations importantes des paramètres structuraux décrivant les boîtes, tels que les fonctions de corrélation de distance, la hauteur ou le volume.



Représentation schématique des zones de captures résultant de la croissance Stranski-Krastanov de boîtes quantiques, dans le cas de sites de nucléation désordonnés (gauche) ou ordonnés (droite).

I.C. Obtention d'un ordre à longue distance d'îlots grâce aux contraintes de surface : reconstructions, surfaces vicinales et dislocations enterrées.

L'obtention d'un ordre à longue distance d'îlots s'obtient en ajoutant une modulation périodique au potentiel chimique de surface. Pour cela, on peut utiliser les propriétés intrinsèques des surfaces telles qu'une reconstruction ou une vicinalité. On peut aussi tirer parti des défauts extrinsèques aux surfaces, tels que des dislocations ou des piqûres, pour localiser les îlots. Dans ce cas, il faut trouver un moyen pour imposer l'ordre latéral des défauts qui induira à son tour l'ordre des îlots.

Les reconstructions de surface correspondent à une minimisation de l'énergie en déplaçant les positions atomiques de la surface par rapport au volume. La maille de surface ainsi engendrée a été utilisée dans des systèmes métalliques pour réaliser de petits îlots. La nature de la surface et des conditions de croissance détermine complètement la géométrie du système, ce qui laisse très peu de latitude quant à la taille des objets que l'on peut obtenir. Cette méthode suppose aussi que l'interaction entre l'îlot et la surface reconstruite ne détruit pas complètement la périodicité de surface. Certains systèmes ne seront pas perturbés (par exemple Co sur Au(111)-($\sqrt{3}$)), voir Goyhenex et al., 2002), d'autres verront leurs reconstructions disparaître dès le dépôt d'une toute petite quantité de matière, par exemple In/Si(001). Tout dépendra de la profondeur du minimum local de l'énergie de la surface reconstruite par rapport à la variation énergétique induite par le dépôt.

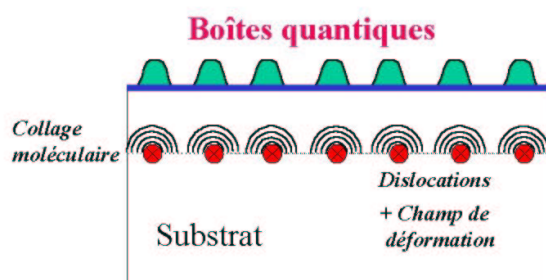
³ Cette propriété d'auto-organisation a été utilisée dans de très nombreux systèmes. Pour ce qui est des composés III-V, on citera par exemple : InAs/GaAs (Moison et al., 1994), InAs/InP (Fafard et al., 1996), InP/InGaP (Moritz et al., 1996), GaAs/GaAlAs (Qiang, 1994) et GaSb/GaAs (Sun et al., 1996), InSb, GaSb, AlSb/GaAs (Bennett et al., 1995), GaN/AlN (Widmann et al., 1998).

Dans le cas des surfaces vicinales, on va utiliser la nucléation/croissance préférentielle en bord d'agglomération de marches, citons par exemple la croissance de Si/Si vicinal (Schelling et al., 1999), la croissance de InAs sur des surfaces GaAs de type (311)B (Nishi et al., 1997) ou bien encore la croissance sur des réseaux en damiers réguliers qui combinent deux désorientations particulières (Martrou et al., 1998). Le problème est alors d'obtenir une régularité à longue distance et à petite échelle des sites de nucléation ou des zones de croissance. Il est en général difficile de couper la surface selon une direction cristallographique précise et d'obtenir des bords de marche linéaires sur de longues distances. Seules quelques surfaces sont énergétiquement stables (à titre d'exemple, les surfaces stables entre les deux directions (001) et (111) du silicium sont données par A.A. Baski et al., 1997). La préparation des surfaces vicinales étant assez difficile, elle se cantonne souvent à de petites dimensions (< 2 cm) ce qui en freine fortement l'utilisation.

On va décrire dans ce mémoire une approche alternative originale, relativement simple à mettre en œuvre, du moins dans son principe, pour obtenir un ordre à longue distance de boîtes quantiques. *Cette approche a débuté par le système InAs/GaAs/GaAs dans le cadre d'un contrat DGA et d'une bourse OTAN en septembre 1997 en collaboration avec l'Université de Californie, Santa Barbara dans le groupe du professeur Petroff [Eymery, 98]. Elle vise à satisfaire aux trois points suivants qui ne sont réalisés globalement par aucune des méthodes existantes de la littérature :*

- Obtenir un ordre à longue distance du potentiel chimique de surface et démontrer que sa modulation est efficace pour induire un ordre à longue distance des boîtes quantiques.
- Contrôler sa période.
- Appliquer ce procédé à de grandes surfaces (4 pouces ou 200 mm) et tout en restant compatible avec les technologies de la microélectronique.

Des dislocations d'interface ont déjà été utilisées pour piloter la croissance dans les systèmes métalliques (Brune et al., 1998). Mais il s'agissait de dislocations de désaccord paramétrique où le pas était entièrement déterminé par les matériaux choisis. Dans les systèmes semi-conducteurs, des réseaux de dislocation du même type avaient été étudiés par STM et microscopie électronique, mais pas exploités pour l'auto-organisation de boîtes quantiques⁴.



Principe de l'utilisation d'un réseau de dislocation enterrées pour ordonner des boîtes quantiques en surface (première application InAs/GaAs, Eymery, 1997).

Comme on le verra par la suite, un réseau de contrainte de surface peut être obtenu par un réseau de dislocations enterrées réalisées par collage moléculaire de Silicium (voir la thèse de F. Fournel, 2001). La qualité structurale du collage est déterminante pour avoir des réseaux réguliers et contrôlés de dislocations dont les effets en surface seront bien définis, ce qui nous a conduit à étudier les mécanismes associés aux collages Si/SiO₂/Si et Si/Si grâce à des techniques de rayons X.

⁴ Voir par exemple Yamaguchi et al., 1997 (système InAs/GaAs (111)A), Belk et al., 1998 (InAs/GaAs (110)A), Sprinholz et al., 2002 (PbTe/PbSe (001)).

II Les collages moléculaires et les SOI (Silicium sur Isolant).

II.A. Les différentes techniques d'étude et l'apport des rayons X.

Le collage moléculaire est une technique importante pour réaliser des matériaux de type silicium sur isolant (SOI, voir le livre de Iyer et Auberton, 2002). Il est à la base de la production de la société SOITEC, leader mondial du SOI (méthode UNIBOND[®]). Bien que de nombreux progrès aient été effectués pour optimiser les procédés de collages, la compréhension détaillée des mécanismes et des états de contrainte dans les films collés reste encore incomplète (voir le modèle de Stengl et al., 1989 ; Han et al., 2000 ; Rayssac, 1999). Une revue de l'ensemble des techniques de collage et de la physique qui y est rattachée est présentée dans le livre de Tong et Gösele (1999). La plupart des informations concernant les mécanismes chimiques du collage moléculaire viennent de spectroscopie de transmission infrarouge en réflexion internes multiples (Feijo et al., 1994 et Weldon et al., 1996). Cette méthode est sensible à la nature chimique des liaisons d'interfaces : Si-H, Si-OH, H₂O.

Dans le cas des collages hydrophiles mettant en jeu un oxyde, le mécanisme communément admis à partir des études de spectroscopie infrarouge et des mesures des énergies de collage est le suivant :

- $T > 200$ °C: évacuation partielle des monocouches d'eau emprisonnées lors du collage (liaison de type Van der Waals).
- 200 °C $< T < 700$ °C: modification des liaisons chimiques. Peu de changement de la distance d'approche des plaques et de l'énergie de collage associée.
- $T > 700$ °C : augmentation progressive de la densité de liaisons silanol (Si-O-Si) en fonction de la température. Ces liaisons contribuent à l'augmentation de l'énergie de collage⁵ qui atteint environ 2.5 J/m².

Pour le cas hydrophobe (sans couche d'oxyde), le mécanisme admis est :

- $T < 400$ °C: peu d'évolution des interfaces saturées en hydrogène (liaison de type Si-H).
- $T > 400$ °C: rupture des liaisons Si-H. Migration de l'hydrogène pour former des liaisons covalentes Si-Si. Ce phénomène devient efficace vers les $600-700$ °C avec l'apparition éventuelle de bulles aux interfaces. Au-dessus de 700 °C, résorption des bulles de collage et soudage des deux structures. En pratique, nous utiliserons des températures beaucoup plus hautes qui permettent une diffusion accrue du Si à l'interface.

Ces deux modèles mettent l'accent sur les liaisons chimique qui interviennent lors du collage et non pas sur l'aspect structural : distance entre les interfaces, densité des couches de collage, structure atomique... Jusqu'à présent aucune information n'existait sur ces différents points. C'est pour combler cette lacune que nous avons commencé une étude avec F. Rieutord du CEA/DRFMC/SI3M. Cela nous a conduit à développer une méthode originale de rayons X qui sera détaillée dans le chapitre II.B.

Les substrats SOI ont été très peu étudiés par des techniques de diffraction de rayons X. On peut citer une comparaison entre les SOI réalisés par les deux méthodes UNIBOND[®] et SIMOX[®] (Shimura et al., 2000) en mesurant les tiges de troncature des raies de Bragg 111, et une étude en géométrie de haute résolution classique des raies 004 et 113 (Cohen et al., 1999).

⁵ L'énergie de collage γ est en général mesurée grâce à la longueur de décollement L obtenue par l'introduction d'une lame d'épaisseur t_l à l'interface de deux plaques d'épaisseur t_w : $\gamma = 3 E t_w^3 t_l^2 / (32 L^4)$. E est le module d'Young.

Il est montré dans cet article que l'on peut facilement mesurer avec une bonne précision l'épaisseur du film collé (32,1 nm), ainsi que les désorientations cristallines du film par rapport au substrat. Les contraintes dans le film collé étaient probablement petites, et elles n'ont pas été mesurées. Seules les contraintes résiduelles dans des SOI épais (1.5-5 μm) ont été mesurées par Lida et al. (2000) en fonction de la température (900-1050 $^{\circ}\text{C}$) et de la durée de recuit (6-30 h). Pour des températures de recuit supérieures à 950 $^{\circ}\text{C}$, la contrainte passe brusquement de la tension (état initial) à la compression après 12-15 h de recuit. Cette transition, qui n'a pas lieu à 900 $^{\circ}\text{C}$ même pour des temps très longs, est probablement liée à la transition visqueuse de SiO_2 .

II.B. Une méthode originale pour étudier les mécanismes de collage : la réflectivité à haute énergie et à haute résolution.

II.B.1. Présentation rapide de la technique classique de réflectivité de rayons X.

La réflectivité spéculaire de rayons X (RSX) est de nos jours largement utilisée pour étudier les surfaces et interfaces des hétérostructures de semi-conducteurs. Elle permet d'obtenir trois informations essentielles sur les couches qui constituent l'échantillon : l'épaisseur, la rugosité⁶ et la densité (voir le livre édité par Daillant et Gibaut, 1999 pour la matière dure, et celui de Tolan, 1999 pour la matière molle). L'intérêt de la technique classique de réflectivité spéculaire sera démontré dans ce mémoire dans le cadre de l'étude des structures collées de type : ($\text{SiO}_2/\text{Si}/\text{SiO}_2$ |substrat Si), (SiO_2/Si |substrat Si) et (SiO_2/Si |Couche interfaciale|substrat Si) où | correspond à l'interface de collage.

La théorie dynamique de la réflexion des rayons X dans des milieux stratifiés prend en compte les réflexions multiples et la réfraction des ondes électromagnétiques (Parratt, 1954, Born 1980)⁷. Si ces deux effets peuvent être négligés et que le coefficient de réflexion est proportionnel à la différence de densité électronique entre les deux matériaux, alors on se place dans le cadre de la théorie cinématique dont le domaine d'application est grossièrement valable dès que l'angle d'incidence θ est plus grand qu'environ $2\theta_c$ (θ_c angle de réflexion totale). Pour n couches de densité ρ_j et de position z_i , l'expression de la réflectivité en théorie cinématique est :

$$R(q)=I(q)/I(0) = (4\pi r_0)^2 / q^4 \left| \sum_{j=0}^n (\rho_{j+1} - \rho_j) \exp(-iqz_j) \right|^2$$

où $q=4\pi \sin\theta / \lambda$ est le transfert de moment le long de z , et r_0 le rayon classique de l'électron.

Considérons tout d'abord le cas du système (SiO_2 thermique)/Si/(SiO_2 thermique)|(substrat Si) obtenu par oxydation thermique de substrats SOI standards (Eymery et al., 2001). Pour simplifier le problème, on suppose que les oxydes supérieur et inférieur ont des épaisseurs t_s

⁶ La rugosité rms est définie par la densité de probabilité de la position de l'interface ou de la surface :

$$w(z) = \exp\left(-\left[z-z_0\right]^2 / (2\sigma^2)\right) / \sqrt{2\pi}$$

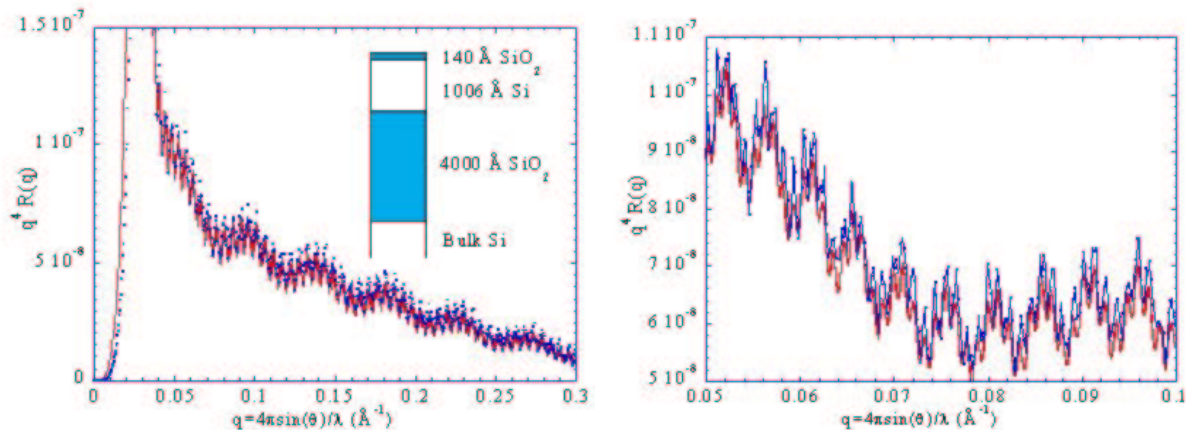
⁷ Il est assez facile de programmer sur ordinateur le traitement complet et rigoureux du problème en tenant aussi compte de la polarisation du rayonnement.

et t_{SiO_2} pour une même densité volumique ρ_{SiO_2} . Notons $\delta = \rho_{Si} - \rho_{SiO_2}$ la différence de densité entre le silicium volumique et l'oxyde. Des valeurs typiques pour un oxyde thermique sont $\rho_{SiO_2} = 2.27 \text{ g/cm}^3$ (et $\rho_{Si} = 2.33 \text{ g/cm}^3$). Dans le cadre de l'approximation cinématique et en négligeant les rugosités de surface et d'interface, la réflectivité s'écrit :

$$R(q) = (4\pi r_0)^2 / q^4 \left[\rho_{SiO_2}^2 + 2\rho_{SiO_2} \delta \left\{ \cos(qt_s) - 2\sin(qt_{SiO_2}/2) \sin(qT) \right\} + \varepsilon(q) \right]$$

où $T = t_s + t_{Si} + t_{SiO_2}/2$ et $\varepsilon(q) = \delta^2 \left[3 - 2 \left\{ \cos(qt_{SiO_2}) + 2 \sin \left(q \left[t_{Si} + t_{SiO_2}/2 \right] \right) \sin \left(qt_{SiO_2}/2 \right) \right\} \right]$

Le premier terme de cette équation $\rho_{SiO_2}^2$ correspond à la réflectivité de Fresnel d'un dioptre plan, le second terme $2\rho_{SiO_2} \delta \cos(qt_s)$ est un terme d'interférence provenant de la couche d'oxyde de surface. Quand t_s est petit devant t_{SiO_2} et t_{Si} , alors $R(q)$ a des oscillations de grande période dont l'amplitude est proportionnelle à δ . Cette méthode permet la détermination de l'épaisseur de couches d'oxyde très faible de l'ordre de 1-2 nm, et moins encore si on dispose d'un rayonnement synchrotron. La différence essentielle est qu'avec un instrument de laboratoire, on ne pourra mesurer qu'une seule oscillation (correspondant à une faible épaisseur) alors qu'avec un rayonnement synchrotron, on pourra en mesurer plusieurs et donc avoir une barre d'erreur beaucoup plus faible. D'une façon générale, les valeurs de t_{Si} et t_{SiO_2} doivent être estimées à partir d'un traitement dynamique car leurs effets sont liés par le terme $\sin(qt_{SiO_2}/2) \sin(qT)$. Les autres composantes de l'équation donnant $R(q)$ sont du second ordre puisque δ est petit. Pour ce type de matériau, les limitations principales de cette technique viennent de la résolution instrumentale : l'épaisseur totale doit être inférieure à 2-4 μm pour un goniomètre à haute résolution. La figure ci-dessous montre un exemple pour un substrat SOI standard : (140 Å SiO_2 thermique) / 1006 Å Si / (4000 Å SiO_2 thermique) / (substrat Si) obtenu par oxydation thermique et amincissement chimique.



Courbe de réflectivité normalisée de l'échantillon (140.2 ± 1 Å SiO_2 thermique) / 1006 ± 5 Å Si / (4000 ± 5 Å SiO_2 thermique) / (Si substrat) ($\lambda = 1.54056 \text{ Å}$). Les points correspondent aux mesures expérimentales, et la courbe à l'ajustement avec un modèle dynamique. La rugosité de surface est 4.4 ± 0.2 Å. La rugosité d'interface est fixée à 2 Å.

Détail des interférences entre les deux couches épaisses de l'échantillon décrit ci-contre (d'après Eymery et al., 2001). Les points correspondent aux mesures expérimentales, et la courbe à l'ajustement avec un modèle dynamique.

La réflectivité est mesurée avec un générateur à anode tournante de Cu. La couche fine d'oxyde donne des oscillations de grande période alors que le Si et l'oxyde thermique épais donnent des oscillations de courte période (voir la structure fine sur la figure de droite).

Un collage hydrophobe parfait entre un substrat SOI et une plaquette de Silicium permet de supprimer la couche d'oxyde inférieure ($t_{SiO_2} = 0$), de telle sorte que la réflectivité d'une couche unique d'oxyde sur du silicium est :

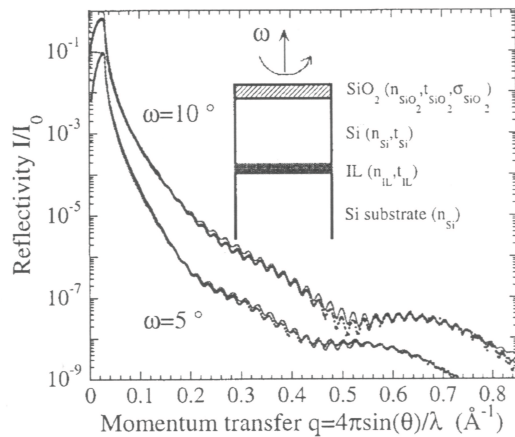
$$R(q) = (4\pi r_0)^2 / q^4 [\rho_{SiO_2}^2 + 2\rho_{SiO_2} \delta \cos(qt_s) + \delta^2]$$

On voit encore dans cette équation que l'on pourra séparer facilement la détermination de la densité de la couche (à partir de l'amplitude) de l'épaisseur (période des oscillations) contrairement aux méthodes d'ellipsométrie ou de rétrodiffusion Rutherford qui n'obtiennent que le produit de ces deux quantités.

La couche interfaciale (IL) résultant du collage moléculaire dans un système du type : (SiO₂ natif)/Si | couche interfaciale | substrat Si) a été analysée en détail (Eymery et al. 1999). Soit $\Delta\rho_{SiO_2} = \rho_{Si} - \rho_{SiO_2}$ ($\Delta\rho_{IL} = \rho_{Si} - \rho_{IL}$) la différence de densité entre le Si et le SiO₂ (IL) :

$$R(q) = (4\pi r_0)^2 / q^4 \left[\rho_{SiO_2}^2 + 2\rho_{SiO_2} \Delta\rho_{SiO_2} \cos(qt_{SiO_2}) - 4\rho_{SiO_2} \Delta\rho_{IL} \sin(qt_{IL}/2) \sin(q[t_{Si} + t_{SiO_2} + t_{IL}/2]) + \varepsilon(q) \right]$$

$$\text{où } \varepsilon(q) = \Delta\rho_{SiO_2}^2 + 4\Delta\rho_{IL} \sin(qt_{IL}/2) \left[\Delta\rho_{IL} \sin(qt_{IL}/2) - \Delta\rho_{SiO_2} \sin(q[t_{Si} + t_{IL}/2]) \right]$$



Réflectivité d'un collage moléculaire hydrophobe présentant une couche interfaciale intermédiaire (d'après Eymery et al., 1999).

Le terme $2\rho_{SiO_2} \Delta\rho_{SiO_2} \cos(qt_{SiO_2})$ résulte de l'interférence entre la couche de SiO₂ et la surface, il donne lieu aux oscillations de grande période. Le terme du premier ordre, qui provient du déphasage introduit par la couche interfaciale, est $-4\rho_{SiO_2} \Delta\rho_{IL} \sin(qt_{IL}/2) \sin(q[t_{Si} + t_{SiO_2} + t_{IL}/2])$. Les oscillations de courte période résultent de l'épaisseur $t_{Si} + t_{SiO_2} + t_{IL}/2$ et ont une amplitude proportionnelle à $\Delta\rho_{IL}$ modulée par l'épaisseur de la couche interfaciale. Cette modulation constitue la seule indication directe de cette épaisseur sur la courbe expérimentale.

Les autres termes qui apparaissent dans $\varepsilon(q)$ sont du second ordre et peuvent être négligés, car $\Delta\rho_{SiO_2}$ et $\Delta\rho_{IL}$ sont petits dans ce type d'échantillons.

Plus généralement, et quel que soit l'empilement, la rugosité quadratique moyenne σ_{SiO_2} est reliée à la décroissance⁸ de la réflectivité en fonction de q . Elle est mesurée avec une très grande précision ($<0.1 \text{ \AA}$) pour les échantillons les moins rugueux ($\sigma_{SiO_2} < 2 \text{ \AA}$). Pour des échantillons rugueux, l'erreur peut être augmentée d'un facteur dix. L'influence de la rugosité d'interface est toujours plus subtile et donne lieu à des amortissements d'oscillations ou à des changements de conditions d'interférences. Pour la mesurer, il faut généralement avoir une grande étendue de l'échelle de comptage en utilisant un rayonnement synchrotron et traiter les données avec les théories dynamiques.

Une extension classique de la technique de réflectivité consiste à étudier le signal non spéculaire. On peut ainsi obtenir les longueurs de corrélation de rugosité/densité dans le plan des interfaces ou hors du plan dans le cas de multicouches. Les exemples des super réseaux CdTe/MnTe (Eymery et al., 2000) et CdTe/MgTe (Hartmann et al., 99) ont été traités en détail mais ne seront pas repris dans ce mémoire. Aucune mesure de réflectivité non spéculaire sur des collages moléculaires n'a été publiée à ma connaissance dans la littérature. De telles mesures nécessitent obligatoirement le rayonnement synchrotron si on s'intéresse à de bons collages. Elles peuvent être très intéressantes pour obtenir des informations spectrales sur la rugosité et pour comparer différentes méthodes de préparation.

II.B.2 Avantage des hautes énergies.

Une extension de la technique de réflectivité spéculaire consiste à utiliser des faisceaux de haute énergie afin d'étudier des interfaces très fortement enterrées. Pour s'affranchir de l'effet de la surface, le faisceau pénètre par un côté de l'échantillon sous une incidence quasi normale et ressort de l'autre côté. L'énergie doit être suffisamment importante pour limiter l'atténuation du faisceau par la matière. A titre d'exemple, une énergie de 27 keV est suffisante pour travailler avec une épaisseur de 4 mm de silicium. Pour ces hautes énergies, il faut utiliser avec un goniomètre à haute résolution et avoir un faisceau bien collimaté (les angles critiques deviennent petits à ces énergies). Cette méthode avait été utilisée uniquement pour traiter des problèmes d'interfaces liquide/liquide (voir par exemple Tolan 1999). Nous nous sommes attachés avec F. Rieutord à développer cette approche dans le cadre des interfaces solide/solide et tout particulièrement au cas des collages moléculaires.

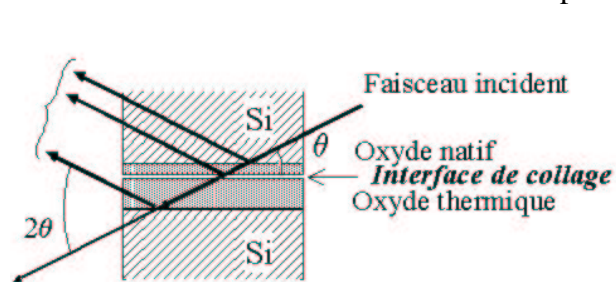
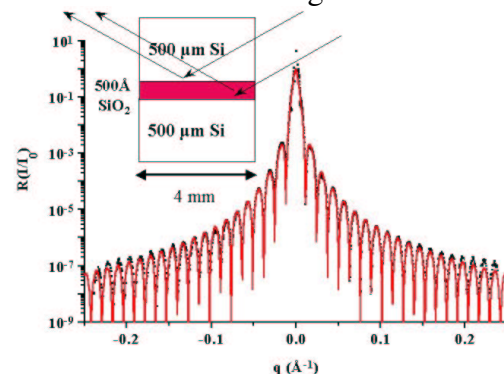


Schéma de principe de la technique de réflectivité à haute énergie et haute résolution. Cas d'un collage moléculaire hydrophile classique (oxyde natif | oxyde thermique).



Exemple de courbe de réflectivité à haute énergie d'un collage hydrophile idéal (la couche d'interface de collage a disparu). $\lambda=0.459 \text{ \AA}$, ligne BM 32 ESRF (Rieutord et al., 2001).

⁸ Comme on l'a vu dans le modèle cinématique, un dioptre plan a une réflectivité qui varie en q^{-4} , la rugosité rajoute une décroissance supplémentaire.

A titre d'exemple (cf figure ci-dessus), considérons le cas d'une structure incomplètement collée du type : (Si 500 μm /SiO₂ thermique | SiO₂ natif/Si 500 μm). La réflectivité s'écrit dans le cadre de l'approximation cinématique pour des profils carrés (Eymery et al., 2001) :

$$R(q) = (4\pi r_0)^2 / q^4 \left[\delta^2 \sin^2(q\tau/2) + \eta^2 \sin^2(qt_{BL}/2) + 2\delta\eta \sin(q\tau/2) \sin(qt_{BL}/2) \cos(q[t_{th.SiO_2} - t_{nat.SiO_2}]/2) \right]$$

où BL est la couche de collage, $\tau = t_{th.SiO_2} + t_{BL} + t_{nat.SiO_2}$, $\delta = \rho_{Si} - \rho_{SiO_2}$, $\eta = \rho_{SiO_2} - \rho_{BL}$.

Cette équation montre clairement l'avantage principal de cette technique : le terme de surface ne contribue plus à la réflectivité comme dans la géométrie classique, et l'influence des côtés de l'échantillon est complètement négligeable compte-tenu de l'angle d'incidence. La modification de l'interface qui se produit pendant le mécanisme de collage peut ainsi être précisément mesurée. Cette technique n'a pas de bruit de fond puisque $R(q) = 0$ pour $\delta = \eta = 0$. Dans le cas le plus simple d'une structure complètement collée ($t_{BL} = 0$) qui est montré sur la figure de droite ci-dessus, on obtient une oscillation du signal correspondant simplement à l'épaisseur de la couche d'oxyde. On mesure ainsi la réflectivité d'une couche idéale dans un milieu homogène.

II.C. Exemples d'applications :

II.C.1. Evolution en fonction de la température des collages Si hydrophiles.

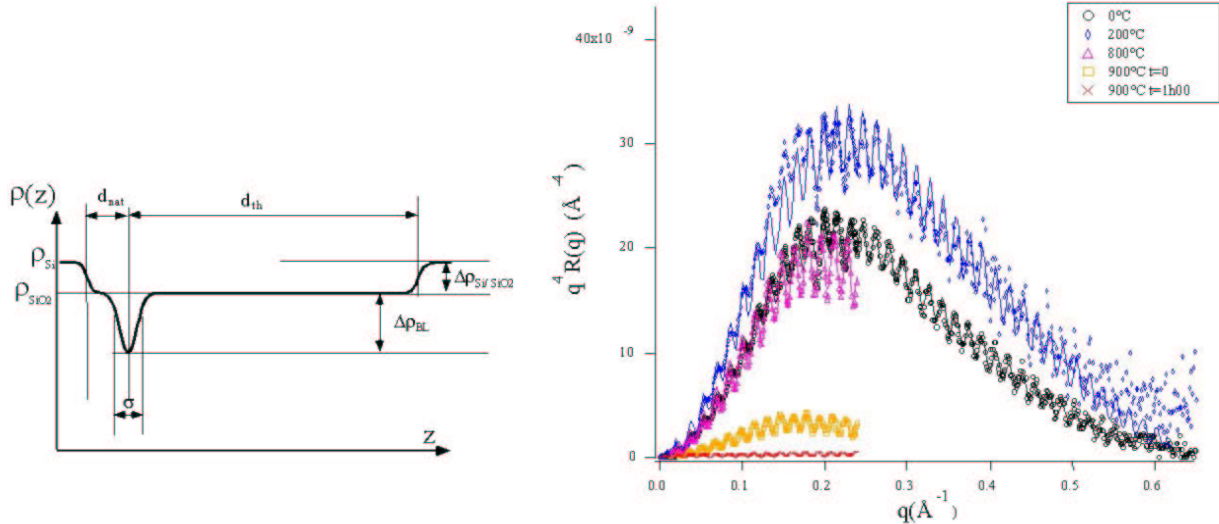
La réflectivité à haute énergie et à haute résolution permet de mesurer *in situ*, sous ultra vide et en temps réel le remplissage de l'interface de collage lorsqu'on augmente la température. A titre d'exemple, nous présentons ici les courbes de réflectivité obtenues pour le système (Si 500 μm / SiO₂ natif | SiO₂ thermique / Si 500 μm). Comme on le présente sur la figure suivante, le déficit de densité électronique à l'interface de collage peut être décrit par une gaussienne de largeur σ et de profondeur $\Delta\rho_{BL}$: $\rho(z) = -\Delta\rho_{BL} \exp[-z^2/(2\sigma^2)]$.

La réflectivité en modèle cinématique s'écrit alors :

$$R(q) = (4\pi r_0)^2 / q^4 \left| \Delta\rho_{SiO_2/Si} (-1 + \exp[iq(t_{nat.} + t_{ther.})]) - \Delta\rho_{BL} i q \sqrt{2\pi} \sigma \exp[-q^2 \sigma^2 / 2] \exp[iqt_{nat.}] \right|^2$$

Comme on le voit sur la figure suivante, la réflectivité normalisée se compose d'une bosse étendue qui correspond à la transformée de Fourier du profil de l'interface de collage (pour les détails voir Rieutord et al., 2001). Au fur et à mesure que la température augmente l'amplitude de la bosse diminue, ce qui correspond au remplissage de la couche interfaciale. Sur cette bosse, les oscillations de haute fréquence résultent d'un terme d'interférence dont la période est reliée à l'épaisseur des couches d'oxyde. L'amplitude est proportionnelle à la différence de la densité de l'oxyde par rapport au Si et à la largeur de l'interface. Un point important de l'évolution en température de ces courbes consiste en l'augmentation du signal diffusé entre la température ambiante et 200°C (le déficit d'électron est plus grand dans la couche de collage). Cela correspond au départ d'environ une monocouche d'eau. Lorsque la température continue à augmenter (vers 800°C), l'oxyde commence à se modifier et

l'interface de collage se referme en diminuant le déficit d'électrons. La distance entre les surfaces varie peu entre la température ambiante et 900°C avant qu'il y ait un rapprochement rapide des surfaces. Ces expériences ont montré que le modèle de Stengl et al. (1989) ne décrivait pas bien le phénomène du collage moléculaire puisqu'il prédisait des variations en escalier régulières de la distance entre les surfaces dépendantes de la nature chimique des liaisons mesurées par spectroscopie.



Modèle utilisé pour décrire la densité électronique en fonction de la profondeur. Le trou de densité à l'interface de collage est décrit par une gaussienne de largeur σ et de profondeur $\Delta\rho_{BL}$.

Réflectivité normalisée $q^4 R(q)$ du collage moléculaire d'un système (Si 500 μm / SiO₂ natif \ SiO₂ thermique / Si 500 μm) en fonction de la température de recuit. Sur cette courbe, 0°C correspond à la température ambiante (d'après Rieutord et al., 2001).

II.C.2. Evolution en fonction de la température des collages Si hydrophobes.

D'après ce qui précède, la réflectivité d'une interface de profil gaussien entre deux plaques de silicium hydrophobe s'écrit :

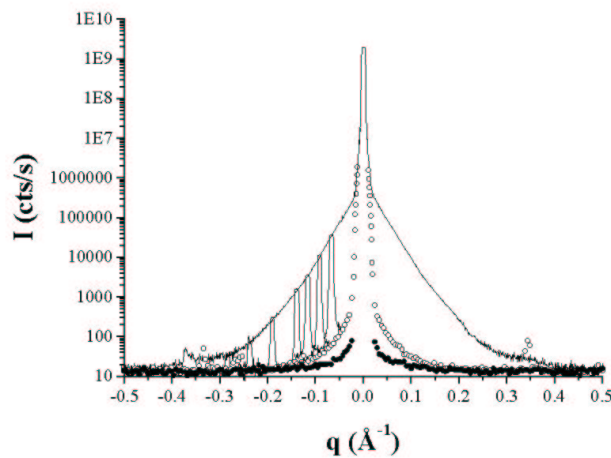
$$R(q) = (4\pi r_0)^2 / q^4 \left| \Delta\rho_{BL} i q \sqrt{2\pi} \sigma \exp\left[-q^2 \sigma^2 / 2\right] \right|^2$$

De même, pour un profil de type « double exponentiel » : $\rho(z) = -\Delta\rho_{BL} \exp\left[-|z|/\xi\right]$, on obtient :

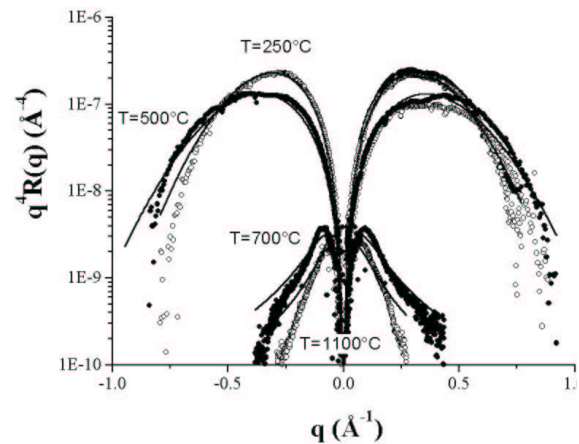
$$R(q) = (4\pi r_0)^2 / q^4 \left| 2i q \Delta\rho_{BL} \xi / (1 + \xi^2 q^2) \right|^2$$

Les données expérimentales de différents collages hydrophobes obtenus à des températures de collage allant de 250° à 1100°C ont pu être analysées avec ces expressions de la réflectivité (Buttard et al., 2002). On montre qu'à basse température (< 500°C), l'interface a une forme gaussienne, alors qu'à plus haute température (> 700°C), elle a plutôt une forme double exponentielle. L'analyse quantitative des courbes présentées ci-dessous permet de conclure que la densité de la couche de collage évolue rapidement entre 500 et 700°C ($\Delta\rho_{BL} / \rho_{Si} \approx 0.9$ à 0.2). Cette variation de densité est corrélée à une extension de la largeur du profil de collage (d'environ 5 Å jusqu'à 50 Å) ainsi qu'au changement de forme de la courbe de réflectivité.

Ce phénomène est en cours d'analyse. Il pourrait être relié au passage entre le rapprochement des surfaces et la création du réseau de dislocations avec une extension de plus longue portée du champ de déformation.



Signal réfléchi $I=R(q)$ d'un collage hydrophobe (ligne pleine) en géométrie de réflectivité de haute énergie. Les cercles vides correspondent à un balayage du détecteur pour une incidence centrée sur l'interface, et les cercles pleins au même balayage à incidence fixe mais décalée par rapport à l'interface. Les pics représentés par des lignes pleines correspondent à un balayage du détecteur pour différentes valeurs de l'incidence le faisceau étant centré sur l'interface.



Réflectivité normalisée $q^4 R(q)$ d'un collage hydrophobe d'échantillons épais en fonction de la température (T de 250°C à 1100°C) obtenue grâce à la géométrie à haute énergie et haute résolution. (D'après Buttard et al., 2002).

II.C.3. Etudes prospectives.

La technique de diffraction à haute résolution et à haute énergie qui vient d'être décrite pourrait être appliquée à de nombreux autres problèmes physiques tels que :

- Les études d'autres collages moléculaires que les SOI,⁹ par exemple les SOQuartz ou les collages III-V utilisés pour les VCSELs (« Vertical Cavity Surface Emitting Laser »).
- L'évolution de couches réactives aux interfaces en fonction de la température. Par exemple les siliciurations, très importantes en microélectronique ou bien l'apparition de phases interfaciales dans des systèmes métalliques.

Enfin, d'autres variables que la température peuvent être contrôlées pour suivre l'évolution *in situ* et en temps réel de l'interface. On peut par exemple imaginer d'appliquer des courants électriques pour mesurer l'évolution des interfaces lors du phénomène d'électromigration ou étudier le comportement de tenue aux rayonnements : évolution lors du fonctionnement d'un laser ou d'une irradiation spécifique.

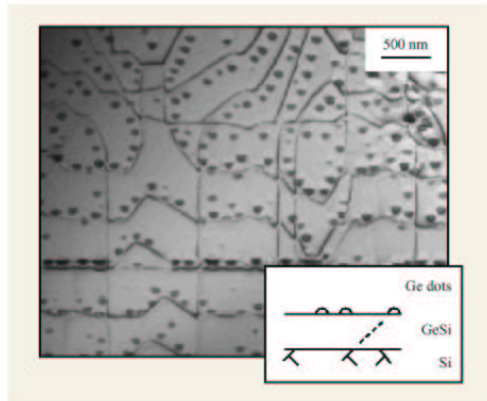
Toutes ces expériences sont maintenant facilement réalisables et analysables quantitativement compte tenu du savoir-faire que nous avons développé.

⁹ Les SOI sont étudiés dans le cadre de la thèse en cours de B. Bataillou encadré par F. Rieutord.

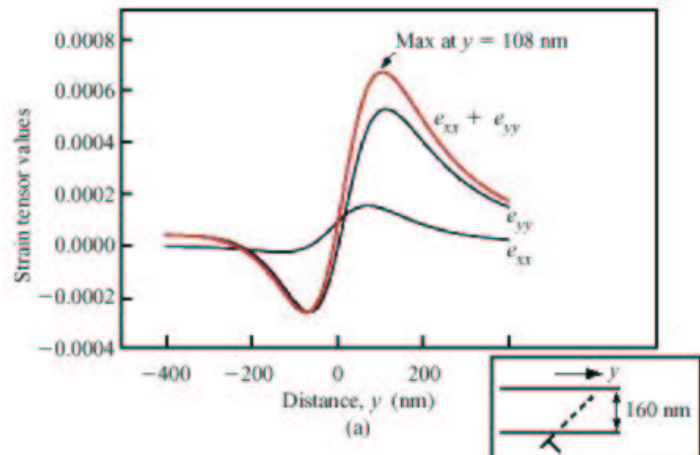
III. Les réseaux de dislocations enterrées obtenus par collage moléculaire.

III.A Réseaux de dislocation dans les systèmes IV-IV.

Ross, en 2000, a montré par microscopie électronique *in situ* qu'un champ de déformation de dislocations de type 60° était efficace pour positionner des boîtes au voisinage des lignes de dislocations. Ces dislocations résultaient du désaccord paramétrique de dépôt d'un alliage de SiGe sur Si. Hélas comme on le voit sur la figure suivante, les lignes de dislocations ont des distances peu régulières.



Observation par microscopie électronique in situ de la localisation de boîtes quantiques de Ge près des lignes de dislocations mixtes à 60° (d'après Ross, 2000).



Calcul du tenseur de déformation de surface en fonction de la distance à la projection de la ligne de dislocation mixte (d'après Ross, 2000). Notez les valeurs extrêmement petites des champs de déformations.

Des réseaux de dislocations mieux ordonnées ont été obtenus dans la littérature en utilisant une couche SiGe relaxée sur un substrat Si, ensuite recouverte par du Si en tension (Xie et al., 1997 et Shiryaev et al., 1997), ou bien une couche de GaAs relaxée sur un substrat InP (Peng et al., 1997). Ces méthodes induisent un ordre à longue distance des boîtes quantiques (respectivement Ge et InAs pour les deux exemples précédents), mais elles ont deux inconvénients majeurs.

Premièrement la densité est toujours trop faible puisque la distance entre les dislocations est d'environ de 0.2 à quelques microns (Teichert et al., 2000). Deuxièmement, les boîtes contiennent, dans leur très grande majorité, des dislocations émergentes venant des couches relaxées, ce qui annihile complètement les propriétés optiques et électroniques du confinement électronique. Il a été montré que la présence de dislocations atténue grandement les propriétés de photoluminescence car elle constitue une source de recombinaison pour les porteurs.

Pour que l'utilisation du réseau de dislocations soit intéressante d'un point de vue des transitions optiques, il faut que sa présence ne perturbe pas trop les propriétés de confinement des boîtes. Ceci peut être obtenu par des joints de grains de flexion ou bien de torsion faiblement enterrés sous la surface.

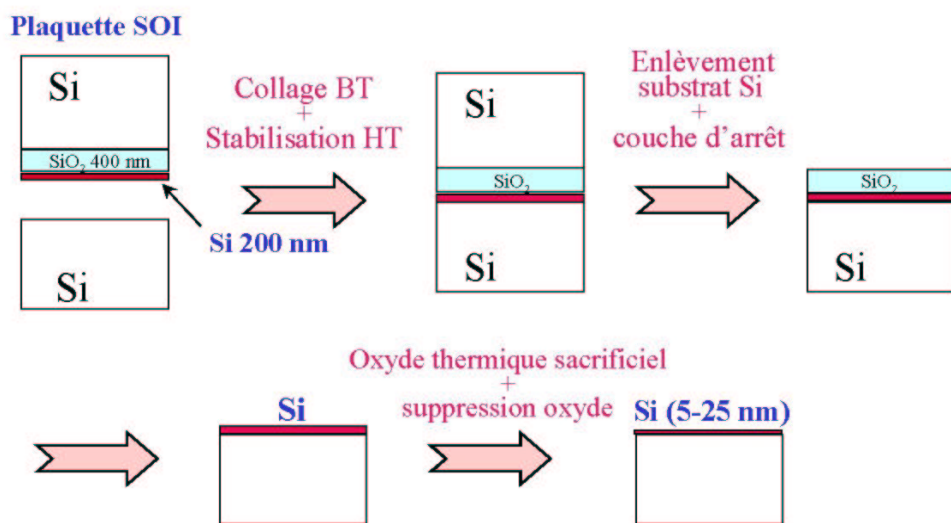
Il s'agit donc de réaliser une interface la plus parfaite possible entre deux substrats monocristallins dont on maîtrise le ou les types de dislocations ainsi que leurs densités. L'épaisseur du second cristal doit être faible pour que le champ de contrainte résiduel en surface puisse jouer le rôle de site de nucléation/croissance privilégié des îlots. La rugosité de

surface doit aussi être faible afin de permettre une reprise d'épithaxie et le dépôt des boîtes. L'étude de la réalisation de ces réseaux enterrés a été commencée lors de mon séjour à l'université de Santa Barbara (UCSB) en 1997 dans le laboratoire de P. Petroff. Nous nous sommes intéressés au système InAs/GaAs pour lequel l'UCSB a une grande renommée, et nous avons collé « par fusion » deux plaquettes de GaAs (Eymery, 1998). Nous avons réalisé des joints de grains de torsion, avec un angle de désorientation faible et contrôlé au dixième de degré entre les deux cristaux.¹⁰ Une autre solution consiste à utiliser la notion de réseau de coïncidence aux grands angles (Grimmer et al., 1974). Cela permet d'atteindre un ensemble discret d'espacements entre les dislocations, cette voie n'a jamais été explorée dans la littérature pour induire des centres de nucléation/croissance. Les collages GaAs/GaAs se sont avérés plus difficiles à réaliser que ceux Si/Si, essentiellement du fait du caractère binaire du composé. On n'a jamais pu par exemple éliminer la présence de trous remplis de Ga qui rendait les collages trop imparfaits (Eymery, 1998 ; Kopperschmidt, 1999).

III.B Les collages Silicium. Stabilité des réseaux.

Les substrats « composites » sont composés d'une couche ultra fine (5 à 25 nm) de Si sur un substrat Si (001) standard. Les échantillons peuvent être obtenus de deux manières :

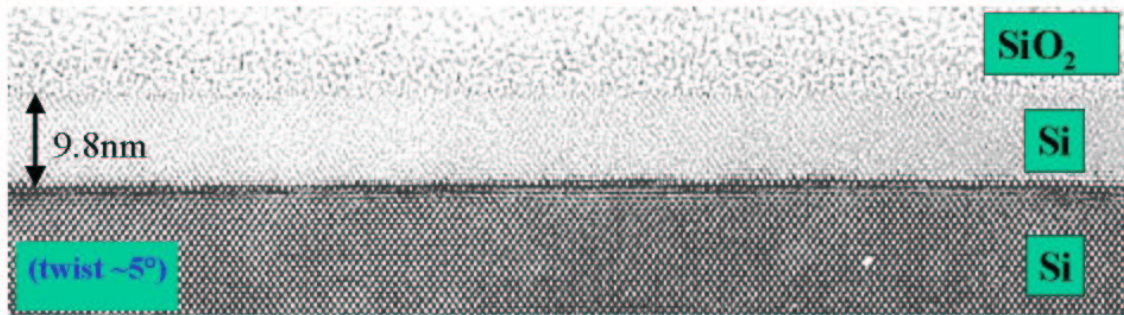
- (i) des plaques de 100 mm de SOI standard comprenant une couche de 200 nm de Si séparée du substrat par 400 nm de SiO₂ sont collées d'une façon hydrophobe sur des substrats de Si. Ensuite les 200 nm de Si sont révélés à la surface par polissage et attaque chimique sélective, avant d'être amincis par oxydation thermique sacrificielle à l'épaisseur voulue.
- (ii) la plaque de SOI initiale peut être préalablement amincie par oxydation thermique avant collage moléculaire.



Exemple d'obtention d'un film mince de Si par collage. La plaque de SOI initiale a été obtenue par le procédé SmartCut[®] (Fournel 1999).

La qualité du collage est conditionnée par l'obtention de films de faibles rugosités de surface et chimiquement propres (pas de poussière ni de contaminant). Il est aussi nécessaire d'obtenir une grande homogénéité d'épaisseur du film mince. Tous ces points ont été optimisés au CEA/LETI/DTS/LTFC pendant la thèse de F. Fournel (2001) grâce aux compétences acquises sur les SOI. La figure ci-dessous donne un exemple d'image en microscopie électronique de la qualité des collages réalisés.

¹⁰ Toutes les conditions expérimentales sont dans un rapport DGA (Eymery, 1998).



Exemple d'une interface de collage hydrophobe. Image de microscopie électronique à transmission obtenue par Karine Rousseau (voir thèse 2002).

Une rotation de deux plaquettes de Si ayant des surfaces planes et parallèles d'orientation (001) (*i.e.* sans erreur de coupe) induit un réseau carré de dislocations vis qui peuvent être dissociées en 2 partielles à 30° (voir le chapitre suivant). Un angle de flexion, obtenu par exemple lorsque l'on a une erreur de coupe et/ou de polissage des plans (001), donne des dislocations mixtes alternées et consécutives de type 60° (Benamara, 1994). Les deux types de dislocations ont un vecteur de Burgers de type $a/2 \langle 110 \rangle$ qui a été étudié en microscopie électronique (Rousseau, 2002). Les figures ci-dessous mettent en évidence en microscopie électronique à transmission les lignes de ces dislocations.

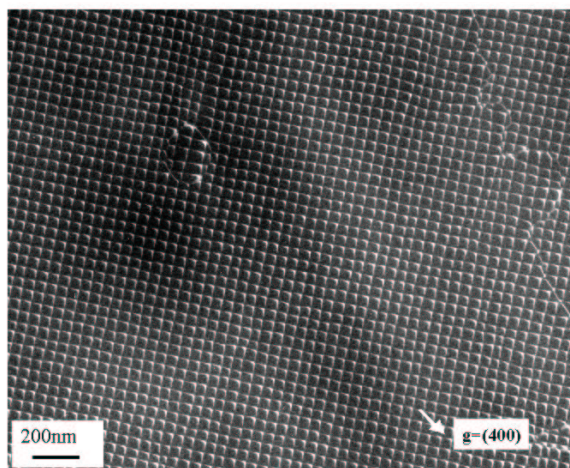


Image de microscopie à haute résolution (Rousseau, 2002) d'un collage moléculaire de rotation pure montrant les lignes des deux réseaux orthogonaux de dislocation vis. Voir une analyse quantitative des images par Bonnet, 2002.

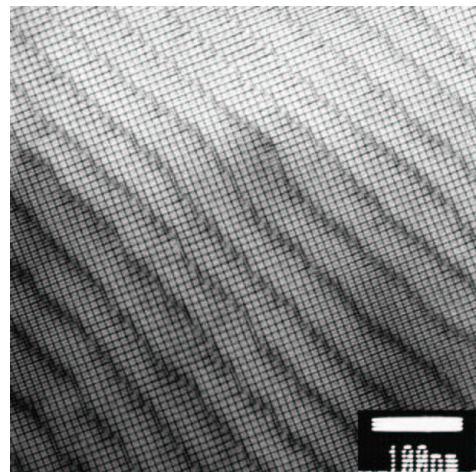


Image de microscopie à haute résolution (Rousseau, 2002) d'un collage moléculaire de rotation et de flexion montrant les lignes des deux réseaux orthogonaux de dislocation vis et les lignes moyennes de dislocations mixtes.

L'espace entre les dislocations vis s'exprime grâce à la règle de Frank (Hull, 1968) :

$$\Lambda = |b| / (2 \sin(\psi/2))$$

$|b|$ est le module du vecteur de Burgers ($|b| = a / \sqrt{2}$ pour nos dislocations) et ψ est la rotation relative des deux cristaux. Aux petits angles : $d \approx |b| / \psi = a / (\sqrt{2} \psi)$.

L'espace entre les lignes moyennes de dislocations mixtes s'exprime grâce à la relation :

$$\Lambda = a / (2 \tan(\theta))$$

On traduit ainsi le fait que seule la composante du vecteur de Burger $a/2 \langle 011 \rangle$ perpendiculaire à l'interface contribue à la flexion des cristaux.

Le choix de l'angle de désorientation entre les cristaux permet donc de définir directement l'espacement entre les dislocations et par conséquent la densité de sites de nucléation. Le problème du contrôle de l'angle de désorientation de rotation a été résolu par F. Fournel et al. (2002) grâce à la technique schématisée ci-contre. On réalise tout d'abord la gravure « profonde » d'un vernier de référence sur une plaque, puis on effectue une implantation hydrogène pour délimiter les deux parties du cristal à désorienter. On colle ensuite l'ensemble sur une plaque nécessaire à manipuler l'échantillon, avant de finir le Smart Cut[®] par un recuit qui sépare les cristaux. Le repère permet sous lumière infrarouge de mesurer très précisément la désorientation à moins du centième de degré avant d'effectuer le collage définitif. Cette méthode permet d'obtenir des flexions très faibles pour des rotations faibles ou bien d'obtenir une flexion égale au double de l'erreur de coupe (« miscut ») de la surface initiale pour des rotations de 180°.

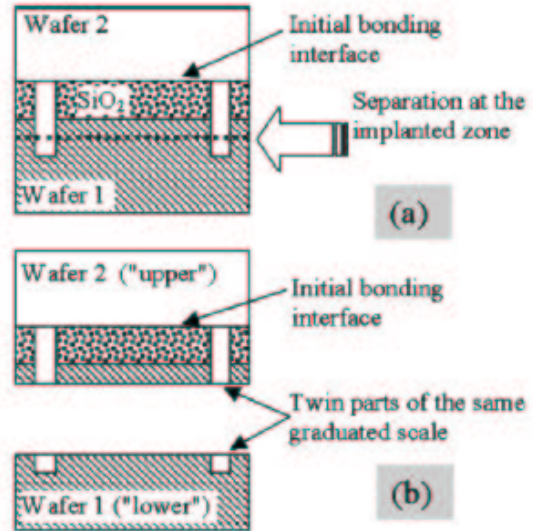


Schéma de principe du contrôle des angles (d'après Fournel et al., 2002).

La description complète du réseau de dislocation mixte est plus complexe (voir Rousseau 2002 ; Sagalowicz et al., 1997 ; Zhu et al. 1990) puisqu'il s'agit d'une alternance de dislocations à 60° consécutives. Le schéma ci-contre montre les interactions entre un réseau carré de dislocations vis et des dislocations à 60° nécessaires à l'obtention d'une configuration de basse énergie.

Le vecteur de Burgers est indiqué par la notation de du tétraèdre de Thompson (voir l'insert): $AB=1/2[\bar{1}10]$ et $CD=1/2[110]$ accommodent la rotation. $CB=1/2[01\bar{1}]$, $CA=1/2[\bar{1}01]$, $AD=1/2[011]$, $BD=1/2[101]$ ont une composante le long de la direction $[001]$ et accommodent la flexion. A titre d'exemple, la réaction $CD \rightarrow CB + AC$ s'écrit :

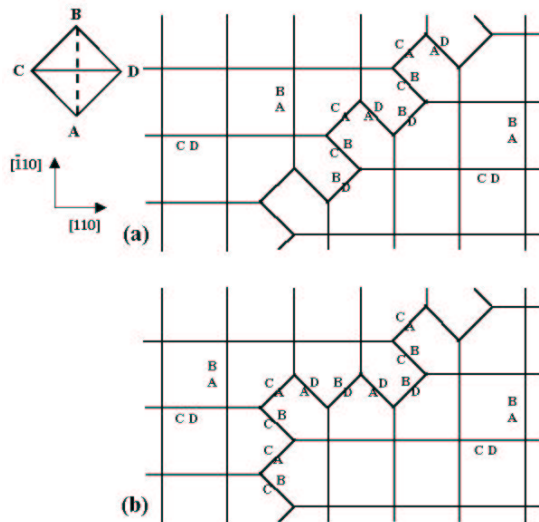
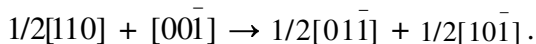


Schéma des interactions entre deux réseaux orthogonaux de dislocations vis et un réseau de dislocations mixtes (d'après Eymery et al., 2002). Les lignes de dislocations sont indiquées par des lignes noires. L'angle exact des nœuds n'est pas optimisé pour avoir l'énergie minimale.

La stabilité des réseaux de dislocations vis a été étudiée par microscopie électronique par Rousseau et al. (2002) pour des épaisseurs décroissantes de la couche de silicium (200 à 10 nm) obtenues par oxydation sacrificielle. Il a été montré que la stabilité du réseau dépend du rapport entre l'épaisseur du film et la période du réseau de rotation, mais aussi de la densité des dislocations coins (voir la thèse de K. Rousseau, 2002).

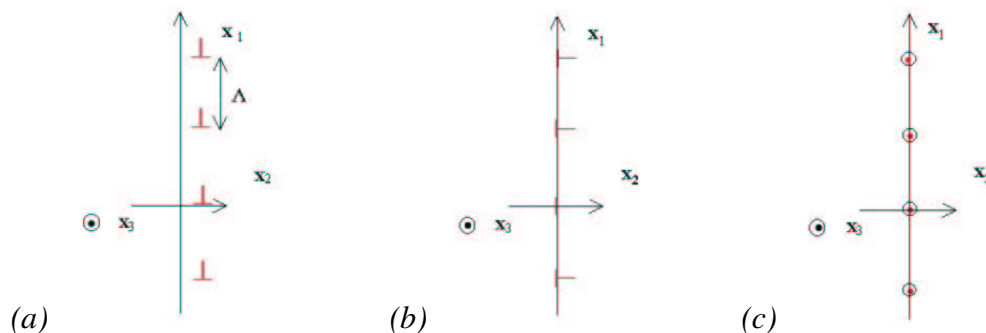
III.C Champs de contraintes et de déplacements induits par les dislocations de collage.

III.C.1 Généralités. Quel critère considérer pour quantifier la localisation des îlots ?

Généralités. Contraintes pour deux milieux semi-infinis :

Le calcul des champs de contrainte et de déformation de réseaux infinis de dislocations s'effectue facilement dans le cadre des hypothèses de l'élasticité isotrope des milieux continus. Le cas de réseaux à l'interface de deux milieux semi-infinis a été traité il y a environ une vingtaine d'années (voir Hirth, 1982). Plus récemment en 1992, Bonnet et Verger-Gaugry ont traité *le cas général* de couches épitaxiées minces sur un substrat semi-infini avec les mêmes hypothèses et ont pu obtenir les champs de déplacements et de contraintes¹¹. Une partie de ces calculs (seulement l'expression des contraintes afin d'en déduire l'énergie emmagasinée) a ensuite été reprise par Bourret en 1999 pour traiter le cas de dépôts sur des substrats collés, nous y reviendrons brièvement dans le chapitre suivant.

Afin de montrer les principales caractéristiques du tenseur des contraintes σ créées par trois types de réseaux infinis de dislocations : (a) *de flexion pure*, (b) *coin*, et (c) *vis*, reprenons quelques résultats classiques du comportement asymptotique des contraintes lorsqu'on se place loin du plan d'interface (voir Hirth et Lothe, 1982).



(a) Réseau infini de dislocations de flexion pure (type coin $b \parallel x_2$).

(b) Réseau infini de dislocations coin ($b \parallel x_1$) de type désaccord paramétrique.

(c) Réseau infini de dislocations vis (b et $\xi \parallel x_3$). ξ vecteur unitaire de la ligne de dislocation.

- la décroissance de la contrainte est exponentielle avec l'éloignement à l'interface.

¹¹ Willis et al, en 1990 ont traité le cas particulier de l'énergie d'un réseau de dislocations à l'interface entre un substrat et une couche du même matériau. Certaines publications récentes reprennent ces calculs (Shing-Dar Wang, 2000).

- on n'a pas de contrainte à longue distance pour un réseau de dislocations coin (de type $\mathbf{b} // \mathbf{x}_2$), c'est à dire de flexion pure.
- pour un réseau de dislocations coins avec $\mathbf{b} // \mathbf{x}_1$, on conserve une contrainte à longue distance. Pour le cas particulier d'un réseau de flexion asymétrique décrit par deux réseaux de dislocations coins, ceux ci doivent obligatoirement avoir un vecteur de Burgers total, parallèle au plan du joint, nul si l'on ne veut pas de contrainte à longue distance.
- la contrainte à longue distance du réseau unidimensionnel de dislocations vis s'annule en superposant un autre réseau orthogonal identique. Cela est naturellement réalisé dans le cas des collages moléculaires puisque ces deux réseaux sont géométriquement nécessaires pour compenser la rotation des deux cristaux.

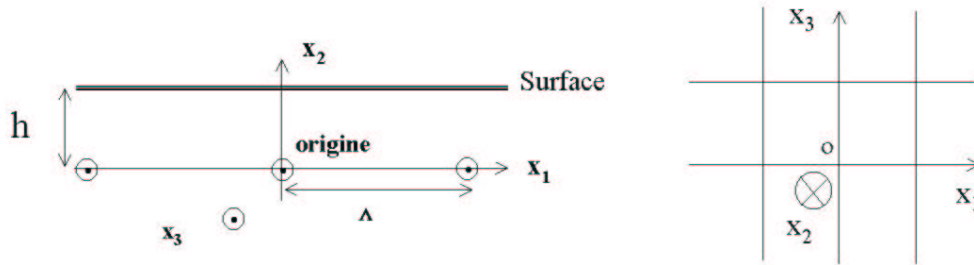
Quel critère considérer pour prédire la localisation des îlots ?

Cette question est tout à fait centrale pour choisir la nature du réseau de dislocations et pour que son utilisation soit efficace vis à vis de l'auto-organisation latérale des îlots. Romanov et al. (1999) ont utilisé la densité d'énergie à la surface pour prédire le positionnement des boîtes en surface. Bourret (1999) a suivi et complété ce critère en additionnant l'énergie emmagasinée dans un îlot cohérent avec le substrat. Ces critères de nature thermodynamique ne sont pas exacts pour décrire rigoureusement le phénomène puisqu'ils ne tiennent pas compte du couplage élastique auto cohérent entre le substrat et l'îlot (et des relaxations), ni de l'existence de la couche de mouillage qui précède la formation des îlots. De plus, ils souffrent d'un grave défaut intrinsèque au calcul de l'énergie qui va systématiquement sous estimer la contribution des dislocations vis par rapport à celle des dislocations coin. En effet, une dislocation vis correspond à un cisaillement pur et garde le volume du cristal constant, alors que la dislocation coin introduit une variation de volume et induit une variation d'énergie supplémentaire. Cela se retrouve directement dans l'expression de l'énergie de déformation d'une dislocation vis isolée qui s'écrit : $E_{el}^{Vis} = \mu b^2 / (4\pi) \ln(r_1/r_2)$ où $r_{1,2}$ correspondent aux rayons du cristal et du cœur, alors que celle d'une dislocation coin est : $E_{el}^{Coin} = E_{el}^{Vis} / (1-\nu)$.¹² ν est le module de Poisson. Cette différence entre dislocations vis et coin est complètement intrinsèque à la nature des dislocations, et elle a une influence considérable sur les résultats des calculs de Bourret (1999) qui prétendent que les dislocations vis sont inefficaces par rapport aux dislocations coin pour induire un ordre en surface ou une érosion préférentielle par attaque chimique. Un apport significatif de ce modèle consiste néanmoins à donner un ordre de grandeur de la variation d'énergie du système en fonction de l'épaisseur de la couche collée puisqu'il permet de prendre en compte les effets d'écrantage entre les dislocations. Ce point sera illustré par la suite grâce à des calculs élastiques. Nous admettons que l'effet du réseau de dislocations enterrées est notable que si l'épaisseur de la couche collée est inférieure à environ la moitié de la période latérale du réseau de dislocations. Compte tenu des gammes de distances entre dislocation que l'on veut atteindre (environ 20 nm), on peut estimer nécessaire de coller des films de Si de 10 nm d'épaisseur. Un autre critère consiste à considérer uniquement la contrainte/déformation de surface pour expliquer le positionnement des boîtes ou l'érosion préférentielle (Eymery et al., 2001). On a alors un critère de nature plus cinétique qui permet de mieux expliquer les données expérimentales qui seront présentées dans le chapitre VI.

¹² Pour une dislocation mixte, on a un résultat intermédiaire : $E_{el}^{mixte} = E_{el}^{Vis} \left(1 - \nu \cos^2 \theta \right) / (1 - \nu)$ où θ définit la composante vis et coin par : $b_{vis} = b \cos \theta$ et $b_{coin} = b \sin \theta$.

III.C.2 Déplacements et contraintes pour un milieu fini d'épaisseur h et un milieu semi-infini :

III.C.2.1 Cas de deux réseaux orthogonaux de dislocations vis - Dissociation



A gauche : réseau infini de dislocations situées à l'interface entre un milieu d'épaisseur h et un milieu semi-infini. Les deux milieux sont considérés élastiques et isotropes de même module de cisaillement μ et de Poisson ν . A droite : deux réseaux orthogonaux de dislocations.

Pour le réseau de dislocations vis périodiques en x_1 de la figure ci-dessus où le vecteur de Burgers b est le long de x_3 , seule la contrainte de cisaillement $\sigma_{13}(x_1, h, b)$ et le champ de déplacement u_3 sont non nul. Pour deux réseaux orthogonaux obtenus par rotation de $\pi/2$ autour de l'axe x_2 (voir le schéma de droite ci-dessus) la contrainte totale est : $\sigma_{13}^{total}(x_1, x_3, h, b) = \sigma_{13}(x_1, h, b) - \sigma_{13}(-x_3, h, b)$ et on a deux composantes du champ de déplacement en u_1 et u_3 .

A partir de l'article de Bonnet et Verger-Gaugry (1992), il est possible de calculer une forme analytique du déplacement pour la partie supérieure (respectivement inférieure) du collage indiquée par le signe + (-) :

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

On utilise alors la relation : $\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \exp[-n\alpha] \sin[n\beta] = \tan^{-1} \left[\frac{\cosh \alpha \sin \beta - \sinh \alpha \sin \beta}{1 - \cosh \alpha \cos \beta + \sinh \alpha \cos \beta} \right]$

(Attention à l'erreur dans l'équation A8 de Bourret (1999)).

Pour obtenir :

$$u_3^{\pm} = -\frac{b}{2\pi} \tan^{-1} \left[\frac{(\cosh[\omega(2h-x_2)] - \sinh[\omega(2h-x_2)]) \sin[\omega x_1]}{1 - (\cosh[\omega(2h-x_2)] - \sinh[\omega(2h-x_2)]) \cos[\omega x_1]} \right]$$

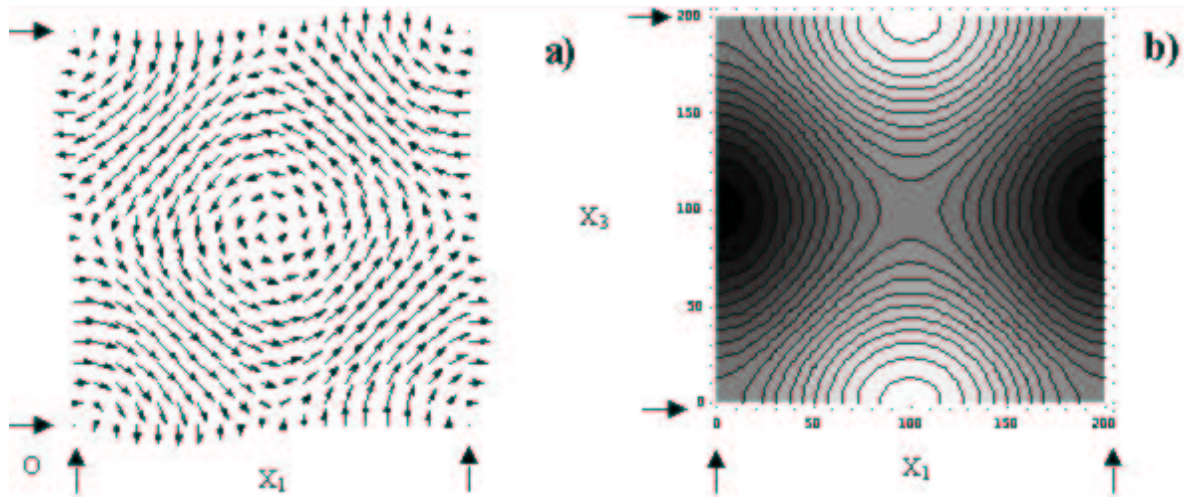
$$\mp \frac{b}{2\pi} \tan^{-1} \left[\frac{(\cosh[\omega x_2] \mp \sinh[\omega x_2]) \sin[\omega x_1]}{1 - (\cosh[\omega x_2] \mp \sinh[\omega x_2]) \cos[\omega x_1]} \right]$$

Une autre expression *équivalente* des déplacements a l'avantage d'être plus compacte et donc plus facile à coder dans un programme informatique. En tenant compte des deux réseaux orthogonaux, on obtient :

<i>Déplacement cristal supérieur</i>	<i>Déplacement cristal inférieur (substrat)</i>
$u_1^+ = i \frac{b}{4\pi} \text{Log} \left[\frac{\left(1 - e^{\omega(-2h+x_2+ix_3)}\right) \left(1 - e^{\omega(-x_2+ix_3)}\right)}{\left(1 - e^{\omega(-2h+x_2-ix_3)}\right) \left(1 - e^{\omega(-x_2-ix_3)}\right)} \right]$	$u_1^- = i \frac{b}{4\pi} \text{Log} \left[\frac{\left(1 - e^{\omega(-2h+x_2+ix_3)}\right) \left(1 - e^{\omega(x_2-ix_3)}\right)}{\left(1 - e^{\omega(-2h+x_2-ix_3)}\right) \left(1 - e^{\omega(x_2+ix_3)}\right)} \right]$
$u_2^+ = 0$	$u_2^- = 0$
$u_3^+ = i \frac{b}{4\pi} \text{Log} \left[\frac{\left(1 - e^{\omega(-2h-ix_1+x_2)}\right) \left(1 - e^{\omega(-ix_1-x_2)}\right)}{\left(1 - e^{\omega(-2h+ix_1+x_2)}\right) \left(1 - e^{\omega(ix_1-x_2)}\right)} \right]$	$u_3^- = i \frac{b}{4\pi} \text{Log} \left[\frac{\left(1 - e^{\omega(-2h-ix_1+x_2)}\right) \left(1 - e^{\omega(ix_1+x_2)}\right)}{\left(1 - e^{\omega(-2h+ix_1+x_2)}\right) \left(1 - e^{\omega(-ix_1-x_2)}\right)} \right]$

Remarquons que l'on passe de u_3^\pm à u_1^\pm en faisant $x_1 \rightarrow -x_3$ et que $u_{1,3}^\pm$ ne dépend pas des constantes élastiques du matériau.

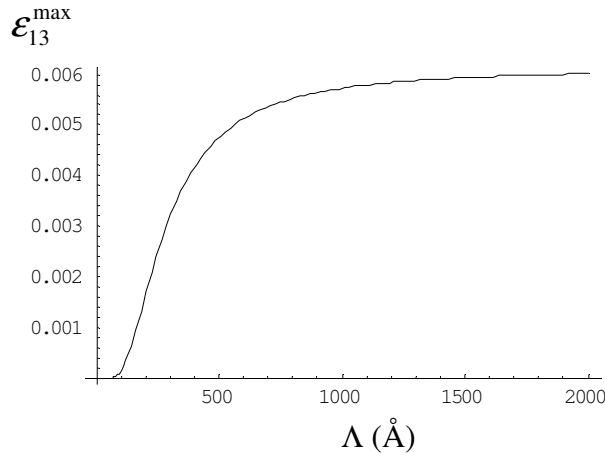
Ces équations permettront, dans la suite de ce mémoire, d'interpréter quantitativement la diffraction des rayons X de ces réseaux, ainsi que leur contribution élastique sur la modulation de hauteur des surfaces. La figure ci-dessous montre une vue d'un champ de déplacement calculé en surface, ainsi que la déformation associée.



a) Vue de dessus du champ de déplacement $u_{1,3}$ induit par un réseau orthogonal de dislocations vis. Calcul à la surface d'un substrat collé (période des dislocations vis : 200 Å, épaisseur : 100 Å). La longueur du vecteur est proportionnelle au module du vecteur. b) Champ de déformation ϵ_{13} calculé pour le même système. Le blanc (noir) est un minimum (maximum) $\epsilon_{max}=1.65E-3$. Les flèches indiquent la position des lignes de dislocations. D'après Eymery, 2001.

La courbe de niveau de droite montre qu'il existe un minimum et un maximum de la déformation $\epsilon_{13}^{\max} = -\epsilon_{13}^{\min}$ dans la maille définie par les lignes de dislocations.

L'intensité du maximum peut être tracée en fonction de Λ pour une valeur fixe de h . $b=a/2$ [110]=3.84 Å et $h=100$ Å de l'évolution du maximum de déformation en fonction de l'épaisseur du film la déformation est très faible. Elle atteint une valeur de 0.6% la déformation est obtenu pour $\Lambda/h=5$, ce qui traduit un écrantage de l'effet élastique de vers $b/(2\pi h)$ (voir Eymery et al., 2001).



Tracé de la déformation maximale d'un réseau de dislocations vis non dissociées ($b = 3.84 \text{ \AA}$) d'un collage moléculaire d'épaisseur 100 \AA .

D'une façon plus générale, l'étude de ce type de courbes montre qu'il faut optimiser le rapport Λ/h qui dépend des applications visées afin de maximiser l'effet de déformation élastique.

Prise en compte de la dissociation :

Les dislocations vis se dissocient en deux partielles à 30° séparées par une faute d'empilement située sur un plan glissile $\{111\}$ (Bekov et al., 1999). La conservation du vecteur de Burgers s'écrit :

$$\mathbf{b} = 1/2 a [1 \ 1 \ 0] = \mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 = 1/6 a [2 \ 1 \ 1] + 1/6 a [1 \ 2 \ -1]$$

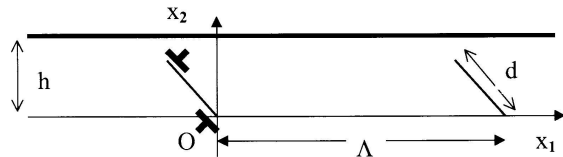


Schéma de la dissociation d'une dislocation vis en deux partielles à 30° .

Les deux partielles se repoussent avec une force qui varie en $1/r$ où r est la séparation entre les partielles. La formation de la faute entre les dislocations partielles produit une augmentation de l'énergie de $\gamma_l r$, ce qui donne lieu à une force attractive par unité de longueur γ_l . A la distance d'équilibre d , la force attractive γ_l est exactement opposée à la force répulsive élastique et l'équation d'équilibre est :

$$\gamma_l = \mu / (2 \pi d) [(\mathbf{b}_2 \cdot \boldsymbol{\xi}_2) (\mathbf{b}_3 \cdot \boldsymbol{\xi}_3) + \{(\mathbf{b}_2 \times \boldsymbol{\xi}_2) \cdot (\mathbf{b}_3 \times \boldsymbol{\xi}_3)\} / (1-\nu)]$$

où $\boldsymbol{\xi}_{2,3}$ correspondent aux lignes de dislocations.

Pour des dislocations à 30° où les partielles sont inclinées d'un angle $\beta = \pm 30^\circ$ par rapport aux lignes, la distance de séparation est donnée par (Read, 1953) :

$$d = \mu b_2^2 / (8 \pi \gamma_l) (2-\nu) / (1-\nu) [1-2 \nu \{\cos(2\beta)\} / (2-\nu)]$$

Compte-tenu des relations :

$$[2 \ 1 \ 0] = 3/2 [1 \ 1 \ 0] + 1/2 [1 \ -1 \ 0] \text{ et } [1 \ 2 \ 0] = 3/2 [1 \ 1 \ 0] - 1/2 [1 \ -1 \ 0]$$

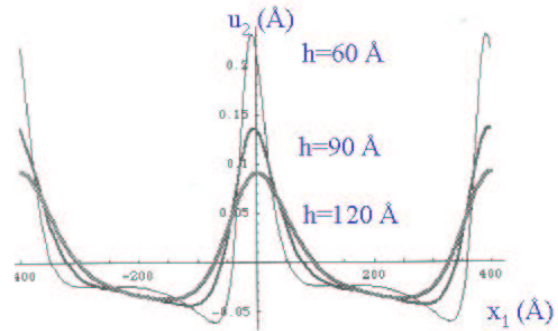
Le vecteur de Burgers de la dislocation dissociée peut s'écrire comme la somme de deux composantes situées à deux altitudes différentes :

$$1/2 a [1 \ 1 \ 0] \rightarrow 1/4 a [1 \ 1 \ 0] + 1/12 a [1 \ -1 \ 0] + 1/6 a [0 \ 0 \ 1] + 1/4 a [1 \ 1 \ 0] - 1/12 a [1 \ -1 \ 0] - 1/6 a [0 \ 0 \ 1]$$

Pour une seule famille de dislocation ($\mathbf{x}_3 // [1 \ 1 \ 0]$), le calcul de u_2 s'effectue donc en considérant le module d'un vecteur de Burgers vis effectif ($\pm 1/12 a$), ainsi que le module

d'un vecteur de Burgers coin effectif ($\pm 1/6 a$). Un calcul élastique de superposition directe de ces effets donne des résultats très proches du calcul exact où l'on considère la création de la faute d'empilement entre les deux dislocations (collaboration avec R. Bonnet, non publié). Ces calculs permettent d'estimer la modulation de hauteur induite par le seul effet élastique pour un réseau de dislocation vis lorsqu'on prend en compte la dissociation¹³. La figure suivante montre que cet effet est faible et qu'il devient notable seulement pour des épaisseurs petites par rapport à la longueur de dissociation d .

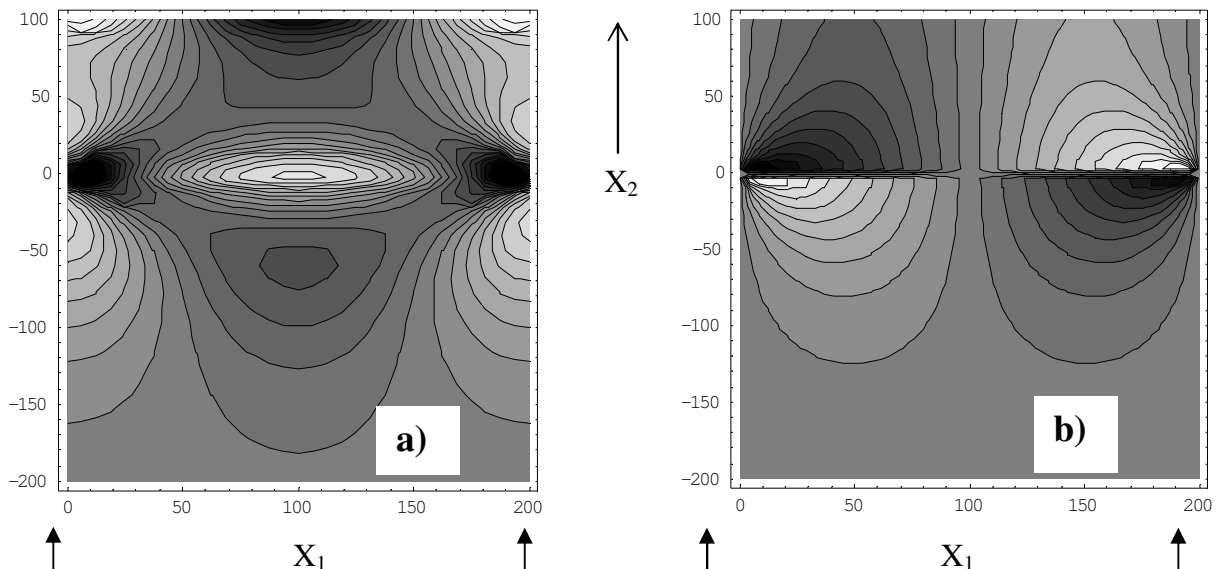
Calcul du champ de déplacement u_2 perpendiculaire à la surface induit par la dissociation d'un seul réseau de dislocations vis pour trois épaisseurs de la couche collée (60, 90, 120 Å). La période du réseau est $\Lambda = 400$ Å et la distance de dissociation d des dislocations est de 33 Å.



III.C.2.2 Cas des dislocations coin : ($\vec{b} \perp \vec{x}_3$).

Il s'agit d'une situation plus compliquée que celle des dislocations vis puisque l'on peut avoir $\mathbf{b} \parallel \mathbf{x}_1$ ou $\mathbf{b} \parallel \mathbf{x}_2$. Le cas $\mathbf{b} \parallel \mathbf{x}_1$ correspond au désaccord paramétrique entre deux matériaux épitaxiés. Il est étudié du point de vue de l'auto-organisation dans le cas du système Co/Ag/MgO dans le cadre de la thèse de Frédéric Leroy (soutenance en 2004).

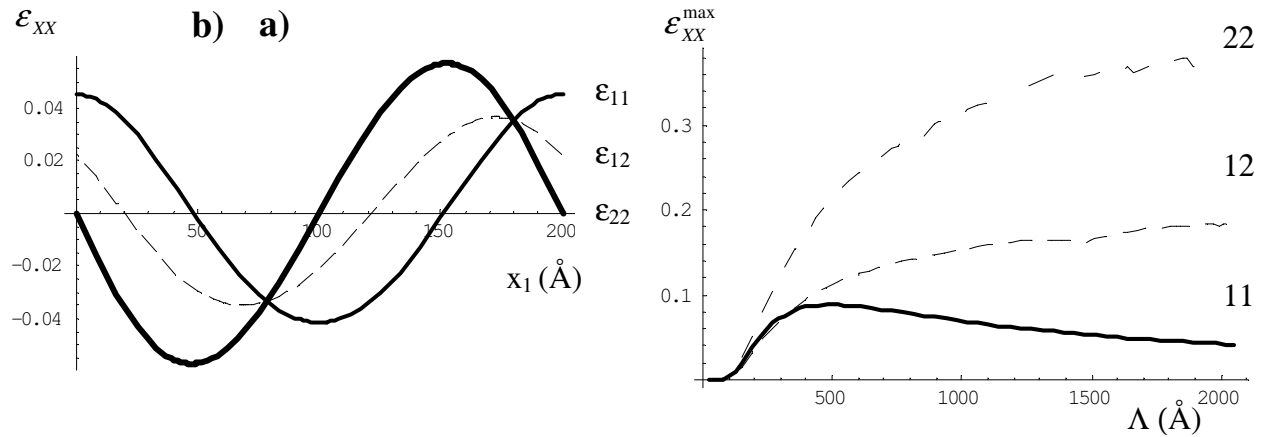
Lorsque $\mathbf{b} \parallel \mathbf{x}_2$, on se trouve dans le cas d'une dislocation de flexion pure idéale ($u_3=0$). Ce cas est différent de l'observation expérimentale qui met en jeu des dislocations mixtes, alternées et consécutives, mais il est suffisamment simple pour pouvoir être traité analytiquement. Les équations donnant u_1 et u_2 sont trop longues pour être rapportées ici, mais elles sont illustrées par les contours de la figure suivante obtenue pour $\Lambda/h=2$.



Coupe des champs de déplacement a) u_1 et b) u_2 d'un substrat collé d'épaisseur 100 Å et de période 200 Å. L'échelle est linéaire en niveaux de gris, le blanc (noir) correspond à une valeur positive (négative). L'origine des axes correspond à la position d'un cœur de dislocation.

¹³ Cela nous sera utile dans le chapitre IV où on discutera des morphologies de surface.

Les trois déformations ε_{11} , ε_{22} , ε_{12} doivent être prises en compte pour décrire la surface. Comme on peut le voir sur l'exemple de la figure suivante, calculée avec $\Lambda/h=2$ et $b=b_2=1 \text{ \AA}$, ces trois composantes ont le même ordre de grandeur, plus grand que celui des dislocations vis. L'évolution de l'intensité du maximum en fonction de Λ pour $h=100 \text{ \AA}$ dépend fortement de la composante considérée.



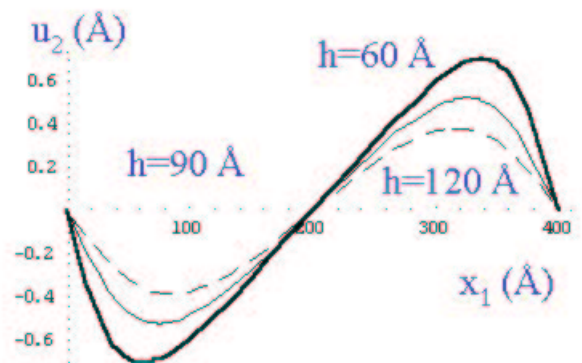
a) Tracé de la déformation ε_{XX} ($XX=11,22,12$) de surface en fonction de x_1 (les dislocations sont à $x_1=0$ et $x_1=200 \text{ \AA}$), b) maximum de la déformation ε_{XX}^{\max} en fonction de Λ pour $h=100 \text{ \AA}$ et $b_2=1 \text{ \AA}$ ($b_1=b_3=0 \text{ \AA}$). Notez que la position en x_1 des maximums de a) dépend de Λ . L'origine des axes est à la position du cœur de la dislocation.

Comme on peut le voir sur la figure b), ε_{11} tend vers 0 pour de grands Λ avec un maximum vers $\Lambda/h=5$, alors que ε_{22} et ε_{12} ont un comportement monotone qui tend respectivement vers $1/2$ et $1/4$.

III.C.2.3 Cas des dislocations mixtes.

Dans le cas de dislocations mixtes, on doit prendre en compte toutes les composantes du vecteur de Burgers. L'exemple ci-contre correspond au cas le plus simple du déplacement perpendiculaire à la surface u_2 induit par un réseau de dislocations à 60° à la surface du Si. Seule la composante en x_2 du vecteur de Burgers contribue au déplacement. On peut constater que l'amplitude de déplacement est environ trois fois plus grande que pour un seul réseau de dislocations vis dissociées.

La prise en compte de l'alternance des dislocations mixtes consécutives est difficile car elle nécessite la prise en compte de tous ces ingrédients dans d'une supercellule de calcul.



Déplacement perpendiculaire à la surface u_2 d'un réseau de dislocations à 60° . $L=400 \text{ \AA}$ épaisseur h variable.

III.D. Diffraction en incidence rasante des réseaux de dislocations.

III.D.1 Mesure du réseau latéral de déplacement atomique en diffraction en incidence rasante, exemples.

III.D.1.1 Caractéristiques générales du réseau réciproque

Les caractéristiques générales du réseau réciproque induit par les réseaux de dislocations peuvent être expliquées dans le cadre de la théorie des perturbations d'un milieu continu (Champeny, 1973). L'amplitude diffusée est exprimée en fonction de la densité électronique non perturbée :

$$F(\mathbf{k}) = F_0(\mathbf{k}) + \frac{1}{(2\pi)^3} F_0(\mathbf{k}) \otimes A(\mathbf{k})$$

où

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})[1 + a(\mathbf{r})],$$

$$F(\mathbf{k}) = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad F_0(\mathbf{k}) = \int \rho_0(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad A(\mathbf{k}) = \int a(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Si l'on considère une onde plane $a(\mathbf{r}) = a_0 \cos[\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \varphi_a]$, les pics du réseau réciproque \mathbf{k}_i correspondant à $F_0(\mathbf{k})$ produisent des pics supplémentaires positionnés en $\mathbf{k}_i \pm \mathbf{q}$. Pour la combinaison de deux perturbations $a(\mathbf{r})$ et $b(\mathbf{r})$ ($b(\mathbf{r}) = b_0 \cos[\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - \varphi_b]$ est aussi supposée harmonique) correspondant par exemple à la rotation et à la flexion des deux cristaux¹⁴, l'équation précédente s'applique deux fois et l'on obtient :

$$F(\mathbf{k}) = F_0(\mathbf{k}) + \frac{1}{(2\pi)^3} F_0(\mathbf{k}) \otimes [A(\mathbf{k}) + B(\mathbf{k})] + \frac{1}{(2\pi)^6} F_0(\mathbf{k}) \otimes A(\mathbf{k}) \otimes B(\mathbf{k})$$

Le troisième terme montre que les pics supplémentaires de la première modulation en $\mathbf{k}_i \pm \mathbf{q}$ donneront lieu eux aussi à des satellites aux positions $\mathbf{k}_i \pm \mathbf{q} \pm \mathbf{p}$. Une estimation de l'intensité des satellites peut être obtenue dans le cas d'un déplacement harmonique (Champeny, 1973). Si l'on considère une assemblée de centres diffusants déplacés de leurs positions initiales par une onde harmonique : $\mathbf{r}'_i = \mathbf{r}_i + \mathbf{a}_0 \sin[\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} + \varphi]$, alors :

$$F(\mathbf{k}) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp(in\varphi) J_n(-\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_0) F_0(\mathbf{k} - n\mathbf{q})$$

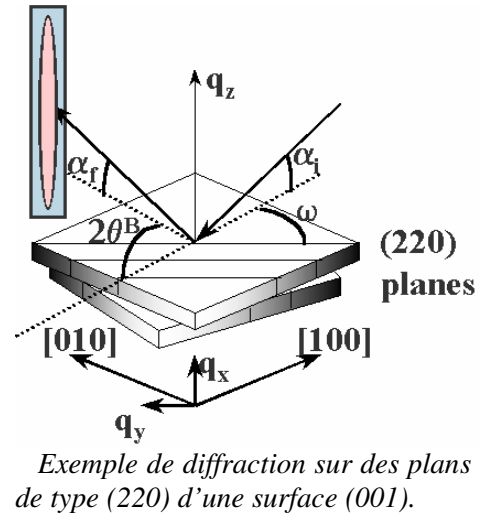
où J_n est une fonction de Bessel du premier type et d'ordre n . Cela montre qu'un ensemble de fonctions d'amplitude $J_n(-\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_0)$ déplacées par une quantité $n\mathbf{q}$ sont superposées à la fonction d'origine $F_0(\mathbf{k})$. Le même formalisme peut être utilisé pour combiner deux perturbations, et la fonction de Bessel peut être développée en série pour $\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_0 \ll 1$ afin d'obtenir une estimation des intensités des satellites pour des ondes de déplacement harmoniques.

Une deuxième méthode, plus réaliste puisqu'elle tient compte de la nature des dislocations, consiste à calculer à partir de modèles analytiques les champs de déplacement (Bonnet et Verger-Gaugry, 1992). Elle sera appliquée dans ce mémoire au cas des réseaux idéaux de dislocations vis, mais elle est complètement généralisable dans son principe aux réseaux de dislocations coin.

¹⁴ Ce calcul est simplement illustratif puisque les ondes des réseaux de dislocation ne sont pas longitudinales.

III.D.1.2 Géométrie de diffraction en incidence rasante et fonction de résolution.

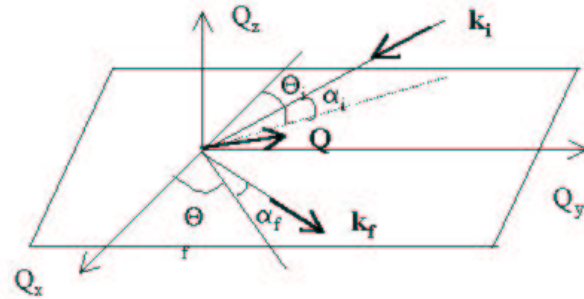
Les expériences de diffraction en incidence rasante ont été effectuées à l'ESRF sur les lignes ID 10, BM 02 et BM 32. Dans cette géométrie, le faisceau incident de rayons X (de vecteur d'onde \mathbf{k}_i) a un angle rasant α_i par rapport à la surface. Le faisceau diffracté (de vecteur d'onde \mathbf{k}_f) est détecté à un angle α_f par rapport à la surface et à un angle dans le plan 2θ par rapport au faisceau transmis (voir la figure ci-contre). On appelle transfert de moment la quantité $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$. On décompose en général ce vecteur en ses deux projections \mathbf{Q}_\perp et \mathbf{Q}_\parallel respectivement perpendiculaire et parallèle à la surface (voir les schémas ci-dessous). Les raisonnements en angle et en position dans l'espace réciproque sont équivalents comme le montrent les équations ci-dessous.



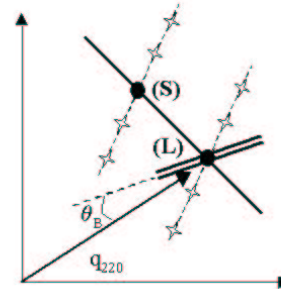
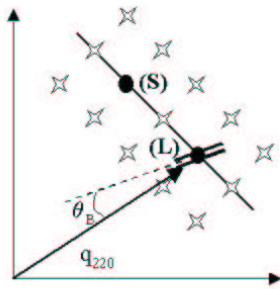
$$Q_x = k_0 (\cos \alpha_f \cos \theta_f - \cos \alpha_i \cos \theta_i)$$

$$Q_y = k_0 (\cos \alpha_f \sin \theta_f + \cos \alpha_i \sin \theta_i)$$

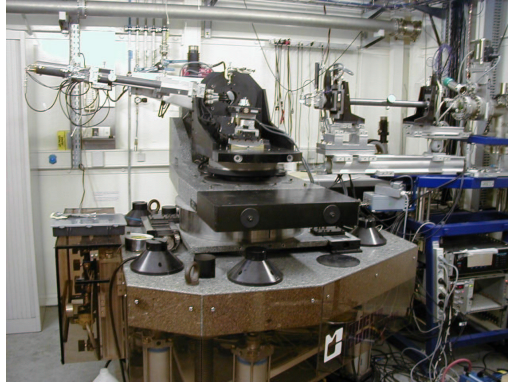
$$Q_z = k_0 (\sin \alpha_i + \sin \alpha_f)$$



Une vision schématique dans le plan de diffraction (à $Q_z=0$) des pics satellites provenant de réseaux de dislocation vis ou mixtes est représentée ci-dessous :



Pour effectuer ces mesures, l'appareil doit posséder les axes nécessaires pour garantir l'incidence rasante par rapport à la surface. Un instrument adéquat consiste en un diffractomètre à 4-axes qui permet aussi un déplacement du détecteur hors du plan. En pratique plusieurs géométries existent, elles sont souvent imposées par les équipements nécessaires à la réalisation des expériences : chambre de dépôts ultra-vide, cryostat, cuve à liquides ... Un exemple de l'instrument GMT (responsable F. Rieutord) particulièrement versatile de la ligne CRG/IF de l'ESRF est montré si dessous.



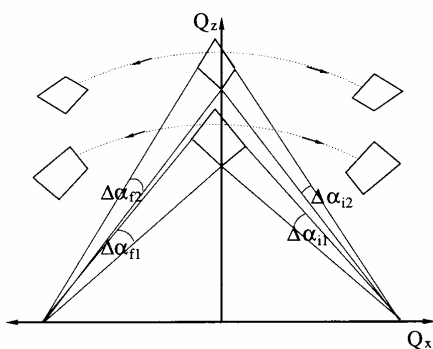
Le diffractomètre multi-techniques de la ligne CRG/IF (BM 32) de l'ESRF.

Quelle que soit la géométrie utilisée, un point clef de la description des effets instrumentaux est la *fonction de résolution* (voir les thèses de Véron, Guénard et Robach).

Pour une orientation donnée de l'échantillon et du détecteur, la fonction de résolution est définie par l'ensemble des points $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$ de l'espace réciproque qui peuvent diffracter autour d'un point \mathbf{Q}_0 sachant que :

- la divergence du faisceau incident (fixée en général par les fentes et les éléments d'optique du faisceau) et la résolution en énergie (définie par la source et les éléments d'optique) induit de petites variations de \mathbf{k}_i .
- l'acceptance angulaire des fentes de détection autorise de petites variations de \mathbf{k}_f .

La fonction de résolution forme dans l'espace réciproque un petit volume de points qui sont en position de diffraction. Une coupe de ce volume est représentée sur la figure suivante. Lors d'un balayage, ce petit volume se déplace par rapport au réseau réciproque du cristal, et un point particulier de l'espace réciproque du cristal continue à diffracter tant qu'il reste dans ce volume. La largeur d'un balayage sur un pic de Bragg infiniment fin correspond donc à la largeur de la fonction de résolution dans la direction considérée. La fonction de résolution est oblique car tangente à la sphère d'Ewald et fait un angle θ_B (angle de Bragg) avec le vecteur \mathbf{Q} de la réflexion considérée.



Coupe de la fonction de résolution dans l'espace réciproque.

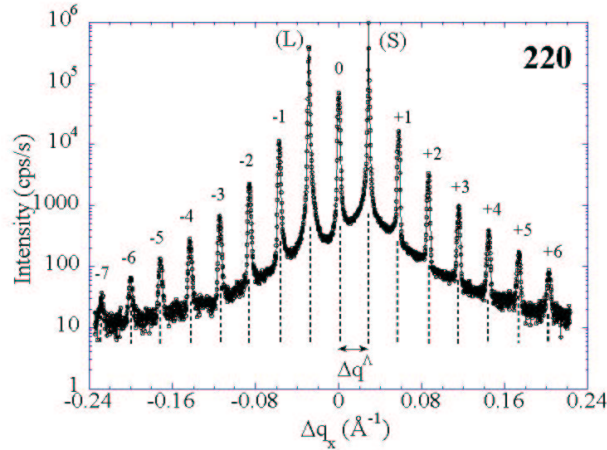
Quand la résolution dans le plan du détecteur est suffisamment petite, un mouvement combiné de l'échantillon et du détecteur donnera un transfert de moment le long du vecteur \mathbf{Q} , on parlera de balayage radial. Si on ne tourne que l'échantillon, on aura alors un balayage transverse (arc de cercle sur la figure ci-contre).

III.D.1.3 Diffraction d'un réseau de rotation pure, calcul.

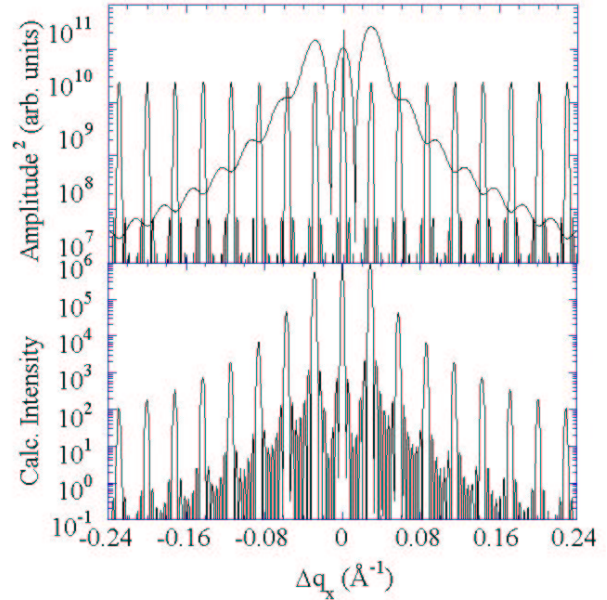
La figure ci-dessous montre un exemple de balayage transverse d'un réseau de rotation pure mesuré à l'ESRF avec une fonction de résolution suffisamment fine pour sélectionner les pics individuels de surstructure. Lors d'un balayage transverse, on tourne simplement l'échantillon autour de sa normale. On varie l'angle ω entre le faisceau incident et les plans diffractés (voir le schéma de principe donné auparavant).

Ces mesures peuvent être simulées quantitativement en utilisant une supercellule comprenant les deux cristaux désorientés. Seule l'application du champ de déformation de

rotation permet d'obtenir les pics satellites mesurés. Une simple figure de Moiré de deux cristaux rigides ne contient pas d'information sur les champs de déplacement et ne donne pas de pics supplémentaires. L'approximation cinématique permet de décomposer l'amplitude diffusée en un produit d'un facteur de forme relié à la supercellule déformée (le champ de déplacement est celui qui est décrit dans le chapitre précédent) et d'un terme relié à la répétition des supercellules (Eymery et al., 2003).



Balayage transverse d'un échantillon ayant un réseau carré de dislocations vis. ($\psi=1.005^\circ \pm 0.002$, $h=100 \text{ \AA}$). Le détecteur est fixé à l'angle de Bragg $2\theta_B^{(220)}$, l'échantillon est tourné de ω autour de sa normale (Eymery et al. 2003). L'incidence et l'émergence du faisceau est 0.11° et $\lambda=0.68507 \text{ \AA}$. L'intensité mesurée est tracée en fonction de $\Delta q_x \approx 4\pi(\omega-\omega_0)\sin(\theta_B)/\lambda$ où ω_0 est l'angle situé entre le pic du substrat et de la couche.



Calcul cinématique du balayage transverse de la courbe de gauche. Réflexion (220) du joint de rotation pure : $\psi=1.0052^\circ$, $h_{couche} \approx 10 \text{ nm}$, $h_{substrat} \approx 13 \text{ nm}$. L'absorption n'est pas prise en compte. La courbe du haut montre l'amplitude au carré du facteur de superstructure ainsi que le terme de réseau (9 répétitions de la supercellule). La courbe du dessous correspond au produit de ces deux termes (Eymery et al., 2003).

La diffraction créée par un joint de grain de rotation aux petits angles a été analysée par Vardanyan et al. (1987 et 1988) dans le cadre du modèle cinématique et pour des bicristaux infinis. L'intensité $I_{m,n}$ des réflexions principales et des satellites s'exprime en fonction des deux paramètres $n=(\mathbf{h} \ \mathbf{k} \ \mathbf{l}) \cdot \mathbf{b}$ (la théorie n'est développée que pour n pair) et m ordre du satellite. Les réflexions principales apparaissent pour $m=n$. Un des résultats principaux des calculs prédit que l'intensité des réflexions secondaires obéissent aux relations de proportionnalités suivantes:

$$R_{m,n} \propto |n| / (n^2 - m^2) \text{ pour } |m| < |n|$$

$$R_{m,n} \propto n^2 / [|m|(m^2 - n^2)] \text{ pour } |m| > |n|$$

Ainsi pour $n=(2 \ 2 \ 0) \cdot \mathbf{1}/2 \ (\mathbf{1} \ \mathbf{1} \ \mathbf{0})=2$, on a $R_{m,2}=4/|m|(m^2-4)$ pour $|m|>2$ ce qui peut être directement comparé aux expériences et aux calculs de supercellule (résultats non publiés).

III.D.1.4 Diffraction d'un réseau de rotation et de flexion.

Les réseaux combinés de rotation et de flexion ont été étudiés sur la ligne ID10A de l'ESRF. Comme le montre le schéma suivant, la fonction de résolution coupe le pic du substrat (S) et le pic de la couche (L) le long de la direction x perpendiculaire au transfert de moment. C'est à dire approximativement le long de la ligne S-L correspondant à la direction $\langle 220 \rangle$. La mesure de l'angle de rotation n'est donc pas dépendante de la fonction de résolution. Par contre, les lignes des dislocations de flexion n'étant pas perpendiculaires aux directions $\langle 220 \rangle$, la position mesurée des pics de surstructure va directement en dépendre. La mesure combinée de deux réflexions équivalentes permet de traiter quantitativement cet effet de projection. La figure ci-dessous (à droite) montre deux balayages transverses des réflexions (220) et $(2\bar{2}0)$ en incidence et émergence rasante qui permettent de remonter aux angles de flexion et de rotation, et aux distances moyennes entre les réseaux (pour plus de détails se référer à Eymery et al., 2002).

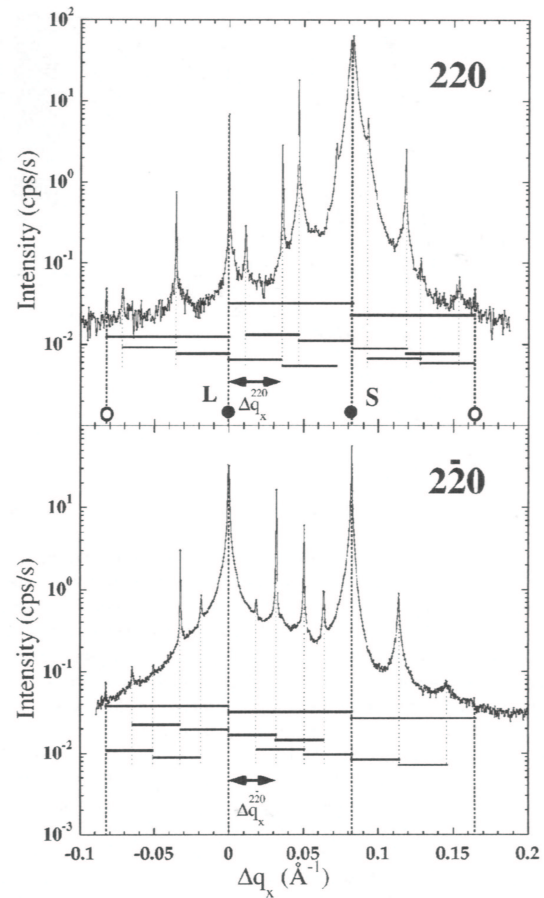
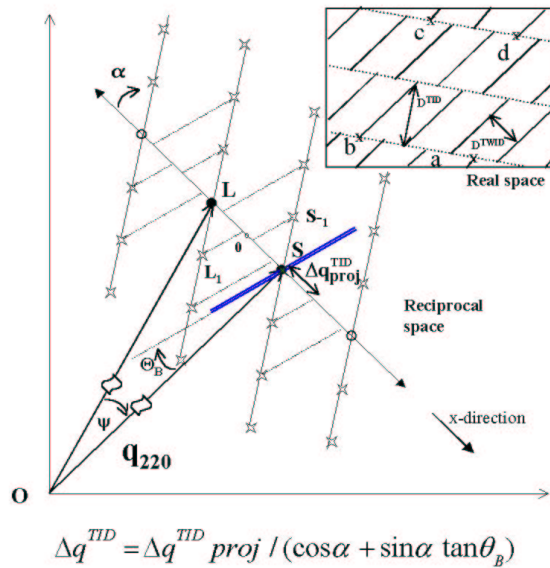


Schéma des pics de surstructure obtenus au voisinage d'une réflexion (220) lors d'un collage moléculaire de flexion et de rotation. Les cercles (étoiles) correspondent aux pics de déplacements périodiques mesurés. Les cercles pleins notés L (S) correspondent aux pics de Bragg de la couche et du substrat. La fonction de résolution est indiquée par des lignes pointillées. L'insert montre un schéma des lignes de dislocations dans l'espace réel pour une seule famille du réseau de dislocations vis. Noter le décalage de $D^{TWID}/2$ induit par les interactions entre des dislocations de type vis et 60° .

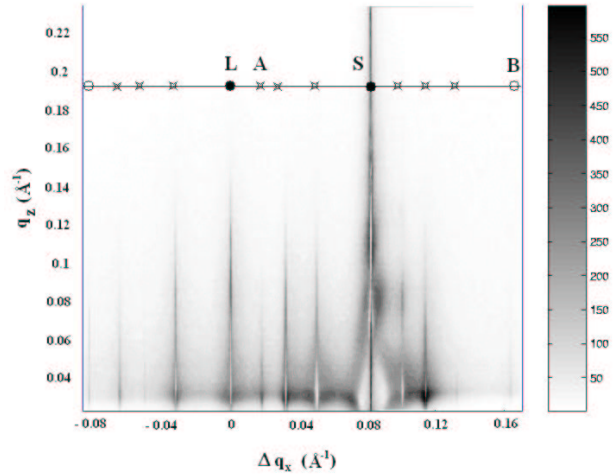
Exemple de balayage transverse (rotation de l'échantillon autour de sa normale) pour deux réflexions équivalentes (220) et $(2\bar{2}0)$ d'un collage moléculaire de flexion et de rotation ($\psi=1.437 \pm 0.004^\circ$, $\theta=0.573 \pm 0.005^\circ$).

$\Delta q_x \approx 4\pi(\omega - \omega_0)\sin(\theta_b)/\lambda$ où ω_0 est l'angle situé entre le pic du substrat et de la couche. Les angles d'incidence et d'émergence sont respectivement $\alpha_i = 0.17^\circ$ (0.13°), $\alpha_f = 0.34^\circ$ (0.26°).

Les pics dans le plan, mesurés précédemment, sont allongés le long de la direction perpendiculaire au plan de collage. Cela provient de la troncature des deux cristaux perpendiculairement à l'interface par le champ de déplacement périodique. L'utilisation d'un détecteur linéaire à fil permet de mesurer à la fois les tiges de troncature des réflexions des deux cristaux et des pics de surstructure. L'analyse quantitative semi-empirique de la décroissance de ces pics par le carré d'une fonction Lorentzienne :

$$I_{sat}(q_z) = I_{0\ sat} [a / (a^2 + q_z^2)]^2$$

permet de quantifier la portée du champ de déformation par rapport à l'épaisseur de la couche collée (voir Eymery et al., 2002).



Cartographie de l'espace réciproque au voisinage d'une réflexion (220) d'un substrat collé. Le pic en $q_x=0$ (0.008 \AA^{-1}) correspond à la couche (substrat). Les autres pics sont des pics de déformation (d'après Eymery et al., 2002).

III.E. Perspectives d'études sur les réseaux de dislocations.

L'analyse du réseau de diffraction d'un collage moléculaire n'avait pas été réalisée dans la littérature exceptée les mesures de quelques pics de surstructures (Howes et al., 1998 ; Nielsen et al., 1999 et 2002). Nous avons détaillé dans ce travail les caractéristiques générales du réseau réciproque, et simulé des balayages transverses dans le cas des collages en rotation.

Pour compléter cette étude, il est possible de développer une approche voisine de celle adoptée pour résoudre les reconstructions de surface en cristallographie : mesurer un grand nombre de réflexions (dans le plan et hors du plan) et comparer leurs intensités à celles déduites du calcul. Cela permettra de confirmer la validité de la théorie de l'élasticité continue isotrope pour modéliser le champ de déplacement dans le cristal, et de quantifier l'importance de la dissociation pour les faibles épaisseurs. Ce type d'étude pourrait aussi être généralisé aux joints de flexion.

Grâce au contrôle du pas entre les dislocations, on peut imaginer de regarder l'interaction entre les réseaux de dislocation lorsque l'on soumet le système à une contrainte mécanique ou thermique. Ceci peut être réalisé en diffraction en incidence rasante pour des pas relativement faibles mais aussi en topographie de rayons X pour des pas de plusieurs microns.

Enfin, des premières expériences de diffraction ont montré que toutes les techniques d'analyses décrites dans ce chapitre s'appliquent aussi aux collages de plaques (111). Le plan (111) étant glissile pour ces dislocations, on devrait pouvoir attendre de ces collages une stabilité accrue des réseaux vis à vis d'un amincissement thermique.

IV. Croissance de boîtes quantiques Si et Ge sur des réseaux de dislocations.

IV.A Croissance de boîtes quantiques de silicium.

L'influence des réseaux de dislocations sur la localisation de petites boîtes de Si a été validée grâce à des dépôts de Si sur des substrats collés ayant une fine couche d'oxyde¹⁵ (thèse F. Fournel, 2001). La figure ci-dessous montre la différence entre des dépôts de Si par LP-CVD (« Low Pressure Chemical Vapor Deposition ») sur un substrat standard et sur un substrat collé, recuit à 650°C pendant une heure après un dégazage d'une nuit à 250°C.

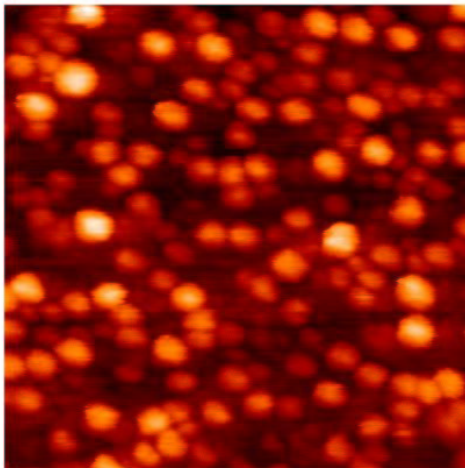


Image STM de l'auto-organisation standard obtenue par LP-CVD (Echantillons T. Baron). Echelle 100 nm x 100 nm.

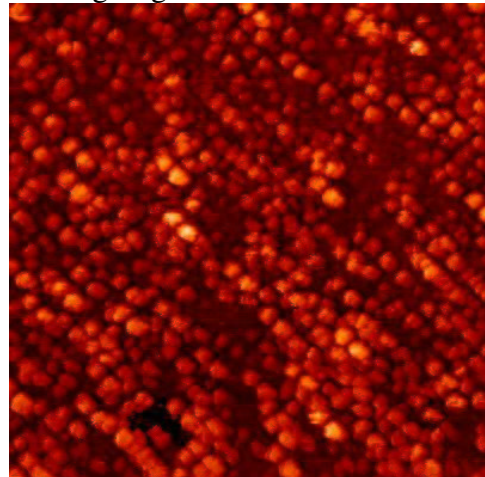


Image STM de l'auto-organisation sur un réseau de dislocations (torsion 5°, flexion 0.7°). Hauteur des îlots : 2-3 nm, distance entre îlots : 8 nm. Echelle de l'image : 200 nm x 200 nm.

Pour l'échantillon de droite, les îlots nanométrique (hauteur 2-3 nm, diamètre 4-6 nm) s'organisent principalement le long des lignes moyennes des dislocations de flexion et la distribution en taille est meilleure que celle obtenue sur l'échantillon de référence de gauche. Une analyse en transformées de Fourier ou en auto-corrélation d'une image plus grande montre que l'organisation est moins bonne le long des lignes de dislocation (ligne diffuse dans la transformée de Fourier ou dans l'auto-corrélation) que perpendiculairement à ces lignes.

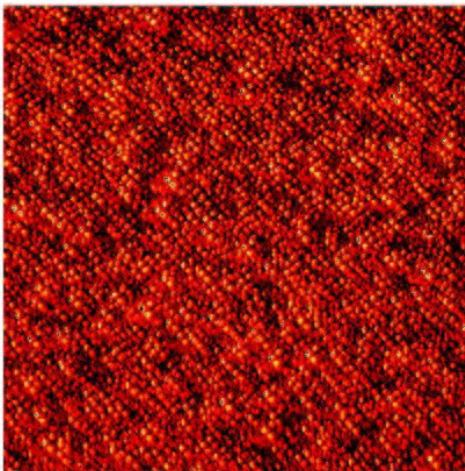
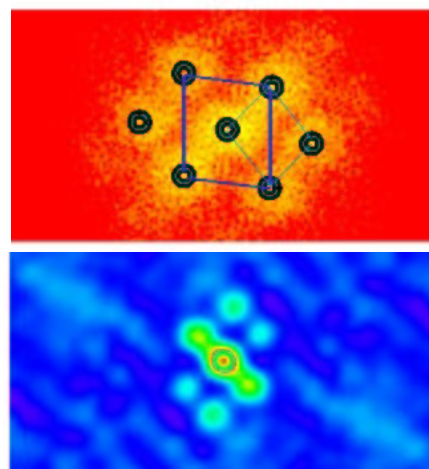


Image STM (2000x2000 nm) de l'échantillon de la figure précédente (Fournel, 2001).



Transformée de Fourier et auto-corrélation de la figure de gauche.

¹⁵ Cet oxyde est suffisamment mince (12 Å) et les boîtes petites pour obtenir un effet de blocage de Coulomb à température ambiante. Ces expériences sont encore à développer sur ce type de matériaux.

On retrouve ici l'effet de flexion des cristaux qui induit un réseau régulier de lignes de sites de nucléation/croissance. La mise en ordre le long de ces lignes provient probablement d'une zone de capture qui définit une distance moyenne équivalente à la distance entre ligne et un pavage de la surface de type Voronoï. Cet effet a été simulé par des calculs Monte-Carlo (voir Ngo et al., 1996) pour des lignes isolées. La création d'un ordre à longue distance s'observe d'une façon générale lors de croissance sur des motifs lithographiés (Kamins, 1999).

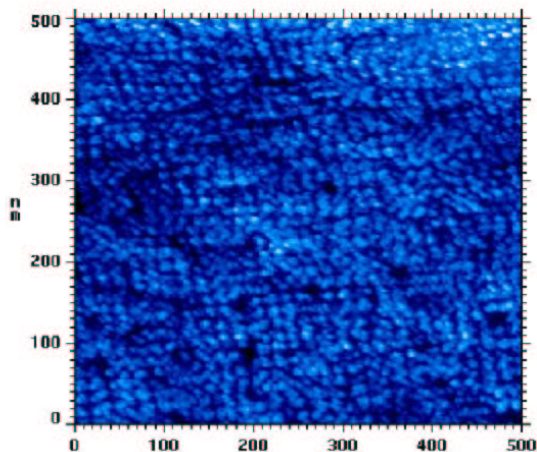
La mise en ordre à longue distance apparaît après un recuit à 650°C pendant 1 heure. Les surfaces ne sont pas organisées juste après le dépôt et un dégazage d'une nuit à 250°C destiné à faciliter l'observation par STM. Cela démontre l'importance du phénomène de coalescence et/ou de mûrissement sur la mise en place du phénomène. On ne peut donc pas parler simplement de maîtrise des sites de nucléation des îlots, mais plutôt des sites de nucléation/croissance comme on l'a fait dans ce mémoire.

Ces expériences posent de plus la question de savoir s'il est préférable d'utiliser l'effet de contrainte élastique sur des surfaces planes ou un effet de morphologie induit par les dislocations. Dans l'exemple ci-dessus, on a à la fois un champ de déformation et des « marches » de surface résultant de la composante coin de flexion des cristaux.

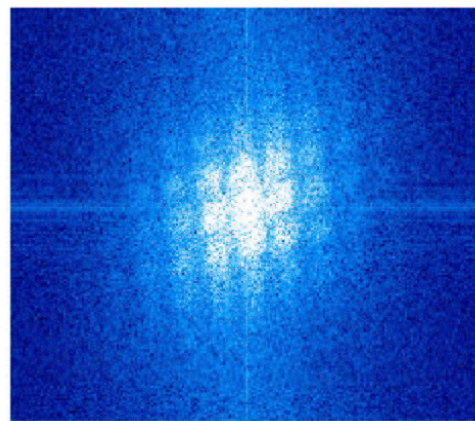
IV.B Croissance de boîtes utilisant la nanostructuration de surface.

IV.B.1 Nanostructuration et réseau de dislocations.

Les premières modulations morphologiques de la surface ont été observées sur des échantillons présentant de la flexion et de la rotation avec des angles du même ordre de grandeur (voir un exemple ci-dessous).



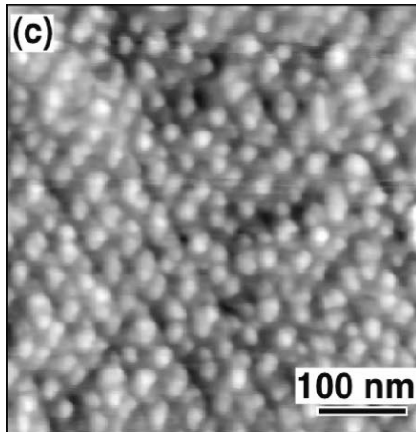
Surface de très faible rugosité corrélée latéralement obtenue sur un substrat de Si collé recuit sous vide au-delà de 600°C (épaisseur environ 100 Å, rotation $\approx 1.33^\circ$, flexion $\approx 0.48^\circ$). Echelle 500 nm x 500 nm. Amplitude de la rugosité 3-4 Å, longueur de corrélation : ≈ 170 Å.



Transformée de Fourier de la figure de gauche. Le réseau obtenu n'est pas carré ce qui s'explique par la présence des deux types de réseaux de flexion et de rotation (et dans une moindre mesure par la dérive du STM). Voir thèse Fournel, 2001.

Les films de Si sont obtenus par oxydation sacrificielle et désoxydés par de l'acide fluorhydrique à 10%. Cet acide est très sélectif (Hull, 1999) et attaque beaucoup plus le SiO₂ que le Si, mais il induit tout de même une légère sur-gravure du Si. Avant l'observation STM, l'échantillon est dégazé à 200°C. Un recuit supplémentaire à 600°C pendant une heure permet de faire apparaître une modulation périodique très faible de la hauteur de la surface dont le

pas et la symétrie sont liés aux réseaux sous jacent. Wind et al., 2001 ont utilisé une attaque chimique plus agressive (mélange CrO_3 - HF, classique pour les semi-conducteurs) qui révèle les champs de contrainte des couches. Cela permet d'atteindre des modulations de rugosité beaucoup plus importantes. Un exemple d'un échantillon collé avec des désorientations de rotation d'environ 0.6° et de flexion non contrôlée (mais inférieure à 0.4°) est représenté sur la figure ci-dessous.



Rugosité de surface corrélée obtenue par attaque chimique (CrO_3 - HF) d'un échantillon collé (rotation $\cong 0.6^\circ$, flexion $< 0.4^\circ$ non contrôlée). L'AFM donne une période latérale d'environ 38.6 nm et une hauteur de modulation d'environ 5 nm (d'après Wind et al., 2001).

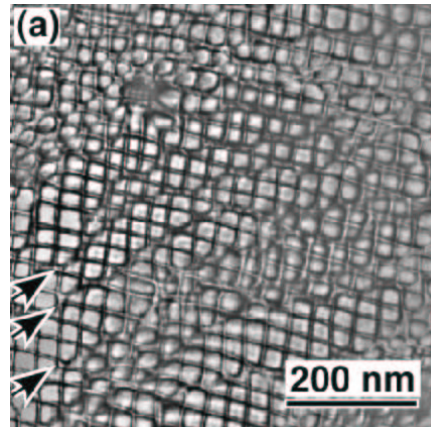


Image TEM de l'échantillon de gauche en faisceau faible (d'après Wind et al., 2001). Notez le manque de régularité des réseaux. La composante de flexion ne donne pas des lignes de dislocations moyennes linéaires et régulièrement espacées.

Le pas moyen auquel on accède est de 38.6 nm pour une hauteur de modulation d'environ 5 nm. Le texte de la publication ne donne pas la profondeur du réseau de dislocations enterrées et on ne sait même pas s'il reste une couche collée ou si l'attaque chimique est allée au-delà du plan de collage.

L'observation de l'image AFM de gauche montre que la morphologie de surface n'est pas très régulière ce qui peut s'expliquer par le caractère mal contrôlé de l'interface initiale : les dislocations de flexion sont très rapprochées et ont des lignes moyennes non linéaires et non régulièrement espacées.

Nous avons repris ces expériences avec nos échantillons de rotation pure et avec une attaque chimique à base d'un mélange d'acide nitrique, acétique et fluorhydrique.

Comme on le voit sur l'image AFM ci-contre, les résultats préliminaires sont très encourageants puisqu'ils démontrent que l'on peut obtenir une morphologie périodique (voir l'auto-corrélation et la transformée de Fourier ci-dessous) de pas et d'amplitude contrôlés.

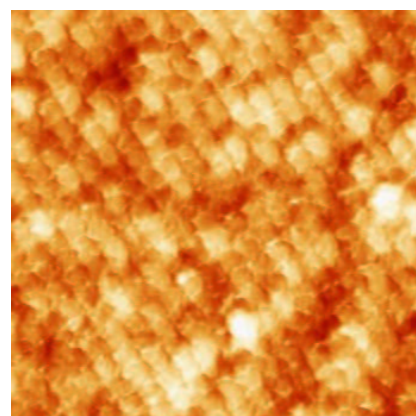
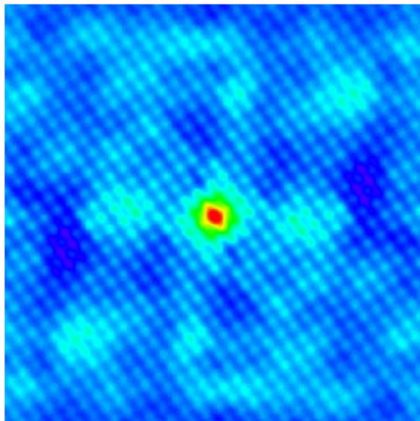
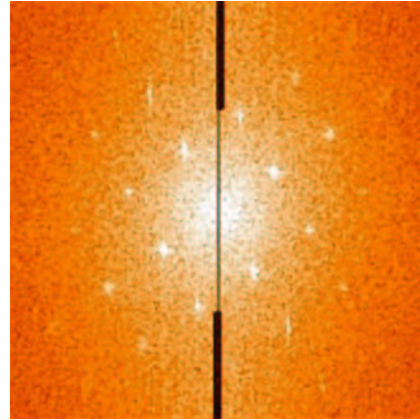


Image AFM d'une surface d'un substrat collé attaqué chimiquement (thèse F. Leroy, 2003). Echelle 500x500 nm. Le pas des motifs est d'environ de 25 nm en accord avec l'angle de rotation du collage (0.88°).



Auto-corrélation d'une image AFM d'une surface d'un substrat collé attaqué chimiquement. Echelle 1x1 μm .



Transformée de Fourier de l'image. Remarquez la symétrie carrée des pics de diffraction.

Ces expériences ont été confirmées par des mesures STM de meilleure résolution qui permettent d'estimer la profondeur des trous d'érosion.

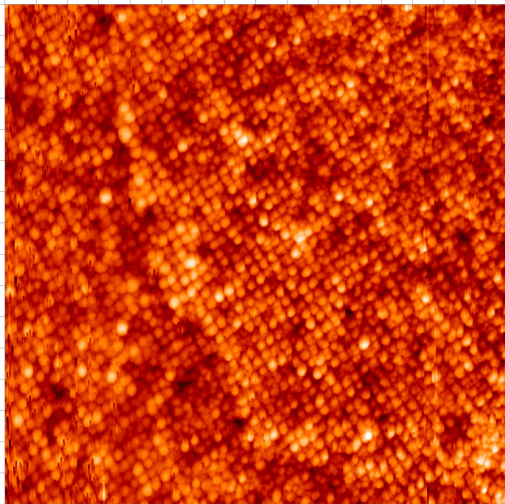


Image STM de l'échantillon de la figure précédente. Echelle 800x800 nm. Rugosité $rms= 2.46$ nm. Une marche est visible sur la diagonale de l'image. Les deux réseaux carrés sont décalés de la moitié de la période comme on l'a montré dans le chapitre décrivant les interactions entre dislocations.

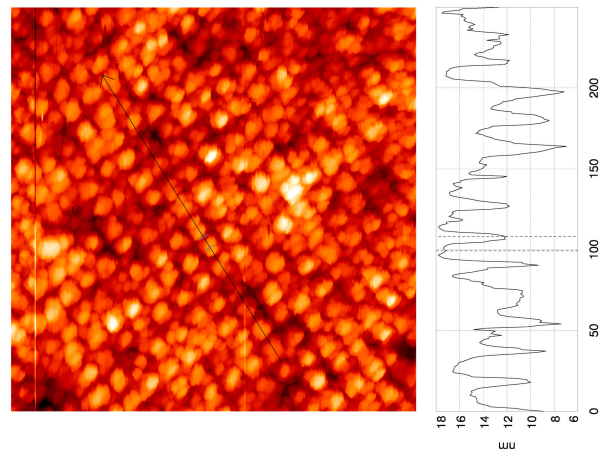


Image STM de l'échantillon de la figure précédente. Détail et profil de hauteur. Echelle 400x400 nm. La profondeur des trous est d'environ 6 nm.

L'analyse de l'auto-corrélation et de la transformée de Fourier des images montre clairement la symétrie carrée du réseau dislocations enterrées (aux dérives instrumentales près). Le pas latéral est en accord avec l'angle de rotation des deux réseaux de 0.88° mesuré à l'ESRF. L'auto-corrélation montre que la rugosité de surface est corrélée à longue distance et les profils indiquent que l'amplitude au fond des trous est d'environ 6 nm. L'homogénéité de l'attaque et l'amplitude dépend directement des conditions de l'attaque chimique. Dans le cas du mélange acide fluorhydrique - acétique - nitrique utilisé dans cet exemple, on a une auto-catalyse qui peut être inhibée par H_2O_2 , mais ce phénomène reste à étudier. La mise au point de l'attaque chimique consiste à contrôler l'épaisseur de Si attaqué et à quantifier l'influence du rapprochement de la surface libre par rapport à l'interface de collage (voire même le

dépassement de cette interface). Pour l'échantillon présenté dans ce mémoire, la diffraction du réseau de dislocations a été mesurée à l'ESRF avant et après l'attaque chimique. L'épaisseur avant attaque était d'environ 110 nm et les profils de diffraction sont à peu près équivalents avant et après l'attaque, ce qui suggère que l'on ait peu diminué l'épaisseur totale de la couche collée. Des études complémentaires seront à effectuer en TEM.

Pour conclure, la méthode présentée dans ce mémoire permet d'obtenir sur de grandes surfaces (le procédé est compatible 300 mm), une morphologie de pas et d'amplitude contrôlée à l'échelle nanométrique. Cette étude est originale car elle n'a pas d'équivalent à ma connaissance dans la littérature. L'optimisation de la préparation des surfaces va être poursuivie en explorant d'autres types d'attaque chimique.

IV.B.2 Exemple de dépôts de Ge sur des surfaces structurées.

Dans un premier temps, des dépôts de Ge ont été réalisés sur des surfaces préparées par une voie thermique où l'on n'a pas cherché spécifiquement à augmenter l'amplitude de la morphologie de surface (voir Leroy et al., 2002). L'image STM ci-dessous montre une surface de substrat collé après 1 heure de recuit à 400 °C. Les dislocations de flexion créées une ondulation de grande période ($\sim 135 \pm 5$ nm) et d'amplitude $\sim 8 \pm 1$ Å. Le réseau carré induit un gaufrage carré de période 36 ± 2 nm d'amplitude 2 ± 0.5 Å. Ces valeurs permettent de déduire les angles de désorientation des deux cristaux ($\psi = 0.61^\circ$, $\theta = 0.115^\circ$). Nous avons calculé les déformations induites par des réseaux de dislocations vis dissociées et par des dislocations à 60° . Ces déformations sont respectivement de 0.5 et 1 Å ce qui montre que l'on n'observe pas seulement une déformation élastique de la surface. On révèle, aussi dans ce cas, le champ de contrainte induit par les dislocations avec l'oxydation thermique et/ou l'attaque chimique utilisée pour désoxyder la surface. L'anisotropie de la morphologie de cette surface peut être quantifiée en analysant quantitativement les fonctions de corrélation hauteur-hauteur le long des ondulations de surface ou perpendiculairement à celles ci.

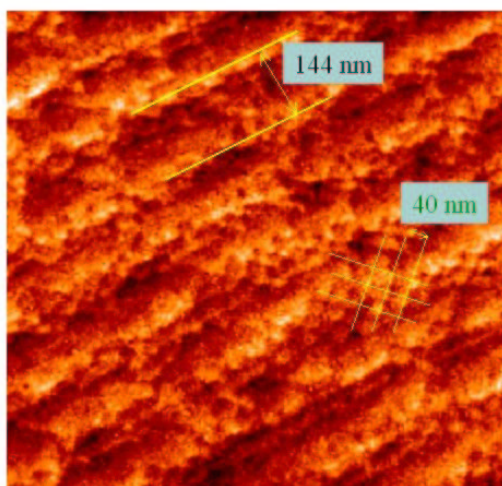
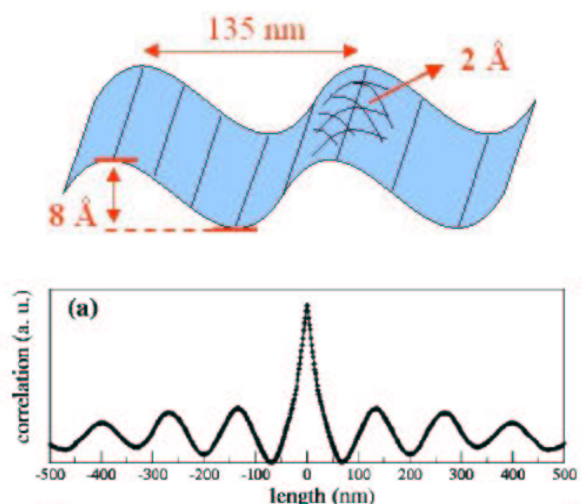


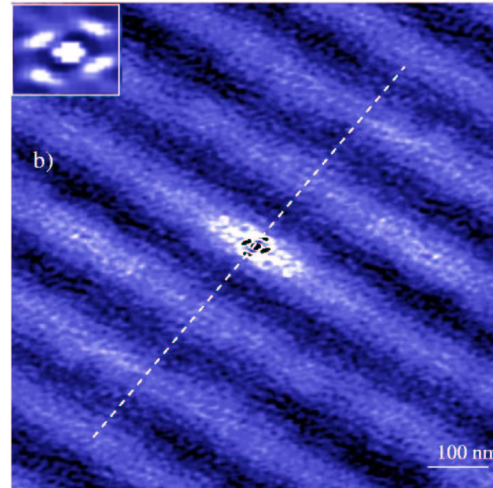
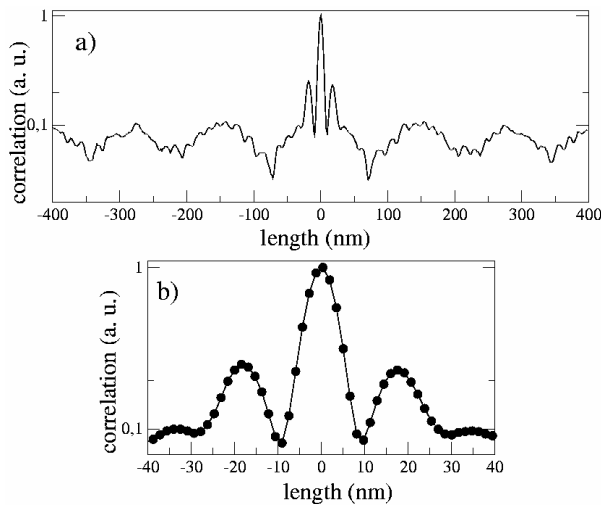
Image STM d'une surface de substrat collé ($\psi = 0.61^\circ$, $\theta = 0.115^\circ$) aminci à 10 nm par oxydation thermique sacrificielle. Echelle 1x1 μm .



Au-dessus, schéma de la surface indiquant les amplitudes. Au-dessous, tracé de la fonction d'auto-corrélation hauteur-hauteur dans une direction perpendiculaire aux modulations.

Des dépôts de Ge ont été réalisés sur cette surface (Leroy et al., 2002) à relativement basse température (350°C) pour obtenir de petits îlots. Dans un premier temps, la croissance

crystalline est standard par rapport à ce qui est reporté dans la littérature, elle procède par une couche de mouillage suivie d'une transition de type 2D-3D. A la fin du dépôt de 15 Å de Ge, on n'a pas de corrélation îlot-îlot. Celle-ci apparaît lors d'un recuit de 10 minutes à 450°C et une symétrie d'ordre 4 peut être mesurée sur la FFT ou sur la fonction d'auto-corrélation.



(a) Fonction d'auto-corrélation hauteur-hauteur dans la direction perpendiculaire aux modulations. (b) détail de la partie centrale.

Auto-corrélation de l'image STM du dépôt de 15 Å de Ge recuit à 450°C. L'insert montre le détail de la zone centrale.

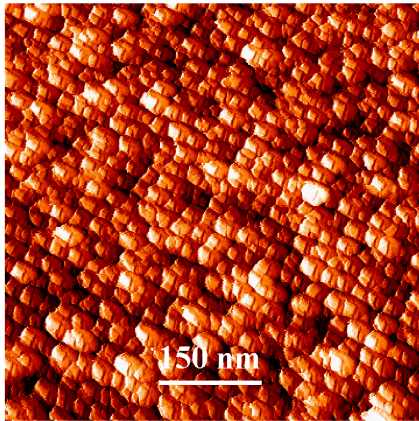
Une analyse quantitative montre que la longueur de corrélation est d'environ 18 nm entre les îlots (*i.e.* la moitié du pas des dislocations). L'ordre n'est pas excellent sur ces surfaces car on retrouve la distribution bimodale des tailles des îlots qui est observée classiquement dans la littérature (Medeiros-Ribeiro et al., 1998). Le fait que la mise en ordre se produise après un recuit montre que les îlots de Ge se réordonnent sur la surface comme on l'avait déjà observé dans le cas d'îlots de Si sur un oxyde ultra-mince. Ce mouvement est probablement induit par la contrainte avec une contribution élastique périodique de l'interface mais aussi par les interactions îlots-îlots (voir Liu et al., 2001). La simulation de ce phénomène est complexe puisqu'elle impose de prendre en compte à la fois la morphologie de la surface et les contraintes du système entre les dislocations et les îlots d'une façon cohérente.

V. Conclusion et perspectives.

Ce mémoire rapporte des travaux récents utilisant des réseaux de dislocations enterrés dans des films minces. Ces études nous ont donné l'occasion de développer des matériaux complètement nouveaux grâce à la collaboration avec le CEA-LETI qui a un savoir-faire reconnu dans le domaine des collages moléculaires. Ils ont permis d'éclaircir certains aspects structuraux qui se produisent lors des mécanismes de collage ou lors de l'établissement des réseaux de dislocations et de tester la croissance cristalline de boîtes quantiques sur ce type de substrat. Ce travail va principalement être approfondi sur les pistes suivantes :

- **L'optimisation des surfaces de morphologie contrôlée.**

Il s'agira principalement d'améliorer le contrôle et la compréhension des mécanismes des attaques chimiques et de valider l'utilisation de ces substrats pour différentes applications.



Dépôt de 9 Å de Ge à 450 °C sur un substrat obtenu par attaque chimique d'un réseau de dislocations enterrées.

Des dépôts de semi-conducteurs (éventuellement après oxydation de la surface) seront bien sûr poursuivis (voir la thèse de Fabien Leroy, 2003). La figure de gauche montre une localisation de la matière au sommet d'îlots gravés de Si pour un dépôt de 9 Å de Ge à 450°C. Cette épaisseur correspond à environ 6.4 monocouches, elle est juste au-delà de l'épaisseur critique de la transition 2D-3D. Une croissance standard sur un substrat plan à la même température procède par croissance d'îlots hémisphériques disposés aléatoirement. Cette approche est directement utilisable pour organiser d'autres objets nanométriques organiques ou inorganiques. Nous allons notamment développer en collaboration avec d'autres laboratoires le dépôt de métaux magnétiques pour profiter du positionnement nanométrique qu'offrent ces surfaces à motif.

Nous voudrions aussi développer dans le cadre d'un projet européen une étude intitulée : « Self-organized nanopyramids and surface nanopatterning to tailor conformation and function of selected proteins ». Il s'agit d'un projet transversal où l'on va s'attacher à comprendre les mécanismes aux interfaces entre des solides inorganiques et des molécules de protéines (par exemple albumine et globuline). Nous allons nous attacher à montrer que des substrats de morphologie contrôlée : boîtes quantiques ou surfaces de Si à pas et amplitudes variables, changent la conformation et la fonction des protéines en fonction des caractéristiques de la rugosité de surface (Müller et al., 2001, Riedel et al., 2001). Ces études sont importantes d'un point de vue fondamental et appliqué puisqu'elles peuvent permettre de comprendre et de quantifier avec des surfaces modèles la bio-compatibilité¹⁶ des matériaux (implants dentaires, prothèses...).

¹⁶ La bio-compatibilité est pour l'instant améliorée empiriquement par sablage des matériaux.

• Les substrats universels

Le collage de deux cristaux avait été jusqu'à présent essentiellement utilisé pour réaliser des substrats universels (« compliant substrates » en anglais) destinés à accommoder des croissances hétéroépitaxiales à fort désaccord paramétrique (Lo, 1991 ; Ejeckam et al. 1997 ; Carter-Coman et al. 1997).

Un substrat universel doit avoir un réseau cristallin « déformable » qui admet la croissance épitaxiale aussi bien de structures cohérentes contraintes que des structures relaxées sans dislocation émergentes (« threading dislocation »). On réalise alors une équipartition de l'énergie emmagasinée dans le substrat *compliant* et la couche déposée. Une des solutions¹⁷ pour créer le réseau cristallin déformable a été de coller à haute température et sous pression une couche désorientée sur le substrat. L'épaisseur de cette couche désorientée doit rester faible (inférieure à la centaine d'angström) et l'angle de désorientation est en général de quelques degrés (1-20°). Cette méthode a été initialement utilisée par une équipe de Cornell University qui a réussi à réaliser la croissance d'une couche de 6500 Å de InSb sur du GaAs (Ejeckam et al., 1997) « sans qu'il n'apparaisse de dislocation dans le sommet de la couche », alors que le désaccord paramétrique est d'environ 14.7% entre ces deux composés¹⁸. Ce désaccord est énorme si on se réfère aux hétéroépitaxies de composés III-V (seule l'hétéroépitaxie des nitrures met en jeu des désaccords paramétriques plus importants).

Du point de vue expérimental, aucune étude complète n'a été publiée jusqu'à ce jour dans le cas des systèmes à base de collage Si hydrophobe. Pour cela, nous collaborons avec le CEA/LETI/DTS afin de réaliser des matériaux bien contrôlés de grande dimension¹⁹. Nous allons ensuite faire croître au laboratoire des matériaux modèles pour comprendre et valider les mécanismes de *compliance*. Les techniques de rayons X conventionnelles (à haute résolution) et en incidence rasante ainsi que la microscopie électronique à haute résolution seront d'excellents outils pour étudier les phénomènes de relaxation et leurs anisotropies lors de la croissance cristalline. La mesure *in situ* des déformations cristallines pourra être confrontée aux résultats quantitatifs des prédictions théoriques (Obayashi et Shintani, 2000). L'interaction entre les dislocations de désaccord paramétrique et les réseaux contrôlés de dislocations sera particulièrement intéressante à étudier et à utiliser pour optimiser le phénomène de *compliance*... Ce travail devrait être réalisé dans le cadre des croissances d'alliages SiGe et GaN lors de la thèse de Valier Poydenot en collaboration avec le CEA/LETI/DTS pour le collage moléculaire, le laboratoire de microscopie électronique du SP2M et le laboratoire de nanostructures de semi-conducteurs.

• Diffusion/Diffraction de porteurs par les dislocations.

Les propriétés de diffusion/diffraction de porteurs par les dislocations sont encore très mal connues (voir une revue de Jaszek, 2001) car elles dépendent de la présence de charges, de niveaux d'énergie ou de champs de déformation associés aux dislocations. Plusieurs mécanismes de transport ont été proposés, basés sur des concepts de diffusion ou de diffraction des porteurs suivant le libre parcours moyen ou la charge de la ligne de dislocations. Des expériences avec des échantillons courbés plastiquement ont montré une

¹⁷ Pour une revue des différentes méthodes voir Brown, 1998 ou Vanhollenbecke et al., 2000. Des couches d'oxyde à bas point de fluage (borosilicates) ont été utilisées, ainsi que le SOI et SiGe par Powel et al. 1994.

¹⁸ La fusion de cristaux a aussi été appliquée avec succès à la réalisation d'un bistable optique opérant à 1.55 µm (Jeannès et al., 1996) et à une structure VCSEL, Dudley et al., 1992).

¹⁹ Et non pas quelques mm² comme c'est le cas dans tous les laboratoires universitaires américains.

anisotropie de la mobilité dans une direction parallèle ou perpendiculaire à la ligne des dislocations (expérience de Hall).

Les matériaux présentés dans ce mémoire fournissent l'opportunité de contribuer significativement à apporter des éléments de réponse à ces problèmes. On peut par exemple utiliser des collages du type Si/Si/SiO₂/Si substrat pour avoir une conduction latérale dans la couche et un contrôle de la densité des dislocations. Compte-tenu de l'excellente périodicité des structures réalisées, des mesures de transport à basse température devraient pouvoir mettre en évidence des relations de dispersion en fonction de la direction de mesure, ainsi que l'apparition de résonances induites par la périodicité des centres diffuseurs.

VI. Bibliographie

- [Aspar98] B. Aspar, C. Lagahe, H. Moriceau, A. Soubie, M. Bruel, A.J. Auberton-Hervé, T. Barge, et C. Maleville, *Mat. Res. Symp. Proc.* 510, 381 (1998).
- [Baski97] A.A. Baski, S.C. Erwin, et L.J. Whitman, *Surf. Sci.* 392, 69 (1997).
- [Bekov99] A. Yu Bekov, R. Scholz, K. Scheerschmidt, *Phil. Mag. Lett.* 79, 531 (1999).
- [Belk98] J.G. Belk, D.W. Pashley, B.A. Joyce, et T.S. Jones, *Phys. Rev. B* 58, 16194 (1998).
- [Bennett96] B.R. Bennett, R. Magno et B.V. Shanabrook, *Appl. Phys. Lett.* 68, 505 (1996).
- [Biasiol02] G. Biasiol, A. Gustafsson, K. Leifer, et E. Kapon, *Phys. Rev. B.* 65, 205306 (2002).
- [Bollmann70] W. Bollmann, *Crystal defects and Crystalline Interfaces*. Berlin, Springer Verlag (1970).
- [Bonnet92] R. Bonnet et J. L. Verger-Gaugry, *Phil. Mag. A* 66, 849 (1992).
- [Bonnet02] R. Bonnet communications privées et R. Bonnet, K. Rousseau et F. Fournel, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Série IV*, 3 (6), 657 (2002).
- [Bourret99] A. Bourret, *Surf. Sci.* 432, 37 (1999).
- [Born80] M. Born et E. Wolf, *Principles of Optics, Pergamon Press*, New York, 1980.
- [Brown98] A. S. Brown, *J. Vac. Sci. Technol. B* 16, 2308 (1998).
- [Brue195] M. Bruel, *Electronic Letters*, 31 (14) 1201 (1995).
- [Brue197] M. Bruel, brevet n° FR276620, 1997.
- [Brune98] H. Brune, M. Giovannini, K. Broman, et K. Kern, *Nature* 394, 451 (1998).
- [Buttard02] D. Buttard, F. Rieutord, J.Eymery, B. Bataillou, et F. Fournel, soumis à *J. of Phys D : Appl. Phys.*
- [Carter297] C. Carter-Coman, R. Bicknell-Tassius, A.S. Brown, et N.M. Jokerst, *Appl. Phys. Lett.* 71, 1344 (1997).
- [Carter97] C. Carter-Coman, R. Bicknell-Tassius, A.S. Brown, et N.M. Jokerst, *Appl. Phys. Lett.* 70, 1754 (1997).
- [Champeney73] D. C. Champeney, *Fourier Transforms And Their Physical Applications* (Academic Press, London and New York 1973).
- [Cheng01] Zhi-Yuan Cheng, M. T. Currie, C. W. Leitz, G. Taraschi, E. A. Fitzgerald, J. L. Hoyt, et D. A. Antoniadis, *IEEE Electron Device Letters* 22, 321 (2001).
- [Chun96] Y.J. Chun, S. Nakajima et M. Kawabe, *Jpn. J. Appl. Phys. 2 Lett.* 35, L1075 (1996).
- [Cohen99] G.M. Cohen, P.M. Mooney, E.C. Jones, K.K. Chan, P.M. Solomon, et H-S.P. Wong, *Appl. Phys. Lett.* 75, 787 (2000).
- [Daillant99] J. Daillant, A. Gibaut, Editeurs, *X-ray and neutron reflectivity : principles and applications*, Berlin, Heidelberg : Sringer, 1999.
- [Dudley92] J.J. Dudley, M. Ishikawa, D.I. Babic, B.I. Miller, R. Mirin, W.B. Jiang, J.E. Bowers, et E.L. Hu, *Appl. Phys. Lett.* 61, 3095 (1992).
- [Ejeck197] F.E. Ejeckam, Y.H. Lo, S. Subramanian, H.Q. Hou, et B.E. Hammons, *Appl. Phys. Lett.* 70, 1685 (1997).
- [Ejeck297] F.E. Ejeckam, M.L. Seaford, Y.H. Lo, S. Subramanian, H.Q. Hou, et B.E. Hammons, *Appl. Phys. Lett.* 71, 776 (1997).

- [Eymery98] J. Eymery, Rapport DGA. ERE/SC N°97-1048/A000/DSP/SREA/SC/PROSP, Juin 98. Travaux sur mémoire DGA- Réalisation d'un détecteur infrarouge à base de boîtes quantiques auto organisées InAs dans GaAs. Méthode visant à l'obtention d'un ordre à longue distance de boîtes quantiques auto organisées InAs/GaAs. Croissance par « épitaxie en phase liquide inverse » de substrats universels. Cas du système GaAs/InSb/GaAs (001).
- [Eymery99] J. Eymery, F. Fournel, H. Moriceau, F. Rieutord, D. Buttard, et B. Aspar, Appl. Phys. Lett. 75, 3509 (1999).
- [Eymery00] J. Eymery, J.M. Hartmann, et G.T. Baumbach, J. Appl. Phys. 87, 7266 (2000).
- [Eymery01] J. Eymery, F. Rieutord, F. Fournel, D. Buttard, et H. Moriceau, Materials Science in Semiconductor Processing 4/1-3, 31 (2001).
- [Eymery01] J. Eymery, F. Fournel, K. Rousseau, D. Buttard, F. Leroy, F. Rieutord et J. L. Rouviere, Mat. Res. Soc. Symp. Proc 673 (2001) P6.9.
- [Eymery02] J. Eymery, D. Buttard, F. Fournel, H. Moriceau, G. T. Baumbach, et D. Lübbert, Phys. Rev. B 65, 165337 (2002).
- [Eymery03] J. Eymery, F. Leroy, et F. Fournel, Nucl. Inst. Methods B 200, 73-78 (2003).
- [Fafard96] S. Fafard, Z. Wasilewski, J. Mcaffrey, S. Raymond, et S. Charbonneau, Appl. Phys. Lett. 68, 991 (1996).
- [Facsko99] S. Facsko, T. Dekorsy, C. Koerdts, C. Trappe, H. Kurz, A. Vogt, H.L. Hartnagel, Science 285 (5433), 1551 (1999).
- [Facsko01] S. Facsko, H. Kurz, et T. Dekorsy, Phys. Rev. B 63 (16), 165329 (2001). Voir aussi S. Facsko et al., Appl. Phys. Lett. 80 (1), 130 (2002), ainsi que U. Valbusa et al., J. Phys. : Condens. Matter 14 (2002) 8153.
- [Feijoo94] D. Feijoo, Y.J. Chabal, et S.B. Cristman, Appl. Phys. Lett. 65, 2548 (1994).
- [Fournel00] F. Fournel, H. Moriceau, N. Magnéa, J. Eymery, J. L. Rouvière, et B. Aspar, Mat. Sci. & Eng B 73, 42 (2000).
- [Fournel01] F. Fournel, *Réalisation par adhésion moléculaire d'un substrat induisant l'auto-organisation latérale et contrôlée du dépôt de nanostructures*, thèse de l'université Joseph Fourier - Grenoble I soutenue le 18 juin 2001.
- [Fournel02] F. Fournel, H. Moriceau, N. Magnéa, J. Eymery, J. L. Rouviere, et K. Rousseau, Appl. Phys. Lett. 80(5), 793 (2002).
- [Frank54] F. C. Frank, *Defect in Crystalline Solids*, The Physical Society, London (1954).
- [Gerardot02] B. D. Gerardot, G. Subramanian, S. Minvielle, H. Lee, J. A. Johnson, W. V. Schoenfeld, D. Pine, J. S. Speck, et P. M. Petroff, J. Crystal Growth 236, 647 (2002).
- [Goyhenex02] C. Goyhenex, H. Bulou, J. P. Deville, et G. Trégliat, Appl. Surf. Sci 188, 134 (2002).
- [Grimmer74] H. Grimmer, W. Bollmann et D.H. Warrington, Acta Cryst. A 30, 197 (1974).
- [Gui99] C. Gui, M. Elwenspoek, N. Tas, et J.G.E. Gardeniers, J. of Appl. Phys. 85, 7448 (1999).
- [Guénard96] P. Guénard, *Surfaces d'oxyde et Interface Métal/Oxyde étudiées par diffraction X en incidence rasante*, thèse de l'université Joseph Fourier – Grenoble I, soutenue le 14 Octobre 1996.
- [Han00] W. Han, J. Yu, et Q. Wang, J. of Appl. Phys. 88, 4401 (2000). Et des mêmes auteurs : J. of Appl. Phys. 88,4404 (2000).
- [Hartmann99] J.M. Hartmann, J. Eymery, L. Carbonell, et Y. Wang, J. of Appl. Phys. 86, 1951 (1999).

- [Herring50] C. Herring, *J. Appl. Phys.* 21, 437 (1950).
- [Herring51] C. Herring, *The Physics of Powder Metallurgy* pages 143-179, éditeur W.E. Kingston. McGraw-Hill, New York, 1951.
- [Hirth82] J. P. Hirth et J. Lothe, *Theory of Dislocations*, Second Edition, Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1992. ISBN 0-89464-617-6.
- [Horner91] H. Horner, *Z. Phys. B* 85, 317 (1991).
- [Howes98] P.B. Howes, M. Benamara, F. Grey, R. Feidnhans'l, M. Nielsen, F.B. Rasmussen, et J. Baker, *Physica B* 248, 74 (1998).
- [Huffaker97] D.L. Huffaker, L.A. Graham, et D.G. Deppe, *Appl. Phys. Lett.* 72, 214 (1998).
- [Hull68] D. Hull, *Introduction to Dislocations*, Pergamon Press. 1965 retiré en 1968.
- [Hull99] R. Hull Editeur, *Properties of Crystalline Silicon*, publié par INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, ISBN 0 85296 933 3, 1999.
- [Iyer02] S. S. Lyer et A. J. Auberton-Hervé, Editeurs. *Silicon Wafer Bonding Technology for VLSI and MEMS applications*, EMIS processing series 1, publié par INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, Angleterre, 2002. ISBN 0 85296 039 5.
- [Jaszek01] R. Jaszek, *Jour. of Mat. Sci. : Mat. in Electronics* 12, 1 (2001).
- [Jeannès96] F. Jeannès, G. Patriarche, R. Azoulay, A. Ougazzaden, J. Landreau, et J.L. Oudar, *IEEE Photonics Technol. Lett* 8, 539 (1996).
- [Kamins99] T. I. Kamins, R Stanley Williams et D. P. Basile, *Nanotechnology* 10 (1999) 117.
- [Kawamura78] K. Kawamura, *Z. Physik B* 30, 1 (1978).
- [Kopperschmidt99] P. Kopperschmidt, St Senz, R. Scholz, et U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* 74, 374 (1999).
- [Lee00] H. Lee, J.A. Johnson, J. S. Speck et P. M. Petroff, *J. Vac. Sci. Technol. B* 18, 2193 (2000).
- [Leroy02] F. Leroy, J. Eymery, P. Gentile, et F. Fournel, *Appl. Phys. Lett.* 80 (17), 3078 (2002).
- [Leroy03] F. Leroy, thèse de l'Université Joseph Fourier, soutenance prévue octobre 2003.
- [Liau90] Z.L. Liau et D. E. Mull, *Appl. Phys. Lett.* 56 (8), 737 (1990).
- [Lida00] T. Lida, T. Itoh, D. Noguchi et Y. Takano, *J. of Appl. Phys.* 87, 675 (2000).
- [Liu01] F. Liu, H. Li et M. G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 126103.
- [Liu02] F. Liu, P. Rugheimer, E. Mateeva, D. E. Savage, et M. G. Lagally, *Nature* 416, 498 (2002).
- [Lo91] Y. H. Lo, *Appl. Phys. Lett.* 59, 2311 (1991).
- [Martrou98] D. Martrou, J. Eymery, P. Gentile, et N. Magnéa, *J. of Cryst. Growth*, 184/185 (1998) 203-207.
- [Martrou99] D. Martrou, J. Eymery, et N. Magnéa, *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999) 2366.
- [Medeiros98] G. Medeiros-Ribeiro, A.M. Bratkovski, T. I. Kamins, D.A. Ohlberg, et R.S. Williams, *Science* 279, 353 (1998).
- [Mirin96] R. Mirin, A.Gossard et J. Bowers, *Elect. Lett.* 32, 1732 (1996). N. Kristaeder, O.G. Schmidt, N.N. Ledentsov, D. Bimberg, V.M. Ustinov, A. Yu Egorov, A.E. Zhuukov, M.V. Maximov, P.S. Kop'ev et Zh.I. Alferov, *Appl. Phys. Lett.* 69, 1226 (1996).
- [Moison94] J.M. Moison, F. Houzay, F. Barthe, et L. Leprince, *Appl. Phys. Lett.* 64, 196 (1994).
- [Moritz96] A. Moritz, R. Wirth, et A. Hangleiter, *Appl. Phys. Lett.* 69, 212 (1996).
- [Müller01] B. Müller, M. Riedel, R. Michel, S. M. De Paul, R. Hofer, D. Heger, et D. Grützmacher, *J. Vac. Sci. Technol. B* 19(5), 1715 (2001).

- [Mullins57] W. W. Mullins, J. Appl. Phys. 28, 333 (1957).
- [Ngo96] T.T. Ngo, P.M. Petroff, H. Sakaki, et J.L. Merz, Phys. Rev. B 53, 9618 (1996).
- [Nielsen99] M. Nielsen, R. Feidenhans'l, P. B. Howes, J. Vedde, K. Rasmussen, M. Benamara, et F. Grey, Surf. Sci. 442, L989 (1999).
- [Nielsen02] M. Nielsen, M. Poulsen, O. Bunk, C. Kumpf, R. Feidenhans'l, R. L. Johnson, F. Jensen, et F. Grey, Appl. Phys. Lett. 80, 3412 (2002).
- [Nishi97] K. Nishi, T. Anan, A. Gomuo, S. Kohmoto et S. Sugou, Appl. Phys. Lett. 70 (6), 3579 (1997).
- [Nötzel 94] R. Nötzel, J. Temmyo, H. Kamada, T. Furuta, et T. Tamamura, Appl. Phys. Lett. 65, 457 (1994).
- [Nötzel94] R. Nötzel, J. Temmyo, T. Tamamura, Jpn. J. Appl. Phys. 2, Lett. 33, L276 (1994).
- [Obayashi00] Y. Obayashi et K. Shintani, J. of Appl. Phys. 88, 105 (2000) et 88, 5623 (2000).
- [Omi02] H. Omi, D.J. Bottomley et T. Ogino, Appl. Phys. Lett. 80 (6), 1073 (2002) et H. Omi et al., Phys. Rev. B 67, 115302 (2003).
- [Ozdemir92] M. Ozdemir et A. Zangwill, J. Vac. Sci. Technol. A 10, 684 (1992).
- [Parratt54] L.G. Parratt, Phys. Rev. 95, 359 (1954).
- [Patriarche97] G. Patriarche, F. Jeannès, J.L. Oudar, et F. Glas, J. Appl. Phys. 82 (10), 4892 (1997).
- [Peng97] Y. Peng, B. Wang, W. Chen, et S. Liu, Optical and Quantum Electronics 29, 985 (1997).
- [Powel94] A. R. Powel, S. S. Iyer, F. K. LeGoues, Appl. Phys. Lett. 64, 1856 (1994).
- [Qiang94] H. Qiang, et F.H. Pollak, Appl. Phys. Lett. 64, 2830 (1994).
- [Rayssac99] O. Rayssac, *Etude du collage par adhesion moléculaire hydrophile : application au contrôle de l'énergie de collage*, thèse de l'Institut National Polytechnique Grenoble, 1999.
- [Read53] W.T. Read, Jr., *Dislocations in Crystals*, McGraw-Hill, New-York, p. 131, 1953.
- [Riedel01] M. Riedel, B. Müller, et E. Wintermantel, Biomaterials 22, 2307 (2001).
- [Rieutord01] F. Rieutord, J. Eymery, O. Plantevin, B. Bataillou, D. Buttard, et F. Fournel, Mat. Res. Soc. Symp. Proc 678, EE9.9 (2001).
- [Rieutord01] F. Rieutord, J. Eymery, F. Fournel, D. Buttard, R. Oeser, O. Plantevin, H. Moriceau, et B. Aspar, Phys. Rev. B 63, 125408 (2001).
- [Robach97] O. Robach, *Etude de la croissance de Ag sur MgO (001) et de Ni / Ag (001), et de la nitruration du GaAs par diffusion de rayons X en incidence rasante*, thèse de l'université Joseph Fourier – Grenoble 1 soutenue le 23 Octobre 1997.
- [Romanov99] A. E. Romanov, P. M. Petroff, et J. S. Speck, Appl. Phys. Lett. 74, 2280 (1999).
- [Ross00] F. Ross, IBM J. Res. Develop. 44, 489 (2000).
- [Rouminov98] S. Rouminov, Z. Liliental-Weber, W. Snider, J. Washburn, E. R. Weber, A. Sasaki, A. Wakahara, Y. Furkawa, T. Abe, et S. Noda, J. Electron. Mater. 27, 427 (1998).
- [Rousseau02] K. Rousseau, J.L. Rouviere, F. Fournel, et H. Moriceau, Appl. Phys. Lett. 80, 4121 (2002).
- [Rousseau02] K. Rousseau, Thèse de l'Université Joseph Fourier Grenoble, soutenance prévue octobre 2002.
- [Rouviere00] J.L. Rouvière, K. Rousseau, F. Fournel, et H. Moriceau, Appl. Phys. Lett. 77, 1135 (2000).
- [Rouviere01] J.L. Rouvière, Diplôme d'habilitation à diriger les recherches, Université Joseph Fourier, 2001.
- [Ryzhii96] V. Ryzhii, Semicond. Sci. Technol. 11, 759 (1996).
- [Sagalowicz97] L. Sagalowicz, A. Rudra, A. Syrbu, J. Behrend, F. Salomonson, K. Streubel, M. Hammar, et J. Bentell, Phil. Mag. Letters 76, 445 (1997).

- [Sagalowicz97] L. Sagalowicz, A. Rudra, A. Syrbu, J. Behrend, F. Salomonson, K. Streubel, M. Hammar, et J. Bentell, *Phil. Mag. Lett.* 76, 445 (1997).
- [Sagalowicz00] L. Sagalowicz, A. Rudra, E. Kapon, M. Hammar, F. Salomonson, A. Black, P. H. Jouneau, et T. Wipijewski, *J. Appl. Phys.* 87, 4135 (2000).
- [Schelling99] C. Schelling, G. Springholz et F. Schäffler, *Phys. Rev. Lett.* 83, 995 (1999).
- [Shieu90] F.S. Shieu, et L. Saa, *Acta Metall. Mater.* 9,1653 (1990).
- [Shimura00] T. Shimura, T. Hosoi, M. Umeno, *Journal of Cryst. Growth* 210, 98 (2000).
- [Shiryaev97] S.Y. Shiryaev, F. Jensen, J.L. Hansen, J.W. Petersen, A.N. Larsen, *Phys. Rev. Lett.* 78, 503 (1997).
- [Solomon99] G. S. Solomon, S. Komarov, J. S. Harris Jr., *J. Cryst. Growth* 201/202, 1190 (1999).
- [Springholz96] G. Springholz, G. Bauer, et V. Holy, *Surf. Science* 365, 453 (1997).
- [Springholz97] G. Springholz, *Appl. Surf. Science* 112, 12 (1997).
- [Springholz01] G. Springholz et al., *Physica E* 9, 149 (2001); G. Springholz et al., *J. of Cryst. Growth* 227-228, 1126 (2001).
- [Springholz02] G. Springholz et K. Wiesauer, *Phys. Rev. Lett.* 88, 015507 (2002).
- [Stengl89] R. Stengl, T. Tan, et U. Gösele, *Jap. Journal of Appl. Phys.* 28, 1735 (1989).
- [Sun96] C.-K. Sun, G. Wang, J.E. Bowers, B. Brar, H.-R. Blank, H. Kroemer, et M.H. Pilkuhn, *Appl. Phys. Lett.* 68, 1543 (1996).
- [Tan97] T.Y. Tan et U. Gösele, *Appl. Phys., A* 64, 631 (1977).
- [Teichert98] C. Teichert, J. Tersoff, et M.G. Lagally, self-organized island arrays in SiGe/Si multilayers, p. 177 du livre *Morphological organization in epitaxial growth and removal* World Scientific, ISBN 981-02-3471-6.
- [Teichert00] C. Teichert, C. Hofer, K. Lyutovich, M. Bauer, E. Kasper, *Thin Solid Films* 25-28, 380 (2000).
- [Tersoff96] J. Tersoff, C. Teichert, M. G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.* 76, 1675 (1996).
- [Tiwari96] S. Tiwari, F. Rana, H. Hanafi, A. Hartotein, E.F. Crabbe, et K.Chan, *Appl. Phys. Lett.* 68, 1377 (1996). S. Tiwari, F. Rana, K. Chan, Leather-Shi, H. Hanafi, et K. Seki, *Appl. Phys. Lett.* 41, 1628 (1996).
- [Tolan99] *X-ray scattering from soft-matter thin films. Materials science and basic research*, Springer, Berlin, Germany, 1999.
- [Tong99] Q. Y. Tong et U. Gösele, *Semiconductor Wafer Bonding* (Wiley, New York, 1999).
- [Vanhollebeke00] K. Vanhollebeke, I. Moerman, P. Van Daele, P. Demeester, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 41, 1 (2000).
- [Vardanyan87] D. M. Vardanyan, et H. M. Petrosyan, *Acta Cryst. A* 43, 316 (1987).
- [Vardanyan88] D. M. Vardanyan, H. M. Manoukian, et H. M. Petrosyan, *Acta Cryst. A* 44, 425 (1988).
- [Veron96] M. B. Véron, *Etude des reconstructions de surface de CdTe par diffraction de rayons X et d'électrons en incidence rasante*, thèse de l'université Pierre et Marie Curie – Paris VI, soutenue le 6 juin 1996.
- [Vescan02] L. Vescan et T. Stoica, *J. Appl. Phys.* 91 (12), 10119 (2002).
- [Villain95] J. Villain, A. Pimpinelli, *Physique de la croissance cristalline*, Collection Aléa-Saclay, Eyrolles 1995. ISBN 2-212-05800-4.
- [Wang00] Shing-Dar Wang, *J. of Appl. Phys.* 88, 7089 (2000).
- [Weichel00] S. Weichel, F. Grey, K. Rasmussen, M. Nielsen, R. Feidenhans'l, P. B. Howes, et J. Vedde, *Appl. Phys. Lett.* 76, 70 (2000).

- [Weldon96] M.K. Weldon, V.E. Marsico, Y.J. Chabal, D.R. Hamann, S.B. Christman, et E.E. Chaban, *Surf. Sci.* 368, 163 (1996).
- [Widmann98] F. Widmann, B. Daudin, G. Feuillet, Y. Samson, J.L. Rouvière, et N. Pelekanos, *J. of Appl. Phys.* 83, 7618 (1998).
- [Willis90] J. R. Willis, S. C. Jain, et R. Bullough, *Phil. Mag. A* 62, 115 (1990).
- [Wind01] R.A. Wind, M.J. Murtagh, F. Mei, Y. Wang, M.A. Hines, et S.L. Sass, *Appl. Phys. Lett.* 78, 2205 (2001).
- [Xie97] Q. Xie, A. Madhukar, P. Chen, et N. P. Kobayashi, *Phys. Rev. Lett.* 75, 2542 (1995).
- [Xie97] Y.H. Xie, S.B. Samavedam, M. Bulsara, T.A. Langdo, et E.A. Fitzgerald, *Appl. Phys. Lett.* 71, 3567 (1997).
- [Xu92] Z. Xu, M. Wassermeier, Y. J. Li, et P. M. Petroff, *Appl. Phys. Lett.* 60, 586 (1992).
- [Yakimov00] A. I. Yakimov, A. V. Dvurechenskii, V. V. Kirienko, Y. I. Yakovlev, A. I. Nikiforov, et C. J. Adkins, *Phys. Rev. B* 61, 10868 (2000).
- [Yamaguchi97] H. Yamaguchi, J.G. Belk et al, *Phys. Rev. B* 55, 1337 (1997).
- [Yano94] K. Yano, T. Ishii, T. Hashimoto, T. Kobayashi, F. Murai, et K. Seki, *IEEE Transaction on Electron Devices*, 41, 1628 (1994).
- [Zhu90] J.G. Zhu, et C.B. Carter, *Phil. Mag. A* 62, 319 (1990).