



**HAL**  
open science

# BOÎTES ET FILS DE GE SUR SI(001) ORDONNÉS À LONGUE DISTANCE PAR DES RÉSEAUX DE DISLOCATIONS DE FLEXION

Valier Poydenot

► **To cite this version:**

Valier Poydenot. BOÎTES ET FILS DE GE SUR SI(001) ORDONNÉS À LONGUE DISTANCE PAR DES RÉSEAUX DE DISLOCATIONS DE FLEXION. Physique [physics]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2005. Français. NNT : . tel-00134942v1

**HAL Id: tel-00134942**

**<https://theses.hal.science/tel-00134942v1>**

Submitted on 6 Mar 2007 (v1), last revised 3 Sep 2007 (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.

Université Joseph Fourier – Grenoble 1

THESE

Préparée pour obtenir le grade de  
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER  
Spécialité : Physique

Présentée et soutenue publiquement par

Valier Poydenot

le 14 décembre 2005

BOÎTES ET FILS DE GE SUR SI(001) ORDONNÉS À LONGUE  
DISTANCE PAR DES RÉSEAUX DE DISLOCATIONS DE FLEXION

Composition du jury :

Jean-René Regnard	<i>Président</i>
Nicolas Grandjean	<i>Rapporteur</i>
Gilles Patriarche	<i>Rapporteur</i>
Vinh Le Thanh	<i>Examineur</i>
Jean-Luc Rouvière	<i>Codirecteur de thèse</i>
André Barski	<i>Codirecteur de thèse</i>

Laboratoire Silicium Nanoélectronique Photonique et Structure  
Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée – CEA Grenoble



Université Joseph Fourier – Grenoble 1

THESE

Préparée pour obtenir le grade de  
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER  
Spécialité : Physique

Présentée et soutenue publiquement par

Valier Poydenot

le 14 décembre 2005

BOÎTES ET FILS DE GE SUR SI(001) ORDONNÉS À LONGUE  
DISTANCE PAR DES RÉSEAUX DE DISLOCATIONS DE FLEXION

Composition du jury :

Jean-René Regnard	<i>Président</i>
Nicolas Grandjean	<i>Rapporteur</i>
Gilles Patriarche	<i>Rapporteur</i>
Vinh Le Thanh	<i>Examineur</i>
Jean-Luc Rouvière	<i>Codirecteur de thèse</i>
André Barski	<i>Codirecteur de thèse</i>

Laboratoire Silicium Nanoélectronique Photonique et Structure  
Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée – CEA Grenoble



## REMERCIEMENTS

Cette thèse a été réalisée au sein du CEA-Grenoble dans le Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée (DRFMC). Je remercie Monsieur Noël Magnea, chef du service de Physique des Matériaux et Microstructures (SP2M), et Monsieur Emmanuel Hadji, responsable du laboratoire Silicium Nanoélectronique Photonique et Structure (SiNaPS) de m'avoir accueilli.

Je tiens à exprimer ma sincère reconnaissance à Nicolas Grandjean, professeur à l'école polytechnique fédérale de Lausanne (EPFL), et à Gilles Patriarche, du LPN-CNRS à Marcoussis, pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. Je tiens également à remercier Jean René Regnard et Vinh Le Thanh, d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Je souhaite également remercier Jean-Luc Rouvière pour son encadrement durant ces trois ans de thèse. Il a su m'initier et me former à la microscopie électronique en transmission. J'ai pu aussi compter sur son soutien pendant les moments difficiles.

Je voudrais exprimer mes plus sincères remerciements à André Barski qui m'a fait profiter de ses conseils quotidiens sur l'épitaxie par jets moléculaire. C'est vraiment grâce à lui que tous les résultats d'élaboration de nanostructures ont pu être obtenus. Je souhaite aussi saluer et remercier les autres (ex-)thésards qui travaillent autour de ce bâtiment d'épitaxie : Mickaël Derivaz, Romain Dujardin et Thibaut Devillers.

Je tiens à exprimer ma sincère reconnaissance à Frank Fournel du CEA-LETI qui m'a accueilli au sien de son équipe et m'a transmis son savoir faire en « collage moléculaire ». Cette collaboration a été essentielle dans cette thèse, et m'a permis de réaliser les substrats nécessaires avec une très grande liberté. Je le remercie de la confiance qu'il m'a accordée. Je souhaite aussi dire un grand merci à toute l'équipe du LTFC qui m'a toujours très bien accueilli, Sylvie, Christophe, Alain, Jérôme, Alexis, Marc, Pierre, Stéphane et tous les autres.

Je tiens également à remercier Gilles Renaud qui m'a initié à différentes techniques de diffraction et m'a fait profiter de ces connaissances sur l'utilisation des rayons X en incidence rasante. Aussi l'aide de Marie-Ingrid Richard a été précieuse pour l'exploitation des résultats.

Je remercie enfin les nombreuses personnes de SiNAPS et du Laboratoire d'Étude des matériaux par Microscopie Avancée qui m'ont souvent aidé dans mon travail. Un remerciement particulier à Violaine qui apporte un soutien indispensable pour la préparation des échantillons pour la microscopie.

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

Bien entendu, les remerciements les plus forts s'adressent à Sophie qui a du me supporter et a su m'encourager tout au long de ce périple.

# TABLE DES MATIÈRES

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE .....</b>	<b>9</b>
<b>CHAPITRE I : CROÎTRE ET ORGANISER DES NANOSTRUCTURES.....</b>	<b>13</b>
I.1 EPITAXIE DE NANOSTRUCTURES .....	14
I.1.1 Différents modes de croissance cristalline.....	14
I.1.2 Cas du Ge/Si.....	18
I.1.3 Synthèse.....	23
I.2 CROISSANCE ORDONNÉE DE NANOSTRUCTURES .....	24
I.2.1 Organisation verticale.....	24
I.2.2 Organisation latérale.....	26
I.3 CONCLUSION .....	33
<b>CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES.....</b>	<b>35</b>
II.1 EPITAXIE PAR JET MOLÉCULAIRE .....	36
II.1.1 Le bâti .....	36
II.1.2 Analyses in situ.....	37
II.2 MICROSCOPIE À FORCE ATOMIQUE (AFM) .....	40
II.2.1 Principe.....	40
II.2.2 Topographie d'une surface .....	40
II.2.3 Limitations de l'AFM : .....	42
II.2.4 Dispositif expérimental .....	43
II.3 MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE EN TRANSMISSION .....	44
II.3.1 Formation des images .....	44
II.3.2 Diffraction des électrons par le cristal.....	45
II.3.3 Microscopie électronique conventionnelle : 2 ondes .....	48
II.3.4 Microscopie électronique en transmission en Haute Résolution .....	50
II.3.5 Préparation des échantillons .....	50
II.4 DIFFRACTION DE RAYONS X EN INCIDENCE RASANTE .....	53
II.4.1 Utilisation du rayonnement synchrotron.....	53
II.4.2 Diffraction de rayons X.....	56
<b>CHAPITRE III : RÉALISATION ET CARACTÉRISATIONS DES RÉSEAUX DE DISLOCATIONS ENTERRÉES .....</b>	<b>61</b>
III.1 DISLOCATIONS, JOINTS DE GRAINS ET CHAMP DE DÉFORMATION .....	62
III.1.1 Rappel sur les dislocations .....	62
III.1.2 Champ de déformation .....	64
III.1.3 Réseaux de dislocations.....	69
III.1.4 Champ de déformation élastique induit par un réseau de dislocations.....	72
III.1.5 Simulation des champs de déplacement .....	76
III.1.6 Conclusion.....	79
III.2 RÉALISATION ET CARACTÉRISATIONS DES JOINTS DE GRAINS Si/Si.....	80
III.2.1 Le collage Moléculaire.....	80
III.2.2 Réalisation des joints de grains superficiel Si/Si.....	81
III.2.3 Collages réalisés .....	84
III.3 CARACTÉRISATION DES JOINTS DE GRAINS .....	86
III.3.1 Angle de torsion.....	86
III.3.2 Angle de Flexion.....	90



III.3.3	<i>Champ de déformation</i> .....	95
III.3.4	<i>Précipités de SiO<sub>2</sub></i> .....	99
III.4	CONCLUSION .....	100
<b>CHAPITRE IV : ELABORATION DE NANOSTRUCTURES ORDONNÉES DE GE.....</b>		<b>101</b>
IV.1	PRÉPARATION DE SURFACE POUR L'ÉPITAXIE .....	102
IV.1.1	<i>Introduction : cas du silicium (001) massif</i> .....	102
IV.1.2	<i>Etude de la stabilité thermique du joint de grains</i> .....	104
IV.1.3	<i>Préparation chimique des surfaces : Désoxydation HF</i> .....	108
IV.1.4	<i>Préparation thermique assistée par un faible flux de Si</i> .....	110
IV.2	PREMIER STADE DE CROISSANCE DE GE : COUCHE DE MOUILLAGE .....	118
IV.2.1	<i>Ondulation de la couche de mouillage</i> .....	118
IV.2.2	<i>Influence de l'épaisseur du film de Si sur la croissance de la couche de mouillage</i> .....	120
IV.2.3	<i>Spécificité du 1<sup>er</sup> stade de croissance de Ge</i> .....	121
IV.3	ELABORATION DE BOÎTES DE GE ORDONNÉES.....	123
IV.3.1	<i>Dépôt de 6 MC de Ge à 550°C</i> .....	123
IV.3.2	<i>Dépôt de 8 MC de Ge à 550°C</i> .....	127
IV.4	ELABORATION DE FILS ORGANISÉS DE GE.....	130
IV.5	ETUDE DE LA POSITION BOÎTES PAR RAPPORT AUX DISLOCATIONS.....	135
IV.6	CONCLUSION .....	139
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES.....</b>		<b>141</b>
<b>ANNEXE 1</b>	.....	<b>144</b>
<b>ANNEXE 2</b>	.....	<b>146</b>

## **Introduction Générale**

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

Les propriétés physico-chimiques de ces structures de faibles dimensions dépendent de leurs tailles et de leurs formes. Pour un assemble de nanostructures, la distribution en taille induit une distribution des propriétés physiques. Si on considère l'émission de lumière par une boîte quantique par exemple, une variation de taille des boîtes induit un étalement du spectre émis. L'enjeu pour le développement de nouveaux composants à base de nanostructures est de contrôler l'élaboration d'objet de très faibles dimensions, en grande densité, et avec une très faible dispersion de taille. Ceci nous amène à nous intéresser à la problématique de l'organisation des nanostructures. Différentes méthodes ont été proposées afin de réaliser la croissance localisée. Nous reviendrons dans le premier chapitre sur les résultats présenté dans la littérature.

A Grenoble, une méthode originale a été développée pour induire l'organisation latérale de nanostructures sur des substrats de silicium (001) : le collage moléculaire d'une couche mince et monocristalline de silicium (001) sur un substrat massif de silicium (001). Cette technique permet de créer une interface périodique : un réseau carré de dislocation vis est induit par la rotation dans le plan de l'interface de collage, et un réseau linéaire de dislocations accommode la désorientation de flexion entre les deux cristaux de Si collé. Depuis 1998, des efforts importants ont été mis en place afin d'utiliser le réseau bidimensionnel de dislocations vis pour organiser des nanostructures en surface.

Pour la première fois, cette étude est focalisée sur l'influence des dislocations de flexion sur la croissance de nanostructures de germanium, car le système Ge/Si(001) est un système modèle, sujet de recherche de nombreux laboratoires, d'un grand intérêt technologique (transistors, détecteurs, émetteurs de lumière), et compatible avec les technologies silicium.

Le premier chapitre passe en revue les concepts généraux la croissance cristalline afin de comprendre la formation spontanée de nanostructures. Nous détaillerons le cas de la croissance du germanium sur silicium. Par la suite, nous verrons différentes possibilités qui ont été publiées pour organiser des nanostructures.

Le deuxième chapitre décrit les principales techniques expérimentales qui ont été utilisées pour mener à bien ce travail : l'épitaxie par jet moléculaire, la diffraction d'électrons en incidence rasante ainsi que la diffraction de rayons X, enfin la microscopie à force atomique et la microscopie électronique en transmission.

Le troisième chapitre sera consacré à description des joints de grains Si/Si étudiés au cours de cette thèse. Après un rappel de la théorie des déformations élastiques, nous verrons dans quelles conditions un réseau de dislocations enterrées génère un champ de contraintes périodique à la surface des échantillons. La méthode de réalisation des joints de grains, le collage moléculaire, sera ensuite présentée. Nous terminerons ce chapitre par une détermination expérimentale des caractéristiques des joints de grains étudiés.

Dans le dernier chapitre, les résultats de croissances de nanostructures de Ge seront largement commentés. Après avoir déterminé une méthode de préparation de surface adaptée à nos échantillons, nous analyserons dans quelles conditions un réseau linéaire de dislocation induit une croissance organisée de nanostructures de Ge. Différentes analyses par diffraction de

rayons X ainsi que par microscopie électronique en transmission nous permettrons de mieux comprendre les phénomènes physiques mis en jeu.



# **Chapitre I :**

## **Croître et organiser des nanostructures**

Nous allons voir succinctement les principes de la croissance cristalline afin de comprendre comment l'hétéroépitaxie peut conduire à l'élaboration de nanostructures. Nous détaillerons le cas particulier de l'épitaxie du germanium sur une surface de silicium (001), ce qui correspond aux matériaux étudiés dans cette thèse. Après avoir démontré l'intérêt d'organiser ces nanostructures, nous verrons les principales méthodes de réalisation publiées à ce jour. Ce chapitre consacré à la croissance cristalline et à l'organisation de nanostructures nous permettra de mieux comprendre l'intérêt, ainsi que les motivations, de ce travail.

## I.1 Epitaxie de nanostructures

Le mot *épitaxie* vient du grec *e*pi qui signifie dessus, et *taxi* qui signifie ordre. Dans le contexte de la physique des matériaux, l'épitaxie consiste à élaborer, un matériau à partir d'une surface cristalline, en respectant l'ordre cristallin imposé par le substrat. L'intérêt de l'épitaxie par jets moléculaires (EJM ou MBE) est de pouvoir réaliser des couches d'épaisseur aussi fine qu'un seul plan atomique, avec une gamme de matériaux assez large, et de garantir une très bonne qualité cristalline. Pour cela, il faut avoir une enceinte sous ultravide, de l'ordre de  $10^{-11}$  à  $10^{-10}$  mbar, et contrôler avec précision l'évaporation des matériaux à élaborer.

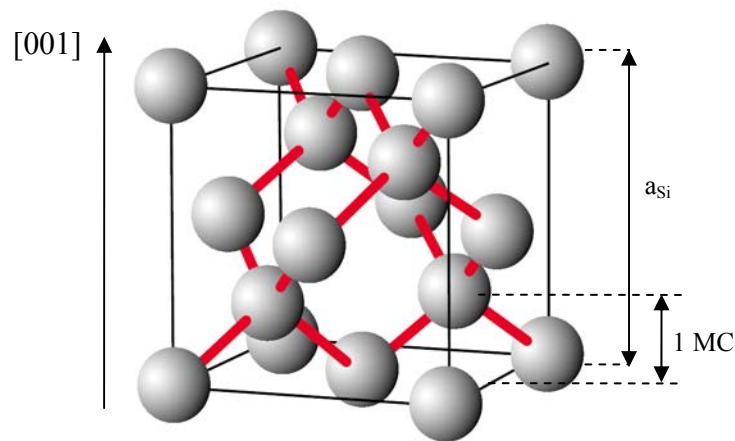


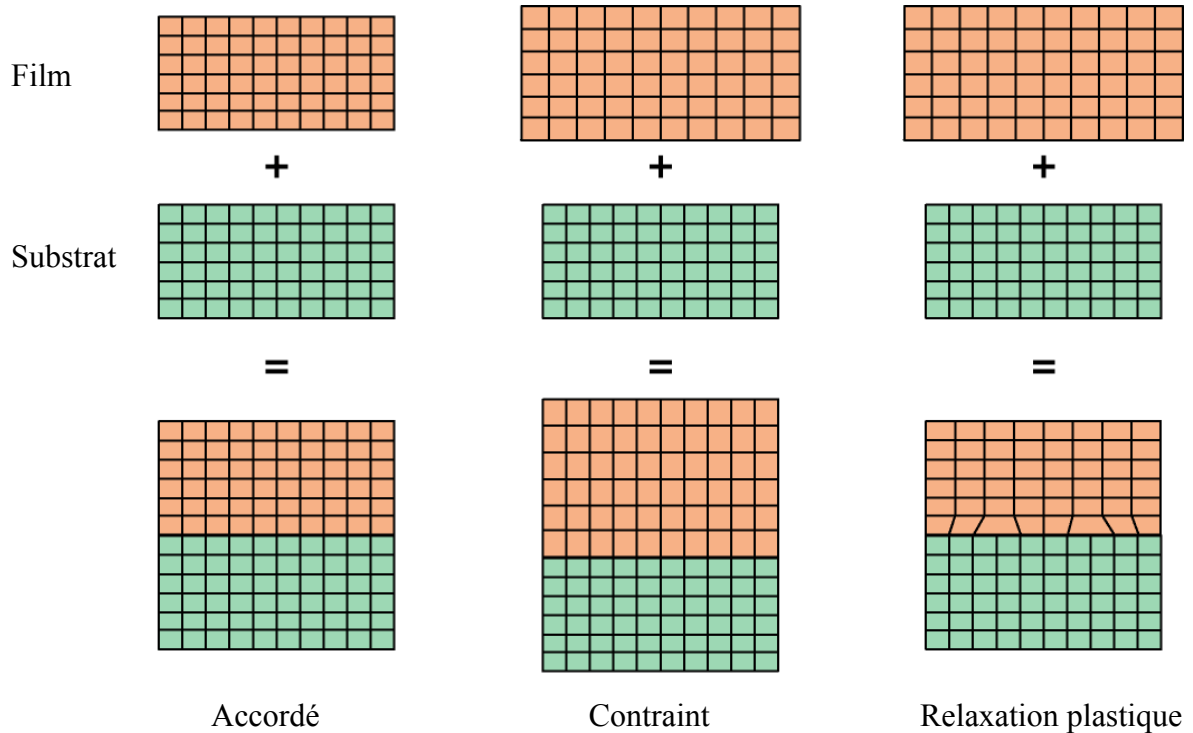
Figure 1 : Maille Diamant du silicium. Le paramètre de maille est  $a_{Si} = 5.431 \text{ \AA}$ . Dans la direction de croissance  $[001]$ , nous appelons monocouche (MC) un plan  $(004)$ , c'est-à-dire qu'une MC a une épaisseur  $a_{Si} / 4$ .

### I.1.1 Différents modes de croissance cristalline

On parle d'*homoépitaxie* lorsque le matériau épitaxié et le matériau support sont identiques et d'*hétéroépitaxie* dans le cas contraire. Par exemple, l'hétéroépitaxie du germanium sur silicium permet de conserver la structure diamant du substrat, présentée Figure 1, dans la couche élaborée. Pour que la structure du substrat soit conservée, les deux matériaux doivent avoir un paramètre de maille proche l'un de l'autre. De plus, les propriétés physico-chimiques

(coefficient de dilatation thermique, composition chimique, ...) des matériaux peuvent être différentes et influencer les propriétés structurales.

Quand le film et le substrat présentent un désaccord de maille non nul, les deux mailles peuvent s'adapter pour accorder leurs paramètres cristallographiques dans le plan de croissance : c'est une croissance pseudomorphique.



*Figure 2 : Structure d'hétéroépitaxie accordée en paramètre de maille, contrainte, et relaxé plastiquement. L'hétéroépitaxie accordée est similaire à l'homoépitaxie.*

La croissance pseudomorphique est en général le mécanisme qui prévaut au début de la croissance d'une couche contrainte. Ce phénomène a lieu entre des matériaux différents mais cristallisant dans la même structure cristallographique. Près de l'interface, les premières couches du film s'adaptent à la maille du substrat.

Lorsque l'épaisseur de la couche contrainte augmente, l'énergie élastique accumulée dans le système augmente. La relaxation de cette énergie conduit à différents modes de croissance que nous allons donc décrire.

### **Energie de surface**



Aux premiers stades de croissance, les énergies de surface et d'interface sont prédominantes par rapport aux énergies de volume. Soient  $\gamma_S$ ,  $\gamma_F$  et  $\gamma_I$  les énergies de surface du substrat, du film et celle de l'interface film/substrat, respectivement. Considérons le bilan d'énergie de surface,  $\Delta\gamma$ , entre un film bidimensionnel (2D) qui s'étendrait sur tout le substrat :  $\gamma^{2D} = \gamma_I + \gamma_F$ , et un ensemble tridimensionnel d'îlots (3D) qui n'en couvriraient que la moitié :  $\gamma^{3D} = \frac{1}{2}(\gamma_S + \gamma_I + \gamma_F)$  :

$$\Delta\gamma = \gamma^{3D} - \gamma^{2D} \approx \frac{1}{2}(\gamma_S + \gamma_I + \gamma_F) - (\gamma_I + \gamma_F) = \frac{1}{2}(\gamma_S - \gamma_I - \gamma_F)$$

Si  $\Delta\gamma < 0$ , le système matériau-substrat a intérêt à former directement des îlots. La surface est d'entrée cohérente et 3D; c'est le mode de croissance Volmer-Weber, voir Figure 3(a).

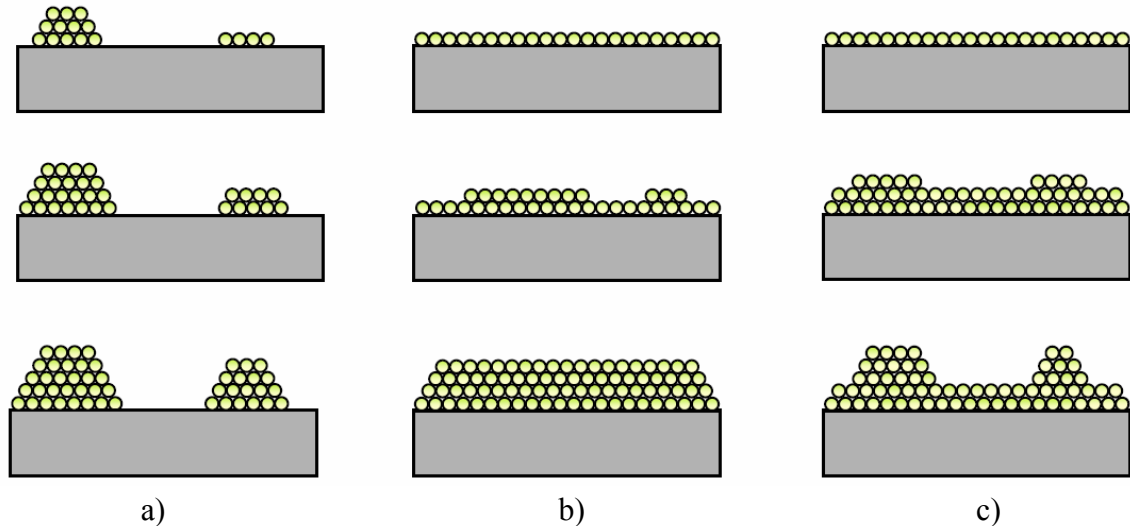
A l'inverse, si  $\Delta\gamma > 0$ , la couche déposée va intégralement recouvrir le substrat afin d'abaisser l'énergie de surface de l'ensemble. On parle alors de couche de mouillage. Si le désaccord de paramètre de maille entre la couche et le substrat n'excède pas typiquement dix pour-cent, le tout premier stade de l'épitaxie donne lieu à une croissance 2D-cohérente, dite aussi Frank-van der Merwe [1], Figure 3.b.

Au fur et à mesure que le paramètre l'épaisseur de la couche élaborée va augmenter, l'énergie élastique accumulée dans celle-ci va augmenter. Deux types de relaxation existent en fonction de la différence de paramètre de maille.

Lorsque le désaccord de maille est relativement faible (au maximum de l'ordre de 1 %), la croissance 2D-cohérente se poursuit jusqu'à une relativement grande épaisseur au-delà de laquelle se forment à l'interface des défauts linéaires, dislocations de désaccord ou de *misfit* en anglais, qui permettent d'accommoder plastiquement une partie de la contrainte élastique accumulée. C'est le cas par exemple du Ge répliquant l'orientation (001) d'un substrat de GaAs puisque  $\Delta a/a$  est seulement de  $-0,8\%$ , ou encore des alliages de  $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}/\text{Si}$  ou la différence de paramètre de maille est  $1,2\%$ . La relaxation plastique cause en général des défauts qui se propagent de l'interface film - substrat jusqu'à la surface : on parle de dislocations de « traînage » (threading dislocations). Ceci peut être rédhibitoire pour la réalisation de dispositifs (opto-)électroniques.

### **Croissance Stranski-Krastanow**

Pour un désaccord de maille de l'ordre de quelques % (typiquement entre 2 et 10%), le précédent mode de relaxation plastique entre en concurrence avec un mode de relaxation élastique. Il se caractérise non plus par la formation de défauts structuraux mais par l'apparition d'îlots cohérents qui permettent de relaxer la contrainte par leurs faces libres.



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

Ce dernier mode de croissance est appelé Stranski-Krastanov (SK) [2], Figure 3.c. C'est, entre autre, le mode de croissance observé pour le dépôt de Ge sur un substrat Si(001), où le désaccord de paramètre de maille est de 4%. La transition 2D-3D a lieu après le dépôt de 3 à 5 monocouches de germanium, en fonction de la température de croissance.

La croissance SK peut donc se diviser en trois étapes. Après formation de la couche de mouillage pseudomorphique (Figure 4.a), la contrainte accumulée est relaxée par les faces libres d'îlots cohérents qui se forment en surface. Comme on peut le voir sur le schéma de la Figure 4.b, au niveau de ces faces libres, le matériau épitaxié tend à reprendre son propre paramètre de maille et la contrainte élastique est ainsi diminuée. La relaxation de l'énergie élastique ainsi induite sera d'autant plus efficace que l'îlot sera haut. Mais cela va de pair avec une augmentation de sa surface libre et par conséquent de l'énergie de surface.

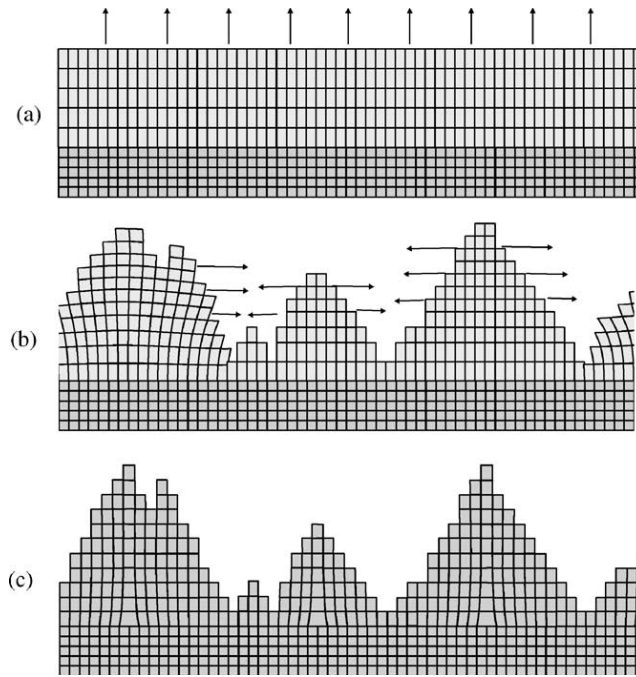


Figure 4 : Illustration des différentes étapes lors de la croissance SK dans le cas où le paramètre de maille du film épitaxié est légèrement supérieur à celui du substrat. (a) Croissance pseudomorphique de la couche de mouillage. (b) Formation d'îlots 3D contraints et cohérents avec le substrat, (c) Introduction de dislocation de misfit sous les îlots 3D.

C'est donc cette compétition entre la relaxation de l'énergie élastique et l'augmentation de l'énergie de surface qui conditionne la croissance SK. D'autre part, si la croissance du matériau contraint se poursuit, les îlots atteignent une taille au-delà de laquelle la relaxation des dislocations apparaissent en leur sein : l'énergie élastique accumulée devient supérieure à l'énergie de formation des dislocations. Le matériau épitaxié adopte donc le paramètre de maille du matériau libre (Figure 4.c) : c'est la relaxation plastique.

### ***I.1.2 Cas du Ge/Si***

#### **Surface de Si (001)**

Les atomes de surface ont bien souvent, dans le cas des semi-conducteurs, une structure cristalline différente de celle du volume du matériau massif. Les atomes de surface se réarrangent afin de diminuer le nombre de liaisons pendantes. On parle alors de reconstruction de surface. La reconstruction de surface du Si(001) est schématiquement représentée sur la

Figure 5. La surface non reconstruite présente deux liaisons pendantes par unité atomique alors que la surface reconstruite (2×1) par la formation de dimères de Si ne présente qu'une seule liaison pendante. Durant la croissance, les atomes de surface deviennent des atomes de volume, pendant que les ad-atomes deviennent des atomes de surface. Ce remplacement de la reconstruction de surface joue un rôle important sur la morphologie de surface. La différence de structure en bord de marche à des conséquences sur la morphologie à grande échelle. Le bord de marche ( $S_A$ ) (Figure 5) est assez droit alors que le bord de marche ( $S_B$ ) a une forme beaucoup plus rugueuse [3].

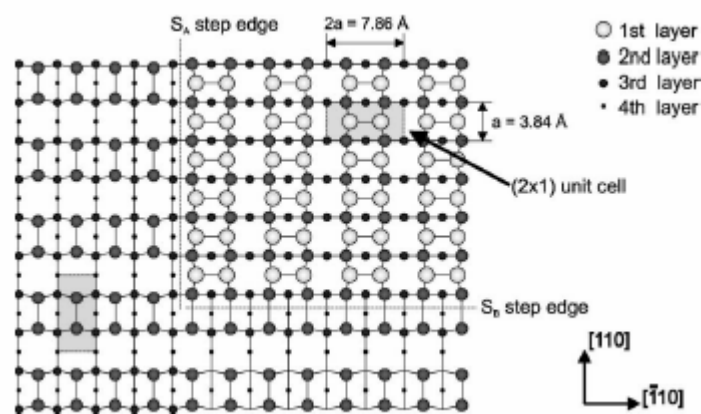


Figure 5 : Schéma de la reconstruction (2×1) de la surface (001) du silicium avec terrasses. La terrasse supérieure (en haut à droite) est séparée de la marche inférieure (à gauche) par les limites  $S_A$  et  $S_B$ . Une cellule rectangle unitaire est représentée en gris sur chacune des terrasses. A cause de la symétrie diamant du silicium, cette cellule est tournée de  $90^\circ$  entre les deux terrasses.

Le dépôt de Ge sur une surface reconstruite de Si(001) donne lieu à une croissance de type Stranski-Krastanow, avec tout d'abord la formation d'une couche de mouillage, avant la formation d'îlot 3D. Nous allons détailler ces différentes étapes.

### Couche de mouillage

Lors de la croissance bidimensionnelle de la couche de mouillage, une reconstruction de type (2×N) d'atomes manquants a été observée due à la contrainte emmagasinée dans la couche de mouillage [4,5,6]. La création de cette reconstruction est une manière de réduire la contrainte en autorisant le déplacement des atomes de Ge se situant à proximité des atomes manquants.

Cependant, une telle reconstruction entraîne une augmentation de l'énergie du film. Une approche énergétique a été utilisée pour déterminer la périodicité de cette reconstruction (N) en fonction de la quantité de Ge déposée et de l'interdiffusion de Si dans le film [7,8]. Une mesure directe de la périodicité de la reconstruction, réalisée en cours de croissance par STM, a été menée par Voigtländer et al. [9]. Ces observations, en parfait accord avec la théorie, imposent une interdiffusion de Si de 12 % dans la couche de mouillage de Ge [10]. L'origine de cette interdiffusion est due à une incorporation par déplacements [10, 11] : l'atome de Ge qui arrive à la surface n'est pas incorporé en bord de marche mais diffuse sous la surface, pour échanger sa place avec un atome de Si qui vient alors s'incorporer en bord de marche. Les atomes sont échangés de manière aléatoire réduisant en conséquence la contrainte dans le film (l'énergie due à la contrainte est nettement plus faible dans le cas des alliages  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  que dans le cas de domaines de Ge déposés sur Si [11]).

### **Formation des îlots**

Pour une quantité de Ge déposée supérieure à 4 ou 5 monocouches, on observe une transition 2D - 3D (mode de croissance SK). La forme des îlots de Ge est pyramidale à base rectangulaire alignée suivant les directions [100] (Figure 6) [12]. Ces pyramides présentent sur chacun des côtés des facettes {105} qui forment un angle de  $11,3^\circ$  avec la surface ; leurs dimensions sont typiquement de 20 nm de côté et de 2 nm de hauteur. Ces facettes ont pu être également mises en évidence sur les clichés de diffraction d'électrons en incidence rasante (RHEED) par la présence de tiges de diffraction dans la direction [100] [13,14]. Comme le montre une récente étude STM, un critère cinétique permet d'expliquer le mécanisme de formation de ces huttes à bases allongées [15]. Par ailleurs, des mesures de diffraction X ont mis en évidence une inhomogénéité de la contrainte à l'intérieur des îlots « huttes » [10]. Les îlots sont complètement contraints à la base et relaxés au sommet. La formation des facettes {105} permet donc de relaxer les contraintes suivant la direction de croissance z.

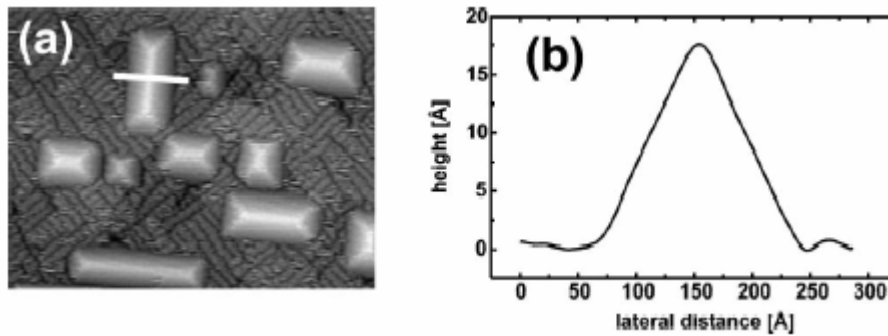


Figure 6 : Image d'îlots « huttes » obtenue après un dépôt de 4,33 MC à 575°C réalisée par B. Voigtländer [16]. (a) Image STM (130 nm x 100 nm)<sup>1</sup>. (b) Vue en coupe d'un îlot « hutte » suivant la ligne blanche définie sur l'image STM. L'angle des facettes est d'environ 11° ce qui correspond à des facettes {105}.

Lorsque la quantité de Ge déposée augmente, les pyramides se transforment en dôme en créant de nouveaux types de facettes plus raides que les facettes {105}. Les facettes couramment observées sont des facettes {113} qui présentent un angle de 25,2° par rapport à la surface (001) et des facettes {518} [17]. Des facettes {15 3 23} (angle de 33,6°) ont aussi été observées [18]. Finalement, une terrasse (001) se forme au sommet des îlots appelés « dômes ». Chaparo et al. [19] ont recensé un grand nombre de facettes observées sur les dômes. La taille des dômes est généralement comprise entre 50 et 100 nm. La transition de forme des îlots « pyramides » en « dômes » a été étudiée et dépend des conditions d'élaboration, de la coalescence entre pyramides [20, 21] ou de la répulsion élastique entre îlots [22]. Daruka et al. [23] ont montré que la transition de forme dépend au premier ordre de la taille des îlots et de l'introduction discontinue de facettes de plus en plus raides au bord des îlots. Sur la Figure 7, nous présentons l'évolution de forme des îlots d'alliage  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  au cours de la croissance [17, 18, 24]. Cette transition de forme permet une réduction considérable de l'état de contrainte. En effet, les calculs montrent que le Ge est relaxé de 20 % dans les « huttes » alors qu'il peut l'être jusqu'à plus de 50 % dans les « dômes » [25].

<sup>1</sup> D'autres images STM sont présentées sur le site :

<http://www.fz-juelich.de/zam/CompServ/software/video/voigtlaender/>

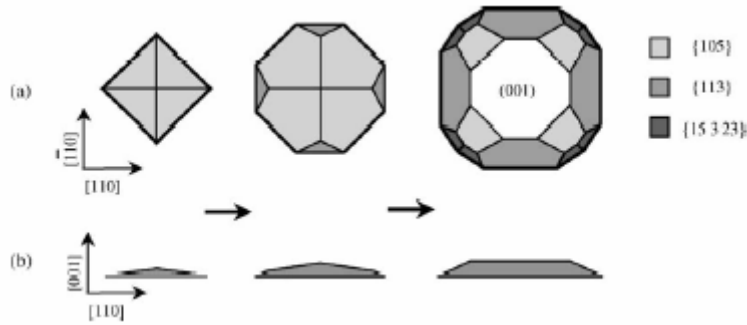


Figure 7 : Illustration de la transition de forme des îlots facettés durant la croissance EJM d'alliage  $Si_{1-x}Ge_x$  (avec  $0,2 < x < 0,6$ ) sur  $Si(001)$  avec augmentation de la contrainte (de gauche à droite) : (a) vue de dessus et (b) vue en coupe suivant la direction  $[110]$ . Au début, les îlots ont une forme pyramidale présentant des facettes  $\{105\}$ . Avec l'augmentation de la contrainte, en plus de ces facettes  $\{105\}$ , des facettes plus raides telles que des facettes  $\{113\}$  et des paires de  $\{15\ 3\ 23\}$  apparaissent, permettant ainsi aux îlots de croître en hauteur. Ces îlots « multi-facettés » ont une forme polygonale et sont couramment appelés « dômes ». En raison de la formation de terrasse (001) au sommet des îlots, ces derniers restent assez plats comme on peut le voir en coupe.

Néanmoins, pour expliquer plus en détail l'évolution de la morphologie de surface pendant la croissance, un raisonnement énergétique n'est pas suffisant. Il faut tenir compte de critères cinétiques. Dans le cas idéal d'ad-atomes sur une surface plane, le paramètre important est la longueur de diffusion des atomes ( $L$ ), définie en fonction du coefficient de diffusion de surface ( $D_s$ ) et de la vitesse de dépôt ( $R$ ) :

$$L \sim (D_s/R)^{1/6}$$

Le coefficient de diffusion s'écrit généralement en fonction de l'énergie d'activation ( $E_a$ ) et de la température de croissance ( $T$ ) selon une loi de type Arrhenius :

$$D_s = D_0 \cdot \exp(-E_a/k_b T)$$

où  $D_0$  est une constante et  $k_b$  représente la constante de Boltzman.

La longueur de diffusion des atomes dépend de la vitesse de croissance, de l'énergie de surface et de la température de croissance. La variation de l'un de ces paramètres entraîne une variation de la longueur de diffusion des atomes ( $L$ ) et, par conséquent, de la morphologie de surface. Les grandes valeurs de  $L$  favorisent la croissance rugueuse tandis que des valeurs de  $L$  faibles ralentissent la formation d'îlots et la croissance a tendance à être 2D [26,27].

### 1.1.3 Synthèse

La croissance cristalline de Ge sur Si conduit à la formation d'îlots tridimensionnel, de faible dimension ( $\sim 100$  nm). Leur formation, spontanée, s'explique par des phénomènes de relaxation des contraintes, et de minimisation de l'énergie du système. Bien que la formation spontanée d'îlots 3D de Ge sur Si permette de réaliser des nanostructures avec une relative simplicité, elle amène des problèmes qui lui sont propres : la position des îlots est aléatoire, la distribution en taille est assez large (voir Figure 8), il est difficile de contrôler la densité ...

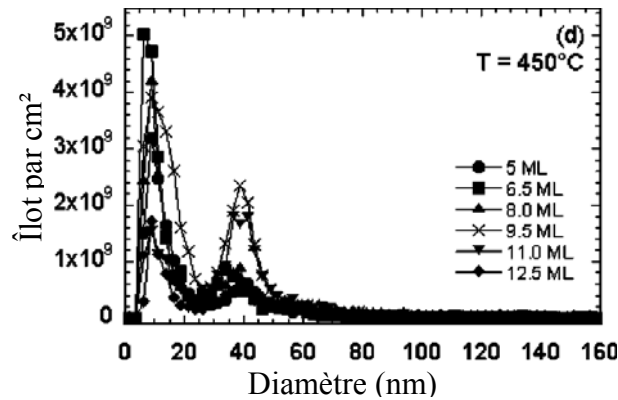


Figure 8 : Dispersion en taille d'îlots de Ge/Si élaborés à  $450^\circ\text{C}$ , pour différentes quantités de Ge déposées [19].

Dans le but de réaliser des dispositifs fonctionnels à base de nanostructures 3D, ces inconvénients sont rédhibitoires. Par conséquent, de nombreux efforts de recherche ont été mis en place afin de proposer différentes solutions. Je vous propose dans le paragraphe suivant une revue succincte des techniques d'organisation des nanostructures.



## I.2 Croissance ordonnée de nanostructures

Pour envisager l'utilisation de nanostructures dans des dispositifs électroniques, il est nécessaire de contrôler leurs propriétés physiques. Le but de réaliser des nanostructures ordonnées est de pouvoir contrôler la taille, la position, et la densité des objets élaborés.

On peut distinguer deux méthodes bien distinctes d'organisation de nanostructures : les corrélations entre les objets sont verticales, c'est-à-dire le long de l'axe de croissance, ou les corrélations se font dans le plan de croissance.

### I.2.1 Organisation verticale

Une méthode pour obtenir une meilleure uniformité des assemblées d'îlots est de déposer des multicouches d'îlots, séparées par un matériau espaceur. En effet, des calculs simplifiés d'élasticité ont montré [28] que l'ensemble des contraintes induites par une couche d'îlots enterrés avait pour effet d'uniformiser la croissance de la couche d'îlots supérieure. En prenant pour hypothèse que la nucléation se fait préférentiellement à l'endroit d'un minimum de contrainte, alors non seulement la répartition géographique des îlots est plus homogène, mais aussi la distribution des tailles s'affine. Ces résultats de simulation ont été confirmés en faisant croître des multicouches SiGe/Si [28, 29].

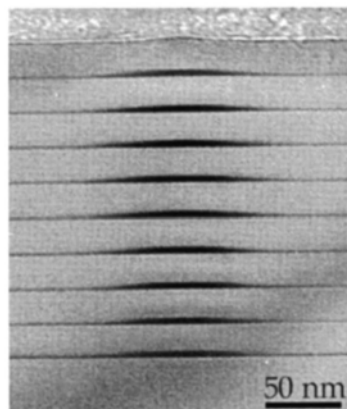


Figure 9 : Vue en coupe d'un empilement vertical d'îlots de Ge/Si (001) [30].

Dans les systèmes Ge/Si, de très fortes corrélations verticales ont été observées dans les multicouches, comme le montre la Figure 9. Cette étude a aussi montré que la taille moyenne des îlots variait en fonction du nombre de multicouches déposées, et qu'il était possible, en ajustant la quantité de germanium déposé, d'obtenir des îlots régulièrement répartis dans le plan. Pour ce type de dépôt, le diamètre moyen des îlots est de 80 nm, pour une hauteur de 6 nm, et une distance moyenne inter-îlots d'environ 250 nm.

D'autres systèmes de multicouches d'îlots ont été étudiés, comme InAs/GaAs [31] ou encore AlN/GaN [32], où les résultats sont qualitativement similaires, et montrent une forte corrélation verticale des îlots. Dans le système PbSe/Pb<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Te [33, 34], Springholz et al. ont montré que dans le cas de matériaux à forte anisotropie de paramètres élastiques, l'empilement des îlots pouvait être en anti-phase, comme sur la Figure 10. La direction de corrélation entre deux couches d'îlots peut être inclinée par rapport à l'axe de croissance, et on obtient ainsi des super-réseaux tridimensionnels d'îlots.

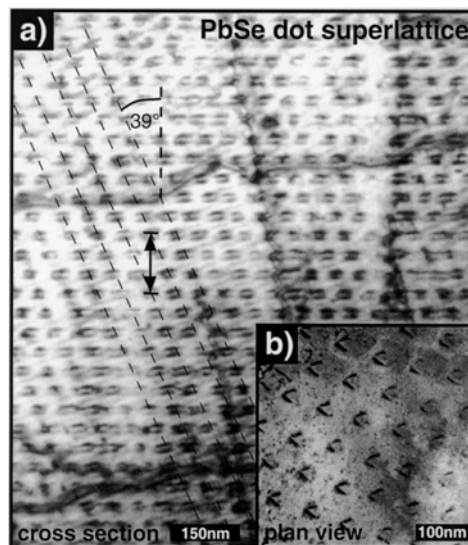


Figure 10 : Cliché de microscopie électronique en transmission (vue en coupe) d'un arrangement tridimensionnelle d'îlots de PbSe [34]

Il est donc possible, en utilisant des multicouches et en ajustant les paramètres comme l'épaisseur de l'espaceur, d'obtenir des îlots en surface dont la distribution des tailles est relativement fine, corrélés (ou anti-corrélés) verticalement. De plus, la répartition en surface semble plus homogène, voire organisée, que le dépôt d'une monocouche d'îlots. L'empilement de 20 couches successives constituées chacune d'un dépôt de 2,5 nm de

$\text{Si}_{0,25}\text{Ge}_{0,75}$  et de 10 nm de Si, illustrée Figure 11, permet de réduire la dispersion en taille des îlots ( $\Delta l/l$ ) de 1,1 à 0,3 entre la première couche (Figure 11a) et la dernière (Figure 11c). Néanmoins, cette méthode ne permet pas le contrôle de la densité et de la taille des îlots, et nécessite un empilement d'un grand nombre de couches (environ vingt) pour que l'effet soit notable.

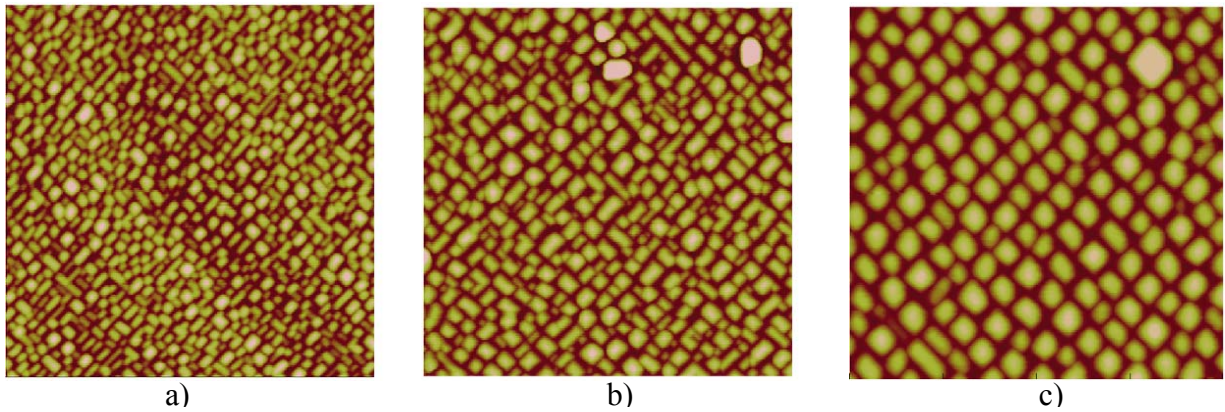


Figure 11 : Image AFM  $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$  d'îlots de SiGe sur Si (001) : a) après une seule couche d'îlots, b) après la 2<sup>ème</sup> couche d'îlots, c) après la 20<sup>ème</sup> couche d'îlots. La dispersion en taille diminue avec le nombre de multicouches SiGe/Si, de même qu'il apparaît une organisation latérale des îlots [35].

### ***1.2.2 Organisation latérale***

Une des méthodes pour contrôler les sites de nucléation d'îlots est d'utiliser la lithographie (optique ou électronique) et la gravure afin de préparer la surface avant la croissance. L'idée sous-jacente est que la morphologie de surface modifie les phénomènes de croissance, par l'intermédiaire du potentiel chimique. La lithographie suivie d'une gravure permet de définir des motifs à la surface d'un substrat, comme des plots (ou mesas) ou des lignes. Lee et al. [36] ont gravé des mesas sur un substrat de GaAs, avec une périodicité de  $250 \times 250$  nm. Ils ont ensuite montré que suivant l'orientation cristallographique du réseau de mesas et suivant le type de couche tampon déposé, des îlots de InAs s'assemblent soit en haut des mesas soit dans les creux. Dans le système Ge/Si, la croissance sur mesas est aussi étudiée [37]. Les îlots de Ge déposés s'organisent en haut des mesas, avec des configurations variables selon la quantité de matière déposée et la température de dépôt.

La croissance sur des lignes ou des bandes procède de la même manière. Les études portent sur différents paramètres [38, 39], comme la largeur des bandes lithographiées, leurs orientations cristallographiques, l'utilisation de couches tampon pour modifier l'état de contrainte local en surface... Les tailles des objets considérés dépendent directement de la résolution de la lithographie et de la gravure. Les bandes gravées ont des largeurs de 0,2 à 1  $\mu\text{m}$ , les îlots ont des diamètres d'environ 0,1  $\mu\text{m}$ . La Figure 12 ci-dessous illustre les résultats obtenus par Z. Zhong et al, qui dans le meilleur des cas obtient une dispersion en taille de 4%.

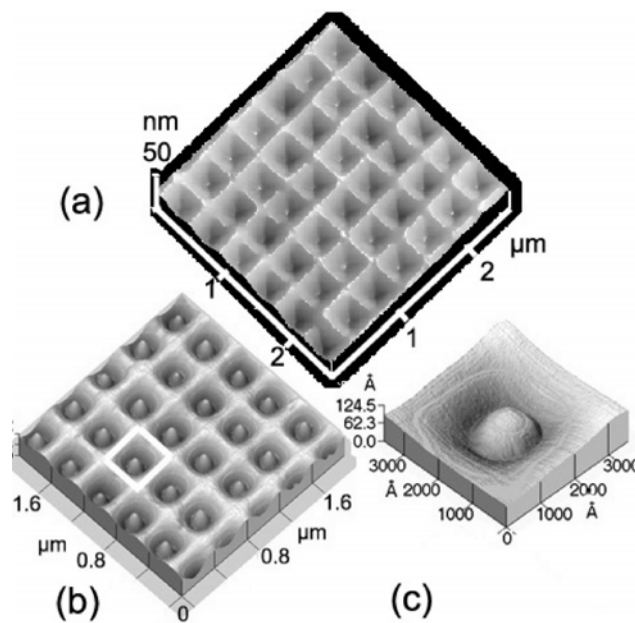


Figure 12 : Topographie du substrat de Si (001) après croissance d'une couche buffer de Si (a) ; après dépôt de 4 monocouches de Ge (b) ; (c) : zoom sur un seul îlot de Ge [40]

L'utilisation de la lithographie électronique permet de réduire les tailles des motifs, dans la gamme de quelques dizaines de nanomètres, mais la définition des motifs devient séquentielle et prend beaucoup de temps.

L'utilisation de co-polymères permet la réalisation de masques de structures périodiques [41], avec des ordres de grandeur de distances centre à centre de 40 nm. Le mélange biphasique de deux polymères, le polystyrène et le poly-méthylméthacrylate (PMMA), est soumis à une démixtion de phase en chauffant. Le PMMA s'organise spontanément en réseau hexagonal de pores cylindriques de 20 nm de diamètre. La gravure sélective du PMMA par rapport au polystyrène donne ainsi un masque microporeux, voir Figure 13. Ce masque peut ensuite être

transféré à une couche de SiO<sub>2</sub> pour servir de “masque dur”, et graver du Si sous-jacent pour former des plots.

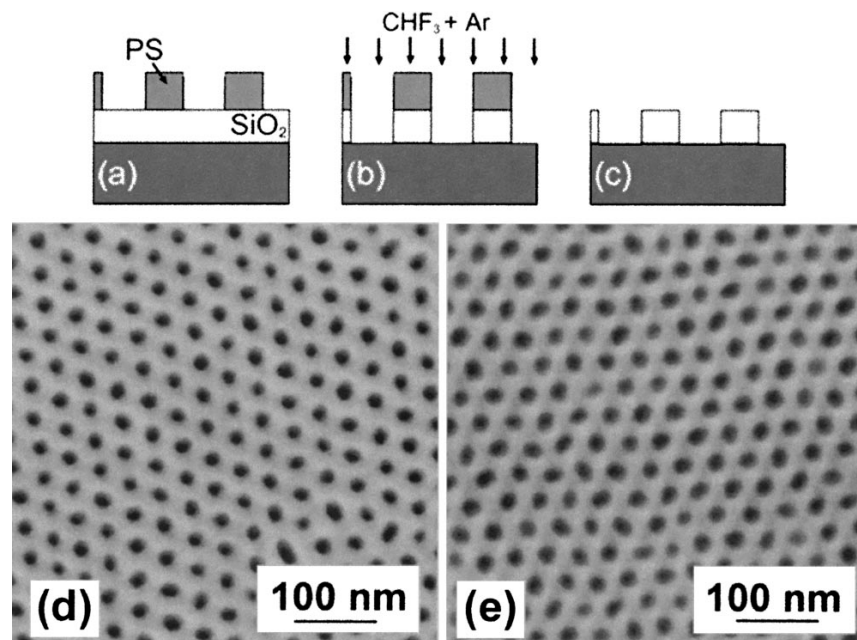


Figure 13 : Transfert de motif d'un polymère auto-organisé sur un film de SiO<sub>2</sub>. (a) forme du polystyrène (PS) poreux, (b) attaque ionique sélective de la couche d'oxyde, (c) retrait du masque de PS. Image par microscopie électronique à balayage (MEB) du masque de PS (d) et de la couche de SiO<sub>2</sub> après gravure (e) [41].

Une autre technique a été proposée pour créer une morphologie spécifique : l'abrasion par bombardement d'ions (voir [42] pour une revue détaillée, illustration Figure 14). Cette technique peut être appliquée à des amorphes, des cristaux semi-conducteurs (Si, Ge, GaAs, diamant) et des métaux (Ag, Cu, Au, Pt). La surface est bombardée avec des ions Xe<sup>+</sup> ou Ar<sup>+</sup>, à des énergies de l'ordre de quelques keV. Il a été observé qu'en fonction de l'angle d'incidence du faisceau d'ions et de la température du substrat, différentes morphologies pouvaient être obtenues : des surfaces rugueuses décorréliées, des surfaces ondulées perpendiculairement ou parallèlement à la direction du faisceau, ou des formes pyramidales à bases carrées. L'avantage de ce type de technique est de créer à grande échelle des morphologies de tailles réduites, mais en général, la périodicité des structures n'est pas strictement définie. L'état de la surface peut être affecté par le bombardement ionique (amorphisation, défauts...).

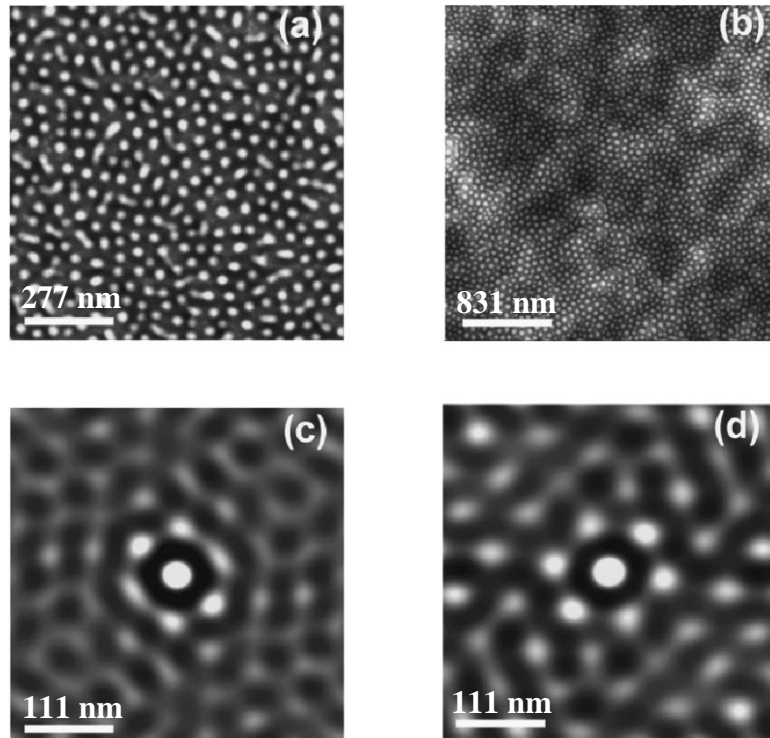


Figure 14 : Surface de Si après bombardement d'ion  $Ar^+$  à une énergie de 1.2 keV en incidence normale pendant 6 min (a) et 960 min (b). Les images d'autocorrélation (c) et (d) de la topographie de la surface (a) et (b), respectivement, révèlent la périodicité de la surface [43]

Pour contrôler la densité d'îlots, un des moyens est de contrôler le placement individuel de chaque îlot. Il a donc été proposé d'utiliser des défauts sous la surface pour piloter la localisation des îlots. Avec un bombardement focalisé d'ions  $Ga^+$  sur une surface de Si [44], il est possible d'induire une nucléation préférentielle des îlots de Ge. L'influence sur la nucléation s'explique, à faible dose, par une différence locale de contrainte ou un effet surfactant de Ga. A forte dose, le bombardement induit un changement de morphologie. Le diamètre du faisceau d'irradiation est d'environ 10 nm, ce qui fixe une limite basse à la séparation des sites de nucléation. De plus, les sites sont créés un par un, ce qui limite l'efficacité du processus. Une variante possible de cette technique consiste à utiliser un masque et à implanter un substrat de silicium avec de l'oxygène [45, 46]. Avec cette méthode, l'oxygène implanté forme des inclusions sous la surface aux endroits correspondants aux ouvertures du masque. Ces inclusions induisent des champs de contrainte, qui modifient à la fois l'état de contrainte de la surface et sa morphologie. Des îlots de Ge déposés en épitaxie par jets moléculaires peuvent ensuite être localisés sur ces défauts. Cette technique

s'affranchit de l'aspect séquentiel du bombardement focalisé, mais cette fois la résolution est limitée par la résolution limite des techniques de masquage.

D'autres défauts enterrés susceptibles de déterminer les sites de nucléation lors de la croissance de nanostructures, sont des réseaux de dislocations enterrées. L'influence quantitative de défauts enterrés a été calculée dans le cadre de l'élasticité continue isotrope : pour des dislocations ou des inclusions [47], et pour le cas de réseaux de dislocations vis, coin, ou mixtes [48]. En pratique, deux méthodes peuvent être utilisées pour créer des réseaux de dislocations enterrées : l'hétéroépitaxie et le collage moléculaire.

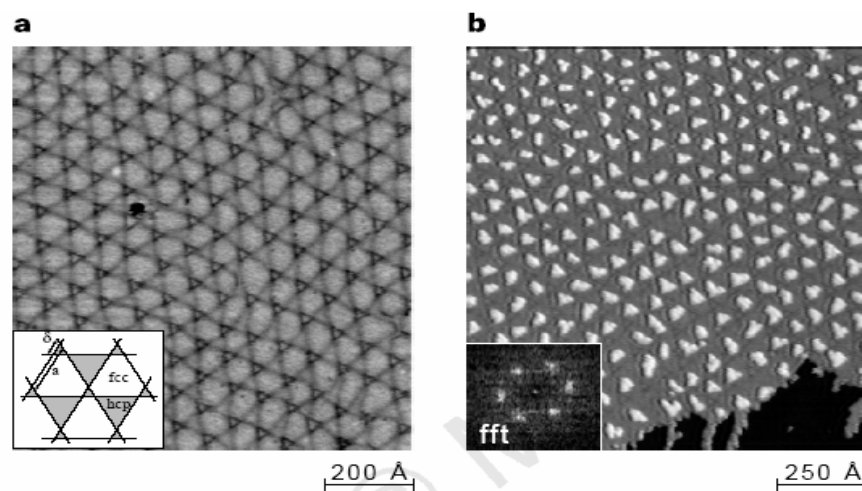
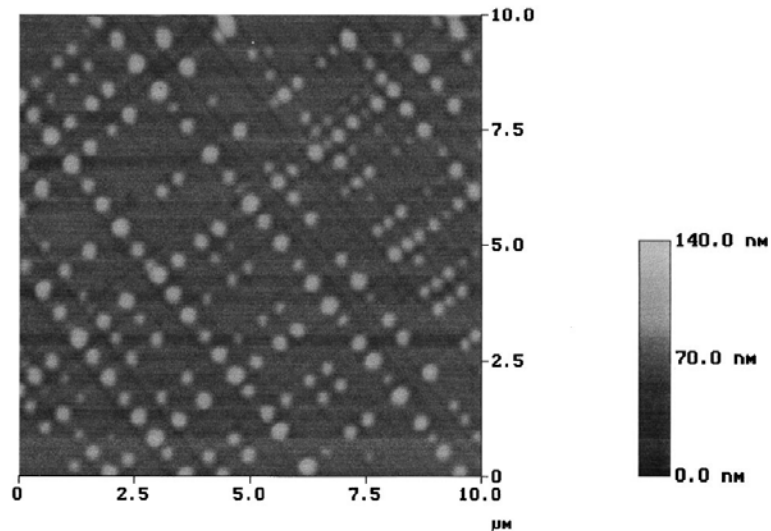


Figure 15 : Croissance organisée de plot de Ag sur Pt (111). (a) : réseau de dislocation de misfit à l'interface Pt-Ag après le dépôt de 2 monocouches de Ag à 400 K suivi d'un recuit à 800 K. (b) : Plots de Pt sur le même substrat après un dépôt supplémentaire de 0.1 monocouche à 110 K [49].

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, l'hétéroépitaxie dans certaines conditions conduit à la formation d'un réseau de dislocation de *misfit* pour relâcher les contraintes. La Figure 15 illustre l'utilisation d'un réseau de dislocation de *misfit* pour organiser la croissance plot de d'Ag sur Pt (111). Egalement, la croissance d'une couche 2D de SiGe sur Si (001) peut conduire à la formation d'un réseau de dislocations de *misfit*. Sous certaines conditions expérimentales (en particulier la température de recuit), les dislocations ont suffisamment de mobilité pour s'organiser en lignes droites dans deux directions perpendiculaires. Shiryaev et al. [50] ont utilisés les plans de glissement des dislocations de *misfit* pour structurer une surface. Ils ont ensuite observé la corrélation entre les positions de nucléation des îlots et les lignes de dislocations de *misfit*.



*Figure 16 : Image AFM de boîtes de Ge déposées sur un buffer relaxé de SiGe. Le champ de contrainte généré par les dislocations enterrées définit les sites de nucléation des îlots de Ge [51].*

Dans une autre étude [51], le Ge s'organise de la même manière, mais sans l'aide de plans de glissement qui viennent intersecter la surface, voir Figure 16. La croissance a été localisée par le champ de contrainte induit par les lignes de dislocations enterrées. Mais les densités d'îlots obtenues, fixées par les densités de lignes de dislocations, sont faibles, et les îlots ont des tailles importantes. Cette technique a été utilisée pour organiser la croissance d'îlots de différents matériaux, comme par exemples, des îlots de InP sur  $\text{In}_{0.61}\text{Ga}_{0.39}\text{P}/\text{GaAs}$  [52] ou des îlots de Ge sur  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$  [53].

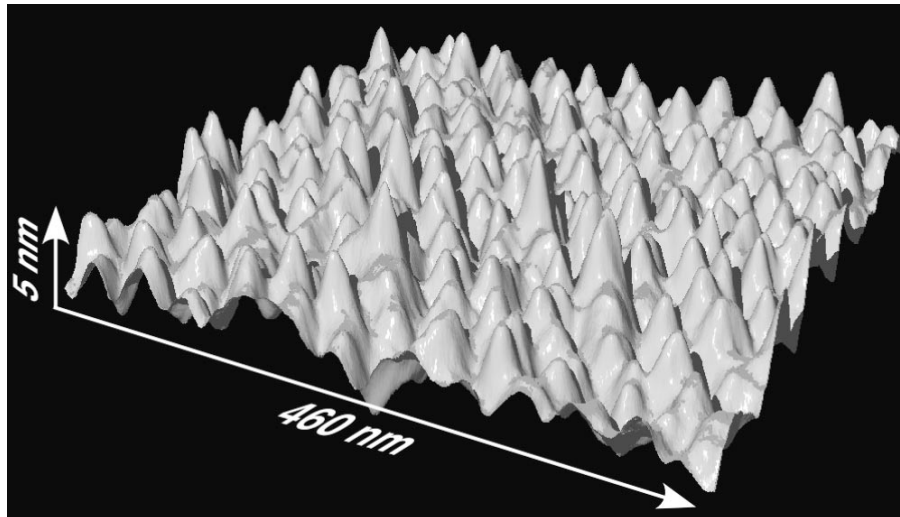
Les limites de cette méthode sont liées au processus de création des dislocations enterrées : pour un système donné, la densité de dislocations est fixée par la différence des paramètres de maille. Il est possible de jouer sur cette densité en jouant les différences de paramètre de maille entre la couche et le substrat, mais la plage de variations reste restreinte. En outre, l'organisation des dislocations en réseaux n'est pas parfaite. Certaines expériences montrent une distance moyenne préférentielle avec une dispersion assez grande [53]. Le contrôle de la périodicité du réseau et de la cohérence de cette périodicité à grande échelle est le problème principal de cette méthode. Un autre inconvénient de cette technique est la qualité cristalline des couches épitaxiées : souvent la relaxation des contraintes donne lieu à la formation de dislocations traversantes (threading dislocations) qui remontent jusqu'à la surface libre de l'échantillon.



Ces inconvénients nous amènent à nous tourner vers le collage moléculaire. Cette technique consiste à mettre en contact deux monocristaux, puis à recréer des liaisons cristallines à travers l'interface de collage par traitement thermique. Les désorientations entre les deux cristaux sont compensées par des réseaux de dislocations contenus dans le plan de l'interface de collage. L'amincissement d'un des deux cristaux parallèlement au plan de l'interface, permet d'avoir au final une face libre proche de l'interface. Dans le cas du collage Si/Si, les désorientations entre les deux cristaux induisent deux types de réseaux de dislocations : un réseau carré de dislocations vis pour accommoder la rotation dans le plan de l'interface (angle de torsion), et un réseau de dislocations de flexion mixtes parallèles induit par la désorientation hors du plan (angle de flexion). Nous reviendrons en détail, dans le chapitre suivant, sur la description des joints de grains ainsi obtenus.

Les avantages du collage moléculaire Si/Si sont nombreux : contrôle précis de la périodicité, la cohérence à très longue distance des réseaux, réalisation simultanée sur l'ensemble de plaquette de Si (4 pouces), technique peu coûteuse, ...

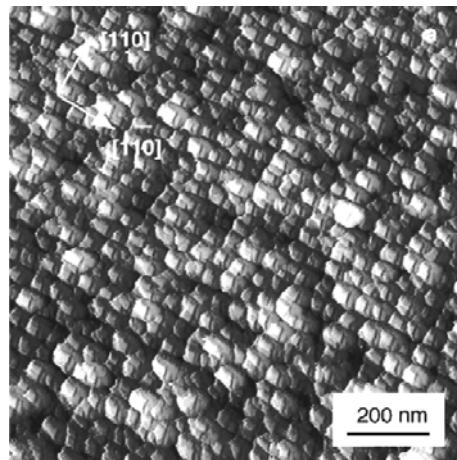
Les réseaux de dislocations créés par collage moléculaire induisent des champs élastiques périodiques, ce qui devrait permettre d'induire l'organisation avec un pas contrôlé des îlots en surface [47, 48].



*Figure 17 : Surface nanostructurée par une attaque chimique sensible au champ de contrainte induit par un réseau de dislocations vis enterré, de période de 38 nm [54].*

Dans le cas de collage Si/Si (001), R. A. Wind et al. [54] ont utilisé le réseau carré de dislocation vis pour structurer la surface du film collé, en utilisant une attaque chimique

sensible à la contrainte (Figure 17). F. Leroy et al. [55] ont ensuite réalisé, sur le même type de surface, un dépôt de Ge (Figure 18).



*Figure 18 : Image STM montrant des nanostructures de germanium épitaxiées sur un substrat composite Si/Si gravé par une solution chimique sensible à la contrainte [55].*

L'inconvénient d'utiliser un réseau de dislocation vis est que son champ de contrainte résultant est relativement faible comparé à celui induit par un réseau de dislocations coins ou mixtes. Par conséquent, l'épaisseur du film collé doit être très faible, et très uniforme à longue distance. Par ailleurs, l'utilisation directe du champ de contrainte induit par les dislocations vis d'interface pour organiser la croissance d'îlots de Ge est rendue très délicate par l'instabilité thermique du joint de grains [56].

### **I.3 Conclusion**

En résumé, les réseaux de dislocations faiblement enterrés obtenus par collage moléculaire peuvent influencer l'organisation spatiale d'îlots élaborés en surface. Cette méthode présente de nombreux avantages par rapport aux autres énoncées tout au long de ce chapitre. Il est possible de faire varier sur une grande plage la périodicité de l'organisation – qui peut être inférieure à celle permise par une structuration de surface par lithographie électronique. Sa mise en oeuvre est rapide puisque la structure «organisante» n'est pas définie de manière séquentielle, mais simultanément sur l'ensemble du substrat (4'' pour les collages Si/Si). Enfin, la surface n'est pas détériorée par des émergences de dislocations traversantes.

Toutes les dislocations générées à l'interface ne sont pas équivalentes : certaines génèrent en surface des champs de contraintes et de déformations plus intenses. C'est le cas des dislocations de flexion. Jusqu'à présent, l'influence de ces dislocations, obtenues par collage moléculaire, n'a pas été étudiée. Nous allons donc nous intéresser dans la suite de ce travail à l'influence des dislocations induites par la désorientation de flexion entre le film et le substrat, sur la croissance de nanostructures de Ge sur Si(001).

## **Chapitre II :**

### **Techniques expérimentales**

Dans ce chapitre, le bâti d'épitaxie utilisé pour l'élaboration des nanostructures de Ge, ainsi que les principales techniques expérimentales de caractérisation des échantillons sont présentés. Tout d'abord la microscopie à force atomique nous a permis d'obtenir des informations topographique sur les échantillons, à toutes étapes de réalisations : à la fin du collage moléculaire, après la préparation de surface pour l'épitaxie, ainsi qu'à la suite de différents dépôts de Ge. La microscopie électronique en transmission a été utilisée pour remonter aux caractéristiques structurales des joints de grains, ainsi que des nanostructures élaborées. De manière à obtenir des informations plus quantitatives, une série de mesures de diffraction de rayons X en incidences rasantes a été menée au synchrotron de Grenoble, à l'ESRF.

## II.1 Epitaxie par jet moléculaire

### II.1.1 Le bâti

Le bâti d'épitaxie utilisé au cours de cette thèse est un bâti RIBER 2300, installé sur la ligne de lumière française InterFace (CRG-IF, BM32) de l'Installation Européenne de Rayonnement Synchrotron (ESRF). L'ensemble de l'installation est représenté sur la Figure 19.

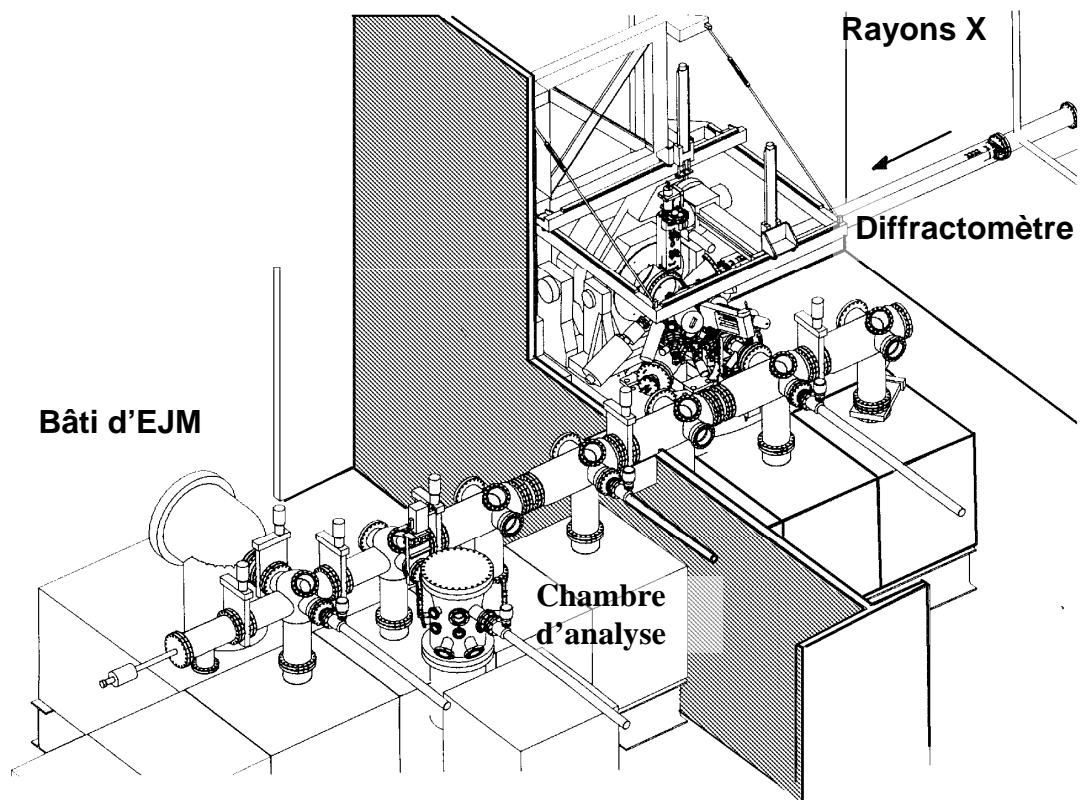


Figure 19 : Schéma de la station SUV de la ligne BM32 de l'ESRF. Cet ensemble comprend une chambre d'EJM, un diffractomètre de rayons X et une chambre d'analyse. Ces trois instruments sont connectés par des modules de transferts sous ultravide ( $10^{-9} - 10^{-10}$  Torr).

Une boîte à gants sous une circulation permanente d'azote (non représentée sur la Figure 19) sert à protéger l'environnement des échantillons de l'air ambiant. Les échantillons introduits

dans la boîte à gants sont transférés dans le sas d'introduction puis dans le module de transfert qui est maintenu sous ultravide grâce à une pompe ionique. L'échantillon peut alors être transféré dans la chambre de dépôt. Le vide dans cette chambre est maintenu par une pompe turbo-moléculaire (débit de 1600 l/s), ainsi que par une pompe ionique (400 l/s). De plus, de l'azote liquide circule à l'intérieur de la double paroi de l'enceinte assurant un pompage cryogénique. Un spectromètre de masse permet d'identifier les gaz résiduels. Le vide de base dans l'enceinte est de l'ordre de  $10^{-11}$  mbar.

Les échantillons sont chauffés jusqu'à 700°C par rayonnement d'un filament, puis pour des températures allant jusqu'à 1300°C par un bombardement électronique. Le germanium (Ge) est évaporé par une cellule à effusion de type Knudsen. Un canon à électrons est utilisé pour l'évaporation du silicium (Si). La vitesse de dépôt est mesurée et contrôlée par une balance à quartz.

### ***II.1.2 Analyses in situ***

La chambre de dépôt est munie d'un système de diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED) pour caractériser la croissance *in situ*. Elle est reliée sous ultravide à une chambre d'analyse permettant de faire, entre autre, de la spectroscopie Auger ainsi qu'à un diffractomètre de rayons X (SUV), Figure 19, [57].

#### **La Diffraction d'électrons en incidence rasante**

La diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED) est un outil puissant d'étude de surfaces sous ultra vide. Le RHEED est sensible aux propriétés structurales de la surface. De ce fait il est couramment utilisé pour surveiller, *in situ*, la croissance des couches minces aussi bien dans la recherche que dans l'industrie [58, 59].

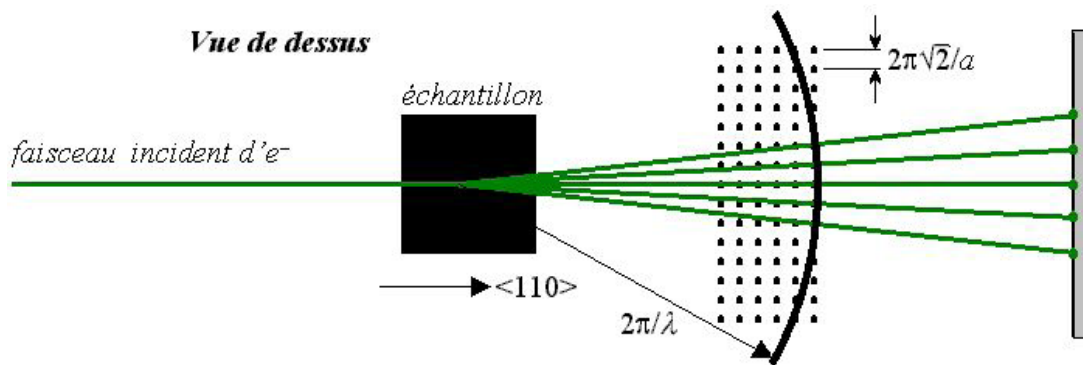
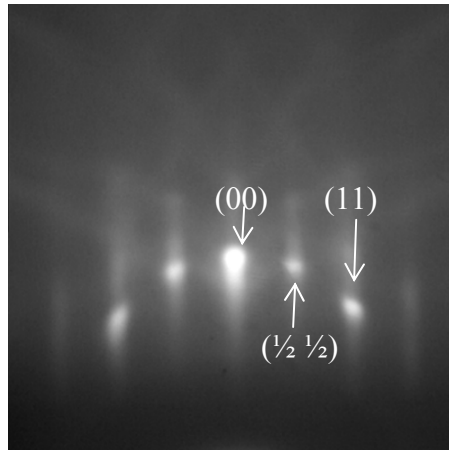


Figure 20 : RHEED suivant un des azimuts  $\langle 110 \rangle$  (parallèle aux bords de l'échantillon).

La géométrie du RHEED est relativement simple. Un faisceau d'électrons, d'une énergie de 20 keV dans notre cas, ce qui correspond à une longueur d'onde  $\lambda$  de l'ordre de  $0.01\text{\AA}$ , arrive sur la surface de l'échantillon avec un faible angle d'incidence ( $\phi \approx 1^\circ$ ). Un écran fluorescent, perpendiculaire au plan de l'échantillon, permet de visualiser le cliché de diffraction.

Dans cette configuration, l'interaction entre le faisceau incident et l'échantillon est limitée aux premiers plans atomiques (1 nm), ce qui permet d'obtenir une grande sensibilité à la surface. Lorsque la surface est atomiquement plane, elle peut être modélisée par un arrangement périodique bidimensionnel d'atomes, et par conséquent son réseau réciproque associé correspond à un réseau de tiges perpendiculaires à la surface. Le cliché de diffraction correspond à l'intersection du réseau réciproque associé à la surface avec la sphère d'Ewald. Le rayon de la sphère d'Ewald ( $2\pi/\lambda \approx 600 \text{\AA}^{-1}$ ) étant très grand devant les vecteurs de base du réseau réciproques de la surface :  $2\pi/a$  où est le paramètre de maille de la surface ( $a=3.8\text{\AA}$  pour le silicium dans l'azimut  $\langle 110 \rangle$ ). Dans le cas idéal d'une surface parfaitement plane et d'une sphère d'Ewald d'épaisseur nulle (cas d'un faisceau monocinétique), la figure de diffraction serait constituée de points. Dans la pratique, nous observons des taches allongées plutôt que de points. Ceci est dû d'une part à l'épaisseur de la sphère d'Ewald, induite par la dispersion en énergie du faisceau, et d'autre part, à la rugosité de la surface.



*Figure 21: Cliché RHEED d'une surface monocristalline de silicium (001) dans l'azimut  $\langle 110 \rangle$ , après une désoxydation thermique (recuit à 1100°C), reconstruite  $2 \times 1$ .*

Le RHEED permet donc aussi de caractériser la rugosité de la surface ou la présence de facettes. Cette propriété est notamment utilisée pour déterminer la transition entre un mode de croissance bidimensionnel à un mode tridimensionnel lors de la croissance du germanium sur silicium.



## II.2 Microscopie à force atomique (AFM)

### II.2.1 Principe

Le microscope à force atomique (AFM) permet de mesurer la topographie d'un échantillon, de l'angström jusqu'au micron, en balayant une sonde (pointe), très fine, à sa surface. Le principe de la mesure est basé sur les forces d'attraction ou de répulsion entre la pointe et l'échantillon qui dépendent de la distance entre la pointe et la surface. La variation de la topographie produit une déflexion du micro-levier, sur lequel est montée la pointe, qui est mesurée par un détecteur. Cette technique peut être utilisée sur tous les types de matériaux, contrairement à la microscopie à effet tunnel pour laquelle la topographie est déterminée par la variation du courant tunnel et nécessite donc des échantillons conducteurs ou semi-conducteurs.

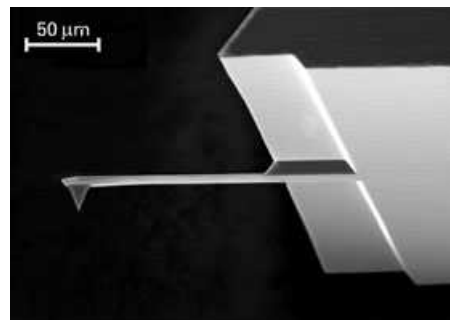


Figure 22 : Image par microscopie électronique à balayage d'une pointe AFM

### II.2.2 Topographie d'une surface

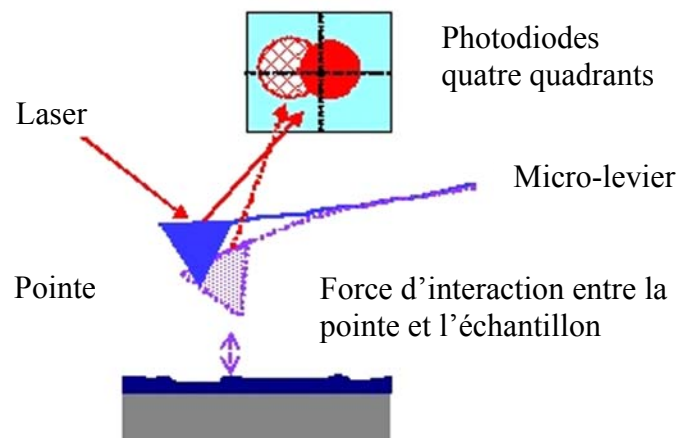
Pour réaliser une image de la surface, la pointe doit se situer à une dizaine de nanomètres de la surface. Afin d'isoler l'AFM des vibrations de basses et moyennes fréquences, il est placé dans un caisson acoustique. L'ensemble repose sur marbre lui-même posé sur un coussin d'air pour éliminer les vibrations perturbatrices du bâtiment. Un déplacement grossier, assuré par des moteurs pas-à-pas, permet de réaliser l'approche de la pointe vers la surface. Après la phase d'approche, la pointe peut se déplacer sur la zone à étudier grâce à une céramique piézo-électrique cylindrique ayant des mouvements d'une précision de l'ordre du nanomètre.

Les coordonnées (X,Y) de la pointe sont directement données par des tensions appliquées au tube piézoélectrique. La mesure de la variation d'intensité des forces d'interaction entre la pointe et la surface en chaque point de la zone à étudier permet d'établir une cartographie de la surface.

Il existe plusieurs modes de mesure en AFM à l'air :

### **Le mode contact**

La pointe est en contact physique permanent avec la surface de l'échantillon. L'altitude Z de la pointe est asservie pour maintenir la déflexion de la pointe constante ce qui correspond à une force constante  $F_0$  fixée par l'utilisateur. L'asservissement est assuré par une boucle de régulation commandant les variations de position ( $\Delta Z$ ) du tube piézoélectrique. L'enregistrement de ces variations permet l'obtention d'une image à force constante de l'échantillon. Si celui-ci est homogène, constitué d'un seul matériau, alors les variations ( $\Delta Z$ ) peuvent être assimilées à la topographie de surface.



*Figure 23 : Principe de détection optique des mouvements de la pointe induit par le déplacement du spot laser sur la photodiode par rapport à sa position initiale.*

### **Le mode tapping**

Le micro-levier, excité par un quartz, oscille à sa fréquence de résonance ( $\sim 100\text{kHz}$ ). La pointe vient périodiquement en contact avec la surface de l'échantillon. L'altitude Z de la pointe est asservie pour maintenir l'amplitude des oscillations constante. En effet, cette amplitude d'oscillation ( $A_0$ ) fixée par l'utilisateur est modifiée dès que la pointe s'approche

ou s'éloigne de la surface ( $A_0 \pm \delta A$ ). L'enregistrement des variations ( $\Delta Z$ ) du tube permet donc d'obtenir une image topographique de la surface.

Pour mesurer le mouvement de la pointe induite par la surface, on utilise un système optique schématisé sur la Figure 23, constitué d'un laser, d'un miroir et d'une photodiode quatre quadrants. Le faisceau laser est focalisé sur la face arrière du micro-levier et réfléchit sur une photodiode quatre quadrants par l'intermédiaire d'un miroir. C'est grâce aux déplacements du spot laser sur la photodiode que l'on peut mesurer la déflexion de la pointe.

### II.2.3 Limitations de l'AFM :

Derrière l'universalité du principe de cette technique (interaction pointe/surface) et sa relative simplicité de mise en oeuvre, les images AFM peuvent toutefois se révéler complexe à interpréter. Il faut notamment prendre en compte le rayon de courbure de l'extrémité de la pointe (rayon de courbure  $R \approx 10$  nm). L'image AFM résulte de la convolution de la forme de la pointe avec la surface. Lorsqu'on veut imager des nanostructures de forte densité, la pointe ne pourra pas, en raison de son encombrement, passer entre deux boîtes et sous-estimera donc leur hauteur réelle. A l'inverse leurs dimensions latérales, seront toujours plus ou moins surestimées, quelle que soit la densité. La Figure 24 illustre la surestimation latérale des îlots. Cet effet reste marginal et la déconvolution de la pointe n'a pas été faite sur les images AFM présentées dans ce manuscrit.

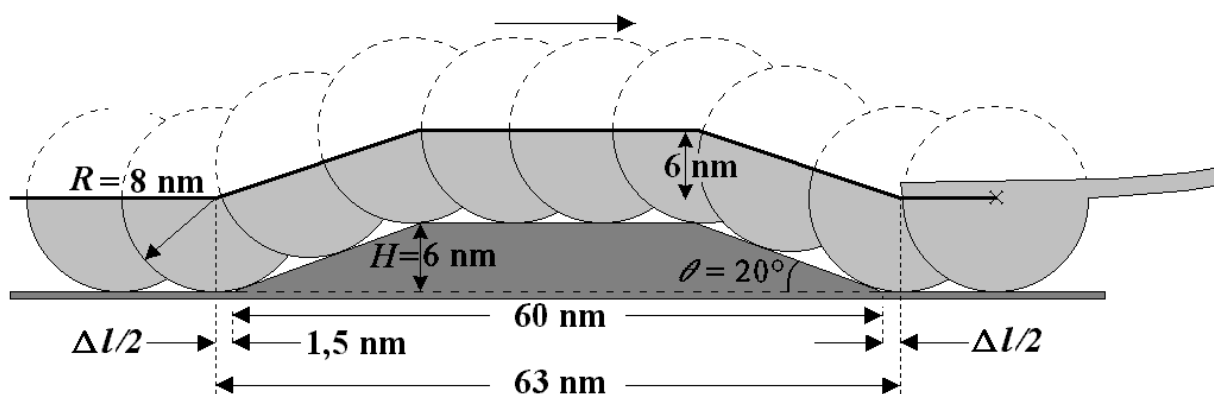
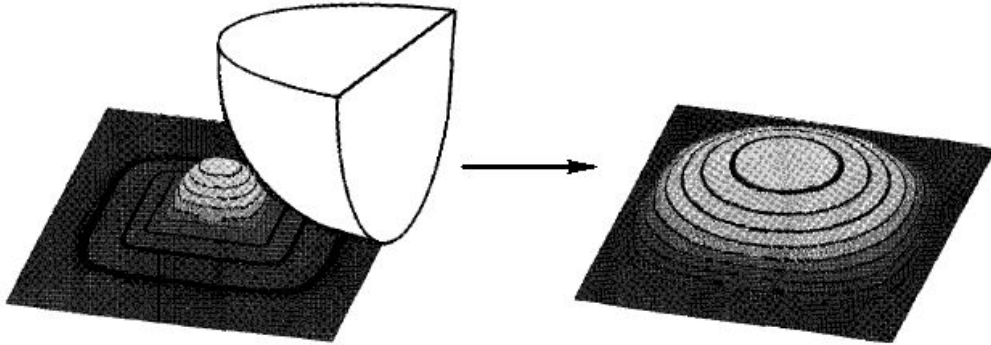


Figure 24 : Profil AFM (trait noir) auquel on remonte en balayant avec une pointe de  $8$  nm de rayon de courbure un îlot de  $6 \times 60$  nm (d'angle de contact  $\theta = 20^\circ$ ) ; la dimension latérale est surestimée de  $5\%$  ( $+ 3$  nm ici), la hauteur mesurée est elle en revanche fidèle (îlot sans voisin accolé).

En revanche pour des objets dont la taille (quelques nm) est inférieure à celle de la pointe (une dizaine de nm), ce n'est plus la pointe qui image l'objet mais l'objet qui image la pointe ; l'image AFM est considérablement élargie.



*Figure 25 : Surface balayée par la pointe (à gauche) et profil AFM correspondant (à droite) ; c'est l'îlot qui a imagé la «pointe» plutôt que le contraire... (d'après [60]).*

#### ***II.2.4 Dispositif expérimental***

Les images AFM présentées dans cette thèse ont été obtenues avec un AFM nanoscope 3100 de la société DIGITAL Instrument® au laboratoire de science des surfaces de l'ESRF. Cet AFM à l'air fonctionne à température ambiante et offre la possibilité de travailler sur des échantillons de grandes dimensions. Les vibrations hautes fréquences sont amorties par les frottements avec l'air. Au cours de nos études, nous avons privilégié les mesures en mode tapping. La pointe n'étant qu'en contact intermittent avec la surface, on minimise la force de friction entre la pointe et la surface. Bien que la résolution ne soit pas atomique, on peut atteindre une résolution nanométrique suffisante pour déterminer de façon satisfaisante la topographie de la surface.

## II.3 Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET), réalisée aussi bien en vue plane et que en vue transverse, constitue un outil indispensable pour la caractérisation de couches minces et de nanostructures. En combinant les différents mode d'imagerie, conventionnelle et haute résolution (METHR), la microscopie électronique en transmission permet d'appréhender la structures locale des échantillons.

Nous allons dans ce paragraphe présenter les principales notions indispensables pour comprendre et interpréter les images obtenues par MET. Pour plus de détails le lecteur peut se reporter, par exemple, au livre de J.M. Cowley [61] ou celui de D.B. Willimas [62].

### II.3.1 Formation des images

En microscopie électronique en transmission, l'interaction électron-matière est décrite en considérant l'aspect ondulatoire des électrons. Pour une tension accélératrice de 400kV (cas du microscope JOEL 4000EX utilisé pour cette étude), compte tenu des effets relativistes, la longueur d'onde associée est de  $\lambda = 1,64$  pm. Un faisceau d'électrons monocinétiques peut donc être décrit par une onde plane  $\Psi_0(\mathbf{r})$  de longueur d'onde  $\lambda$ . L'équation de Schrödinger traduit alors l'interaction entre le faisceau d'électrons et la matière :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\mathbf{r}) - eV(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}) = \frac{\hbar^2\mathbf{k}_0^2}{2m}\Psi(\mathbf{r})$$

où  $\mathbf{k}_0$  est le vecteur d'onde des électrons ( $\|\mathbf{k}_0\|=1/\lambda$ ), et  $V(\mathbf{r})$  représente le potentiel cristallin. Plusieurs approches ont été développées pour résoudre cette équation de Schrödinger (voir Portier et Gartias 1983). Quelle que soit l'approche utilisée, la solution  $\Psi_s(\mathbf{r})$  peut s'écrire sous la forme d'une somme d'ondes planes. Chacune est associée à un vecteur  $\mathbf{g}$  de l'espace réciproque, et est fonction de l'épaisseur du cristal :

$$\Psi_s(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} a_{\mathbf{g}}(t) \cdot \exp[i\varphi_{\mathbf{g}}(t)] \exp[2\pi i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}]$$

Dans le cas du cristal parfait, la sommation se réduit aux vecteurs  $\mathbf{g}$  appartenant au réseau réciproque du réseau atomique. Dans le cas général, cette sommation discrète est en fait une intégrale sur tous les points du réseau réciproque.

L'information contenue par cette fonction à la sortie du cristal est ensuite traitée de différente manière selon le mode d'imagerie utilisé.

Le MET possède plusieurs lentilles après l'échantillon. Les défauts de la première de ses lentilles, la lentille objectif, déterminent la résolution de l'instrument. Les lentilles suivantes permettent d'avoir un très fort grandissement et une souplesse d'utilisation.

Grâce à des lentilles supplémentaires (projecteurs et intermédiaires), le MET permet d'observer soit l'image de la zone illuminée, soit sa diffraction associée en changeant simplement l'excitation des lentilles supplémentaires.

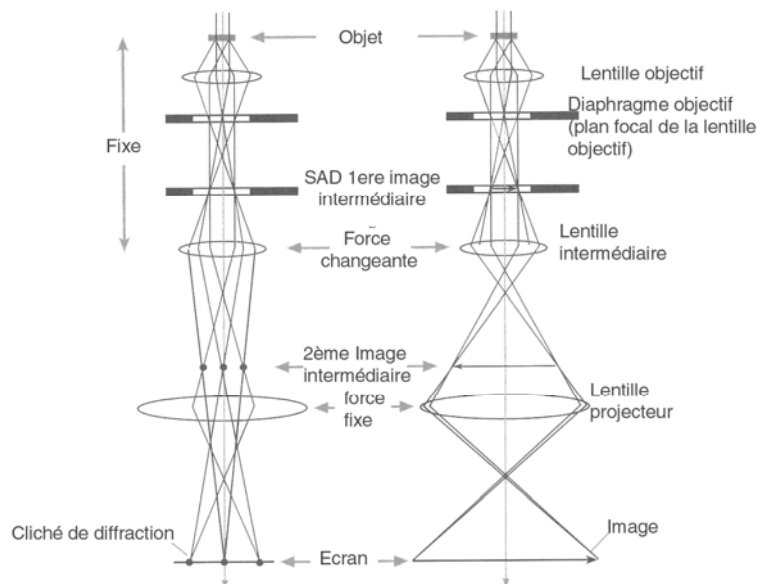


Figure 26 : Schéma de principe d'un microscope électronique à transmission

### II.3.2 Diffraction des électrons par le cristal

Nous ne considérerons que le cas de la diffraction d'un faisceau d'électron parallèle, assimilé à une onde plane, par un cristal parfait.

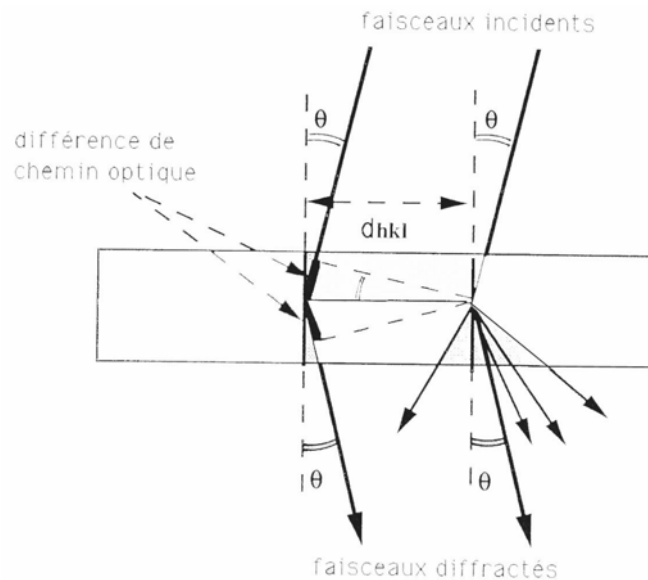
Chaque atome du cristal agit sur le faisceau d'électrons comme un centre diffuseur. L'intensité diffusée dans une direction de l'espace dépend du facteur de diffusion atomique

qui varie comme  $\left(\frac{\lambda}{\sin \theta}\right)^2$ . Dans une direction donnée, les ondes diffusées par chaque atome

vont interagir en fonction de la différence de chemin optique. On observera des conditions de diffraction lorsque la condition de Bragg sera respectée :

$$2 \frac{d_{hkl}}{n} \sin\theta = \lambda$$

où  $d_{hkl}$  représente la distance inter-réticulaire entre les plans  $\{hkl\}$ .



*Figure 27 : Illustration de la condition de Bragg. Pour que des plans  $\{hkl\}$  diffractent il faut que l'angle entre ces plans et le faisceau incident soit supérieur à l'angle de Bragg définie par la loi de Bragg.*

Le diagramme de diffraction électronique correspond donc à l'intersection du réseau réciproque associé au cristal avec la sphère d'Ewald. Cette sphère a un rayon de  $1/\lambda$  et elle est centrée sur le point d'incidence du faisceau d'électrons sur le cristal. Chaque nœud du réseau réciproque correspond à un plan d'indice  $\{hkl\}$ , et son origine coïncide avec celle du vecteur d'onde  $\mathbf{k}_0$  des électrons incidents.

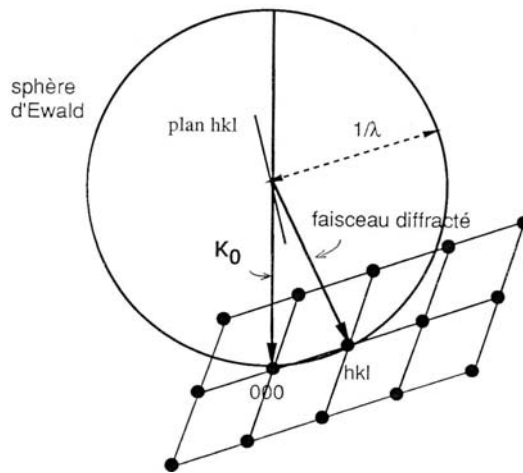


Figure 28 : Construction de la sphère d'Ewald. Les taches du diagramme de diffraction correspondent aux nœuds du réseau réciproque qui sont sur la sphère d'Ewald.

Le diagramme de diffraction dépendra donc de l'orientation relative de l'échantillon par rapport au faisceau incident.

### Remarques importantes sur la diffraction électronique

Tout d'abord, le rapport entre la distance inter-atomique et la longueur d'onde des électrons (1,64 pm dans notre cas) est de l'ordre de 100. Ainsi, le rayon de la sphère d'Ewald est grand devant la distance entre les nœuds du réseau réciproque (contrairement à la diffraction de rayons X).

Ensuite, l'interaction électron matière étant forte, l'épaisseur des échantillons doit être faible (~ 100 nm), ce qui induit, comme dans le cas du RHEED, une élongation des nœuds du réseau réciproque dans la direction parallèle à la normale de l'échantillon. Cette géométrie tolère donc un écart à la loi de Bragg. Cet écart est mesuré par le paramètre  $s$ , voir Figure 29.

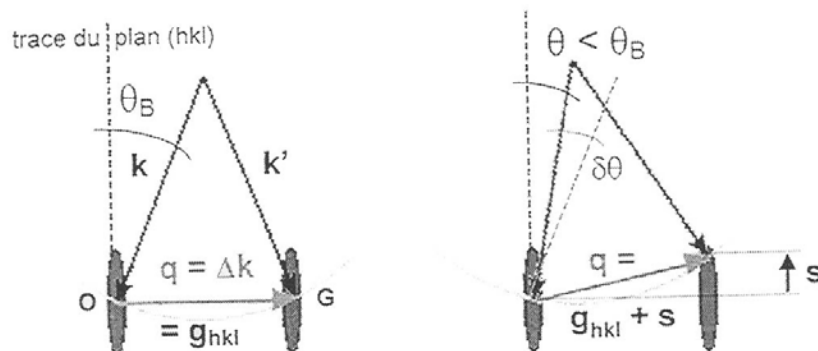


Figure 29 : Illustration de l'écart à la condition de Bragg



Enfin, les angles de diffraction sont très faibles : pour une distance inter-réticulaire de 0.31 nm (plans {111} du silicium), l'angle de Bragg est de 5 mrad. Par conséquent, beaucoup plus de taches coupent la sphère d'Ewald et le diagramme de diffraction contient un grand nombre de taches du réseau réciproque comme le montre la Figure 30.

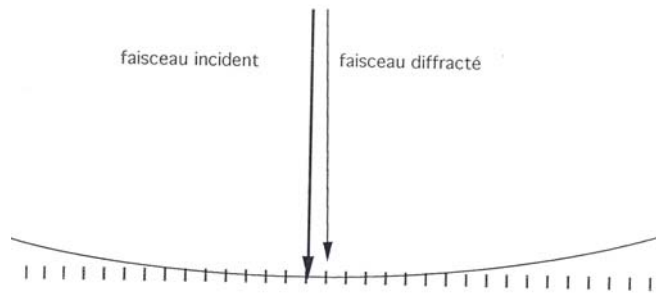


Figure 30 : Schéma de l'intersection de la sphère d'Ewald avec le réseau réciproque dans le cas de la MET

### ***II.3.3 Microscopie électronique conventionnelle : 2 ondes***

Les techniques de microscopie conventionnelle en mode deux ondes permettent de mettre en évidence les défauts cristallins. Nous utiliserons cette méthode pour caractériser les dislocations présentes à l'interface de collage Si/Si.

La méthode deux ondes consiste à orienter l'échantillon de manière à n'avoir pratiquement qu'une famille de plan {hkl} en condition de Bragg. En théorie, le diagramme de diffraction ne contient alors que deux taches : le faisceau transmis et le faisceau diffracté associé à la famille de plans choisie. Un diaphragme situé dans le plan focal de l'objectif permet de sélectionner soit le faisceau transmis ou diffracté, on réalise alors une image en champ clair (bright field) ou en champ sombre (dark field). Les contrastes des deux images sont complémentaires. On obtient de l'intensité sur l'image (en champ clair), lorsque les plans sont en condition de Bragg. Par conséquent, cette technique permet de mesurer de très faibles déformations de la famille de plan sélectionnée. Les contrastes obtenus sur l'image correspondent donc à la déformation des plans {hkl}.

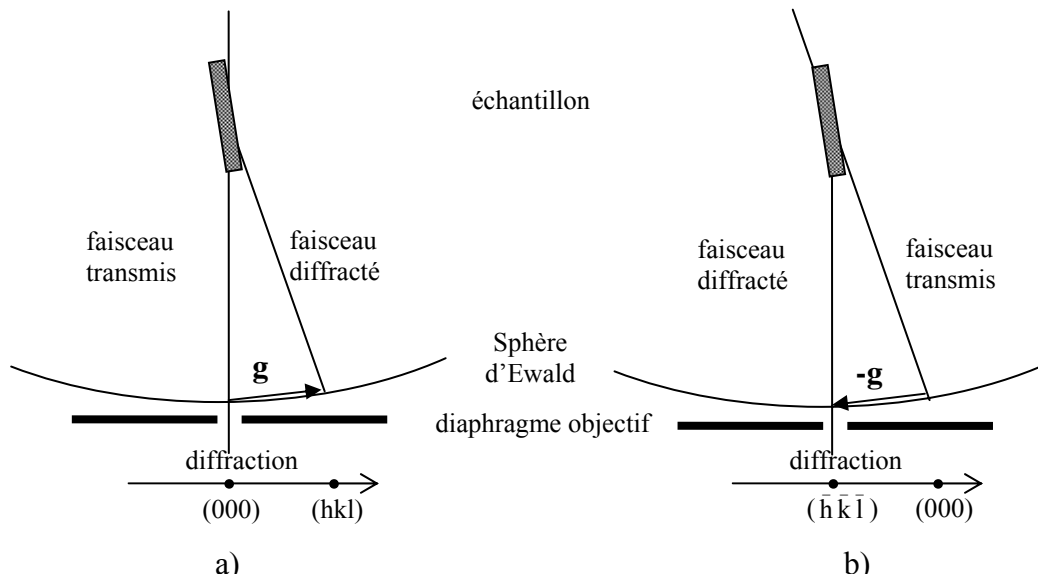


Figure 31 : Principe du mode 2 ondes ; a) en champ clair, b) en champ sombre

### Contraste des dislocations

L'étude d'une dislocation ou d'un défaut cristallin nécessite de faire une série d'images deux ondes pour différents  $\mathbf{g}$ . La présence d'un défaut induit une déformation du cristal caractérisée par le déplacement  $\mathbf{u}$ . Lorsqu'on se place dans des conditions telles que  $\mathbf{g} \cdot \mathbf{u} = 0$ , alors le défaut ne donne lieu à aucun contraste sur l'image : c'est la condition d'extinction du défaut. En effet, lorsqu'on diffracte sur une famille de plans non déformés, le défaut devient invisible sur l'image.

Pour une dislocation vis (cf III.1.1), la condition d'extinction s'écrit  $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ , où  $\mathbf{b}$  est le vecteur de Burgers de la dislocation. Pour une dislocation coin, le contraste disparaît lorsque  $\mathbf{g} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{l}) = 0$ ,  $\mathbf{l}$  étant le vecteur définissant la ligne de la dislocation. Par contre pour une dislocation mixte, l'extinction complète sera impossible car le terme  $\mathbf{g} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{l})$  est toujours différent de zéro.

Dans le cas particulier des joints de grains, la condition  $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$  est à utiliser avec précaution : lorsqu'on choisit le  $\mathbf{g}$  d'un cristal, on est dans une orientation quelconque pour le second cristal. Dans ce cas, on n'est plus dans des conditions strictement deux ondes. Toujours est-il, cette technique permet de visualiser la déformation d'une famille de plan  $\{hkl\}$ .

### ***II.3.4 Microscopie électronique en transmission en Haute Résolution***

Pour obtenir une image haute résolution, il faut orienter l'échantillon de manière à ce que un axe de zone de faible indice ([110] ou [100] pour le Si) soit parallèle à l'axe optique du microscope. L'image correspond alors à l'interférence des faisceaux diffractés avec le faisceau central. On obtient alors des images de colonnes atomiques, proche d'une projection de la structure atomique. Le contraste observé est alors la convolution de deux phénomènes : l'interaction des électrons avec l'échantillon  $\Psi_s(\mathbf{r})$ , et la propagation des électrons dans le microscope.

L'influence du microscope est décrite par sa fonction de transfert. La résolution de l'appareil sera limitée par les imperfections des lentilles, et non par la longueur d'ondes des électrons.

L'information portée par la fonction  $\Psi_s(\mathbf{r})$  est contenue essentiellement dans la phase. Par conséquent, il est important de noter quel déphasage supplémentaire  $v$  sera induit par la fonction de transfert du microscope :

$$v(f) = Cs \cdot \frac{\lambda^3 \cdot f^4}{2} + \Delta z \cdot \lambda \cdot f^2$$

où  $Cs$  est le coefficient d'aberration sphérique,  $\Delta z$  la défocalisation de la lentille objectif et  $f$  la fréquence spatiale.

Le principe de formation d'une image haute résolution est assez simple. D'un point de vue pratique la difficulté de cette technique ne réside pas dans l'obtention des images mais plus dans leur analyse.

### ***II.3.5 Préparation des échantillons***

Deux types de préparation bien distincts permettent d'amincir les échantillons afin de les observer soit en vue plane, soit vue en coupe. Le but est de préparer une lame suffisamment mince pour être transparente aux électrons. En microscopie conventionnelle, l'épaisseur maximale des échantillons est de l'ordre de 300 nm, tandis que pour obtenir des images de microscopie à haute résolution de bonne qualité, elle est de l'ordre 30 nm. Ces valeurs dépendent des conditions particulières de chaque observation : tension du microscope, matériaux observé, orientation cristalline, ... L'homogénéité de l'épaisseur est aussi un point important car le contraste des images dépend très fortement de ce paramètre.

## **Vue plane**

Le but de ce type de préparation est de permettre une observation de l'échantillon en plaçant la surface perpendiculairement au faisceau d'électrons.

On clive dans les échantillons des morceaux de 2 ou 3 mm de côté, et la face arrière est ensuite polie mécaniquement pour obtenir au final une épaisseur de 50  $\mu\text{m}$ . Ensuite, une solution chimique à base de  $\text{HNO}_3$  et de HF attaque de manière inhomogène le Si, jusqu'à percer des trous de la face arrière jusqu'à la surface de l'échantillon. La vitesse d'attaque est de l'ordre de 1  $\mu\text{m/s}$ , pour un mélange de  $\frac{1}{4}$  de HF à 40% et  $\frac{3}{4}$  de  $\text{HNO}_3$  à 70%. Les bords des trous sont assez minces pour réaliser les observations.

## **Vue transverse**

Les vues transverses ont permis de caractériser les échantillons perpendiculairement au joint de grains.

La préparation est ici un peu plus délicate. Tout d'abord deux morceaux de 2,5 mm de large sont clivés (Figure 32(a)), et collés face avant ensemble (Figure 32(b)). Une scie à fil diamanté permet d'obtenir des lamelles de 500  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (Figure 32(c)). Un polissage mécanique permet de les amincir jusqu'à 40 ou 50  $\mu\text{m}$  (Figure 32(d)). Ensuite le trou est percé par un amincisseur ionique (Gatan PIPS dans notre cas) qui bombarde le centre de la lame avec un faisceau d'ion  $\text{Ar}^+$  accélérés à 3kV, et avec un angle d'incidence de  $+7^\circ$  et  $-7^\circ$  (Figure 32(e) et (f)).

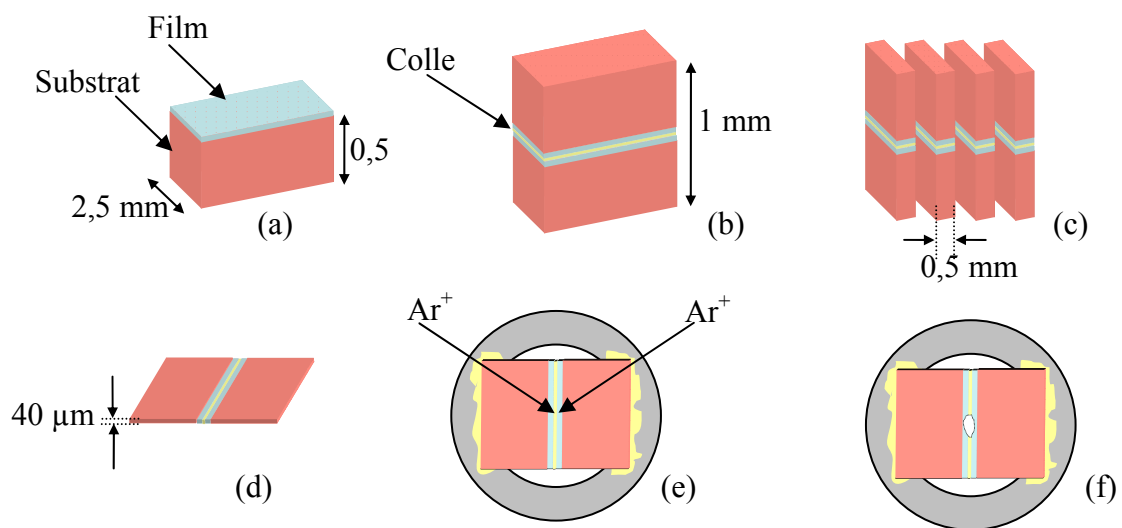


Figure 32 : Etapes successives de la préparation des échantillons pour l'observation en coupe par MET

## II.4 Diffraction de rayons X en incidence rasante

L'utilisation de la diffraction de rayons X a pour but de caractériser de manière quantitative les réseaux de dislocations enterrées (orientation et périodicité), ainsi que le champ de déformation autour de l'interface.

La diffraction de rayons X a été étudiée de manière exhaustive dans de nombreux ouvrages (voir par exemple le travail de Cowley [63] et l'ensemble des cours HERCULES [64]). Pour des publications plus spécifiques à l'incidence rasante, on pourra se reporter aux travaux de Marra et Eisenberger [65], de Holý [66] ou Renaud [67]). Nous nous contenterons ici de rappeler les notions et le formalisme nécessaires pour la compréhension des études entreprises.

### *II.4.1 Utilisation du rayonnement synchrotron*

Pour nos échantillons, la zone intéressante à caractériser se situe entre la surface et quelques dizaines de nanomètres sous la surface. Il est alors nécessaire de travailler en incidence rasante, avec une source de photons X de forte brillance. De plus, une faible divergence du faisceau est nécessaire pour pouvoir résoudre la finesse des pics de dislocations.

Toutes ces considérations rendent indispensable l'utilisation du rayonnement synchrotron. Nos expériences ont été réalisées à l'ESRF (Grenoble) sur l'instrument SUV de la ligne CRG/IF (BM32), qui possède un goniomètre dans une chambre ultravide, relié sous ultravide au bâti d'épitaxie utilisé pendant ma thèse (voir chapitre 1).

### **Notations**

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

Les principaux angles sont reportés sur la Figure 33 : les angles d'incidence et d'émergence par rapport au plan de l'échantillon sont notés  $\alpha_i$  et  $\alpha_f$  ; les angles d'incidence et d'émergence dans le plan de l'échantillon sont notés  $\theta_i$  et  $\theta_f$ .

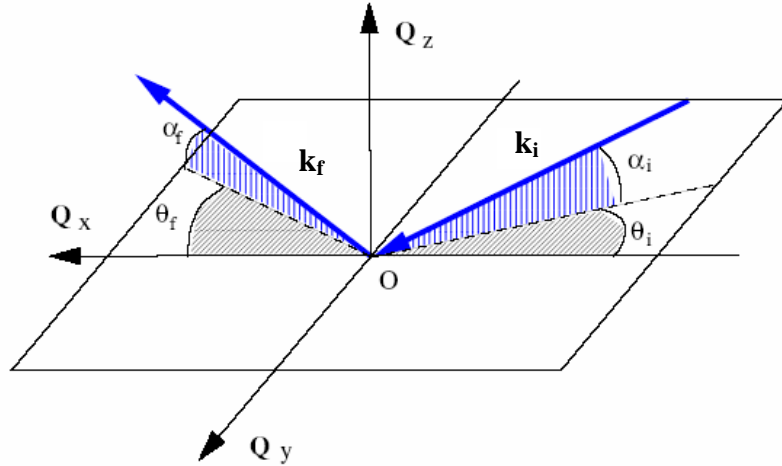


Figure 33 : Représentation des angles et des vecteurs utilisés en diffraction en incidence rasante.

Les composantes de  $\mathbf{Q}$  peuvent s'exprimer en fonction de ces angles :

$$q_x = K(\cos \alpha_f \cos \theta_f - \cos \alpha_i \cos \theta_i)$$

$$q_y = K(\cos \alpha_f \sin \theta_f + \cos \alpha_i \sin \theta_i)$$

$$q_z = K(\sin \alpha_f + \sin \alpha_i)$$

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

Sur la ligne de lumière BM32, la divergence angulaire verticale du faisceau est 0,13 mrad à 20 keV. La divergence horizontale est de 2,8 mrad. Pour ne pas dégrader la résolution dans le plan de l'échantillon, celui-ci est placé verticalement sur le goniomètre. Cela permet en outre d'avoir une tolérance un peu plus grande sur l'alignement de la normale à l'échantillon par rapport à l'axe du goniomètre.

### Principes généraux de l'incidence rasante

Dans le domaine des rayons X, l'indice de réfraction  $n$  est complexe ; il peut se mettre sous la forme  $n = 1 - \delta - i\beta$ . La partie réelle de cet indice est caractéristique de la réfraction, alors que sa partie imaginaire est caractéristique de l'absorption. Pour du silicium, à une énergie de 11 keV<sup>2</sup>,

$$\delta = 4.034 \times 10^{-6} \text{ et } \beta = 5.045 \times 10^{-8}.$$

<sup>2</sup> Source : Center for X-Ray Optics, <http://www-cxro.lbl.gov/>

Pour comprendre l'intérêt de cette technique, il faut décrire la propagation d'un faisceau X en incidence rasante sur une surface. On note  $\alpha_t$  l'angle de transmission par rapport à la surface. Les coefficients de Fresnel  $r$  et  $t$ , correspondant aux rapports d'amplitudes des ondes réfléchies et transmises sur l'onde incidente, sont calculés en appliquant les conditions de continuité aux champs électromagnétiques à la surface de l'échantillon :

$$\begin{cases} r = \frac{\sin \alpha_i - n \cdot \sin \alpha_t}{\sin \alpha_i + n \cdot \sin \alpha_t} \\ t = \frac{2 \cdot \sin \alpha_i}{\sin \alpha_i + n \cdot \sin \alpha_t} \end{cases}$$

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

$$R = r^2 \text{ et } T = t^2$$

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

Pour du silicium, à une énergie de 11 keV, l'angle critique est  $\alpha_c = 0,16^\circ$ . A cet angle, la profondeur de pénétration du faisceau, définie comme la profondeur à laquelle l'intensité est divisée par  $e$ , vaut 18 nm.

Calculons maintenant l'intensité transmise en fonction de l'angle d'incidence. En utilisant la relation de Snell-Descartes  $\cos \alpha_i = n \cdot \cos \alpha_t$ ,  $t$  peut s'écrire sous la forme :

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

On peut observer sur la Figure 34 une augmentation du rapport de transmission, autour de l'angle critique. L'intensité du faisceau réfracté, juste après la surface (sur quelques nanomètres de profondeur), est environ 3,5 fois plus forte que l'intensité du faisceau juste avant la surface (intensité du faisceau dans le vide). L'intensité de l'onde transmise est très intense à l'angle critique dû à un couplage cohérent entre les ondes incidente, réfléchie et transmise dans le champ électromagnétique de la surface [68]. Ce pic d'intensité est appelé



pic de « Yoneda ». Cet effet géométrique ne viole pas les principes de conservation de l'énergie : en particulier, les sections des faisceaux incident et réfracté ne sont pas les mêmes. Pour profiter de cette augmentation, et donc être sensible à la surface, on aura intérêt à se placer au voisinage de l'angle critique. C'est ce que nous avons fait en se plaçant à un angle d'incidence de  $0,18^\circ$

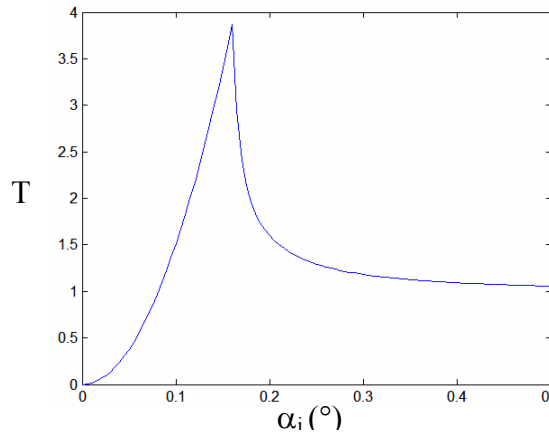


Figure 34 : Variation du coefficient de transmission en fonction de l'angle d'incidence.

En se plaçant en incidence rasante, on dispose donc d'une sonde qui pénètre de quelques nanomètres sous la surface de l'échantillon.

## II.4.2 Diffraction de rayons X

### La fonction de résolution

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

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

Dans le cas général à trois dimensions, la fonction de résolution est un volume ellipsoïdal tangent à la sphère d'Ewald. Ce cas est traité dans la thèse de Veron [69], et une autre approche est donnée par Holý et al. [66].

La divergence angulaire du faisceau incident  $\delta_i$  induit une distribution d'angles d'incidence. Cette divergence a pour origine la divergence horizontale du rayonnement synchrotron, et l'ouverture des fentes en amont de l'échantillon. De même, l'acceptance angulaire du détecteur autorise de petites variations de  $k_f$ . Donc, expérimentalement, plus les fentes du détecteur sont fermées plus le volume de mesure de l'intensité intégrée est petit. Enfin, la largeur spectrale du faisceau induit une épaisseur finie de la sphère d'Ewald. L'ordre de grandeur de la dispersion en énergie du faisceau sur la ligne BM32 de l'ESRF est  $\Delta E/E = 10^{-4}$  (le monochromateur en entrée de ligne est un bloc de Si(111)).

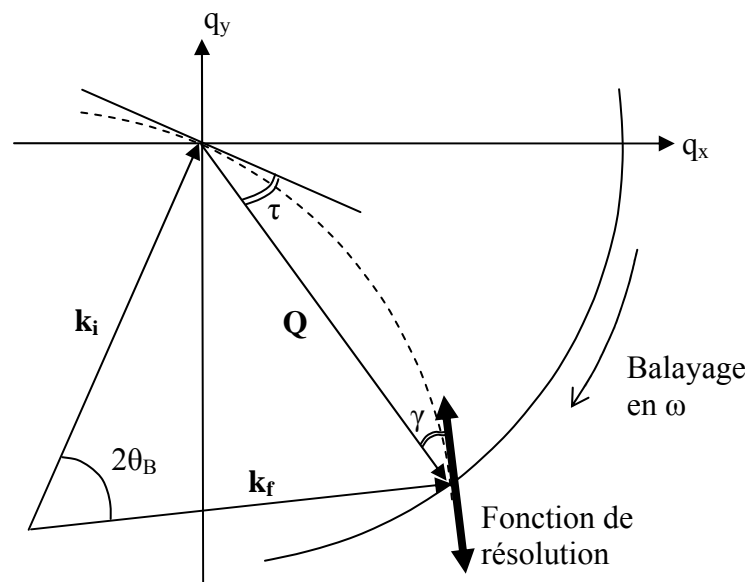


Figure 35 : Schéma de la fonction de résolution, en projection dans le plan de l'échantillon, dans l'espace réciproque. La sphère d'Ewald est indiquée en pointillé. Le trajet du transfert de moment  $\mathbf{Q}$  est indiqué pour un balayage en fonction de l'angle  $\omega$ . La flèche bifide tangente à la sphère d'Ewald représente la surface de la fonction de résolution projetée dans le plan  $\{O, q_x, q_y\}$ .

La Figure 35 nous donne une représentation schématique de la position de la fonction de résolution dans le plan  $\{hk0\}$  de l'espace réciproque. Cette description est une approximation qui ne prend pas en compte les angles hors du plan. En réalité, l'incidence étant rasante mais non nulle, la sphère d'Ewald est légèrement inclinée par rapport au plan de l'échantillon.

Cependant, les angles considérés étant faibles (de l'ordre de  $0.1^\circ$  en incidence), nous considérons cette approximation comme acceptable.

Projetée dans le plan, la fonction de résolution définit une surface allongée, tangente à la sphère d'Ewald au point repéré par  $\mathbf{Q}$  (voir Figure 35). La fonction de résolution est donc orthogonale à  $\mathbf{k}_f$ . Un angle important pour notre étude est l'angle  $\gamma$  : c'est l'angle entre le transfert de moment et la fonction de résolution. Cet angle détermine la portion de l'espace réciproque mesurée lors d'un balayage. On définit aussi  $\tau$ , l'angle entre la tangente à la sphère d'Ewald à l'origine du réseau réciproque et le transfert de moment. Par des considérations géométriques, on montre que  $\gamma = 2\theta_B - \tau$ . Dans une position de Bragg, et dans le cas où les vecteurs  $\mathbf{Q}$ ,  $\mathbf{k}_i$  et  $\mathbf{k}_f$  sont coplanaires (ce qui est notre cas si on se place dans le plan de la surface), alors on montre aussi que  $\gamma = \tau = \theta_B$ . L'approximation consiste ici à ne pas considérer les composantes verticales des vecteurs  $\mathbf{k}_i$  et  $\mathbf{k}_f$ .

Lorsqu'on se place hors du plan  $\{hk0\}$ , la représentation de la fonction de résolution est plus complexe. Cependant, le calcul de l'intensité intégrée d'un pic permet de s'affranchir de l'influence de la fonction de résolution. Tous ces paramètres seront utilisés par la suite pour interpréter les résultats expérimentaux.

Pour résumer, en position de Bragg, dans l'approximation de vecteurs contenus dans le plan de la surface de l'échantillon, la fonction de résolution fait un angle  $\theta_B$  avec le transfert de moment. Les dimensions horizontales de la fonction de résolution sont déterminées par la divergence du faisceau incident et l'acceptance angulaire du détecteur.

### **Intensité diffractée**

Dans une approche simplifiée, on peut considérer que l'onde incidente est une onde plane, et on néglige tout effet géométrique, d'absorption ou de diffusion multiple. Notons  $\mathbf{q}$  le transfert de moment. Pour une onde incidente plane, l'amplitude  $A(\mathbf{q})$  diffractée dans la direction  $\mathbf{q}$  par un ensemble d'atomes identiques, de facteur de diffusion  $f$ , peut s'écrire :

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

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

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

L'amplitude diffractée correspond à la transformée de Fourier des positions atomiques du cristal. Dans le cas de nos échantillons, les positions atomiques sont affectées par le champ de déplacement  $\mathbf{u}(\mathbf{r})$  induit par le réseau de dislocations. On peut alors noter :

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 + \mathbf{u}(\mathbf{r})$$

$\mathbf{u}(\mathbf{r})$  a la même périodicité que le réseau de dislocations. Par conséquent, dans l'espace réciproque, chaque pic de Bragg du cristal sera entouré de pics satellites correspondant à la transformée de Fourier du champ de déplacement.



## **Chapitre III :**

### **Réalisation et caractérisations des réseaux de dislocations enterrées**

Nous allons maintenant étudier plus en détails les réseaux de dislocations, et plus particulièrement les joints de grains dans le silicium. Après un bref rappel sur la théorie élastique, un modèle classique pour calculer les champs élastiques (champ de déplacement en particulier) généré par un réseau périodique de dislocations enterrées sera présenté. Ceci nous permettra d'appréhender les différents paramètres clés.

Ensuite nous aborderons le collage moléculaire Si/Si. Nous verrons les différentes étapes technologiques qui permettent d'obtenir au final un film de Si, de quelques nanomètres d'épaisseur, collé sur un substrat de Si.

La dernière partie de ce chapitre est consacrée aux résultats expérimentaux de caractérisation des joints de grains réalisés. Les données obtenues par microscopie électronique en transmission seront confrontées avec les résultats de diffraction de rayons X.

### III.1 Dislocations, joints de grains et champ de déformation

#### III.1.1 Rappel sur les dislocations

Dans un cristal, les dislocations, au sens de Volterra sont des défauts linéaires caractérisés par un vecteur ligne  $\mathbf{l}$  et un vecteur de Burgers  $\mathbf{b}$ . Pour créer un défaut linéaire à partir du cristal parfait, il faut déplacer des liaisons atomiques sur tout un demi-plan atomique. Ceci revient à couper par la pensée un demi-plan du cristal parfait et décaler d'une translation  $\mathbf{b}$ , une des deux parties de la coupure avant de les recoller. De façon à obtenir un défaut linéaire, le décalage  $\mathbf{b}$  doit être une période du réseau cristallin. Deux types de dislocation sont simples à représenter : les dislocations coins et les dislocations vis.

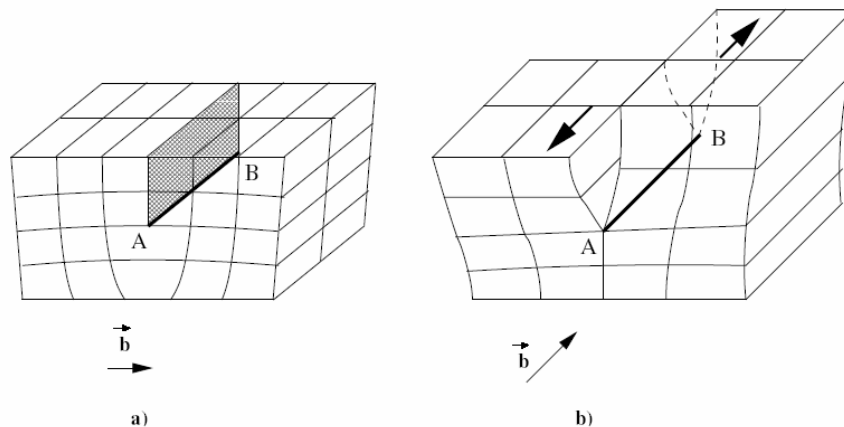


Figure 36 : Schéma d'une dislocation coin (a) et d'une dislocation vis (b). Le vecteur de Burgers correspondant est indiqué par  $\mathbf{b}$ .

Une dislocation coin correspond à la présence d'un demi-plan atomique supplémentaire par rapport à un cristal parfait. L'extrémité de ce demi-plan constitue la ligne de la dislocation coin. Sur la Figure 36 a, la ligne AB matérialise une dislocation coin. Une dislocation vis résulte d'une déformation plastique induite par une contrainte de cisaillement ; elle correspond à un décalage d'une maille d'une partie du cristal (Figure 36 b).

Une dislocation sera donc entièrement déterminée par sa direction  $\mathbf{l}$  et son vecteur de Burgers  $\mathbf{b}$ . Un circuit de Burgers correspond à un circuit fermé, passant d'un atome à un autre, entourant une dislocation, suffisamment loin du cœur de la dislocation pour que le cristal ne soit pas trop déformé (Figure 37 a). Si le même circuit réalisé dans un cristal parfait n'est pas

un circuit fermé (Figure 37 b), alors le vecteur permettant de fermer ce circuit est le vecteur de Burgers de la dislocation entouré par le premier circuit. De manière générale le vecteur de Burgers  $\mathbf{b}$  est défini par :

$$\mathbf{b} = \int_C \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial l} dl$$

où C est la courbe entourant le défaut, et  $\mathbf{u}$  est le champ de déplacement de chaque nœud du réseau dû à la dislocation.

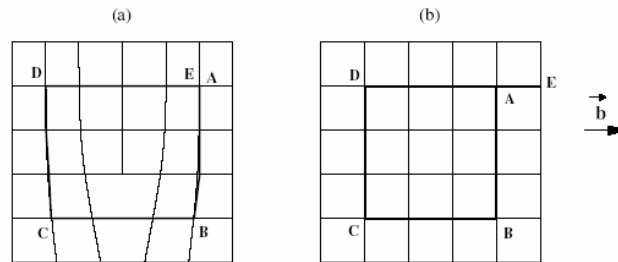


Figure 37 : Construction du vecteur de Burgers d'une dislocation coin. a) : le chemin ABCDE entoure la dislocation. b) : le même chemin est parcouru dans un cristal parfait. Le vecteur de Burgers est égal à  $\mathbf{b}$

Pour une dislocation coin le vecteur de Burgers est toujours orthogonal à la ligne de la dislocation, tandis que pour une dislocation vis il sera parallèle. D'une manière générale, une dislocation aura une composante vis et une composante coin : on parle alors de dislocation mixte.

### Cas du silicium

La structure cubique diamant du silicium est constituée de deux réseaux cubiques à faces centrées, décalé l'un par rapport à l'autre d'une translation de  $a_{\text{Si}} \left[ \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \right]$ . Les plans de glissement sont des plans denses de types  $\{111\}$  et les dislocations les plus courantes ont des vecteurs de Burgers  $\frac{a_{\text{Si}}}{2} \langle 110 \rangle$ .



### III.1.2 Champ de déformation

#### Rappel sur les déformations élastiques linéaires

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

$$\sigma = C \cdot \varepsilon$$

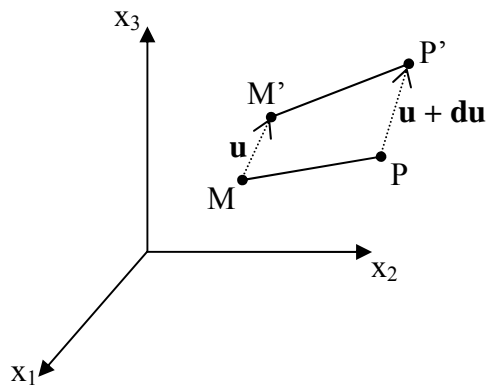


Figure 38 : Les deux points  $M$  et  $P$  sont proches de manière que  $MP = dx$ . Après action d'une contrainte,  $M$  et  $P$  se déplacent en  $M'$  et  $P'$ . En notant  $u$  le champ de déplacement,  $u(M) = MM'$  et  $u(P) = PP'$ , et  $M'P' = dx + du$ .

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

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l} C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl}$$

avec :

$$\varepsilon_{kl} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_k}{\partial x_l} + \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \right),$$

où  $u_k$  représente le déplacement atomique dans la direction  $x_k$ ,

$C_{ijkl}$  est un tenseur d'ordre 4 qui a au plus 81 éléments.

Dans un matériau de symétrie cubique (cas de la structure diamant), il existe une invariance par une rotation de  $90^\circ$  autour des axes du cubiques. Il en découle, en utilisant la notation abrégée, que :

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

$$C_{ijij} = C_{1122} = C_{12} \text{ pour } i \neq j$$

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

La loi de Hooke s'écrit alors :

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix}$$

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

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

On définit alors les coefficients de Lamé :

$$C_{11} = \lambda$$

$$C_{44} = \mu$$

Dans ce cas, le module d'Young  $E$  qui est défini par la relation  $\sigma_1 = E \cdot \varepsilon_1$  s'écrit :

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

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

$$\nu = -\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} = -\frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_1} = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)}$$

### Considération énergétique

Lorsqu'un élément de volume est déformé d'une quantité  $d\varepsilon_{ij}$  le champ de contrainte fournit un travail  $dw$  :

$$dw = \sigma_{ij} \cdot d\varepsilon_{ij} = C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl} \cdot d\varepsilon_{ij}$$

En intégrant cette formule, on obtient l'expression de la densité d'énergie élastique induite par une déformation :

$$w = \frac{1}{2} C_{ijkl} \cdot \epsilon_{ij} \cdot \epsilon_{kl}$$

### Champ élastique d'une dislocation isolée

On se place maintenant dans le cadre d'un cristal cubique isotrope, continu et infini, ce qui correspond en première approximation au cas d'un cristal de Si massif.

#### Dislocation vis :

Pour imaginer le champ de déformation autour d'une dislocation vis, il suffit de se rendre compte que lorsqu'on fait le tour de cette dislocation, on se décale d'une translation  $\mathbf{b}$ , parallèle à la ligne de la dislocation.

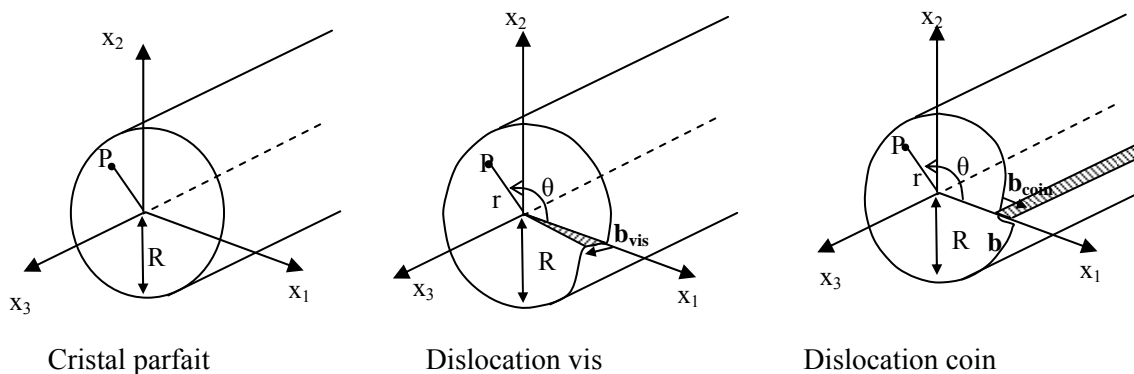


Figure 39 : Schéma de dislocation vis et coin

On considère un cylindre infiniment long dans lequel on introduit une dislocation vis. En un point P quelconque, seule la composante en  $x_3$  est affecté par cette transformation. Le champ de déplacement  $\mathbf{u}$  résultant est tel que  $u_1 = u_2 = 0$ , et  $u_3$  est discontinu à la surface de coupure  $x_2 = 0$  et  $x_1 > 0$ . On peut alors supposer que  $u_3$  varie uniformément avec l'angle  $\theta$  pour donner cette discontinuité :

$$u_3 = b \frac{\theta}{2\pi} = \frac{b}{2\pi} \arctan\left(\frac{x_2}{x_1}\right)$$

Ainsi, pour une dislocation vis parallèle à  $Ox_3$ , les seules composantes non nulles du tenseur des contraintes sont :

$$\sigma_{13} = -\frac{\mu b}{4\pi} \cdot \frac{x_2}{x_1^2 + x_2^2} = -\frac{\mu b}{4\pi} \cdot \sin(\theta)$$

$$\sigma_{23} = \frac{\mu b}{4\pi} \cdot \frac{x_1}{x_1^2 + x_2^2} = \frac{\mu b}{4\pi} \cdot \cos(\theta)$$

### Dislocation coin :

Le traitement de la dislocation coin est similaire à celui de la dislocation vis. On part de la constatation que le champ de déplacement est nul dans la direction  $X_3$ , et on aboutit au résultat suivant, lorsque  $\mathbf{b} = b \cdot \mathbf{x}_1$  :

$$u_1 = \frac{b}{2\pi} \left( \text{Arctan}\left(\frac{x_2}{x_1}\right) + \frac{x_1 x_2}{2(1-\nu)(x_1^2 + x_2^2)} \right) = \frac{b}{2\pi} \left( \theta + \frac{\sin(2\theta)}{4(1-\nu)} \right)$$

$$u_2 = -\frac{b}{2\pi} \left( \frac{1-2\nu}{4(1-\nu)} \ln(x_1^2 + x_2^2) + \frac{x_1^2 - x_2^2}{4(1-\nu)(x_1^2 + x_2^2)} \right) = -\frac{b}{2\pi} \left( \frac{1-2\nu}{2(1-\nu)} \ln(r) + \frac{\cos(2\theta)}{4(1-\nu)} \right)$$

$$u_3 = 0$$

Il est important de remarquer que le champ de déplacement d'une dislocation isolée est sensible à longue distance, en utilisant le modèle décrit ci-dessus. Dans le cas dislocation coin le terme  $u_2$  ici est en  $\ln(r)$  et donc diverge à l'infini. Hirth et Lothe [70] expliquent cette divergence en faisant référence à la courbure des plans sur la Figure 37(a). Ainsi le champ de contrainte  $\sigma$  est plus souvent utilisé pour décrire l'influence d'une dislocation dans un cristal, car lui ne diverge pas à l'infini :

$$\sigma_1 = -\frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{x_2(3x_1^2 + x_2^2)}{(x_1^2 + x_2^2)^2} = -\frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)r} \sin(\theta)(2 + \cos 2\theta)$$

$$\sigma_2 = \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{x_2(x_1^2 - x_2^2)}{(x_1^2 + x_2^2)^2} = \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)r} \sin(\theta) \cos(2\theta)$$

$$\sigma_3 = \nu(\sigma_1 + \sigma_2)$$

$$\sigma_4 = 0$$

$$\sigma_5 = 0$$

$$\sigma_6 = \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{x_1(x_1^2 - x_2^2)}{(x_1^2 + x_2^2)^2} = \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)r} \cos(\theta) \cos(2\theta)$$

### Dislocation mixte :

Dans le cadre de la théorie élastique linéaire, les champs de déplacement provenant de différentes sources sont indépendants les uns des autres et s'additionnent. On peut donc, en chaque point du cristal faire la somme du champ de déplacement ou de contrainte induit par la composante coin et par la composante vis de la dislocation considérée.

### **Interaction des dislocations avec une surface libre**

L'interaction entre une dislocation et une surface libre est souvent modélisée en introduisant une dislocation fictive située à une position symétrique de celle de la dislocation considérée, par rapport à la surface. Cette dislocation fictive, dite «dislocation image », engendre une force attractive sur la dislocation réelle afin de minimiser l'énergie du système et annule les composantes du champ de contrainte normales à la surface.

Dans le cas d'une dislocation vis A, parallèle à la surface libre du cristal, sa dislocation image est une dislocation vis B, placée symétriquement par rapport à la surface libre. La force sur la dislocation réelle par unité de longueur est de la forme [71, 72]:

$$F = -\frac{\mu \cdot b^2}{2\pi \cdot (2h)}$$

où : h est la distance entre la dislocation et la surface libre,

b est le vecteur de Burgers de la dislocation vis,

$\mu$  est le coefficient de cisaillement du matériau dans lequel est située la dislocation réelle. Pour le Si  $\mu = 50,69$  GPa.

Dans le cas d'une dislocation vis dans un cristal de Si, placée à 10 nm sous la surface, cette force est égale à  $59.5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ .

### III.1.3 Réseaux de dislocations

#### Description géométrique

Un joint de grains est une interface dans un solide entre deux cristaux du même matériau. Le passage d'un cristal (film) à l'autre (substrat) est caractérisé par le changement d'orientation des plans cristallographiques. On distingue deux types particuliers de joints de grains : un joint de flexion correspond à une rotation autour d'un axe contenu dans le plan de l'interface (Figure 40 a), et un joint de torsion correspond à une rotation autour d'un axe perpendiculaire au plan de l'interface (Figure 40 b).

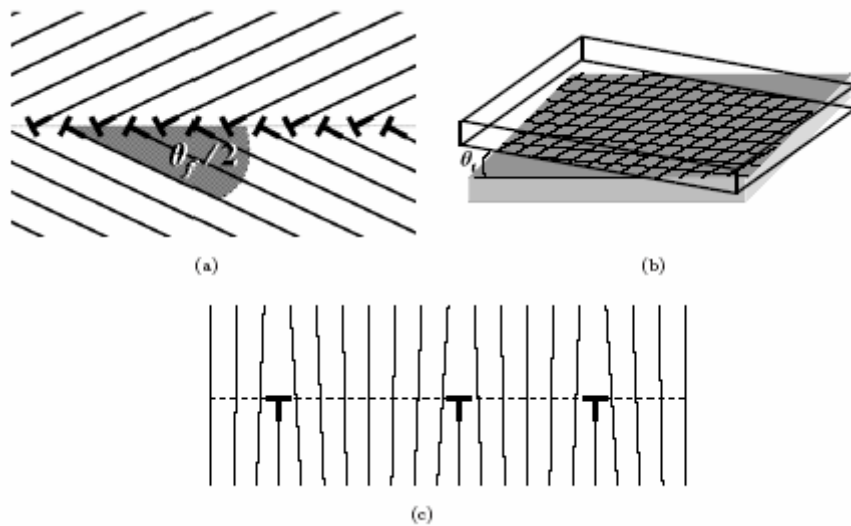


Figure 40 : Schéma des différents réseaux de dislocations : joint de grains de flexion (a), ou de torsion (b), et d'un réseau de dislocation de désaccord paramétrique

La flexion entre les deux cristaux est géométriquement compensée par un réseau linéaire de dislocations mixtes à  $60^\circ$ , parallèles entre elles. Un réseau carré de dislocations vis permet d'accommoder la torsion entre deux cristaux. Dans les deux cas, la période du réseau est donnée par la formule de Frank [73] :

$$\Lambda = \frac{b}{2 \sin(\theta/2)}$$

où  $\theta$  correspond à l'angle de désorientation, et  $b$  la norme du vecteur de Burgers des dislocations du réseau considéré.

Un troisième type de réseau de dislocations d'interface est couramment utilisé : il s'agit d'un réseau constitué de dislocations de désaccord de paramètre de maille (réseau de misfit), entre deux matériaux différents (Figure 40 c). Ce cas de figure ne sera pas abordé dans cette thèse.

Pour les joints de grains réalisés dans le cadre de cette étude par collage moléculaire d'un film mince de Si (001) sur un substrat de Si (001), la désorientation entre les deux cristaux présente une composante de flexion et une composante de torsion : on dit que le joint est mixte. L'interface, parallèle à la surface, est alors constituée des deux réseaux de dislocations cités précédemment. En toute rigueur, le joint de grain est contenu dans un plan médian entre les plans (001) du substrat et les plans (001) du film. Dans notre cas, la désorientation de flexion étant de quelques dixièmes de degrés, nous assimileront le plan de l'interface à un plan (001) sans distinction entre le référentiel du substrat ou celui du film.

L'angle de torsion est accommodé par un réseau carré de dislocations vis parallèles aux deux directions  $[110]$  et  $[1\bar{1}0]$  moyennes entre le référentiel du substrat et celui du film. Pour une forte désorientation de torsion, ces directions moyennes peuvent être éloignées des directions cristallines du film et du substrat. Cependant, le vecteur de Burgers des dislocations vis vaut toujours  $\mathbf{b}_{\text{vis}} = \frac{a_{\text{Si}}}{2}[110]$  pour une famille de dislocations parallèles et  $\mathbf{b}_{\text{vis}} = \frac{a_{\text{Si}}}{2}[1\bar{1}0]$  pour l'autre famille de dislocations vis. La période de ce réseau carré est donné par :

$$\Lambda_{\text{vis}} = \frac{a_{\text{Si}}}{2\sqrt{2} \sin(\Psi/2)}.$$

L'angle de flexion induit un réseau de dislocations mixtes parallèles, contenue dans le plan de l'interface, appelées dislocations de flexion. Leur vecteur de Burgers, de types  $\frac{a_{\text{Si}}}{2}\langle 110 \rangle$ , présente obligatoirement une composante dans la direction  $[001]$ , et donc il sont du type :

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_{\text{mixte}} &= \frac{a_{\text{Si}}}{2}[011] \\ \text{ou} &= \frac{a_{\text{Si}}}{2}[0\bar{1}1] \\ \text{ou} &= \frac{a_{\text{Si}}}{2}[101] \\ \text{ou} &= \frac{a_{\text{Si}}}{2}[\bar{1}01] \end{aligned}$$

Par contre, il n'est pas possible d'avoir un réseau linéaire de dislocations identiques ayant une composante vis. Si tel était le cas il en résulterait une déformation à longue distance, ce qui

est physiquement impossible [70]. Par conséquent, dans le cas d'un joint de flexion pure, deux familles de dislocations coexistent pour accommoder la désorientation. Les vecteurs de Burgers des dislocations de flexion seront soit  $\frac{a_{Si}}{2} [011]$  et  $\frac{a_{Si}}{2} [0\bar{1}1]$ , soit  $\frac{a_{Si}}{2} [101]$  et  $\frac{a_{Si}}{2} [\bar{1}01]$ .

La période de ce réseau est donnée par la relation  $\Lambda_{mixte} = \frac{a_{Si}}{4 \sin(\theta/2)}$ , et la distance entre deux dislocations de même vecteur de Burgers est  $2 \cdot \Lambda_{mixte}$ .

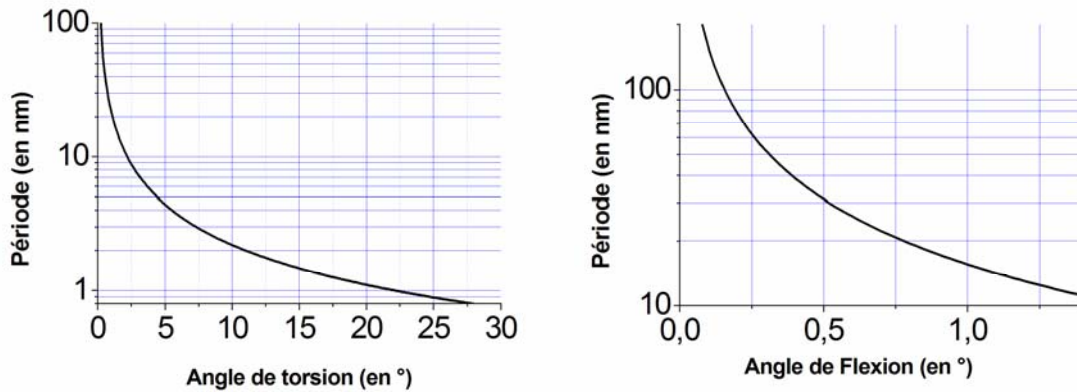


Figure 41 : Période des réseaux de dislocations vis ou mixte en fonction de l'angle de torsion ou de flexion, respectivement.

Lorsque le joint de grains est mixte, il y a donc coexistence dans le plan de l'interface du réseau de dislocations vis et du réseau de dislocations de flexion. Dans ce cas, on observe des interactions entre les deux types de dislocations. Des critères énergétiques ont permis de déterminer les différentes configurations possibles [74]. A chaque nœud entre une dislocation vis et une dislocation mixte, la composition entre les vecteurs de Burgers des deux dislocations provoque d'une part une translation des dislocations vis d'une demie période, et d'autre part une modification de la composante dans le plan du vecteur de Burgers de la dislocation de flexion. Récemment, différents travaux [75, 76, 77] analysent ce phénomène. La Figure 42 donne une représentation schématique de l'interaction entre le réseau carré de dislocations vis et une dislocation de flexion parallèle à la direction  $[\bar{1}10]$ . Dans ce cas, le vecteur de Burgers de la dislocation de flexion alterne régulièrement, tout les  $\Lambda_{vis}/2$ , entre deux valeurs :  $\frac{a_{Si}}{2} [101]$  et  $\frac{a_{Si}}{2} [0\bar{1}1]$ . La dislocation de flexion contribue donc à accommoder une partie de la désorientation de torsion, ce qui correspond au décalage du réseau des dislocations vis d'une demie période.



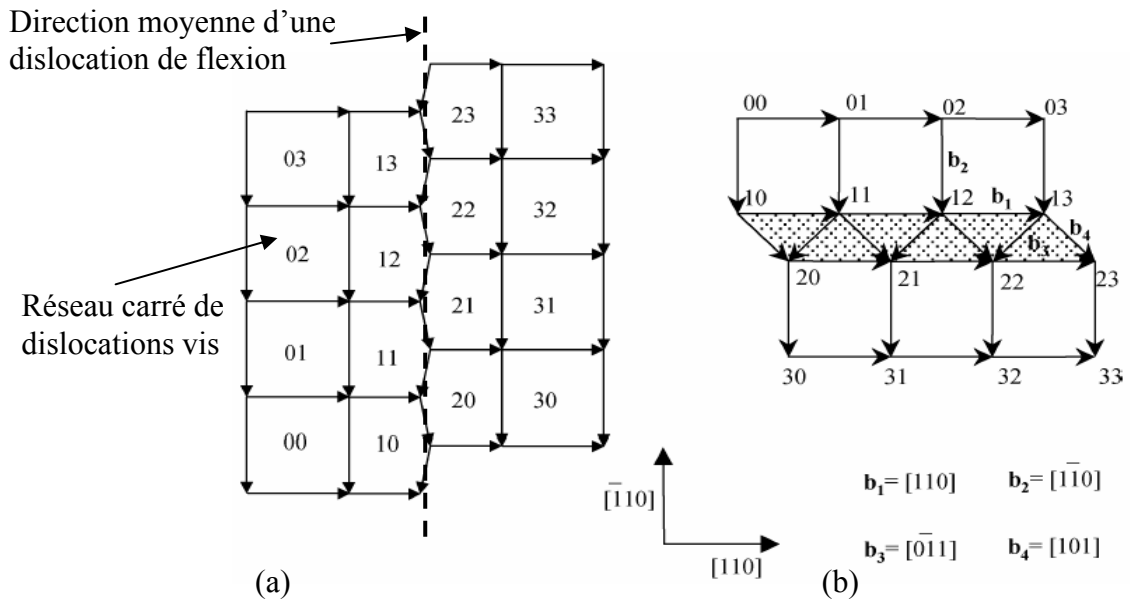


Figure 42 : Représentation des lignes de dislocations (a) et des vecteurs de Burgers (b) correspondant à l'interaction entre un réseau de dislocation vis avec une dislocation de flexion [75].

Une description géométrique précise des joint de grains a été développée par Bollmann [78, 79] en introduisant les notions de réseau de coïncidence, de réseau DSC (Displacement Shift Complete) et de réseau de site. Il est ainsi toujours possible de déterminer théoriquement le vecteur de Burgers des dislocations du joint de grains, même pour de fortes désorientations. Pour plus de détails sur la théorie des joints de grains, le lecteur peut se référer aux travaux de Sutton et Balluffi [80].

### III.1.4 Champ de déformation élastique induit par un réseau de dislocations

#### Joint de grains volumique

Une première approche pour calculer les champs élastiques à proximité d'un joint de grains consiste à sommer le champ produit par chaque dislocation. On arrive alors en utilisant les développements des fonctions trigonométriques en série entière à des formules analytiques. A

partir des travaux de Hirth et Lothe [70], on peut donner les résultats obtenus dans le cas où le plan de l'interface est perpendiculaire à l'axe  $OX_2$  et le vecteur de Burgers  $\mathbf{b} = b \cdot \mathbf{x}_2$  :

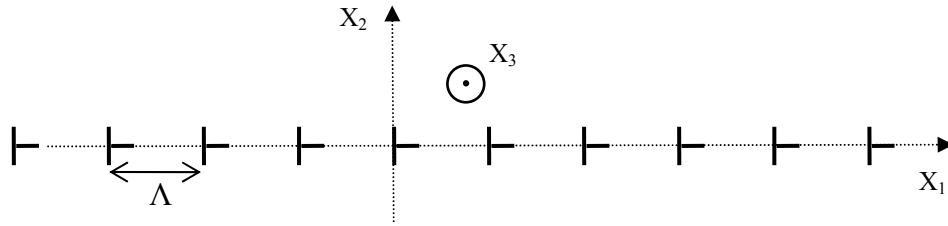


Figure 43 : Choix du repère de coordonnées. Sur ce schéma le vecteur de Burgers de chaque dislocation est  $\mathbf{b} = b \cdot \mathbf{x}_2$ . Remarque : ici le système de coordonnées est tourné de  $90^\circ$  autour de l'axe  $X_2$  par rapport à la figure donnée dans le Hirth et Lothe, pour avoir les même notation tout au long du chapitre :  $x \rightarrow X_2$ ,  $y \rightarrow -X_1$

$$\sigma_{11} = -\sigma_0 \cdot \sin(X_1) \cdot [\cos(X_1) - \cosh(X_2) + X_2 \cdot \sinh(X_2)]$$

$$\sigma_{22} = -\sigma_0 \cdot \sin(X_1) \cdot [\cos(X_1) - \cosh(X_2) - X_2 \cdot \sinh(X_2)]$$

$$\sigma_{12} = -\sigma_0 \cdot X_2 \cdot [\cosh(X_2) \cdot \cos(X_1) - 1]$$

avec :

$$\sigma_0 = \frac{\mu \cdot b}{2\Lambda(1-\mu)(\cosh(X_2) - \cos(X_1))^2}$$

$$X_i = \frac{2\pi x_i}{\Lambda}$$

A partir de ces résultats, il est intéressant de remarquer tout d'abord que le champ de contrainte a évidemment la même périodicité que celle du réseau de dislocation. Ensuite, notons que ce champ décroît exponentiellement lorsqu'on s'éloigne du réseau de dislocations. Ceci démontre qu'un tel joint de grains ne génère pas de champ de contrainte à longue distance, contrairement à une dislocation isolée. Par exemple, lorsqu'on se place à une distance  $x_2 = 2 \cdot \Lambda$  du joint de grains, le champ de contrainte est 100 fois plus faible que celui produit par une dislocation isolée, à la même distance.

Ces formules ne tiennent pas compte de la présence d'une surface libre à proximité du réseau de dislocation. Cette approche pourrait être généralisée en sommant la contribution d'une dislocation isolée située à une distance  $h$  d'une surface libre à proximité de réseau de dislocation. Nous préférons toutefois utiliser l'approche développée par Bonnet et al. [81],

pour se rendre compte des champs élastiques induit par un réseau de dislocations enterrées quelques nanomètres sous une surface libre. Cette approche est en effet plus globale.

### Cas des joints de grains superficiels

Bonnet et al. [81] proposent une solution pour calculer les champs de déplacement et de contrainte induit par un réseau de dislocations enterrées à une distance  $h$  de la surface, de période  $\Lambda$ , quel que soit le vecteur de Burgers  $\mathbf{b}$  des dislocations. Ces résultats sont donnés dans le cas où le film et le substrat ne sont pas constitués du même matériau. Dans notre cas nous ne nous intéressons qu'aux joints de grains Si/Si. Ce cas particulier nous a permis de simplifier les équations générales de Bonnet et al et d'obtenir des formules analytiques simples qui, à notre connaissance n'ont jamais été publiées dans leur totalité.

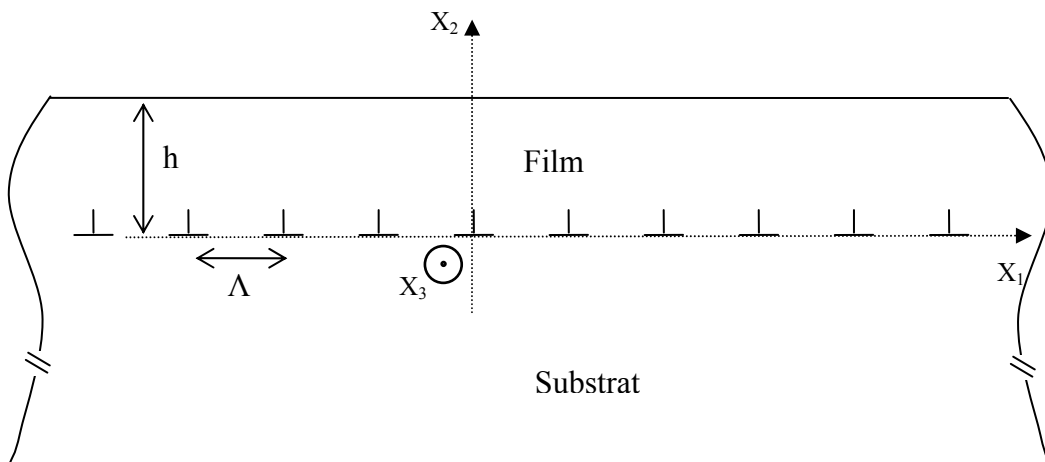


Figure 44 : Présentation de la géométrie utilisée pour la modélisation des champs élastiques induit par un réseau de dislocations enterrées

Sans vouloir rentrer dans les détails du raisonnement, je tiens à signaler les éléments clés, pris en compte dans le modèle de R. Bonnet. A partir de la loi de Hooke et de l'équation d'équilibre d'un élément de volume ( $\text{div}(\sigma)=0$ ), on obtient l'équation différentielle classique de l'élasticité, souvent appelé formule de Navier-Stock de l'élasticité :

$$\sum_{i,k} \left\{ (\lambda + \mu) \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_k \partial x_i} + \mu \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_i^2} \right\} = 0$$

En considérant la périodicité du problème le long de l'axe  $X_1$ , les solutions de cette équation sont décomposées en série de Fourier. Le problème revient alors à résoudre un système de 12 fonctions inconnues, 6 pour le film et 6 pour le substrat. Les critères de convergence éliminent trois variables. Il faut ensuite déterminer les conditions de continuité à l'interface entre les deux cristaux : d'une part pour le champ de déplacement (3 équations), et d'autre part pour le champ de contrainte (3 équations). On impose au champ de déplacement relatif dans le film par rapport au substrat  $u_k^+ - u_k^-$  d'être linéaire entre deux dislocations (pour  $x_2=0$ ) [82], voir Figure 45. La continuité des forces au travers de l'interface s'exprime uniquement par la continuité de  $\sigma_{2k}$ .

Enfin, la surface libre ( $\sigma = 0$  pour  $x_2 = h$ ) impose les trois conditions supplémentaires qui permettent finalement de résoudre le problème.

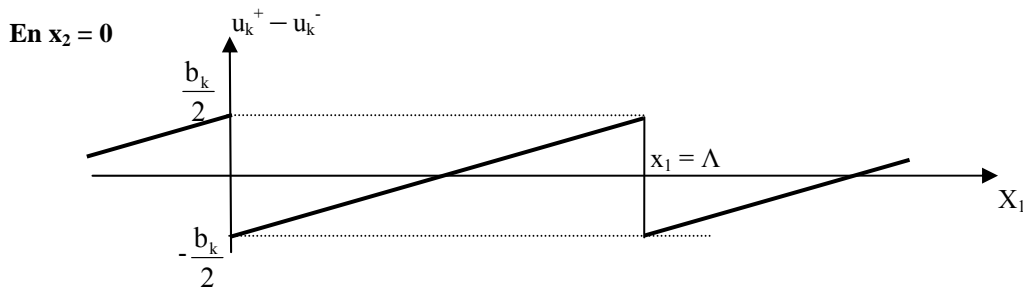


Figure 45 : Condition imposée sur le champ de déplacement à l'interface entre les deux cristaux. Les exposants + et - font référence au film et au substrat, respectivement.  $b_k$  est la composante du vecteur de Burgers associé aux dislocations dans la direction  $x_k$ .

Dans le cas où le film et le substrat sont constitués du même matériau, A. Bourret [48] a montré que les équations se simplifient pour  $x_2=h$ . Nous avons remarqué qu'en fait les équations se simplifient pour tout point de l'espace. En introduisant des sommes des séries entières suivantes, les expressions des champs élastiques (équations 36 à 46 dans [81]) se simplifient en expressions analytiques. Par exemple, lorsque la seule composante non nulle du vecteur de Burgers est  $b_2$ , le champ de déplacement  $u_1$  suivant  $\mathbf{x}_1$  est donnée par la formule suivante :

$$u_1(x_1, x_2) = \frac{-1}{4\pi(1-\nu)} \cdot \left\{ b_2 \cdot \left[ (1-2\nu) \cdot ce_{-1}(X_1, |X_2|) - |X_2| \cdot ce_0(X_1, |X_2|) - (1-2\nu) \cdot ce_{-1}(X_1, 2H-X_2) \right. \right. \\ \left. \left. - [2(1-2\nu) \cdot H + X_2] \cdot ce_0(X_1, 2H-X_2) + 2H \cdot (H-X_2) \cdot ce_{+1}(X_1, 2H-X_2) \right] \right\}$$

où :  $X_i = \frac{2\pi \cdot x_i}{\Lambda}$ ,  $H = \frac{2\pi \cdot h}{\Lambda}$ , et les fonctions  $ce_i$  sont données en ANNEXE 1.

Les expressions du champ déplacement sont données en ANNEXE 1 dans le cas général (**b** quelconque).

On peut noter que l'influence de la surface apparaît à travers les termes en  $(X_1, 2H-X_2)$ , termes que l'on peut séparer en deux groupes. On retrouve des termes qui sont identiques à ceux en  $(X_1, |X_2|)$  en remplaçant  $|X_2|$  par  $2H-X_2$  : c'est simplement le champ de déformation induit par le réseau de dislocations images. Les termes supplémentaires en  $(X_1, 2H-X_2)$  permettent d'éliminer le champ de contrainte à la surface du film résultant d'interaction (termes croisés) entre le réseau réel de dislocations et le réseau de dislocations images.

De plus, que lorsque l'épaisseur du film tend vers l'infini, toutes les fonctions de variables  $(X_1, 2H-X_2)$  tendent vers 0, et on retrouve alors les expressions du champ de contrainte données par Hirth et Lothe. Par exemple, lorsque  $b = b_2$  et  $b_1 = b_3 = 0$ , l'expression de  $\sigma_{11}$  se simplifie pour donner :

$$\sigma_{11} = \frac{-\mu \cdot b}{2\Lambda(1-\nu)} \cdot \frac{\sin(X_1) \cdot [\cos(X_1) - \cosh(X_2) + X_2 \cdot \sinh(X_2)]}{(\cosh(X_2) - \cos(X_1))^2}$$

### ***III.1.5 Simulation des champs de déplacement***

Ces équations ont été implémentées dans MatLab afin de calculer les champs de déplacement induit par un réseau de dislocation simple. Sur la Figure 46, on peut observer le champ de déplacement induit un réseau de dislocation de flexion pure : le vecteur de Burgers de chaque dislocation est  $\mathbf{b} = (a_{Si} / 2) \cdot \mathbf{x}_2$ . La période  $\Lambda$  est de 40 nm, et l'épaisseur du film ( $h$ ) de 10 nm.

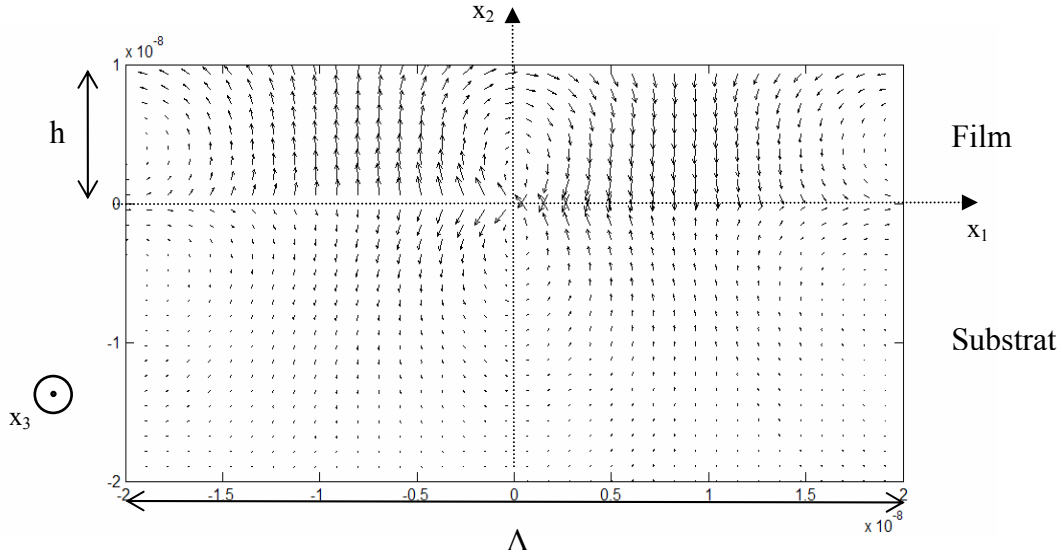


Figure 46 : Simulation du champ de déplacement induit par un réseau de dislocation telles que  $\mathbf{b} = (a_{Si} / 2) \cdot \mathbf{x}_2$  et  $\mathbf{l} = l \cdot \mathbf{x}_3$  (Echelle en m).

Il est intéressant d'étudier l'influence de l'épaisseur du film sur le champ de déplacement en surface de l'échantillon. En effet, la décroissance du champ de déplacement est exponentielle en fonction de  $h$  pour une période donnée. Le paramètre le plus pertinent est donc le rapport  $\frac{h}{\Lambda}$ . Sur la Figure 47, on peut visualiser le logarithme de la déformation maximale de la maille

de silicium en surface du film en fonction de  $\frac{h}{\Lambda}$ .

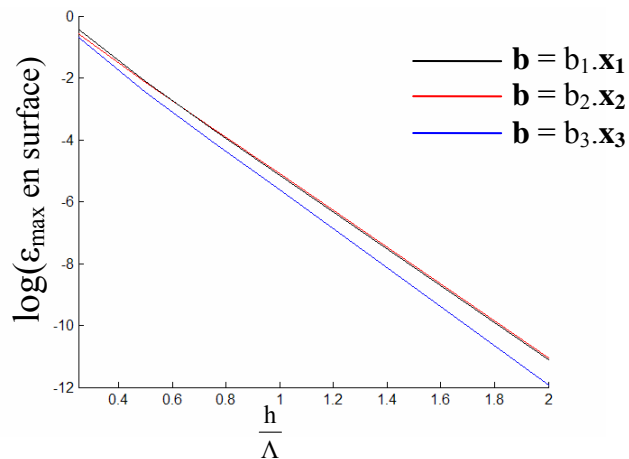


Figure 47 : Comparaison de la déformation de la maille cristalline en surface du film induit par un réseau de dislocations en fonction du rapport  $h/\Lambda$ , pour différentes orientations du vecteur de Burgers.

Pour être sensible au réseau enterré de dislocations à la surface du film il faut chercher à se placer dans des conditions telles que  $\frac{h}{\Lambda} < 0,5$ . De plus, on peut noter que lorsque le joint de grains est composé de dislocations purement coin ( $b_3=0$ ), le champ de déformation est sensiblement supérieur à celui généré par un réseau de dislocation vis ( $b_1=b_2=0$ ). Cette modélisation du champ déplacement a été utilisée par C.T. Forwood et Al. [83] pour simuler des clichés expérimentaux réalisés en mode deux ondes, en vue plane. Ils obtiennent une très bonne adéquation entre la théorie et l'expérience.

### **Cas particulier des joints de grains à fort angle de torsion et de faible flexion**

Ce type de joint de grains correspondra à la plupart des collages réalisés dans cette étude. Considérons donc un film de Si de 10 nm d'épaisseur ( $h = 10\text{nm}$ ) collé sur un substrat de Si avec une désorientation composée d'un angle de torsion  $\Psi$  de  $20^\circ$ , et d'un angle de flexion  $\Theta$  de  $0,38^\circ$ . D'après la formule de Frank, les deux réseaux de dislocations auront une période  $\Lambda_{\text{vis}} = 1,1 \text{ nm}$  et  $\Lambda_{\text{mixte}} = 40 \text{ nm}$ . Dans ce cas le champ de déformation en surface sera essentiellement dominé par l'influence du réseau de dislocations de flexion. En effet le rapport de l'épaisseur sur la période du réseau de dislocation donne  $h/\Lambda_{\text{mixte}}=0,25$  et  $h/\Lambda_{\text{vis}}=9$ , donc la contribution du réseau de dislocation vis au champ de déplacement en surface de l'échantillon est infinitésimale (de l'ordre de  $10^{-24} \text{ nm}$  d'après les calculs !). M. Nielsen et al. [84] ont déterminé par des mesures de diffraction de rayons X que le champ de contrainte d'un réseau carré de dislocations vis ne se propage pas au-delà de 0,8 nm pour une période inférieure ou égale à 2,7 nm. Nous pouvons donc considérer que la déformation induite par un tel joint de grains est équivalente à celle produite par le même réseau de dislocation de flexion dès qu'on se place à une distance supérieure à 1 nm.

D'après le résultat de ces simulations, le champ de déformation à la surface du film atteint une valeur maximale de 12%. Cette valeur importante est susceptible de modifier les propriétés physiques de la surface, et en particulier d'induire une croissance localisée du germanium. Nous reviendrons en détail sur ces phénomènes dans le Chapitre IV.

### ***III.1.6 Conclusion***

Nous avons vu qu'un réseau de dislocations enterrées crée un champ de déformation, conservant la périodicité du réseau, et qui décroît exponentiellement lorsqu'on s'éloigne du plan du joint de grains. La longueur caractéristique de l'atténuation du champ de déplacement est le rapport entre l'épaisseur du film sur la période du réseau  $h/\Lambda$ . Afin de n'être sensible uniquement qu'à l'influence du réseau linéaire de dislocations de flexion, il suffit se placer dans des conditions telles que  $h/\Lambda_{\text{vis}} \gg h/\Lambda_{\text{mixte}}$ . Nous allons voir que tel est le cas pour les joints de grains Si/Si, réalisés par collage moléculaire, avec un fort angle de torsion et un faible angle de flexion.



## III.2 Réalisation et caractérisations des joints de grains Si/Si

### III.2.1 Le collage Moléculaire

Le but du collage est de réaliser un joint de grains enterrés suffisamment proche de la surface afin d'induire l'auto-organisation de nanostructures déposées en surface [48, 85]. Les principales contraintes à respecter sont les suivantes. Tout d'abord, le joint de grains entre les deux cristaux doit être de taille suffisante, et couvrir si possible toute la surface du substrat de silicium. De plus, il faut que les dislocations de ce joint de grains soient bien périodiques avec un ordre à longue distance. Enfin, le joint de grains doit être proche de la surface libre du substrat pour que ses champs élastiques puissent influencer la croissance d'îlots.

Le collage moléculaire est initié par simple pression de deux surfaces de Si(001) hydrophobes et plates, ce qui forme un collage faible induit par des interactions de Van Der Waals entre les deux surfaces mises en contact [86]. Le recuit à haute température de ce collage permet de souder les deux cristaux, en formant des liaisons Si-Si entre les deux cristaux.

La faisabilité d'un joint de grains à grande échelle a été démontrée (entre autres) par M. Benamara [87]. D'après cette étude, le collage hydrophobe Si/Si, c'est à dire sans couche interfaciale de SiO<sub>2</sub>, est possible avec des plaques jusqu'à 100 mm de diamètre. L'étude de l'interface par microscopie électronique à transmission (MET) a montré que l'interface était constituée de deux types de réseaux de dislocations [88] :

- un ensemble de dislocations vis, qui accommode la désorientation dans le plan entre les deux cristaux (angle torsion) ;
- un ensemble de dislocations mixtes qui provient de la désorientation hors du plan des deux cristaux (angle de flexion).

De plus, les travaux de M. Benamara et ceux plus récents de K. Rousseau et J-L. Rouvière [89] confirment la présence de précipités de SiO<sub>2</sub> à l'interface de collage pour des angles de torsion supérieur à 6,7°. Pour M. Benamara, la formation de ces précipités correspond essentiellement à un piégeage au niveau du joint de grains de l'oxygène dissous en volume.

### III.2.2 Réalisation des joints de grains superficiel Si/Si

Les substrats ont été réalisés au sein du Laboratoire de Transfert des Films et Circuits (CEA Grenoble - LETI - DTS) en étroite collaboration avec F. Fournel qui a récemment développé les techniques du collage hydrophobe Si/Si [90].

Les collages sont réalisés sur des plaquettes de silicium de 100 mm de diamètre. En dehors des contraintes de planéité et de propreté des surfaces, inhérentes aux techniques de collage moléculaire, la difficulté de la création des réseaux de dislocations réside dans le collage d'un film mince monocristallin et dans le contrôle des angles de désorientation. En effet, la périodicité des réseaux de dislocations est directement liée aux angles de désorientation par la formule de Frank. Afin d'obtenir une interface de collage proche d'une surface libre, il faut réussir à coller un film mince de Si sur un substrat de Si. Pour cela, au lieu de réaliser un collage moléculaire entre deux substrats massifs de Si, l'un des deux cristaux est remplacé par une plaquette de SOI<sup>3</sup>. L'épaisseur du film de Si du SOI est cartographiée sur l'ensemble du substrat avant collage par ellipsométrie. Juste avant de mettre en contact les deux substrats, ceux-ci sont plongés dans une solution de HF pendant quelques secondes de façon à désoxyder et rendre hydrophobe leur surface [91].

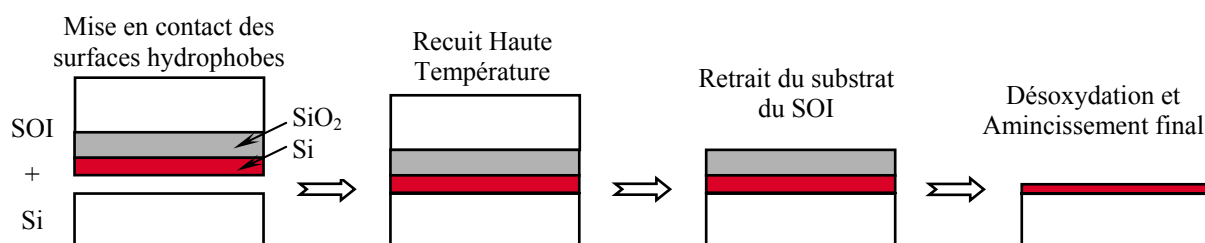
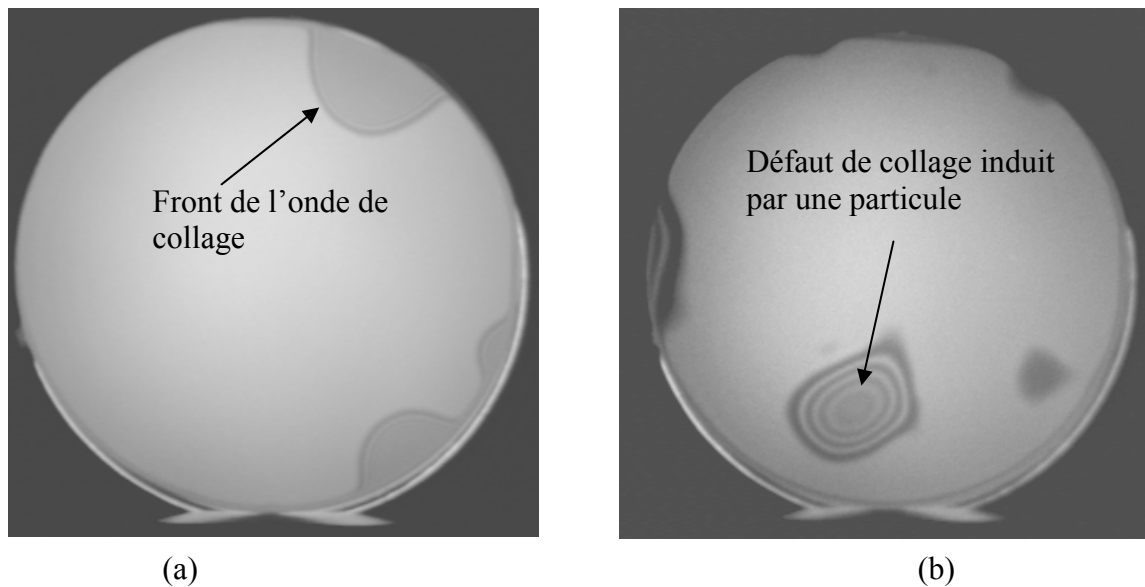


Figure 48 : Etape successives de réalisation des substrats

Afin de contrôler les angles de désorientation entre le film et le substrat lors du collage, la méthode la plus simple consiste à mesurer la désorientation entre les deux substrats en utilisant les méplats de ces substrats comme axes de repère. Pour tous les collages réalisés dans cette étude, les angles de torsion seront contrôlés de cette manière.

<sup>3</sup> SOI : Abréviation de « Silicon On Insulator », c'est un substrat constitué d'un film superficiel de Si monocristallin, d'une épaisseur standard de 200 nm pour les plaques de 100 mm diamètre, collé sur une couche d'isolant (SiO<sub>2</sub>).

Un des paramètres les plus importants pour réussir un bon collage est la propreté de la surface. En effet la moindre particule induit un défaut de collage macroscopique. Par exemple une particule de 0.5  $\mu\text{m}$ , piégée entre les deux plaques lors de la mise en contact, induit un défaut de 2.5 mm sur l'interface de collage [92], comme on peut le voir sur la Figure 49.



*Figure 49 : Photographies réalisées avec une caméra infrarouge, en transmission de deux collages moléculaires. (a) le contraste sombre correspond à la limite de la zone d'adhésion moléculaire. (b) Frange d'égal épaisseur autour d'un défaut de collage induit par une particule piégée entre les deux surfaces.*

Après le recuit de scellement à haute température ( $T \geq 1100^\circ\text{C}$ ), la face arrière du SOI est retirée mécaniquement puis chimiquement, en utilisant la couche d'oxyde comme une couche d'arrêt. Le TMAH, tétraméthyl hydroxylamine, offrant une très grande sélectivité entre l'attaque du Si et du  $\text{SiO}_2$  et vitesse d'attaque du Si importante (30 nm/min), est utilisé lors de cette étape. La couche d'oxyde du SOI est ensuite retirée par une attaque HF.

L'épaisseur initiale du film mince de Si du SOI, typiquement de 200 nm, est très homogène (écart type de 2 nm sur des plaquettes de 100mm), et peut alors être aminci jusqu'à 10 nm d'épaisseur en moyenne, voir Figure 50. Deux techniques peuvent être utilisées : l'oxydation thermique sacrificielle ou l'attaque chimique. Les critères d'un bon amincissement sont l'homogénéité sur l'ensemble de la plaque, le contrôle de l'épaisseur finale, et une rugosité finale du film mince faible.

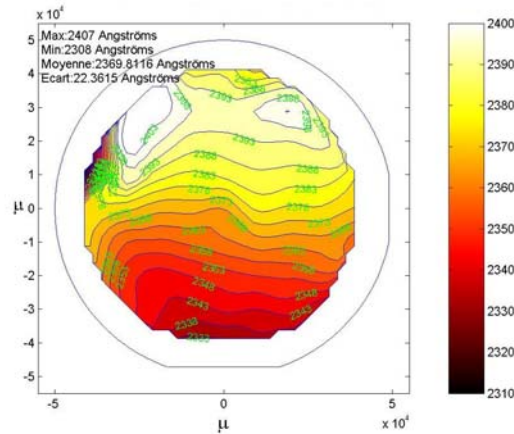


Figure 50 : Cartographie de l'épaisseur initiale du film superficiel d'un substrat SOI. L'épaisseur moyenne de Si est de 237 nm, avec une variation maximale de 10 nm.

L'oxydation thermique sacrificielle respecte ces trois critères [90]. Cette technique consiste à oxyder le film mince dans un four, en contrôlant l'épaisseur du film d'oxyde formé. Le ratio de volume entre une maille de Si oxydée et une maille de Si non oxydée vaut environ 2,17. La quantité restante de film de Si se déduit donc de la mesure de l'épaisseur de SiO<sub>2</sub> formé avec une précision d'environ  $\pm 1$  nm.

L'homogénéité de cet amincissement est bonne (écart de 5 nm sur une plaque de 100 mm de diamètre), ce qui permet de conserver l'homogénéité du SOI de départ. L'interface Si/SiO<sub>2</sub> pour un oxyde thermique a la propriété d'être très lisse, si la surface initiale n'est pas trop rugueuse. Le seul inconvénient de cette technique est la température de la réaction : en effet, les joints de grains d'interface sont instables à haute température [56] (nous reviendrons plus en détail sur ce problème dans le Chapitre IV). C'est pourquoi cette voie d'oxydation thermique sacrificielle a été remplacée par une voie chimique. Le but a été de mettre en place un procédé d'amincissement à température ambiante et ainsi ne pas modifier la structure de l'interface de collage par traitement thermique.

Une solution SC1 (pour standard cleaning, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/OH<sup>-</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O) permet d'obtenir une attaque du Si très lente (0.3 nm/min) et homogène [93, 94]. La précision sur l'épaisseur finale, a été contrôlée sur un échantillon SOI témoin. Les résultats de cette étude se sont avérés satisfaisants. Cette méthode n'augmente que très faiblement la rugosité initiale : la rugosité de la surface atteint une valeur typique de 0,26 nm RMS après l'amincissement (voir Figure 51), par rapport à la rugosité initiale de 0,01 nm RMS.

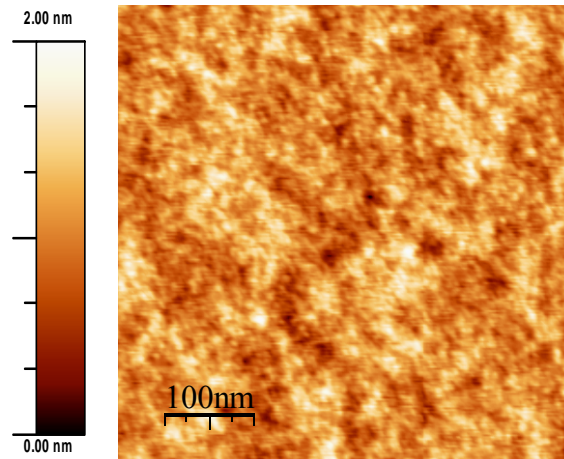


Figure 51 Image AFM de la surface des échantillons après un amincissement chimique SC1 de 200 nm. La rugosité RMS est de 0.26 nm.

Tous les substrats préparés pour cette thèse ont été amincis chimiquement pour garantir la stabilité du joint de grains à l'interface de collage durant cette étape technologique.

### III.2.3 Collages réalisés

Durant ma thèse, j'ai réalisé différents joints de grains par collage moléculaire, afin d'étudier l'influence des différents paramètres (angle de torsion, angle de flexion, orientation du miscut entre les deux plaques, épaisseur du film, ...) sur l'auto-organisation de nanostructures de germanium. Je présenterai dans ce mémoire les résultats obtenus sur 5 plaques différentes, notées C1 à C4.

Nom	Angle de torsion	Angle de flexion	Période du réseau de dislocations de flexion	Épaisseur moyenne du film	Direction du miscut
C1	$\Psi=20^\circ$	$\Theta=0,39^\circ$	39 nm	10 nm	$8^\circ$ de [110] du film
C2	$\Psi=25^\circ$	$\Theta=0,34^\circ$	44 nm	10 nm	$5^\circ$ de [100] du film
C3	$\Psi=20^\circ$	$\Theta=0,44^\circ$	35 nm	10 à 70 nm	$3^\circ$ de [110] du film
C4	$\Psi=2,2^\circ$	$\Theta=0,15^\circ$	110 nm	20 nm	$15^\circ$ de [110] du film

Tableau 1 : Caractéristiques, obtenues par MET, des joints de grains réalisés par collage moléculaire.

Les principaux résultats ont été obtenus sur les plaques présentant un fort angle de torsion (20 ou 25°). La plaque *C4* a été réalisée avec un angle de torsion relativement faible (2,2°), pour des raisons qui seront présentées dans le Chapitre IV.

Nous allons voir dans le paragraphe suivant comment les caractéristiques géométriques (voir Tableau 1) des joints de grains ont été déterminées expérimentalement.

### **III.3 Caractérisation des joints de grains**

La microscopie électronique en transmission, en vue plane, m'a permis de déterminer les caractéristiques (angles de torsion et de flexion) de tous joints de grains réalisés par collages moléculaires. Tout d'abord, les images du réseau carré de dislocations vis ou l'analyse du cliché de diffraction électronique, selon les cas, nous donne une mesure directe de l'angle de torsion entre le film et le substrat. Ensuite, les images du joint de grains nous révéleront les caractéristiques du réseau de dislocation de flexion, à savoir la période et l'orientation des lignes de dislocation dans le plan de l'interface. Enfin une analyse plus fine nous permettra de déterminer de manière qualitative les champs de déformation dans la couche est le substrat.

Par ailleurs, nous avons pu confirmer les paramètres issus des observations en microscopie électronique par une série de mesures de diffraction de rayons X, menée sur l'instrument SUV de la ligne française BM32 à l'ESRF, à Grenoble.

#### ***III.3.1 Angle de torsion***

Lorsque l'angle de torsion est relativement faible, il est possible de visualiser directement, par microscopie électronique à transmission (MET) en vue plane, le réseau carré de dislocations vis. Grâce à la formule de Frank (voir III.1.3) vérifiée expérimentalement par plusieurs études [95], on peut donc remonter à la désorientation de torsion entre le film et le substrat. Sur la Figure 52, on mesure une période de 10 nm, ce qui correspond à un angle de torsion de  $\Psi=2.2^\circ$ . On observe également sur cette image l'interaction entre les dislocations vis et les dislocations de flexion : le décalage d'une demie période du réseau carré des dislocations vis est bien visible.

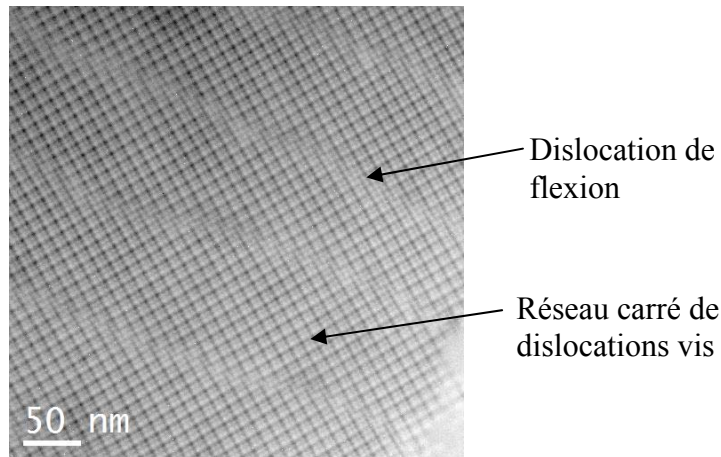


Figure 52 : Image MET en vue plane du substrat C4. La période des dislocations vis est de 10 nm, ce qui correspond à une désorientation de torsion  $\Psi=2.2^\circ$  d'après la formule de Frank.

D'après K. Rousseau [95], à partir d'un angle de torsion supérieur à  $7^\circ$ , il devient impossible de distinguer les dislocations vis par une image MET conventionnelle en vue plane. Dans un tel cas, le cliché de diffraction électronique donne alors une mesure directe de la torsion entre les deux cristaux. Le cliché de diffraction électronique, Figure 53, est obtenu dans l'azimut [001], à partir du substrat noté C1. On peut facilement indexer deux réseaux carrés de taches de diffraction [96] tournés l'un par rapport à l'autre d'un angle  $20^\circ \pm 0,5^\circ$ . Cet angle correspond à l'angle de torsion visé lors du collage moléculaire ( $20^\circ$ ). Compte tenu de la faible épaisseur du film (10 nm), on attribue le réseau de diffraction le moins intense au réseau du film.

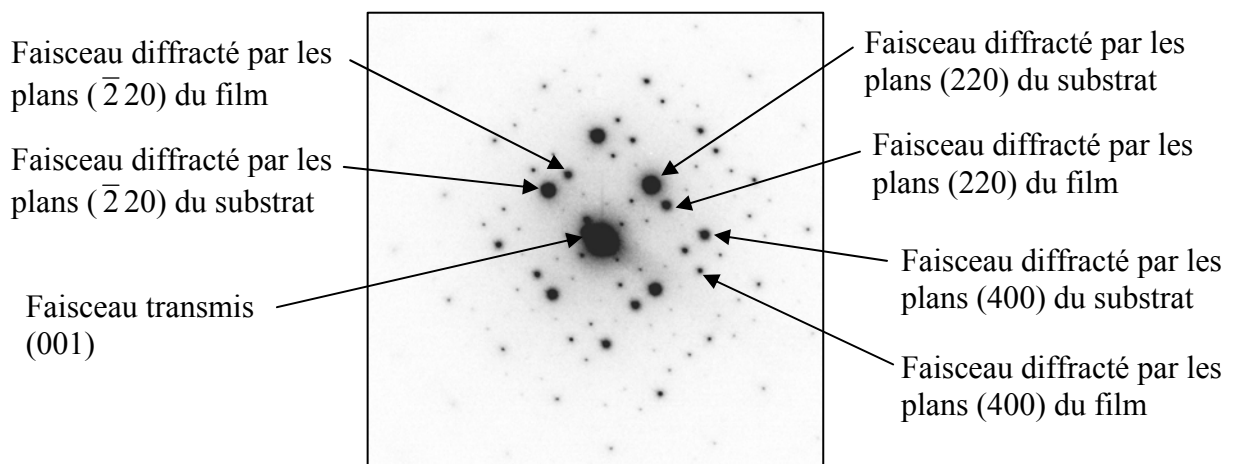


Figure 53 : Cliché de diffraction électronique du substrat C1 : l'angle de torsion est de  $20^\circ \pm 0.5^\circ$



De plus, on observe sur le cliché de diffraction (Figure 53), des taches satellites autour de chaque tache de diffraction donnée par la loi de Bragg pour chaque cristal. Ces taches satellites résultent de phénomènes de double diffraction entre les deux cristaux (film - substrat) [97]. En effet, en considérant par exemple la réflexion (220) pour le film  $\mathbf{g}_{220}^F$  et pour le substrat  $\mathbf{g}_{220}^S$ , les sommes vectorielles  $\mathbf{g}_{220}^S - \mathbf{g}_{220}^F$  permettent de retrouver les quatre premières taches satellites autour du faisceau transmis qui ont pour module :

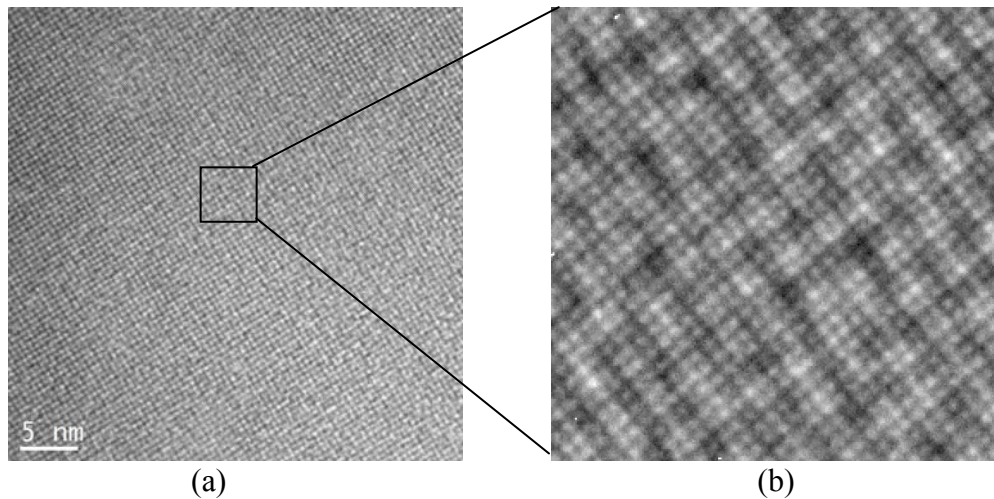
$$q = \|\mathbf{g}_{220}^S - \mathbf{g}_{220}^F\| = 2 \cdot g_{220} \cdot \sin(\Psi/2) = \frac{8}{a_{Si}\sqrt{2}} \cdot \sin(\Psi/2)$$

Sur le cliché de diffraction électronique on devrait aussi observer des taches de diffraction induites par le réseau de dislocations de torsion. Géométriquement, l'angle de torsion devrait induire un réseau carré de dislocations vis, dans le plan de l'interface, d'une période  $\Lambda_{vis} = 1,1$  nm. Dans l'espace réciproque, cette grille de dislocations vis devrait se transformer en un réseau carré de tiges perpendiculaires au plan de l'interface et de période  $p$  :

$$p = 1/\Lambda_{vis} = \frac{4}{a_{Si}\sqrt{2}} \cdot \sin(\Psi/2)$$

Comme les dislocations vis sont alignées sur la direction moyenne entre la direction [110] du film et celle du substrat, on devrait donc avoir une tache supplémentaire entre la réflexion (220) du film et celle du substrat. En MET (Figure 53), cette tache n'a pas été observée. On peut expliquer ce phénomène par des imperfections de l'ordre à l'échelle atomique de la structure de l'interface. En effet, des simulations [98] ont montrées que, pour de forts angles de torsion, les joints de grains n'avaient pas de structure périodique de faible énergie.

La rotation entre les deux cristaux peut être aussi visualisée par les images MET de haute résolution en vue plane. La Figure 54 révèle un réseau carré de franges de Moiré, dans les directions [110] moyennes entre les directions [110] du film et celles du substrat.



*Figure 54 : Images MET haute résolution en vue plane réalisées sur un échantillon issu de la plaque C1 ( $\Psi=20^\circ$ ) dans l'axe de zone (001). L'image (a) révèle un réseau carré de période de 0.5 nm correspond à des franges de Moiré entre les deux cristaux. Sur l'image (b) on voit les positions atomiques.*

La formation de franges de Moiré est due au phénomène de double diffraction : il a pour résultat de faire apparaître des bâtonnets supplémentaires proches de l'origine du réseau réciproque. Sur la Figure 54, on mesure une période des franges de Moiré de 0,5 nm, ce qui correspond bien à un angle de torsion de  $20^\circ$ .

Les mêmes investigations ont été réalisées pour l'ensemble de plaques utilisées dans le cadre de ce travail de thèse. L'ensemble de résultats concernant les plaques de C1 à C4 est regroupé dans le Tableau 1. Notons que la précision sur les mesures de l'angle de torsion est directement liée à la qualité du cliché de diffraction électronique. On considère que l'erreur est de  $\pm 0,5^\circ$ .

Les résultats de mesures par MET ont été confirmés par les mesures de diffraction de rayons X en incidence rasante pour les joints de grains des plaques C1 et C2. Un balayage angulaire de l'angle  $\omega$ , autour du pic de Bragg (220) donne une mesure directe de l'angle de torsion.

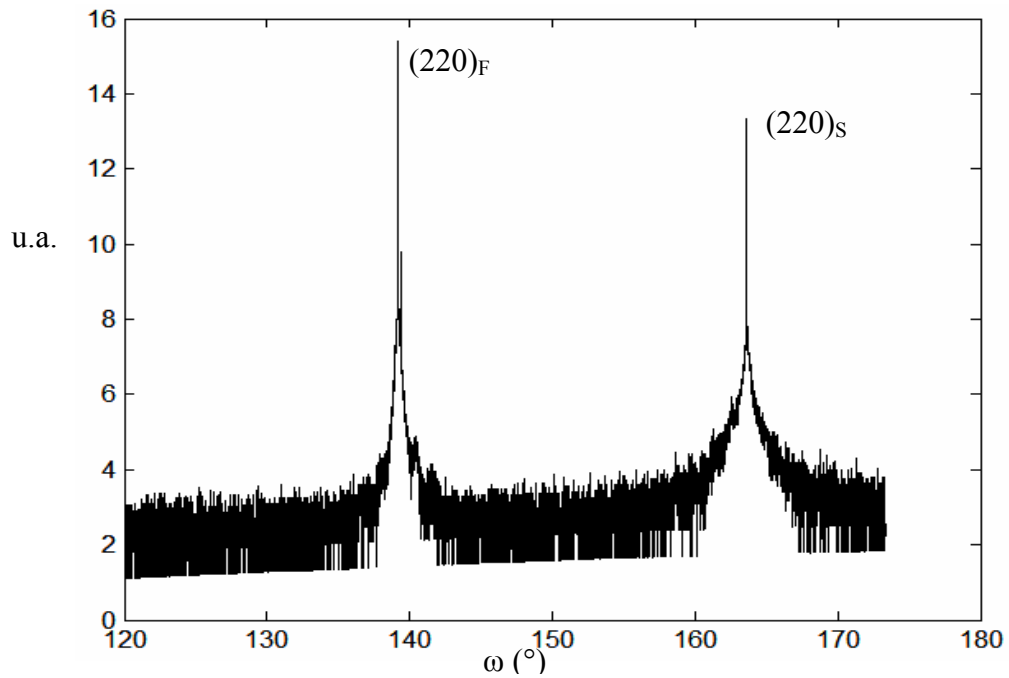


Figure 55 : balayage en  $\omega$  entre les pics de Bragg (220) du substrat et (220) du film, réalisé sur le substrat C2. L'angle de torsion entre le film et le substrat est de  $24.4^\circ$ .

Sur la Figure 55, on peut voir les résultats de la mesure effectuée sur la plaque C2, autour des pics de Bragg (220) du substrat et du film : ils sont séparés d'un angle de  $24,4^\circ \pm 0,01^\circ$ . La même mesure sur la plaque C1 nous donne un angle de torsion de  $19,8^\circ \pm 0,01^\circ$ . Les mesures obtenues par MET sont de  $25^\circ$  et de  $20^\circ$  pour les plaques C1 et C2, respectivement. Les deux méthodes de mesure sont donc en parfait accord, compte tenue de leur précision respective.

### III.3.2 Angle de Flexion

Pour tous les collages réalisés, l'angle de flexion est faible, inférieur à  $1^\circ$ . Par conséquent, les clichés de diffraction électronique ne permettent pas de déterminer cette composante de désorientation entre les deux cristaux. Par contre les images obtenues par MET en vue plane nous permettent de visualiser les lignes de dislocation de flexion dans le plan de l'interface, et donc de mesurer leur orientation et la période de ce réseau. Grâce à la formule de Frank, et en considérant que la composante normale au plan de l'interface du vecteur de Burgers de chaque dislocation de flexion vaut  $a_{Si}/2$ , on obtient indirectement la valeur de l'angle de flexion  $\Theta$ .

Pour le substrat *C1*, la Figure 56 nous indique que les dislocations sont distantes de 39 nm. De plus, une calibration des directions cristallines sur les images obtenues en vue plane, par rapport au cliché de diffraction électronique, présentée dans l'ANNEXE 2, a permis de déterminer l'orientation des lignes de dislocation. Sur la Figure 56, on peut ainsi déterminer que les dislocations de flexion sont orientées à 12° de la direction [110] du film, et à 8° de la direction [110] du substrat.

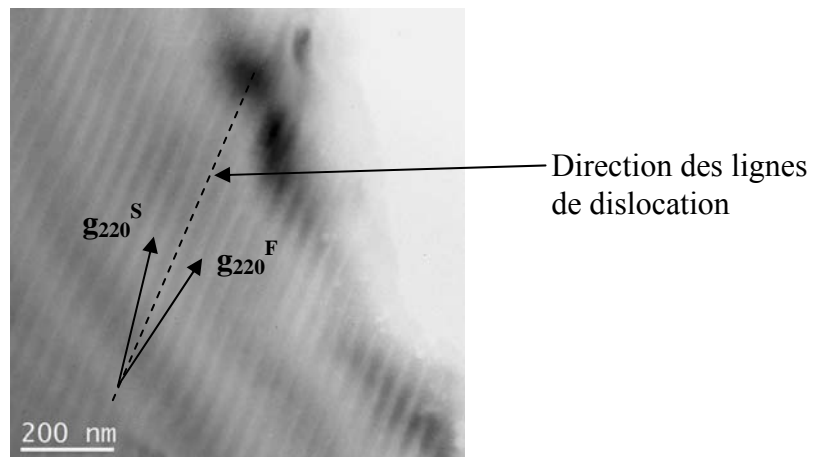


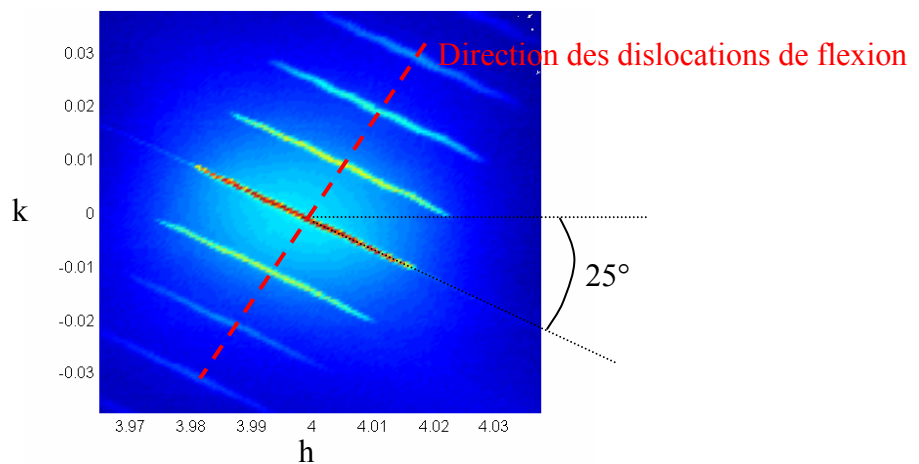
Figure 56 : Image en vue plane, dans l'azimut [001], du substrat *C1*.

Pour les différents joints de grains étudiés, les caractéristiques du réseau de dislocations de flexion ont été déterminées par cette méthode, et les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1.

Pour déterminer avec plus de précision, voir confirmer, la période et l'orientation des dislocations de flexion nous avons fait appel à la diffraction de rayons X à l'ESRF (ligne BM 32 station SUV), en réalisant une cartographie de l'espace réciproque autour d'un pic de Bragg du film ou du substrat. Le but a été de voir le réseau linéaire de dislocations contenues dans le plan de l'interface qui doit former dans l'espace réciproque un réseau linéaire de tiges de troncature normales au plan  $\{hk0\}$ .

La Figure 57 correspond à une cartographie de l'espace réciproque autour du pic de Bragg (400) du film du collage *C2*. Dans nos conditions expérimentales, la fonction de résolution était relativement étendue. Lorsqu'on réalise une cartographie dans l'espace réciproque autour d'un pic de diffraction relativement ponctuel, on obtient donc l'image de la projection de la fonction de résolution dans le plan de mesure ( $l = 0$ ). On mesure sur la Figure 57 que la

fonction de résolution fait un angle de  $25^\circ$  par rapport à l'axe  $k$ , ce qui correspond bien à l'angle de Bragg pour le pic (400), comme nous l'avons évoqué au paragraphe II.4.2, Sur la Figure 57, nous pouvons voir le pic de Bragg entouré par six pics satellites. La distance entre ces pics correspond à l'inverse de la période du réseau de dislocations de flexion : 46,4 nm. La direction d'alignement des pics satellites, en pointillés rouge sur la figure, indique la direction des dislocations :  $32,4^\circ$  par rapport à la direction [010] du substrat, soit un angle de  $8^\circ$  par rapport à la direction [100] du film. L'allongement des pics est uniquement lié à la position de la fonction de résolution.



*Figure 57 : Cartographie de l'espace réciproque autour du pic (400) du film, en fonction des indices  $(h,k)$ , réalisé sur la plaque C2. La période des dislocations est de 46,4 nm, et les lignes de dislocation font un angle de  $32,3^\circ$  avec la direction [100] du film.*

Pour améliorer la précision des mesures, on aura intérêt à se placer dans des conditions où la fonction de résolution soit le plus proche possible de la perpendiculaire à la direction de la flexion. Pour cela, il est utile de représenter, sur le même schéma, les pics de Bragg, la direction des pics satellites, et la position de la fonction de résolution, comme sur la Figure 58.

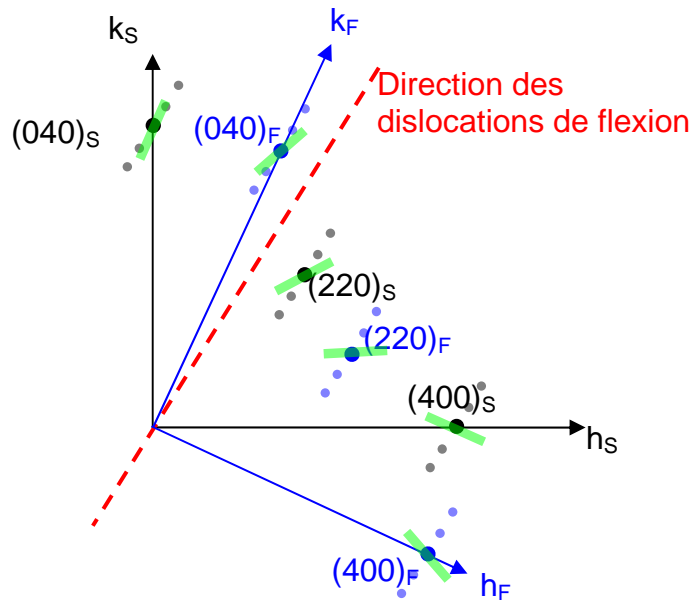


Figure 58 : Schéma de l'espace réciproque pour la plaque C2, faisant apparaître les pics de Bragg du substrat (en noir) et du film (en bleu), les pics satellites induit par la diffraction sur le réseau de dislocations de flexion, et la position de la fonction de résolution pour chaque pic de Bragg (en vert clair). Les indices F et S font référence au film et au substrat, respectivement.

Des caractérisations similaires ont été menées sur la plaque C1. On a pu ainsi mesurer un angle de torsion de  $19,6^\circ$ . Le réseau de dislocations de flexion a une période de 39,5 nm et les lignes de dislocation font un angle de  $31,1^\circ$  avec la direction [010] du substrat, ce qui correspond à un angle  $11,5^\circ$  avec la direction [110] du film. La Figure 59 présente une portion de la cartographie du pic  $(2\bar{2}0)$  du substrat, choisi en raison de l'orientation de la fonction de résolution du détecteur par rapport à l'orientation des dislocations.

En résumé, les résultats de la diffraction de rayons X confirment ceux obtenus par MET. Outre la précision accrue sur les mesures de l'angle de torsion, de la période et de l'orientation du réseau de dislocations de flexion, la diffraction nous indique que le champ de déformation induit par les dislocations de flexion est parfaitement périodique. On peut en déduire que le champ de déformation de chaque dislocation de flexion est identique. En effet, comme nous l'avons vu au paragraphe III.1.3 (page 67), l'interaction entre les dislocations vis et une dislocation de flexion induit une modification du vecteur de Burgers de cette dernière à chaque noeud avec une dislocation vis : la composante dans le plan de l'interface ( $\mathbf{b}_{//}$ ) change tandis que la composante hors du plan ( $\mathbf{b}_{\perp}$ ) est conservée.

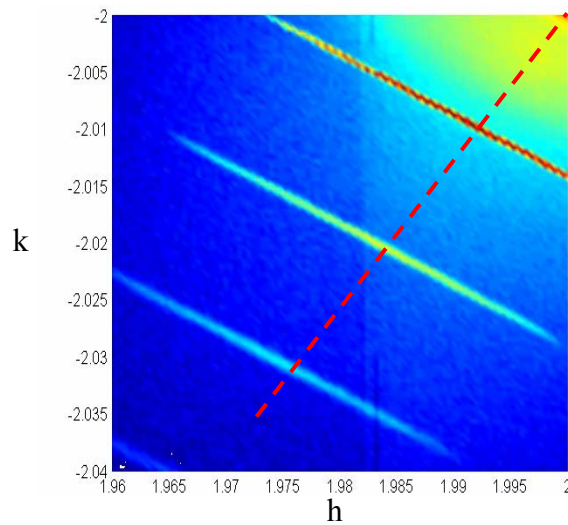


Figure 59 : Cartographie de l'espace réciproque autour du pic  $(2\bar{2}0)$  du substrat, en fonction des indices  $(h,k)$ , réalisé sur la plaque C1. La période des dislocations est de 39,5 nm, et les lignes de dislocation font un angle de  $31,1^\circ$  avec la direction  $[010]$  du substrat.

Compte tenu de l'angle de torsion élevé, la périodicité du réseau de dislocations vis est de l'ordre du nanomètre. On peut donc supposer que la contribution de la composante  $\mathbf{b}_{//}$  de la dislocation de flexion sur le champ de déformation ne sera sensible qu'à une distance de l'interface également de l'ordre du nanomètre, et sera donc noyée dans le champ de déformation induit par les dislocations vis. Par conséquent, le champ de déformation à longue distance est induit principalement par la composante  $\mathbf{b}_{\perp}$  du vecteur de Burgers des dislocations de flexion. Ainsi, le champ de déformation à longue distance induit par chaque dislocation est identique.

Nous considérerons donc par la suite que le champ de déformation à longue distance résulte d'un réseau de dislocations parallèles ayant un vecteur de Burgers parallèle à la direction  $[001]$ . Cette approximation sera utilisée dans les simulations des champs de déplacement dans le film, au paragraphe IV.1.4. Cependant, des analyses complémentaires seraient nécessaires pour déterminer le vecteur de Burgers de ces dislocations à l'échelle atomique.

### III.3.3 Champ de déformation

Le champ de déformation induit par les dislocations de flexion peut être visualisé par MET sur des vues en coupe (Figure 60) ainsi que sur des vue planes (Figure 61 et Figure 62). Sur les vues en coupe, l'analyse est uniquement qualitative compte tenue des phénomènes de relaxation de lame mince, induit par la faible épaisseur de l'échantillon lors de l'observation ( $\sim 100$  nm). Le plus intéressant sur les clichés de la Figure 60 est de visualiser la propagation du champ de déformation, aussi bien dans le film que dans le substrat. Sur l'image Figure 60 (b), on note que la surface est bien affectée par le champ de déformation.

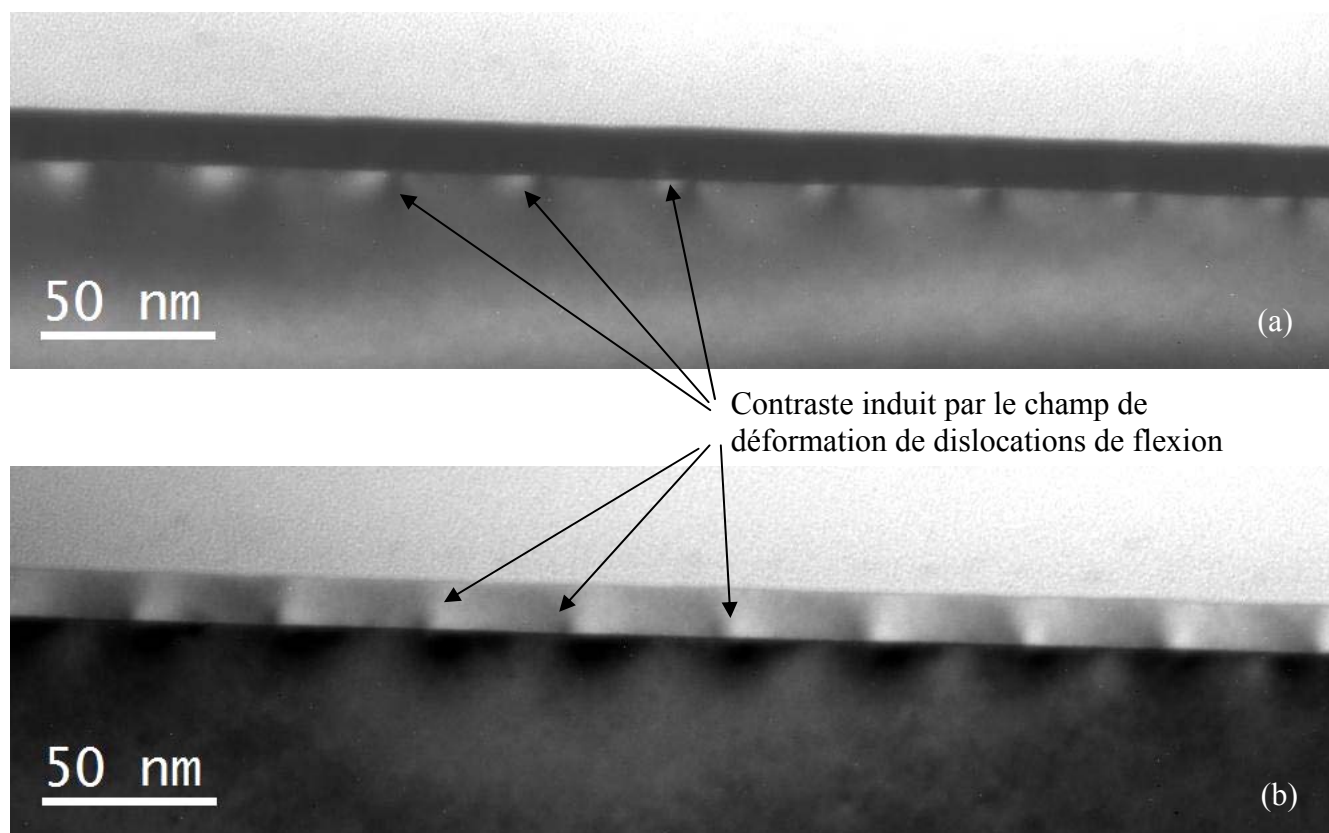


Figure 60 : Image MET en coupe de la plaque C3, dans l'axe de zone  $[110]$  (a) du film et (b) du substrat.

Afin de chercher à caractériser le champ de déformation induit par chaque dislocation, nous avons tenté d'éteindre le contraste des dislocations d'interface. Pour cela, nous avons réalisé des clichés en mode deux ondes en prenant les quatre types de tâches diffractées les plus proches du faisceau transmis (direction  $[001]$ ), c'est à dire en prenant les taches  $(400)$ ,  $(040)$ ,  $(220)$  et  $(2\bar{2}0)$ . Ces clichés ont été réalisés pour la plaque C2 dans le substrat (Figure 61), et dans le film (Figure 62).



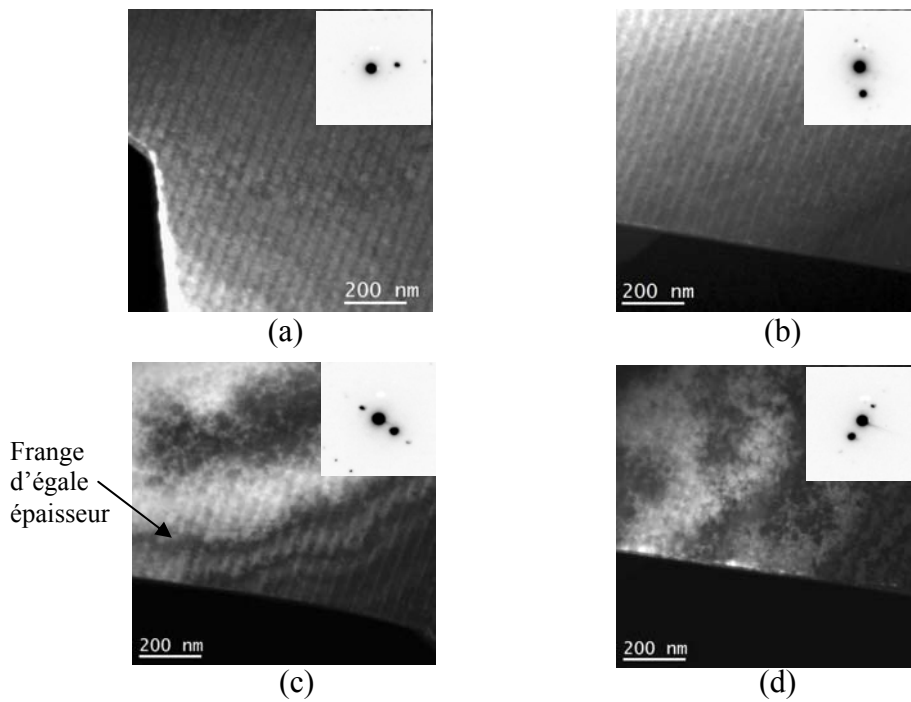


Figure 61 : Images MET en conditions deux ondes approchées, en champ sombre, de la plaque C2, en excitant différents  $g$  du substrat. (a)  $g = (400)$ , (b)  $g = (0\bar{4}0)$ , (c)  $g = (2\bar{2}0)$ , (d)  $g = (220)$ . En insert, les clichés de diffraction associés.

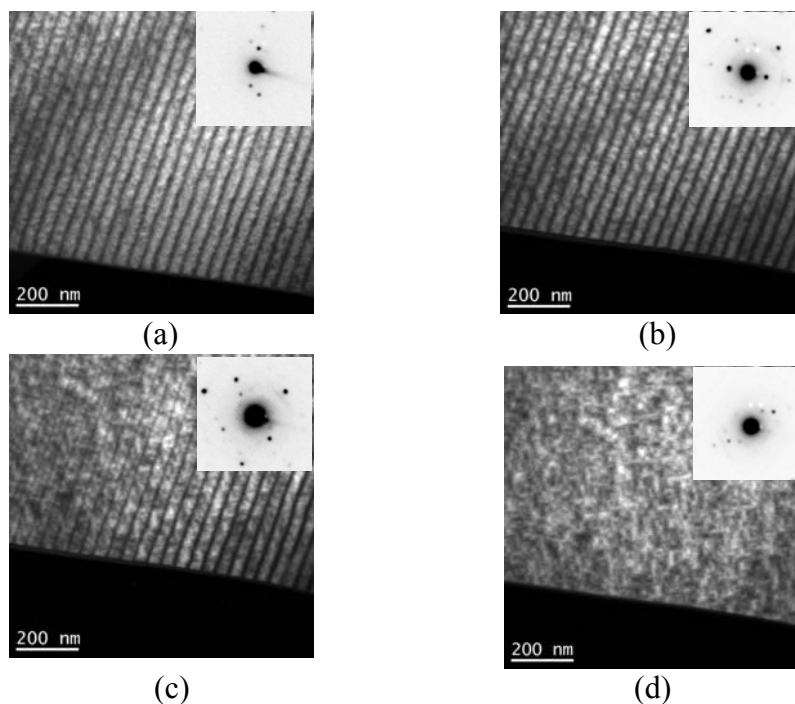


Figure 62 : Images MET en conditions deux ondes approchées, en champ sombre, du substrats C2, en excitant différents  $g$  du film. (a)  $g = (\bar{2}20)$ , (b)  $g = (220)$ , (c)  $g = (400)$ , (d)  $g = (040)$ . En insert, les clichés de diffraction associés.

Il est intéressant de noter que, en particulier sur la Figure 61, des franges d'égal épaisseur sont visibles en utilisant les  $\mathbf{g}$  du substrat alors qu'elles sont absentes lorsque les  $\mathbf{g}$  du film sont pris pour former l'image. Ceci s'explique du fait que le substrat a une épaisseur variable sur l'échantillon (l'échantillon n'a pas une épaisseur constante) alors que le film en surface, qui n'a pas été aminci lors de la préparation de la vue plane, a une épaisseur constante sur tout l'échantillon. Cette constatation nous permet de vérifier expérimentalement que c'est le bien le cristal du substrat (Figure 61) ou le cristal du film (Figure 62) qui donne le contraste des images.

Sur les clichés Figure 61 (d) et Figure 62(d) le contraste induit par les dislocations de flexion est presque nul. Rappelons que la condition d'extinction d'un défaut cristallin est  $\mathbf{g} \cdot \mathbf{u} = 0$ , où  $\mathbf{u}$  est le champ de déformation du cristal (voir Figure 63). Les vecteurs  $\mathbf{g}$  utilisés sur les Figure 61 et Figure 62 n'ont aucune composante selon la direction [001]. Par conséquent, aucune information ne peut être obtenue sur la composante  $u_2$  du champ de déformation parallèle à la direction [001] du cristal. Comme les contrastes deviennent très faibles lorsque le vecteur  $\mathbf{g}$  est proche de la direction des dislocations on peut déduire que la composante  $u_3$  du champ de déformation est très faible. On peut donc en conclure que les contrastes des dislocations de flexion observés sur l'ensemble de ces clichés sont dus essentiellement au champ de déformation dans la direction perpendiculaire aux lignes des dislocations.

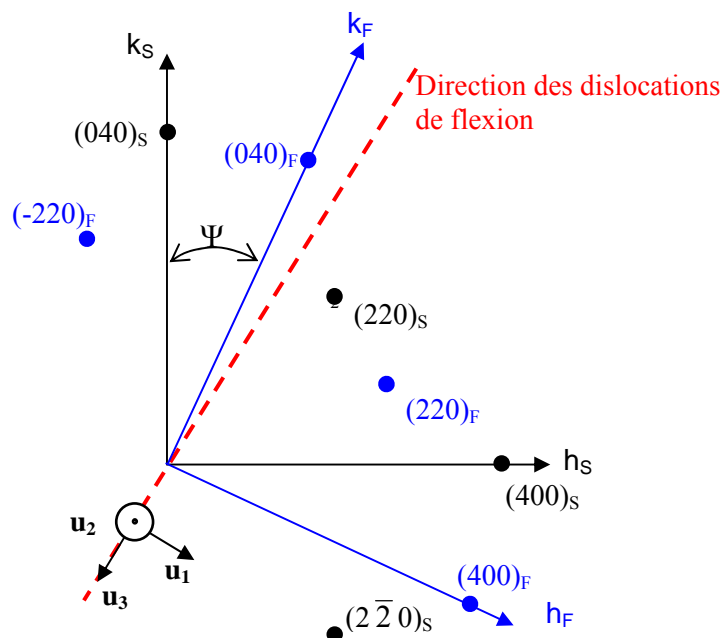


Figure 63 : Représentation schématique des taches principales de diffraction dans l'espace réciproque (en noir pour le substrat et en bleu pour le film), et de la direction des dislocations (en rouge), correspondant au substrat C2 ( $\Psi=25^\circ$ ).

Des analyses identiques ont été menées sur le substrat *CI* (voir Figure 64) et donnent des résultats analogues. Dans ce cas, les familles de plans les moins déformés sont les plans (220) pour le film et pour le substrat.

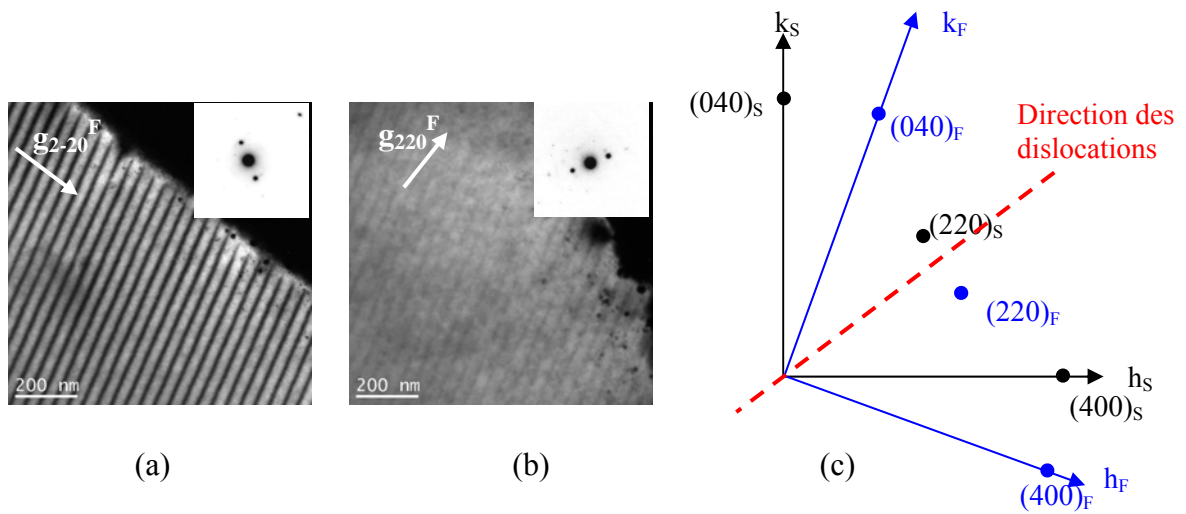


Figure 64 : Images MET en conditions deux ondes approchées, en champ sombre, du substrats *CI*, pour (a)  $g = (2\bar{2}0)$  et (b)  $g = (220)$  ; en insert, les clichés de diffraction associés. (c) : Représentation schématique de l'espace réciproque.

Il est important de commenter les résultats obtenus. Cette méthode de caractérisation de MET en mode « deux ondes » ne permet pas d'obtenir des informations quantitatives ni sur le champ de déformation ni sur le caractère atomistique des dislocations d'interface. Ces résultats indiquent seulement que la composante vis des dislocations de flexion ne produit pas de champ de déformation sensible à longue distance. A l'échelle atomique, il se peut très bien que les dislocations élémentaires soient des dislocations mixtes à  $60^\circ$  ayant une composante vis. Des analyses de MET complémentaires en condition dites de « faisceau faible » (*weak beam*) permettraient d'apporter des réponses plus précises.

Nous venons de caractériser les différents réseaux de dislocations qui constituent les joints de grains Si/Si obtenus par collage moléculaire. Nous allons maintenant nous intéresser à un autre phénomène qui engendre des défauts dans les réseaux de dislocations : la formation de précipités de  $\text{SiO}_2$ , lors du recuit de scellement.

### III.3.4 Précipités de SiO<sub>2</sub>

Plusieurs études antérieures rapportent la formation de précipité de SiO<sub>2</sub> à l'interface de collage, pour des angles de torsion importants. Les précipités de SiO<sub>2</sub> sont des défauts ponctuels faciles à observer par MET en vue plane (voir Figure 65 (a)). D'après J.L. Rouvière et al. [89] l'angle critique pour la formation des précipités se situe entre 6 et 7°. M. Benamara [87] a étudié la concentration de ces précipités sur des collages réalisés dans les mêmes conditions (préparation des surface avant collage et température de recuit 1100°C) en utilisant d'un part des substrats de Si CZ (substrat issu d'un tirage réalisé par la méthode Czochralski) et d'autre part des substrats FZ (tirage réalisé en fusion de zone), dont les concentrations en oxygène résiduel sont de 10<sup>17</sup> atomes cm<sup>-3</sup> et 10<sup>15</sup> atomes cm<sup>-3</sup>, respectivement. Il a constaté une diminution de la concentration des précipités pour les substrats FZ. Ce résultat nous indique que l'interface joue un rôle de piège pour l'oxygène dissout dans la matrice de Si. Plus récemment, K. Rousseau a étudié par MET la densité de précipités de SiO<sub>2</sub> pour des collages moléculaires ayant subit différents traitements thermiques : la température de scellement était soit T = 1100°C soit T > 1100°C. Ensuite le film collé était aminci par oxydation thermique (environ 3 heures entre 850 et 950°C). Elle constate que la densité de précipités diminue lorsque la température de recuit est supérieure à 1100°C.

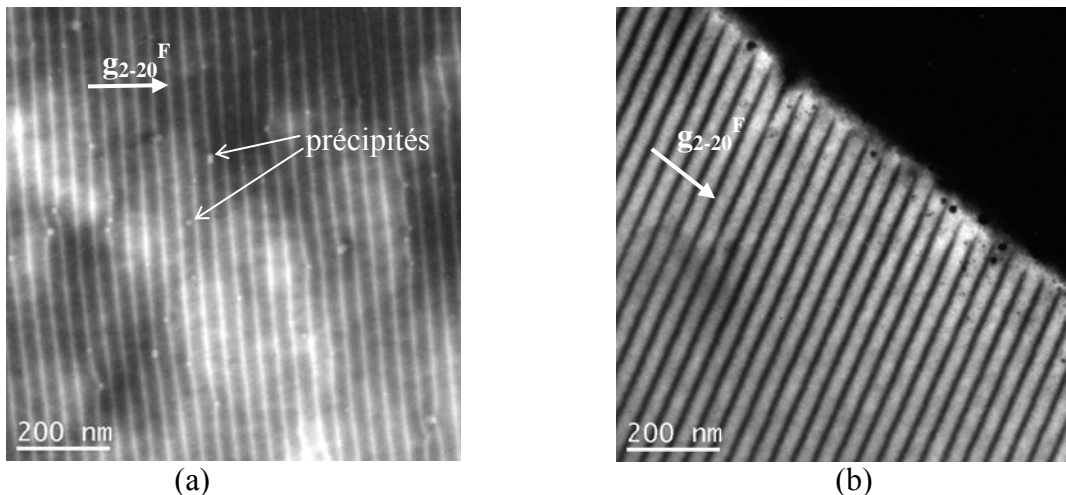


Figure 65 : Clichés MET en vue plane, mode deux ondes en champ sombre. (a) substrat C3 (recuit T=1100°C) : on observe la présence de précipités de SiO<sub>2</sub>. (b) substrat C1 (recuit T>1100°C) : absence totale de précipités de SiO<sub>2</sub>.

Dans le cadre de ma thèse, pour les collages réalisés avec un fort angle de torsion ( $\geq 20^\circ$ ) et un recuit de scellement à haute température ( $T > 1100^\circ\text{C}$ ), je n'ai jamais observé la présence de précipités de  $\text{SiO}_2$  dans le joint de grains. Pour comprendre ce phénomène, la plaque C3 a été scellée à  $1100^\circ\text{C}$ . Dans tous les cas, le film a été aminci par oxydation chimique (SC1). La Figure 65 illustre très clairement que la formation des précipités de  $\text{SiO}_2$  est uniquement liée aux traitements thermiques subit par l'échantillon. Quel que soit l'angle de torsion entre le film et le substrat, il est possible d'éviter la formation de précipités de  $\text{SiO}_2$  à l'interface de collage en réalisant un recuit de scellement à une température supérieure à  $1100^\circ\text{C}$ .

### **III.4 Conclusion**

Nous venons de voir comment réaliser un joint de grains Si/Si, enterré quelques nanomètres sous la surface libre de l'échantillon. Les techniques de préparation permettent d'obtenir une interface très régulière, exempte de défaut ponctuel. Pour une forte désorientation de torsion, on obtient un réseau de dislocations parallèles, induit par la désorientation de flexion. Le champ de contrainte résultant conserve la même période que le réseau. Nous allons maintenant voir comment il peut influencer la croissance du Ge

## **Chapitre IV :**

### **Elaboration de nanostructures ordonnées de Ge**

Dans ce chapitre nous aborderons la croissance par épitaxie par jets moléculaire de germanium sur silicium. Nous dégagerons les étapes importantes : la préparation de la surface de silicium avant le dépôt de germanium, les premiers stades de croissance du germanium (couche de mouillage), et enfin la transition Stranski-Krastanow (2D-3D). Nous passerons rapidement en revue les méthodes usuelles relatives à l'épitaxie du silicium et du germanium dans le cas de substrats massifs. Nous verrons en détails les particularités liées à la présence d'un joint de grains enterré à quelques nanomètres sous la surface.

## IV.1 Préparation de surface pour l'épitaxie

### IV.1.1 Introduction : cas du silicium (001) massif

Le silicium est naturellement recouvert d'un oxyde dit natif, qui se forme simplement au contact de l'oxygène de l'air (ou de l'eau). La préparation de surface du Si pour l'épitaxie consiste donc à éliminer l'oxyde superficiel, en laissant une surface de Si la plus lisse possible, dépourvue de contamination chimique (O, C, ...) et de défauts ponctuels.

La méthode la plus couramment utilisée en EJM pour préparer du Si massif pour l'épitaxie consiste à effectuer un traitement thermique sous ultravide. Tout d'abord l'échantillon est chauffé à 250°. Cette étape permet de désorber l'eau et les hydrocarbures présents en surface. Ensuite la température de l'échantillon est progressivement portée jusqu'à 900°C. A ce moment le SiO<sub>2</sub> superficiel s'évapore. Enfin un flash à 1100°C permet de supprimer les défauts ponctuels et de lisser la surface.

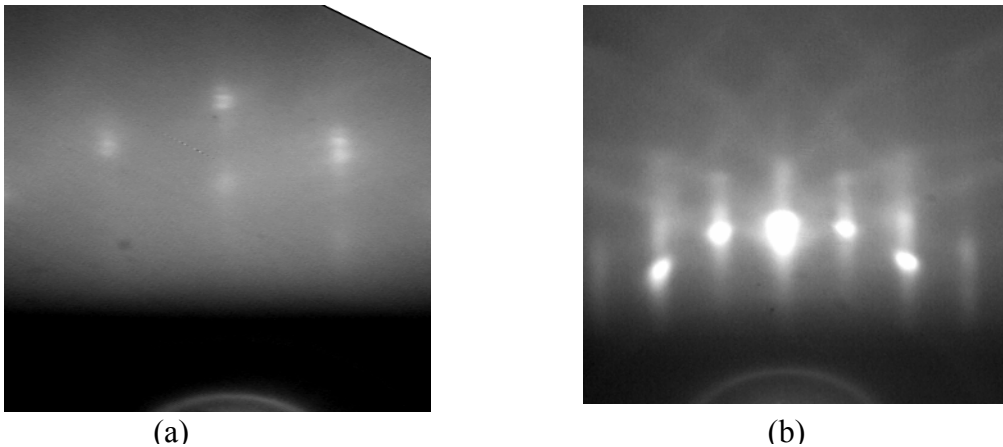
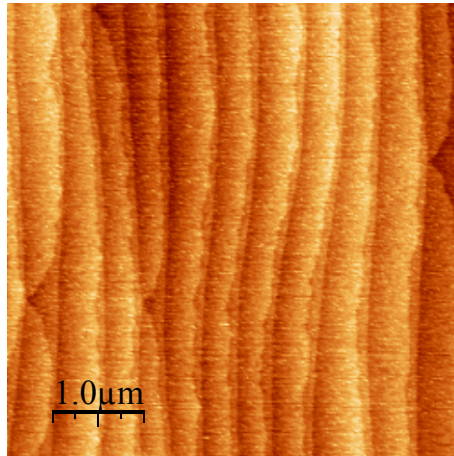


Figure 66 : Cliché RHEED dans l'azimut [110] d'une surface de Si (001) avant (a) et après (b) désoxydation thermique.

La diffraction d'électrons en incidence rasante (RHEED) permet de suivre in situ l'évolution de la cristallinité de la surface. Au départ, le cliché RHEED dans l'azimut [110] présente une reconstruction 1x1, qui correspond à la diffraction de la surface de Si à travers une très fine

couche d'oxyde (de l'ordre de 1 nm), voir Figure 66(a). Lorsque la surface de Si est désoxydée, on observe une reconstruction de  $2\times 1$ , Figure 66(b).

La Figure 67 montre une image de microscopie à force atomique (AFM) d'une surface de Si (001) ainsi préparée. On observe une succession de marches monoatomiques  $S_A$  et  $S_B$ , d'une hauteur de 1,4 Å. Cette méthode est donc très efficace pour préparer une surface de Si pour l'épitaxie.

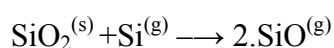


*Figure 67 : Image AFM, réalisée en mode tapping, de la surface de Si après désoxydation thermique. On observe une succession de marches monoatomiques.*

Si on veut éviter le traitement thermique à haute température (1100°C), l'oxyde de silicium peut être enlevé par une désoxydation chimique. L'acide fluorhydrique (HF) est couramment utilisé pour désoxyder le Si. Après le traitement HF, l'échantillon est dégazé sous ultravide, jusqu'à une température de 750°C afin de désorber l'hydrogène en surface.

L'inconvénient de cette méthode vient de la présence de défauts ponctuels et de la contamination chimique de la surface. Notamment la formation de SiC est quasiment inévitable [99]. Il est alors nécessaire de faire une couche tampon de Si de plusieurs dizaines de nanomètres avant de retrouver une qualité de surface équivalente à celle présentée Figure 67.

Une solution alternative, consiste à réaliser le traitement thermique à relativement basse température sous un très faible flux de Si. Cette procédure permet de désorber le SiO<sub>2</sub> à une température de l'ordre de 750°C, en mettant à profit le fait que le SiO est plus volatile que le SiO<sub>2</sub>. Le processus de désoxydation peut se décomposer ainsi :





Cette technique permet la préparation de surface de Si reconstruite lisse mais elle est cependant délicate à mettre en œuvre [100]. Il faut notamment contrôler précisément le flux de Si : trop faible il n'est pas efficace, trop élevé il induit une croissance localisée du Si alors que l'oxyde couvre encore en partie la surface. Par conséquent, cette méthode est peu souvent mise en œuvre.

Dans le cas de nos substrats, réalisés par collage moléculaire, la stabilité du joint de grains durant le traitement thermique est un paramètre clé en vu de l'épitaxie. Le choix d'une méthode de désoxydation en dépend.

#### ***IV.1.2 Etude de la stabilité thermique du joint de grains***

K. Rousseau et al. [56] ont étudié, par MET, la stabilité de différents joints de grains lors d'une oxydation thermique du film, réalisée à une température comprise entre 850°C et 950°C. Cette étude a été réalisée pour déterminer s'il était possible d'amincir le film collé par oxydation thermique, en conservant intact le joint de grains à l'interface de collage. Les échantillons présentaient tous un faible angle de torsion. Cette étude, réalisée ex situ, indique que la stabilité dépend tout d'abord du rapport de l'épaisseur du film sur la période du réseau de dislocations vis  $h/\Lambda_{\text{vis}}$ , et ensuite de la densité de dislocations de flexion.

#### **Méthode expérimentale**

Dans cette étude, j'ai utilisé le RHEED pour déterminer in situ, au cours du traitement thermique, la température critique de stabilité du joint de grains. Cette technique est plus rapide, plus simple que la technique de MET. Lorsque le joint de grains disparaît suite au traitement thermique, il ne reste plus qu'un cristal parfait cohérent avec le substrat de l'échantillon. Avant d'avoir une disparition complète du joint de grains, il existe un moment de transition où coexiste, en surface de l'échantillon, le cristal du film collé et le cristal du substrat, comme schématisé sur la Figure 68. Dans ce cas l'image du RHEED est la superposition de deux diagrammes de diffraction : celui du film et celui du substrat.

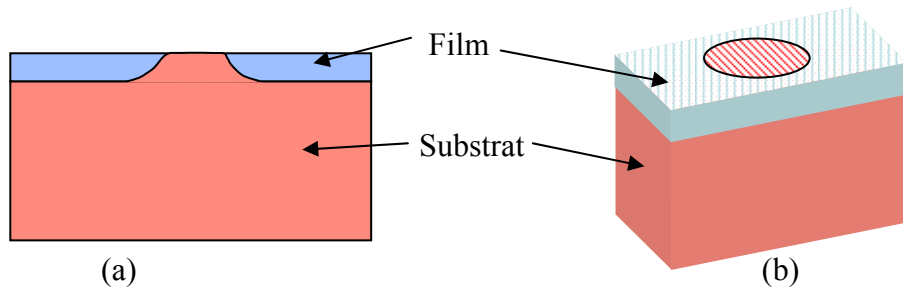


Figure 68 : Schéma de la rupture du joint de grains après le traitement thermique.  
(a) vue en coupe, (b) vue de dessus.

Pour les joints de grains dont l'angle de torsion est compris entre  $20$  et  $25^\circ$ , il n'est pas possible de visualiser simultanément les deux diagrammes de diffraction. Avant le traitement thermique, le cliché du RHEED nous donne la direction cristalline du film. Connaissant a priori le décalage angulaire entre le film et le substrat, il suffit d'orienter l'échantillon de manière à être en condition de diffraction sur le substrat de l'échantillon. Dès que la température de l'échantillon dépasse la température critique de stabilité du joint de grains, on observe alors dans cette direction le diagramme RHEED du substrat.

Pour la plaque C4, l'angle de torsion est de  $2,2^\circ$ , ce qui nous a permis d'observer, sur un même cliché RHEED (Figure 69), le diagramme de diffraction du film de celui du substrat.

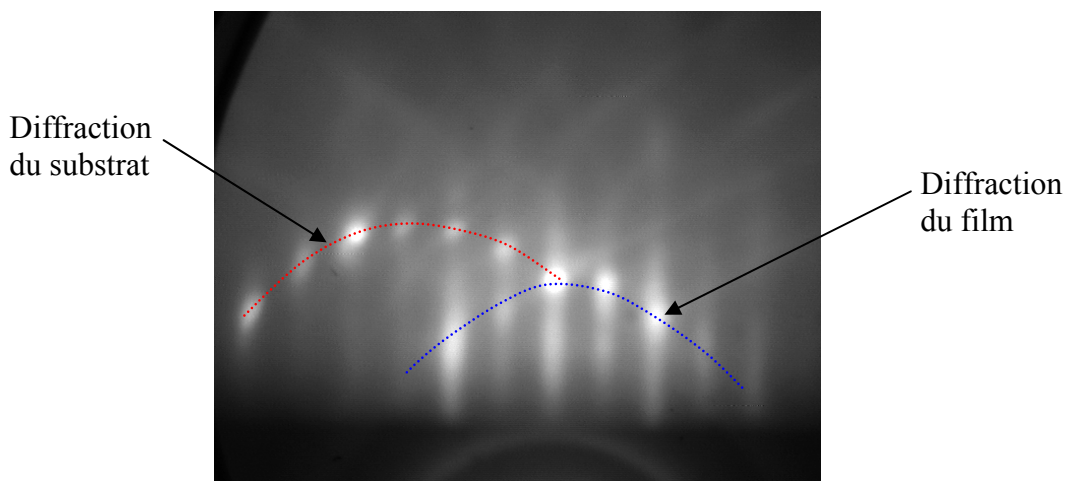


Figure 69 : Cliché RHEED obtenue avec un échantillon de la plaque C4 (C4-1), après un traitement thermique à  $800^\circ\text{C}$ . On observe la reconstruction  $2 \times 1$  du Si désoxydé. L'image est prise dans l'azimut  $[110]$  du film, le diagramme de diffraction du substrat (en rouge) est décalé de  $2,2^\circ$ .

Une analyse par MET des échantillons ayant subi un traitement thermique à une température supérieure à la température critique, a permis de valider cette méthode. Les images (a) et (b) de la Figure 70 représentent des clichés de MET en vue plane, pour un échantillon issu de la plaque C2 ainsi que de l'échantillon C4-1, indiquant clairement des zones dépourvues de dislocations. Sur la vue en coupe présentée Figure 70 (c), il apparaît que l'interface entre le film et le substrat remonte vers la surface, sans laisser de discontinuité entre la surface et le substrat. Le cristal du substrat s'étend donc jusqu'à la surface de l'échantillon.

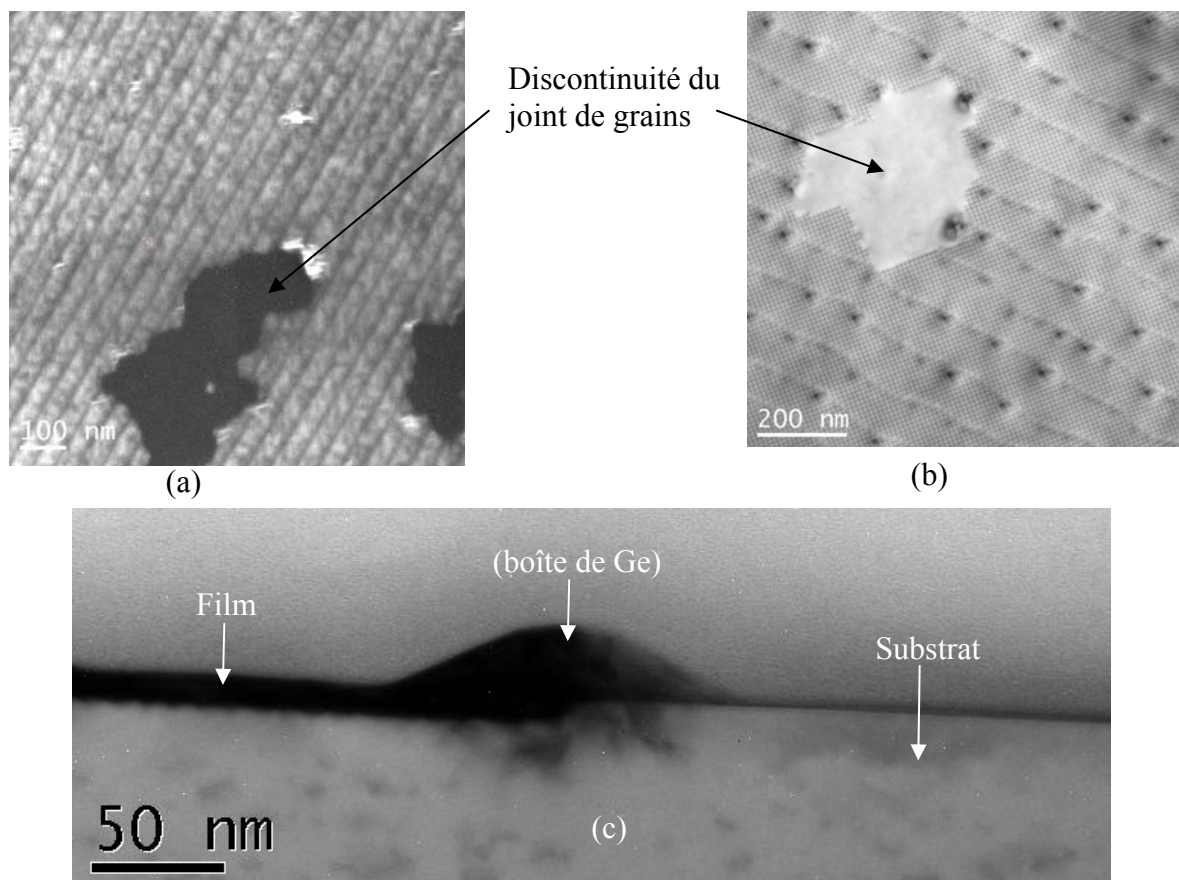


Figure 70 : Image par MET en vue plane du joint de grains de la plaque (a) C2 et (b) C4 après un traitement thermique au-delà de la température critique de stabilité. (c) en coupe de l'échantillon C4-1. Caractérisations MET réalisées après un dépôt de Ge

*Remarque :*

Les observations représentées Figure 70 ont été réalisées après le dépôt de quelques monocouches de germanium. Nous analyserons en détail la croissance du Ge dans les paragraphes suivants.

### Influence de l'épaisseur du film sur la stabilité de joints de grains

Pour la plaque C3, le film collé a été aminci successivement à différentes épaisseurs. Il a ainsi été possible de quantifier précisément l'influence de l'épaisseur sur la température critique de stabilité  $T_C$ .

Pour faire les mesures, les échantillons ont été chauffés à partir de  $750^\circ\text{C}$  par paliers de  $10^\circ$  et d'une durée de 20 min. Les résultats obtenus sont présentés sur Figure 71. On peut distinguer sur la courbe deux zones de comportement différent. Lorsque l'épaisseur du film est supérieure à 40 nm,  $T_C$  est supérieure à  $1100^\circ\text{C}$  et varie peu avec la température. En dessous de 30 nm, on observe une variation linéaire de  $T_C$  avec l'épaisseur du film. Dans cette zone, un écart sur l'épaisseur de 1 nm induit une variation de  $T_C$  de l'ordre de  $10^\circ\text{C}$ .

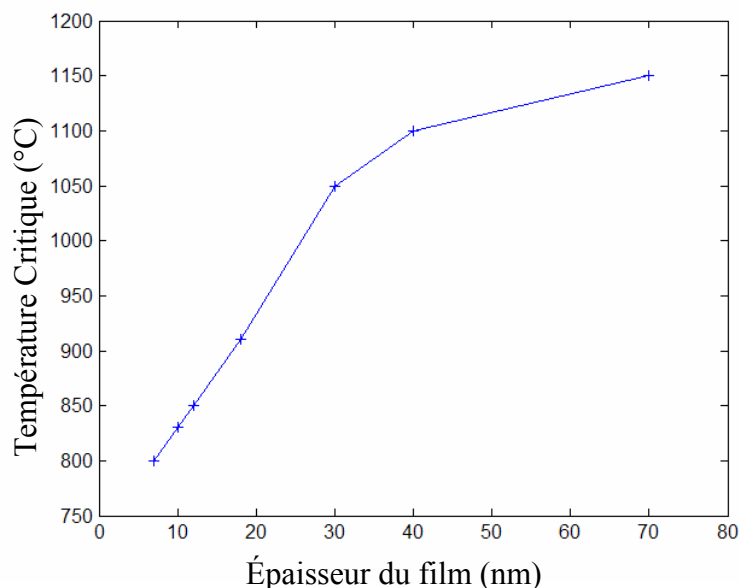


Figure 71 : Courbe expérimentale de la température critique de stabilité du joint de grains pour la plaque C3 ( $20^\circ$  de torsion et  $0,44^\circ$  de flexion).

Il est intéressant de noter que, dans ce cas, le point de transition entre les deux zones correspond à la période du réseau de dislocations de flexion (35 nm). Des mesures similaires sur d'autres joints de grains permettraient de confirmer si ce résultat peut être généralisé.

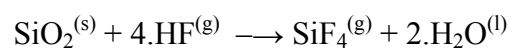
Le paramètre prépondérant sur la stabilité des joints de grains réalisés dans cette étude est l'épaisseur du film collé. La température critique varie de 10° par nanomètre pour de faible épaisseur de film (< 30 nm).

On retiendra que pour un film de 10 nm d'épaisseur la température maximale est de 830°C.

Par conséquent, il sera impossible de préparer la surface de ces échantillons en réalisant un traitement thermique entre 850 et 900°C et un flash allant jusqu'à 1100°C. Il reste alors deux possibilités : soit une préparation chimique soit une préparation thermique assistée par un faible flux de Si.

#### ***IV.1.3 Préparation chimique des surfaces : Désoxydation HF***

Pour désoxyder la surface de Si, nous avons exposé les échantillons aux vapeurs d'un bain de HF à 50%, à température ambiante sous azote, dans la boîte à gants de la machine d'épitaxie, sous azote<sup>4</sup>. La décomposition de l'oxyde superficiel induite par le HF se présente ainsi :



A température ambiante, le SiF<sub>4</sub> est gazeux, tandis que de l'eau se condense à la surface de l'échantillon. L'utilisation des vapeurs de HF, par rapport au traitement humide, évite la pollution de l'échantillon avec les particules en suspension dans le HF ou flottant à la surface du bain (hydrocarbures et autres). Après le traitement HF, les échantillons sont introduits directement dans la chambre d'épitaxie, et dégazés un long moment (de quelques heures à une nuit), aux alentours de 250°C. A ce moment la surface des échantillons est passivée par des liaisons Si-H. Pour désorber l'hydrogène, il est nécessaire de chauffer l'échantillon à 700°C.

Pour contrôler la pureté des surfaces ainsi préparées, nous avons réalisé des mesures de spectroscopie Auger, ce qui permet d'accéder à la composition chimique de la surface. La spectroscopie Auger consiste à exciter le matériau grâce à un faisceau d'électrons qui ionise les couches internes des atomes et provoque l'émission (entre autre) des électrons appelés électrons Auger. L'énergie cinétique des électrons Auger est caractéristique de l'atome excité et ne dépend pas de l'énergie des électrons incidents. Leurs énergies étant inférieure au keV, la profondeur analysée est de quelques angströms.

---

<sup>4</sup> Avant le traitement HF, les échantillons sont plongés dans un bain prolongé (supérieur à quelques heures) d'iso-propanol. Après ce nettoyage de surface, les échantillons ont été dégazés dans un four annexe de la chambre d'épitaxie, pendant 2 heures, à 250°C afin d'évaporer d'éventuels hydrocarbures résiduels.

Nous avons fait des mesures autour des pics du silicium, de l'oxygène, du carbone, de l'azote et de fluor avant et après le traitement HF vapeur. Cette série de mesures a été menée de front sur deux échantillons présentant des oxydes de surface différents. L'un avait un oxyde obtenu par l'attaque chimique identique à celle utilisée pour amincir les films collés (noté SC1) ; l'autre avait un oxyde thermique de 1,2 nm d'épaisseur (noté RTO). L'intensité des pics du Si et du C sont présentés Figure 72. Avant le traitement HF, on n'observe aucune différence significative entre les deux surfaces. Après la désoxydation par le HF et le traitement thermique à 700°C, la présence d'oxygène et de fluor n'est pas décelable. Par contre, on observe un pic de carbone, beaucoup plus intense dans le cas de l'oxyde SC1 que de l'oxyde RTO.

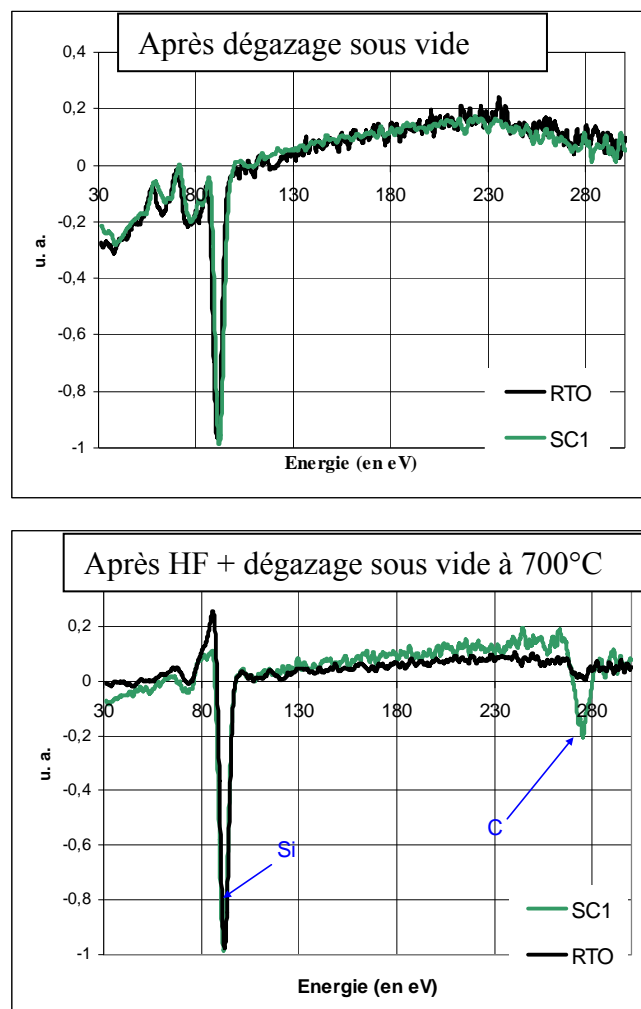


Figure 72 : Spectroscopie Auger réalisée sur deux échantillons ayant un oxyde superficiel soit thermique (RTO) soit chimique (SC1).

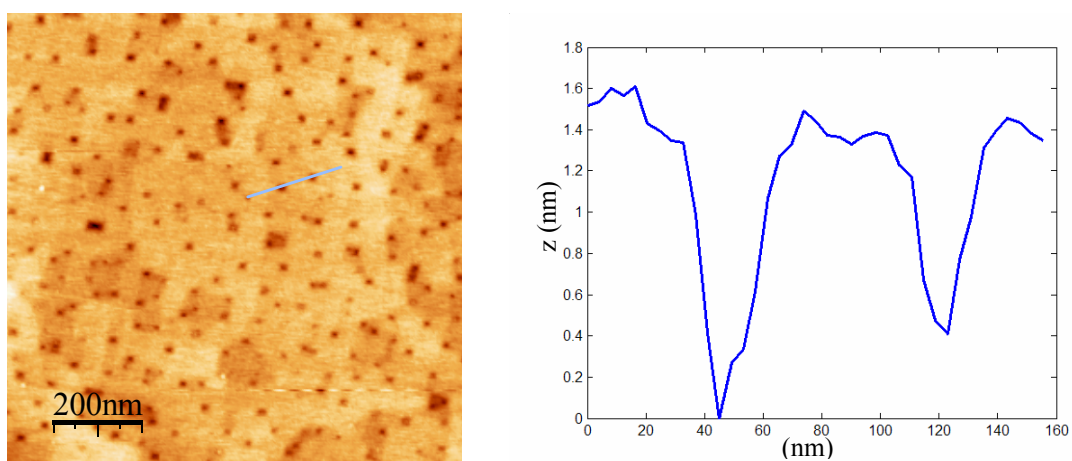
Cette forte présence de carbone sur la surface présentant un oxyde chimique (SC1), par rapport à celle présentant un oxyde thermique, vient certainement de la qualité intrinsèque de l'oxyde superficiel. Il est évident que l'oxyde thermique est de meilleure qualité que l'oxyde obtenue en solution aqueuse.

Compte tenu de cette contamination de carbone, présente à la fin de la procédure de préparation chimique de nos échantillons, nous avons abandonné cette technique.

#### ***IV.1.4 Préparation thermique assistée par un faible flux de Si***

Comme nous l'avons dit au paragraphe précédent, cette méthode de préparation de surface est délicate à mettre en oeuvre du fait de la nécessité de contrôler précisément un faible flux de Si. De plus, dans notre cas, on est amené à réaliser la désorption d'oxyde de silicium assistée par un faible flux de Si, à une température proche de la température critique de stabilité du joint de grains.

Les échantillons ont été dégraissés par traitement chimique avant d'être introduit dans la chambre d'épitaxie. Ils ont été ensuite lentement dégazés, jusqu'à atteindre une température de 800°C. Ensuite les échantillons ont été exposés à un faible flux de Si pendant 20 min. Lorsque le flux de Si a été trop important, nous avons réalisé une homoépitaxie de Si avant que la surface soit entièrement désoxydée et nous avons obtenu en surface une forte densité de pyramides inversées, comme l'illustre la Figure 73.



*Figure 73 : (a) Image AFM d'un échantillon issu de la plaque C1 après une désoxydation réalisée à 800°C sous faible flux de Si. (b) : profil de la surface suivant la ligne bleu sur (a). Les trous ont une profondeur moyenne de 1,5 nm.*

Lorsque le flux de Si a été trop faible ou bien une exposition au flux trop courte. On retrouve alors en surface la présence de défauts ponctuels ('pits'). On peut voir sur les deux images AFM de la Figure 74 la présence de ces défauts ponctuels. On constate que pour l'image (a) la hauteur des défauts est en moyenne de 1,5 nm tandis que pour l'image (b) elle n'est que de 1 nm, ce qui pourrait correspondre à des conditions de flux de Si légèrement différentes durant la désoxydation.

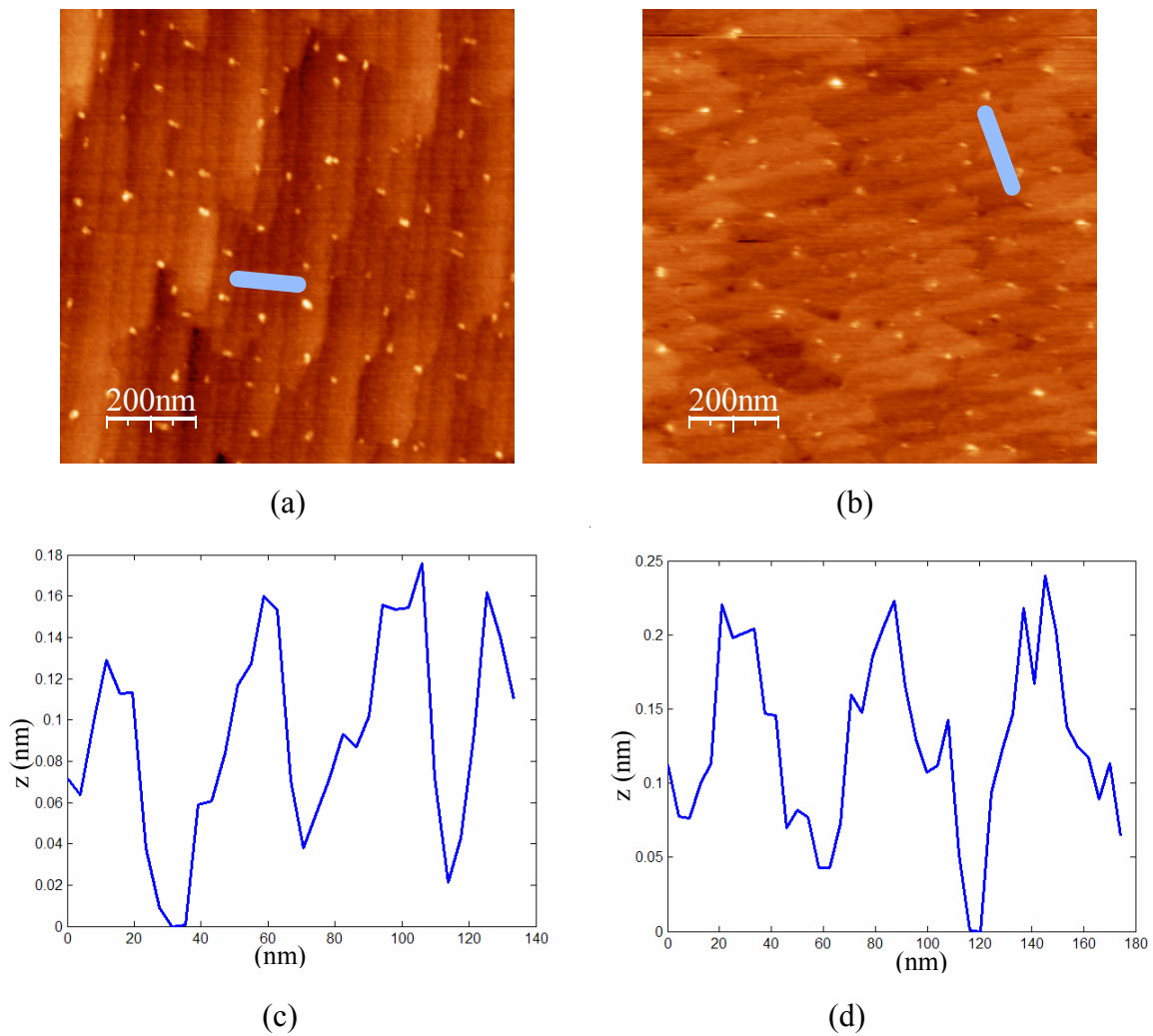


Figure 74 : Images AFM des échantillons (a) C1-1 et (b) C2-1 issus des plaques C1 et C2, après une désoxydation sous flux de Si à 800°C. (c) et (d) : profil de la surface le long des lignes bleues sur (a) et (b), respectivement.

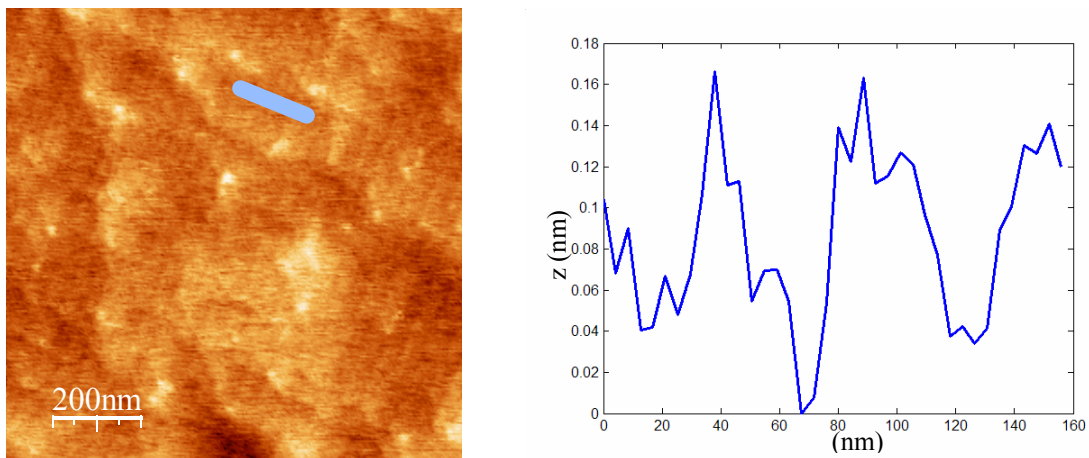
Le point à noter sur les deux images AFM de la Figure 74 est, à part la présence des défauts et de marches aléatoires d'une hauteur voisine de 1,4 Å, la structuration de la surface (une sorte



d'ondulation périodique) qu'on peut observer. On peut même mesurer sur ces images AFM la période et l'orientation de cette structuration. Pour ces caractérisations AFM, les bords de l'image sont parallèles aux directions de clivage de l'échantillon, donc parallèles aux directions [110] du substrat. Pour les deux échantillons, Figure 74(a) et Figure 74(b) issus des plaques C1 et C2 respectivement, on retrouve la période et l'orientation du réseau enterré de dislocations de flexion.

Un autre paramètre intéressant est l'amplitude ( $\Delta z$ ) de ces oscillations de surface : on mesure sur les profils Figure 74 (c) et (d) une valeur moyenne de 1,4 Å, ce qui correspond à la hauteur d'une marche monoatomique ( $a_{Si}/4 = 1,35\text{Å}$ ).

Pour ces deux échantillons, l'épaisseur du film de Si était de 10 ( $\pm 1$ ) nm. Regardons maintenant l'influence de l'épaisseur du film sur l'état de surface à la fin de la désoxydation thermique assistée par un faible flux de Si. Pour cela nous avons étudié, par AFM, la surface de différents échantillons issus de la plaque C3, avec différentes épaisseurs de film.

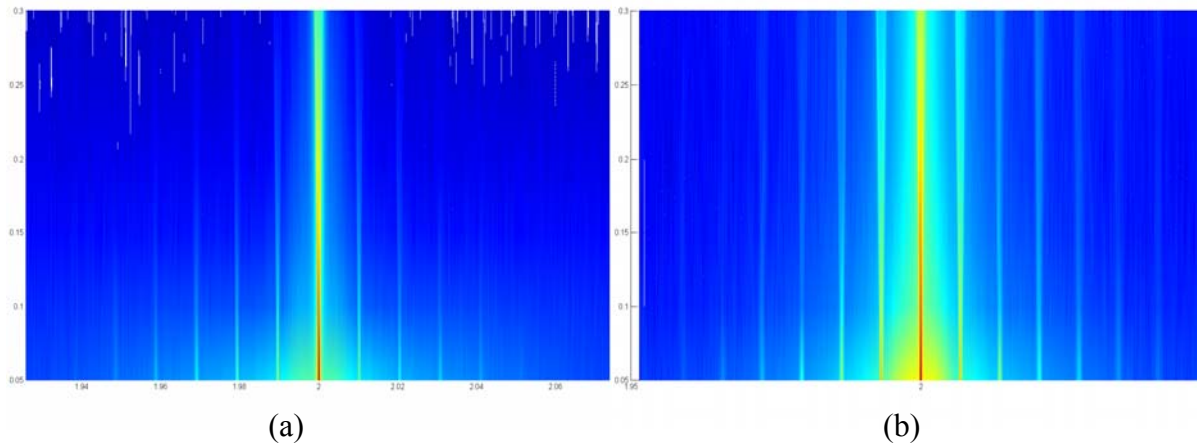


*Figure 75 : Image AFM de la surface de l'échantillon C3-1 après la désoxydation de la surface par traitement thermique sous flux de Si. L'épaisseur du film de Si est de 18( $\pm 1$ ) nm.*

La Figure 75 nous permet de voir que l'amplitude des oscillations diminue quand l'épaisseur du film augmente. Ici le film fait 18 nm d'épaisseur, et les ondulations de surfaces sont en moyenne de 0,8 à 1,2 nm de hauteur, donc inférieures à la hauteur d'une marche monoatomique. Il semblerait que les ondulations de surface dont la période et la direction cristalline sont les mêmes que celle des dislocations de flexion, correspondent plutôt à une

relaxation élastique du film, induite par le réseau enterré de dislocations de flexion, plutôt qu'à un réseau de marches atomiques.

Pour confirmer cette hypothèse des mesures systématiques ont été réalisées autour des pics de Bragg (400) et (220) du substrat et du film, pour les plaques C1 et C2, dans la direction définie par les pics satellites, et pour des valeurs de  $l$  comprise entre 0,05 et 0,3. La Figure 76 donne les résultats obtenus pour la plaque C1, pour les pics de Bragg (220) du substrat Figure 76 (a) et du film Figure 76 (b).



*Figure 76 : Cartographie de l'espace réciproque (de la plaque C1), en fonction des indices de Miller  $h$  et de  $l$ , autour du pic de Bragg (220) du substrat (a) et du film (b).*

Dans une approche qualitative, on s'aperçoit que l'intensité des pics satellites est sensiblement plus importante pour le film que pour le substrat. De plus la décroissance de l'intensité le long des tiges de troncature est moindre pour le film que pour le substrat. Ceci nous indique donc que :

- il a une forte déformation élastique dans le film, et que
- cette déformation élastique est plus importante dans le film que dans le substrat.

En utilisant le modèle du champ de déplacement, proposé par R. Bonnet et al. [81] et présenté au début du Chapitre III, on peut simuler les résultats expérimentaux de diffraction de rayons X. Nous avons vu que l'intensité diffractée est égale au module au carré de l'amplitude de l'onde diffractée donnée par la formule (II.4.2) :

$$I(\mathbf{q}) = \left| \mathbf{f} \cdot \sum_{\mathbf{r}_i} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i} \right|^2$$

L'intensité diffractée correspond donc au module au carré de la transformée de Fourier des positions atomiques du cristal. Par conséquent, dans le cas de nos échantillons, l'intensité intégrée de chaque pic satellite correspond au carré de l'amplitude de chaque harmonique de la décomposition en série de Fourier du champ de déplacement atomique dans le cristal considéré.

Pour les calculs, l'orientation des dislocations dans le plan de l'interface a été prise en compte. La cellule de calcul se limite à un plan vertical, d'épaisseur  $a_{Si}$ , perpendiculaire aux lignes de dislocation. On a considéré le vecteur de Burgers des dislocations de flexion perpendiculaire au plan de l'interface et d'une amplitude  $a_{Si}/2$ . En effet, cette valeur correspond aux valeurs usuelles comme nous l'avons vu au paragraphe III.1.3. De plus, K. Rousseau [95] a comparé, pour un même échantillon, la valeur directe de la désorientation de flexion obtenue par diffraction de rayon X ( $0,22^\circ \pm 0,05^\circ$ ) avec la période du réseau de dislocations de flexion observé en MET (64,6 nm). Ce résultat montre que la projection du vecteur de Burgers des dislocations de flexion dans la direction perpendiculaire au plan de l'interface vaut bien  $a_{Si}/2$ . Sur la Figure 77 nous confrontons les résultats des simulations avec les mesures de diffraction, réalisés sur la plaque C2, autour du pic de Bragg (220) du film. Pour l'ensemble des résultats, les valeurs obtenues sont normalisées par rapport à l'intensité obtenue sur le pic de Bragg (2 2 0,03).

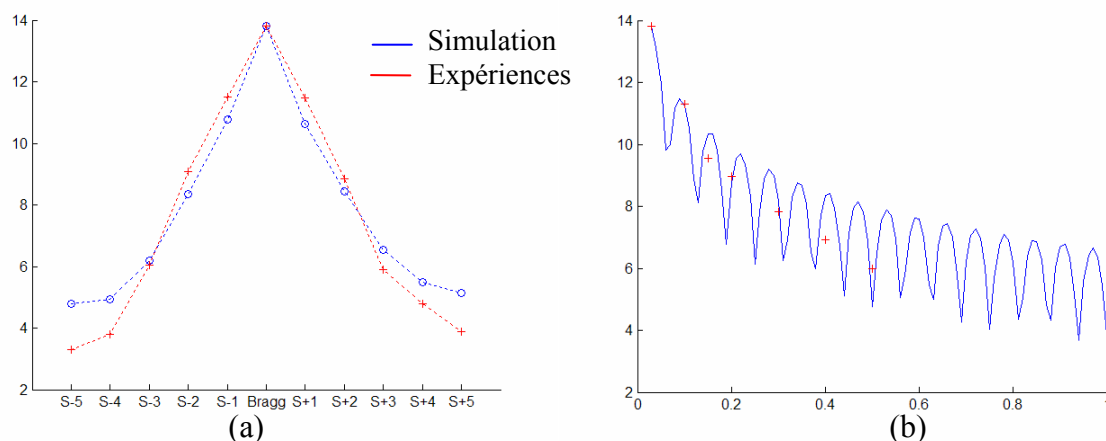


Figure 77 : Comparaison des résultats expérimentaux de diffraction de RX (en rouge) avec les résultats de simulation (en bleu) pour  $\mathbf{b} = (a_{Si} / 2) \cdot \mathbf{x}_2$ . (a) Intensité des pics satellites autour du pic de Bragg (220) du film de la plaque C2. (b) Décroissance du même pic de Bragg en fonction de l'indice  $l$  ; les oscillations observées sur cette simulation sont liées à la troncature abrupte suivant l'épaisseur du film.

Dans ces conditions, les résultats des simulations ne sont pas très fidèles aux résultats expérimentaux. Cet écart est donc certainement dû à une modélisation un peu trop simpliste. Tout d'abord, nous ne prenons pas en compte l'influence de l'angle de torsion entre le film et le substrat. De plus, il faudrait aussi tenir compte de la structure exacte de la dislocation de flexion, en considérant un vecteur de Burgers de type  $\frac{a_{Si}}{2} \langle 110 \rangle$ , ce qui impliquerait une modélisation tridimensionnelle du système. Enfin, une analyse plus rigoureuse dans le cadre de la théorie anisotrope de l'élasticité permettrait certainement de diminuer encore cette erreur. Toutes ces raisons sont des pistes possibles pour tenter d'expliquer l'écart observé entre les simulations et l'expérimentation (Figure 77).

Afin d'améliorer les résultats des simulations, nous avons introduit un paramètre ajustable afin de modifier l'amplitude du champ de déplacement. Une étude précédente [101] a montré la nécessité d'utiliser un tel paramètre afin d'obtenir une bonne simulation des résultats de diffraction de rayons X, à partir du même modèle du champ de déplacement. Dans notre cas, pour un coefficient multiplicateur de  $\sqrt{2}$ , nous avons obtenu les résultats présentés Figure 78.

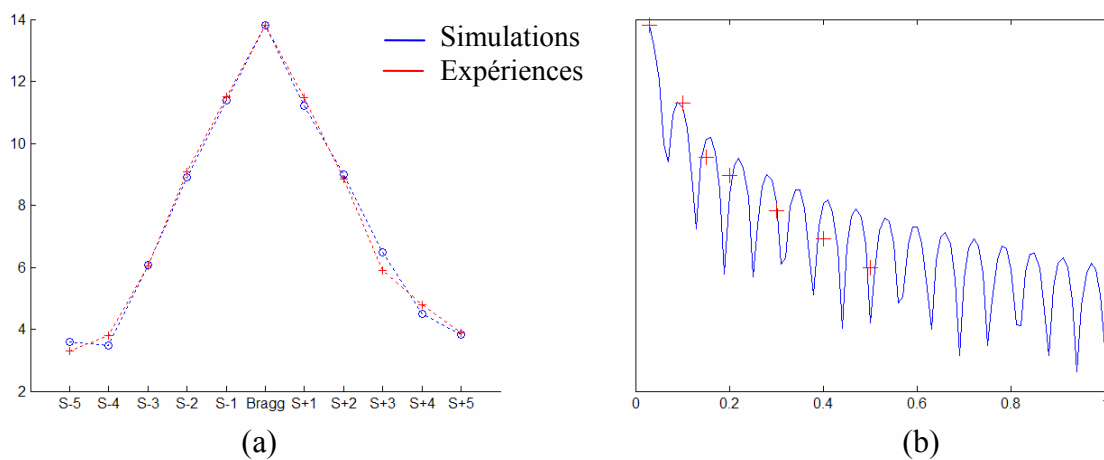


Figure 78 : Même résultats que la Figure 77 avec  $\mathbf{b} = (a_{Si}/\sqrt{2}) \cdot \mathbf{x}_2$ .

On observe alors une très bonne adéquation entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées (Figure 78). Dans ces conditions, le modèle utilisé donne une très bonne répartition du champ de déplacement dans le plan parallèle au plan du joint de grains, Figure 78(a). La décroissance de l'intensité du pic de Bragg en fonction de l'indice  $l$ , c'est-à-dire hors du plan, présentée Figure 78(b), n'a été mesurée qu'en quelques points (croix rouge sur la figure). Nous ne pouvons donc pas dire si les oscillations obtenues par la simulation existent dans le signal

diffraqué. Cependant, il est probable qu'une très faible variation d'épaisseur du film sur l'ensemble de l'échantillon suffise pour atténuer complètement ces oscillations.

On peut donc supposer que la modélisation des positions atomiques dans le film est relativement proche de la réalité. Il est intéressant de voir les résultats des simulations à la surface du film. Tout d'abord, analysons le champ de déplacement normal à la surface, noté  $u_2$  d'après le formalisme du paragraphe III.1.4. Les résultats sont présentés sur la Figure 79. Ce champ de déplacement correspond directement au relief de la surface de l'échantillon, dans la direction normale aux dislocations.

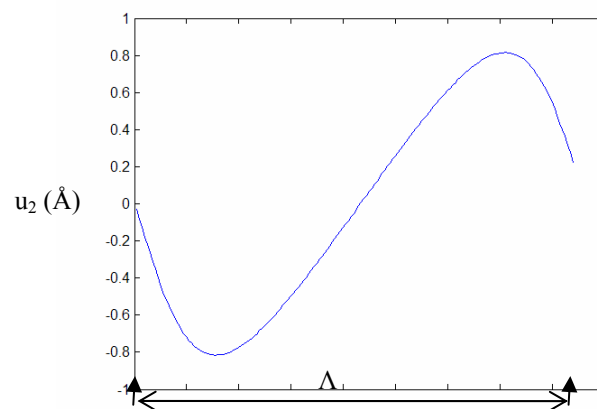


Figure 79 : Simulations du champ de déplacement, hors du plan, à la surface du film, obtenu dans les mêmes conditions que pour les résultats de la figure précédente. Les flèches noires indiquent la position des dislocations.

On obtient par cette simulation une ondulation de la surface du film de 1,6 Å d'amplitude. Cette valeur est à comparer avec les 1,4 Å mesurés à la surface de l'échantillon présenté sur la Figure 74 (b). On observe ici aussi un assez bon accord entre les simulations et les résultats expérimentaux. La Figure 80 donne la déformation dans le plan, en surface du film, dans la direction perpendiculaire aux dislocations, notée  $\epsilon_x$ . On obtient ainsi une valeur de maximale de cette déformation de 0,8 %.

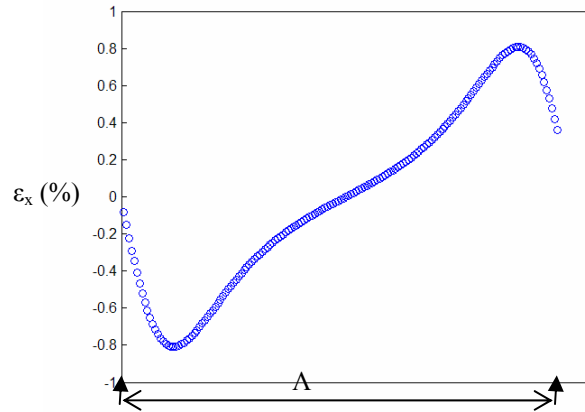


Figure 80 : Simulations du champ de **déformation** dans le plan à la surface du film dans la direction normale aux lignes de dislocation. Les flèches noires indiquent la position des dislocations.

Nous allons maintenant voir comment cette déformation en surface du film va influencer la croissance de Ge

## **IV.2 Premier stade de croissance de Ge : couche de mouillage**

### ***IV.2.1 Ondulation de la couche de mouillage***

Après avoir préparé la surface des échantillons par une désoxydation thermique assistée par un faible flux de silicium et en prenant garde à ne pas dépasser la température critique de stabilité du joint de grains, nous avons réalisé le dépôt de quelques monocouches de germanium. Le but a été d'étudier l'influence du réseau de dislocations sur les tout premiers stades de croissance.

Analysons donc les résultats obtenus pour une épaisseur de Ge équivalente à 4 monocouches (MC), soit 5,65 Å.

La Figure 81 présente les caractérisations AFM réalisées sur deux échantillons issus des plaques *C1* (a) et *C2* (b). Après un dépôt de 4 MC de Ge, à une température d'échantillon de 550°C, on observe la présence d'ondulations sensiblement marquées, qui reproduisent l'orientation et la périodicité du réseau enterré de dislocations de flexion. L'amplitude moyenne de ces ondulations est 1 nm, pour les deux orientations différentes des dislocations de flexion (voir Tableau 1). Un dépôt de Ge réalisé dans les mêmes conditions (4 MC à la température de substrat de 550°C), sur un échantillon de Si massif, induit la croissance d'une couche de mouillage parfaitement plane.

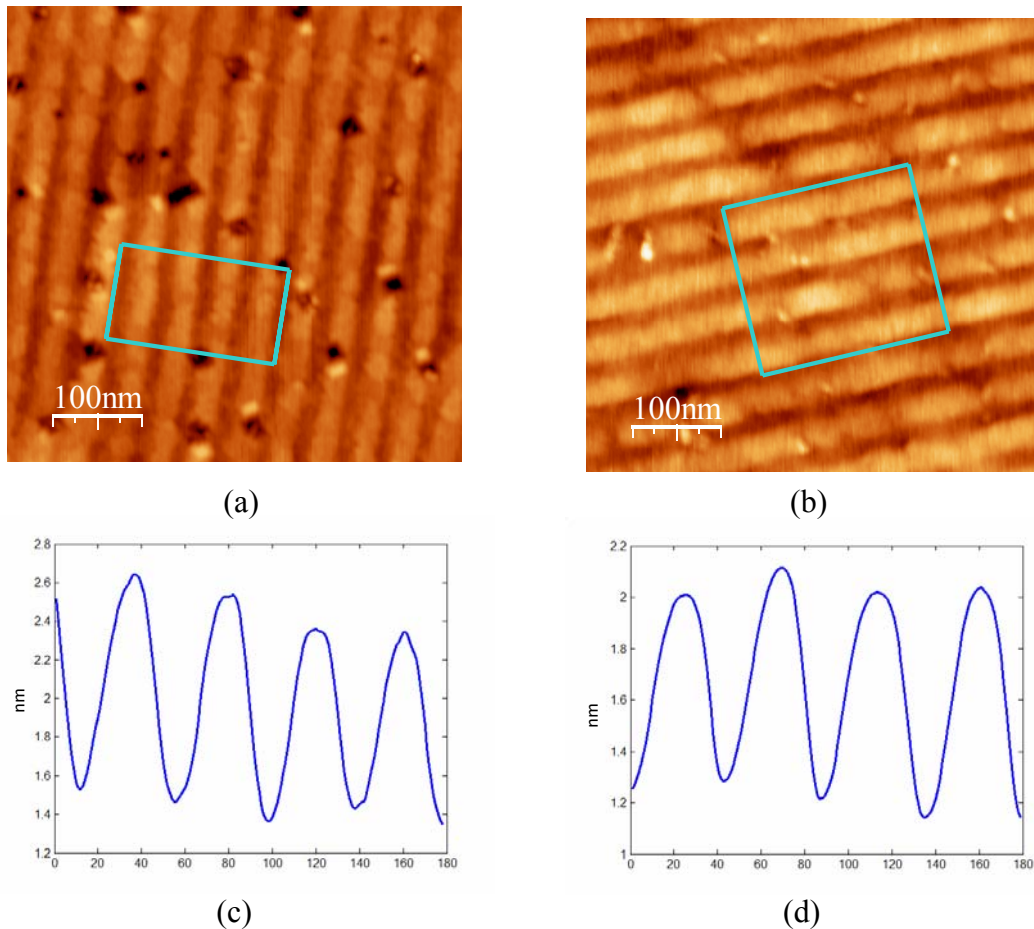


Figure 81 : Images AFM des échantillons C1-2 (a) et C2-2 (b) : surface après un dépôt de 4 MC de Ge à 550°C. Le profil des ondulations, moyenné sur l'ensemble du rectangle bleu, est donné en (c) et (d) : on mesure pour les deux échantillons une amplitude de 1 nm.

La périodicité des ondulations de surface, mises en évidence par les observations AFM, a été confirmée pour l'échantillon C1-2 par microscopie électronique en transmission. Lorsqu'on se place en axe de zone sur le substrat, Figure 82 (a), on voit régulièrement espacé, le contraste induit par les dislocations de flexion, quasiment perpendiculaire au plan de l'image, dans le film collé. Dans ces conditions d'imagerie, on est dans une condition de diffraction quelconque pour le cristal du film. On visualise alors uniquement le champ de déformation dans le film. La Figure 82 (b) présente une image haute résolution du film (axe de zone [110] sur le film), du même échantillon. On peut voir les ondulations de la surface, ainsi que la position d'une dislocation de flexion à l'interface du film et du substrat (pointée par une flèche sur la figure). On peut déduire de cette image que les ondulations de surface sont donc déphasées par rapport au réseau de dislocations.



Sur les images TEM présentées sur la Figure 82, on n'arrive pas à localiser les 4 MC de Ge en surface de l'échantillon. Ceci n'est pas surprenant compte tenu de faible quantité de Ge déposée.

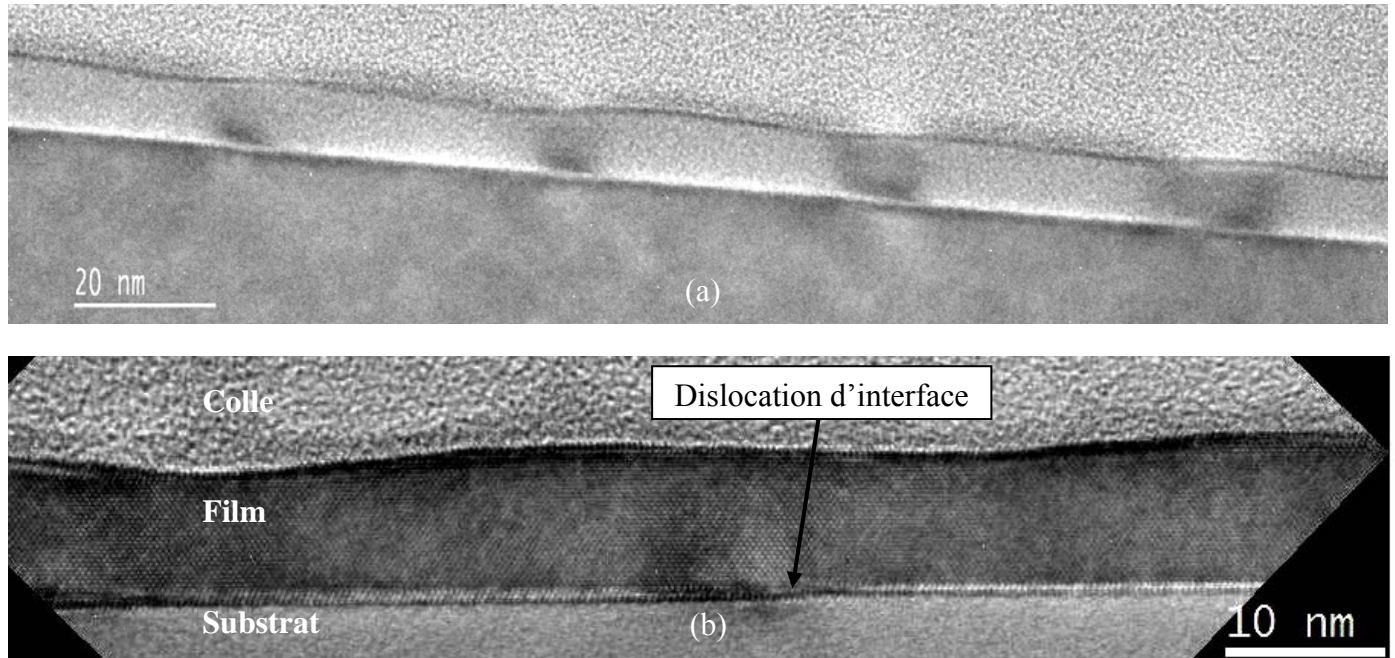


Figure 82 : Images TEM en coupe de l'échantillon C1-2, (a) en axe de zone sur le substrat, (b) en haute résolution sur le film ; la flèche noire pointe une dislocation d'interface.

#### ***IV.2.2 Influence de l'épaisseur du film de Si sur la croissance de la couche de mouillage***

Lorsque l'épaisseur du film collé augmente, on retrouve, après le dépôt de 4 MC de Ge, des ondulations dont la période et l'orientation sont celles du réseau de dislocations de flexion mais la hauteur des ondulations diminue. Pour un film de 10 nm d'épaisseur l'amplitude des ondulations est de 0,14 nm avant le dépôt et de 1 nm après. Pour un film de 30 nm d'épaisseur elle n'est plus que de 0,01 nm avant le dépôt et de 0,12 nm après (voir Figure 83). Pour des films plus épais on n'observe plus aucune structuration de surface ni avant ni après le dépôt.

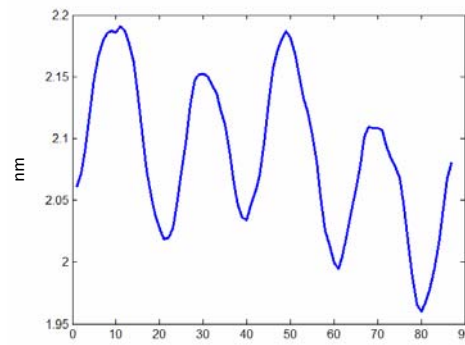
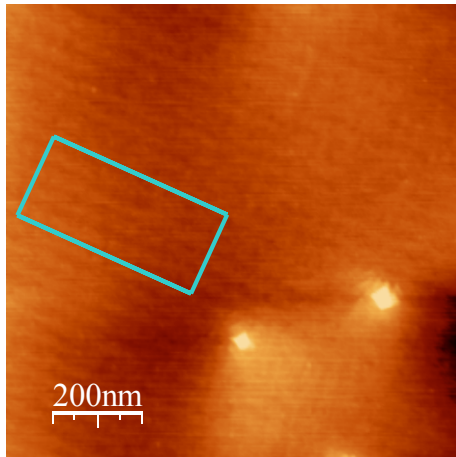


Figure 83 : Image AFM de la surface de l'échantillon C3-2 (film de 30 nm d'épaisseur) après un dépôt de 4 MC de Ge. Les ondulations de surface ont une amplitude de 0,12 nm.

### IV.2.3 Spécificité du 1<sup>er</sup> stade de croissance de Ge

Un phénomène spécifique à la totalité des échantillons issus des plaques C1 à C4 est la formation des ondulations de surface après la désoxydation thermique. La formation de ces ondulations est certainement induite par le réseau de dislocations de flexion à l'interface entre le film collé et le silicium massif. Après l'amincissement chimique la surface du film est parfaitement plate. C'est par le traitement thermique que sont formées les ondulations. Elles présentent la même orientation et la même période que les dislocations de flexion. Le mécanisme de leur formation le plus probable est la propagation du champ de contrainte des dislocations de flexion vers la surface du film. Les ondulations se renforcent après le dépôt de 4 MC de Ge ; leur hauteur passe de 0,14 nm avant le dépôt à 1 nm après le dépôt, pour un film de Si de 10 nm d'épaisseur. Nous pouvons émettre plusieurs hypothèses pour expliquer ce phénomène :

- les ondulations permettent de relaxer les contraintes dans la couche de mouillage et le Ge déposé se répartit uniformément à la surface de Si. Le renforcement des ondulations est le résultat d'une déformation élastique, dans le film de silicium, des contraintes générées par différence de paramètre de maille entre le Ge et le Si ( $\Delta a/a_{Si} = 4\%$ ) ;
- le champ de contrainte périodique, présent à la surface du film de Si, induit une croissance localisée du Ge, dès les premières monocouches déposées ;

- l'interdiffusion du Si dans la couche de mouillage peut aussi avoir lieu et être influencée par le champ de contraintes périodiques.

Il n'est pas possible, vu les données expérimentales dont nous disposons, de déterminer quel phénomène conduit à la formation des ondulations de la surface du silicium aussi bien que de la surface de la couche de mouillage. Le phénomène prépondérant semble être la relaxation des contraintes due au réseau de dislocations de flexion.

Soulignons qu'il est très difficile de caractériser l'état de contrainte du Ge pour de si faible quantité de matière déposée. Il en est de même en ce qui concerne l'interdiffusion du silicium dans le film mince de germanium. Nous verrons dans le chapitre Conclusion Générale et perspectives les expériences envisageables pour obtenir des renseignements pertinents.

### IV.3 Elaboration de boîtes de Ge ordonnées

Différentes quantités de Ge ont été déposées, au-delà de la transition 2D-3D, sur les différents substrats, dans diverses conditions thermiques. Nous allons tout d'abord présenter l'évolution de la croissance en fonction du nombre de monocouches déposées, pour une température de substrat donnée. Nous verrons dans le paragraphe suivant comment un traitement thermique adéquat peut influencer la morphologie des nanostructures de germanium.

#### IV.3.1 Dépôt de 6 MC de Ge à 550°C

La Figure 84 nous révèle la topographie de la surface de l'échantillon C2-3, correspondant à un dépôt de 6 MC de Ge à une température de substrat de 550°C. Sur la Figure 84 (a) nous présentons une image AFM et sur la Figure 84 (b) une image de microscopie électronique à balayage. Sur cet échantillon, on observe que les pyramides de Ge à base rectangulaire forment un réseau régulier de lignes dont la période et l'orientation coïncident avec celles du réseau de dislocations enterrées.

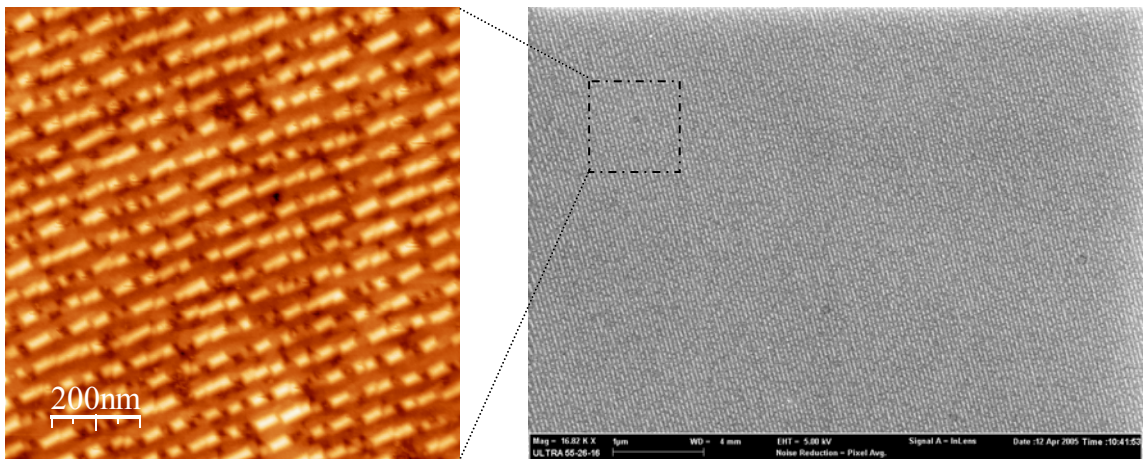


Figure 84 : Surface de l'échantillon C2-3, après un dépôt de 6 MC de Ge à 550°, (a) image AFM,  $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ , et (b) image MEB,  $4\mu\text{m}\times 6,5\mu\text{m}$ . On peut constater l'homogénéité de l'échantillon à longue distance.

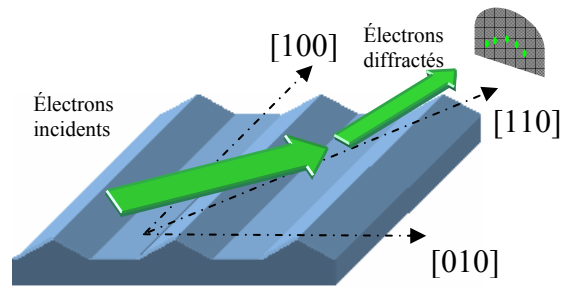
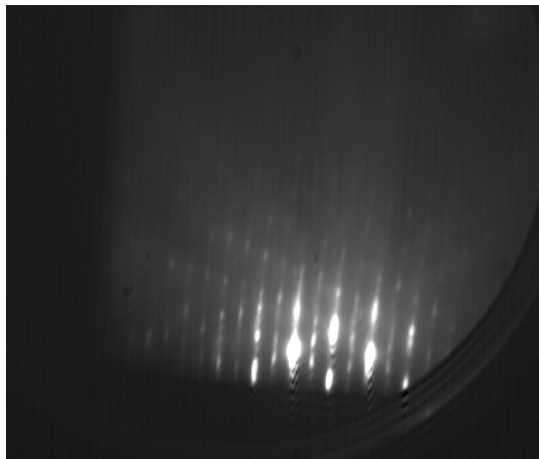
Pour la plaque C2, les dislocations sont proches d'une des directions [100] du film. Dans ce cas, un des cotés de la base des pyramides de Ge se trouve parallèle à la ligne de dislocation, l'autre perpendiculaire.

Nous pouvons tenter d'expliquer ce phénomène. Compte tenu de la géométrie, l'état de surface de l'échantillon est identique par une translation parallèle aux lignes de dislocations. Par contre, les dislocations enterrées induisent une variation périodique du paramètre de maille à la surface du film de Si perpendiculairement aux lignes de dislocations. Par conséquent, on observe un allongement de la base des pyramides parallèlement aux dislocations enterrées, alors que leur dimension dans la direction perpendiculaire est limitée par la proximité de la dislocation adjacente.

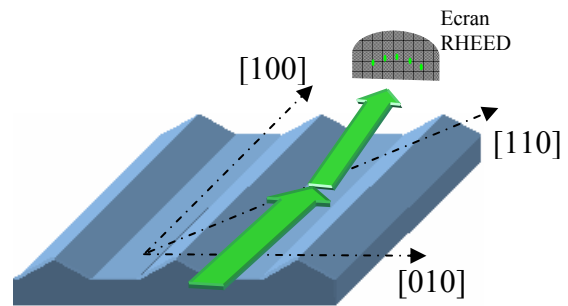
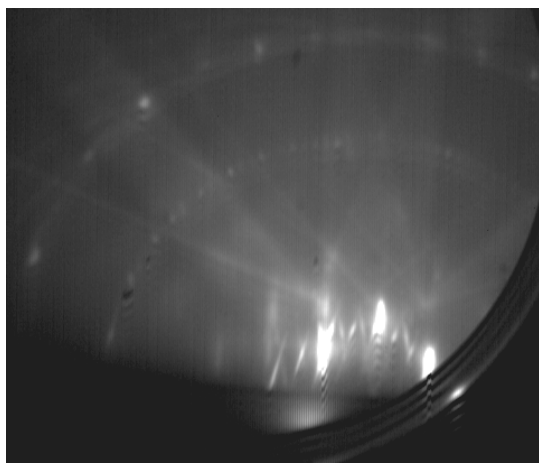
En prenant en compte la topographie de la surface, à savoir des pyramides rectangulaires et alignées, il est alors intéressant de revenir sur les observations RHEED, enregistrée juste après le dépôt de Ge. Dans l'azimut [110], Figure 85(a), le cliché du RHEED nous permet de conclure que la surface est très rugueuse : plusieurs points le long des tiges de diffraction. De plus on conserve une reconstruction de surface  $2 \times 1$ . Les clichés RHEED dans la direction [110] ou [1-10] ne présentent pas de différence significative. Par contre, les observations dans la direction [100] parallèle aux lignes de dislocations, ou dans la direction [010] révèlent des différences très significatives.

Dans l'azimut [100], le cliché RHEED nous permet de bien visualiser la présence des facettes {015} et {0-15}. En effet, dans cette situation, le faisceau d'électron est diffracté par la surface (001) entre les boîtes de Ge, ainsi que par les facettes des pyramides, inclinées de  $\pm 11,5^\circ$ . On retrouve donc sur le cliché de diffraction électronique des tiges perpendiculaires à la surface (001), d'autres inclinées de  $+11,5^\circ$  et de  $-11,5^\circ$ . La Figure 85(b) présente l'image RHEED ainsi qu'un schéma de l'orientation du faisceau d'électron par rapport aux nanostructures.

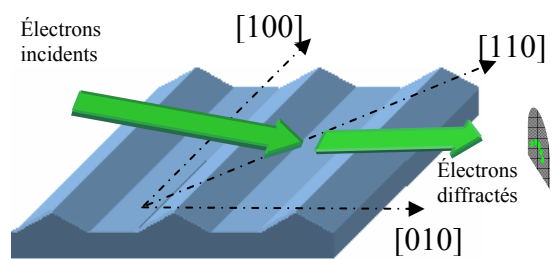
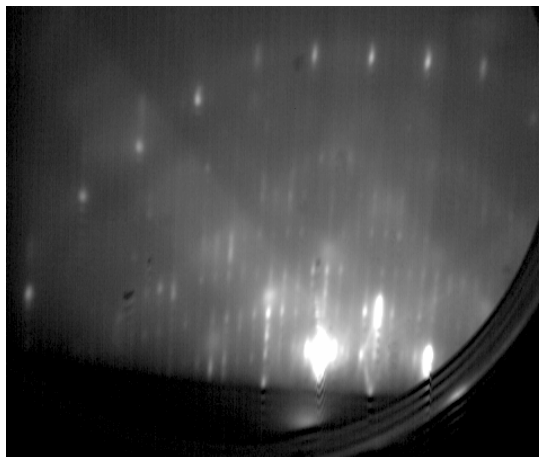
Dans l'azimut [010], le cliché de diffraction observé correspond essentiellement à la diffraction des électrons sur les facettes {015} inclinées de  $+11,5^\circ$ . Comme les pyramides ne sont pas infiniment longues dans la direction [100], on observe ici également les facettes (105) et (-105), mais avec une intensité relativement faible. De plus, sur ce cliché, présenté Figure 85(c), on observe des taches de reconstruction sur les facettes des pyramides de Ge. Entre la tige (00) et la tige (10), on dénombre 3 tiges de reconstructions, ce qui correspond donc à une reconstruction  $4 \times 1$ .



(a)



(b)



(c)

Figure 85 : Clichés RHEED de l'échantillon C2-3 dans les azimuts : (a)  $[110]$ , (b)  $[100]$  quasiment parallèle aux dislocations, et (c)  $[010]$ .

Contrairement à la diffraction d'électrons (RHEED), où la profondeur de pénétration est de quelques monocouches, la diffraction des rayons X, dont la profondeur d'analyse était de 18 nm dans notre cas, nous permet d'obtenir des informations structurales, aussi bien au niveau des déformations présentes dans le substrat que dans le film.

Les différentes mesures de diffraction des rayons X ont été réalisées autour des pics de Bragg (400) et (220) du film et du substrat, en se déplaçant dans le plan parallèlement à la direction des lignes de dislocation, et pour différentes valeurs de l'indice  $l$  de l'espace réciproque (entre 0,03 et 0,5). Ces balayages donnent donc la décroissance, hors du plan, de l'intensité des tiges de troncature du réseau de dislocations de flexion et du pic de Bragg.

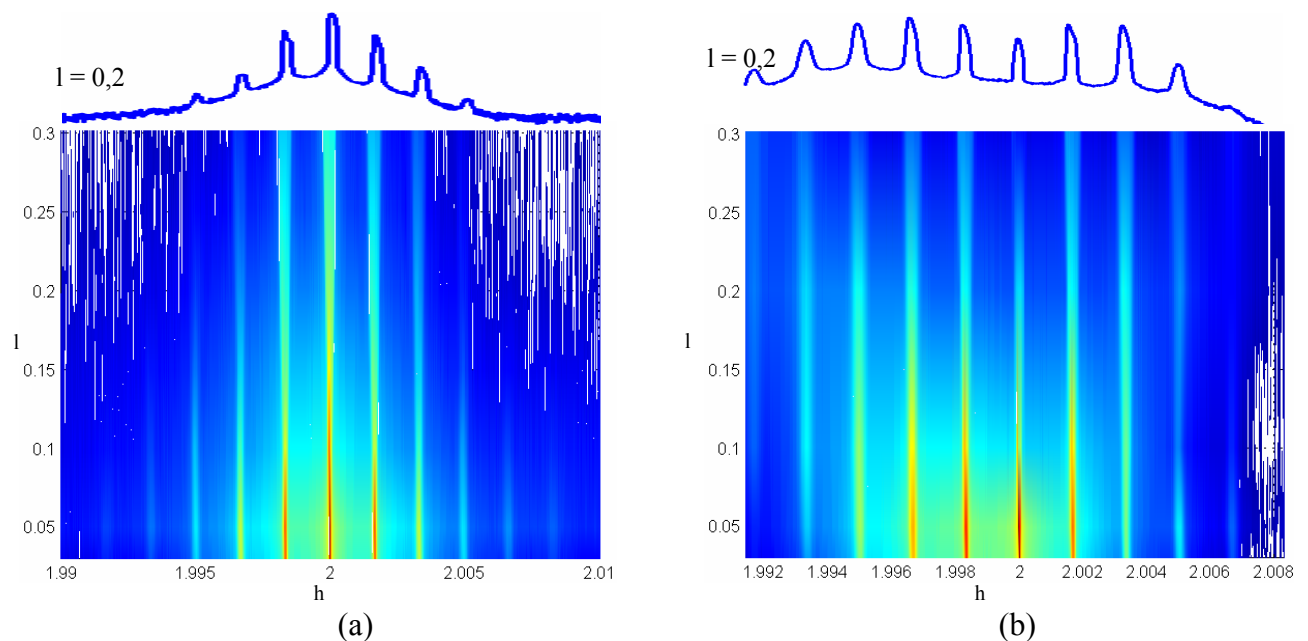


Figure 86 : Cartographie de l'espace réciproque autour du pic de Bragg (221) du film avec  $0,03 \leq l \leq 0,1$ , pour (a) un échantillon de la plaque C2 après désoxydation thermique sous flux, et (b) pour l'échantillon C2-3 (dépôt de 6MC de Ge).

Sur la Figure 86, on peut comparer la cartographie de l'espace réciproque autour du pic de Bragg (220) du film avant (a) et après (b) le dépôt des 6 MC de Ge. On constate que l'intensité des pics satellites est renforcée après le dépôt de Ge. Ceci pourrait correspondre au fait que le Ge déposé s'est organisé en respectant la géométrie du réseau de dislocations enterrées, comme on l'a constaté sur l'image AFM (Figure 84).

Les mêmes séries de mesure autour du pic de Bragg (220) du substrat, avant et après le dépôt de Ge, révèle une modification des spectres. En comparant l'intensité intégrée des pics satellites (notés  $S_{\pm i}$ ) avant et après le dépôt de Ge (voir Figure 87), on observe une augmentation sensible après le dépôt. Ceci indique que la contrainte générée par la différence de paramètre de maille entre Ge et Si se propage au-delà du joint de grains.

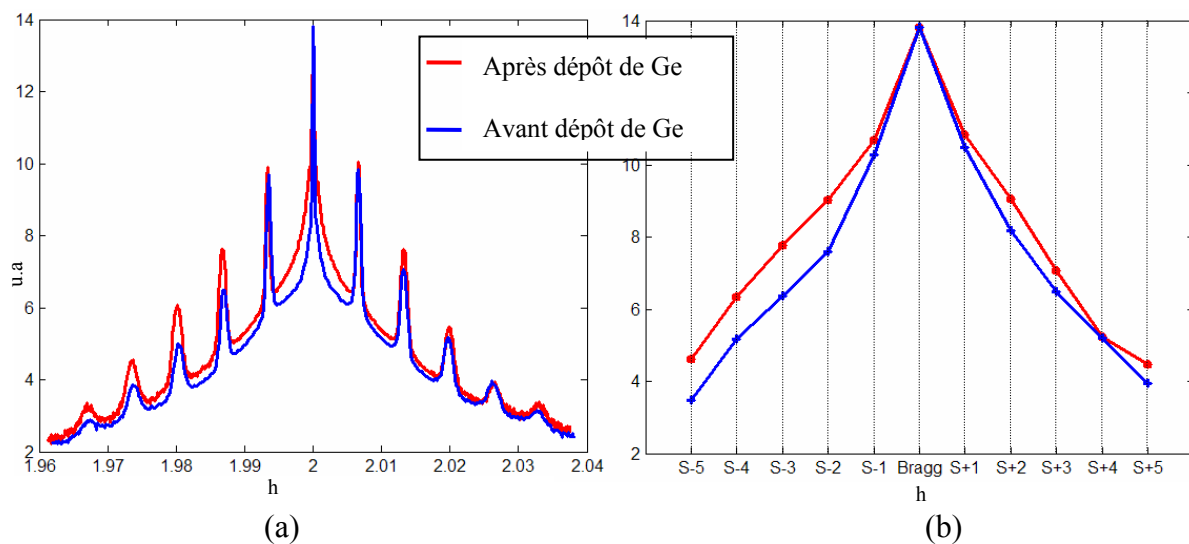


Figure 87 : (a) Balayage autour du pic de Bragg (220) du substrat, sur les échantillons C2-1 après désoxydation (en bleu) et C2-3 après dépôt de 6 MC de Ge (en rouge), normalisée par rapport au pic de Bragg ; (b) Intensité intégrée des pics satellites

Dans ce cas également, la différence d'intensité est plus marquée pour les satellites situés en dessous du pic de Bragg ( $S-i$ ) : on peut déduire que le dépôt de Ge induit une contrainte de dilatation dans le substrat.

### IV.3.2 Dépôt de 8 MC de Ge à 550°C

Pour le dépôt de 8 MC de Ge nous observons une formation de lignes de pyramides et de dômes qui s'auto-organisent suivant les lignes des dislocations de flexion (même direction et même période). C'est ce que nous pouvons observer sur les images AFM de la Figure 88, correspondant à des croissances sur les plaques C1 (Figure 88 (a)) et C2 (Figure 88 (b)).



Rappelons que la direction des dislocations de flexion est très proche de la direction  $[110]$  du film pour la plaque  $C1$  et très proche de la direction  $[100]$  pour la plaque  $C2$ .

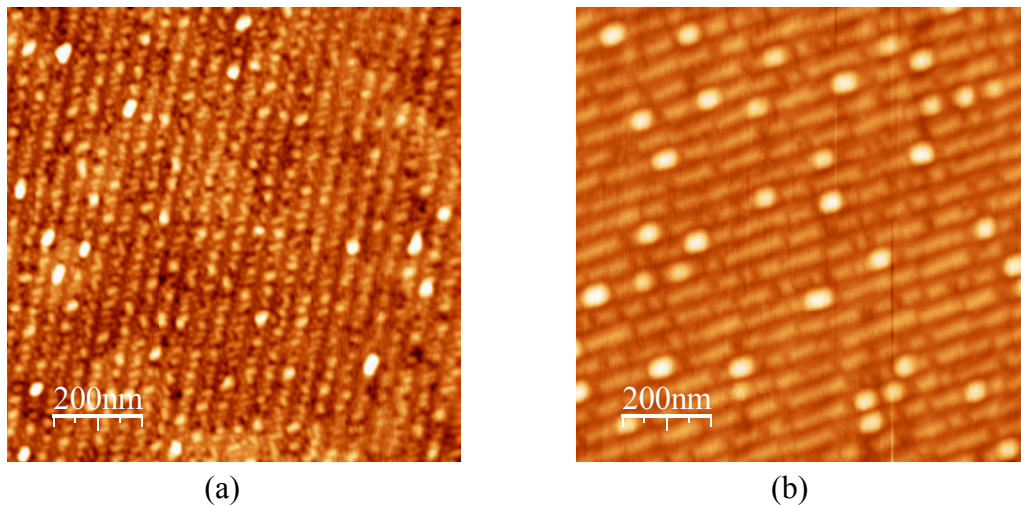


Figure 88 : Image AFM de l'échantillon  $C1-4$  (a),  $C2-4$  (b) après le dépôt de 8 MC de Ge à  $550^{\circ}\text{C}$ .

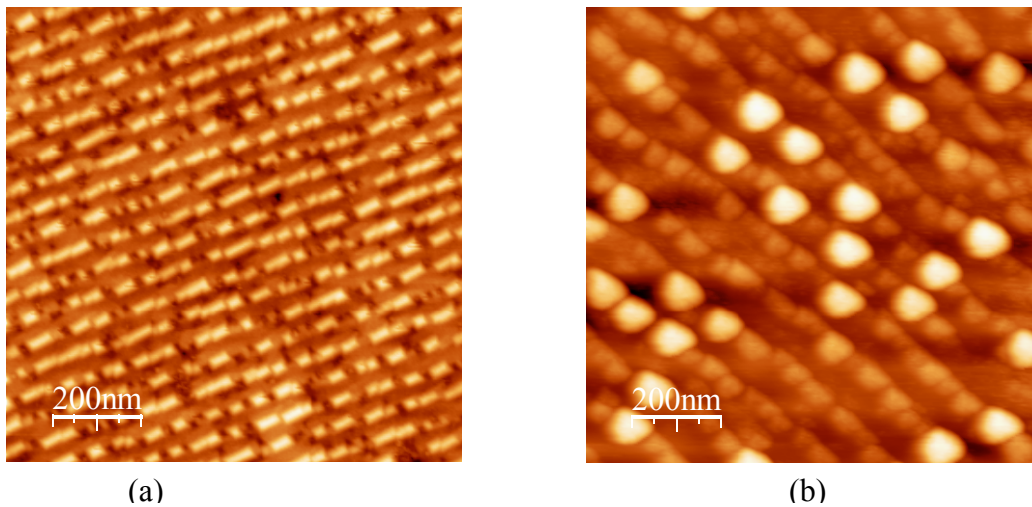
Il est intéressant de noter ici la différence de la longueur moyenne de pyramides élaborées sur la plaque  $C1$  par rapport à celle élaborées sur la plaque  $C2$ . Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, les pyramides de Ge ont une base rectangulaire, parallèle aux directions  $[100]$  et  $[010]$  de la surface. Dans le cas de la plaque  $C1$  (et  $C4$  également), les lignes de dislocation sont proches de la direction  $[110]$  du film, et donc les pyramides de Ge ne peuvent pas s'allonger du fait de la proximité du champ de contrainte généré par chaque ligne adjacente dislocation. Dans le cas du dépôt sur la plaque  $C2$  les pyramides sont plus longues puisque les lignes de dislocations sont proches de la direction  $[100]$ .

### **Influence de la période du réseau de dislocations**

Des dépôts similaires (température de croissance et nombre de MC déposées) ont été réalisés sur des échantillons dont la période du réseau de dislocation diffère.

Les résultats de croissance présentés sur la Figure 89 montrent l'influence de la période du réseau de dislocations sur la formation de pyramides et de dômes de germanium. Pour l'échantillon  $C2-3$  (Figure 89 (a)), où la période du réseau de dislocations est de 46 nm, il n'y a que des petites pyramides de base rectangulaire tandis que pour l'échantillon  $C4-1$ , dont la

période du réseau de dislocations de flexion est de 110 nm, on observe la formation de pyramides et de gros dômes.



*Figure 89 : Image AFM des échantillons C2-3 (a), et C4-1 (b) réalisés dans des conditions de croissance identiques : température du substrat de 550°C et 6 MC de Ge déposées.*

L'ensemble de ces observations, décrites au paragraphe IV.3, semblent indiquer que le mode de croissance du Ge sur nos substrats, présentant un champ de contrainte périodique, est sensiblement différent par rapport au dépôt du germanium sur du Si massif. En effet, une pour température de croissance déterminée, la transition 2D-3D, ainsi que l'évolution pyramide dôme ne dépend pas uniquement de la quantité de Ge déposé, mais il faut aussi prendre en compte la période ainsi que l'orientation cristalline du réseau de dislocations enterrées.

#### IV.4 Elaboration de fils organisés de Ge

Nous avons cherché à améliorer l'homogénéité en tailles des nanostructures réalisée en jouant sur la température de dépôt, ainsi que sur des recuits à la suite du dépôt. Sur du Si (001) massif, lorsqu'on augmente la température de dépôt, la tailles des boîtes de Ge augmente : à haute température, la diffusion du Ge en surface favorise la formation de gros îlots (voir Chaparo et al. [19] pour une étude détaillée de l'influence de la température du substrat sur le dépôt du Ge sur Si(001)).

La même quantité de Ge (6 MC) a été déposée sur deux échantillons issus de la plaque C3 (plaque dont le réseau de dislocations de flexion est proche de la direction [110] du film), dans des conditions de température d'échantillon différentes : pour l'échantillon nommé C3-3 la température du dépôt a été de 550°C et pour C3-4 de 650°C. La Figure 90 présente les caractérisations par AFM de ces deux échantillons.

Pour C3-3, on observe la formation de lignes de petites pyramides. Ici encore la période et l'orientation (parallèle à la direction [110] du film) des lignes de pyramides sont les mêmes que celles du réseau de dislocations enterrées. Lorsque la température de croissance est plus élevée, échantillon C3-4, on retrouve une surface parfaitement ondulée, avec une amplitude des ondulations de 1,4 nm (Figure 90 (b) et (e)). Cette structuration de surface est très homogène à longue distance. On a donc réussi à former un réseau régulier de lignes continues, ou de fils de Ge, avec une période légèrement inférieure à 40 nm.

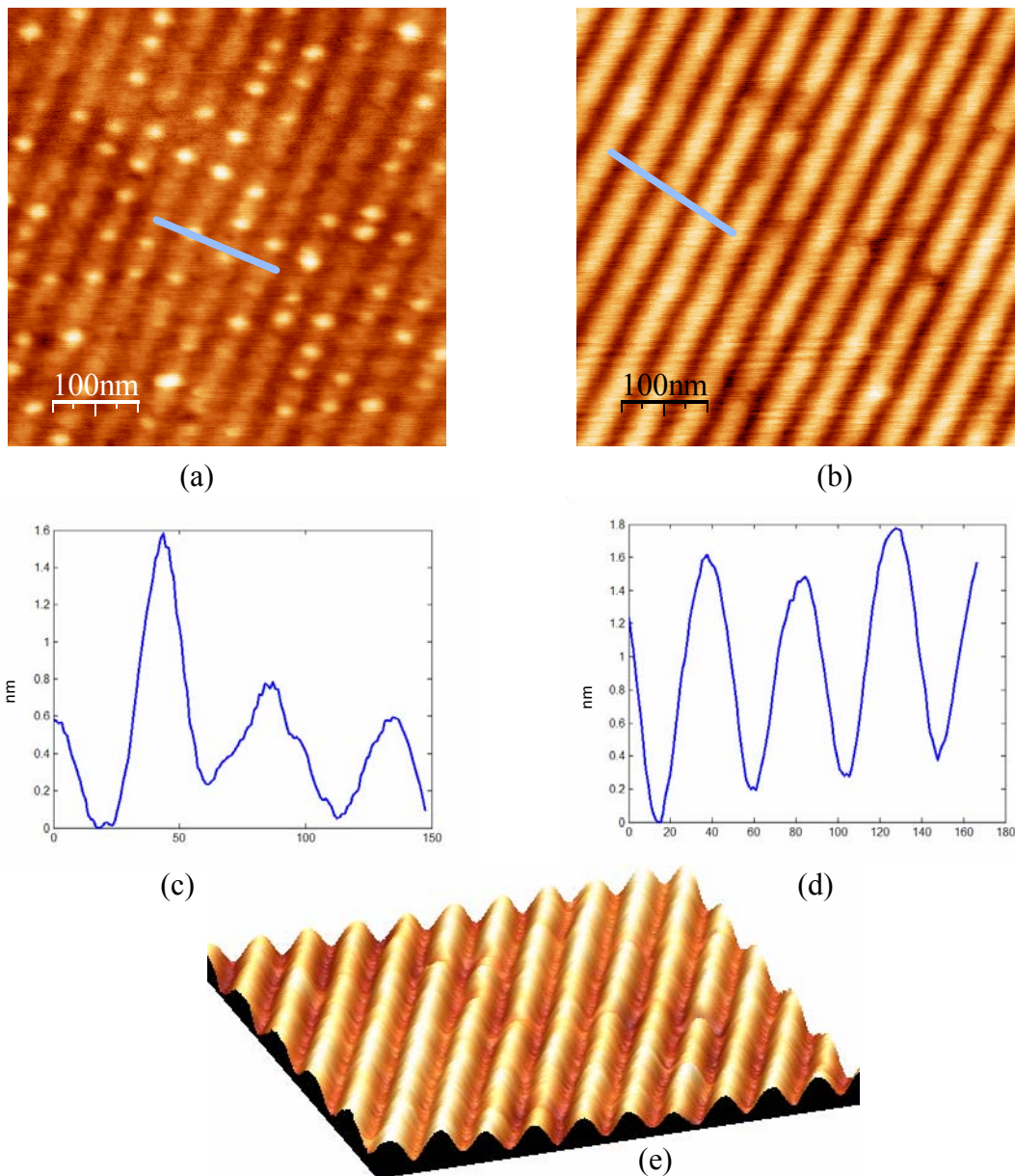


Figure 90 : Images AFM, après un dépôt de 6 MC de Ge, à différentes températures : (a) échantillon, C3-3  $T=550^{\circ}\text{C}$  et (b) échantillon C3-4,  $T=650^{\circ}\text{C}$ . (c) et (d) représentent les profils de hauteur le long des traits bleus sur (a) et (b), respectivement. (e) : vue en perspective de (b).

Ensuite nous avons tenté d'augmenter la quantité de Ge déposée. Les résultats de la croissance de 8 MC de Ge sur un échantillon (C3-5) issu de la même plaque C3, pour un température du substrat de  $600^{\circ}\text{C}$  sont présentés Figure 91 (a). On observe bien l'influence de la quantité du Ge déposé : la tailles des boîtes augmente.

Nous avons tenté d'explorer l'influence d'un recuit réalisé après le dépôt, sur la forme de boîtes. Ainsi nous avons recuit l'échantillon à  $800^{\circ}\text{C}$  pendant quelques minutes à la suite du

dépôt de Ge. La taille de boîtes a augmentée (Figure 91 (b)). On retrouve, entre les boîtes, des ondulations d'une amplitude identique à celle observée après le dépôt de la couche de mouillage (Figure 82).

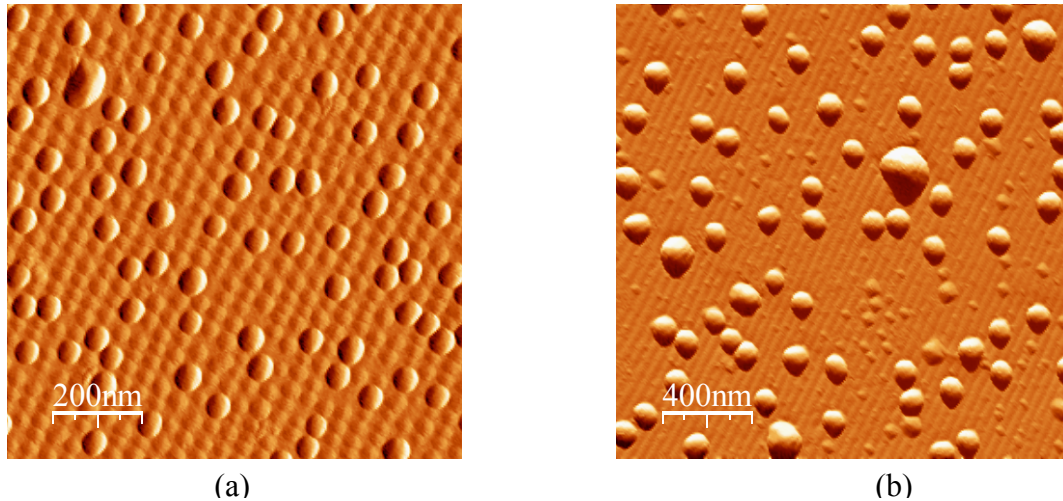


Figure 91 : Images AFM (en amplitude) des échantillons (a) C3-5 après dépôt de 8MC de Ge à 600°C et (b) C3-6 après un dépôt de 8 MC de Ge suivi d'un recuit à 800°C pendant 5min

Le dernier paramètre que nous avons exploré a été l'influence de l'orientation cristallographique de dislocations de flexion sur le dépôt du germanium.

En effet, nous avons réalisé un dépôt de 8 MC de Ge à la température de substrat de 550°C sur un échantillon issu de la plaque C2 (dislocations presque parallèles à la direction [100] du film). On a vu le résultat du dépôt sur la Figure 88(b). Sur la Figure 92 on présente le résultat du recuit de cet échantillon après un recuit à 800°C, pendant 5 minutes (échantillon C2-5). Les dômes disparaissent et on observe à nouveau une structuration très régulière de la surface en toit d'usine, avec une amplitude 3nm environ, et un période de 45 nm. L'échantillon est très homogène à longue distance comme le montre l'image AFM (b) de 4 µm de côté.

La photographie du diagramme de diffraction du RHEED de l'échantillon C2-5, Figure 92 (d), prise dans l'azimut [100], montre bien la présence de facettes inclinées de  $\pm 11,5^\circ$ . On a donc réalisé des pyramides de Ge infiniment longues dans la direction [100], parallèle à la direction des dislocations enterrées.

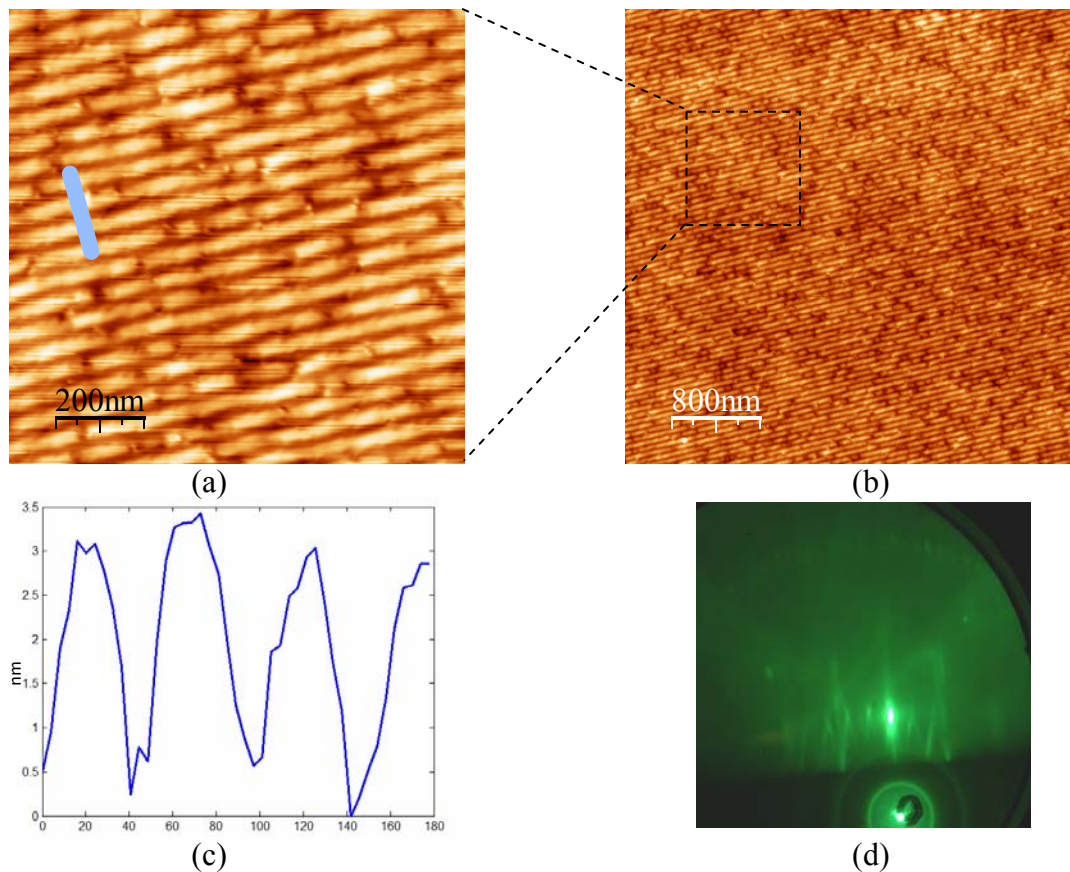


Figure 92 : (a) et (b) images AFM de l'échantillon C2-5 : dépôt de 8 MC de Ge suivi d'un recuit à 800°C pendant 5min. (c) profil des hauteurs le long du trait bleu sur (a). (d) Cliché RHEED de l'échantillon dans l'azimut [100].

L'observation en microscopie électronique à haute résolution confirme la formation de fils de germanium dans le cas de l'échantillon C2-5. Sur la Figure 93 nous présentons l'image en coupe, dans la direction [100] du film de cet échantillon, ce qui permet de visualiser la section d'un fil de Ge. On retrouve bien sur cette image la géométrie décrite précédemment : facettes inclinées de  $\sim 11^\circ$  et une hauteur de 3nm.

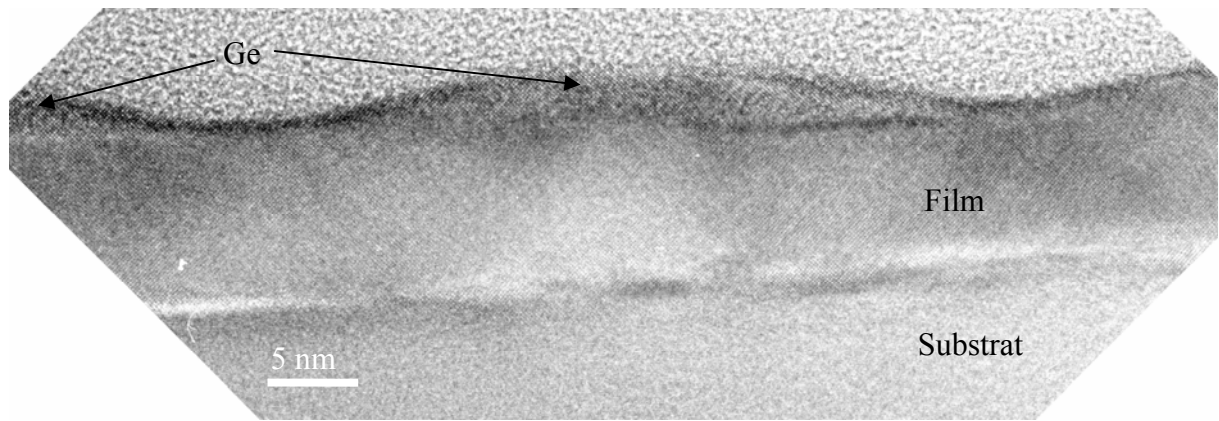


Figure 93 : Image MET haute résolution dans la direction  $[100]$  de l'échantillon C2-5. On visualise la section d'un fil de Ge

Clairement la formation de fils de germanium par le recuit est beaucoup plus facile dans le cas des dislocations de flexion parallèles à la direction  $[100]$  du film que dans le cas où les dislocations sont parallèles à la direction  $[110]$ .

### Conclusion

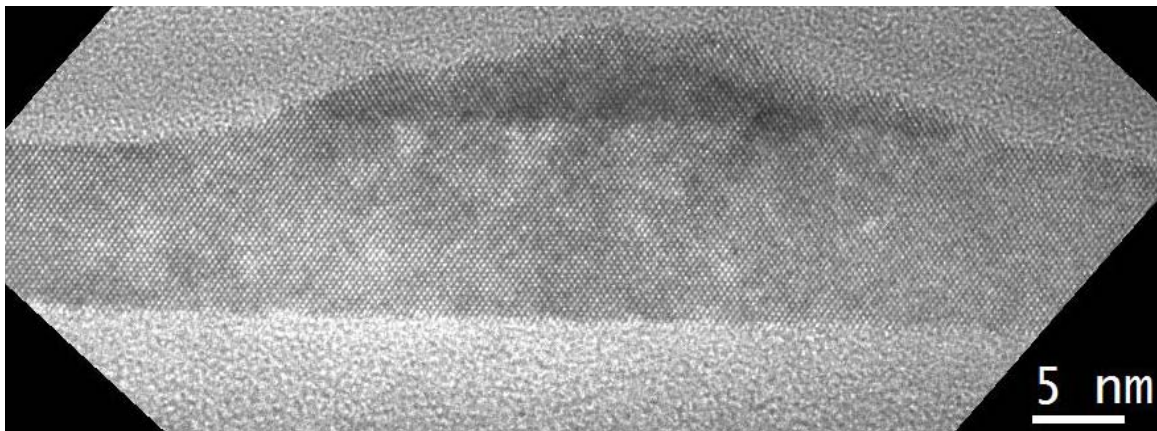
Nous venons de voir que dans certaines conditions de croissance (quantité de Ge déposée et traitement thermique), il est possible de réaliser des fils de Ge, dont la périodicité et l'orientation dans le plan sont entièrement déterminées par le réseau enterré de dislocations de flexion. Le cas le plus favorable pour former les fils semble être lorsque les dislocations de flexion sont orientées suivant la direction  $[100]$  du film. Ceci peut s'expliquer par une tendance naturelle de l'élongation de boîtes de germanium suivant la direction  $[100]$ .

## IV.5 Etude de la position boîtes par rapport aux dislocations

Grâce à la microscopie électronique en transmission, nous avons pu déterminer la position relative des nanostructures de Ge en surface des échantillons, par rapport aux dislocations de flexion localisées à l'interface entre le film et le substrat.

L'observation de l'échantillon *C1-2*, présentée dans le paragraphe IV.2.1, Figure 82, nous a permis de situer les ondulations de surface, qui se forment après le dépôt de la couche de mouillage, par rapport à la position des dislocations d'interface. Nous avons observé un décalage d'un quart de période entre les ondulations et les dislocations, sans pouvoir distinguer le Ge du Si.

Pour des nanostructures de Ge plus grandes, telles que les dômes de l'échantillon *C3-5* (voir Figure 91), il est alors possible de voir sur les images MET haute résolution la position des boîtes de Ge, le film du silicium ainsi que les ondulations du film. La Figure 94 nous indique que l'îlot de Ge est localisé sur le sommet de ondulation du film.



*Figure 94 : Image MET haute résolution de l'échantillon C3-5, dans l'axe de zone [110] du film, (dépôt de 8 MC de Ge).*

Malheureusement sur l'image présentée sur la Figure 94 on ne voit pas la position des dislocations de flexion qui sont très difficiles à visualiser sur les images de MET en coupe (le cas de la Figure 82 est exceptionnel !).



Une technique particulièrement bien adaptée pour visualiser les dislocations de flexion est la microscopie électronique en vue plane. La difficulté est que, contrairement à la microscopie AFM, de petites boîtes de Ge sont très difficiles à visualiser en vue plane.

Sur la Figure 95 nous présentons les observations AFM (Figure 95 (a)) et MET en vue plane (Figure 95 (b)) d'un échantillon réalisé par un dépôt de 10 MC de Germanium sur un substrat issu de la plaque C2. Le dépôt de 10 MC a été réalisé pour augmenter la taille de boîtes.

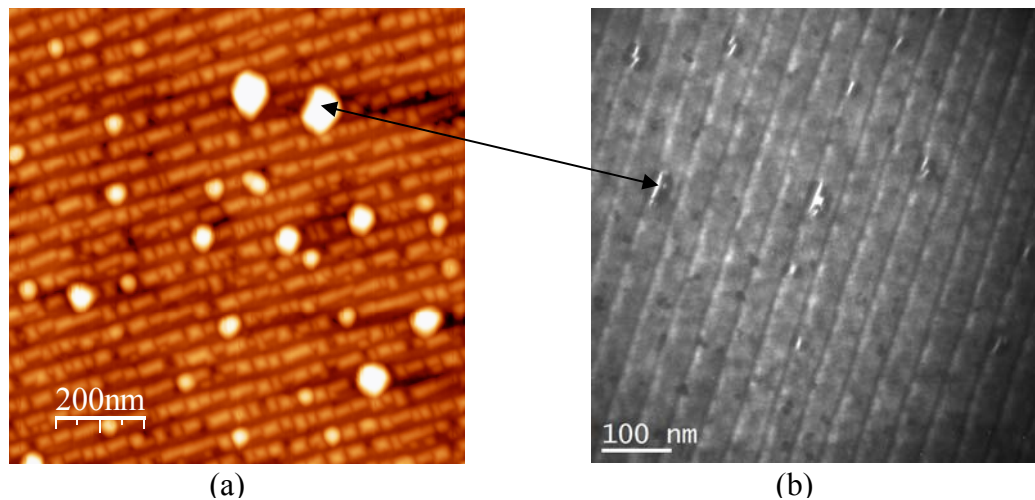


Figure 95 : Caractérisations (a) AFM et (b) MET en vue plane, de l'échantillon C2-6, après un dépôt de 10 MC de Ge à 550°C. La flèche indique les dômes.

On voit bien les pyramides et quelques dômes sur l'image AFM, Figure 95 (a). Par contre les pyramides sont trop petites pour modifier le contraste de l'image MET en vue plane, Figure 95 (b). Seuls les dômes apparaissent nettement sur cette image. Cependant, les dômes étant aussi larges que la distance entre les dislocations, il n'est pas possible de conclure, grâce à ces observations, sur la position relative des boîtes de Ge par rapport à la position des dislocations enterrées.

Pour la plaque C4, la distance moyenne entre les dislocations de flexion est de 110 nm, ce qui permet de séparer largement deux rangés consécutives de boîtes de Ge. Différentes caractérisations de l'échantillon C4-1, présentées Figure 96, ont été réalisées dans le but de localiser sans ambiguïté la position des nanostructures de Ge par rapport aux dislocations enterrées.

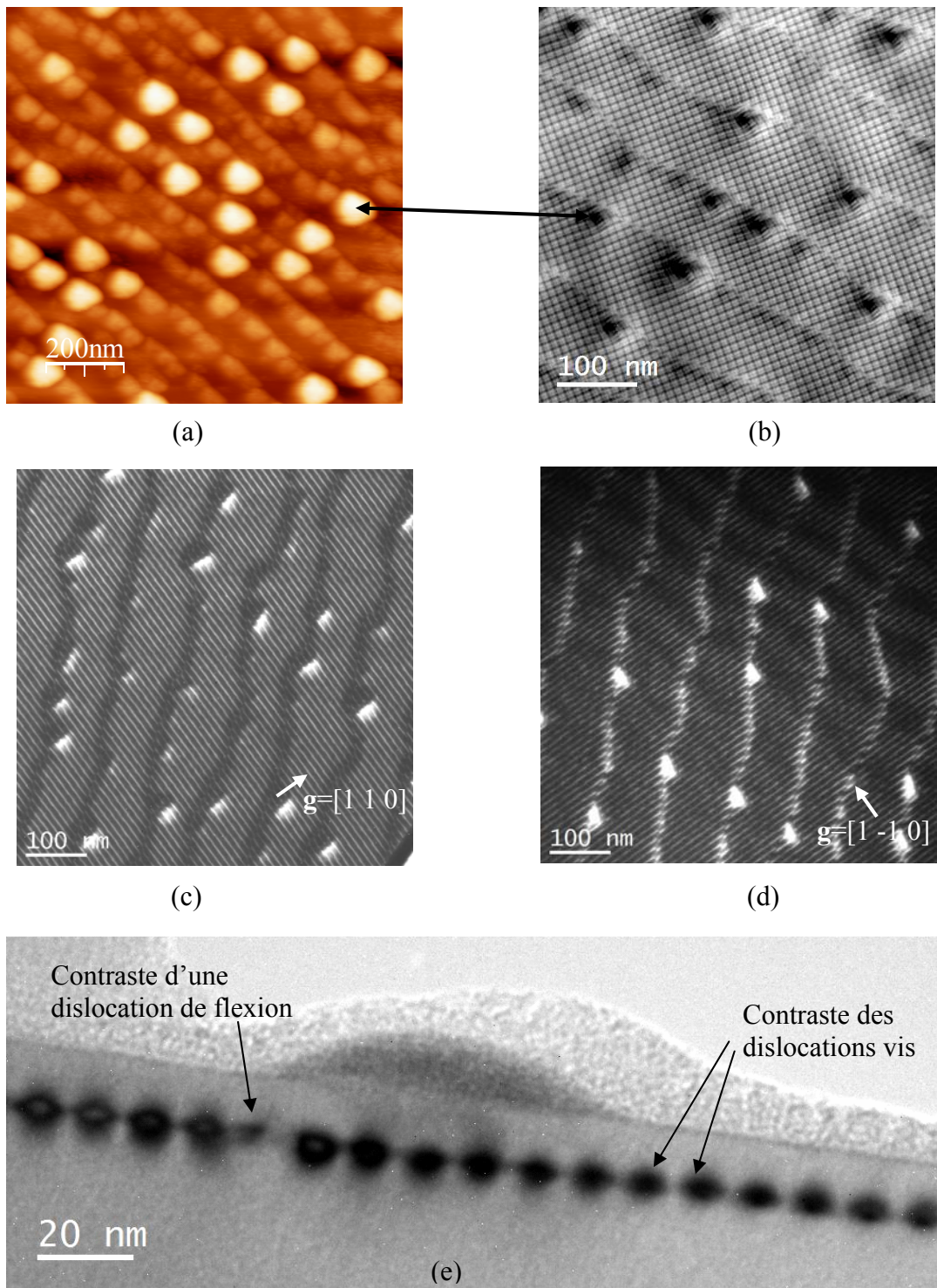


Figure 96 : Caractérisations de l'échantillon C4-1, après un dépôt de 6 MC de Ge à 550°C : (a) image AFM de la surface. Images MET en vue plane : (b) en axe de zone (001), en condition deux ondes pour  $\mathbf{g}=[1\ 1\ 0]$  (c) et  $\mathbf{g}=[1\ \bar{1}\ 0]$  (d). (e) Image MET en coupe dans l'axe de zone (100).

Le joint de grains de la plaque *C2* est constitué d'un réseau carré de dislocation vis d'une période 10 nm, et de dislocations de flexion disantes de 110 nm en moyenne. Du fait de leur éloignement, l'interaction entre les dislocations de flexion est faible, celles-ci sont donc relativement sinueuses, comme on le voit sur les images MET en vue plane, Figure 96(b) (c) et (d). L'interaction entre une dislocation de flexion et le réseau de dislocations vis induit un déphasage de ce dernier d'une demie période. On visualise ainsi les dislocations de flexions. L'image (b) de la Figure 96 est une caractérisation MET en vue plane, dans l'axe de zone [001], de l'échantillon *C4-1*. Les images (c) et (d) ont été réalisées en conditions deux ondes, de manière à éteindre le contraste des dislocations vis ( $\mathbf{g}\cdot\mathbf{b} = 0$ ) parallèles à la direction [1-10], cas (c), ou à la direction [110], cas (d).

Sur les analyses en coupe de ce même échantillon dans la direction [100], Figure 96(e), on observe le contraste régulièrement espacé des dislocations vis, perturbé par la dislocation de flexion. En surface le dôme est situé immédiatement sur le côté de la dislocation.

Toutes ces observations confirment que les nanostructures de Ge sont systématiquement placées du même côté de la dislocation de flexion. D'après les simulations du champ de déplacement, présentées au paragraphe III.1.4, l'aplomb de chaque dislocation coïncide avec la séparation entre une zone de dilatation et une zone de compression de la surface du film. Les nanostructures de Ge vont donc naturellement croître là où le paramètre de maille du Si est en dilatation. On retrouve ici le phénomène de localisation des boîtes de Ge similaire à l'empilement vertical des boîtes de Ge espacées par un couche de Si, présenté Figure 9 [30].

## IV.6 Conclusion

Nous venons de voir les différentes étapes nécessaires à l'épitaxie du Ge sur les substrats préparés par collage moléculaire.

La stabilité thermique du joint de grains d'une part, et les propriétés physicochimiques de l'oxyde superficiel d'autre part, nous ont amené à choisir une méthode de préparation de surface : une désorption de l'oxyde à 800°C assistée par un faible flux de Si.

Le dépôt de Ge sur cette surface donne lieu à une croissance ordonnée de nanostructures (pyramides, dômes ou fils). La déformation du Si à la surface du film après la désoxydation semble être à l'origine de la croissance localisée des nanostructures de Ge

Une étude par MET nous a permis de déterminer la position des nanostructures de Ge par rapport aux dislocations enterrées.

Pour expliquer la formation ordonnée des nanostructures de germanium (confirmée par les résultats des observations AFM, MET et de diffraction de rayons X) nous avons réalisé des simulations basées sur le modèle des champs élastiques de Bonnet et Al. [81]. Ceci nous a permis d'estimer le champ de déformation à la surface du film, avant le dépôt du Ge : dans notre cas, on obtient une déformation dans le plan de 0,8 % au maximum.

Ces résultats confirment bien que le champ de déformation induit par les dislocations enterrées influence la position des nanostructures de Ge



## **Conclusion Générale et perspectives**

L'élaboration de nanostructures semi-conductrices ordonnées, contrôlées en taille et en position, est un enjeu technologique important pour satisfaire les besoins de miniaturisation des circuits actuels de la micro/nano-électronique. Dans cette thèse, une méthode originale d'organisation latérale de nanostructures a été explorée et appliquée au cas de nanostructures de germanium épitaxiées sur silicium (001). Cette technique utilise un réseau de dislocations de flexion proche de la surface libre du substrat, obtenu par collage moléculaire.

Nous avons choisi de réaliser des joints de grains Si/Si, parallèles et proches de la surface des échantillons, présentant une forte désorientation de torsion, et un faible angle de flexion. Cette configuration permet d'obtenir un champ de contrainte essentiellement dominé par l'influence du réseau de dislocations de flexion, parallèles entre elles, tout en conservant une procédure de fabrication simple. Les caractérisations par microscopie électronique en transmission et par diffraction de rayons X nous ont permis d'obtenir des informations qualitatives sur les joints de grains étudiés : mesure de l'angle de torsion, de l'orientation et de la période du réseau de dislocations de flexion.

Une étape importante a été la mise au point d'une procédure de préparation de surface adéquate pour l'épitaxie du germanium. En effet, la stabilité de l'interface enterrée impose des contraintes thermiques strictes que nous avons pu déterminer grâce aux observations RHEED, in situ. Cette procédure est effectivement cruciale dans le processus de réalisation de nanostructures ordonnées : elle permet de révéler, en surface des échantillons, le champ de contraintes induit par l'interface. Nous observons, à ce moment, des ondulations de surface dont la période et la direction correspondent à celle du réseau de dislocations de flexion, et dont l'amplitude est fonction de l'épaisseur du film. Les résultats quantitatifs obtenus par les

observations AFM ainsi que par la de diffraction de rayons X, sont en bon accord avec les résultats des simulations numériques du champ de déplacement.

Enfin, les premiers résultats de croissance de nanostructures de Ge, organisée à longue distance, ont été observés sur nos échantillons et analysés en fonction du nombre de monocouches déposées, de l'épaisseur du film, de l'orientation des dislocations de flexion, de la température de croissance ... Dans des conditions précises de température et quantité de Ge déposé, nous avons pu réaliser des fils ordonnés, ou des boîtes alignées, de Ge en respectant l'orientation et la périodicité des dislocations de flexion. La diffraction de rayons X sur ces échantillons nous a permis d'avoir des informations qualitatives sur ces nanostructures de Ge. Grâce aux études réalisées par microscopie électronique en transmission, nous avons pu déterminer la position précise des nanostructures par rapport aux dislocations enterrées.

Ce travail de thèse a donc démontré l'efficacité d'un réseau de dislocations de flexion proche de la surface pour organiser la croissance des nanostructures en surface. Les principaux avantages de cette méthode d'organisation sont sa simplicité de mise en oeuvre, son faible coût, la possibilité d'une réalisation pleine plaque (100 m de diamètre au minimum).

Cependant, de nombreuses questions restent en suspend, et des analyses complémentaires permettraient de mieux comprendre certains phénomènes physiques d'une part, et d'autre part d'explorer les applications envisageables de ces nano-objets.

Tout d'abord, d'un point de vue fondamental, des caractérisations supplémentaires permettraient de modéliser plus précisément la structure de l'interface. Notamment, la mesure directe de l'angle de flexion permettrait de connaître la composante hors du plan des dislocations de flexion. Cette mesure peut être réalisé en diffraction de rayons X par une cartographie de l'espace réciproque autour de la tache de diffraction (004) du substrat et du film, par exemple. De plus, il serait intéressant de prendre en compte dans les simulations la désorientation de torsion entre le film et le substrat. Des simulations plus complètes des champs de déplacement, aussi bien dans le film que dans le substrat, devront encore être développées afin de valider le modèle utilisé.

Enfin, il serait intéressant de compléter les analyses structurales des nanostructures organisées. Des analyses plus poussées de diffraction en incidence rasante devraient permettre de remonter aux paramètres de mailles dans le plan et hors du plan. De plus la diffraction anormale ou encore la spectroscopie d'absorption de rayons X, comme l'EXAFS, donneraient la composition chimique de ces nanostructures. Connaissant ainsi les paramètres structuraux

et chimiques, on pourrait déduire la contrainte dans les nanostructures élaborées. A partir de ces informations, il serait intéressant de comparer les résultats obtenus pour différentes orientations des dislocations de flexion. Ceci permettrait de quantifier les phénomènes de relaxation de contraintes qui conduisent, dans des conditions de croissance identique, à la formation de boîtes alignées ou de fils continus selon l'orientation [110] ou [100] des lignes de dislocations.

Par la suite, il serait intéressant d'étudier les propriétés électroniques et optiques des objets réalisés. On peut s'attendre à obtenir des propriétés de conduction électronique particulières dans les nanostructures réalisées. On peut imaginer que les fils de Ge, recouvert par un matériau diélectrique, soient utilisés comme canal d'un transistor à effet de champ. Cependant la proximité des dislocations enterrées peut poser des problèmes de fuite électrique dans une telle structure. Par ailleurs, les fils organisés de Ge devraient avoir des propriétés optoélectroniques originales induites par le confinement des porteurs dans les nanostructures et de l'organisation de ces nanostructures.

A plus long terme, il est possible d'envisager de contrôler l'angle de flexion lors du collage moléculaire entre le film et le substrat. Certains fournisseurs de plaquette de Si contrôlent l'angle de coupe des substrats (miscut) avec une précision satisfaisante, ce qui permettrait de déterminer les paramètres géométriques du réseau de dislocations de flexion, et donc ainsi des nanostructures organisées.

Enfin le projet qui me semble le plus motivant serait de réaliser une interface présentant un réseau carré de dislocations coins, tel qu'il a déjà été fait par H. Brune [49] pour des systèmes métalliques. Le collage moléculaire d'un film de Ge, ou de SiGe, sur un substrat de Si (ou vice versa) devrait permettre d'obtenir des résultats similaires. Il serait ainsi possible de contrôler les sites de nucléation dans les deux directions du plan de croissance. Cependant de nombreux problèmes technologiques se posent : Comment conserver uniquement un réseau de dislocation de misfit ? Comment les phénomènes d'interdiffusion du Si et du Ge à travers l'interface de collage influenceront-ils la structure de l'interface ? Quelles seront les limitations thermiques ? ... Autant de questions qui restent en suspens.



## ANNEXE 1

### Formules analytiques des champs élastiques

Pour simplifier les équations de R. Bonnet [81] du champ de déplacement, nous avons utilisé les sommes de séries entières suivantes, définies pour  $Y \geq 0$  :

$$se_{-1}(X, Y) = \sum_{n=1}^{\infty} \{(1/n) \cdot \sin(nX) \cdot \exp(-nY)\} = \text{Arctan} \left\{ \frac{\sin(X)}{\exp(Y) - \cos(X)} \right\}$$

$$se_0(X, Y) = \sum_{n=1}^{\infty} \{\sin(nX) \cdot \exp(-nY)\} = \frac{\sin(X)}{2[\cosh(Y) - \cos(X)]}$$

$$se_{+1}(X, Y) = \sum_{n=1}^{\infty} \{n \cdot \sin(nX) \cdot \exp(-nY)\} = \frac{\sinh(Y) \cdot \sin(X)}{2[\cosh(Y) - \cos(X)]^2}$$

$$se_{+2}(X, Y) = \sum_{n=1}^{\infty} \{n^2 \cdot \sin(nX) \cdot \exp(-nY)\} = \frac{\sin(X) \cdot \{\cosh(Y)^2 + \cosh(Y) \cdot \cos(X) - 2\}}{2[\cosh(Y) - \cos(X)]^3}$$

$$ce_{-1}(X, Y) = \sum_{n=1}^{\infty} \{(1/n) \cdot \cos(nX) \cdot \exp(-nY)\} = -\frac{1}{2} \cdot \ln \{2 \cdot \exp(-Y) \cdot [\cosh(Y) - \cos(X)]\}$$

$$ce_0(X, Y) = \sum_{n=1}^{\infty} \{\cos(nX) \cdot \exp(-nY)\} = \frac{\cos(X) - \exp(-Y)}{2[\cosh(Y) - \cos(X)]}$$

$$ce_{+1}(X, Y) = \sum_{n=1}^{\infty} \{n \cdot \cos(nX) \cdot \exp(-nY)\} = \frac{\cos(X) \cdot \exp(Y) - 1}{2[\cosh(Y) - \cos(X)]^2}$$

$$ce_{+2}(X, Y) = \sum_{n=1}^{\infty} \{n^2 \cdot \cos(nX) \cdot \exp(-nY)\} = \frac{\sinh(Y) \cdot \{\cos(X) \cdot \cosh(Y) - 1 - \sin^2(X)\}}{2[\cosh(Y) - \cos(X)]^3}$$

*Remarque : La dérivée partielle de  $se_i$  par rapport à  $X$  est égale à  $ce_{(i+1)}$ .*

En utilisant les grandeurs normalisée  $X_i = \frac{2\pi \cdot x_i}{\Lambda}$  et  $H = \frac{2\pi \cdot h}{\Lambda}$ , on obtient des formules analytiques pour le champ de déplacement :

$$u_1(x_1, x_2) = \frac{-1}{4\pi(1-\nu)} \cdot \{ b_2 \cdot [ (1-2\nu) \cdot ce_{-1}(X_1, |X_2|) - |X_2| \cdot ce_0(X_1, |X_2|) \\ - (1-2\nu) \cdot ce_{-1}(X_1, 2H-X_2) - (2(1-2\nu) \cdot H + X_2) \cdot ce_0(X_1, 2H-X_2) + 2H \cdot (H - X_2) \cdot ce_{+1}(X_1, 2H-X_2) ] \\ + b_1 \cdot [ 2(1-\nu) \cdot se_{-1}(X_1, |X_2|) - |X_2| \cdot se_0(X_1, |X_2|) \\ + 2(1-\nu) \cdot se_{-1}(X_1, 2H-X_2) - (4(1-\nu) \cdot H - X_2) \cdot se_0(X_1, 2H-X_2) + 2H \cdot (H - X_2) \cdot se_{+1}(X_1, 2H-X_2) ] \}$$

$$u_2(x_1, x_2) = \frac{-1}{4\pi(1-\nu)} \{ b_1 [ -(1-2\nu) \cdot ce_{-1}(X_1, |X_2|) - |X_2| \cdot ce_0(X_1, |X_2|) \\ + (1-2\nu) \cdot ce_{-1}(X_1, 2H-X_2) - (2(1-2\nu) \cdot H + X_2) \cdot ce_0(X_1, 2H-X_2) - 2H \cdot (H - X_2) \cdot ce_{+1}(X_1, 2H-X_2) ] \\ + b_2 \cdot [ 2(1-\nu) \cdot se_{-1}(X_1, |X_2|) + |X_2| \cdot se_0(X_1, |X_2|) \\ + 2(1-\nu) \cdot se_{-1}(X_1, 2H-X_2) + (4(1-\nu) \cdot H - X_2) \cdot se_0(X_1, 2H-X_2) + 2H \cdot (H - X_2) \cdot se_{+1}(X_1, 2H-X_2) ] \}$$

$$u_3(x_1, x_2) = \frac{-b_3}{2\pi} \{ se_{-1}(X_1, |X_2|) + se_{-1}(X_1, 2H - X_2) \}$$

Le champ de contrainte s'écrit alors (pour  $x_2 > 0$ ) :

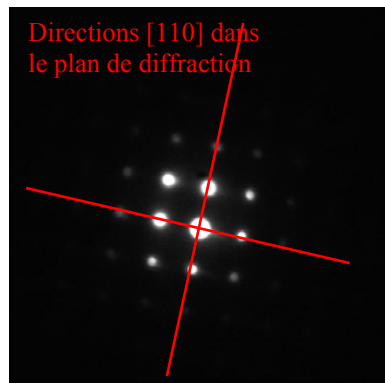
$$\sigma_{11} = \frac{-\mu}{\Lambda(1-\nu)} \{ b_1 \cdot [ 2 \cdot ce_0(X_1, X_2) - X_2 \cdot ce_{+1}(X_1, X_2) \\ + 2 \cdot ce_0(X_1, 2H-X_2) - (4H-X_2) \cdot ce_{+1}(X_1, 2H-X_2) + 2H \cdot (H-X_2) \cdot ce_{+2}(X_1, 2H-X_2) ] \\ + b_2 \cdot [ -se_0(X_1, X_2) + X_2 \cdot se_{+1}(X_1, X_2) \\ + se_0(X_1, 2H-X_2) + (2H+X_2) \cdot se_{+1}(X_1, 2H-X_2) - 2H \cdot (H-X_2) \cdot se_{+2}(X_1, 2H-X_2) ] \}$$

## ANNEXE 2

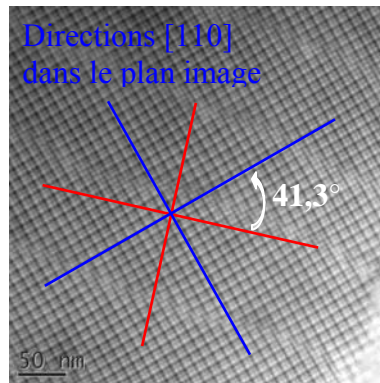
### Orientation des Images en vue plane pour Si (001)

Afin de déterminer l'orientation cristallographique sur les images de MET en vue plane à faible grossissement, j'ai utilisé le réseau carré de dislocation vis. En effet, les dislocations vis sont orientées selon la bissectrice de l'angle formé par les directions [110] du film et celle du substrat. Nous avons utilisé un échantillon de la plaque C4 pour cette calibration, où l'angle de torsion est de  $2,2^\circ$ .

Ci-dessous, nous pouvons voir un cliché de diffraction électronique (a) et une image (b) du joint de grain de la plaque C4. Le cliché de diffraction ne permet pas de distinguer la désorientation entre les deux cristaux. Ceci fixe donc la limite de précision de cette technique : l'erreur est de  $\pm 1,1^\circ$ .



(a)



(b)

Sur l'image, nous prenons donc la direction des dislocations vis pour référence. On mesure ici une rotation de  $41,3^\circ$  entre le cliché de diffraction et l'image réalisée ici à un grossissement de 50 000.

Le tableau suivant présente l'ensemble des résultats.

Grossissement	5K	6K	8K	10K	12K	15K	20K	25K	30K	40K	50K
Angle	$9,5^\circ$	$18,3^\circ$	$23,8^\circ$	$26,6^\circ$	$28,8^\circ$	$30,5^\circ$	$30,7^\circ$	$41,2^\circ$	$41,3^\circ$	$41,5^\circ$	$41,3^\circ$

- 
- [1] F.C. Frank and J.H. van der Merwe, *One-dimensional dislocations. I. Static theory* 205-215 *II. Misfitting monolayers and oriented overgrowth* 216-225, Proc. Roy. Soc. (London) A 198 (1949).
- [2] I.N. Stranski and L. Krastanow, *Zur theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander*, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-Naturwiss. Kl., Abt. IIb, 146 (1938) 797-810.
- [3] Y.W. Mo and M.G. Lagally, *Anisotropy in surface migration of Si and Ge on Si(001)*, Surf. Sci. 248, 313 (1991)
- [4] U. Köhler, O. Jusko, B. Müller, M Horn-von Hoegen, M. Pook, *Layer-by-layer growth of germanium on Si(100): strain-induced morphology and the influence of surfactants*, Ultramicroscopy 42-44, 832 (1992).
- [5] F. Iwawaki, M. Tomitori, O. Nishikawa, *STM study of initial stage of Ge epitaxy on Si(001)*, Ultramicroscopy 42-44, 902 (1992).
- [6] F. Wu, M.G. Lagally, *Ge induced reversal of surface stress anisotropy on Si(001)*, Phys. Rev. Lett. 75, 2534 (1995).
- [7] J. Tersoff, *Missing dimers and strain relief in Ge films on Si(001)*, Phys. Rev. B 45, 8833 (1992).
- [8] F. Liu, M.G. Lagally, *Interplay of Stress, Structure, and Stoichiometry in Ge-Covered Si(001)*, Phys. Rev. Lett. 76, 3156 (1996)
- [9] B. Voigtländer, M. Kästner, *Evolution of the strain relaxation in a Ge layer on Si(001) by reconstruction and intermixing*, Phys. Rev. B 60, R5121 (1999).

- 
- [10] F. Liu, F. Wu, M.G. Lagally, *Effect of Strain on Structure and Morphology of Ultrathin Ge Films on Si(001)*, Chem. Rev. 97, 1045 (1997).
- [11] R.M. Tromp, *Surface stress and interface formation*, Phys. Rev. B 47, 7125 (1993)
- [12] Y.W. Mo, D.E. Savage, B.S. Schwartzentruber, M.G. Lagally, *Kinetic pathway in Stranski-Krastanov growth of Ge on Si(001)*, Phys. Rev. Lett. 65, 1020 (1990)
- [13] S.M. Pintus, S.M. Stenin, A.I. Toropov, E.M. Trukanov, V.Y. Karasyov, *Morphological transformations of thin heteroepitaxial films*, Thin Solid Films 151, 275 (1987).
- [14] D. Dentel, *Croissances d'hétérostructures à base de Si et de Ge épitaxiées par jets moléculaires : rôle de la contrainte sur les diffusions de surface et les morphologies*, Thèse de l'université de Haute Alsace soutenue le 3 février 1999.
- [15] M. Kästner, B. Voigtländer, *Kinetically Self-Limiting Growth of Ge Islands on Si(001)*, Phys. Rev. Lett. 82, 2745 (1999).
- [16] B. Voigtländer, *Fundamental processes in Si/Si and Ge/Si epitaxy studied by scanning tunneling microscopy during growth*, Surf. Sci. Rep. 43, 127 (2001)
- [17] M.A. Lutz, R.M. Feenstra, P.M. Mooney, J. Tersoff, J.O. Chu, *Facet formation in strained  $Si_{1-x}Ge_x$  films*, Surf. Sci. 316, L1075 (1994).
- [18] F.M. Ross, R.M. Tromp, M.C. Reuter, *Transition states between pyramids and domes during Ge/Si island growth*, Science 286, 1931 (1999).

- 
- [19] S.A. Chaparro, Y. Zhang, J. Drucker, D. Chandrasekhar, D.J. Smith, *Evolution of Ge/Si(001) islands: Island size and temperature dependence*, J. Appl. Phys. 87, 2245 (2000).
- [20] F.M. Ross, J. Tersoff, R.M. Tromp, *Coarsening of self-assembled Ge quantum dots on Si(001)*, Phys. Rev. Lett. 80, 984 (1998).
- [21] T.I. Kamins, G. Medeiros-Ribeiro, D.A.A. Ohlberg, R.S. Williams, *Evolution of Ge islands on Si(001) during annealing*, J. Appl. Phys. 85, 1159 (1999).
- [22] J.A. Floro, G.A. Lucadamo, E. Chason, L.B. Freund, M. Sainclair, R.D. Twisten, R.Q. Hwang, *SiGe island shape transitions induced by elastic repulsion*, Phys. Rev. Lett. 80, 4717 (1998).
- [23] I. Daruka, J. Tersoff, A.-L. Barabási, *Shape transition in growth of strained islands*, Phys. Rev. Lett. 82, 2753 (1999).
- [24] C. Teichert, J. Tersoff, M.G. Lagally, *Self-organized island arrays in SiGe/Si multilayers*, Series on directions in condensed matter Physics, Morphological organisation in epitaxial growth and removal / ed. par Z. Zhang et M.G. Lagally, Singapour : World scientific, Vol. 14, 177 (1999).
- [25] D.J. Eaglesham, M. Cerullo, *Dislocation-free Stranski-Krastanow growth of Ge on Si(100)*, Phys. Rev. Lett. 64, 1943 (1990).
- [26] J. Villain et A. Pimpinelli, *Physique de la croissance cristalline*, Paris : Eyrolles, (1994)
- [27] J. Villain, A. Pimpinelli, D.E. Wolf, *Layer by layer growth in molecular beam epitaxy*, Comments Cond. Matt. Phys. 16, 1 (1992).

- 
- [28] J. Tersoff, C. Teichert, et M. G. Lagally. *Self-organization in growth of quantum dot superlattices*. Phys. Rev. Lett., 76(10) :1675, 4 Mars 1996.
- [29] C. Teichert, M. G. Lagally, L. J. Peticolas, J. C. Bean, et J. Tersoff. *Stress induced self organization of nanoscale structures in SiGe/Si multilayers films*. Phys. Rev. B, 53(24), 16334, 15 Juin 1996.
- [30] V. Le Thanh, V. Yam, P. Boucaud, F. Fortuna, C. Ulysse, D. Bouchier, L. Vervoot, et J. M. Lourtioz. *Vertically self organized Ge/Si(001) quantum dots in multilayer structures*. Phys. Rev. B, 60(8) :5851, 15 Août 1999.
- [31] Q. Xie, A. Madhukar, P. Chen, et N. P. Kobayashi. *Vertically self-organized InAs quantum box island on GaAs(100)*. Phys. Rev. Lett., 75(13) :2542, 25 Septembre 1995.
- [32] E. Sarigiannidou, *Electron Microscopy and III-Nitride Nanostructures*, Thèse de doctorat, Université J. Fourier Grenoble 1, Décembre 2004.
- [33] G. Springholz, M. Pinczolits, G. Bauer, H. H. Kang, et L. Salamanca-Riba. *Phase diagram of lateral and vertical ordering in self-organized PbSe quantum dot superlattice grown MBE*. J. Cryst. Growth, 227-228 :1126, Juillet 2001.
- [34] G. Springholz, M. Pinczolits, V. Holy, S. Zerlauth, I. Vavra, et G. Bauer. *Vertical and lateral ordering in self-organized quantum dot superlattices*. Physica E, 9(1) :149, Janvier 2001.
- [35] C. Teichert, M.G. Lagally, L.J. Peticolas, J.C. Bean, J. Tersoff, *Stress-induced self-organization of nanoscale structures in SiGe/Si multilayer films*, Phys. Rev. B 53 (1996) 16,334–16,337.

- 
- [36] H. Lee, J. A. Johnson, J. S. Speck, et P. M. Petroff. *Controlled ordering and positioning of InAs self-assembled quantum dots*. J. Vac. Sci. Tech. B, 18(4) :2193, 2000.
- [37] G. Jin, J. L. Liu, et K. L. Wang. *Regimented placement of self-assembled Ge dots on selectively grown mesas*. Appl. Phys. Lett., 76(24) :3591, 12 Juin 2000.
- [38] Z. Zhong, A. Halilovic, M. Mühlberger, F. Schäffler, et G. Bauer. *Ge island formation on stripepatterned Si (001) substrates*. Appl. Phys. Lett., 82(3) :445, 20 Janvier 2003.
- [39] T. I. Kamins, R. S. Williams, et D. P. Basile. *Self aligning of self assembled Ge islands on Si(001)*. Nanotechnology, 10(2) :117, Juin 1998.
- [40] Z. Zhong and G. Bauer. *Site-controlled and size-homogeneous Ge islands on prepatterned Si (001) substrates*, Appl. Phys. Lett., Vol. 84, No. 11, 15 March 2004
- [41] K. W. Guarini, C. T. Black, Y. Zhang, H. Kim, E. M. Sikorski, et I. V. Babich. *Process integration of self-assembled polymer templates into silicon nanofabrication*. J. Vac. Sci. Tech. B, 20(6) :2788, Novembre 2002.
- [42] U. Valbusa, C. Boragno, et F. Buatier de Mongeot. *Nanostructuring surfaces by ion sputtering*. J. Phys. : Cond. Matter, 14(35) :8153, 22 Août 2002.
- [43] R. Gago, R. Cuerno, M. Valera, C. Ballesteros, J.M. Abella. *Production of ordered silicon nanocrystals by low-energy ion sputtering*. Appl. Phys. Lett., Vol. 78, No. 21, 21 May 2001.
- [44] M. Kammler, R. Hull, M. C. Reuter, et F. M. Ross. *Lateral control of self-assembled island nucleation by focused-ion-beam micropatterning*. Appl. Phys. Lett., 82(7) :1093, 17 Février 2003.



- 
- [45] H. Omi, D. J. Bottomley, et T. Ogino, *Strain distribution control on the silicon wafer scale for advanced nanostructure fabrication*, Appl. Phys. Lett., 80(6) :1073, 11 Février 2002.
- [46] H. Omi, D. J. Bottomley, Y. Homma, et T. Ogino. *Wafer-scale engineering on silicon for fabrication of ultimately controlled nanostructures*. Phys. Rev. B, 67(11) :115302, 3 Mars 2003.
- [47] A. E. Romanov, P. M. Petroff, et J. S. Speck. *Lateral ordering of quantum dots by periodic subsurface stressors*. Appl. Phys. Lett., 74(16) :2280, 19 Avril 1999.
- [48] A. Bourret. *How to control the self-organization of nanoparticles by bonded thin layers*. Surf. Sci., 432(1-2) :37, 9 Juillet 1999.
- [49] H. Brune, M. Giovannini, K. Bromann & K. Kern, *Self-organized growth of nanostructure arrays on strain-relief patterns*, Nature, Vol 394, 1998.
- [50] S. Yu Shiryayev, F. Jensen, J. L. Hansen, J. W. Petersen, et A. N. Larsen. *Nanoscale structuring by misfit dislocations in  $Si_{1-x}Ge_x/Si$  epitaxial systems*. Phys. Rev. Lett., 78(3) :503, 20 Janvier 1997.
- [51] Y. H. Xie, S. B. Samavedam, M. Bulsara, T. A. Langdo, et E. A. Fitzgerald. *Relaxed template for fabricating regularly distributed quantum dots arrays*. Appl. Phys. Lett., 71(24) :3586, 15 Décembre 1997.
- [52] K. Häusler, K. Eberl, F. Noll, et A. Trampert. *Strong alignment of self-assembling InP quantum dots*. Phys. Rev. B, 54(7) :4913, 15 Août 1996.
- [53] F.M. Ross. *Growth processes and phase transformations studied by in Ge transmission electron microscopy*. IBM J. Res. Develop, 44(4) :489, 4 Juillet 2000.

- 
- [54] R.A. Wind, M. J. Murtagh, F. Mei, Y. Wang, M. A. Hines, S. L. Sass. *Fabrication of nanoperic surface structures by controlled etching of dislocations in bicrystals*. Appl. Phys. Lett., Vol. 78, No. 15, 9 April 2001.
- [55] F. Leroy, J. Eymery, P. Gentile and F. Fournel, *Controlled surface nanopatterning with buried dislocation arrays*, Surf. Sci. 545, 211 (2003).
- [56] K. Rousseau, J. L. Rouvière, F. Fournel and H. Moriceau. *Stability of interfacial dislocations in (001) silicon surficial grains boundaries*. Appl. Phys. Lett., Vol. 80, No. 22, 3 June 2002.
- [57] R. Baudoing Savoie, M. De Santis, M.C. Saint Lager, P. Dolle, O. Geaymond. *A new UHV diffractometer for surface structure and real time molecular beam deposition studies with synchrotron radiations at ESRF*, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 149, 213 (1999)
- [58] Y. Lee, J. Y. Juang, J. H. Ou, Y. F. Chen, K. H. Wu, T. M. Uen, and Y. S. Gou, *RHEED intensity oscillations in homoepitaxial growth of SrTiO<sub>3</sub> films*, Physica B 284-288, 2099 (2000).
- [59] K. Inumaru, T. Ohara, S. Yamanaka, *Pulsed laser deposition of epitaxial titanium nitride on MgO(001) monitored by RHEED oscillation*, Appl. Surf. Sci. 158, 375 (2000)
- [60] P. Markiewicz, M.C. Goh, *Simulation of atomic force microscope tip-sample/sample-tip reconstruction*, J. Vac. Sci. Technol. B 13 (1995) 1115-1118.
- [61] J.M. Cowley. *Electron Diffraction Techniques*. Oxford University Press, New York, 1992.
- [62] D.B. Willimas and C.B. Carter. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. Plenum Press, New York and London, 1996.

- 
- [63] J. M. Cowley. *Diffraction physics*. North-Holland Publishing Company - Amsterdam, 1975.
- [64] J. Baruchel, J. L. Hodeau, M. S. Lehmann, J. R. Regnard, et C. Schlenker. *Neutron and synchrotron radiation for condensed matter studies*, volume 1-3. Les Editions de Physique. Springer-Verlag, 2002. HERCULES courses.
- [65] W. C. Marra, P. Eisenberger, et A. Y. Cho. *X-ray total external reflexion Bragg diffraction : a structural study of the GaAs-Al interface*. J. Appl. Phys., 50(11) :6927, Novembre 1979.
- [66] V. Holý, U. Pietsch, et T. Baumbach. *High-resolution X-ray scattering from thin films and multilayer*, volume 149. Springer Tracts in Modern Physics, 1998.
- [67] G. Renaud. *Oxide surfaces and metal/oxide interfaces studied by grazing incidence X-ray scattering*. Surf. Sci. Reports, 32(1/2), Septembre 1998.
- [68] H. Dosch, *Critical phenomena at surfaces and interfaces : evanescent X-ray and neutron scattering*, Springer Tracts in modern physics, vol. 126, springer-Verlag (1992).
- [69] Marie-Benoîte Veron. *Etude des reconstructions de surface de CdTe par diffraction de rayons X et d'électrons en incidence rasante*. Thèse, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 6 Juin 1996.
- [70] J. P. Hirth and J. Lothe. *Theory of dislocations*, 2sd edition. (Wiley Interscience, New York), 1982.
- [71] A.H. Cottrell, *Dislocations and plastic flow in crystals*, Oxford : Clarendon Press (1953).

- 
- [72] A. K. Head, *Phil. Mag.*, 44, Proc. Phys. Soc. B, 66, 783 (1953).
- [73] F. C. Frank. *Defects in crystalline solids*, page 159. London : Physical Society, 1954.
- [74] S. Amelinckx, *Dislocations in particular structures*, Dislocations in solids, Vol 2, chap. 6 , F. R. N. Nabarro (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1979).
- [75] J. Coelho, G. Patriarche, F. Glas, G. Saint-Girons, I. Sagnes, and L. Largeau. *Buried dislocation networks designed to organize the growth of III-V semiconductor nanostructures*. *Phy Rev. B* 70, 155329 (2004).
- [76] T. Akatsu, R. Scholz, U. Gösele, *Dislocation structure in low-angle interfaces between bonded Si(001) wafers*, *J. Mat. Sc.* 39 (2004), 3031 – 3039.
- [77] K. Rousseau, J. Eymery, F. Fournel, J.-P. Morniroli and J.-L. Rouvière, *(001) silicon surfacial grain boundaries obtained by direct wafer bonding process: accurate control of the structure before bonding*, *Phil. Mag.*, 85, No. 21, 21 July 2005, 2415–2448
- [78] W. Bollmann. *Crystal Defects and Crystalline interfaces*. Springer Verlag Berlin, 1970.
- [79] W. Bollmann. *Crystal Lattices, Interfaces, Matrices*. (Booman Ed.) 1982.
- [80] A. P. Sutton, R. W. Balluffi. *Interfaces in crystalline materials*. Oxford Science Publications, 1995.
- [81] R. Bonnet et J. L. Verger-Gaugry. *Couche épitaxiale mince sur un substrat semi-infini : rôle du désaccord paramétrique et de l'épaisseur sur les distorsions élastiques*. *Phil. Mag. A*, 66(5), p.849, 1992.

- 
- [82] R. Bonnet, *Phil. Mag. A*, 43, p. 1143, 1981.
- [83] C.T. Forwood and L.M. Clarebrough. *Electron Microscopy of interfaces in metals and alloys*, Adam Hilger, 1991.
- [84] M. Nielsen, M. Poulsen, O. Bunk, C. Kumpf, R. Feidenhans'l, R. L. Johnson, F. Jensen, and F. Grey, *Mapping strain fields in ultrathin bonded Si wafers by x-ray scattering*, *Appl. Phys. Lett.* 80, 3412 (2002).
- [85] A. E. Romanov, P. M. Petroff, et J. S. Speck. *Lateral ordering of quantum dots by periodic subsurface stressors*. *Appl. Phys. Lett.*, 74(16) :2280, 19 Avril 1999.
- [86] A. Roche, *Les théorie de l'adhésion et mesure de l'adhérence, Le vide et les couches minces*, 47-257 (1991) p197
- [87] M. Benamara. *Contribution à l'étude des interfaces de soudure directe dans le silicium*. Thèse, Université Paul Sabatier, 12 Juillet 1996.
- [88] H. Föll et D. Ast. *TEM observations on grains boundaries in sintered silicon*. *Phil. Mag. A*, 40(5) :589, 1979.
- [89] J. L. Rouviere, K. Rousseau, F. Fournel, and H. Moriceau. *Huge differences between low- and high-angle twist grains boundaries: The case of ultrathin (001) Si films bonded to (001) Si wafers*. *Appl. Phys. Lett.* 77, 1135 (2000)
- [90] Frank Fournel. *Réalisation par adhésion moléculaire d'un substrat induisant l'auto-organisation latérale et contrôlée du dépôt de nanostructures*. Thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble 1, 18 Juin 2001.
- [91] Q.Y. Tong, E. Schmidt, U. Gösele and M.Reiche. *Hydrophobic silicon wafer bonding*. *Appl. Phys. Lett.* 64 (5), 625 (1994)

- 
- [92] U. Gösele, Q.Y. Tong, *Semiconductor wafer bonding : Science and Technology*, The Electrochem society series, ed. Wiley Inter-Science (1999).
- [93] W. Kern. *The evolution silicon wafer cleaning technology*. J. Electrochem. Soc. 137-6 (1990) p. 1887.
- [94] G.K. Celler, D.L. Barr, and J.M. Rosamilia. *Thining of Si in SOI wafers by the SCI standard clean*. IEEE international SOI conference, 114, (1999).
- [95] K.Rousseau, *Etude géométrique, structurale et chimique par microscopie électronique en transmission de joints de grains de surface dans Si*, Thèse de doctorat, Université de Paris VI, (2002).
- [96] R. Bonnet, E. E. Laufer, Phys. Sol. Stat. (a), 40, 599, (1977).
- [97] R. W. Balluffi, S. L. Sass and T. Schober. Phil. Mag., 26, 585 (1972).
- [98] R.S. Phillpot, D. Wolf, Phil. Mag. A 60, 545 (1989).
- [99] J. P. Becker, R. G. Long, and J. E. Mahan, *Reflection high-energy electron diffraction patterns of carbide-contaminated silicon surfaces*, J. Vac. Sci. Technol. A 12, 174 (1994).
- [100] G. D. Wilk, Y. Wei, H. Edwards, and R. M. Wallace. *In situ Si flux cleaning technique for producing atomically flat Si(100) surfaces at low temperature*. Appl. Phys. Lett. 70, 2288 (1997).
- [101] F. Leroy, *Diffusion centrale des rayons X en incidence rasante appliquée à l'étude in situ de la croissance de nanostructures : Vers la croissance auto-organisée*, Thèse de doctorat, Université J. Fourier, (2004).







---

**Résumé :**

L'élaboration de nanostructures semi-conductrices ordonnées, contrôlées en taille et en position, est un enjeu technologique important pour satisfaire les besoins de miniaturisation des circuits actuels de la micro/nano-électronique. Dans cette thèse, une méthode originale d'organisation latérale de nanostructures a été explorée et appliquée au cas de nanostructures de germanium épitaxiées sur silicium (001). Cette technique utilise un réseau de dislocations de flexion proche de la surface libre du substrat, obtenu par collage moléculaire. Un champ de déformation élastique, périodique, se propageant de l'interface de collage jusqu'à la surface des échantillons, nous avons pu obtenir une croissance organisée de nanostructures de germanium.

**Mots Clés :**

Collage moléculaire, épitaxie par jet moléculaire, silicium, germanium, nanostructure, microscopie électronique en transmission, champs de déformation.

**Abstract :**

The growth of ordered semiconductor nanostructures, with a controlled size and position, is a major technological challenge. In this study, we propose an original method to grow by molecular beam epitaxy ordered germanium nanostructures on silicon (001). A periodic array of tilt dislocations is obtained by molecular bonding, and induce a periodic strain field at the surface of the substrate. The observed organization of germanium nanostructures is due to the strain field generated on the silicon surface by an interfacial tilt dislocation array.

**Key words :**

Molecular bonding, molecular beam epitaxy, silicon, germanium, nanostructure, transmission electron microscopy, strain field.

---