



**HAL**  
open science

# EVOLUTION MORPHOLOGIQUE DES NANOSTRUCTURES $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ PENDANT LA CROISSANCE PAR EJM

Alina Pascale

► **To cite this version:**

Alina Pascale. EVOLUTION MORPHOLOGIQUE DES NANOSTRUCTURES  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  PENDANT LA CROISSANCE PAR EJM. Matière Condensée [cond-mat]. Université de la Méditerranée - Aix-Marseille II, 2003. Français. NNT : . tel-00504903

**HAL Id: tel-00504903**

**<https://theses.hal.science/tel-00504903>**

Submitted on 21 Jul 2010

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

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

UNIVERSITE DE LA MEDITERRANEE

**THESE**

Présentée pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR  
DE L'UNIVERSITE DE LA MEDITERRANEE**

Discipline : **Sciences des Matériaux**

Soutenue publiquement  
par

**Alina Mihaela PASCALE**

---

**EVOLUTION MORPHOLOGIQUE DES  
NANOSTRUCTURES  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  PENDANT LA  
CROISSANCE PAR EJM**

---

Soutenance prévue le 30 octobre 2003 à Marseille devant la commission  
d'examen composée de :

**J. DERRIEN**

**J. EYMERY**

Rapporteur

**O. PIERRE - LOUIS**

**A. PIMPINELLI**

**P. POLITI**

Rapporteur

**A. RONDA**

Thèse préparée au Centre de Recherche sur les Mécanismes de la Croissance Cristalline  
CRMC<sup>2</sup>-CNRS, Campus de Luminy, Marseille.

*A ma mère, à Youness  
et à la mémoire de mon père...*

# Remerciements

*Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au sein de l'équipe Nanostructures, au Centre de Recherche sur les Mécanismes de la Croissance Cristalline (CRMC<sup>2</sup>), Marseille, en collaboration avec l'équipe de Croissance du Laboratoire des Sciences et Matériaux pour l'Electronique et d'Automatique (LASMEA), Clermont-Ferrand. Je remercie les directeurs respectifs de ces deux unités de recherche, les Professeurs Jacques DERRIEN et Jean-Paul GERMAIN, de m'y avoir accueilli. De plus, j'adresse mes remerciements à Monsieur Jacques DERRIEN pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.*

*Je tiens à exprimer mes remerciements les plus sincères à mes deux coordinateurs : Madame Isabelle BERBEZIER et Monsieur Antoine RONDA (CRMC<sup>2</sup>), ainsi que à mon directeur de thèse : Monsieur Alberto PIMPINELLI, professeur de l'Université Blaise Pascal Clermont II, pour la confiance qu'ils m'ont témoignée en acceptant d'encadrer ce travail. Qu'ils veuillent bien trouver ici ma reconnaissance pour tout ce qu'ils m'ont appris, pour leurs nombreuses suggestions et leurs conseils, pour leur grande disponibilité, pour leur patience et surtout pour leur esprit de recherche qu'ils ont su me transmettre, sans oublier leurs grandes qualités humaines. Grâce à leur renommée internationale j'ai eu l'opportunité de participer à de nombreuses Conférences et Colloques et de rencontrer des grandes personnalités du monde scientifique et pour cela aussi je les en remercie vivement.*

*Je remercie également Monsieur Joël EYMERY, directeur de recherches, responsable du Laboratoire Silicium Nanoélectronique Photonique et Structure (SiNaPS) du CEA Grenoble/DSM/DRFMC/SP2M, et Monsieur Paolo POLITI, directeur de recherches à l'Istituto di Fisica Applicata "Nello Carrara", Florence, Italie, pour l'œil critique qu'ils ont porté sur mon manuscrit, en acceptant d'être rapporteurs de ce travail. J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Olivier PIERRE-LOUIS qui a pris le temps de s'intéresser à mes résultats en dépit de son emploi du temps très chargé. Je le remercie pour les discussions scientifiques qu'on a pu aborder, ainsi que pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse.*

*L'encadrement de ce travail par deux laboratoires différents m'a offert l'occasion de passer plusieurs mois durant de cette thèse au sein de l'équipe de Croissance du LASMEA, Clermont-Ferrand. Je remercie vivement les membres de cette équipe qui m'ont très rapidement intégré. J'adresse un remerciement particulier à Arnaud VIDECOQ pour nos nombreuses discussions. Je ne peux pas oublier l'ensemble des doctorants et post-doctorants du LASMEA qui ont rendu mon séjour à Clermont-Ferrand très agréable et enrichissant. Merci à tous!*

*A travers le réseau européen SiGeNet, j'ai eu la chance de travailler un mois et demi (mi octobre à décembre 2001) au sein du Département de Physique de l'Université de Crète, dans l'équipe de Professeur Pantelis C. KELIRES. Je le remercie de m'avoir si bien accueilli. Je tiens à remercier également l'ensemble des étudiants de son équipe et, en particulier à Ioannis REMEDIKIS qui n'a jamais hésité à m'accorder tout son soutien scientifique et moral.*

*J'adresse tous mes remerciements aux nombreuses personnes qui m'ont aidé et m'ont soutenu tout au long de ces trois années : Mademoiselle Chu Chun FU pour son aide et son esprit scientifique avisé, Monsieur Andrès SAUL pour sa patience et sa grande disponibilité, Messieurs Javier FUHR, Philippe SONNET, Stéphane OLIVIER et Jean-Jacques METOIS pour nos nombreuses discussions, Messieurs Frédéric AUGIER, Fabien ROSIER et George SITJA pour leur générosité envers mes nombreux problèmes informatiques.*

*J'exprime toute ma gratitude à tous les membres du réseau européen SiGeNet, réseau qui a rendu possible la mise en œuvre de ce travail de thèse. Je remercie les six laboratoires partenaires : HFP (Autriche), FORTH (Grèce), CRMC2 (France), INFM (Italie), MPI Stuttgart (Allemagne), PSI (Suisse) et l'ensemble de leur personnel. C'est grâce à ce programme européen que j'ai eu l'opportunité de découvrir l'Europe et son monde scientifique.*

*Je ne saurais terminer ici sans remercier tous mes amis, anciens et nouveaux dans notre équipe : Pierre David Szkutnik, Stéphanie Bozzo, Guillaume Guirleo, Fabien Volpi, Alain Portavoce, Marion Descoins, Marco Di Marino, Alexandre Cuenat, Alim Karmous, Kacem Ismail, Kein Nguyen-Duc et Franck Bassani, sans qui ces quelques années passées au laboratoire n'auraient pas été aussi agréable. Un grand merci également à tous les membres du CRMC2 (et futur CRMCN), qu'ils soient chercheurs, étudiants, techniciens ou secrétaires, grâce auxquels ce travail s'est déroulé dans une excellente atmosphère scientifique et humaine.*

*Enfin, je remercie l'ensemble de ma famille et en particulier ma mère pour son soutien permanent, ses encouragements et sa confiance en moi. Un grand merci et ma profonde reconnaissance à Youness, car grâce à son soutien quotidien et son aide moral et scientifique cette thèse a pu aboutir. Je finirai en adressant un grand hommage à mon père, décédé huit ans auparavant, mais sans qui je ne serai pas là aujourd'hui ....*

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Mécanismes de croissance : état de l'art et problématique</b>	<b>5</b>
<b>I.1. Description du système</b>	<b>5</b>
I.1.1. Le Silicium.....	6
I.1.1-A Si(001).....	8
I.1.1-B Si(111).....	10
I.1.2. L'alliage SiGe.....	11
<b>I.2. Régimes et modes de croissance</b>	<b>12</b>
I.2.1. Régimes de croissance.....	13
I.2.2. Modes de croissance.....	14
I.2.2-A Croissance $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}(001)$ .....	17
I.2.2-B Croissance $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}(111)$ .....	18
<b>I.3. Nanostructuration</b>	<b>19</b>
I.3.1. Structuration naturelle.....	19
a) Les instabilités cinétiques.....	21
b) Le facettage.....	21
c) Les instabilités dues à la contrainte.....	22
I.3.1-A L'auto-structuration.....	22
I.3.1-B Structuration chimique.....	25
I.3.2. Structuration artificielle.....	26
I.3.2-A Structuration par lithographie.....	26
I.3.2-B Structuration par pulvérisation.....	28
I.3.2-C Structuration par un champ de contrainte.....	30
<b>I.4. Auto-organisation de nanostructures</b>	<b>31</b>

I.4.1. Auto-organisation spontanée.....	31
I.4.2. Auto-organisation grâce à la pré-structuration naturelle du substrat.....	34
I.4.3. Auto-organisation grâce à la pré-structuration artificielle du substrat.....	38
Conclusion.....	42
Références bibliographiques.....	43
<b>Chapitre II: Rappels sur les instabilités de croissance</b>	<b>49</b>
<b>II.1. Le modèle BCF</b>	<b>49</b>
<b>II.2. Instabilités cinétiques</b>	<b>53</b>
II.2.1. L'effet Schwoebel.....	53
II.2.2. L'instabilité de mise en paquets des marches.....	54
II.2.2-A Origine physique.....	54
II.2.2-B Formalisme de l'instabilité.....	56
II.2.3. L'instabilité de méandrage.....	58
II.2.3-A Origine physique.....	58
II.2.3-B Formalisme de l'instabilité.....	59
<b>II.3. Instabilités énergétiques</b>	<b>61</b>
II.3.1. Le facettage.....	61
II.3.1-A Origine physique.....	61
II.3.1-B Formalisme de l'instabilité.....	62
II.3.2. L'instabilité induite par la contrainte.....	63
II.3.2-A Origine physique.....	64
II.3.2-B Formalisme de l'instabilité.....	64
Références bibliographiques.....	69
<b>Chapitre III: Description des outils théoriques</b>	<b>73</b>
<b>III.1. Une hiérarchie des méthodes</b>	<b>73</b>
III.1.1. Les méthodes <i>ab initio</i> .....	74
III.1.2. La dynamique moléculaire.....	74
III.1.3. La méthode de Monte Carlo cinétique.....	75
III.1.4. Les méthodes continues.....	76
<b>III.2. La méthode de Monte Carlo</b>	<b>76</b>

III.2.1. La méthode Metropolis.....	78
III.2.1-A1 L'ensemble canonique.....	78
III.2.1-A2 L'ensemble isobare-isotherme.....	79
III.2.1-A3 L'ensemble grande-canonique.....	79
III.2.1-B Chaîne de Markov.....	80
III.2.2. Monte Carlo cinétique.....	82
III.2.2-A Utilisation des chaînes de Markov.....	82
III.2.2-B Choix d'un événement.....	82
<b>III.3. Modèles utilisés</b>	<b>83</b>
III.3.1. Le modèle cinétique.....	84
III.3.2. Le modèle statistique-thermodynamique.....	85
Références bibliographiques.....	88

**Chapitre IV: Etude expérimentale et modélisation des instabilités de croissance**      **90**

<b>IV.1. Si/Si(001)</b>	<b>90</b>
IV.1.1. Résultats expérimentaux.....	90
IV.1.1-A Evolution avec la température de croissance.....	91
IV.1.1-B Evolution avec l'épaisseur déposée.....	92
IV.1.2. Modélisation MC cinétique.....	93
IV.1.2-A Evolution avec la température de croissance.....	96
Mécanisme microscopique.....	100
IV.1.2-B Evolution avec le temps de dépôt.....	101
IV.1.3. Conclusions.....	103
<b>IV.2. Si/Si(111)</b>	<b>103</b>
IV.2.1. Résultats expérimentaux.....	104
IV.2.1-A Evolution avec la température de croissance.....	104
IV.2.1-B Evolution avec l'épaisseur déposée.....	105
IV.2.2. Modélisation MC cinétique.....	107
IV.2.2-A Le modèle isotrope.....	107
IV.2.2-B Le modèle anisotrope.....	109
IV.2.3. Conclusions.....	110
<b>IV.3. SiGe/Si(001)</b>	<b>110</b>
IV.3.1. Résultats expérimentaux.....	112



IV.3.1-A Evolution avec la concentration en Ge.....	112
IV.3.1-B Evolution avec l'épaisseur de dépôt.....	115
IV.3.2. Modélisation MC cinétique.....	117
IV.3.3. Conclusions.....	118
Références bibliographiques.....	119
<b>Chapitre V: Auto-assemblage des îlots de Ge</b>	<b>121</b>
<b>V.1. Observations expérimentales</b>	<b>121</b>
<b>V.2. Modélisation MC statistique-thermodynamique</b>	<b>124</b>
V.2.1. Structures utilisées dans les simulations.....	124
V.2.2. Etude de la contrainte avant interdiffusion.....	129
V.2.3. Etude de l'interdiffusion.....	134
V.2.4. Etude de la contrainte après interdiffusion.....	137
V.2.5. Conclusions.....	140
Références bibliographiques.....	142
<b>Conclusion</b>	<b>143</b>
<b>Annexe</b>	<b>145</b>

# Introduction

Depuis l'invention du transistor en 1948, l'industrie de la microélectronique se caractérise par une constante amélioration en termes de technologies de conception, de fabrication et de performances des composants. Cet accroissement des performances se traduit par l'application de la microélectronique dans de nombreux domaines comme l'électronique grand public, l'informatique, les télécommunications, l'automobile ou encore les systèmes de contrôle et d'automatisation industrielle.

Actuellement la majeure partie des composants est réalisée à base de Silicium. Les composants à base de semi-conducteurs III-V offrent des performances supérieures au Si dans le domaine de l'optoélectronique et des dispositifs haute-fréquence notamment. Cependant, leur coût de production reste élevé et leur intégration sur Si complexe. Les hétérostructures à base d'alliage Silicium Germanium (SiGe) présentent des propriétés électriques intéressantes en termes de performances, avec l'avantage d'une intégration relativement aisée dans la technologie silicium. Des hétérostructures HBT (heterojunction based transistor) SiGe sont d'ailleurs en production. Par ailleurs, l'amélioration des performances des composants passe par une diminution de leur taille. Cependant, les limites de la technologie actuelle de fabrication des composants seront atteintes dans les prochaines années. Pour dépasser ces limites, de nouveaux types ou concepts de composants doivent être envisagés. Parmi ceux-ci, les composants à bases de nanostructures (transistors à boîtes quantiques (DOTFET), mémoires à nanocristaux...), apparaissent très prometteurs pour l'électronique du futur et font donc l'objet de nombreuses recherches.

Pour ces types de composants, la taille et l'organisation des structures doivent être contrôlées à l'échelle nanométrique. Plusieurs voies sont explorées pour la réalisation de telles nanostructures organisées. Concernant l'organisation des nanostructures, deux familles de processus peuvent être distinguées. L'organisation "artificielle" et l'organisation "naturelle" (ou auto-organisation). Dans le premier cas, un outil ou procédé "externe" au système est utilisé pour réaliser l'organisation. Ce type de procédé souvent sophistiqué s'avère en général complexe et coûteux à mettre en oeuvre. Dans le deuxième cas, l'organisation s'appuie sur l'apparition d'un ordre à longue distance spontanée, sans intervention extérieure. Un système peut ainsi se trouver initialement dans un état fortement aléatoire et, sans influence de l'extérieur, devenir de plus en plus organisé. Ces processus d'auto-organisation se retrouvent dans de nombreux domaines et en particulier dans l'épithaxie. Par exemple, l'homoépithaxie Si/Si vicinal peut, dans certaines conditions, conduire à l'apparition de "motifs" périodiques. En hétéroépithaxie également on peut observer dans certains cas, la formation de nanostructures 2D ou 3D auto-organisées. Dans le cas du système Ge/Si qui nous intéresse ici, les deux matériaux présentent une différence de paramètre de maille  $\sim 4,2\%$  et la croissance de type Stranski-Krastanov conduit à la formation spontanée de petits îlots de Ge.

De nombreuses études systématiques en fonction des conditions de croissance ont été menées, notamment dans notre équipe, et ont montré les limites de ce processus en terme de

taille, densité et organisation des îlots. L'idée est alors de développer un processus en deux étapes défini de la façon suivante:

Dans une première étape on forme la nanostructuration du substrat. Le but de cette nanostructuration est de créer une couche "tampon" présentant des sites de nucléation préférentiels organisés. L'utilisation des instabilités de croissance est un moyen efficace pour créer la nanostructuration des surfaces. Ces instabilités peuvent être de plusieurs origines: instabilités cinétiques, instabilités induites par la contrainte. C'est dans le cadre de la compréhension de ces mécanismes d'auto-structuration de surface par les instabilités que s'inscrit l'étude rapportée dans la première partie de ce mémoire.

Dans une deuxième étape, on va faire croître du Ge sur cette couche tampon. Grâce à la nanostructuration de celle-ci, la nucléation du Ge n'est plus "aléatoire" et les îlots de Ge vont s'organiser selon les motifs prédéfinis. Dans la deuxième partie de la thèse nous étudierons l'influence des motifs (représentés par des marches à la surface du substrat) sur la nucléation des îlots et sur leur morphologie.

Le travail présenté ici est à la fois une étude expérimentale et théorique de l'évolution des morphologies des surfaces pendant la croissance épitaxiale Si(Ge)/Si. La technique de croissance utilisée est l'épitaxie par jets moléculaires (EJM). Cette technique permet un contrôle à l'échelle atomique du dépôt et, de façon indépendante, des paramètres de croissance. De plus, elle s'effectue dans des conditions de très grande pureté. Cette technique est donc parfaitement adaptée à l'étude des instabilités de croissance.

Les simulations ont pour but de reproduire et de comprendre les structures observées expérimentalement en proposant un ensemble de mécanismes microscopiques mis en jeu dans le développement des instabilités de croissance. Cette connaissance devrait permettre de pouvoir prédire les conditions expérimentales conduisant à une auto-structuration efficace.

Ce manuscrit est divisé en cinq chapitres. **Le premier chapitre** propose une description générale de systèmes qui font l'objet de notre étude, c'est-à-dire des surfaces de Si(001) et Si(111), mais aussi du système SiGe en épitaxie sur Si. Nous décrivons ensuite les modes de croissance de ces systèmes, puis nous donnons une brève revue sur les différents moyens de nanostructuration du substrat.

**Le deuxième chapitre** est consacré aux instabilités. Les différentes origines évoquées pour l'apparition des instabilités et la complexité des processus mis en jeu sont détaillés.

Dans **le troisième chapitre** nous présentons la hiérarchie des outils de simulation susceptibles d'être utilisés pour l'étude de la croissance épitaxiale. L'approche par la méthode de Monte Carlo cinétique se situe à la frontière entre le microscopique et le macroscopique. Nous rappelons ensuite les fondements mathématiques des différentes méthodes de Monte Carlo. Enfin, nous décrivons les modèles, cinétique et statistique-thermodynamique, que nous avons développés à partir de ces méthodes.

**Le quatrième chapitre** regroupe les observations expérimentales des morphologies de surface concernant la croissance épitaxiale de systèmes: Si/Si(001), Si/Si(111) et SiGe/Si(001), ainsi que les simulations Monte Carlo cinétiques qui reproduisent ces observations. Nous étudions, à la fois expérimentalement et par modélisation, l'évolution des morphologies de croissance en fonction de plusieurs paramètres de croissance: température de dépôt, épaisseur de la matière déposée, désorientation du substrat.

Dans **le cinquième chapitre** nous étudions la nucléation et l'évolution morphologique des îlots de Ge/Si(001) en fonction de la désorientation du substrat, c'est à dire en fonction de la densité de marches sur le substrat. Le système étudié consiste en un îlot de Ge pur, une couche de mouillage de Ge et le substrat de Si. Le modèle Monte Carlo statistique-thermodynamique utilisé permet de calculer la distribution des contraintes et l'interdiffusion Ge/Si dans les trois composantes du système. L'influence de la présence de marches sous l'îlot ou à côté de l'îlot est analysée grâce à ce modèle.



# Chapitre I

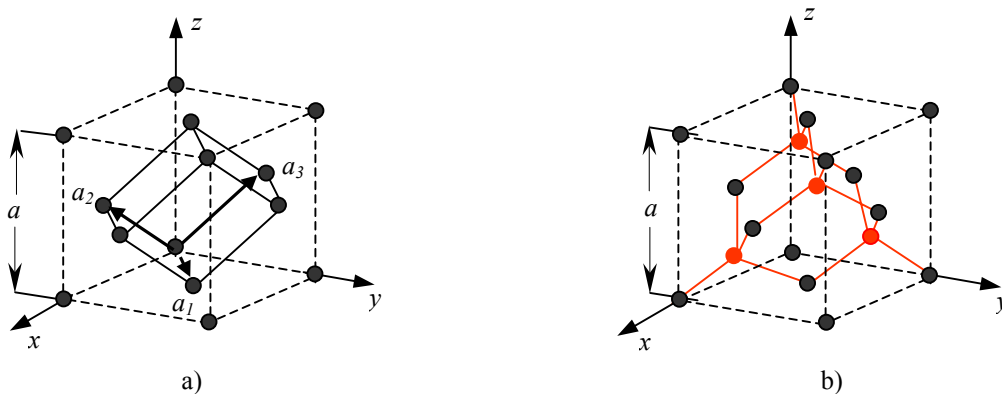
## Mécanismes de croissance : état de l'art et problématique

Ce premier chapitre débute par une présentation générale du système étudié, l'alliage de silicium-germanium. Au cours de cette présentation nous introduirons des termes comme : surface nominale, surface vicinale, adatoms, et nous décrirons les surfaces (001) et (111) du silicium. Ensuite nous rappellerons les mécanismes fondamentaux de la croissance d'alliages  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  (avec  $x$  variant entre 0 et 1), en décrivant les modes et les régimes de croissance homo- et hétéro-épitaxiale. Puis nous présenterons les principaux moyens de structuration des substrats : naturels et artificiels. Finalement, nous exposerons quelques exemples généraux d'auto-assemblage des nanostructures et nous montrerons les travaux effectués au sein de notre équipe concernant l'auto-organisation des boîtes quantiques de Ge.

### I.1. Description du système

L'alliage de silicium-germanium (SiGe) est un semi-conducteur important pour ses applications dans les circuits intégrés à grande vitesse. Les circuits utilisant les propriétés des jonctions Silicium-SiGe peuvent être beaucoup plus rapides que ceux qui emploient le silicium seul.

Classés dans la colonne IV du tableau périodique de Mendeleiev, le silicium (Si) et le germanium (Ge) cristallisent selon une structure de type diamant, dans le système cubique à faces centrées. Dans ce système, la maille primitive n'est pas un cube mais un rhomboèdre équivalent à celui représenté sur la figure I-1a [Savopal, 1990]. Le motif de la structure diamant est constitué par deux atomes, l'un à la position (0,0,0), l'autre au quart de la diagonale principale du cube (cf. figure I-1b). La maille élémentaire du Si et du Ge contient donc deux atomes. Une surface plane de silicium ou de germanium parallèle à un axe (001) a une symétrie carrée, tandis qu'une surface parallèle à un axe (111) a une symétrie ternaire.



**Figure I-1 :** Réseau cubique à faces centrées. a) Le rhomboèdre construit sur les vecteurs  $a_1 = (a/2)(i + j)$ ,  $a_2 = (a/2)(i + k)$ ,  $a_3 = (a/2)(j + k)$  en est la maille primitive. b) la structure cristalline du diamant (en rouge sont représentées les atomes au quart de la diagonale principale du cube).

### I.1.1. Le silicium

L'origine du nom "silicium" vient du mot latin "silex". Le silicium est le septième élément par ordre d'abondance dans l'univers et le deuxième sur Terre, après l'oxygène. Il constitue près de 26% de l'écorce terrestre. Sa configuration électronique s'écrit de la manière suivante :  $[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$ .

L'histoire scientifique du silicium commence en 1800, quand Sir Humphry Davy suggère que la silice est un élément composé, ce que dès 1787 Antoine Laurent de Lavoisier avait déjà soupçonné. Le silicium amorphe, impur, a été probablement obtenu par Joseph Gay-Lussac et Louis Thenard en 1811, mais l'isolement du Si élémentaire est crédité au chimiste suédois Jöns Jacob Berzelius en 1824, quand il réussit à le séparer de ses composés. Le silicium cristallin a été obtenu pour la première fois en 1854 par Henri Sainte-Claire Deville.

Les plans (100), (110) et (111) du silicium correspondent à des plans de bas indices. La représentation de ces plans, tout comme leur direction respective notée [100], [110] et [111], est donnée par la figure I-2.

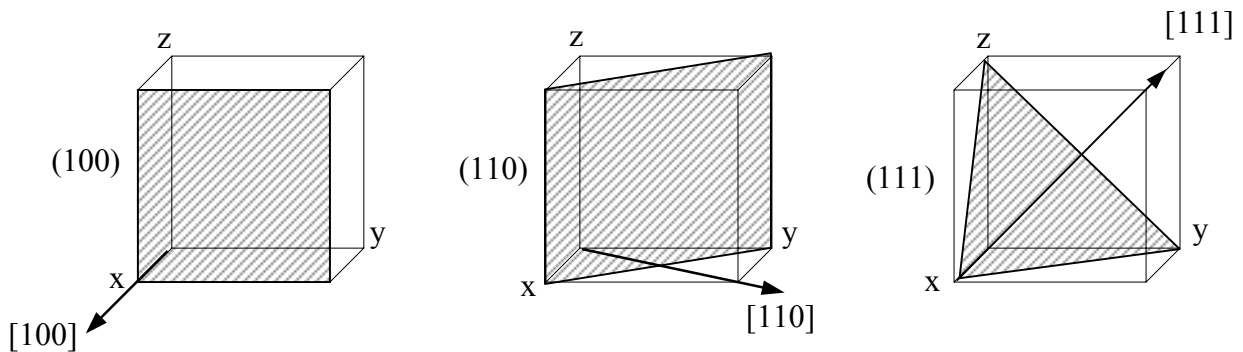
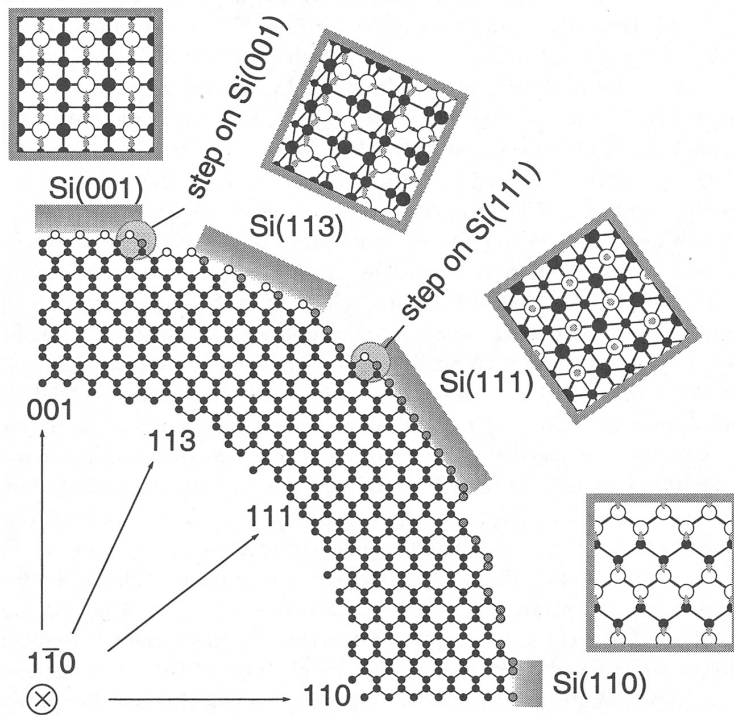


Figure I-2 : Illustration géométrique (en grisé) des plans (100), (110) et (111) du Silicium.

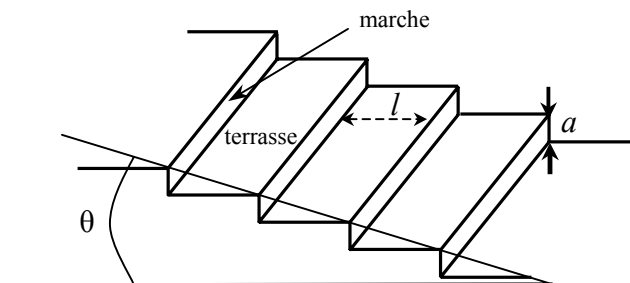
Lorsqu'on sépare, en volume, le cristal infini suivant un plan cristallographique (hkl), on brise la symétrie du réseau périodique en coupant les liaisons atomiques d'un même plan réticulaire. Cette séparation génère des liaisons pendantes suite à la création d'une **surface** à l'intersection entre le cristal et le milieu extérieur. Dans la figure I-3 sont illustrées plusieurs surfaces de haute symétrie de Si, avec une périodicité (1×1) [Dąbrowski, 2000].

En général, la surface d'un cristal n'est pas parfaite. Elle contient des terminaisons de plan atomique appelées **bords de marche** ou **marches**. Les marches sont donc les frontières entre les différents plans atomiques présents à la surface d'un cristal. La quantité ou la longueur totale de marche sur une surface à l'équilibre augmente avec la température. Dans la réalité, une surface de haute symétrie n'existe plus dès qu'elle dépasse quelques  $\mu\text{m}^2$ . On entend alors par **surface de haute symétrie** ou **surface nominale**, une surface dont les marches sont éloignées les unes des autres, par rapport à l'échelle de longueur des phénomènes qui se produisent en surface.



**Figure I-3 :** Représentation schématique des surfaces de haute symétrie de Si. Les atomes de la surface sont représentés par des cercles vides, tandis que les atomes de volume sont représentés en noir (la taille des atomes décroissant en s'éloignant de la surface). De gauche à droite : la vue de dessus des surfaces (001), (113), (111) et (110) du Si. Les liaisons pendantes de la surface sont représentées en gris. [Dąbrowski, 2000]

Les surfaces obtenues en coupant un cristal le long d'une direction légèrement inclinée par rapport aux plans atomiques sont composées d'une succession de terrasses séparées par des marches monoatomiques (cf. figure I-4). Elles sont appelées **surfaces vicinales** ou **surfaces à marches**.



**Figure I-4 :** Schéma d'une surface vicinale, des marches et des terrasses.

La largeur de la terrasse,  $l$ , est reliée à la hauteur de la marche,  $a$ , par la relation :  $l = \frac{a}{\tan(\theta)}$ ,  $\theta$  étant l'angle de désorientation que fait la surface avec le plan atomique.

Les marches ne sont pas droites à grande échelle de longueur. Elles sont formées de parties droites, séparées par de **crans** (appelés "kinks" en anglais). Ce sont des discontinuités des bords de marches et leur nombre s'accroît avec la température.

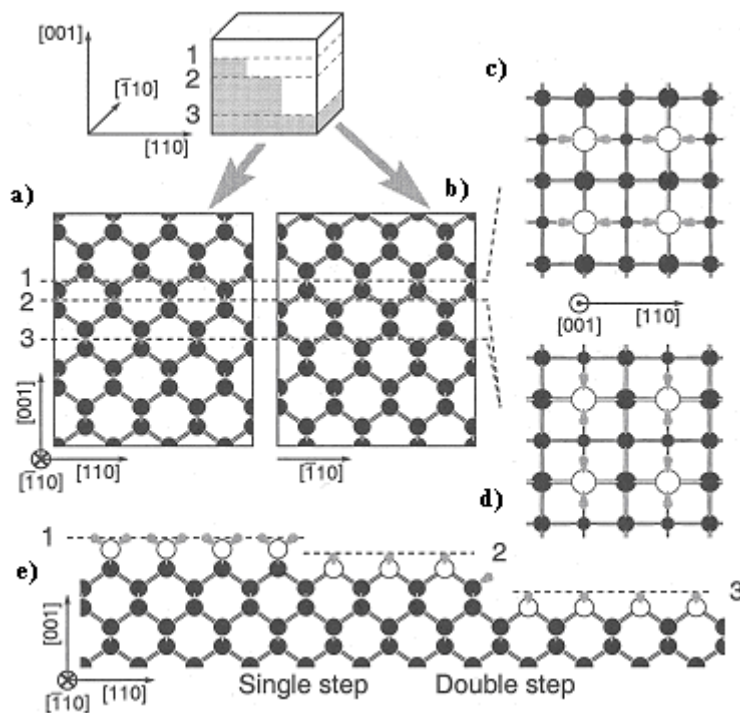
Une surface vicinale présente un réel intérêt pour la croissance, car les bords des marches constituent des sites d'attachement favorables pour les **adatomes** (atomes adsorbés, liés uniquement aux atomes de la surface au-dessous d'eux) [Mo, 1992].



Par la suite nous nous concentrerons sur les surfaces d'orientation (001) et (111) du silicium et sur leurs vicinales, utilisées au cours de ce travail.

### I.1.1-A Si(001)

La surface parfaite (1×1) de Si(001) est obtenue, comme on a pu le voir précédemment, en coupant le cristal suivant le plan (001) (cf. figure I-5) [Dąbrowski, 2000]. Tous les atomes de la surface appartiennent à la même sous-maille de la structure de type diamant et chaque atome a **deux liaisons pendantes**. Les atomes sont disposés en formant une structure carrée (cf. figure I-5c). Le paramètre de maille en surface est :  $a_s = a_b/\sqrt{2} = 3.84 \text{ \AA}$  qui correspond à la longueur de l'arête du carré formé par quatre atomes voisins de la surface ;  $a_b = 5.43 \text{ \AA}$  est le paramètre de maille volumique du silicium. Les vecteurs primitifs de translation relient deux voisins les plus proches sur la surface. Si la normale à la surface suit la direction [001], ces vecteurs suivent les directions [110] et  $[\bar{1}10]$  de la maille volumique du silicium. Chaque atome de l'interface est relié au substrat par deux liaisons ; la longueur de ces liaisons est :  $b = a_b\sqrt{3}/4 = 2.35 \text{ \AA}$ . La distance  $d$  entre les plans atomiques est pour Si(001) égale à un quart du paramètre de maille volumique :  $d = a_b/4 = 1.36 \text{ \AA}$ .



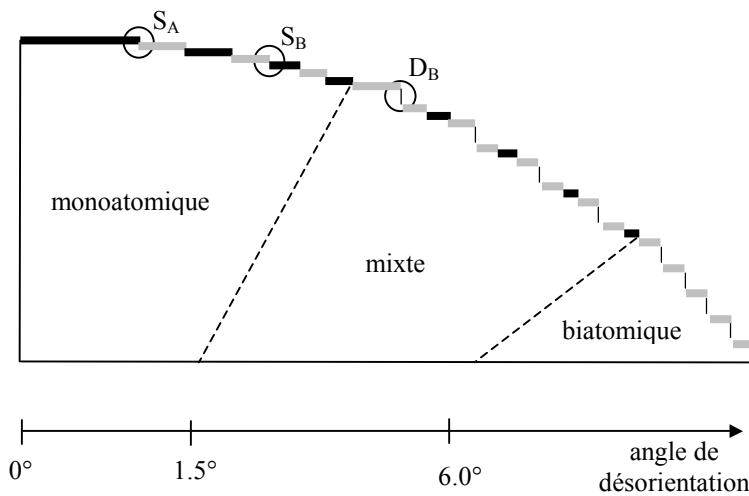
**Figure I-5 :** La surface (001) du Si. Les atomes de la surface sont représentés par des cercles vides, les atomes du volume par des cercles noirs et les liaisons pendantes sont marquées en gris. a) vue suivant la direction  $[\bar{1}10]$  ; b) vue suivant la direction [110] ; c) vue de dessus du plan "1" ; d) vue de dessus du plan "2" ou "3" ; e) vue de côté de la reconstruction des terrasses des plans "1", "2" et "3". Les terrasses sont séparées par des marches. La marche entre le plan "1" et le plan "2" a une hauteur monoatomique, pendant que la marche entre les plans "2" et "3" a une hauteur biatomique.

Il suffit que la coupure du cristal ne se soit pas produite de manière parfaitement régulière par rapport au plan cristallographique pour que la surface contienne un réseau de marches monoatomiques correspondant aux terminaisons des plans atomiques successifs. Le plan "1" dans la figure I-5e montre que les liaisons pendantes s'alignent le long de la direction [110], pendant que dans la couche suivante (le plan "2") les liaisons pendantes suivent la direction  $[\bar{1}10]$  (cf. figures I-5c et I-5d). Ainsi, en réalité, la surface nominale du Si(001) est constituée par une alternance de larges terrasses (présentant donc des liaisons pendantes orientées soit perpendiculairement soit parallèlement aux bords de marches) séparées par des marches monoatomiques.

L'existence pour chaque atome de la surface de deux liaisons pendantes rend la surface du Si(001) (1×1) instable. Afin de minimiser l'énergie de surface, les atomes se réarrangent en formant des dimères, ce qui induit la formation de deux types de domaines reconstruits (due à l'orientation différente, déphasée de 90°, des liaisons pendantes sur les terrasses) soit (2×1) soit (1×2) [Farnsworth, 1958]. Les dimères sont asymétriques [Rossmann, 1992] et en fonction de leur organisation, ils peuvent aussi engendrer des reconstructions de surface p(2×2) et c(4×2).

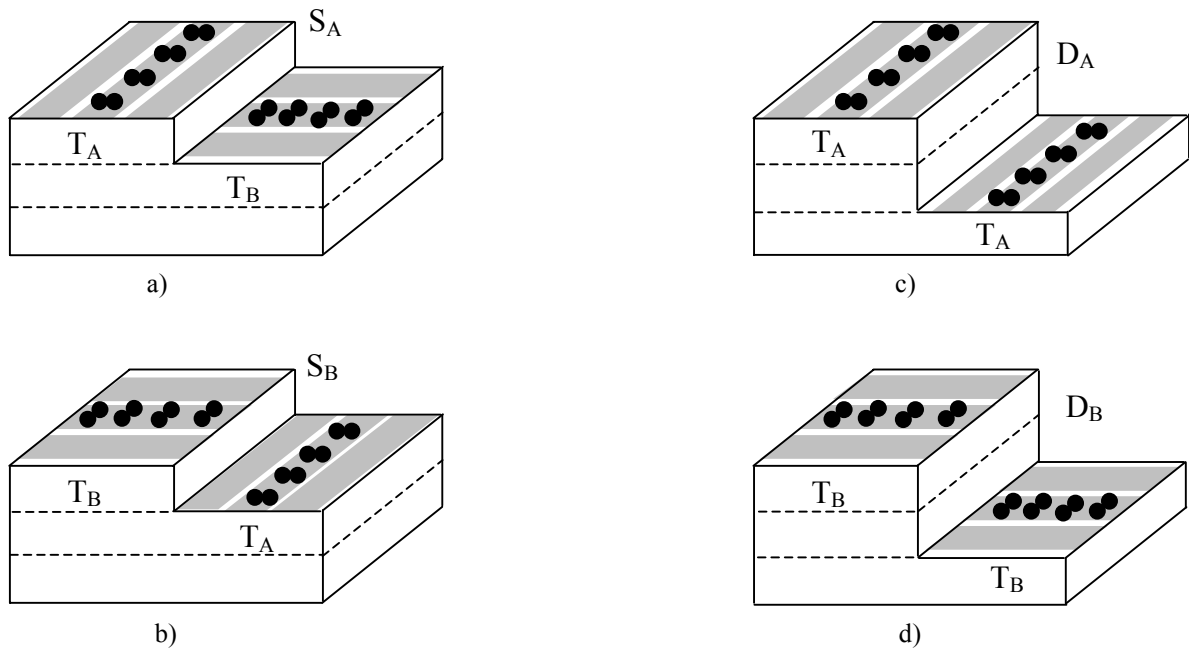
La reconstruction (2×1) – (1×2) joue un rôle très important dans la dynamique d'une surface (001) du Si, et en particulier, dans la diffusion (voir Chapitre IV).

Si la désorientation d'une surface par rapport au plan dense dépasse  $\sim 0.5^\circ$ , alors la surface est appelée **vicinale**. La largeur des terrasses et la hauteur des marches d'une surface vicinale sont strictement liées à la désorientation du substrat (cf. figure I-6). Pour un angle de désorientation inférieur à  $1.5^\circ$ , les marches ont une hauteur monoatomique  $d_1 = a_b / 4 = 1.35 \text{ \AA}$ . A  $\theta \approx 1.5^\circ$ , la séparation entre les marches devient  $l \approx 15a_s$  ( $\sim 50 \text{ \AA}$ ). Pour des désorientations plus grandes, les marches de hauteur monoatomique se transforment au fur et à mesure en marches de hauteur biatomique [Tong, 1991],  $d_2 = a_b / 2 = 2.7 \text{ \AA}$  avec l'apparition des phases mixtes [Pehlke, 1991]. Quand l'angle de désorientation est supérieur à  $6-8^\circ$ , les marches deviennent pratiquement en totalité biatomiques [de Miguel, 1991 ; Tong, 1991]. La distance entre les marches à  $\theta \approx 6^\circ$  est de  $\sim 7a_s$ .



**Figure I-6:** Représentation schématique des morphologies d'une surface vicinale du Si(001), vue le long {110}. Dans le diagramme supérieur, les lignes noires et grises indiquent les domaines (1×2) et (2×1). La désorientation est esquissée avec des angles exagérés. Les différents types de marches sont indiqués par des cercles. Le diagramme inférieur donne les gammes des angles de désorientation dans lesquelles les phases mono-atomiques, mixtes ou biatomiques sont stables à  $T \approx 500^\circ\text{C}$ . L'orientation minoritaire (1×2) dans la phase mixte, représentée constante dans le diagramme, varie, en réalité, de manière continue avec l'angle de désorientation.

Suivant leur hauteur et l'orientation des rangées de dimères de la terrasse supérieure, les marches d'une surface (001) du Si sont classifiées selon la nomenclature introduite par Chadi [Chadi, 1987]. Les marches monoatomiques sont appelées **S** ("single") et les marches biatomiques sont nommées **D** ("double"). Les deux types sont divisés en sous-classes **A** et **B**. Si les dimères de la terrasse supérieure sont perpendiculaires au bord de marche (rangées de dimères parallèles au bord de marche), on dit que la marche et la terrasse sont de type **A** (cf. figure I-7). Si, par contre, les dimères de la terrasse supérieure sont parallèles au bord de marche (rangées de dimères perpendiculaires au bord de marche), la marche et la terrasse sont de type **B**.

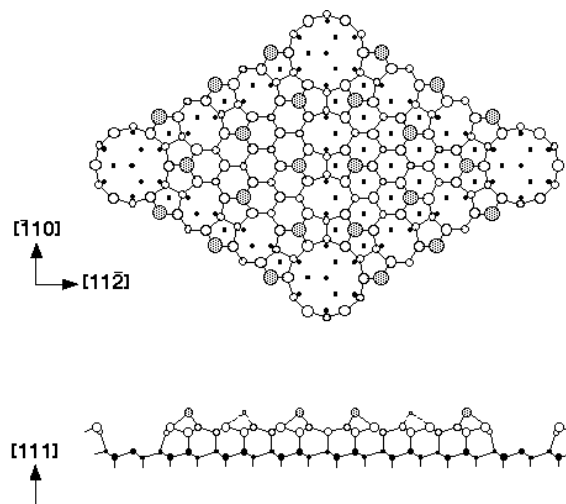


**Figure I-7:** Illustration de la classification de Chadi pour les marches d'une surface du Si(001). a) marche de hauteur atomique de type A ; b) marche de hauteur atomique de type B ; c) marche de hauteur biatomique de type A, quand les terrasses supérieure et inférieure sont de type A ; d) marche de hauteur biatomique de type B, quand les terrasses sont de type B.

### I.1.1-B Si(111)

Dans la structure idéale, non reconstruite, chaque atome de surface a une seule liaison pendante (voir figure I-3), mais le clivage induit une reconstruction métastable de type (2×1) [Pandey, 1981].

Une forme stable relevant d'une reconstruction complexe des liaisons atomiques, connue sous le nom de **structure (7×7)** [Schlier, 1959 ; Binnig, 1983], est observée entre 380°C et 830°C. Composée de 49 atomes répartis sur une aire de 7 fois la maille élémentaire  $a_b$  (cf. figure I-8), elle nécessite la réorganisation de quatre couches atomiques. La structure (7×7) du Si(111) a été déterminée par *Takayanagi et al.* [Takayanagi, 1985], après des analyses détaillées des données TED (Transmission Electron Diffraction). Ces auteurs ont aussi développé un modèle, nommé Dimer-Adatom-Stacking-fault (DAS), qui explique la reconstruction (7×7) du plan (111) du Si.



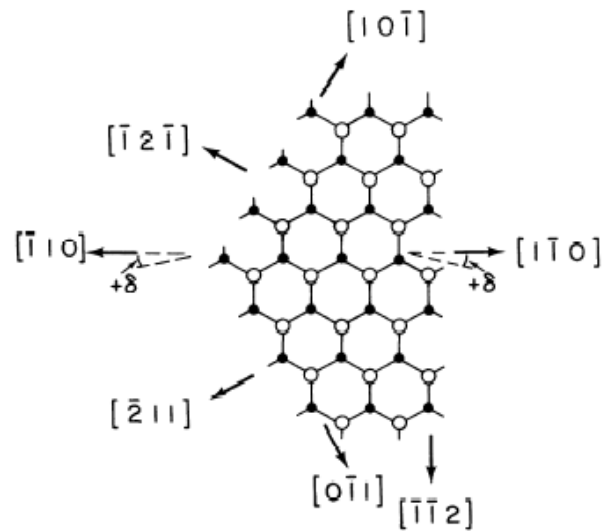
**Figure I-8 :** La structure reconstruite (7×7) de la face (111) du Si : vue de dessus et vue de côté. [Erlandsson, 1996]

Au-dessus de 830°C des changements s'opèrent sur la surface et une **phase désordonnée de type (1×1)** s'installe [Becker, 1986]. La transition de phase (7×7) → (1×1)

est encore aujourd'hui étudiée. Les températures de transition diffèrent selon les auteurs. La disparition complète de l'ancienne phase (7×7) s'effectue d'après *Wiesendanger et al.* [Wiesendanger, 1990] à 861°C, tandis que *Hibino et al.* [Hibino, 1998] constatent encore la présence de structures (7×7) et (1×1) à 857°C. D'après *Tsukui et al.* [Tsukui, 1994], cette température de transition varie en fonction des conditions expérimentales, et principalement, en fonction du degré de vide. Pour un vide de l'ordre de  $10^{-8}$  Pa, la transition de phase se produit dans une gamme de températures plus élevées que dans le cas d'un vide de l'ordre de  $10^{-10}$  Pa.

La diffusion de surface diffère suivant la reconstruction. *Hibino et al.* [Hibino, 2001] ont observé en utilisant la diffraction électronique à basse énergie (LEED) que la constante de diffusion massique sur (1×1) est plus grande que sur (7×7).

Il existe plusieurs désorientations possibles par rapport au plan (111) du Si (figure I-9). La désorientation vers la direction  $[\bar{1}\bar{1}0]$  a comme résultat la formation de marches de basse symétrie. Autour de l'axe  $\langle 110 \rangle$ , lorsqu'il s'agit d'une désorientation de plus de  $10^\circ$  vers la direction azimutale  $[2\bar{1}\bar{1}]$  (ou vers une des directions équivalentes :  $[\bar{1}\bar{2}\bar{1}]$  ou  $[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]$ ), des marches de hauteur triatomique sont observées, séparées par des terrasses sur lesquelles la reconstruction (7×7) se développe. Les bords de marches présentent dans ce cas deux liaisons pendantes. Si la même surface est désorientée suivant la direction azimutale opposée  $[\bar{2}11]$  (ou vers une des directions équivalentes :  $[1\bar{1}\bar{2}]$  ou  $[1\bar{2}\bar{1}]$ ), les faces vicinales évoluent vers un état où coexistent de larges terrasses reconstruites et des régions non reconstruites à haute densité de marches [Olhanetsky, 1979 ; Men, 2002]. Les atomes au bord des marches possèdent dans ce cas une seule liaison pendante. Une rotation de  $30^\circ$  de la direction  $[\bar{1}\bar{1}0]$  vers la direction  $+\delta$  (cf. figure I-9) fait apparaître des bords de marches du type  $[\bar{2}11]$ .



**Figure I-9 :** La projection des deux premières couches de la structure non-reconstruite (1×1) de la face (111) du Si [Phaneuf, 1988]. Les cercles vides indiquent la première couche, tandis que les cercles pleins désignent les atomes appartenant à la deuxième couche.

### I.1.2. L'alliage SiGe

Le germanium est l'élément prédit par Mendeleiev dans sa classification périodique sous le nom de "ekasilicon". Il a été découvert par l'allemand Clemens Winkler en 1886. L'étymologie du mot "germanium" vient du latin "Germania" signifiant "Allemagne".

Le Si et le Ge ont des propriétés électroniques et cristallographiques voisines (cf. tableau I-1). Ces deux éléments sont complètement miscibles et leur alliage  $Si_{1-x}Ge_x$  est une solution solide idéale dans toute la gamme de composition ( $0 < x < 1$ ), pour des températures de croissance  $T < 1000^\circ\text{C}$ .

	Silicium		Germanium	
Paramètre de maille (Å)	5.4311		5.6579	
Densité atomique (cm <sup>-3</sup> )	5.0 x 10 <sup>22</sup>		4.42 x 10 <sup>22</sup>	
Coeff. d'élasticité (GPa)				
C <sub>11</sub>	165.8		128.5	
C <sub>12</sub>	63.9		48.3	
C <sub>44</sub>	79.6		66.8	
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	2.329		5.327	
Température de fusion (°C)	1414		938.3	
Constante diélectrique ε <sub>r</sub>	11.9		16.0	
Energie de bande interdite (eV)	indirecte en Δ		indirecte en L	
300K	1.12		0.66	
2K	1.17		0.74	
Mobilité à 300K (cm <sup>2</sup> /V.s)	électrons	trous	électrons	trous
	1500	450	3900	1900

Tableau I-1: Principales caractéristiques des éléments Si et Ge à température ambiante. [Landolt, 1987]

La différence de paramètre de maille entre le Si et le Ge est de **4,17%** et le paramètre de maille de l'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> varie linéairement selon la loi de Végard [Végard, 1921] :

$$a_{SiGe}(x) \sim a_{Ge} x + a_{Si} (1-x) \quad (I.1)$$

Le désaccord paramétrique de maille  $m$  entre Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> et Si varie de façon linéaire :

$$m = \frac{a_{SiGe} - a_{Si}}{a_{Si}} \quad (I.2)$$

Du point de vue de l'élasticité, les propriétés élastiques de l'alliage se déduisent des propriétés élastiques du Si et du Ge. Les constantes élastiques de SiGe ( $C_{ijSiGe}$ ) peuvent être calculées à partir des constantes élastiques du Si ( $C_{ijSi}$ ) et du Ge ( $C_{ijGe}$ ) (voir tableau I-1) en utilisant une version de la loi de Végard [Thorpe, 1990] :

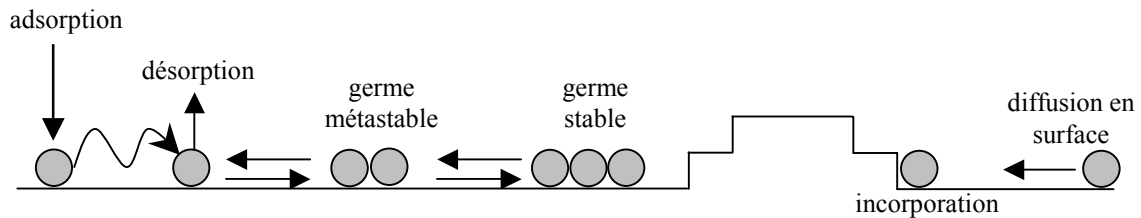
$$C_{ijSiGe} = C_{ijGe} x + C_{ijSi} (1-x) \quad (I.3)$$

## I.2. Régimes et modes de croissance

Le principe de la croissance cristalline en phase vapeur consiste à mettre en présence la vapeur d'un matériau (A) qualifié d'**adsorbat** avec un autre matériau cristallin (A ou B) appelé **substrat** dont la température, inférieure à celle de l'équilibre solide-vapeur, provoque la condensation [Kern, 1979]. Les principaux processus impliqués dans la croissance sont représentés schématiquement sur la figure I-10.

La quantité de matière déposée par unité de temps et de surface est appelée **flux**. Une fois adsorbée, une particule est liée aux atomes de la surface au-dessous d'elle. Après adsorption, ces particules sont libres de diffuser sur la surface et peuvent interagir avec les autres adatoms pour former des germes ou être désorbées. La diffusion d'un adatome va se faire d'autant plus facilement que l'atome est libre dans le plan. Dès qu'il va former des liaisons avec d'autres adatoms de la surface, sa diffusion va être fortement ralentie, jusqu'à ce qu'il soit dans un cran. On dit alors qu'il est incorporé. L'incorporation peut se faire de

deux façons : soit l'atome se lie à une structure déjà existante sur la surface (marche, îlot...), soit il contribue à la germination d'une nouvelle structure (îlot...). Lors de la germination d'un îlot, il existe une étape où les atomes forment un agrégat métastable (car trop petit) qui peut disparaître. A ce moment, les atomes ne sont pas encore incorporés. Ils le sont lorsque l'agrégat atteint une taille critique nécessaire à sa stabilité : le germe stable. Il faut noter que la taille critique dépende de la nature du matériau et des conditions de croissance (température et vitesse de croissance).



**Figure I-10 :** Processus microscopiques régissant les mouvements atomiques pendant la croissance cristalline en phase vapeur.

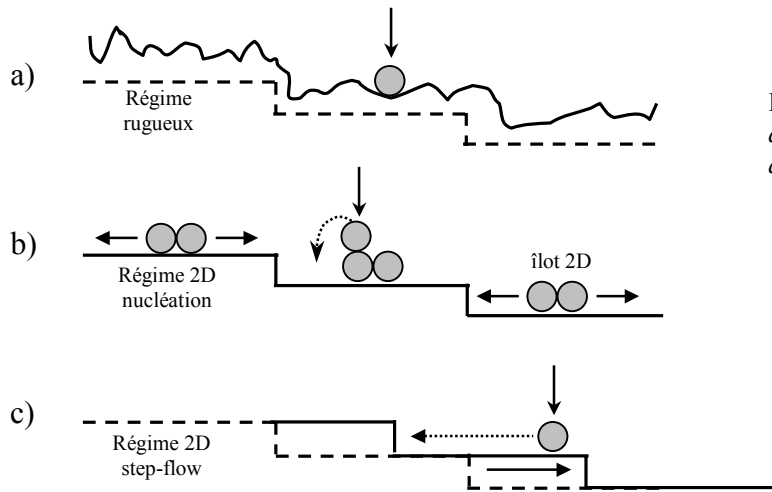
Dans tous les cas, les adatoms parcourent, avant leur incorporation, une certaine distance, que l'on appelle **longueur de diffusion moyenne des adatoms**  $l_D$ . La distance entre deux centres d'îlots (centres de capture) est de l'ordre de  $2l_D$ . Cette longueur  $l_D$  varie en fonction des conditions de croissance. Par exemple, une élévation de la température diminue l'importance de la liaison entre l'adatom et la surface et favorise la diffusion. Par conséquent  $l_D$  augmente avec la température. Au contraire, un accroissement du flux favorise l'agglomération des adatoms, parce qu'ils se retrouvent plus nombreux à diffuser sur la surface et diminue donc  $l_D$ . Dans le cas d'une surface vicinale, quand la distance  $l$  entre les marches est inférieure à la longueur de diffusion, les adatoms diffusent sur les terrasses et trouvent les bords de marches (sites d'incorporation privilégiés, comme nous l'avons vu précédemment) avant de s'agglomérer.

### I.2.1. Régimes de croissance

Le mot "épitaxie" tire son origine étymologique du grec : "taxis" (arrangement) et "epi" (par-dessus). Il désigne le dépôt ordonné d'un matériau sur un autre matériau qui constitue le substrat. Si le matériau déposé est le même que le substrat, on parle alors d'**homoépitaxie**, dans le cas contraire, on parle d'**hétéroépitaxie**. Dans tous les cas, le dépôt se fait de manière ordonnée grâce à l'ordre préexistant à la surface du substrat.

En fonction de la température, la croissance par épitaxie en phase vapeur du Si suit trois régimes différents (cf. figure I-11), régimes définis par rapport à la morphologie de croissance. A basse température, le processus de diffusion est très faible et les atomes ont tendance à s'incorporer là où ils sont adsorbés. La surface cristalline croît alors de façon aléatoire en créant une importante rugosité de surface. C'est le **régime rugueux** ou le régime caractérisé par l'apparition de collines et de vallées. A une température intermédiaire, la diffusion de surface est suffisante pour que les atomes se rencontrent et forment des îlots de hauteur monoatomique sur les terrasses. On parle alors de croissance par nucléation d'îlots ou de croissance couche par couche, car les îlots croissent latéralement puis coalescent, jusqu'à la formation d'une couche plane. Ce régime est appelé aussi **régime de nucléation 2D** (car

les îlots sont bidimensionnels). L'utilisation de la diffraction en réflexion d'électrons de haute énergie (RHEED) pendant une croissance régie par ce mode, fait apparaître des oscillations de l'intensité des faisceaux diffractés et spéculaires. Pour chaque monocouche complète déposée, un maximum d'intensité est observé.



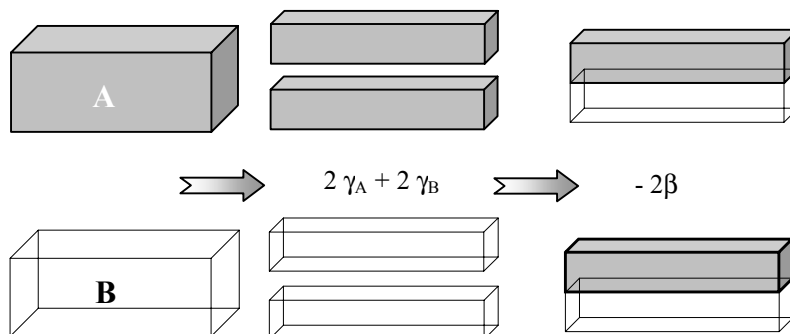
**Figure I-11 :** Régimes de croissance d'une surface cristalline de Si, en fonction de la température de dépôt :

- a) régime rugueux (basses températures)
- b) régime de nucléation 2D (températures intermédiaires)
- c) régime 2D step-flow (hautes températures)

Finalement, à haute température, la diffusion de surface est suffisamment importante pour que tous les atomes déposés s'incorporent aux bords de marches. La **croissance** se fait **par avancée des bords de marches**. Ce régime permet la croissance des surfaces les plus planes (rugosité atomique) et il est communément appelé le **régime 2D step-flow**.

### I.2.2. Modes de croissance

Il existe plusieurs modes de croissance pour un cristal A sur un cristal B, supposés infinis. Considérons qu'on clive ces deux cristaux de façon réversible et isotherme, on crée deux surfaces de type A ayant chacune une énergie de surface par unité d'aire égale à  $\gamma_A$ , et deux surfaces de type B ayant une énergie de surface  $\gamma_B$  (cf. figure I-12). Si on appelle  $-\beta$  l'énergie d'adhésion de A sur B, on a alors besoin de  $2\beta$  pour recoller les quatre cristaux semi-infinis. L'énergie de l'interface A/B est  $\gamma_{AB}$ .



**Figure I-12 :** Représentation schématique de la création d'une interface A/B (variation d'énergie du système).

Le bilan énergétique, connu sous le nom d'équation de Dupré s'écrit :

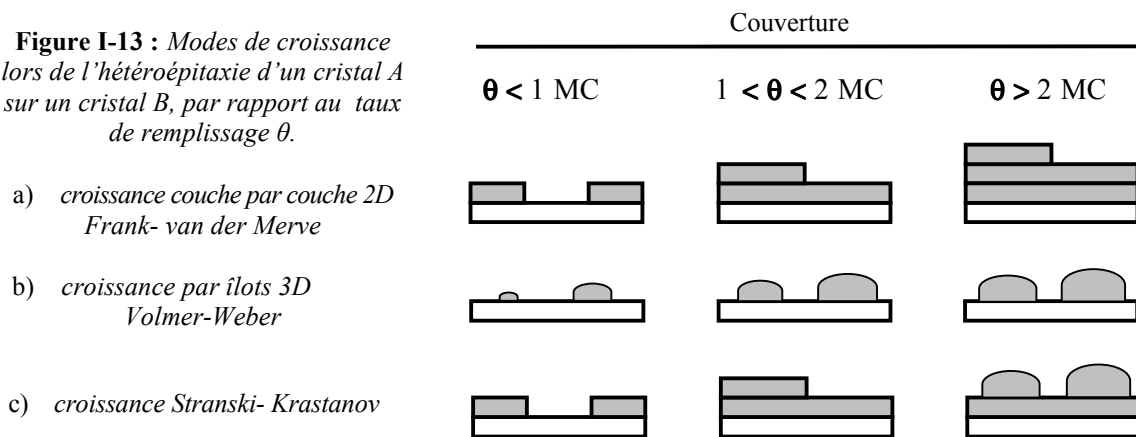
$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \beta \quad (I-4)$$

Par conséquent, si  $\gamma_{AB} \leq 0$ , la couche épitaxiée A mouille le substrat B. Le mouillage est total dès que  $\beta \geq \gamma_A + \gamma_B$ . C'est le **mode de croissance 2D** appelé Frank - van der Merwe [Frank, 1949] (cf. figure I-13). Il a été observé dans le cas de l'homoépitaxie en général, mais aussi pour des systèmes hétéroépitaxiaux comme Xe sur graphite [Thomy, 1981] ou  $\text{In}_{0.46}\text{Ga}_{0.54}\text{As}$  sur InP, par exemple.

Si  $\gamma_{AB} \geq 0$ , le mouillage de A sur B est partiel. C'est le **mode de croissance 3D**, appelé Volmer-Weber [Volmer, 1926]. La couche A croît directement sous la forme d'îlots en épitaxie sur B. On retrouve ce mode de croissance dans les systèmes Au sur graphite et Pb sur graphite, par exemple. Le même comportement a été observé aussi pour la croissance de certains métaux (Cu/Cu [Ernst, 1994] ou Ir/Ir [Wang, 1991], même si dans ces cas d'homoépitaxie on ne peut pas parler de mouillage).

Si le signe de  $\gamma_{AB}$  dépend de l'épaisseur, c'est le mode de croissance Stranski-Krastanov [Stranski, 1939] qui correspond à une combinaison des deux modes précédents. Après un début de croissance bi-dimensionnelle jusqu'à une épaisseur critique, la formation d'îlot devient énergétiquement favorable, d'où une **transition d'un mode de croissance 2D – 3D**. Cette transition n'est pas encore complètement comprise, mais elle dépend aussi de la contrainte appliquée par le substrat sur le film en croissance [Roland, 1993].

**Figure I-13 :** Modes de croissance lors de l'hétéroépitaxie d'un cristal A sur un cristal B, par rapport au taux de remplissage  $\theta$ .



Dans le cas particulier de l'hétéroépitaxie du SiGe sur un substrat Si, la croissance suit le mode de croissance Stranski-Krastanov. La théorie de l'élasticité et la loi de Hooke permettent de décrire ce mode de croissance. En raison de la différence de paramètre de maille,  $m$ , entre le SiGe et le Si, une couche de SiGe épitaxiée sur un substrat Si (couche pseudomorphe) subit une **contrainte biaxiale en compression**  $\sigma_{\perp}$  suivant les directions perpendiculaires à la direction de croissance (cf. figure I-14.a). Lorsque la couche épitaxiée s'adapte au substrat, sa maille est contrainte dans le plan de l'interface, ce qui impose une **déformation**  $\epsilon_{//}$  de la maille (compression). La loi de Hooke prévoit que le paramètre de maille s'agrandit suivant les directions perpendiculaires à la déformation initiale (dilatation), d'une quantité  $\epsilon_{\perp}$  proportionnelle à  $\epsilon_{//}$ , le facteur de proportionnalité étant le coefficient de Poisson. D'après la loi de Hooke, la contrainte et la déformation sont reliées par le module d'Young.

Pour un substrat d'orientation (001) du Si le coefficient de Poisson,  $\nu$ , et le module d'Young,  $Y$ , se déduisent des équations suivantes :

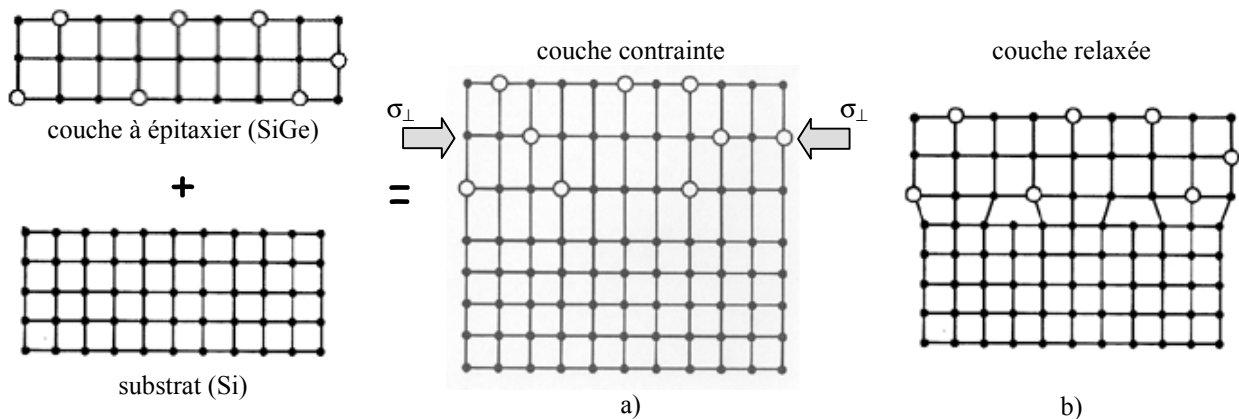


$$\nu = \frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}} ; \quad Y = \frac{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}{C_{11} + C_{12}} \quad (\text{I-5})$$

La déformation tétragonale s'écrit alors:

$$\varepsilon_{\perp} = -\frac{2\nu}{1-\nu} \varepsilon_{\parallel} \quad \text{avec} \quad \varepsilon_{\parallel} = -m(x) \quad (\text{I-6})$$

où  $m$  est le désaccord paramétrique de maille entre le SiGe et le Si (voir I.1.2).



**Figure I-14 :** Représentation schématique de la croissance du SiGe sur un substrat Si. a) pseudomorphique en compression ; b) relaxée. [Kasper, 1988]

L'énergie élastique emmagasinée dans le film épitaxié augmente linéairement avec l'épaisseur de la couche déposée jusqu'à une **épaisseur critique**. Au-delà de cette épaisseur, le matériau relaxe partiellement l'énergie emmagasinée de façon plastique par l'introduction d'un réseau de dislocations ("misfit dislocations") à l'interface SiGe/Si (cf. figure I-14.b). Ces dislocations de désaccord de maille donnent naissance à un autre type de dislocations appelées dislocations émergentes ("threading dislocation") qui traversent le film déposé jusqu'à sa surface.

L'épaisseur critique de la couche épitaxiée dépend de la composition en Ge,  $x$ , de l'alliage  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  déposé sur le substrat Si, mais aussi de la vitesse et de la température de croissance. Elle peut être modifiée considérablement par la présence de défauts locaux (impuretés, dopants, lacunes, etc.) ou de défauts étendus (dislocations, etc.) dans le substrat.

Lors de l'hétéroépitaxie de SiGe sur silicium, deux évolutions différentes peuvent être observées suivant que la croissance est effectuée sur Si(001) ou sur Si(111) [Berbezier, 1998]. La figure I-15 présente les morphologies de croissance d'une couche de SiGe déposée soit sur Si(001) soit sur Si(111), en fonction du désaccord paramétrique de maille entre le SiGe et le Si.

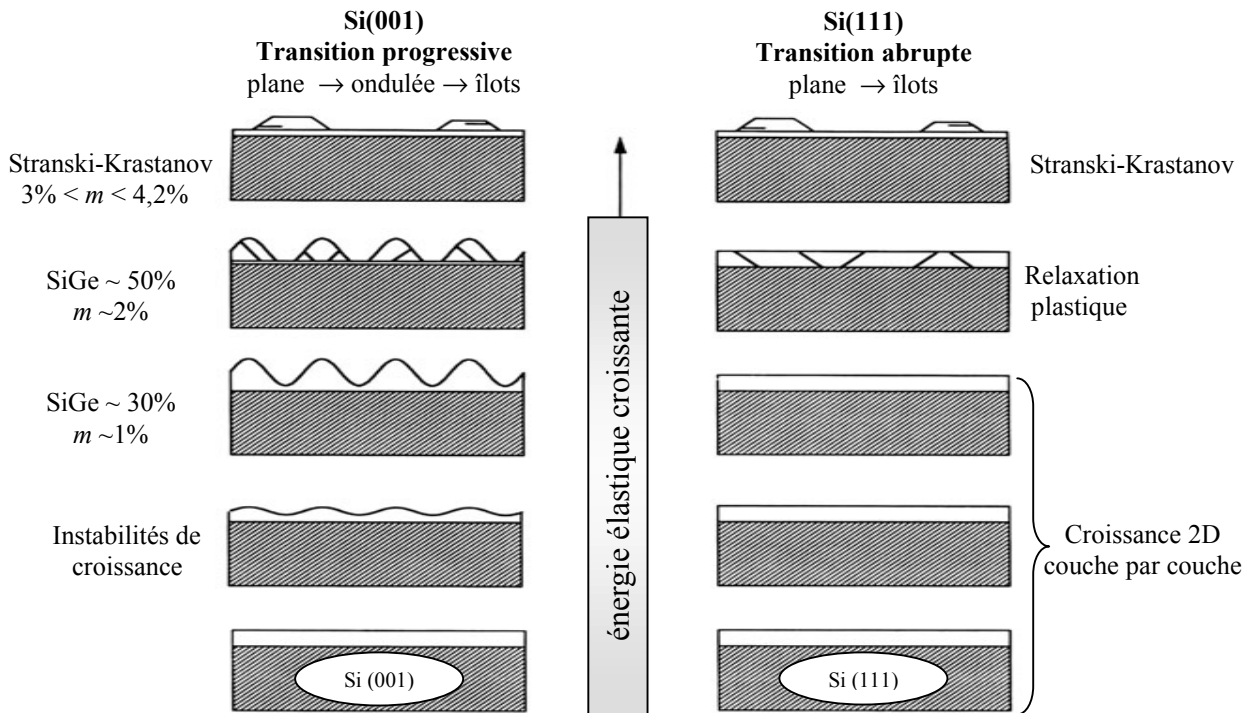


Figure I-15 : Évolution de la croissance de  $Si_{1-x}Ge_x$  en fonction de la composition  $x$  en Ge, par rapport à l'orientation du substrat de Si (surface (001) ou (111)).

### I.2.2-A Croissance $Si_{1-x}Ge_x/Si(001)$

A faible désaccord paramétrique,  $m < 1\%$ , le mode de croissance est bidimensionnel et la couche est parfaitement plane. Lorsque  $1 < m < 1.5\%$ , il y a une augmentation générale de la rugosité (qui s'amplifie avec la différence de paramètre de maille) et qui s'organise ensuite en une ondulation de surface. Pour expliquer cette transformation de la morphologie, on invoque souvent dans la littérature une diminution de l'énergie élastique emmagasinée, obtenue grâce aux bords de l'ondulation. En effet, cette relaxation élastique de la couche contrainte permettrait aux atomes présents au sommet des rugosités d'adopter un paramètre de maille plus proche de leur propre paramètre volumique. Cependant, des études par diffraction d'électrons en faisceau convergent (CBED) et par diffraction de rayons X en incidence rasante (GIXRD) menées au CRMC<sup>2</sup> n'ont montré aucune relaxation élastique latérale mesurable dans les couches ondulées [Berbezier, 1998 ; Ronda, 2000].

Pour un désaccord paramétrique moyen,  $m \sim 2\%$ , l'épaisseur critique de transition 2D/3D devient très faible. La rugosité s'amplifie avec la différence de paramètre de maille par l'intermédiaire d'une instabilité de croissance, puis par la germination de petits îlots en forme de huttes appelés "huts". Ils sont pyramidaux à base carrée et présentent quatre facettes (105) inclinées de  $11.3^\circ$  par rapport au plan (001). Ensuite ces petits îlots grossissent en formant les "dômes". Les "huts" ne présentent qu'une relaxation élastique négligeable ( $< 10\%$ ), alors que les "dômes" présentent une relaxation élastique importante ( $\sim 50\%$ ), voire une relaxation plastique (dislocations).

Lorsque la différence de paramètre de maille devient  $m \sim 4\%$ , la croissance est de type Stranski-Krastanov. Dans ce cas, le mode de croissance pour ces compositions passe en quelques monocouches d'une croissance couche par couche (2D) à une croissance d'îlots

tridimensionnels (3D). Ces îlots, qui ont une grande tendance à se stabiliser en formant des dislocations, sont facettés. Les facettes sont orientées suivant (111) et (113), mais plusieurs orientations "exotiques", par exemple la (10n), avec n compris entre 5 et 9, ont été mises en évidence à faible épaisseur. Ces facettes sont métastables et apparaissent lors de l'évolution cinétique des "huts" en "dômes".

Dans le cas de Ge/Si(001), l'épaisseur critique de la croissance 2D est entre 3 et 5 monocouches (MC) [LeGoues, 1990 ; Williams, 1991 ; Sunamura, 1995 ; Rokhinson, 1999], et les "huts" obtenus présentent des facettes {105} [Mo, 1990], facettes qui sont supposées réduire l'énergie élastique emmagasinée dans l'îlot [Tersoff, 1993]. Eaglesham et al. [Eaglesham, 1990] montrent que pour les systèmes ayant un grand désaccord de maille, il est plus facile de se relaxer par l'intermédiaire de formation d'îlots que par nucléation de dislocations, contrairement aux observations rapportées ensuite par Hammar et al. [Hammar, 1996]. Plus récemment, il a été montré [Berbezier, 2003a ; Tersoff, 2002 ; Shenoy, 2002] que la formation des îlots "huts" était en effet expliquée par le fait que la surface (001) du Si est instable sous contrainte compressive bi-axiale. Le minimum d'énergie libre est trouvé pour les facettes {105}. La transition entre les îlots "huts" et les "dômes" s'explique par la relaxation de la contrainte lorsque les îlots deviennent gros. Lorsque le niveau de contrainte devient inférieur à une valeur critique, alors les facettes (001), (111) et (113) présentent à nouveau des minimums d'énergie libre.

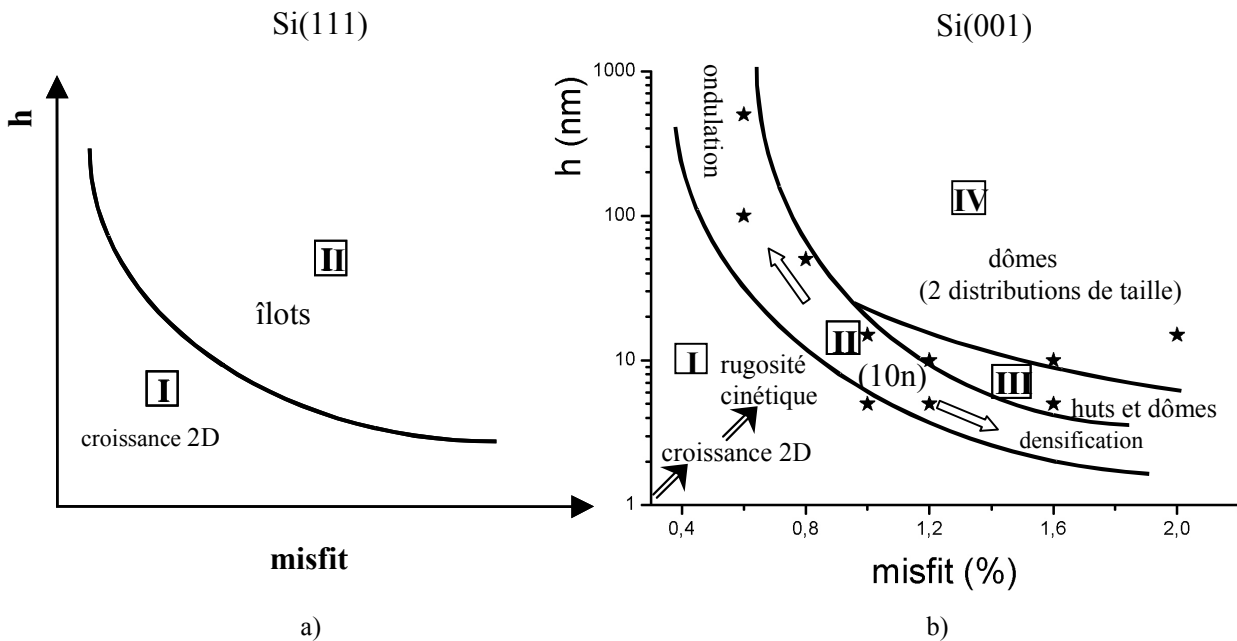
### I.2.2-B Croissance $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}(111)$

Sur les substrats Si(111), quelles que soient les conditions expérimentales utilisées et, en particulier quel que soit le désaccord paramétrique, l'ondulation à la surface du SiGe ne se développe pas [Berbezier, 1998]. La croissance a lieu couche par couche (2D) jusqu'à la relaxation plastique induite par un réseau de dislocations d'interfaces. A partir de l'épaisseur critique de la nucléation des dislocations, la croissance conduit à une couche disloquée et rugueuse en surface. Pour une concentration en Ge de 75% ( $\epsilon_{//} \approx 3\%$ ) la croissance SiGe/Si(111) devient de type Stranski-Krastanov [Gallas, 1997a], et tous les îlots observés (le plus petit ayant une épaisseur de 5 MC) sont relaxés et présentent des dislocations d'interface. Contrairement à la situation sur Si(001), **la croissance 3D n'est jamais cohérente** et apparaît pour des **épaisseurs beaucoup plus importantes** sur **Si(111)**. En effet, même si l'épaisseur critique de relaxation est la même pour les deux orientations, (111) et (001), [Deelman, 1996 ; Berbezier, 1998], des différences énormes sont trouvées dans la transition 2D – 3D.

La formation et l'évolution des îlots sont très différentes en fonction de l'orientation du substrat. Des îlots cohérents (sans dislocations) sont observés uniquement sur (001), tandis que les îlots sur (111) sont disloqués et présentent de larges facettes (113) et (111). De plus, tous les états métastables observés sur (001) sont inhibés sur (111) [Gallas, 1997b].

L'étude systématique des différentes morphologies de croissance des alliages  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  en fonction de l'épaisseur déposée et de la concentration  $x$  en Ge a permis de tracer les diagrammes de phases cinétiques de croissance sur les surfaces Si(111) et Si(001) (cf. figure I-16).

Sur **Si(111)** seulement **deux régimes** de croissance peuvent être observés : la croissance bidimensionnelle et la formation d'îlots relaxés. La croissance sur **Si(001)** a lieu suivant **quatre régimes** différents : croissance 2D et instabilités de croissance, apparition d'îlots facettés (huts), coexistence entre les huts et les dômes, et la stabilisation des dômes. Une revue complète de la croissance SiGe/Si est donnée dans [Berbezier, 2002].



**Figure I-16 :** Diagramme de phase cinétique (à  $T \sim 550^\circ\text{C}$ ) représentant les principaux régimes de croissance en fonction de l'épaisseur déposée ( $h$ ) et de la concentration en Ge : a) sur Si(111) ; b) sur Si(001).

### I.3. Nanostructuration

La tendance de la microélectronique de miniaturiser continuellement ses composants réclame des structures de surface avec des dimensions latérales plus petites que 100 nm. La fabrication de ces nanostructures va au delà des possibilités de la lithographie traditionnelle. Par conséquent, des méthodes lithographiques beaucoup plus sophistiquées sont en plein développement. Ces méthodes incluent la lithographie électronique, la lithographie par rayon X, la lithographie par faisceau d'ions focalisé, la technique de "nano-impession", etc. Bien que ces techniques rapportent des résolutions latérales de quelques dizaines de nanomètres, grâce à des procédés de gravure ces résolutions peuvent être encore améliorées et un large éventail de structures peut être réalisé. En contre partie, l'inconvénient de toutes ces techniques réside dans le nombre élevé de processus technologiques impliqués et dans les coûts élevés des équipements. D'autres techniques peuvent conduire également à la nanostructuration des surfaces comme la pulvérisation ionique, par exemple.

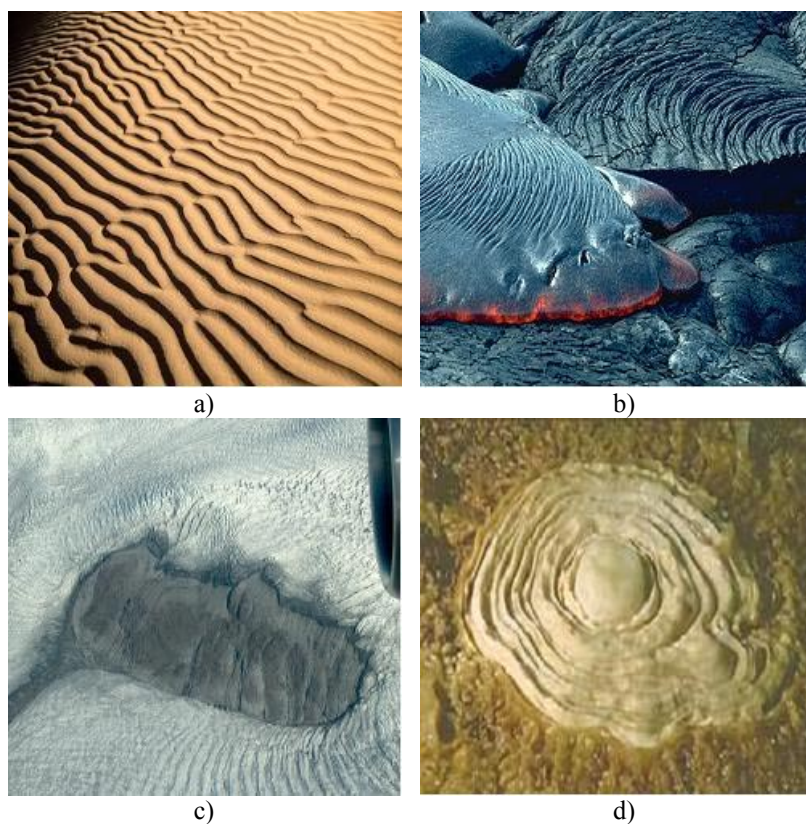
Une alternative beaucoup moins coûteuse est la nanostructuration naturelle par auto-organisation de surfaces, c'est-à-dire la création grâce à des instabilités morphologiques d'une couche tampon auto-structurée. Beaucoup plus simple du point de vue technologique, cette approche a le désavantage de mal maîtriser la taille et la forme des nanostructures. Cependant, pour les applications technologiques où l'uniformité est prioritaire sur la taille et la forme des structures, cette méthode paraît pouvoir devenir un moyen très efficace et économique de création des nanostructures à large échelle.

#### I.3.1. Structuration naturelle

L'apparition spontanée des structures spatiales, temporelles ou spatio-temporelles par l'auto-organisation de différents constituants du système est un phénomène commun dans la nature [Haken, 1983 ; Haken, 1987]. Elle couvre un large éventail de domaines, à partir de

l'échelle atomique jusqu'aux dimensions cosmiques et peut se retrouver dans les systèmes du monde minéral ou du monde vivant. Les exemples les plus connus des systèmes auto-organisés sont les lasers et les fluides chauffés [Haken, 1987] en physique, la réaction Belousov-Zhabotinsky [Scott, 1994] en chimie, les dunes du sable [Nishimori, 1993 ; Pye, 1990] en science de la terre et la morphogenèse en biologie. L'auto-structuration est même présente dans la société humaine à travers l'organisation des villes et des établissements ou dans le trafic piétonnier ou des véhicules. Quelques exemples d'auto-structuration issus du monde macroscopique sont présentés sur la figure I-17.

Bien que tous ces systèmes aient des caractères tout à fait différents, leurs modèles présentent des similitudes saisissantes. D'ailleurs, la formation de ces structures est régie par le même principe : l'établissement d'un "paramètre d'ordre". Ceci est le concept de base de la synergie [Haken, 1987], un domaine interdisciplinaire de la recherche, dans lequel un formalisme mathématique a été développé pour décrire l'auto-organisation en général.



**Figure I-17:** Exemples d'auto-structuration dans la nature. a) ondulations induites par le vent sur le sable de Sahara ; b) l'écoulement d'une lave volcanique ; c) la morphologie d'un glacier, Groenland ; d) la formation d'une stalagmite, Kartchner Caverns State Park Arizona.

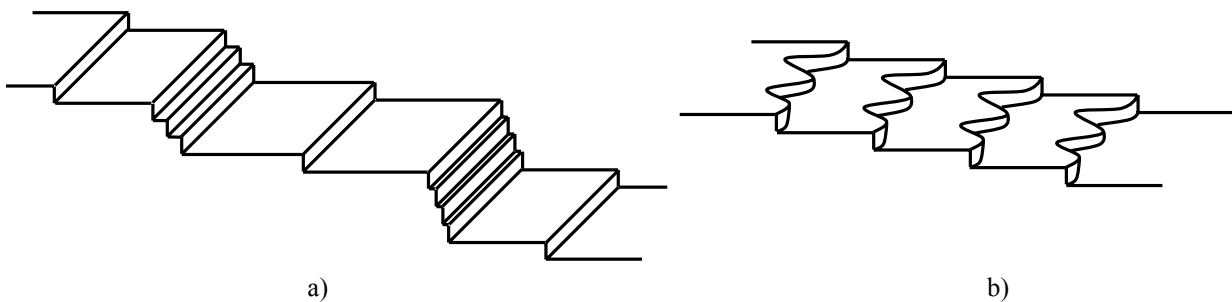
A l'échelle microscopique et même nanométrique, par exemple dans la croissance des couches minces, l'auto-structuration naturelle de structures peut être obtenue grâce au développement d'instabilités morphologiques. L'observation directe de ces instabilités nous est rendue possible en particulier par la microscopie à effet tunnel (STM) [Binnig, 1982] ou la microscopie à force atomique (AFM) [Binnig, 1986]. On appelle **instabilité** une perturbation de la surface d'un cristal qui s'amplifie au cours du temps, en conduisant à la formation de nouvelles terrasses avec des formes compliquées des bords de marches (qui contrastent avec la forme droite évoquée pour une surface parfaite). Nous distinguons en général trois types

d'instabilités, en fonction de leurs origines cinétiques, thermodynamiques ou thermodynamiques-élastiques.

### a) Les instabilités cinétiques :

La morphologie idéale d'une surface vicinale est celle d'un train régulier de marches droites équidistantes. Il arrive souvent que de nombreux phénomènes modifient profondément cette morphologie. Par exemple, lors de la croissance par épitaxie par jets moléculaires (EJM, appelée également MBE, de l'anglais "Molecular Beam Epitaxy") par exemple (processus hors de l'équilibre), la surface vicinale peut être altérée par la naissance d'instabilités inhérentes à ce processus.

Dans le mode de croissance par écoulement des marches, la vitesse d'avancée des marches n'est pas la même pour toutes les marches, car il existe des fluctuations naturelles. Dans un ensemble (ou train) de marches, la vitesse de chacune d'elle peut fluctuer et pour une marche donnée, la vitesse peut varier d'un point à l'autre de la marche. Ces fluctuations sont amplifiées par deux types d'instabilité. D'une part, les marches peuvent se regrouper en paquets, formant ainsi des régions denses en marches séparées par de larges terrasses (cf. figure I-18a). C'est l'**instabilité de mise en paquets des marches** ou "step bunching" [Williams, 1993]. Elle est parallèle à la direction d'avancée des marches, la nanostructuration formée étant constituée de canaux parallèles aux marches.



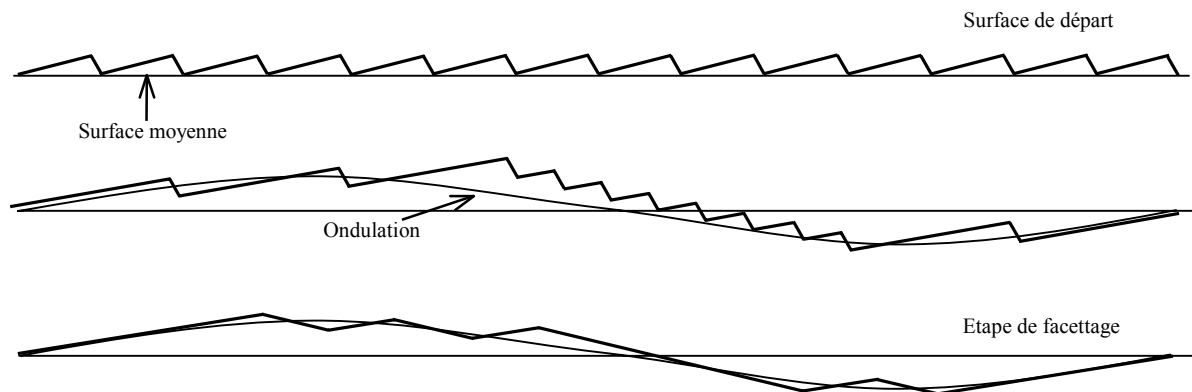
**Figure I-18 :** *Instabilités morphologiques des surfaces vicinales. a) instabilité de mise en paquets des marches ; b) instabilité de méandrage.*

D'autre part, le profil des marches peut se déformer et conduire à une ondulation des bords de marches (cf. figure I-18b). L'organisation de ces ondulations engendre l'**instabilité de méandrage** ou "step meandering" [Maroutian, 1999]. Il s'agit donc d'une instabilité perpendiculaire à la direction d'avancée des marches. Elle conduit à la formation de "buttes" dans la direction perpendiculaire aux marches, séparées par des sillons.

### b) Le facettage :

Si en coupant un cristal, la surface vicinale obtenue ne correspond pas à une des faces d'équilibre du cristal, alors cette surface est thermodynamiquement métastable. Afin de diminuer son énergie libre, la surface peut subir spontanément une transformation qui se traduit par le phénomène dit de **facettage** [Song, 1997 ; Jeong, 1999 ; Ogino, 1999]. Ce dernier est relié à l'anisotropie de l'énergie libre de surface due à la nature du réseau atomique en surface et aboutit à la création de plusieurs régions à densités de marches différentes (cf. figure I.19), ces facettes ayant une énergie de surface moindre par rapport à celle de l'orientation initiale. L'énergie de surface est donc abaissée par l'orientation des zones à forte densité de marches suivant des facettes de faible énergie. Une ondulation globale de la surface

serait alors obtenue par la succession des facettes nouvellement créées et des terrasses plus étendues de la surface nominale.



**Figure I-19 :** Création d'une ondulation de la surface par déstabilisation du train de marches initial (step-bunching) et création de facettes de basse énergie.

### c) Les instabilités dues à la contrainte :

Dans le cas de l'hétéroépitaxie, la formation de corrugations de surfaces (îlots, ondulations, facettes) se fait naturellement aussi, afin de diminuer l'énergie libre du système [Song, 1997]. L'idée de base de ce phénomène est la relaxation des contraintes (dus au désaccord de paramètre de maille entre adsorbat et substrat) par les bords des marches (pour une surface vicinale) ou par les bords libres de structures 3D (des îlots). Ainsi l'énergie élastique emmagasinée est diminuée.

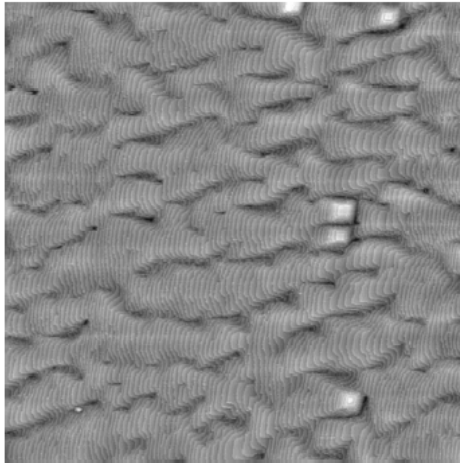
En général, l'énergie totale d'un film cristallin est la somme de deux termes principaux : l'énergie libre de surface et l'énergie élastique accumulée due à la contrainte. On assiste à l'apparition d'une instabilité d'ondulation de la surface du film lorsque le gain en énergie élastique est supérieur au coût en énergie de surface, c'est-à-dire quand l'énergie du système diminue après la création de l'ondulation. Cette perturbation sinusoïdale d'amplitude arbitraire de la surface est couramment appelée **l'instabilité d'Asaro-Tiller-Grinfeld (ATG)** dans la littérature [Asaro, 1972 ; Grinfeld, 1986].

#### I.3.1-A L'auto-structuration

Souvent, comme on a pu le voir précédemment, lorsqu'une surface vicinale est hors de l'équilibre thermodynamique (lors de la croissance par exemple), elle subit des instabilités morphologiques conduisant à la destruction de la conformation régulière du train de marches. Le substrat s'auto-structure spontanément en développant de façon naturelle des instabilités de méandrage, de mise en paquets de marches, de facettage ou des ondulations induites par la contrainte.

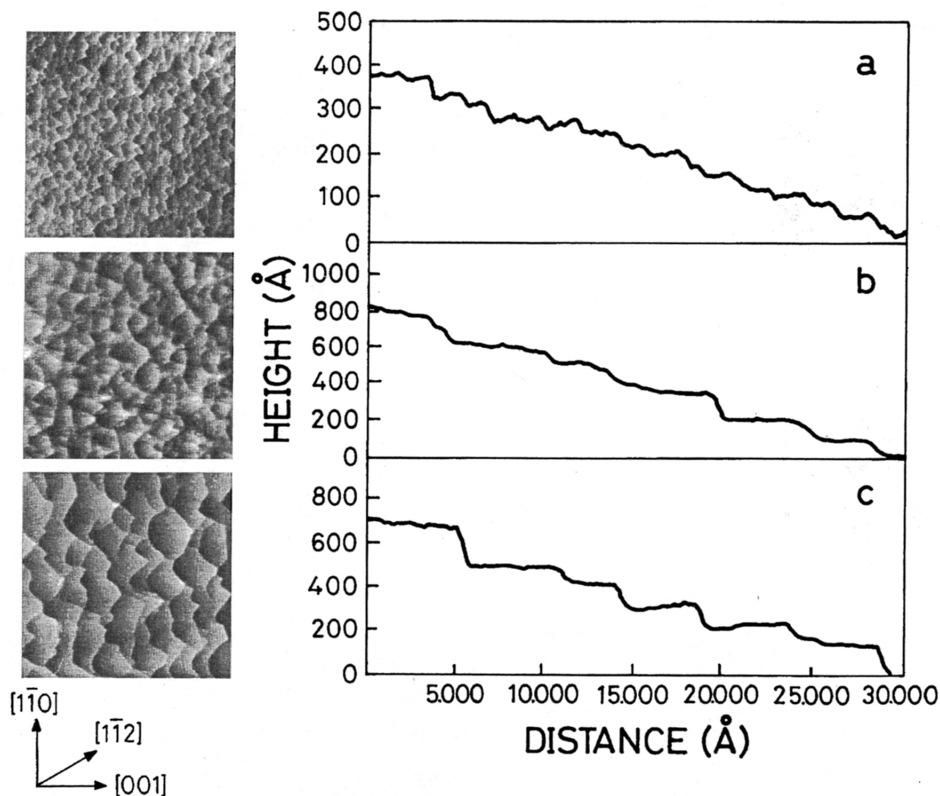
Les exemples expérimentaux de ces instabilités sont nombreux et divers du point de vue des matériaux considérés (métaux comme semi-conducteurs).

L'homoépitaxie du cuivre (Cu) par croissance par jets moléculaires sur des substrats de Cu (1 1 17) ou Cu (0 2 24) vicinaux obtenus par la désorientation de la surface parfaite de Cu(100) de  $\theta = 4.8^\circ$  vers les directions [111] ou [011], fait apparaître l'instabilité de méandrage de marches, comme le montre la figure I-20 [Maroutian, 2001].



**Figure I-20 :** Image STM ( $200 \times 200 \text{ nm}^2$ ) d'une surface vicinale Cu(1 1 17) après le dépôt de 18 MC à 285 K – instabilité de méandrage. [Maroutian, 2001]

La coexistence des deux instabilités, l'instabilité de mise en paquets de marches et celle de méandrage, peut être observée lors de l'homoépitaxie de GaAs sur des substrats GaAs(110) vicinaux [Tejedor, 1999]. Au cours du temps de croissance, de grandes terrasses se développent à certains endroits et au contraire, ailleurs, des marches se mettent en paquets, de sorte que la pente globale de la surface reste inchangée. A plus long terme, des ondulations parallèles aux marches, correspondant à du méandrage, semblent également se développer (cf. figure I-21).

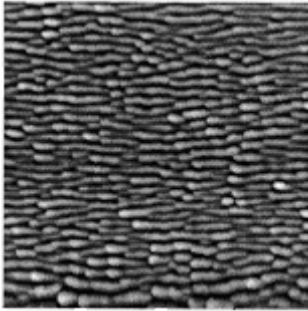


**Figure I-21 :** Image AFM ( $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ ) à gauche et sections transversales correspondantes à droite, montrant l'évolution de la morphologie de la surface vicinale de GaAs(110) après le dépôt de a) 25 MC ; b) 100 MC ; et c) 1500 MC de GaAs à une température de 500°C et un rapport As : Ga de 23 : 1. [Tejedor, 1999]

Dans le cas de la croissance hétéroépitaxiale de SiGe sur un substrat de Si(001) vicinal [Abdallah, 2000], en fonction des conditions de croissance, une instabilité apparaît sous la forme d'ondulations périodiques anisotropes (en forme de fils) s'étalant perpendiculairement

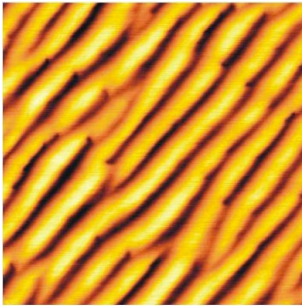


à la direction des marches (cf. figure I-22). Un travail dédié à la compréhension de cette instabilité va être présenté dans le Chapitre V de cette thèse.



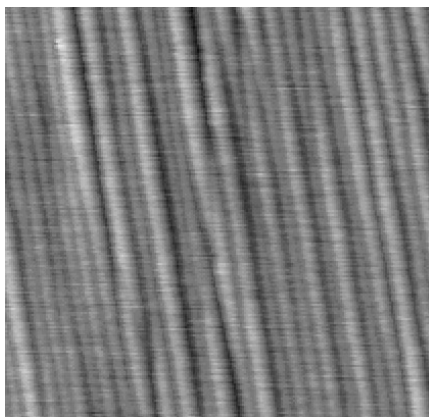
**Figure I-22 :** Image AFM ( $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ ) après un dépôt de  $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$  sur un substrat  $\text{Si}(001)$  désorienté de  $10^\circ$ . La température de croissance est de  $550^\circ\text{C}$ .

La croissance épitaxiale de super-réseaux de  $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  sur un substrat de  $\text{Si}(001)$  vicinal, désorienté dans la direction  $[110]$ , fait apparaître aussi une ondulation de surface, cette fois-ci orientée parallèlement aux bord de marches (cf. figure I-23) : la mise en paquets de marches [Mühlberger, 2002].



**Figure I-23 :** Image AFM ( $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ) d'un super-réseau de 10 périodes de  $\text{Si}/\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}$  sur un substrat vicinal de  $\text{Si}(001)$  après un dépôt à  $490^\circ\text{C}$ .

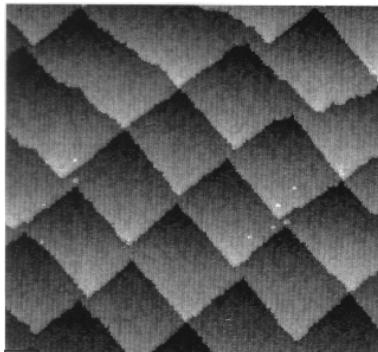
Lors de l'évolution cinétique d'une instabilité de facettage (voir I.3.1.b) la surface vicinale (111) du Si se partage en domaines non reconstruits [Phaneuf, 1987], ayant une grande densité de marches, en coexistence avec des facettes (111) sans marches, reconstruites ( $7 \times 7$ ) (cf. figure I-24).



**Figure I-24 :** Image AFM ( $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ) d'une surface de  $\text{Si}(111)$  désorientée de  $1.5^\circ$  vers  $[11-2]$  et structurée par une instabilité de facettage. [Ronda, 2003]

Il y a certaines formes d'auto-structuration de surface, caractéristiques du matériau considéré. C'est le cas, par exemple, d'une surface vicinale de CdTe qui s'organise en une structure en damier formée de terrasses monoatomiques carrées et planes, régulièrement espacées (cf. figure I-25). Chaque nœud de ce réseau carré peut être un site préférentiel de

nucléation, ce qui devrait permettre l'utilisation de ce damier comme surface d'épitaxie [Martrou, 1999].



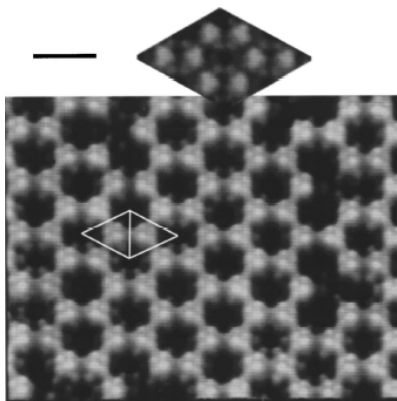
**Figure I-25 :** Image STM ( $50 \times 50 \text{ nm}^2$ ) d'une surface vicinale de CdTe auto-structurée en damier après épitaxie par jets moléculaires. [Martrou, 1999]

### I.3.1-B Structuration chimique

L'auto-structuration des surfaces est parfois attribuée à la présence d'impuretés [Frank, 1958 ; Van Der Eerden, 1986] qui sont supposées diminuer la vitesse d'avancée des marches et contribue ainsi au développement des instabilités de surface.

Sur les surfaces nominales, **les impuretés** peuvent modifier la croissance en jouant le rôle de précurseurs dans l'auto-organisation des nanostructures. Dans la littérature, de nombreux auteurs ont étudié l'importance des impuretés spécifiques dans la structuration chimique d'un substrat pour l'obtention des boîtes quantiques (BQs) avec un meilleur contrôle de la taille et de la densité.

Par exemple, sous certaines conditions de dépôt, le gallium (Ga) déposé sur une surface de Si(111) reconstruite ( $7 \times 7$ ) induit la formation d'un type particulier d'agrégats stables appelés "magic clusters" [Lai, 2001]. Ces agrégats ont une structure triangulaire et résident au centre des demi cellules élémentaires ( $7 \times 7$ ) (cf. figure I-26).



**Figure I-26 :** Image STM ( $15 \times 20 \text{ nm}^2$ ) d'un réseau bidimensionnel de clusters de Ga auto-organisé sur une surface de Si(111) reconstruite ( $7 \times 7$ ), après un dépôt de 0.25 MC de Ga à  $350^\circ\text{C}$ . Une maille contenant deux agrégats est marquée sur l'image. L'encart montre l'image détaillée du réseau d'agrégats de Ga. [Lai, 2001]

A mesure que la quantité de Ga déposée augmente, la densité des agrégats augmente proportionnellement, menant au remplissage complet d'une demi cellule élémentaire de Si(111) ( $7 \times 7$ ) et à la création naturelle d'un réseau bidimensionnel de "magic clusters" avec une périodicité latérale atomique précise.

La présence d'un surfactant au cours de la croissance épitaxiale peut également modifier de façon naturelle la morphologie d'une surface et créer des sites préférentiels pour la nucléation. Ces sites peuvent être les atomes surfactants ou, au contraire, les zones dénudées (sans atome surfactant) [Voigtländer, 1996].

Un autre exemple de structuration chimique du substrat par l'introduction d'impuretés concerne la croissance de Ge sur Si en présence du carbone (C) (voir I.4.1.).

### I.3.2. Structuration artificielle

La fabrication de motifs à l'échelle nanométrique peut être obtenue artificiellement grâce à des techniques de lithographie/gravure, pulvérisation ionique, création d'un champ de contrainte ou encore par auto-assemblage moléculaire.

#### I.3.2-A Structuration par lithographie

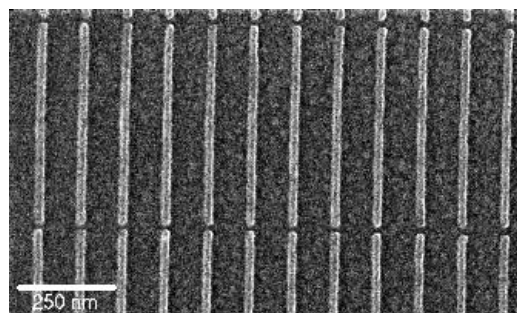
Parmi les techniques de nanostructuration, la lithographie est un outil permettant la réalisation reproductible de surfaces texturées. Il existe plusieurs techniques de lithographie, comme la lithographie optique, la lithographie par rayons X, la lithographie électronique ou la lithographie par faisceau d'ions focalisé.

En ce qui concerne la **lithographie optique**, le procédé consiste à déposer à la surface d'un échantillon une couche protectrice, qui laisse les motifs de dimensions souhaitées sans dépôt [Festes, 1992]. La couche protectrice déposée (d'habitude une résine) possède des propriétés photosensibles qui induisent des changements de ses caractéristiques chimiques suite à son exposition à un rayonnement lumineux. En effet, au départ, l'échantillon est couvert de cette couche mince protectrice, ensuite la structure désirée est exposée à une source de rayonnement. La résine exposée change sa solubilité avec certains produits chimiques. En focalisant ce rayonnement sur des zones déterminées, des motifs géométriques particuliers peuvent être réalisés à sa surface. La résolution ( $\sim 300$  nm) obtenue en lithographie optique tient en deux choses : la longueur d'onde du rayonnement utilisé et l'épaisseur de la résine. Des motifs de dimensions inférieures à la longueur d'onde utilisée ne sont pas concevables et des motifs séparés d'une distance plus petite que l'épaisseur de la résine ne peuvent pas être obtenus.

La **lithographie par rayons X** est une technique dérivée de la lithographie optique, mais avec une meilleure résolution ( $\sim 50$  nm) en raison des longueurs d'ondes plus courtes.

La **lithographie électronique** est aussi dérivée de la lithographie optique. Elle utilise le fait que certains produits changent leurs propriétés une fois irradiés avec des électrons. Le faisceau d'électrons est produit dans un microscope électronique à balayage avec un faisceau d'électrons bien focalisé. La gestion par ordinateur de la position du faisceau d'électrons permet d'écrire les structures arbitraires sur une surface avec une résolution à ce jour de  $\sim 20 - 30$  nm.

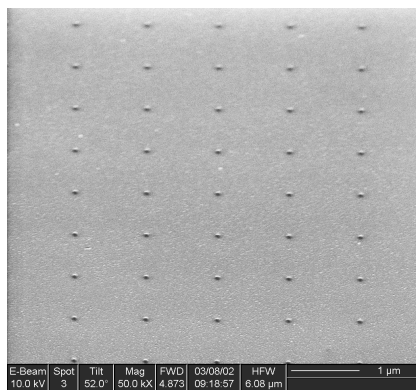
Un exemple d'une structure réalisée par lithographie électronique est montré sur la figure I-27. Les lignes minces obtenues ont plus de 100 nm d'espacement et sont un exemple des plus petits dispositifs ( $\sim 5$  nm) qui peuvent être produits avec la lithographie de faisceau d'électrons [Hoole, 1997].



**Figure I-27 :** Image MEB (Microscopie électronique à balayage) des lignes écrites par lithographie électronique sur polyméthacrylate de méthyle. [Hoole, 1997]

La **lithographie par faisceau d'ions focalisé** (FIB) est une variation de la technique de lithographie par faisceau d'électrons. Les avantages de la lithographie FIB résident dans le fait qu'elle utilise un processus de « bombardement » direct (sans masque) avec des particules chargées (typiquement  $\text{Ga}^+$ ) qui permet l'exécution très précise de modèles complexes. La taille des « tâches » réalisées par cette technique est inférieure à 10 nm avec une profondeur élevée, ce qui permet entre autre la fabrication de masques à haute résolution. Cependant, l'application de FIB dans la nanostructuration est limitée par une vitesse d'exécution lente, en raison de la taille très petite du faisceau de particules ( $\sim 5$  nm). De plus, beaucoup de facteurs tels que le profil du faisceau d'ions, l'influence du temps de saturation, le re-dépôt du matériau pulvérisé, le changement de rendement avec l'angle d'incidence des ions et la pulvérisation involontaire par des queues de faisceau doivent être mieux maîtrisés pour une fabrication reproductible des nanostructures.

La figure I-28 montre un exemple de structure obtenue par lithographie par faisceau d'ions focalisé. Les trous ont une largeur de  $\sim 40$  nm et une profondeur de  $\sim 10$  nm.



**Figure I-28 :** Image MEB ( $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ ) d'une surface de Si structurée par lithographie FIB, montrant un réseau périodique de trous, fortement régulier. [Forum FIB – First Year Report, 2002]

Une autre méthode de lithographie récemment développée est l'impression directe des structures à l'échelle nanométrique. Connue sous le nom de "**nano-imprint**" ou "nano-impression" [Chou, 1996] cette technique basée sur les propriétés thermoplastiques des polymères permet de réaliser des nanostructures avec une grande vitesse et une résolution extrême. La technique de nano-impression repose sur l'emboutissage d'un film mince de polymère par une matrice ou timbre. Le succès de l'impression dépend des propriétés visco-élastiques du polymère et de l'adhérence du film au timbre. Cette technique a un large potentiel d'application pour la réalisation de motifs de quelques  $\mu\text{m}$  à quelques nm.

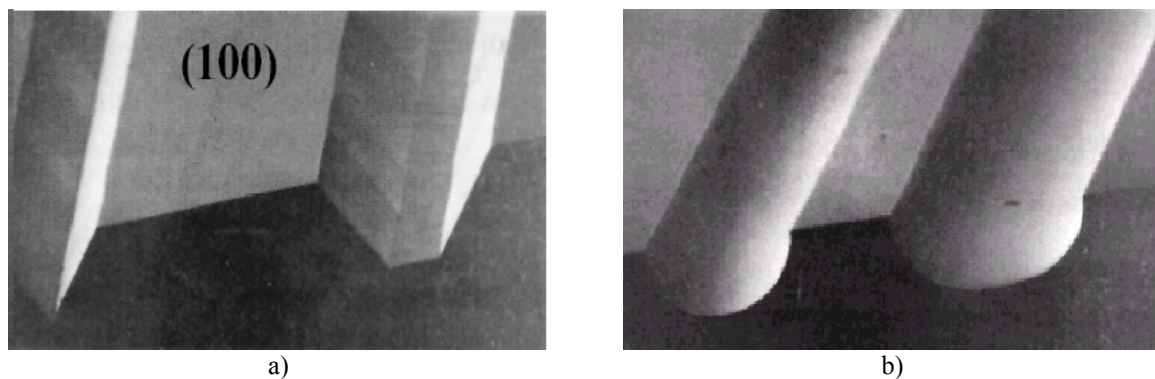
La création de motifs en trois dimensions par structuration chimique du substrat est effectuée par la **gravure** : chimique, électronique ou électrochimique. Deux techniques sont couramment utilisées : la gravure dite par voie humide et la gravure sèche. Ces deux types de gravure permettent de graver de façon sélective des couches ou des films minces afin de réaliser des motifs pouvant atteindre quelques dizaines de nanomètres.

La **gravure par voie humide** est la technologie de gravure la plus simple. Elle exige juste un récipient avec une solution aqueuse qui dissoudra le matériau en question. Par exemple, l'oxyde de silicium est gravé par une solution partiellement diluée d'acide fluorhydrique (HF) tamponnée par du fluorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) [Ephrath, 1979 ; Roche, 1994]. La vitesse de gravure est étalonnée suivant les concentrations de l'espèce réactive. En général, par voie humide, la couche est attaquée de façon équivalente suivant toutes les directions de l'espace, donc la gravure est isotrope. A cause de cette isotropie de la gravure, les attaques latérales dans des zones non protégées par la couche protectrice sont inévitables. La gravure humide présente aussi d'autres inconvénients. La vitesse de gravure, par exemple,

dépend de la concentration et du type d'impuretés contenues dans le film à graver. Elle dépend, donc, de la qualité des substrats traités, l'efficacité d'attaque diminuant après plusieurs lots. De plus, le point fin de gravure est difficilement contrôlé, ce qui peut entraîner une « sur-gravure » latérale ou verticale dans le cas d'une faible sélectivité.

La **gravure sèche** est une alternative à la gravure humide, particulièrement adaptée pour les gravures profondes anisotropes du silicium, de la silice et des polymères. Elle a une vitesse d'attaque supérieure et un meilleur contrôle des profils. C'est en réalité une technique de **gravure par plasma** dans laquelle interviennent à la fois les effets de bombardement par des ions et la réaction chimique. Cette technique est dénommée aussi R.I.E (de l'anglais Reactive Ion Etching) [Popov, 1986 ; Kuo, 2001]. En jouant sur les paramètres pression, température ou polarisation, il est possible de favoriser l'un ou l'autre des processus. Une faible polarisation, une pression et une température élevées vont favoriser le processus chimique. Par contre, une tension de polarisation importante et une pression basse vont favoriser la gravure "mécanique". L'avantage de cette technique réside, donc, dans le fait que lorsque les matériaux à graver ont des orientations préférentielles, comme c'est le cas pour les semi-conducteurs, la gravure peut se faire préférentiellement suivant des plans réticulaires ou axes cristallographiques.

Le procédé de gravure sèche est le plus souvent utilisé dans la nanostructuration des substrats car il permet un meilleur contrôle de la directionnalité de la gravure. La figure I-29 montre une comparaison entre la gravure par simple attaque chimique et celle par gravure sèche.

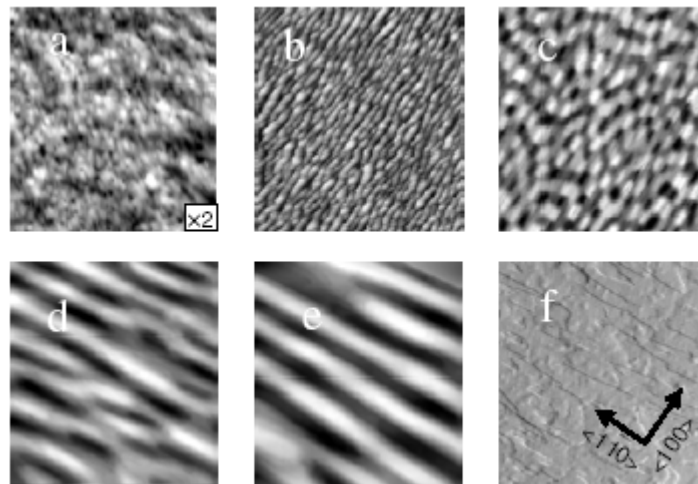


**Figure I-29 :** Images MEB montrant les motifs obtenus sur une surface de Si : a) par gravure sèche (plasma) – attaque anisotrope directionnelle ; b) par gravure humide (attaque chimique) – attaque isotrope. [Madou, 2001]

### I.3.2-B Structuration par pulvérisation ionique

En tenant compte du fait que les méthodes lithographiques et de gravure sont généralement longues et coûteuses à cause des processus technologiques complexes impliqués, d'autres méthodes ont été développées pour la réalisation de motifs avec des dimensions latérales < 100 nm. Parmi elles, la **pulvérisation ionique** (c'est-à-dire, le déplacement des atomes de la surface dû à l'impact avec des particules énergétiques) peut être utilisée dans la nanostructuration des couches minces [Frost, 2003].

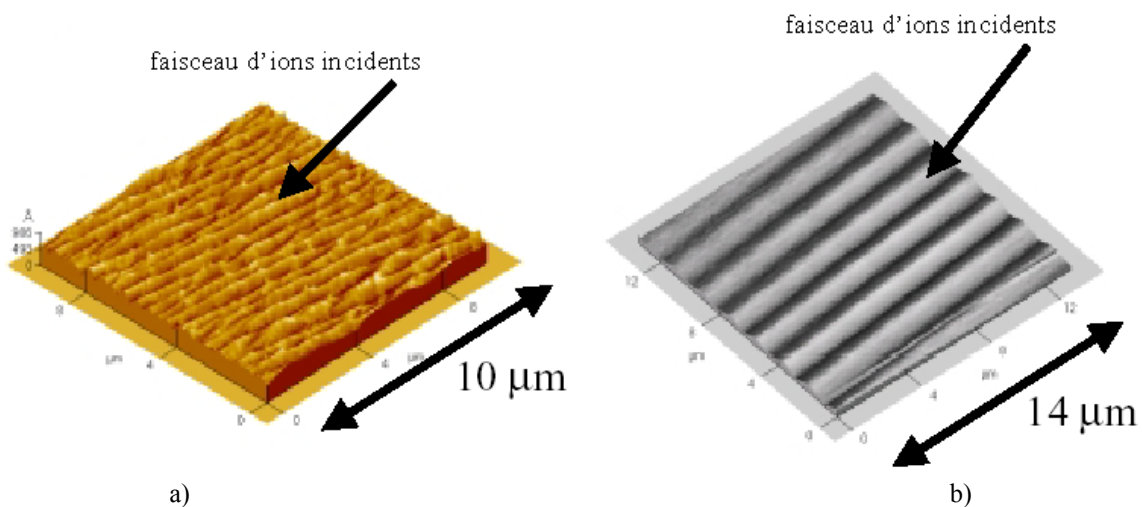
En fonction de plusieurs facteurs expérimentaux, tels que l'énergie des ions incidents, la masse, l'angle d'incidence, la température du substrat et la composition, la pulvérisation peut avoir des effets différents sur la morphologie de surface, comme par exemple, rendre une surface lisse ou rugueuse. Des études expérimentales [Carter, 1996 ; Rusponi, 1996] indiquent que la pulvérisation ionique peut mener au développement des ondulations périodiques ordonnées sur une surface (cf. figure I-30), avec des échelles de longueur variant entre 10 et 100 nm, ce qui fait l'avantage de cette technique.



**Figure I-30 :** Images AFM ( $350 \times 350 \text{ nm}^2$ ) d'une surface de  $\text{Ag}(110)$  après la pulvérisation ionique à six températures différentes : a) 160K ; b) 230K ; c) 270 K ; d) 290 K ; e) 320 K ; f) 350 K. [Valbusa, 2002]

Depuis la première observation des structures ondulées sur les surfaces de verre par Navez *et al* [Navez, 1962], la formation d'ondulations a été également rapportée pour les semi-conducteurs cristallins simples [Demagnet, 1996 ; Erlebacher, 1999 ; Cuenat, 2001], les métaux cristallins simples [Rusponi, 1998], le  $\text{SiO}_2$  amorphe [Flamm, 2001], et d'autres matériaux [Habenicht, 2001].

Une comparaison entre les structures obtenues sur Si par pulvérisation ionique et celles obtenues par la technique FIB est montrée dans la figure I-31 [Cuenat, 2001]. Des ondulations périodiques peuvent être observées dans les deux cas, mais avec des longueurs d'onde complètement différentes. Pendant que le bombardement avec un faisceau non-focalisé d'ions d'Ar produit sur la surface des ondulations périodiques avec une longueur d'onde de 520 nm (cf. figure I-31a), le bombardement avec un faisceau focalisé d'ions de Ga laisse apparaître à la surface des ondulations périodiques, parfaitement ordonnées, avec une longueur d'onde de 2.15  $\mu\text{m}$  (cf. figure I-31b). En variant la température ou le flux d'ions incidents la technique de pulvérisation ionique permet la modification de la longueur d'onde des ondulations [Erlebacher, 1999].



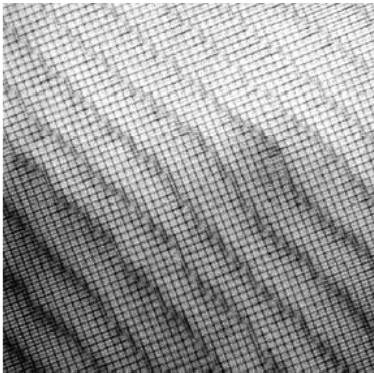
**Figure I-31 :** Ondulations observées sur une surface de  $\text{Si}(001)$  suite à : a) un bombardement avec un faisceau non-focalisé de  $\text{Ar}^+$  à  $600^\circ\text{C}$  (pulvérisation ionique) ; b) un bombardement avec un faisceau focalisé de  $\text{Ga}^+$  à la température ambiante (FIB). [Cuenat, 2001]

### I.3.2-C Structuration par un champ de contraintes

Sous certaines conditions, la relaxation des contraintes lors de l'hétéroépitaxie s'effectue par la formation spontanée d'un réseau de dislocations régulièrement réparties à l'interface entre le substrat et le matériau déposé. Ces dislocations de désaccord de paramètre de maille perturbent localement le réseau cristallin en introduisant une déformation plastique. Les variations locales de l'énergie élastique induites par les déformations agissent ensuite comme centres de nucléation préférentielle.

L'auto-structuration d'une surface par l'apparition d'un réseau des dislocations a été étudiée dans la littérature par de nombreux auteurs pour différents systèmes, par exemple, en utilisant une couche relaxée de  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  sur un substrat de Si et la recouvrant par du Si en tension [Gaiduk, 2000 ; Teichert, 2000 ; Shiryayev, 1997 ; Xie, 1997] ou bien une couche de GaAs relaxée sur un substrat InP [Peng, 1997].

La modification de la morphologie d'une surface en utilisant un réseau enterré de dislocations représente une voie nouvelle pour la croissance auto-organisée des nanostructures [Rousseau, 2002a]. Ce réseau est formé de façon artificielle par l'apparition spontanée de dislocations à l'interface de deux monocristaux collés avec un certain désaccord angulaire entre leurs plans cristallins respectifs. A l'équilibre thermodynamique, les dislocations s'organisent sous forme d'un réseau parfaitement périodique dont la symétrie et le pas sont définis respectivement par l'orientation cristalline des surfaces collées et par le désaccord angulaire (cf. figure I-32).



**Figure I-32 :** Image de microscopie à haute résolution ( $400 \times 400 \text{ nm}^2$ ) d'un réseau de dislocations enterrées vis et mixtes. [Rousseau, 2002b]

Les avantages de chacune de ces techniques en termes de résolution et ordre spatial peuvent être résumés de la manière suivante :

- les motifs réalisés par lithographie par rayons X ou électronique atteignent couramment des résolutions de l'ordre de 50 – 60 nm, ces techniques permettant le contrôle de l'ordre spatial et de la taille des boîtes quantiques. Les techniques de gravure par plasmas réactifs (gravure sèche) permettent de réaliser des transferts dans la troisième dimension, au moyen de masques directement lithographiés sur les échantillons, avec des motifs pouvant atteindre, pour des procédés combinés lithographie + gravure, quelques dizaines de nanomètres et un bon ordre spatial.
- la lithographie par ions focalisés (FIB) permet non seulement la lithographie à travers une résine avec le même type de résolution que celle atteinte avec la

lithographie électronique, mais aussi la gravure ou "écriture" directe sur les échantillons.

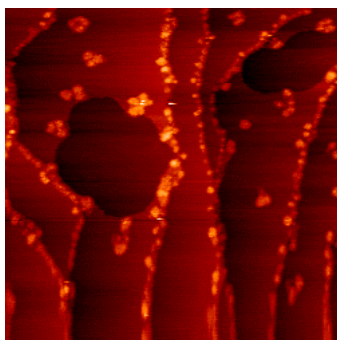
- la technique de pulvérisation ionique permet d'atteindre des résolutions de motifs de l'ordre de 25-30 nm.
- les nouvelles techniques émergentes comme la "nano-impression" permettent de réaliser des nano-objets dans tout laboratoire faiblement équipé en salles blanches.

En dépit du bon ordre spatial qui peut être obtenu, le coût très élevé et les équipements très sophistiqués exigés représentent des **points faibles** de ces techniques. De plus, leur utilisation pour la structuration du substrat induit, en général, l'introduction des impuretés qui peuvent changer le comportement morphologique de la surface et implicitement l'auto-organisation de nanostructures. Ainsi, l'emploi des instabilités de croissance peut être le moyen le plus simple, le moins coûteux et le plus propre pour auto-structurer les surfaces.

## 1.4. Auto-organisation de nanostructures

### 1.4.1. Auto-organisation spontanée

Tout d'abord, la croissance sur les surfaces vicinales est un moyen d'ordonner les nanostructures, grâce au réseau de marches qui les constitue. En effet, les marches se comportent comme des sites d'incorporation préférentiels pour les atomes, qui permettent de former de manière naturelle, sur les bords de marches, des boîtes ou fils quantiques (cf. figure I-33). Cette technique porte couramment le nom de "**step decoration**" [Speller, 1998 ; Himpsel, 2001]. Elle possède l'avantage de contrôler de manière indépendante la largeur des fils, par le taux de recouvrement, et l'espacement entre fils, par l'angle de désorientation. Par contre, pour satisfaire aux exigences d'uniformité de nanostructures, les marches ne doivent pas présenter des irrégularités (pas de méandrage) et elles doivent être régulièrement espacées (pas de mise en paquets de marches). La localisation et la taille des boîtes quantiques (BQs) ne peuvent donc pas être parfaitement contrôlées avec cette méthode.

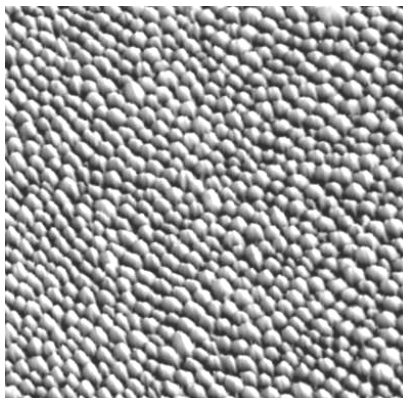


**Figure I-33:** Image STM ( $200 \times 200 \text{ nm}^2$ ) d'une surface vicinale de Cu(111) après le dépôt de  $1/8 \text{ MC}$  de Co à 280 K. On aperçoit l'apparition de "step decoration". [Speller, 1998]

Une forme particulière d'auto-organisation des boîtes est provoquée par la contrainte mécanique dans les couches hétéroépitaxiées lors d'une croissance de type Stranski-Krastanov, quand l'adsorbat relaxe en formant des îlots 3D. Ce mode de croissance permet donc de former naturellement un réseau de boîtes sur la surface avec une distance caractéristique entre les îlots et une taille moyenne d'îlots qui sont liées au flux des atomes déposés et à la température du substrat. Nous avons en particulier montré qu'en choisissant



des conditions spécifiques de croissance (cf. sous-chapitre I.2.2.) il est possible de former un réseau homogène de boîtes de SiGe (cf. figure I-34) [Berbezier, 2002].



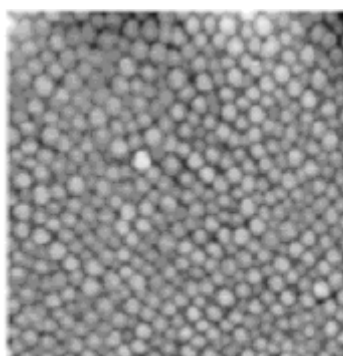
**Figure I-34 :** Image AFM ( $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ) des îlots de SiGe obtenus suite à un dépôt de 5 nm de  $\text{Si}_{0,65}\text{Ge}_{0,35}$  sur  $\text{Si}(001)$ . [Berbezier, 2002]

Cependant, les boîtes formées présentent des densités ( $\sim 2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ) trop faibles et des tailles latérales trop grandes pour avoir des propriétés de confinement quantique.

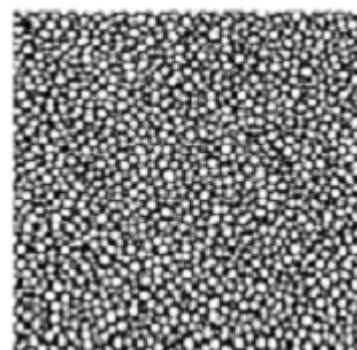
Plusieurs moyens permettent d'améliorer la taille et l'homogénéité de ces boîtes, comme l'empilement successif des couches d'îlots séparées par des couches minces d'un autre composant [ Tersoff, 1996], ou encore la présence d'un surfactant ou le pré-dépôt d'impuretés.

En ce qui concerne **l'empilement des couches**, du fait de l'interaction entre champs de contrainte d'une couche à l'autre, le réseau s'auto-organise au fur et à mesure des couches déposées. L'avantage supplémentaire de cette technique est d'obtenir ainsi un réseau de nanostructures 3D.

Les exemples les plus connus de **surfactants** (As, Sb, Sn, In, Te) en hétéroépitaxie concernent la croissance de Ge sur Si. C'est le cas de l'antimoine (Sb) pendant la croissance d'une couche de Ge pur sur un substrat de Si [Portavoce, 2003]. Le Sb ségrègeant presque totalement en surface, a deux effets importants sur la croissance : un effet thermodynamique, le Sb diminue l'énergie de surface, et un effet cinétique, le Sb diminue la longueur de diffusion des adatoms. Le contrôle du taux de recouvrement en Sb permet de fixer et de réduire la taille des nanostructures obtenues (cf. figure I-35).



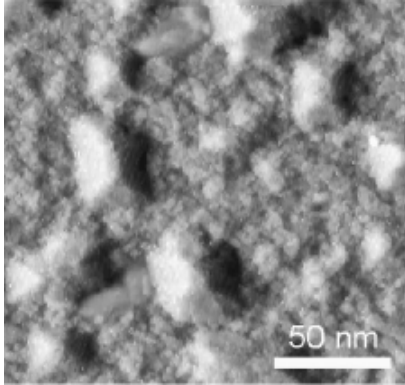
a)



b)

**Figure I-35 :** Images AFM ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ) des îlots de Ge obtenus avec adsorption a) d'une demi MC de Sb ; b) d'une MC de Sb. [Portavoce, 2003]

Le dépôt d'une sub-monocouche **d'impureté**, de C par exemple, sur Si(001) avant la croissance de Ge permet de former des boîtes de Ge au-dessous de l'épaisseur critique d'apparition des îlots de Ge sur Si(001). *Leifeld et al.* [Leifeld, 1999a ; Leifeld, 1999b] ont montré que des îlots de Ge avec des diamètres plus petits que 10 nm et une densité de  $\sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  peuvent être produits sur des surfaces Si(001) pré-enduites avec une sub-monocouche de C (cf. figure I-36).



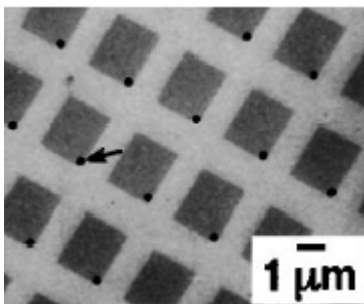
**Figure I-36:** Image STM d'une surface de Si(001) en présence d'un pré-dépôt de carbone de 0.11 MC, après le dépôt de 5.8 MC de Ge [Leifeld, 1999b].

Dans le cadre des recherches en électronique moléculaire, la réalisation de couches auto-assemblées est intensivement étudiée pour la formation de nanostructures.

La **méthode des couches auto-assemblées** consiste dans l'agrégation et l'organisation spontanée des sous-unités (molécules, par exemple) dans une structure stable et bien définie par l'intermédiaire des interactions non covalentes. Les monocouches auto-assemblées (Self-Assembled Monolayers – SAM) sont des monocouches hétérogènes avec des domaines de taille et de composition chimique localement contrôlés. Elles peuvent être facilement préparées par immersion d'un substrat dans une solution contenant un ligand ( $\text{Y}(\text{CH}_2)_n\text{X}$ ) réactif vers la surface ou par l'exposition du substrat à la vapeur d'une espèce réactive [Xia, 1998]. L'épaisseur d'une couche auto-assemblée peut être commandée par le changement du nombre (n) de groupes méthylène ( $\text{CH}_2$ ) dans la chaîne alkylique. Les propriétés d'une surface SAM peuvent être facilement modifiées en changeant le groupe principal (X) [Bain, 1989]. La sélectivité dans l'attachement du groupe ancrant (Y) vers différents substrats est une limitation importante de cette méthode pour former les couches minces.

Cependant, la méthode SAM présente un certain nombre d'avantages pour la nanostructuration moléculaire. Elle peut, par exemple, incorporer les structures biologiques directement comme composants dans les systèmes finaux. De plus, puisque les structures doivent être thermodynamiquement les plus stables, la structuration a lieu sans défaut.

La figure I-37 montre une image en microscopie électronique à balayage des boîtes quantiques auto-organisées de  $\text{CuSO}_4$  de taille nanométrique ( $\sim 50 \text{ nm}$ ).



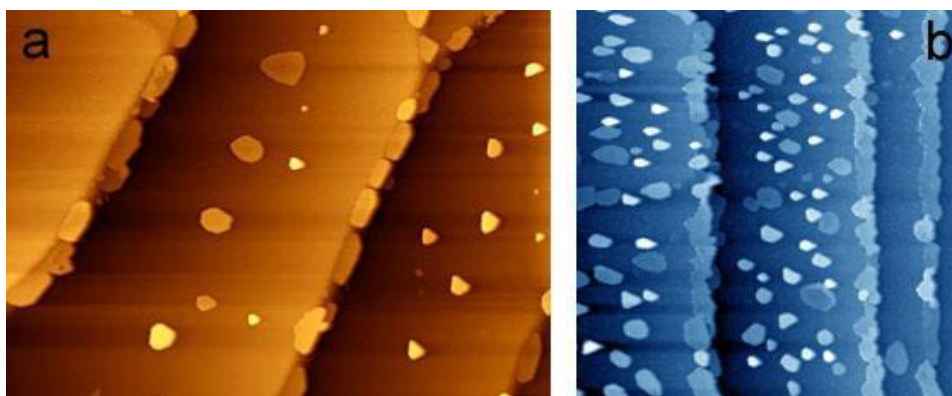
**Figure I-37 :** Image MEB des îlots de  $\text{CuSO}_4$  (signalés par la flèche) sur une surface structurée par la méthode SAM. [Palacin, 1996]

Les boîtes ont été fabriquées en mouillant sélectivement une surface d'or structurée par la méthode SAM avec une solution aqueuse contenant  $\text{CuSO}_4$ , opération suivie de l'évaporation de l'eau [Palacin, 1996]. Les zones foncées sur l'image représentent des terminaisons par des groupes  $-\text{COOH}$ , pendant que les zones grises représentent des terminaisons  $-\text{CH}_3$ .

#### I.4.2. Auto-organisation grâce à la pré-structuration naturelle du substrat

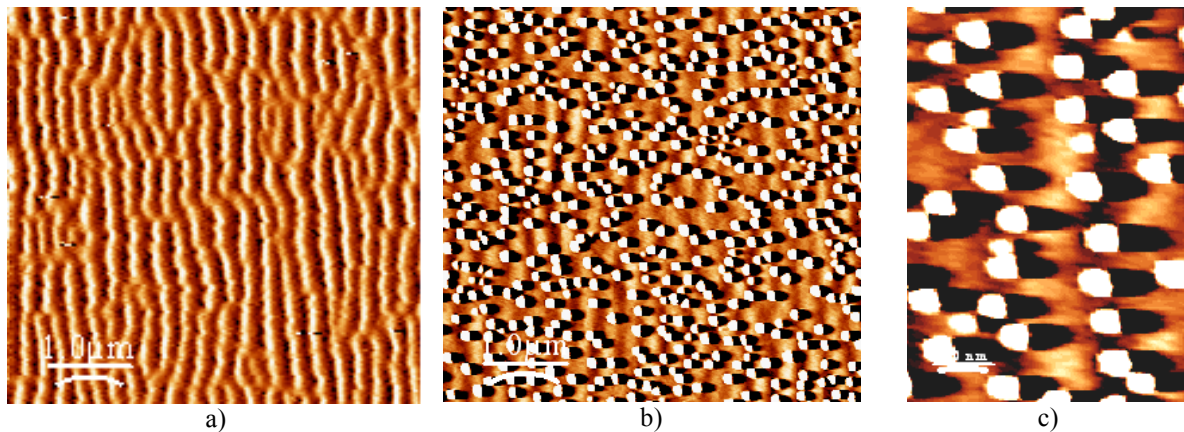
La pré-structuration naturelle des couches tampons par différents types d'instabilités a aussi été utilisée pour organiser la croissance des BQ de semi-conducteurs. Dans ce cas, les paquets de marches permettent l'incorporation d'adatoms de façon préférentielle. L'intérêt de ce réseau de macro-marches est qu'il est plus uniforme en espacement et en taille que les marches monoatomiques en croissance et que les paquets ondulent moins facilement que les marches elles-mêmes. Par contre, cette méthode nécessite aussi une très bonne maîtrise de la formation et de l'évolution des instabilités.

L'auto-organisation de BQ sur des substrats auto-structurés par une instabilité de mise en paquets de marches a été étudiée en détail par *Motta et al.* [Motta, 2003] en utilisant le STM *in situ* lors de l'hétéroépitaxie du Ge sur un substrat de Si(111) vicinal. La nucléation des îlots sur les terrasses a lieu seulement après que la "décoration" de paquets de marches soit presque terminée (cf. figure I-38).



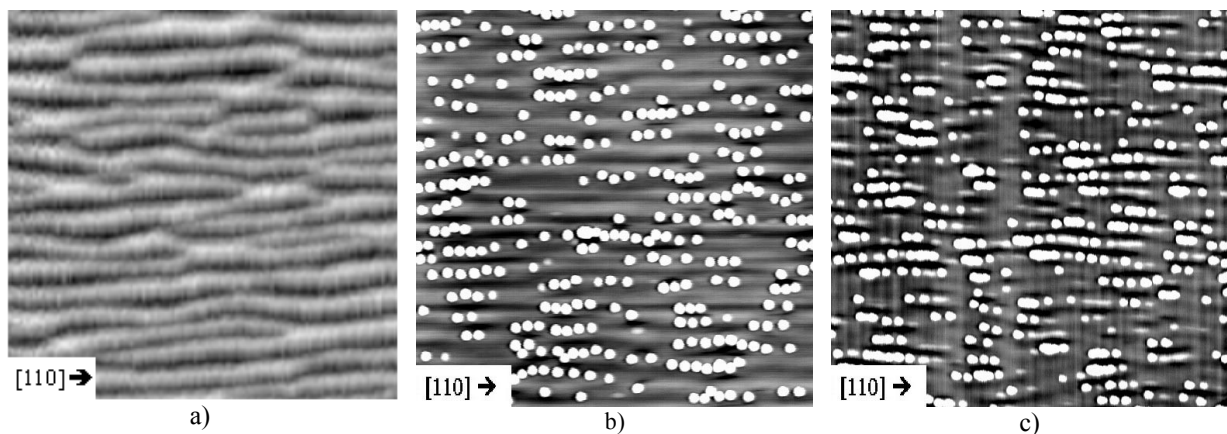
**Figure I-38 :** Organisation des BQ de Ge sur un substrat auto-structuré de Si(111). a) Image STM ( $2.7 \times 3.7 \mu\text{m}^2$ ) d'une surface vicinale de Si(111) après le dépôt de 2.5 nm de Ge à 450°C ; b) Image STM ( $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ) d'une surface vicinale de Si(111) après le dépôt de 6 nm de Ge à 450°C. [Motta, 2003]

Une étude systématique sur l'auto-organisation de boîtes de Ge en utilisant des substrats structurés naturellement par des instabilités cinétiques (la mise en paquets de marches) ou énergétiques (le facettage, les instabilités induites par la contrainte), a été réalisée au sein de notre équipe [Ronda, 2003]. Par exemple, le dépôt de Ge sur un substrat de Si(001) vicinal, pré-structuré préalablement par la mise en paquets de marches, conduit à la nucléation des îlots de Ge (des dômes) qui s'alignent le long des ondulations (paquets de marches) de la surface. Les études par microscopie électronique en transmission (MET) indiquent que les îlots de Ge ont tendance à croître plutôt sur les côtés de l'ondulation (sur les "bunch") qu'aux sommets (le haut de la terrasse). La figure I-39 montre une comparaison entre les morphologies de surfaces avant et après le dépôt de Ge.



**Figure I-39 :** Images AFM ( $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ) d'une surface de Si(001) désorientée de  $1.5^\circ$  et auto-structurée par des instabilités de mise en paquets des marches: a) avant le dépôt de Ge ; b) après le dépôt de Ge à  $600^\circ\text{C}$ . L'image c) présente un agrandissement de l'image b). [Ronda, 2003]

Dans un deuxième exemple, le Ge a été déposé sur une surface de Si(001) désorientée de  $10^\circ$  et structurée par une instabilité induite par la contrainte (dû à un pré-dépôt de SiGe 27%). Dans la figure I-40 sont présentées les morphologies de la surface de SiGe 27%, avant (cf. figure I-40a) et après (cf. figure I-40b) le dépôt de Ge. La densité et la taille des îlots (dômes) de Ge peuvent être contrôlées en ajustant la période des ondulations (cf. figure I-40c), période qui varie avec la concentration en Ge et l'épaisseur déposée de la couche tampon.



**Figure I-40 :** Images AFM ( $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ) d'une surface de Si(001) désorientée de  $10^\circ$  et auto-structurée par des instabilités induites par la contrainte: a) après un pré-dépôt de  $\text{Si}_{0.73}\text{Ge}_{0.27}$ , avant le dépôt de Ge ; b) après un pré-dépôt de  $\text{Si}_{0.73}\text{Ge}_{0.27}$  et après le dépôt de Ge à  $600^\circ\text{C}$  ; c) après un pré-dépôt de  $\text{Si}_{0.71}\text{Ge}_{0.29}$  et après le dépôt de Ge à  $600^\circ\text{C}$ . [Ronda, 2003]

Dans ce cas aussi les îlots de Ge s'alignent le long des ondulations du substrat et la nucléation se produit également sur les bords de l'ondulation plutôt que sur les sommets. La figure I-41 montre une vue en perspective de la figure I-40b.

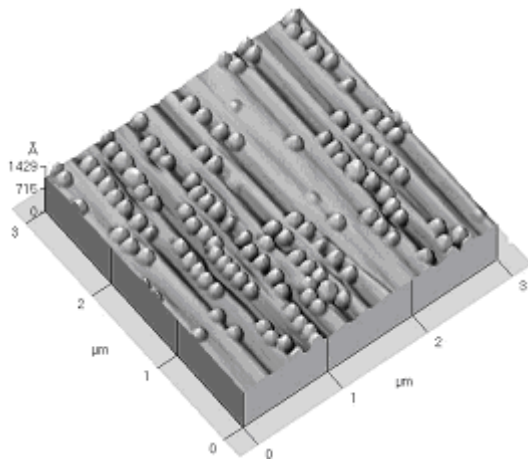


Figure I-41 : Image en perspective d'un dépôt de 8 MC de Ge à 600°C sur une surface  $Si_{0.73}Ge_{0.27} / Si(001)$  désorientée de  $10^\circ$ . [Ronda, 2003]

Les substrats structurés par une instabilité de facettage peuvent être également utilisés pour auto-organiser les boîtes de Ge. En effet, les atomes déposés sur ces surfaces vont préférentiellement occuper les sites se trouvant dans les angles rentrant où leur nombre de liaisons sera maximum. Par exemple, sur une surface de Si(111) désorientée de  $1.5^\circ$  vers la direction  $[11\bar{2}]$ , formée par la succession de zones à haute densité de marches (appelées **macro-marches**) et de larges terrasses, le dépôt de quelques couches de Ge conduit à la formation d'îlots alignés le long des bords des macro-marches. La figure I-42 donne la comparaison entre les surfaces de Si avant et après le dépôt de Ge.

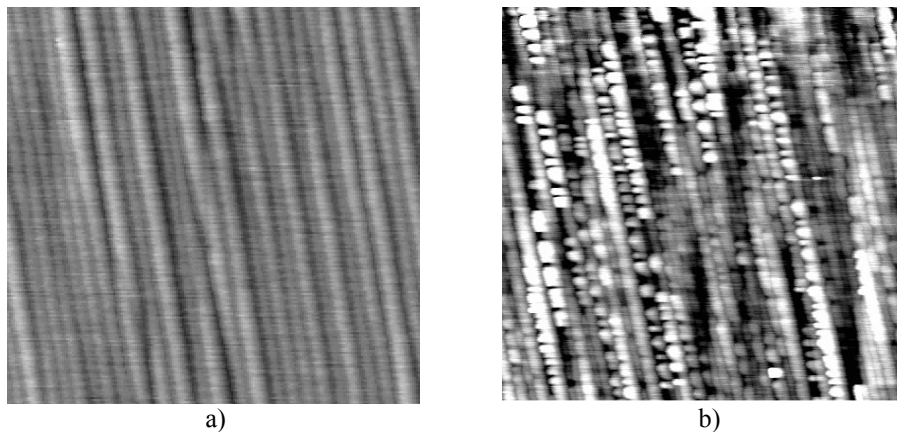
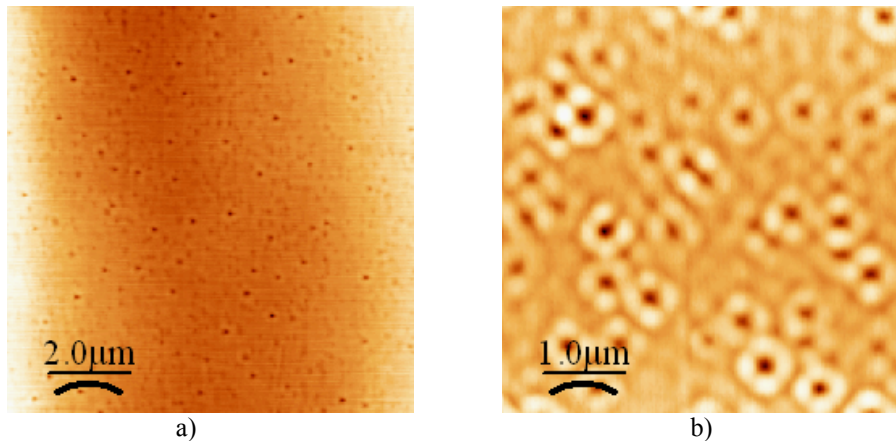


Figure I-42 : Images AFM ( $5 \times 5 \mu m^2$ ) d'une surface de Si(111) désorientée de  $1.5^\circ$  vers  $[11-2]$  et structurée par une instabilité de facettage: a) avant le dépôt de Ge ; b) après le dépôt de Ge à 600°C. [Ronda, 2003]

Comme pour les exemples précédents, les paquets des marches jouent donc un rôle très important dans la localisation des îlots de Ge. Ces exemples confirment le fait que les marches ou bien les macro-marches représentent des sites d'incorporation favorables pour les atomes qui arrivent sur une surface.

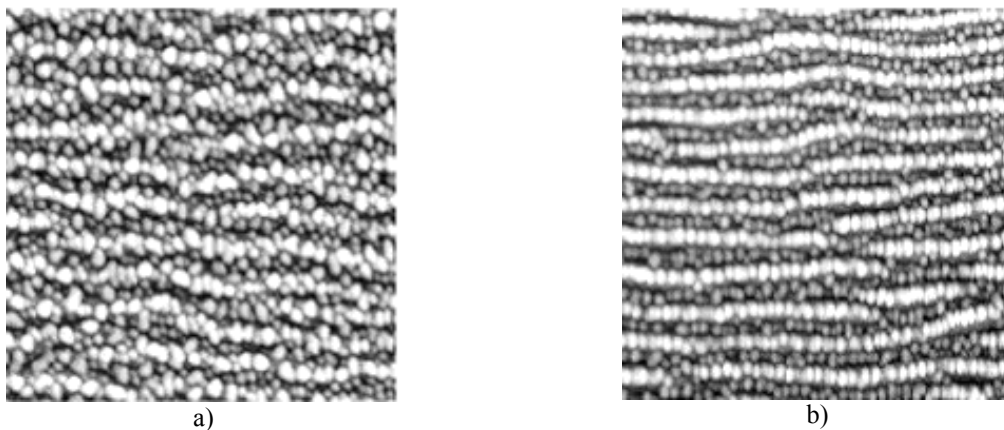
Sous certaines conditions, la croissance hétéroépitaxiale de SiGe sur Si(001) développe des rangées de "pits" sur la surface cristalline (cf. figure I-43a). Un dépôt ultérieur de Ge mène à la nucléation autour de ces "pits", sur leurs bords, de quatre îlots carrés orientés suivant les directions  $\langle 100 \rangle$  (cf. figure I-43b) [Berbezier, 2003c]. De telles structures sont connues dans la littérature sous le nom de "**forteresses quantiques**" (en anglais "quantum fortresses") [Gray, 2002]. Des observations par MET et par AFM de ces morphologies ont

montré qu'après le dépôt de Ge la taille des pits devient le double de la taille initiale ( $\sim 100$  nm par rapport au 50 nm initialement) et l'angle de la paroi latérale des pits augmente de  $6^\circ$ .



**Figure I-43 :** Images AFM d'une surface de Si(001) après le pré-dépôt d'une couche tampon de  $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ . a) avant le dépôt de Ge la surface présente de pits ; b) après le dépôt de Ge les îlots s'auto-organisent autour des pits.

Une amélioration dans le contrôle de la taille et de la densité, tout en gardant un bon positionnement des îlots, a été obtenue [Berbezier, 2003b ; Berbezier, 2003d] en combinant l'effet surfactant et les instabilités de croissance. Cette technique à deux étapes consiste dans la structuration d'une surface vicinale de Si(001) grâce à des instabilités de croissance induites par la contrainte (dépôt du SiGe) suivie par l'organisation des boîtes de Ge due à un dépôt ultérieur de Ge sur la couche tampon structurée de SiGe, en présence d'une sub-monocouche de Sb. L'emploi de ce processus de dépôt EJM en deux étapes permet d'obtenir des chaînes d'îlots très petits, bien ordonnés, avec une taille latérale  $< 50$  nm. Le dépôt de Sb sur la surface du substrat avant la croissance du Ge permet de réduire encore la taille des îlots de Ge, jusqu'à 25 nm (cf. figure I-44). Un meilleur ordre à longue distance peut être obtenu quand la taille des îlots est égale à la longueur d'onde de la structuration du substrat.

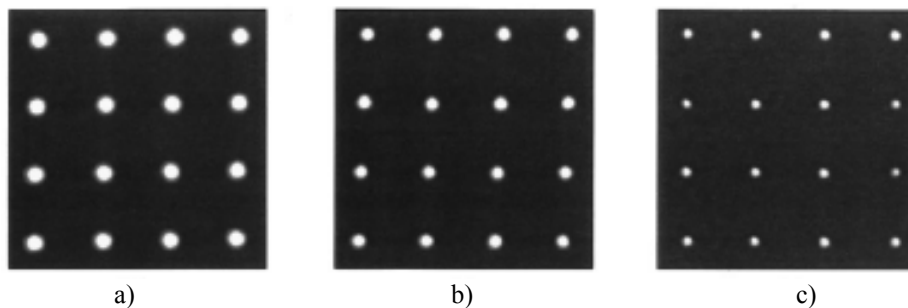


**Figure I-44:** Images AFM ( $0.7 \times 0.7 \mu\text{m}^2$ ) des îlots de Ge ordonnés sur une surface de SiGe/Si(001), en présence d'un pré-dépôt de 0.5 MC de Sb. a) dépôt direct ; b) dépôt en utilisant le contrôle de la désorption de Sb. [Berbezier, 2003b]

### I.4.3. Auto-organisation grâce à la pré-structuration artificielle du substrat

Les nanostructures peuvent donc être obtenues par auto-organisation spontanée ou par auto-organisation sur les substrats pré-structurés naturellement, comme on a pu le voir précédemment, ou bien par nanofabrication en utilisant les substrats pré-structurés artificiellement par les différentes techniques présentées dans le paragraphe I.3.2.

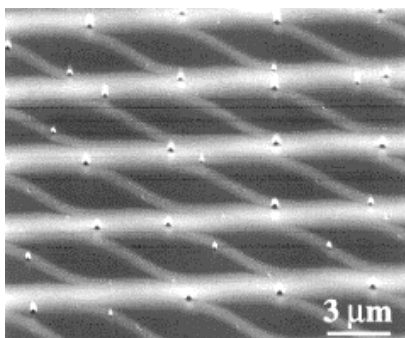
Le recours à la lithographie pour structurer un substrat avant la croissance est intéressant dans la mesure où le réseau obtenu est très uniforme. Par exemple, *Kim et al.* [Kim, 1998] arrivent à contrôler parfaitement la taille et l'emplacement des boîtes de Ge en combinant le mode de croissance Stranski-Krastanov avec une technique de croissance épitaxiale sélective dans les trous créés par lithographie électronique sur un substrat de Si(001). En effet, la surface de Si(001) est d'abord couverte d'une couche mince de SiO<sub>2</sub> et ensuite elle est structurée par lithographie électronique complétée par une gravure humide, afin de transférer en trois dimensions les motifs. Le dépôt ultérieur de quelques couches de Ge par croissance épitaxiale sélective conduit à l'apparition des boîtes de Ge qui remplissent les trous existants à la surface. La dimension et le nombre des boîtes sont contrôlés par la taille des motifs. La figure I-45 montre la variation des dimensions des boîtes en fonction de la taille des trous.



**Figure I-45:** Images AFM ( $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ) des boîtes de Ge remplissant les trous de différentes dimensions créés par lithographie électronique sur Si(001). La taille des trous est de a) 180 nm ; b) 130 nm ; c) 90 nm. [Kim, 1998]

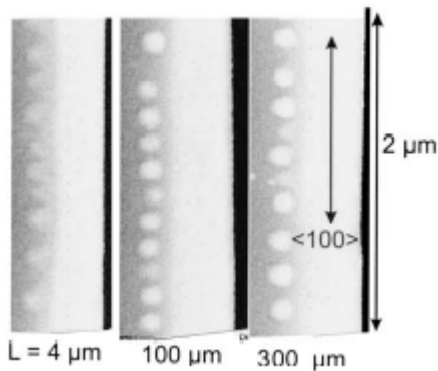
En dépit du parfait contrôle de la taille et de l'emplacement des boîtes, la technique reste encore limitée en ce qui concerne leur densité.

En utilisant un réseau de macro-marches inter-croisées, *Homma* [Homma, 1998] a montré comment obtenir l'alignement d'îlots nanométriques d'or sur des surfaces vicinales de Si(111) (cf. figure I-46). Les îlots se développent aux intersections des macro-marches. Le réseau de paquets de marches a été obtenu en recuisant le substrat de Si préalablement structuré par des rangées de trous formés par lithographie. La densité des îlots d'or est contrôlable avec précision, car elle varie avec la période des macro-marches et avec la quantité de matière déposée, mais elle reste toujours trop faible.



**Figure I-46 :** Image MEB de la formation des îlots de Au sur un substrat de Si(111) vicinal pré-structuré par lithographie, après le dépôt à plusieurs monocouches d'or à 500°C. [Homma, 1998]

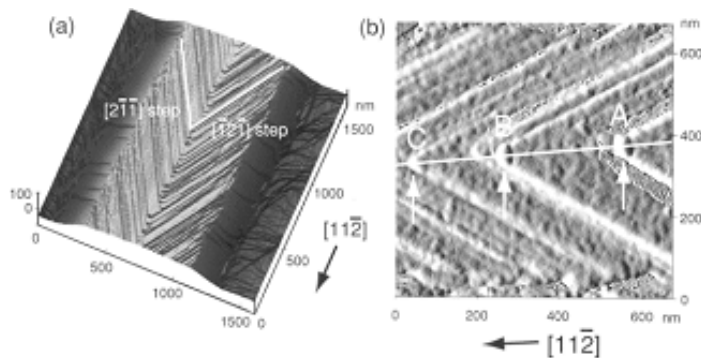
Un autre exemple de croissance sélective sur des substrats pré-structurés concerne l'auto-organisation sur des mesas. Par exemple, *Vescan et al.* [Vescan, 2002] montrent que l'ordre latéral des îlots de Ge sur les mesas de Si est induit par la présence d'une contrainte en tension aux bords des mesas. Dans la figure I-47 sont présentées des mesas de Si avec une largeur de 4, 100 et 300  $\mu\text{m}$  sur lesquelles des boîtes de Ge sont ordonnées. Tandis que les îlots de Ge sur une surface (001) du Si ont une distribution bi-modale, les îlots ordonnés sur les facettes sont principalement mono-modales dû à l'interaction entre les îlots dans la rangée unidimensionnelle.



**Figure I-47 :** Images MEB des mesas nominales de largeur  $L$  avec des îlots de Ge ordonnés le long des bords. La couche tampon de Si est de 515 nm, déposée à 800°C et l'épaisseur de la couche de Ge est de 0.79 nm, déposée à 700°C. [Vescan, 2002]

La forme des îlots de Ge est différente pour des mesas avec des largeurs différentes. Pendant que la taille des îlots varie faiblement entre 150 et 130 nm quand  $L$  diminue de 300 à 1.6  $\mu\text{m}$ , leur hauteur diminue fortement, de 34 à 6 nm, et la densité linéaire d'îlots est de  $\sim 5.5 \mu\text{m}^{-1}$  quelle que soit  $L$ .

*Omi et al.* [Omi, 2000] ont rapporté que des boîtes quantiques de Ge croissent préférentiellement sur les mesas créées par lithographie optique suivie par une gravure ionique d'une surface de Si(111) désorientée de 1.4°. La figure I-48 montre la surface de Si(111) structurée avant et après le dépôt de Ge. Les BQs de Ge avec une taille latérale de 60-70 nm et une hauteur de 1-2 nm s'organisent spontanément aux intersections des macro-marches sur les mesas.

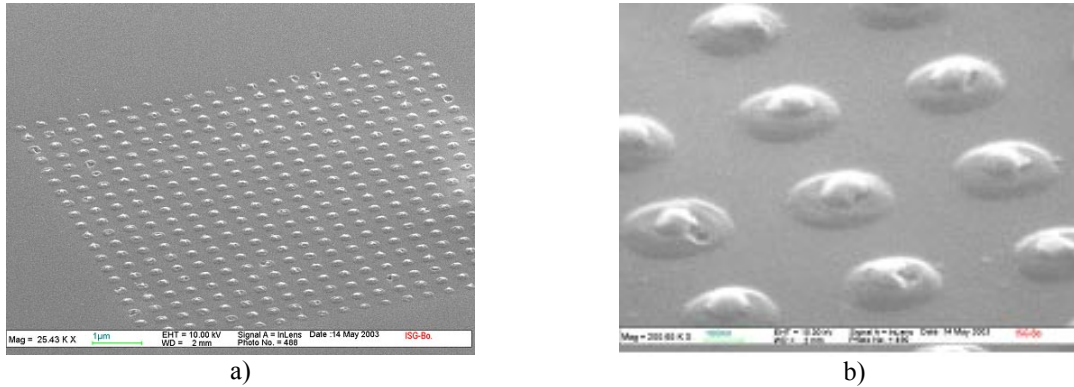


**Figure I-48 :** Images AFM d'une surface de Si(111) structurée par lithographie et gravure. a) mesas d'une largeur de 0.6  $\mu\text{m}$ , avant le dépôt de Ge ; b) BQs de Ge (signalées par les flèches) après le dépôt de 2,5 bicouches de Ge. [Omi, 2000]

Une meilleure distribution en taille avec un contrôle parfait sur l'emplacement et la densité des BQs a été obtenue par *Vescan et al.* [FORUM FIB 2<sup>nd</sup> Year Report, 2003] en utilisant des substrats oxydés de Si, pré-structurés par la lithographie FIB. Les îlots de Ge sont obtenus par la croissance sélective à basse pression en phase vapeur (ou Low Pressure Chemical Vapour Deposition –LPCVD). Grâce à cette technique, la nucléation des îlots de Ge



a lieu seulement dans les trous réalisés par le faisceau d'ions. Une attaque chimique de l'oxyde de silicium permet ensuite d'obtenir un réseau de BQs de Ge d'un diamètre de  $\sim 40$  nm, comme le montre la figure I-49. Les îlots de Ge sont entourés par un re-dépôt de Si qui permet lors de l'étape suivante du procédé (développé dans le cadre du contrat Européen FORUM FIB) d'entourer les îlots de Ge par du  $\text{SiO}_2$ .

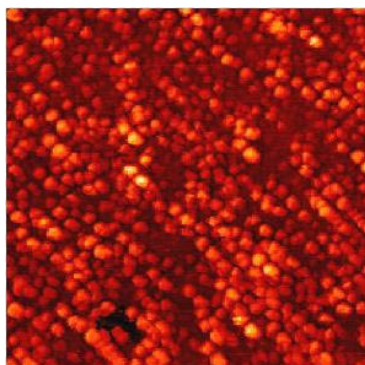


**Figure I-49 :** Images MEB des îlots de Ge auto-organisés dans les trous FIB. a) Image  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  ; b) agrandissement de l'image de gauche :  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ . [FORUM FIB 2<sup>nd</sup> Year Report, 2003]

L'emploi des techniques lithographiques permet donc un très bon contrôle de la localisation des BQs. L'utilisation du FIB présente l'avantage unique de permettre aussi d'obtenir des densités d'îlots de  $\sim 10^{11} \text{cm}^{-2}$  et des tailles d'îlots de quelques dizaines de nanomètres.

D'autres techniques peuvent être également employées pour auto-organiser les nanostructures.

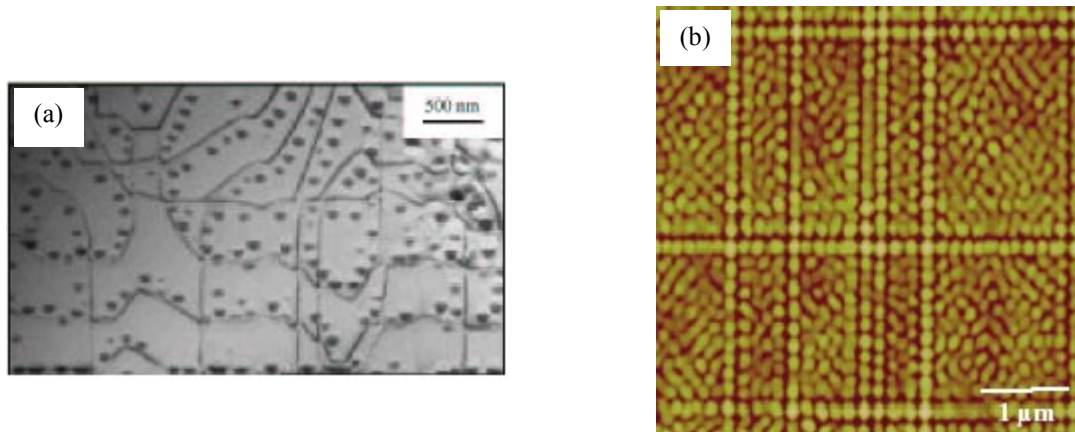
En utilisant une surface structurée par la technique décrite au paragraphe I.3.2-D, Eymery [Eymery, 2003] a réussi, après un dépôt par voie chimique du Si, d'auto-organiser des boîtes avec une très bonne distribution en taille. Les petites boîtes de Si (hauteur 2-3 nm, diamètre 4-6 nm) s'organisent principalement le long des lignes moyennes des dislocations (cf. figure I-50).



**Figure I-50 :** Image STM ( $200 \times 200 \text{nm}^2$ ) de l'auto-organisation sur un réseau de dislocations grâce à des dépôts de Si sur des substrats collés. [Eymery, 2003]

Par MET *in situ*, Ross *et al.* [Ross, 2000] ont montré qu'un champ de déformation de dislocations de type  $60^\circ$  était efficace pour positionner des boîtes au voisinage des lignes de dislocations. Ces dislocations résultaient du désaccord paramétrique de maille d'un alliage de SiGe déposé sur Si. Les lignes de dislocations ont des distances peu régulières (cf. figure I-51a).

*Teichert et al.* [Teichert, 2000] ont réussi à obtenir un réseau des dislocations mieux ordonnées (cf. figure I-51b) en utilisant le même système, SiGe/Si. La croissance de la couche d'alliage est réalisée dans ce cas par une méthode appelée à deux températures, à l'origine conçue pour fabriquer des substrats virtuels pour les transistors verticaux métal – oxyde – semi-conducteur (MOS) [Kasper, 1998]. Ils ont montré qu'un réseau plus dense de dislocations augmente la densité d'îlots [Teichert, 2000] formés principalement sur les intersections du réseau de dislocations [Xie, 1997]. Cette méthode induit un ordre à longue distance des boîtes de Ge, mais leur densité est toujours trop faible et, en plus, les boîtes contiennent, en général, des dislocations émergentes.



**Figure I-51 :** Boîtes organisées sur un réseau de dislocations. a) Image MET in situ de la localisation des boîtes de Ge près des lignes de dislocations [Ross, 2000] ; b) Image AFM ( $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ) des boîtes de Ge positionnées sur les lignes de dislocations. [Teichert, 2000]

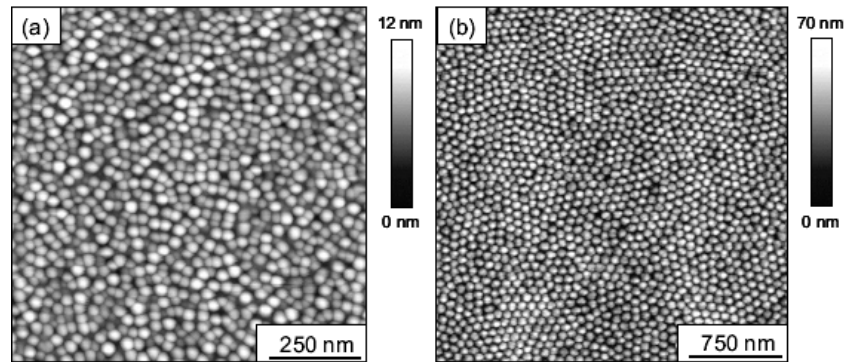
Nous avons aussi utilisé ce processus pour auto-organiser les îlots de Ge. Sur un substrat de Si(001), le pré-dépôt d'une couche tampon de SiGe avec une forte concentration en Ge ( $> 30\%$ ) laisse apparaître à la surface des lignes de dislocations émergentes qui servent de sites d'attachement préférentiels pour les îlots de Ge. La figure I-52 montre cet ordre induit par une ligne de dislocations.



**Figure I-52 :** Image AFM des îlots de Ge positionnés sur une ligne de dislocations.

En utilisant la technique de pulvérisation ionique *Frost et al.* [Frost, 2003] ont montré l'apparition d'une morphologie en collines ("mound-" ou "dot-like structures") sur un substrat de InP(100), juste après le commencement de la pulvérisation (figure I-53a). Après un long temps de pulvérisation, la taille latérale des îlots sature et la topographie de la surface change. Les îlots irréguliers présents au début s'auto-organisent dans un réseau régulier de boîtes

hexagonales et uniformes (cf. figure I-53b). Cependant, les différents domaines s'alignent mal entre eux et le diamètre moyen des îlots sature à 85 nm.



**Figure I-53 :** Images AFM des surfaces InP(100) pulvérisées avec des ions de  $Ar^+$ . a) après un temps de pulvérisation de 10 s ; b) après un temps de pulvérisation de 90 min. La taille latérale des images est pour a) de 1  $\mu m$  et pour b) de 3  $\mu m$ . [Frost, 2003]

## Conclusion

En utilisant les couches tampon auto- ou pré- structurées il est donc possible de réaliser des nanostructures complexes avec des tailles de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres et avec des densités très importantes, en fonction de la technique employée. Cependant, les exigences de la micro-électronique sont très aiguës et sollicitent la réalisation d'un réseau très dense et étendu à grande échelle de nanostructures, avec une grande homogénéité à la fois en taille et en espacement.

La pré-structuration naturelle des substrats apparaît comme un moyen très prometteur pour la réalisation de telles nanostructures. Une meilleure compréhension et maîtrise des processus fondamentaux de la croissance (morphologie, composition, contrainte...) mis en jeu s'avère nécessaire.

Pour arriver à contrôler les morphologies des surfaces, les principaux mécanismes qui mènent à la structuration ou à l'apparition des instabilités de croissance doivent être complètement compris. Dans le chapitre suivant, nous nous focalisons sur l'étude des instabilités morphologiques de croissance : origine et description mathématique.

**Références bibliographiques :**

**Abdallah M.**, Thèse de Doctorat "Realisation et caracterisation optique de nanostructures à base de SiGe", Univ. de la Méditerranée, Marseille, **2000**

**Asaro R.** Tiller W., Metall. Trans. 3, pg. 1789, **1972**

**Bain C. D.**, Whitesides G. M., Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 28, pg. 506, **1989**

**Becker R. S.**, Golovchenko J. A., Higashi G. S., Swartzentruber B. S., Phys. Rev. Lett. 57, pg. 1020, **1986**

**Berbezier I.**, Gallas B., Ronda A., Derrien J., Surf. Sci. 412, pg. 415, **1998**

**Berbezier I.**, Ronda A., Portavoce A., J. Phys., Condens. Matter. 14, pg. 8283, **2002**

**Berbezier I.**, Ronda A., Volpi F., Portavoce A., Surf. Sci. 531, pg. 231, **2003a**

**Berbezier I.**, Ronda A. Portavoce A., Motta N., Appl. Phys. Lett., soumis **2003b**

**Berbezier I.**, Pascale A., Ronda A., NATO Advanced Research Workshop on Quantum Dots, Heraklion, Grece, 20-24 Juillet **2003c**

**Berbezier I.**, Pascale A., Cuenat A., Motta N., Ronda A., NN2003, Rome, Italie, 15-19 Septembre **2003d**

**Binnig G.**, Rohrer H., Gerber C., Weibel E., Phys. Rev. Lett. 50, pg. 120, **1983**

**Binnig G.**, Rohrer H., Helv. Phys. Act. 55, pg. 726, **1982**

**Binnig G.**, Quate K. F., Gerber C., Phys. Rev. Lett. 56, pg. 930, **1986**

**Carter G.**, Vishnyakov V., Phys. Rev. B 54, pg. 17647, **1996**

**Chadi D. J.**, Phys. Rev. Lett. 59, pg. 1691, **1987**

**Chou S. Y.**, Knauss P. R., Renstrom P. J., J. Vac. Sci. Technol. B 14(6), pg. 4129, **1996**

**Cuenat A.**, Aziz M. J., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 696, pg. N2.8.1, **2002**

**Dąbrowski J.**, Müssig H.-J., "Silicon Surfaces and Formation of Interfaces", World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., **2000**

**Deelman P. W.**, Thundat T., Schowalter L. J., Appl. Surf. Sci. 104, pg. 510, **1996**

**De Miguel J. J.**, Aumann C. E., Kariotis R., Lagally M. G., Phys. Rev. Lett. 67, pg. 2830, **1991**

**Demagnet C. M.**, Sankar K. V., Malherbe J. B., van der Berg N. G., Odendall R. Q., Surf. Interface Anal. 24, pg. 497, **1996**

**Eaglesham D. J.**, Cerullo M., Phys. Rev. Lett. 64, pg. 1943, **1990**

**Ephrath L. M.**, J. Electrochem. Soc. 126, **1979**

**Erlandsson R.**, Olsson L., Mårtensson P., Phys. Rev. B 54, pg. R8309, **1996**

**Ernst H.-J.**, Fabre F., Folkerts R., Lapujoulade J., Phys. Rev. Lett. 72, pg. 112, **1994**

**Erlebacher J.**, Aziz M. J., Chason E., Sinclair M. B., Floro J. A., Phys. Rev. Lett. 82, pg. 2330, **1999**

**Eymery J.**, Rapport d'Habilitation "Obtention d'un ordre à longue distance en surface grâce aux contraintes. Apport des collages moléculaires de Silicium.", l'Univ. Joseph Fourier, Grenoble, **2003**

**Farnsworth H. E.**, Schlier R. E., George T. H., Burger R. M., J. Appl. Phys. 29, pg. 1150, **1958**

**Festes G.**, Thèse de Doctorat "Etude des phénomènes physiques limitant les transferts d'images en lithographie optique submicronique", Institut National des Sciences appliquées de Toulouse, **1992**

**Flamm D.**, Frost F., Hirsch D., Appl. Surf. Sci. 179, pg. 95, **2001**

**Frank F. C.**, van der Merwe J. H., Proc. Roy. Soc. (London) A 198, pg. 216, **1949**

**Frank F. C.**, "Growth and Perfection of Crystals", John Wiley, New York, **1958**

**Frost F.**, Rauschenbach B., Appl. Phys. A 77, pg. 1, **2003**

**Gaiduk P. I.**, Larsen A. N., Hansen J. L., Thin Solid Films 367, pg. 120, **2000**

**Gallas B.**, Thèse de Doctorat "Epitaxie par jets moléculaires et étude des hétérostructures  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  sur Si", Univ. Paris 7, **1997a**

**Gallas B.**, Berbezier I., Ronda A., Derrien J., Thin Solid Films 294, pg. 22, **1997b**

**Gray J. L.**, Hull R., Floro J. A., Appl. Phys. Lett. 81, pg. 2445, **2002**

**Grinfeld M.** Sov. Phys. Dokl. 31, pg. 621, **1986**

**Habenicht S.**, Phys. Rev. B 63, pg. 125419, **2001**

**Haken H.**, Synergetics., 3<sup>rd</sup> edition, Springer, Berlin, pg. 1, **1983**

**Haken H.**, Advanced Synergetics., 2<sup>rd</sup> edition, Springer, Berlin, pg. 1, **1987**

- Hammar** M., LeGoues F. K., Tersoff J., Reuter M. C., Tromp R. M., Surf. Sci. B49, pg. 129, **1996**
- Hibino** H., Homma Y., Ogino T., Phys. Rev. B 58, pg. R7500, **1998**
- Hibino** H., Hu C.-W., Ogino T., Tsong I. S. T., Phys. Rev. B 64, pg. 245401, **2001**
- Himpsel** F. J., Kirakosian A., Crain J. N., Lin J. N., Petrovykh D. Y., Solid State Com. 117, pg. 149, **2001**
- Homma** Y., Thin Solid Films 332, pg. 262, **1998**
- Hoole** A. C. F., Welland M. E., Broers A. N., Semicond. Sci. Technol. 12, pg. 1166, **1997**
- Jeong** H.-C., Williams E. D. Surf. Sci. Rep. 34, pg. 171, **1999**
- Kasper** E., Lyutovich K., Bauer M., Oehme M., Thin Solid Films 336, pg. 319, **1998**
- Kern** R., Lelay G., Métois J. J., "Basic Mechanisms in the Early Stages of Epitaxy", Current Topics in Materials Science, vol. 3, ed. E. Kaldis, North Holland, pg. 128, **1979**
- Kim** E. S., Usami N., Shiraki Y., Appl. Phys. Lett. 72, pg. 1617, **1998**
- Kössel** W., Nach. Ges. Wiss. Gottingen, pg.135, **1927**
- Kuo** Y., Lee S., Appl. Phys. Lett. 78, pg. 1002, **2001**
- Lai** M. Y., Wang Y. L., Phys. Rev. B 64, pg. 241404, **2001**
- Landolt-Börstein**, "Numerical data and functional relationships in Science and technology", ed. O. Madelung, Springer-Verlag, new series vol. 22, **1987**
- LeGoues** F. K., Copel M., Tromp R. M., Phys. Rev. B 42, pg. 11690, **1990**
- Leifeld** O., Grützmacher D., Müller B., Kern K., Kaxiras E., Kelires P. C., Phys. Rev. Lett. 82, pg. 972, **1999a**
- Leifeld** O., Müller E., Grützmacher D., Müller B., Kern K., Appl. Phys. Lett. 74, pg. 994, **1999b**
- Madou** M., Miniaturization Science: MEMS Workshop, 1 Mars **2002**
- Maroutian** T., Douillard L., Ernst H. J., Phys. Rev. Lett. 83, pg. 4353, **1999**
- Maroutian** T., Douillard L., Ernst H. J., Phys. Rev. B 64, pg. 165401, **2001**
- Martrou** D., Eymery J., Magnéa N., Phys. Rev. Lett. 83, pg. 2366, **1999**
- Men** F. K., Feng Liu, Wang P. J., Chen C. H., Cheng D. L., Lin J. L., Himpsel F. J., Phys. Rev. Lett. 88, pg. 096105, **2002**

- Mo Y.-W.**, Savage D., Swartzentruber B., Lagally M., Phys. Rev. Lett. 65, pg. 1020, **1990**
- Mo Y.-W.**, Kleiner J., Webb M. B., Lagally M. G., Surf. Sci. 268, pg. 275, **1992**
- Motta N.**, Sgarlara A., Rosei F., Szkutnik P. D., Nufri S., Scarselli M., Balzarotti A., Mat. Sci. and Eng. B 101, pg. 77, **2003**
- Mühlberger M.**, Schelling C., Springholtz G., Schäffler F., Mat. Sci. Eng. B 89, pg. 257, **2002**
- Navez M.**, Sella C., Chaperot D., Comptes Rendu 254, pg. 240, **1962**
- Nishimori H.**, Ouchi N., Phys. Rev. Lett. 71, pg. 197, **1993**
- Ogino T.**, Hibino H., Homma Y., Crit. Rev. Solid state. Mat. Sci. 24, pg. 227, **1999**
- Olhanetsky Z.**, Shklyaev A., Surf. Sci. 82, pg. 445, **1979**
- Omi H.**, Ogino T., Thin Solid Films 369, pg. 88, **2000**
- Palacin S.**, Hidber P. C., Bourgoin J. P., Miramond C., Fermon C., Whitesides G. M., Chem. Mater. 8, pg. 1316, **1996**
- Pandey K. C.**, Phys. Rev. Lett. 47, pg. 1913, **1981**
- Pay K.**, Tsoar H., Unwin Hymar, London, **1990**
- Pehlke E.**, Tersoff J., Phys. Rev. Lett. 67, pg. 465, **1991**
- Peng Y.**, Wang B., Chen W., Liu S., Optical and Quantum Electronics 29, pg. 985, **1997**
- Phaneuf R. J.**, Williams E. D., Bartelt N. C., Phys. Rev. B 38, pg. 1984, **1988**
- Phaneuf R. J.**, Williams E. D., Phys. Rev. Lett. 58, pg. 2563, **1987**
- Popov I. V.**, Syrkin A. L., Chelnokov V. E., Sov. Tech. Phys. Lett. 12, pg. 99, **1986**
- Portavoce A.**, Thèse de Doctorat "Mécanismes élémentaires de redistribution de l'antimoine au cours de la croissance d'hétérostructures Si/Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>: Diffusion, Ségrégation, Désorption et Effet Surfactant", Univ. d'Aix-Marseille III, **2002**
- Portavoce A.**, Berbezier I., Ronda A., Phys. Rev. B, soumis **2003**
- Roche J. R.**, Romonda M., Thibaudau F., Dumas Ph., Mathiez Ph., Salvan F., Allongue P. Microscopy, Microanalysis, Microstructure 5, pg. 291, **1994**
- Rokhinson L. P.**, Tsui D. C., Benton J. L., Xie Y.-H., Appl. Phys. Lett. 75, pg. 2413, **1999**
- Roland C.**, Gilmer G. H., Phys. Rev. B 47, pg. 16286, **1993**

**Ronda A.**, Abdallah M., Gay J. M., Stettner J., Berbezier I., Appl. Surf. Sci, 162,-3, pg. 576, **2000**

**Ronda A.**, Berbezier I., Pascale A., Portavoce A., Mater. Sci. And Eng. B 101, pg. 95, **2003**

**Ross F.**, IBM J. Res. Develop. 44, pg. 489, **2000**

**Rossmann R.**, Meyerheim H. L., Jahns V., Wever J., Moritz W., Wolf D., Dornisch D., Schulz H., Surf. Sci. 279, pg. 199, **1992**

**Rousseau K.**, Rouviere J. L., Fournel F., Moriceau H., Appl. Phys. Lett. 80, pg. 4121, **2002b**

**Rousseau K.**, Thèse de Doctorat "Etude géométrique, structurale et chimique par Microscopie Electronique en Transmission de joints de grains de surface dans Si", Univ. Joseph Fourier, Grenoble, **2002a**

**Rusponi S.**, Boragno C., Valbusa U., Phys. Rev. Lett. 78, pg. 2795, **1996**

**Rusponi S.**, Constantini G., Boragno C., Valbusa U., Phys. Rev. Lett. 81, pg. 2735, **1998**

**Savopal B.**, Hermann C., "Physique des semi-conducteurs", Ed. Marketing, Paris, **1990**

**Schlier R. E.**, Farnsworth H. E., J. Chem. Phys. 30, pg. 917, **1959**

**Scott S. K.**, Oxford Univ. Press, Oxford, pg. 1, **1994**

**Shenoy V. B.**, Freund L. B., J. Mech. And Phys. Solids 50, pg. 1817, **2002**

**Shiryaev S. Y.**, Jensen F., Hansen J. L., Peterson J. W., Larson A. N., Phys. Rev. Lett. 78, pg. 503, **1997**

**Song S.**, Yoon M., Mochrie S., Stephenson G., Milner S., Surf. Sci. 372, pg. 37, **1997**

**Speller S.**, Degroote S., Dekoster J., Langouche G., Ortega J. E., Närmann A., Surf. Sci. 405, pg. L542, **1998**

**Stranski I. N.**, Krastanov Von L., Akad. Wiss. Lit. Mainz Math.-Natur. K1 Iib 146, pg. 797, **1939**

**Sunamura M.**, Usami N., Shiraki Y., Fukatsu S., Appl. Phys. Lett. 66, pg. 3024, **1995**

**Takayanagi K.**, Tanishiro Y., Takahashi M., Takahashi S., Surf. Sci. 164, pg. 367, **1985**

**Teichert C.**, Hafer C., Lyutovich K., Bauer M., Kasper E., Thin Solid Films 380, pg. 25, **2000**

**Tejedor P.**, Šmilauer P., Roberts C., Joyce B. A., Phys. Rev. B 59, pg. 2341, **1999**



- Tersoff J.**, Teichert C., Lagally M. G., Phys. Rev. Lett. 76, pg. 1675, **1996**
- Tersoff J.**, Tromp R., Phys. Rev. Lett. 70, pg. 2782, **1993**
- Tersoff J.**, Spencer B.J., Rastelli A., von Känel H., Phys. Rev. Lett. 89, pg.196104, **2002**
- Thomy A.**, Duval X., Regnier J., Surf. Sci. Reports 1, pg. 1, **1981**
- Thorpe M. F.**, Garboczi E. J., Phys. Rev. B 42, pg. 8405, **1990**
- Tong X.**, Bennet P. A., Phys. Rev. Lett. 67, pg.101, **1991**
- Tsukui K.**, Endo K., Hasunuma R., Yagi N., Aihara H., Osaka T., Ohdomari I., Proceedings of the 4<sup>th</sup> Internat. Conf. on Formation of Semicond. Interf., Word Scientif., pg. 27, **1994**
- Valbusa U.**, Boragno C., Buatier de Mongeot F., J. of Phys. Cond. Matt. 14, pg. 8153, **2002**
- Van Der Earden J. P.**, Müller-Krumbhaar H., Phys. Rev. Lett. 57, pg. 2431, **1986**
- Végard L.**, Z. Phys. 5, pg. 17, **1921**
- Vescan L.**, Stoica T., Holländer B., Mat. Sci. And Eng. B 89, pg. 49, **2002**
- Voigtländer B.**, Zinner A., Surf. Sci. 351, pg. L233, **1996**
- Volmer M.**, Weber A., Z. Phys. Chem. 119, pg. 277, **1926**
- Wang S.**, Ehrlich G., Phys. Rev. Lett. 67, pg. 2509, **1991**
- Wiesendanger R.**, Tarrach G., Bürgler D., Güntherodt H.-J., Europhys. Lett. 12, pg. 57, **1990**
- Williams A.**, Thornton J., Donald J. M., Silfhout R. V., der Veen J. V., Finney M., Johnson A., Norris C., Phys. Rev. B 43, pg. 5001, **1991**
- Williams E. D.**, Phaneuf R. J., Wie J., Bartelt N. C., Einstein T. L., Surf. Sci. 294, pg. 219, **1993**
- Xia Y.**, Whitesides G. M., Annu. Rev. Mater. Sci. 28, pg. 153, **1998**
- Xie Y. H.**, Samavedam S. B., Bulsara M., Langdo T. A., Fitzgerald E. A., Appl. Phys. Lett. 71, pg. 3567, **1997**

## Chapitre II

### Rappels sur les instabilités de croissance

Nous avons vu au Chapitre I qu'une surface vicinale est constituée d'un train régulier de marches droites séparées par des terrasses. De nombreux phénomènes peuvent modifier profondément cette morphologie, comme, par exemple, les instabilités de croissance. Après une brève présentation du modèle BCF, modèle de base de la croissance cristalline, ce deuxième chapitre est consacré aux instabilités morphologiques de croissance : origines et formulations mathématiques. Nous répertorions les instabilités en fonction de leurs origines, cinétiques ou énergétiques, et, ensuite, nous nous intéressons aux mécanismes conduisant à ces instabilités. Le comportement des surfaces vicinales par rapport à ces instabilités morphologiques sera également discuté.

#### II.1. Le modèle BCF

Nous avons déjà vu au cours du premier chapitre que l'étude expérimentale des instabilités morphologiques sur les surfaces vicinales hors de l'équilibre thermodynamique a suivi de près le développement des techniques de microscopie, à effet tunnel (STM) et à force atomique (AFM). Ces techniques ont permis l'observation à l'échelle nanométrique des structures formées et de leur évolution. Cependant, les études théoriques sur les mécanismes de croissance leur sont bien antérieures.

En 1951 trois auteurs, *Burton*, *Cabrera* et *Frank* (BCF) [Burton, 1951] proposent un modèle semi-continu pour décrire des mécanismes physiques ayant lieu sur les surfaces cristallines. La base de leur modèle est une description par couche de la surface, prenant en compte l'existence de défauts géométriques localisés que sont les marches cristallines et les îlots bidimensionnels.

Considérons une surface vicinale, constituée de terrasses régulièrement espacées. Lors de la croissance, la surface est soumise à un flux d'atomes. Lorsque les conditions expérimentales sont réunies :

- 1) le flux incident n'est pas trop intense, de manière à éviter que les adatoms se rencontrent, conduisant à la nucléation d'îlots bidimensionnels,
- 2) la température est suffisamment élevée, pour permettre une diffusion rapide des adatoms et éviter leur agglomération sur les terrasses,
- 3) la taille des terrasses n'est pas trop grande, de telle façon que la probabilité qu'un adatome puisse rencontrer une marche avant de se combiner avec d'autres adatoms soit élevée,

c'est-à-dire lorsque :  $l_D = \left(\frac{D}{F}\right)^\gamma$  (où  $\gamma$  est un coefficient arbitraire), alors la nucléation bidimensionnelle d'îlots sur les terrasses peut être négligée [Villain, 1995].

Le modèle BCF décrit la croissance par avancement régulier des marches de hauteur atomique supposées parallèles et équidistantes. Le modèle considère que les atomes arrivent à la surface du matériau en croissance (avec un flux de dépôt  $F$ ), qu'ils s'y adsorbent puis diffusent (avec une constante de diffusion  $D$ ), pour aller finalement s'incorporer aux crans des marches cristallines, où ils auront le plus de liaisons en commun. Si les adatoms ne trouvent

pas de site d'incorporation favorable aux bords de marches, ils se désorbent après avoir parcouru une longueur de diffusion caractéristique. On appelle  $1/\tau$  la probabilité d'évaporation d'un adatome par unité de temps. De cette description, le modèle BCF déduit la vitesse  $v$  d'avancée d'une marche sur la surface, caractérisée par les courants d'adatoms qui y arrivent un par la droite et l'autre par la gauche.

Considérons un point  $x$  sur une surface vicinale de distance moyenne entre les marches  $l$  et, à l'instant  $t$ , une densité d'adatoms déposés  $c(x, t)$  (cf. figure II-1). L'évolution de cette concentration sur la terrasse s'écrit :

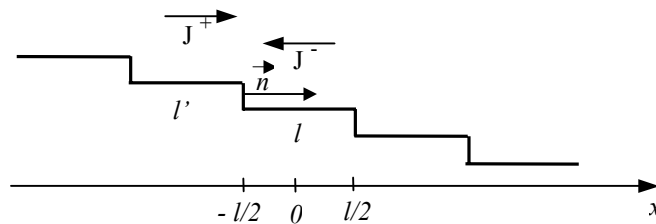
$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\tau} c(x,t) + F \quad (\text{II-1})$$

Le premier terme du second membre décrit la diffusion des adatoms sur les terrasses, le second prend en compte la désorption (ou l'évaporation) et le dernier terme est le flux incident.

L'émission et l'adsorption d'adatoms par une marche étant suffisamment rapides, près d'une marche, la densité d'adatoms peut être considérée avoir sa valeur d'équilibre  $c^{eq}$ , de sorte que les conditions aux limites sont :

$$c(x, t)_{marches} = c^{eq} \quad (\text{II-2})$$

où  $c^{eq}$  est la valeur qu'aurait la densité en tout point  $x$ , si le cristal était à l'équilibre avec sa vapeur. Sous ultravide, les marches ne peuvent s'équilibrer qu'à des températures où la désorption est négligeable. En se détachant des marches, les adatoms forment un "gaz bidimensionnel" sur les terrasses, dont le potentiel chimique est égal à celui du cristal à l'équilibre. Par ailleurs, le taux de détachement des atomes des crans ( $1/\tau_k$ ) doit être égal au taux d'attachement,  $\mathcal{D} c^{eq}$ , de sorte que  $c^{eq} = \frac{1}{\mathcal{D} \tau_k}$ .



**Figure II-1 :** Schéma d'un train de marches descendant vers la droite, dans le sens de l'axe des  $x$ .  $\vec{J}^+$  et  $\vec{J}^-$  désignent les courants d'adatoms arrivant à une marche respectivement de la gauche et de la droite.  $\vec{n}$  est la normale à cette marche.

Si on prend l'origine de l'axe des  $x$  au milieu d'une terrasse de largeur  $l$  (cf. figure II-1), les conditions aux limites deviennent :

$$c(x, t)_{\pm l/2} = c^{eq} \quad (\text{II-3})$$

Pour résoudre l'équation d'évolution (II-1), on peut se placer dans le cadre de l'approximation quasi-statique : la vitesse à laquelle les marches avancent est négligeable par rapport à la vitesse de diffusion des adatoms sur les terrasses. Ceci revient donc à faire

l'approximation :  $\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = 0$ , car la densité d'adatoms ne dépend de  $t$  qu'à travers le mouvement des marches. Dans ces conditions, la solution de l'équation (II-1), qui doit être symétrique avec les conditions aux bords (II-3), s'écrit sous la forme :

$$c(x) = A + B \cosh(kx) \quad (\text{II-4})$$

où  $k$ ,  $A$  et  $B$  sont des constantes. L'introduction de cette solution dans l'équation (II-1) permet de trouver les constantes  $A$  :

$$A = F\tau \quad (\text{II-5})$$

et respectivement  $k$  :

$$k^2 = \frac{1}{D\tau} \quad (\text{II-6})$$

où  $\frac{1}{k}$  est en fait la longueur de diffusion des adatoms avant leur désorption.

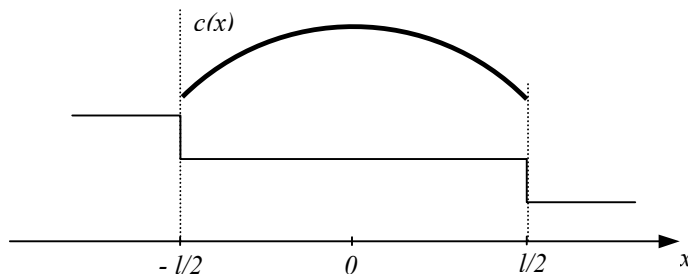
Des conditions initiales (II-3) on peut calculer la constante  $B$  :

$$B = -\frac{F\tau - c^{eq}}{\cosh(k\frac{l}{2})} \quad (\text{II-7})$$

et en déduire ainsi que la densité est donnée par :

$$c(x) = F\tau + \frac{\cosh(kx)}{\cosh(k\frac{l}{2})} (c^{eq} - F\tau) \quad (\text{II-8})$$

La variation de la densité d'adatoms sur une terrasse peut donc être représentée de la manière suivante (cf. figure II-2) :



**Figure II-2 :** Courbe représentant la variation de la densité d'adatoms entre deux marches, pendant la croissance.

La densité d'adatoms ne peut pas être observée expérimentalement, mais une fois déterminée grâce au modèle BCF, on peut calculer la vitesse  $v$  d'avancée d'une marche. Ainsi, au gradient de densité d'adatoms correspond un courant d'adatoms défini par :

$$\vec{J} = -D\vec{\nabla}c \quad (\text{II-9})$$

et en remplaçant la densité d'adatoms par sa valeur donnée par (II-8), le courant s'écrit :

$$J(x) = -Dk \frac{\sinh(kx)}{\cosh(k\frac{l}{2})} (c^{eq} - F\tau) \quad (II-10)$$

Ce courant d'adatoms sur la surface dépend de l'abscisse  $x$ , mais également de la largeur  $l$  de la terrasse considérée dans le train de marches. Nous pouvons donc noter le courant comme une fonction de ces deux variables :  $J(l,x)$ .

Soit  $\vec{J}^+$  le courant à la marche qui vient de la gauche,  $\vec{J}^-$  le courant qui vient de la droite et  $\vec{n}$  la normale à la marche (cf. figure II-1), l'expression pour la vitesse est alors :

$$v = \vec{J}^+ \cdot \vec{n} + \vec{J}^- \cdot \vec{n} \quad (II-11)$$

Les courants  $\vec{J}^+$  et  $\vec{J}^-$  sont évalués en des positions en  $x$  bien déterminées, et par conséquent, ils ne sont fonction plus que de la largeur de la terrasse considérée. Si, par exemple, on s'intéresse à la vitesse d'une marche au point  $x = -\frac{l}{2}$  (cf. figure II-1), ayant à sa gauche une terrasse de largeur  $l'$  et à sa droite une terrasse de largeur  $l$ , l'expression de cette vitesse est :

$$v = J^+(l') - J^-(l) \quad (II-12)$$

soit :

$$v = J(l', x = +\frac{l'}{2}) - J(l, x = -\frac{l}{2}) \quad (II-13)$$

La **vitesse d'une marche** séparant deux terrasses de largeur  $l$  et  $l'$  est alors :

$$v = D(F\tau - c^{eq})k \left[ \tanh(k\frac{l}{2}) + \tanh(k\frac{l'}{2}) \right] \quad (II-14)$$

Cette forme (II-14) a été observée expérimentalement par *Keller* [Keller, 1975] dans NaCl.

En général,  $kl \ll 1$  et l'équation (II-14) devient :

$$v = \frac{1}{2} \left( F - \frac{c^{eq}}{\tau} \right) (l + l') \quad (II-15)$$

où l'on a utilisé  $k^2 = \frac{1}{D\tau}$ .

Le modèle BCF ne pouvait pas être vérifié par l'expérience lorsqu'il a été élaboré. Il l'a été depuis, par des techniques de microscopie à champ proche. Par ailleurs, l'expérience révèle souvent dans les cristaux réels l'apparition d'**instabilités morphologiques** (mise en paquets des marches ou méandrage) qui rendent beaucoup plus difficile à résoudre un modèle de type BCF.

Comme nous l'avons vu au paragraphe I.3.1., les instabilités de croissance peuvent avoir plusieurs origines intrinsèques. En fonction de ces origines, nous distinguons deux grandes

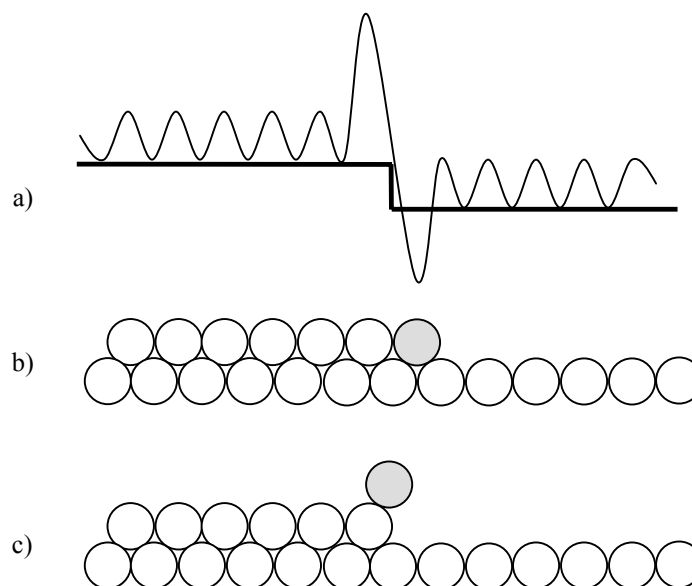
classes d'instabilités : **les instabilités cinétiques** qui sont liées à la diffusion des adatoms à la surface et **les instabilités énergétiques** liées aux changements thermodynamiques de l'énergie de surface.

## II.2. Instabilités cinétiques

Deux instabilités principales se manifestent couramment : **le méandrage** des marches – quand les marches droites deviennent spontanément ondulées, conduisant par là même à des modulations de la surface [Bales, 1990], et **la mise en paquets de marches** – quand les marches se regroupent par paquets formant des macro-marches séparées par de larges terrasses [Schwoebel, 1966]. Nous allons expliquer dans cette partie les mécanismes conduisant à ces deux instabilités, ainsi que les conditions critiques pour leur apparition.

### II.2.1. L'effet Schwoebel

La théorie classique de Burton, Cabrera et Frank suppose que les marches émettent et adsorbent des atomes vers la terrasse supérieure et vers la terrasse inférieure avec la même probabilité. En réalité, la cinétique d'attachement n'est pas identique, que l'atome s'attache à une marche depuis la terrasse supérieure ou depuis la terrasse inférieure. Le potentiel associé à la diffusion des adatoms sur la surface vicinale est grandement affecté par la présence des marches [Schwoebel, 1969]. La figure II-3 montre le potentiel senti par un adatome qui diffuse à travers une marche. Un adatome provenant de la terrasse supérieure doit, pour descendre la marche, franchir une barrière qui corresponde au passage par une **position défavorable** en bord de marche (cf. figure II-3a) où il n'a que peu de proches voisins et donc moins de liaisons satisfaites (cf. figure II-3c).

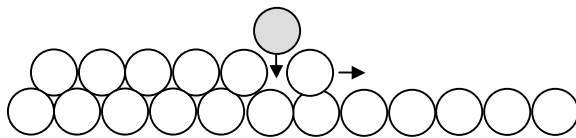


**Figure II-3 :** Représentation schématique de l'effet Ehrlich-Schwoebel. a) Le potentiel de diffusion senti par un adatome ; b) Position correspondant au minimum de potentiel : en bas de la marche l'atome peut créer plus de liaisons ; c) Position correspondant au maximum de potentiel (mécanisme envisagé par Bourdin et al. [Bourdin, 1988]).

Plusieurs études théoriques [Bourdin, 1988 ; Stoltze, 1994] prennent en compte l'existence d'une telle barrière à proximité de la marche descendante d'une terrasse.

L'adotome provenant de la terrasse inférieure ne rencontre pas une telle barrière lors de son attachement à la marche et, par conséquent, l'incorporation à la marche lui est plus facile. Cela se traduit par une **différence de cinétique d'attachement** entre les deux cotés de la marche qui est connue dans la littérature sous le nom d'**effet Ehrlich-Schwoebel** [Ehrlich, 1966 ; Schwoebel, 1966] (notée **ES** par la suite).

On appelle **barrière ES "inverse"** une barrière qui facilite le passage d'une marche par un atome provenant de la terrasse supérieure. Pour donner une justification à cette barrière, une idée avancée par *Schwoebel et Shipsey* [Schwoebel, 1966] est de dire qu'un adotome venant de la terrasse de dessus s'incorpore au bord de marche en s'intercalant entre les deux marches en s'intercalant entre les deux atomes du bord (cf. figure II-4). Ce mécanisme correspond au processus d'échange d'adotomes considéré par *Nørskov et al.* [Nørskov, 1993].



**Figure II-4 :** L'incorporation au bord de marche d'un adotome venant de la terrasse de dessus peut se faire entre les atomes du bord, par le décalage d'un atome du bord vers la terrasse d'en face.

Des calculs énergétiques [Hansen, 1991] montrent que ce processus peut être moins coûteux en énergie que la descente de la marche par contournement du bord. Cependant, cet effet ne rend pas plus coûteuse l'incorporation à partir du côté bas et ne peut donc justifier un **effet Schwoebel inverse**.

Lorsqu'un adotome se trouve au voisinage de la marche ascendante, s'il ressent une barrière qui diminue sa probabilité d'incorporation à la marche, on parle alors d'une **pseudo barrière ES "inverse"** [Pimpinelli, 2000]. Ces barrières ne sont pas facilement justifiées physiquement (contrairement aux barrières ES "normales"), mais elles sont souvent évoquées par les expérimentateurs pour expliquer l'instabilité de mise en paquets des marches, par exemple sur GaAs [Kizuki, 1998 ; Tejedor, 1999] ou sur GaN [Ramana Murty, 2000] et même sur Si(001) [Mysliveček, 2002a].

### II.2.2. L'instabilité de mise en paquets de marches

Lorsqu'une surface vicinale est en croissance ou en évaporation (donc hors d'équilibre), sous certaines conditions expérimentales, les marches se mettent en paquets. L'origine physique de cette instabilité est, en général, assez mal connue (il est difficile de déterminer expérimentalement son origine), mais on peut mentionner quelques hypothèses.

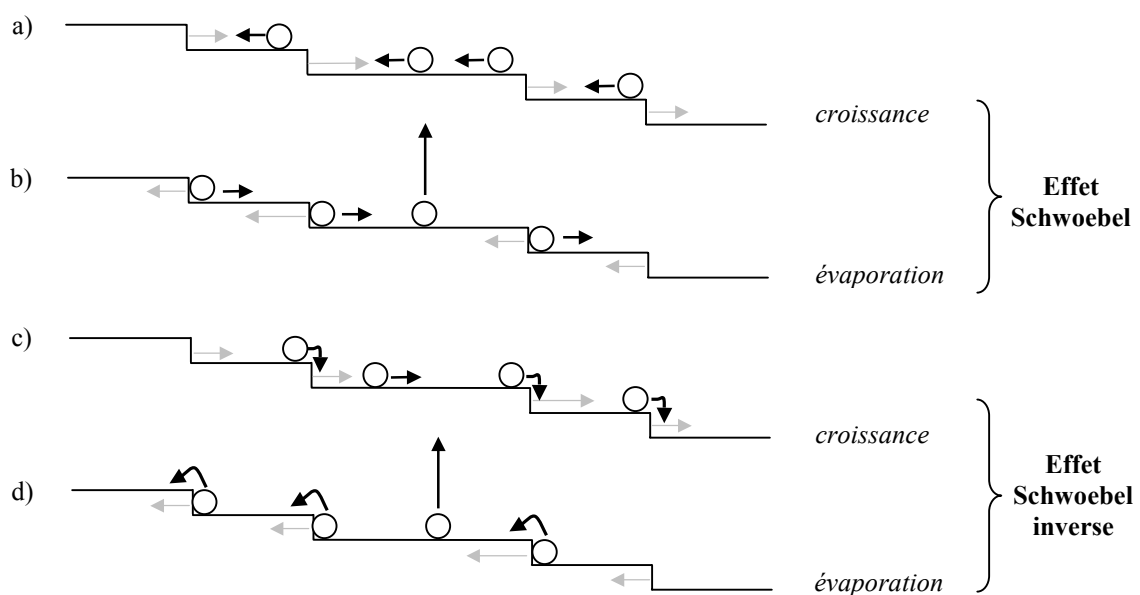
#### II.2.2-A Origine physique

Parmi les nombreuses explications données dans la littérature à l'apparition de l'instabilité de mise en paquets des marches, **l'asymétrie de l'incorporation des adotomes aux bords de marches** est souvent évoquée :

Si lors de **la croissance** par l'avancée des bords de marches une terrasse devient plus large que les autres par un effet de fluctuation et s'il existe un effet Schwoebel (les adotomes sont incapables de descendre sur la terrasse en bas), alors la marche en amont de la terrasse large va recueillir tous les atomes tombant sur cette terrasse. La marche va avancer plus rapidement que les autres, ce qui va avoir pour effet l'uniformisation des terrasses (cf. figure II-5a).

Par contre, nous pouvons remarquer que dans le cas de **l'évaporation**, la perturbation serait amplifiée. En effet, les atomes s'évaporent seulement après s'être détachés d'une marche et avoir diffusé sur une terrasse voisine. Or, en présence d'un effet ES, cette terrasse ne peut être que celle du bas. Les atomes de la marche en amont de la terrasse large, bénéficiant devant eux d'une plus grande étendue, s'évaporent donc plus vite : les marches se regroupent (cf. figure II-5b).

L'effet ES ne peut pas engendrer une mise en paquets des marches en croissance. En contrepartie, en présence d'un effet ES inverse, qui rendrait l'attachement des atomes à une marche plus facile à partir de la terrasse du dessus qu'à partir de celle d'en bas, le comportement d'une surface vicinale est inversé. La mise en paquets de marches est favorisée par la croissance (cf. figure II-5c). L'uniformisation de la longueur des terrasses serait alors obtenue en sublimation (cf. figure II-5d).



**Figure II-5 :** Train de marches dans lequel une terrasse est plus large que les autres. En présence d'un effet ES : a) en croissance, la surface est stable vis-à-vis de la mise en paquets des marches ; b) en évaporation, la surface est instable vis-à-vis de la mise en paquets des marches. En présence d'un effet ES inverse fort : c) en croissance, la surface est instable vis-à-vis de la mise en paquets des marches ; d) en évaporation, la surface est stable vis-à-vis de la mise en paquets des marches. Les flèches grises indiquent la direction d'avancement du train de marches, tandis que les flèches noires indiquent la direction du mouvement de l'adatome.

Une hypothèse avancée pour expliquer la mise en paquets de marches pendant la croissance épitaxiale prend en compte **la présence des impuretés** [Frank, 1958 ; Van der Eerden, 1986]. En effet, les impuretés, en s'attachant aux bords de marches, ralentissent l'avance de la marche amont [Villain, 1995]. Si, par un effet de fluctuation, une terrasse se trouve être un peu plus large que les autres, elle va recevoir plus d'impuretés qui vont ralentir le mouvement de la marche amont. Ainsi la terrasse plus large va devenir encore plus large, pendant que la terrasse supérieure se rétrécit, d'où la mise en paquets des marches.

Un modèle cinétique prenant en compte la diffusion sur la surface de deux espèces chimiques différentes a été mise au point par *Vladimirova et al.* [Vladimirova, 2000]. L'interdépendance de ces deux espèces, couplée à la présence de barrières ES pour l'une d'entre elles, permet de faire apparaître l'instabilité de mise en paquets de marches et/ou l'instabilité de méandrage sur les surfaces vicinales. Par ailleurs, la coexistence des instabilités



de méandrage et de mise en paquets observée lors de l'homoépitaxie de GaAs/GaAs(110) vicinal [Tejedor, 1998] a été expliquée par les réactions chimiques entre les deux types de particules.

Récemment, *Vladimirova et al.* [Vladimirova, 2001] ont proposé un mécanisme qui permet d'expliquer l'apparition de l'instabilité de mise en paquets de marches observée pendant la croissance homoépitaxiale sur des surfaces vicinales. Ils ont prouvé qu'une différence entre les probabilités d'incorporation à la marche **des adatoms et des ad-dimères**, qui existent dans les systèmes composés d'une seule espèce (tels que Cu sur Cu, ou Si sur Si), peut conduire à l'apparition de la mise en paquets de marches. Le rôle principal est joué par les dimères, qui sont supposés ressentir une petite barrière ES lors de la diffusion à travers les bords de marches, tandis que les adatoms sont supposés ressentir une forte barrière ES aux bords de marches. Cette hypothèse est justifiée, par exemple, pour la surface Si(001) où l'absence de la barrière ES pour les dimères est prédite [Kim, 1997]. L'instabilité de mise en paquets de marches apparaît dans un régime où l'avancement des marches est principalement dû à l'incorporation des dimères, quand la largeur moyenne des terrasses est plus grande qu'une valeur critique qui dépend du flux et de la température de croissance.

L'apparition de l'instabilité de mise en paquets de marches a été également mise en évidence lors de la croissance homoépitaxiale de Si/Si(001), en absence de toute barrière additionnelle aux bords de marches, de type ES ou ES inverse. Cette instabilité de croissance est principalement induite par **l'anisotropie de diffusion et d'attachement/détachement** aux deux types de marches présentes à la surface Si(001) [Mysliveček, 2002b ; Pascale, 2003]. Au Chapitre IV nous présenterons une étude qualitative et quantitative de cette instabilité cinétique observée sur Si(001).

**L'électromigration**, bien qu'elle ne soit pas en relation avec la croissance, est aussi une cause possible pour l'apparition de l'instabilité de mise en paquets. Lorsqu'une surface est soumise à un courant électrique (échauffement du substrat par effet Joule, par exemple), les adatoms subissent une force, dans la direction descendante des marches, entraînant leur migration. La diffusion est alors anisotrope. Le théoricien bulgare *Stoyanov* [Stoyanov, 1991] a remarqué que cela peut provoquer un regroupement des marches, ce qui est en accord avec les études quantitatives de cette instabilité effectuées par *Latyshev et al.* [Latyshev, 1989]. Le mécanisme responsable des instabilités dues à l'électromigration est complexe et pas encore complètement élucidé.

De nombreuses études ont été consacrées à la mise en paquets de marches en présence d'électromigration, à la fois d'un point de vue théorique [Misbah, 1996 ; Stoyanov, 1998 ; Sato, 1999 ; Gillet, 2000] qu'expérimental [Métois, 1999 ; Fujita, 1999 ; Homma, 2000].

La liste des hypothèses de mise en paquets de marches n'est pas exhaustive. Par exemple, *Politi et Krug* [Politi, 2000] prévoient l'apparition de cette instabilité due à l'asymétrie de l'incorporation d'atomes aux crans (kinks), lorsque la diffusion des atomes le long d'un bord de marche est rapide.

### II.2.2-B Formalisme de l'instabilité

Pour décrire la dynamique d'une surface vicinale, on considère un train de marches rectilignes et parallèles, descendant vers la droite (cf. figure II-6).

Dans la description du modèle BCF (voir II.1.) la vitesse d'avancée de la  $n^{\text{ième}}$  marche est donnée par :

$$v_n = \dot{x}_n = J^+(l_{n-1}) - J^-(l_n) \quad (\text{II-16})$$

avec  $x_n$  la position de la  $n^{\text{ième}}$  marche,  $v_n = \dot{x}_n$  sa vitesse et  $l_n = x_{n+1} - x_n$  la longueur de la  $n^{\text{ième}}$  terrasse.

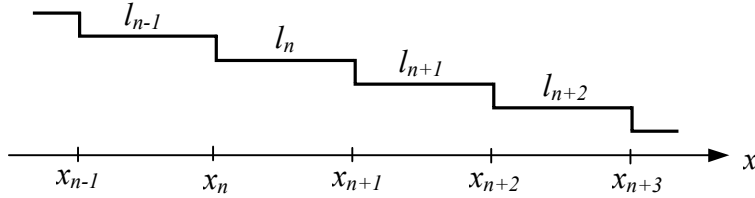


Figure II-6 : Train de marches supposées rectilignes et parallèles, descendant dans le sens de l'axe des  $x$ .

L'équation d'évolution temporelle de  $l_n$  s'écrit alors :

$$\dot{l}_n = \dot{x}_{n+1} - \dot{x}_n = J^+(l_n) - J^-(l_{n+1}) - J^+(l_{n-1}) + J^-(l_n) \quad (\text{II-17})$$

Si toutes les marches sont équidistantes et avancent à vitesse constante, c'est-à-dire si  $l_n = l_0, \forall n$ , la solution BCF de cette équation (II-17) est une solution uniforme :  $\dot{l}_n = 0, \forall n$ . Cette solution est un point fixe.

Une analyse de stabilité linéaire permet d'étudier la stabilité de ce point fixe par rapport à de petites perturbations de la largeur des terrasses autour de la solution uniforme. L'analyse consiste en un développement, limité de côté droit de l'équation (II-17), autour du point fixe, au premier ordre en :  $(\delta l)_n(t) = \varepsilon e^{(iqln + \omega_{\perp}t)}$ . La largeur de la  $n^{\text{ième}}$  terrasse devient ainsi :  $l_n = l_0 + (\delta l)_n$ . En remplaçant cette nouvelle valeur de  $l_n$  dans l'équation (II-17) :

$$(\delta \dot{l})_n = - \left( \frac{\partial J^-}{\partial l} \right)_{l_0} (\delta l)_{n+1} + \left( \frac{\partial (J^+ + J^-)}{\partial l} \right)_{l_0} (\delta l)_n - \left( \frac{\partial J^+}{\partial l} \right)_{l_0} (\delta l)_{n-1} \quad (\text{II-18})$$

On trouve alors **la relation de dispersion**  $\omega_{\perp} = \omega_{\perp}(q)$ , à partir de laquelle les conditions critiques pour l'apparition de l'instabilité pourront être déterminées [Pierre-Louis, 1997; Israeli, 2001]:

$$\omega_{\perp} = 2 \sin^2 \left( \frac{ql_0}{2} \right) \left( \frac{\partial (J^+ + J^-)}{\partial l} \right)_{l_0} - i \sin(ql) \left( \frac{\partial (J^+ - J^-)}{\partial l} \right)_{l_0} \quad (\text{II-19})$$

Si on dénote  $R(q)$  la partie réelle et  $I(q)$  la partie imaginaire du membre de droite de l'équation (II-19), cette dernière relation peut alors s'écrire :  $\omega_{\perp} = R(q) + iI(q)$ . Comme  $(\delta l)_n(t) = \varepsilon e^{(iqln + \omega_{\perp}t)}$ , la partie réelle de  $\omega_{\perp}$  détermine l'amplification ou l'amortissement de la perturbation et donc la stabilité du point fixe. Si le signe de  $R(q)$  est négatif,  $\mathbf{R}(q) < \mathbf{0}$ , le train de marches est **stable** vis-à-vis de l'instabilité de mise en paquets de marches, tandis que si le signe de  $R(q)$  est positif,  $\mathbf{R}(q) > \mathbf{0}$ , le train de marches est **instable**.

L'équation (II-19) nous apprend que la stabilité du train de marches par rapport à leur mise en paquets dépend du signe de la première dérivée du courant par rapport à la largeur de

la terrasse. L'analyse de stabilité linéaire pour l'instabilité de mise en paquets de marches fournit donc les conditions d'apparition de cette instabilité :

$$\text{si } \frac{\partial(J^+ + J^-)}{\partial l} > 0, \text{ train de marches instable ;} \quad (\text{II-20})$$

$$\text{si } \frac{\partial(J^+ + J^-)}{\partial l} < 0, \text{ train de marches stable.} \quad (\text{II-21})$$

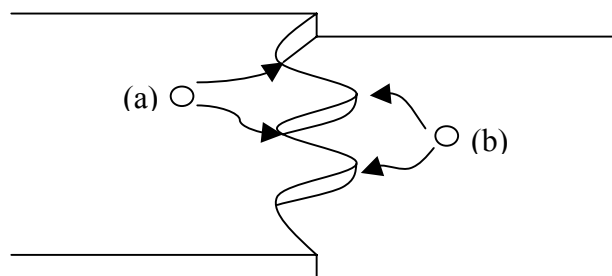
### II.2.3. L'instabilité de méandrage

En fonction des conditions expérimentales, une surface vicinale (hors de l'équilibre thermodynamique), peut être également le siège d'une autre instabilité cinétique, l'instabilité de méandrage. Ainsi, lors de la croissance par épitaxie, le profil des marches peut se déformer et conduire à un méandrage des marches (cf. figure II-7). Voyons maintenant les origines de cette instabilité et son formalisme.

#### II.2.3-A Origine physique

Un des mécanismes de cette instabilité a été mis en évidence par *Bales et Zangwill* en 1990 [Bales, 1990]. Ces auteurs ont montré qu'en présence d'un effet ES, ou comme on vient de le voir d'une asymétrie d'attachement aux bords des marches, une marche droite est morphologiquement instable pendant la croissance. En effet, les adatoms s'incorporent aux marches aux endroits qu'ils atteignent en premier. Pour une marche présentant une petite ondulation (cf. figure II-7) ce processus se traduit par le fait que les adatoms arrivant de la terrasse supérieure vont plutôt aller se coller dans les creux de la marche, tandis que les adatoms provenant de la terrasse inférieure vont préférer s'attacher au niveau des proéminences. La présence d'une barrière ES va obliger les adatoms à s'incorporer à la marche principalement à partir de la terrasse en aval et, par conséquent, la perturbation va être amplifiée : les ondulations des bords de marches vont s'accroître et l'instabilité de méandrage va naître.

Les expériences de croissance MBE réalisées par *Maroutian et al.* sur le cuivre (1,1,17) [Maroutian,1999] montrent le développement d'une instabilité de méandrage (cf. figure I-20). Elles sont réalisées à relativement basse température, où la désorption d'adatoms est négligeable et à faible flux incident. C'est l'un des premiers systèmes sur lequel l'instabilité de méandrage a pu être observée directement par STM. D'autre part, l'étude quantitative des caractéristiques de l'instabilité sur le cuivre montre que cette dernière n'est pas du type décrit par Bales et Zangwill.



**Figure II-7 :** Marche présentant une déformation de type méandre. L'adatome (a) va plutôt s'incorporer dans les creux de la marche, alors que l'adatome (b) s'incorporera en priorité aux proéminences de la marche.

Récemment, un autre mécanisme conduisant à l'apparition d'une instabilité de méandrage a été aussi discuté [Pierre-Louis, 1999 ; Ramana Murty, 1999 ; Politi, 2000 ; Videcoq, 2002] : **l'asymétrie de l'incorporation aux crans le long des bords de marches**. Cet effet a été appelé "KESE" pour Kink Ehrlich-Schwoebel Effect. Ce mécanisme cinétique dérive du constat que, lors de sa diffusion le long d'une marche, un adatome doit contourner les crans (ou kinks) et qu'un tel processus peut raisonnablement être affecté par des barrières additionnelles de type ES. *Pierre-Louis et al.* [Pierre-Louis, 1999] remarquent cependant que l'instabilité de méandrage de marches doit dépendre de l'orientation cristallographique de la marche, si l'effet KESE en est responsable. En effet, si l'on regarde la marche comme "une surface à une dimension", le KESE doit être stabilisant pour la mise en paquets de crans, tout comme l'effet ES est stabilisant pour la mise en paquets de marches. Des marches "2D" désorientées par rapport aux orientations de haute symétrie (par exemple, des marches de type  $\langle 110 \rangle$  sur la face (100) d'un cristal cubique simple, ou des marches de type  $\langle 100 \rangle$  sur la face (100) d'un cristal cfc) sont l'équivalent de surfaces vicinales, les crans jouant le rôle de "marches 1D". Le méandrage de ces marches "2D" correspond à une mise en paquets de crans, ce qui est interdit par KESE. En résumé, l'effet KESE peut engendrer une instabilité de méandrage sur une surface vicinale uniquement pour les orientations cristallographiques pour lesquelles les marches sont lisses.

D'autres effets peuvent être à l'origine du méandrage des marches comme, par exemple, la présence des impuretés. On ne considérera pas ce cas ici.

On peut remarquer que le mécanisme proposé par *Bales et Zangwill*, étant le plus ancien et le mieux connu, est en général le seul retenu par les expérimentateurs.

### II.2.3-B Formalisme de l'instabilité

On donnera ici un aperçu de la description analytique de l'instabilité de méandrage selon le mécanisme de *Bales et Zangwill*.

Cette instabilité est l'analogie unidimensionnel de l'instabilité de *Mullins et Sekerka* [Mullins, 1964] : celle d'une interface en croissance dans un champ de diffusion. À partir d'un modèle de type BCF, *Bales et Zangwill* ont fait une analyse de stabilité linéaire concernant cette instabilité de méandrage, en prenant en compte les perturbations sinusoïdales du profil des marches (cf. figure II-8), avec un **vecteur d'onde  $q$** . En considérant un train de marches équidistantes, la position de la  $n^{ième}$  marche s'écrit alors :

$$x_n(y) = x_n + \varepsilon \sin(qy) \quad (\text{II-22})$$

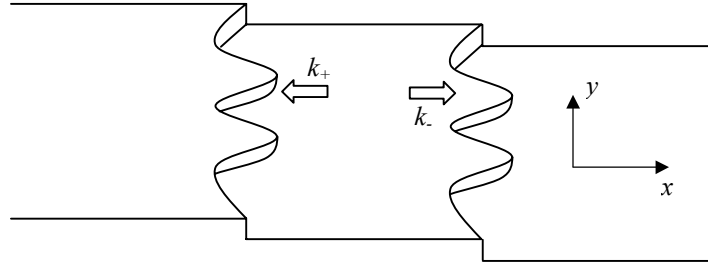
où le second terme,  $\varepsilon \sin(qy)$ , décrit la perturbation.

Dans la figure II-8,  $k_+$  et  $k_-$  sont des taux de type Arrhenius, qui caractérisent la probabilité d'incorporation à la marche ascendante et respectivement descendante. Avec ces considérations, l'équation (II-3) du modèle BCF va être modifiée, pour les conditions aux limites près d'une marche, de la manière suivante :

$$\left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=\pm \frac{l}{2} + \varepsilon \sin(qy)} = \mp k_{\mp} \left[ c \left( \pm \frac{l}{2} + \varepsilon \sin(qy) \right) - c^{eq} \right] \quad (\text{II-23})$$

N'importe quelle perturbation augmente la longueur d'une marche et, par conséquent, son énergie totale de ligne. Pour réduire ce coût énergétique, les adatoms sont supposés diffuser

le long de la marche ondulée : ils se détachent de la partie convexe de la marche, diffusent et se re-attachent sur les parties concaves de la marche.



**Figure II-8 :** Surface vicinale des perturbations sinusoïdales du profil des marches. L'axe des  $x$  indique la direction de la pente, tandis que l'axe des  $y$  indique la direction des marches. Probabilités d'incorporation  $k_+$  à la marche ascendante et  $k_-$  à la marche descendante.

Ces courants d'atomes vers ou à partir d'une marche incurvée peuvent être considérés (loi de Fick) comme des **variations de la concentration** des atomes adsorbés, en équilibre avec la marche,  $c^{eq}$  [Mullins, 1963]. Mais, *Bales et Zangwill* montrent que ce mécanisme, qui tend à lisser la marche, n'est pas essentiel si l'analyse de stabilité linéaire est utilisée pour déterminer les conditions concernant  $k_+$  et  $k_-$  pour qu'il y ait instabilité des marches le long de marches. En résolvant l'équation (II-1) du modèle BCF avec ces conditions aux limites, on peut calculer la vitesse d'une marche, en fonction de la coordonnée parallèle aux marches, et elle peut se mettre sous la forme :

$$v(y) = v_0 + \omega_{//}(q) \varepsilon \sin(qy) \quad (\text{II-24})$$

où  $v_0$  représente la vitesse d'une marche rectiligne. Le signe // dans  $\omega_{//}$  est employé parce qu'il s'agit de l'instabilité de méandrage, parallèle à la direction des marches. Or, en dérivant l'équation (II-22) par rapport au temps on trouve :

$$v(y) = v_0 + \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} \sin(qy) \quad (\text{II-25})$$

En égalant ces deux dernières équations on peut remarquer que  $\varepsilon$  évolue dans le temps comme  $e^{\omega_{//}(q)t}$ , le signe de  $\omega_{//}(q)$  (pour une valeur donnée du vecteur d'onde  $q$ ) déterminant si les perturbations augmentent ou diminuent avec le temps. Ceci se traduit par le fait que la surface sera **instable** vis-à-vis de l'instabilité de méandrage des marches si  $\omega_{//}(q) > 0$  et **stable** si  $\omega_{//}(q) < 0$ . Des calculs analytiques montrent que  $\omega_{//}(q)$  ne peut être positif que si  $k_+ > k_-$ , ce qui veut dire que l'instabilité de méandrage apparaît lorsque l'incorporation se fait préférentiellement à partir de la terrasse en aval. La limite  $k_- = 0$  correspond au cas d'instabilité maximale quand aucun atome ne s'attache à la marche à partir de la terrasse supérieure.

La première étude non linéaire de l'instabilité de méandrage est due à *Bena et al.* [Bena, 1993]. Elle a été suivie par les travaux de O. Pierre-Louis [Pierre-Louis, 1997] et de F. Gillet [Gillet, 2000].

## II.3. Instabilités énergétiques

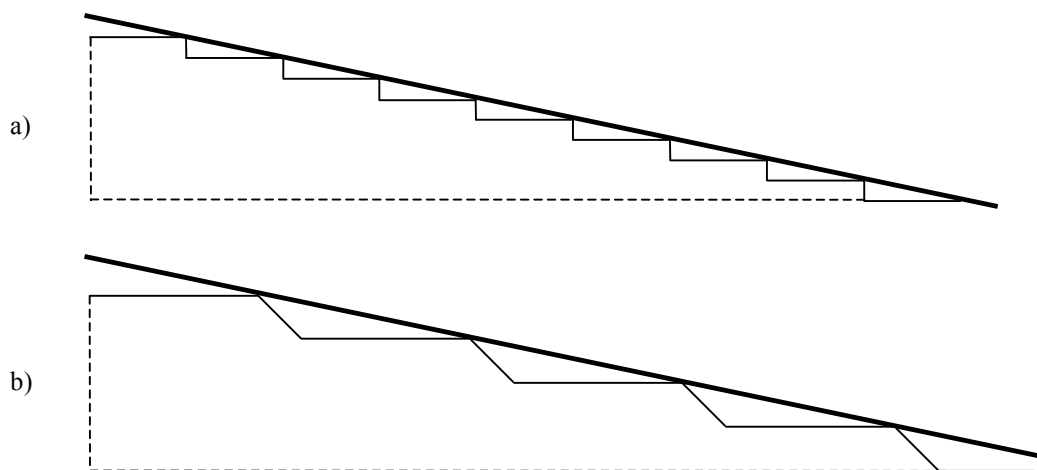
Sur une surface vicinale donnée, la nécessité de minimiser l'énergie libre peut induire des instabilités morphologiques puisant leurs origines dans des processus non plus cinétiques, mais thermodynamiques. On peut alors observer une **instabilité de facettage** ou encore une **instabilité induite par la contrainte**. En effet, lorsque la forme de la surface n'est pas celle de plus basse énergie, la formation de corrugations morphologiques survient naturellement, afin que la surface puisse atteindre sa forme la plus stable.

### II.3.1. Le facettage

Une surface vicinale, par exemple une surface de type (113), peut être stable ou instable selon que les interactions entre marches soient répulsives ou attractives [Song, 1995]. Cette instabilité se traduit par le phénomène du facettage. Le facettage d'une surface vicinale consiste en sa **décomposition en une succession de surfaces vicinales** avec des angles de désorientation différents de la désorientation initiale, tout en gardant la même orientation moyenne (cf. figure II-9).

#### II.3.1-A Origine physique

Comme on a pu le voir au paragraphe I.1.1., une surface vicinale est une surface à hauts indices de Miller présentant une succession périodique de terrasses et de marches de hauteur monoatomique. Une telle surface n'est en général pas thermodynamiquement stable puisqu'elle ne correspond pas à une des faces d'équilibre du cristal. Dans ce cas, il est énergétiquement plus favorable pour le système d'augmenter sa surface totale, afin de former des facettes à bas indices de Miller avec des plus petites énergies par unité de surface (cf. figure II-9).



**Figure II-9 :** Schéma unidimensionnel : a) d'une surface vicinale à marches monoatomiques ; b) d'une surface facettée. La désorientation de la surface reste la même avant et après le facettage [Cabrerá, 1963].

La surface vicinale initiale est en général métastable. Un recuit à température assez élevée peut permettre son ré-arrangement en une structure périodique constituée **de régions à forte densité de marches et de régions à faible densité de marches** (cf. figure I-19). Les régions à forte densité de marches sont assimilables à des paquets de marches, raison pour laquelle l'instabilité de mise en paquets de marches est parfois appelée instabilité de facettage dynamique.

L'instabilité de facettage thermique a été mise en évidence sur les faces vicinales du Si(111) [Phaneuf, 1988 ; Song, 1994 ; Song, 1995 ; Ogino, 1999 ; Men, 2002], mais aussi sur les surfaces de Au(11 9 9) [Repain, 2000] ou encore sur GaAs(311)A [Nötzel, 1992]. Dans le cas d'une surface de Si(111) désorientée de  $10^\circ$  par rapport au plan (111) vers la direction azimutale  $[2\bar{1}\bar{1}]$  on a observé, après un recuit à haute température, l'apparition de marches de hauteur mono et triatomiques et des terrasses sur lesquelles la reconstruction  $7\times 7$  se développe. Lorsqu'il s'agit d'une même surface désorientée cette fois-ci suivant la direction azimutale  $[\bar{2}11]$  on a observé, dans les mêmes conditions expérimentales, une évolution vers un état facetté où coexistent de larges terrasses reconstruites et des régions non reconstruites à haute densité de marches.

### II.3.1-B Formalisme de l'instabilité

On sait que l'énergie libre  $\gamma(\vec{n})$  (par unité de surface) d'une surface varie avec son orientation cristallographique  $\vec{n}$ . L'énergie libre correspondant à une aire  $S$  est donnée par le produit  $\gamma S$ . Pour un plan atomique donné, minimiser l'énergie libre de surface correspond à en minimiser l'aire. Toutefois, il se peut qu'un système puisse réduire son énergie libre en augmentant sa surface, mais en modifiant le profil, de sorte qu'elle présente des facettes de faible énergie libre. Ce problème a été résolu dès les années cinquante par *Herring* [Herring, 1951] qui a proposé une construction, dite gamma plot ( $\gamma_{plot}$ ), qui permet de savoir quand il y a facettage pour un plan d'orientation donnée.

Considérons deux surfaces de faibles indices de Miller,  $S_1$  et  $S_2$ , (avec des normales  $\vec{n}_1$  et  $\vec{n}_2$ ) qui se coupent le long d'une rangée atomique et appelons  $\theta_2$  l'angle  $(\vec{n}_1, \vec{n}_2)$ . On désigne par  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$  leurs énergies libres par unité de surface. Considérons aussi une surface de hauts indices de Miller,  $S$ , (d'énergie libre  $\gamma$ ) qui forme avec la facette  $S_1$  un angle  $\theta$  (cf. figure II-10).

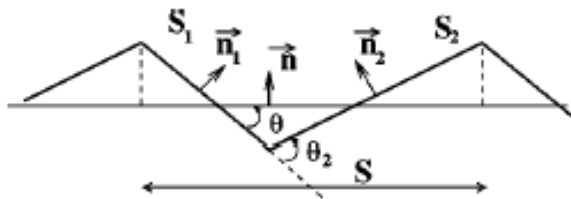


Figure II-10 : Représentation schématique unidimensionnelle d'une surface facettée [Raouafi, 2002]

La surface vicinale d'aire  $S$  et de normale  $\vec{n}$  se transforme en facettes de normales  $\vec{n}_1$  (aire  $S_1$ ) et  $\vec{n}_2$  (aire  $S_2$ ) si la transformation abaisse l'énergie du système, c'est-à-dire :

$$\gamma_1 S_1 + \gamma_2 S_2 < \gamma S \quad (\text{II-26})$$

avec la conservation de l'orientation moyenne pour contrainte:

$$S = S_1 \cos\theta + S_2 \cos(\theta_2 - \theta), \quad S_1 \sin\theta = S_2 \sin(\theta_2 - \theta) \quad (\text{II-27})$$

Ces conditions (II-26) et (II-27) peuvent être réunies en une seule, sous la forme

$$\frac{\gamma}{\cos\theta} > \left(1 - \frac{\tan\theta}{\tan\theta_2}\right) \gamma_1 + \left(\frac{\tan\theta}{\tan\theta_2}\right) \frac{\gamma_2}{\cos\theta_2} \quad (\text{II-28})$$

Cette équation (équivalente à la construction de Herring [Markov, 1995]) a une signification géométrique simple : la surface d'orientation  $\vec{n}$  est **instable** vis-à-vis de l'instabilité de facettage si son point représentatif dans un diagramme  $\frac{\gamma}{\cos\theta} = f(\tan\theta)$  est en dessus de la droite joignant les points de coordonnées  $(0, \gamma_1)$  et  $(\tan\theta_2, \frac{\gamma_2}{\tan\theta_2})$  et **stable** dans le cas contraire (cf. figure II-11). Ainsi, la déviation  $\Delta f(\tan\theta)$  du point  $\frac{\gamma}{\cos\theta} = f(\tan\theta)$  par rapport à la droite précédente détermine aussi la stabilité de la surface vicinale ( $\Delta f(\tan\theta) < 0$ ) ou son instabilité ( $\Delta f(\tan\theta) > 0$ ) [Raouafi, 2002].

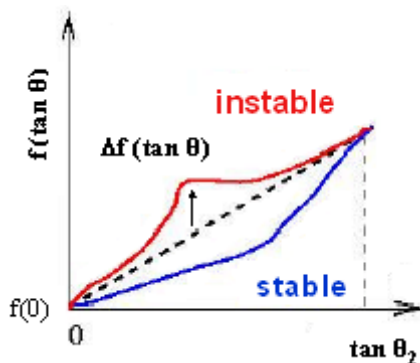


Figure II-11 : Représentation schématique de la fonction  $\gamma/\cos\theta = f(\tan\theta)$  et de la condition d'instabilité de la surface vicinale [Desjonquères, 2002].

Malgré le grand nombre d'expériences sur ces surfaces, très peu de travaux théoriques, basés sur une description atomistique, ont été consacrés à l'instabilité de facettage. Elle a été abordée pour la première fois par Chernov [Chernov, 1961] et plus tard discuté par Cabrera et Coleman [Cabrera, 1963]. Pouvoir prédire le facettage implique de pouvoir calculer l'énergie de surface pour une orientation quelconque. Cette énergie est liée à la rupture des liaisons chimiques lors de la création de la surface, mais aussi à la redistribution des électrons, ainsi qu'aux déformations locales du réseau cristallin. Diverses approches existent pour la calculer, la plus simple, qui néglige les contributions électroniques, étant basée sur l'utilisation de potentiels empiriques qui décrivent l'interaction mutuelle des atomes. La deuxième, beaucoup plus complexe, part de la description quantique des phénomènes mis en jeu. Il a été prouvé que l'utilisation de potentiels empiriques est beaucoup trop approximative, notamment pour les métaux, et que seul un calcul quantique complet permet de déterminer si une surface vicinale est stable ou instable par rapport au facettage.

### II.3.2. L'instabilité induite par la contrainte

La morphologie des couches épitaxiées peut être influencée par la contrainte due au **désaccord de paramètre de maille** entre l'adsorbat et le substrat, comme nous l'avons déjà vu dans le Chapitre I. L'énergie élastique emmagasinée dans la couche hétéroépitaxiée, qui est proportionnelle au carré de la contrainte, détermine le mécanisme de relaxation de l'adsorbat. Trois domaines sont généralement distingués. A faible énergie élastique emmagasinée, la déformation élastique de la maille permet de relaxer les contraintes. Une plus grande énergie élastique peut donner lieu à des instabilités morphologiques de croissance (ondulation de la couche, croissance 3D) dont les détails, notamment le rôle de la cinétique, ne sont pas totalement déterminés à ce jour. Enfin, lorsque l'énergie élastique emmagasinée dépasse une valeur critique elle est relaxée par la nucléation de dislocation à l'interface.



En se focalisant sur le régime caractérisé par les instabilités morphologiques, on discutera par la suite les mécanismes d'apparition de ces instabilités, les systèmes expérimentaux pour lesquels elles ont été observées, ainsi que les descriptions théoriques proposées dans la littérature.

### II.3.2-A Origine physique

L'apparition d'une instabilité de croissance induite par la contrainte peut être facilement décrite : au-delà d'une épaisseur finie,  $h_{cr}$ , l'énergie élastique due à la déformation (qui est proportionnelle à  $h$ ) l'emporte sur l'énergie de surface, indépendante de  $h$ , et la surface plane (réseau uniforme de marches) n'est plus favorable énergétiquement. Une ondulation de la surface peut alors être observée. Il est important de remarquer que toute déformation de la surface nécessite un moyen de transport pour la matière, qui peut être fourni par la diffusion de surface ou par la présence d'un réservoir de particules (sous forme liquide ou gazeuse) en contact avec le solide.

Cette instabilité d'**origine élastique** a été observée dans des systèmes expérimentaux très variés, dont la liste qui suit n'est pas exhaustive. On peut citer, par exemple, *Torii et Balibar* [Torii, 1992], qui ont appliqué une contrainte externe à un cristal d' $^4\text{He}$  et ont montré qu'en dessus d'une contrainte critique, des sillons se forment à la surface. Le même type de comportement se retrouve également dans le domaine de la croissance cristalline. Ainsi, dans le cas de films de Ge déposés sur Si, *Eaglesham et Cerullo* [Eaglesham, 1990] ont observé une croissance de type Stranski-Krastanov sans apparition de dislocations. En outre, des observations expérimentales récentes, rapportées par *Sutter et Lagally* [Sutter, 2000] et *Tromp et al.* [Tromp, 2000], sur la croissance des films de  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  (avec  $0.1 \leq x \leq 0.4$ ) sur des substrats de Si(001) ont indiqué que, pendant les premiers stades de la croissance, des collines, dont les parois latérales se composent de marches largement espacées, apparaissent comme une instabilité morphologique du film. En déposant plus de matière, l'espacement entre les marches diminue graduellement jusqu'à ce que les parois latérales atteignent une certaine orientation cristallographique. Un mode semblable de croissance a été observé également dans des expériences avec des films de Ge déposés sur Si(001) [Vailionis, 2000 ; Rastelli, 2001], où des petits îlots avec des marches largement espacées apparaissent pendant la croissance. Enfin, *Ponchet et al.* [Ponchet, 1993] ont rapporté des modulations spatiales dans les multicouches contraintes de  $\text{GaInAsP}$ , qui permettent une relaxation élastique partielle.

D'autre part, *Snyder et al.* [Snyder, 1992] ont mis en évidence expérimentalement l'importance des effets cinétiques sur l'instabilité, en montrant comment la diffusion de surface détermine le régime de croissance des couches contraintes hétéroépitaxiées : ainsi, une cinétique lente pour des films de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  sur GaAs mène à la formation de films pseudomorphes hautement contraints.

### II.3.2-B Formalisme de l'instabilité

Les travaux initiaux de Asaro et Tiller [Asaro, 1972] ont été enrichis par les contributions de *Grinfeld* [Grinfeld, 1986], *Srolovitz* [Srolovitz, 1989] et *Nozières* [Nozières, 1993] pour traiter la stabilité d'une interface plane par rapport à une instabilité induite par la contrainte. Dans toutes ces études, l'énergie de surface a été supposée isotrope et l'adsorbat commensurable avec le substrat (le substrat impose son paramètre de maille à l'adsorbat).

Considérons la surface comme un plan perpendiculaire à la direction  $z$  avec une petite modulation :

$$\delta z = h \cos(qx) \quad (\text{II-29})$$

Cette modulation de la position de la surface n'est pas une déformation élastique, mais une déviation du nombre d'atomes : l'amplitude  $h$  est mesurée en nombre de couches.

Nous allons nous intéresser à l'analyse linéaire de stabilité vis-à-vis de cette perturbation. La question est de savoir si la variation d'énergie libre due à cette perturbation est positive ou négative. Le substrat est supposé infiniment épais, de sorte que le paramètre de maille moyen perpendiculaire à  $z$  est fixé à l'intérieur des couches complètes. Toutefois, pour les couches incomplètes d'adsorbat, ce paramètre de maille peut augmenter ou diminuer, afin de se rapprocher de sa valeur naturelle. Ce processus étant énergétiquement favorable, il est possible que la modulation (II-29), qui crée des couches incomplètes d'adsorbat, puisse déstabiliser la surface plane : il s'agit de **l'instabilité de Asaro – Tiller – Grinfeld**.

Le substrat impose à l'adsorbat une déformation moyenne  $\varepsilon^0$  par rapport à son état non contraint. Les calculs peuvent être menés en absence du substrat, mais avec une contrainte externe  $p^0$  (cf. figure II-12), reliée à la déformation par la relation :

$$p^0 = \frac{E}{1-\zeta} \frac{\delta a}{a} \quad (\text{II-30})$$

où  $E$  est le module d'Young,  $\zeta$  le coefficient de Poisson,  $a$  le paramètre de maille du substrat et  $\delta a$  la différence entre les paramètres de maille du substrat et de l'adsorbat.

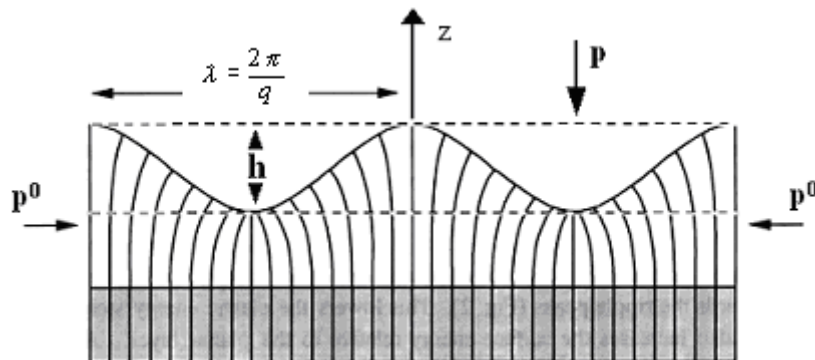


Figure II-12 : Instabilité de Grinfeld - Asaro - Tiller. L'effet du substrat est équivalent à une contrainte extérieure  $p^0$ .

Un calcul simplifié mène à l'instabilité de Asaro – Tiller – Grinfeld en privilégiant l'approche physique du phénomène par l'introduction d'un champ de déformation moyen  $\delta\varepsilon$  (par rapport à la surface plane,  $h = 0$ ). L'énergie libre par unité de surface contient trois contributions :

- i) **le coût de la modulation en énergie de surface ou capillaire** (due aux liaisons chimiques manquantes du fait de la surface). En supposant que la **tension de surface**,  $\sigma$ , est isotrope, l'augmentation moyenne de l'énergie capillaire par unité de surface due à la modulation (II-29) s'écrit :

$$\frac{\partial F_{cap}}{\partial A} = \frac{\sigma}{4} h^2 q^2 \quad (\text{II-31})$$

- ii) **le gain d'énergie dû à la relaxation élastique dans la région modulée.** Il est proportionnel à la hauteur  $h$  de cette région, à la déformation moyenne  $\varepsilon$  et à la contrainte externe  $p^0$  :

$$\frac{\partial F_{relax}}{\partial A} \approx -h p^0 \varepsilon \quad (\text{II-32})$$

- iii) **le coût énergétique provenant de l'inhomogénéité du champ de déformation.** Cette dépense d'énergie compense partiellement le gain précédent et est essentiellement contenue dans la région du cristal proche de la surface. La densité volumique d'énergie associée est proportionnelle à  $\varepsilon^2$  via une constante élastique  $C$ . Afin d'obtenir l'énergie par unité de surface dans le plan  $xy$ , il faut multiplier cette quantité par la profondeur caractéristique de la région contrainte. Cette longueur est d'ordre  $1/q$ . Le coût en énergie élastique par unité de surface peut alors s'écrire :

$$\frac{\partial F_{el}}{\partial A} \approx \frac{C \varepsilon^2}{2q} \quad (\text{II-33})$$

En minimisant les contributions (ii) et (iii) par rapport à  $\varepsilon$ , on obtient :

$$\varepsilon \approx \frac{p^0}{C} h q \quad (\text{II-34})$$

de sorte que **la variation d'énergie libre totale** due à la modulation, qui est la somme des trois contributions (i), (ii) et (iii) est donnée par :

$$\frac{\partial F}{\partial A}(h, q) = \frac{\sigma h^2 q^2}{2} - \frac{h^2 (p^0)^2 q}{2C} \quad (\text{II-35})$$

Si  $q$  est suffisamment petit, le terme positif dû à la tension de surface est incapable de compenser le terme négatif, par conséquent l'augmentation de l'amplitude de la modulation  $h$  abaisse l'énergie libre. Une instabilité va apparaître pour les grandes longueurs d'onde.

Dans cette présentation de l'instabilité de Grinfeld seulement les effets de l'élasticité et de la capillarité ont été pris en compte et la pression extérieure,  $p$ , au dessus du cristal a été supposée nulle. Si cela n'est pas le cas, cette pression modifie la contrainte extérieure appliquée au solide, et  $p^0$  doit être remplacé par  $(p^0 - p)$  [Nozières, 1993]. D'autres phénomènes sont aussi à prendre en compte, comme le coût en énergie libre liée à la gravitation ou les interactions de Van der Waals, par exemple.

Les conditions d'apparition de l'instabilité d'Asaro – Tiller – Grinfeld sont très sensibles à l'orientation de la surface. Dans le cas d'une orientation non-singulière, l'approche continue est correcte et l'on retrouve les résultats classiques déjà établis. Au contraire, dans le cas d'une surface de haute symétrie, cette approche n'est plus valable. En effet, la tension de surface devient non-analytique et, par exemple, Tersoff *et al.* [Tersoff, 1994] ont montré dans ce cas l'existence d'une énergie d'activation. Mais leur modèle basé sur la compétition entre le gain dans l'énergie élastique et l'énergie dépensée en créant la surface des îlots ne peut pas expliquer certaines observations expérimentales, comme celles rapportées par Sutter *et al.*

[Sutter, 2000], *Tromp et al.* [Tromp, 2000] et *Berbezier et al.* [Berbezier, 2003] sur la croissance de  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}(001)$ , que nous avons évoquées au paragraphe II.3.2-A.

D'autres modèles semblables à celui de Grinfeld ont été proposés dans la littérature. Par exemple, le même modèle physique a été étendu à trois dimensions, mais limité à des petites fluctuations d'amplitude de surface, par *Freund* [Freund, 1995]. Une méthode numérique pour manipuler de grandes fluctuations d'amplitude de surface a été développée par *Zhang et al.* [Zhang, 1998]. *Gao et al.* [Gao, 1999] ont adopté le même cadre physique pour décrire la décomposition en îlots d'un film instable. Cependant, dans toutes ces études, l'énergie de surface a été supposée indépendante de la contrainte de surface et n'avoir aucune liaison avec la nature discrète des matériaux cristallins modelés.

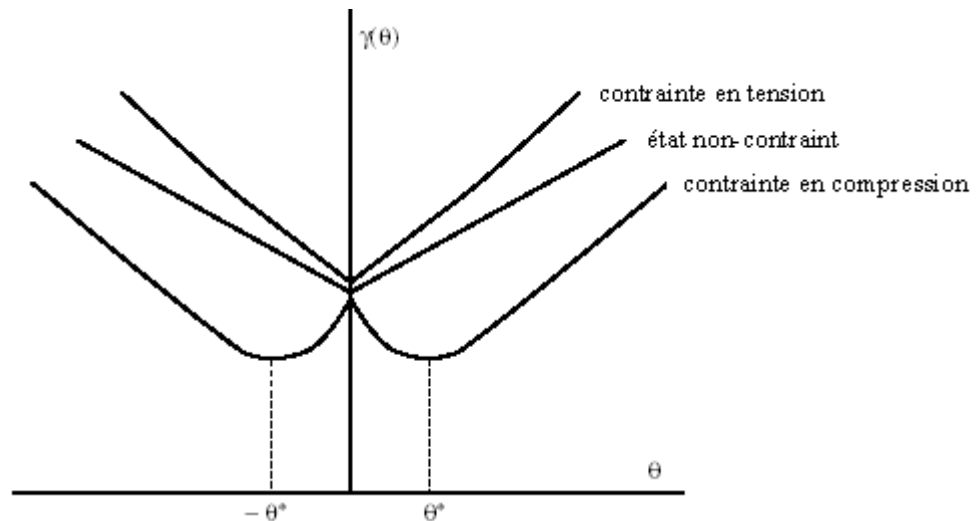
Une approche continue, qui tient compte de la nature discrète du matériau, a été rapportée par *Shenoy et al.* [Shenoy, 2002]. Ces derniers ont prouvé que l'énergie de formation des marches à la surface d'un cristal dépend du signe de la contrainte exercée sur la surface et que ce comportement joue un rôle crucial dans l'évolution ultérieure de la surface (cf. figure II-13). L'énergie de surface d'une surface vicinale s'écrit dans leur modèle :

$$\gamma(\theta) = \gamma_0 \cos \theta + \beta_1 |\sin \theta| + \beta_3 \frac{|\sin \theta|}{\cos^2 \theta} \quad (\text{II-36})$$

où  $\theta$  est l'angle de désorientation de la surface,  $\gamma_0$  est l'énergie de surface de la surface nominale et les paramètres  $\beta_1$  et  $\beta_3$  sont liés respectivement à la création des marches et aux énergies d'interaction entre les marches. Sa représentation en fonction de l'angle de désorientation de la surface est montrée dans la figure II-13.

Ainsi, *Shenoy et al.* montrent que pour une contrainte compressive suffisamment grande, l'énergie d'une surface à marches devient plus faible que l'énergie d'une surface de haute symétrie. Dans ce cas-ci, la concurrence entre la contrainte induisant l'abaissement de l'énergie de formation des marches et les interactions répulsives entre les marches a comme conséquence un minimum de l'énergie de surface à un angle donné,  $\theta^*$ , indiqué schématiquement dans la figure II-13.

Ce modèle a pour mérite de mettre en évidence le rôle importante de la contrainte dans l'énergie de surface et donc dans le bilan énergétique total du système. Les résultats permettent en particulier d'expliquer les observations expérimentales mises en évidence en ce qui concerne la croissance hétéroépitaxiale de l'alliage SiGe sur de substrats de Si(001).



**Figure II-13 :** Représentation de l'énergie de surface d'une surface vicinale en fonction de l'angle de désorientation  $\theta$ .

Les effets physiques pouvant être à l'origine des instabilités morphologiques sont donc assez nombreux. Cependant, ce qui est le plus difficile à justifier est l'apparition de l'instabilité de méandrage observée.

Comme nous l'avons déjà vu dans cette partie, il est possible de comprendre qualitativement l'apparition d'une instabilité sous un mécanisme pas trop compliqué. Cependant, pour rendre l'étude systématique, y compris la compréhension des mécanismes au niveau atomistique, il est nécessaire d'utiliser quelques outils théoriques, que nous allons décrire dans le chapitre suivant.

**Références bibliographiques :**

**Asaro** R. J., Tiller R. A., Metall. Trans. 3, pg. 1789, **1972**

**Bales** G. S., Zangwill A., Phys. Rev. B 41, pg. 5500, **1990**

**Bena** I., Misbah C., Valance A., Phys. Rev. B 47, pg. 7408, **1993**

**Berberzier** I., Ronda A., Volpi F., Portavoce A., Surf. Sci. 531, pg. 231, **2003**

**Bourdin** J.P., Ganachaud J.P., Jardin J.P., Spanjaard D., Desjonquères M.C., J. Phys. F18, pg. 1801, **1988**

**Burton** W.K., Cabrera N., Frank F.C., Phil. Trans. Roy. Soc. London A 243, pg. 299, **1951**

**Cabrera** N., Coleman R. V., "The Art and Science of Growing Crystals" Ed. J. J. Gilman (John Wiley), pg. 3, **1963**

**Chernov** A. A., Ups. Fiz. Nauk. 73, pg. 277, **1963**

**Desjonquères** M. C., Spanjaard D., Barreteau C., Raouafi F., Phys. Rev. Lett. 88, pg. 056104, **2002**

**Eaglesham** D. J., Cerullo M., Phys. Rev. Lett. 64, pg. 1943, **1990**

**Ehrlich** G., Hudda F. G., J. Chem. Phys. 44, pg. 1039, **1966**

**Frank** F. C., "Growth and Perfection of Crystals", John Wiley, New York, **1958**

**Freund** L. B., Int. J. Solids Struct. 32, pg. 911, **1995**

**Fujita** K., Ichikawa M., Stoyanov S., Phys. Rev. B 60, pg. 16006, **1999**

**Gao** H., Nix W. D., Annu. Rev. Mater. Sci. 29, pg. 173, **1999**

**Gillet** F., Thèse de Doctorat "Dynamique non linéaire de surfaces vicinales hors de l'équilibre", Univ. Joseph Fourier, Grenoble, **2000**

**Grinfeld** M. A., Sov. Phys. Dokl. 31, pg. 831, **1986**

**Hansen** L., Stoltze P., Jacobsen K.W., Nørskov J.K., Phys. Rev. B 44, pg. 6523, **1991**

**Herring** C., Phys. Rev. 82, pg. 87, **1951**

**Homma** Y., Aizawa N., Phys. Rev. B 62, pg. 8323, **2000**

**Israeli** N., Kandel D., Schatz M. F., Zangwill A., Surf. Sci. 494, pg. L735, **2001**

- Keller** K.W., "Crystal Growth and Characterisation", Ed. R. Ueda et J.B. Mullin, North Holland, **1975**
- Kim** E., Oh C. W., Lee Y. H., Phys. Rev. Lett. 79, pg. 4621, **1997**
- Kizuki** H., Kajikawa Y., Hisa Y., Mihashi Y., J. Cryst. Growth 194, pg. 277, **1998**
- Latyshev** A. V., Aseev A. L., Krasilnikov A. B., Stenin S. I., Surf. Sci. 213, pg. 157, **1989**
- Markov** I. V., "Crystal Growth for Beginners: fundamentals of nucleation, crystal growth and epitaxy", World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., **1995**
- Maroutian** T., Douillard L., Ernst H. J., Phys. Rev. Lett. 83, pg. 4353, **1999**
- Men** F. K., Feng Liu, Wang P. J., Chen C. H., Cheng D. L., Lin J. L., Himpsel F. J., Phys. Rev. Lett. 88, pg. 096105, **2002**
- Métois** J. J., Stoyanov S., Surf. Sci. 440, pg. 407, **1999**
- Misbah** C., Pierre-Louis O., Phys. Rev. E 53, pg. R4318, **1996**
- Mullins** W. W., Sekerka R. F., J. Appl. Phys. 35, pg. 323, **1964**
- Mullins** W. W., "Metal Surfaces: Structure, Energetics and Kinetics", Am. Soc. Metals, Metals Park, Ohio, pg. 17, **1963**
- Mysliveček** J., Schelling C., Springholz G., Schäffler F., Voigtländer B., Šmilauer P., Mat. Sci. And Eng. B89, pg. 410, **2002a**
- Mysliveček** J., Schelling C., Schäffler F., Springholz G., Šmilauer P., Krug J., Voigtländer B., Surf. Sci. 520, pg. 193, **2002b**
- Nørskov** J. K., Jacobsen K. W., Stoltze P., Hansen L. B., Surf. Sci. 283, pg. 277, **1993**
- Nötzel** R., Ledentsov N. N., Däweritz L., Ploog K., Hohenstein M., Phys. Rev. B 45, pg. 3507, **1992**
- Nozières** P., J. de Physique I 3, pg. 681, **1993**
- Ogino** T., Hibino H., Homma Y., Crit. Rev. Solid State Mat. Sci. 24, pg. 227, **1999**
- Pascale** A., Berbezier I., Ronda A., Videcoq A., Pimpinelli A., 12<sup>th</sup> EURO-MBE Workshop, Bad Hofgastein, Autriche, 16-19 Février **2003**
- Phaneuf** R. J., Williams E. D., Bartelt N. C., Phys. Rev. B 38, pg. 1984, **1988**
- Pierre-Louis** O., D'Orsogna M. R., Einstein T. L., Phys. Rev. Lett. 82, pg. 3661, **1999**
- Pierre-Louis** O., Thèse de Doctorat "Instabilité, dynamique non linéaire et fluctuations des surfaces vicinales hors de l'équilibre", Univ. Joseph Fourier, Grenoble, **1997**

- Pimpinelli A.**, Videcoq A., Surf. Sci. 445, pg. L23, **2000**
- Politi P.**, Krug J., Surf. Sci. 446, pg. 89, **2000**
- Ponchet A.**, Rocher A., Emery J. Y., Starck C., Goldstein L., J. Appl. Phys. 74, pg. 3778, **1993**
- Ramana Murty M.V.**, Fini P., Thompson C., Eastman J.A., Munkholm A., Auciello O., Jothilingham R., DenBaars S.P., Speck J.S., Phys. Rev. B 62, pg. R10661, **2000**
- Ramana Murty M. V.**, Cooper B. H., Phys. Rev. Lett. 83, pg. 352, **1999**
- Raouafi F.**, Barreteau C., Spanjaard D., Desjonquères M. C., Phys. Rev. B 66, pg. 045410, **2002**
- Rastelli A.**, Kummer M., von Kanel H., Phys. Rev. Lett. 87, pg. 6101, **2001**
- Repain V.**, Berroir J. M., Croset B., Rousset S., Garreau Y., Etgens V. H., Lecoeur J., Phys. Rev. Lett. 84, pg. 5367, **2000**
- Sato M.**, Uwaha M., Surf. Sci. 442, pg. 318, **1999**
- Schwoebel R.L.**, Shipsey E.J., J. Appl. Phys. 37, pg. 3682, **1966**
- Shenoy V. B.**, Freund L. B., J. Mech. and Phys. Solids 50, pg. 1817, **2002**
- Snyder C. W.**, Mansfield J. F., Orr B. G., Phys. Rev. B 46, pg. 9551, **1992**
- Song S.**, Mochrie S. G. J., Phys. Rev. B 51, pg. 10068, **1995**
- Song S.**, Mochrie S. G. J., Phys. Rev. Lett. 73, pg. 995, **1994**
- Srolovitz D. J.**, Acta. Metall. 37, pg. 621, **1989**
- Stoltze P.**, J. Phys.: Condens. Matter 6, pg. 9495, **1994**
- Stoyanov S.**, Jap. J. Appl. Phys. 30, pg. 1, **1991**
- Stoyanov S.**, Tonchev V., Phys. Rev. B 58, pg. 1590, **1998**
- Sutter P.**, Lagally M. G., Phys. Rev. Lett. 84, pg. 4637, **2000**
- Tejedor P.**, Allegretti F. E., Šmilauer P., Joyce B.A., Surf. Sci. 407, pg. 82, **1998**
- Tejedor P.**, Šmilauer P., Roberts C., Joyce B.A., Phys. Rev. B 59, pg. 2341, **1999**
- Tersoff J.**, LeGoues F. K., Phys. Rev. Lett. 72, pg. 3570, **1994**
- Torii R. H.**, Balibar S., J. Low Temp. Phys. 89, pg. 391, **1992**



**Tromp** R. M., Ross F. M., Reuter M. C., Phys. Rev. Lett. 84, pg. 4641, **2000**

**Vailionis** A., Cho B., Glass D., Desjardins P., Cahill D. G., Greene J. E., Phys. Rev. Lett. 85, pg. 3672, **2000**

**Van der Eerden** J. P., Müller-Krumbhaar H., Phys. Rev. Lett. 57, pg. 2431, **1986**

**Videcoq** A., Thèse de Doctorat "Auto-organisation de surfaces cristallines pendant la croissance épitaxiale : une étude théorique", Univ. Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, **2002**

**Villain** J., Pimpinelli A., "Physique de la croissance cristalline", Ed. Eyrolles Alea Saclay, Paris, **1995**

**Vladimirova** M., Pimpinelli A., Videcoq A., J. Cryst. Growth 220, pg. 631, **2000**

**Vladimirova** M., De Vita A., Pimpinelli A., Phys. Rev. B 64, pg. 245420, **2001**

**Zhang** Y. W., Bower A. F., J. Mech. Phys. Sols. 47, pg. 2273, **1998**

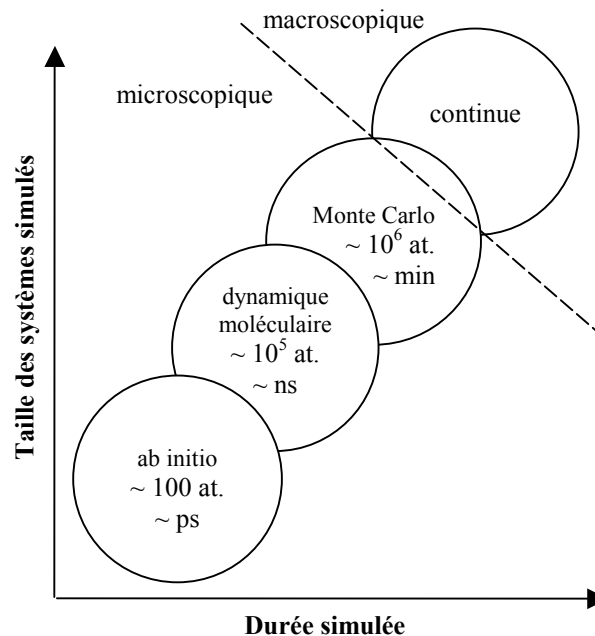
# Chapitre III

## Description des outils théoriques

Dans ce chapitre, nous présentons d'abord une hiérarchie des outils de simulations à notre disposition pour l'étude de la croissance cristalline. Nous situons ainsi nos approches par les méthodes Monte Carlo à la frontière entre le microscopique et le macroscopique. Nous rappelons ensuite les fondements mathématiques de ces méthodes Monte Carlo et nous décrivons les différents ensembles statistiques. Enfin, nous concluons ce chapitre par une présentation détaillée des modèles utilisés dans ce travail de thèse.

### III.1. Une hiérarchie des méthodes

Les méthodes utilisées pour l'étude de la croissance épitaxiale peuvent être classifiées en tenant compte de la taille des systèmes traités et de la durée simulée : méthodes *ab initio*, méthodes de dynamique moléculaire, méthodes Monte Carlo et méthodes continues [Dalla Torre, 2000]. Chaque méthode possède sa spécificité et ses limitations. Elles sont complémentaires et leur hiérarchie permet d'aller du microscopique vers le macroscopique (cf. figure III-1).



**Figure III-1** : Hiérarchie des méthodes utilisées pour l'étude de la croissance. Les méthodes sont classifiées en fonction de la taille des systèmes et de la durée simulée typique. [Dalla Torre, 2000]

On appelle **étude à multi-échelle** l'utilisation des résultats obtenus dans un niveau de la hiérarchie pour déterminer les paramètres d'une simulation dans un niveau supérieur, pour finalement aboutir à une description macroscopique fidèle du système étudié.

### III.1.1. Les méthodes *ab initio*

Simuler *ab initio* un système matériel solide consiste à résoudre numériquement l'équation de Schrödinger ou les équations de Kohn-Sham [Kohn, 1965] qui lui sont associées. Étant donné que la qualité du résultat dépend fortement du temps de calcul, ce type de méthodologie s'applique à des systèmes de taille relativement réduite.

Les méthodes dites *ab initio* sont **autonomes**, en permettant de déterminer avec une grande précision toutes les propriétés (mécaniques, thermochimiques, optiques, magnétiques, etc) d'un système matériel et de les comparer ensuite aux résultats expérimentaux ou conjecturés. Les seuls paramètres intervenant dans le modèle sont des constantes fondamentales de la physique. C'est ce qui constitue la valeur scientifique des méthodes *ab initio*. Les résultats obtenus avec ces méthodes sont comparables directement avec les résultats expérimentaux.

La méthodologie *ab initio* est **universelle**, en ce sens qu'elle peut être appliquée à un système matériel quelconque. Aujourd'hui, ces méthodes se sont très largement développées en physique et en chimie de la matière condensée, surtout après l'introduction en 1964 de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [Hohenberg, 1964] qui permet de traiter de plus gros systèmes dans un temps plus court que les méthodes *ab initio* classiques. L'utilisation des approximations plus au moins importantes peut réduire le temps de calcul (approximation de la densité locale (LDA) [Hohenberg, 1966], par exemple), ce qui permet typiquement des calculs sur des grands systèmes comprenant de l'ordre de la centaine d'atomes.

En général, en raison de leur lourdeur, les simulations *ab initio* peuvent être utilisées pour déterminer des caractéristiques physiques statiques d'un système matériel dans une configuration atomique donnée ou après minimisation de l'énergie d'une configuration. Des exemples de grandeurs physiques calculées dans le domaine de la physique des surfaces et interfaces, sont les énergies libres de surface, les énergies de joints de grains, les énergies de formation de défauts (adatoms, lacunes, etc.), les barrières d'énergie pour la diffusion des atomes etc.

### III.1.2. La dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire [Alder, 1957 ; 1959] est une simulation du mouvement des atomes et des molécules par calcul de leurs déplacements. Elle est basée sur la résolution des équations classiques de Newton ou de Hamilton du mouvement des atomes du système étudié. Son principe [van Gunsteren, 1990] est de **déplacer chaque atome dans la direction de la force qui s'exerce sur cet atome**. En utilisant la seconde loi de Newton pour décrire le mouvement de la particule en fonction du temps, ce principe s'écrit sous la forme :

$$F_i = m_i \ddot{r}_i = - \frac{\partial V(r_1, \dots, r_N)}{\partial r_i} \quad (\text{III.1})$$

où  $m_i$  est la masse de la particule  $i$  et  $\ddot{r}_i$  est la dérivée seconde par rapport au temps du vecteur position, c'est-à-dire l'accélération. La force  $F_i$  qui s'exerce sur un atome  $i$  se trouvant en position  $r_i(t)$  dérive de l'énergie potentielle du système,  $V$ , qui dépend des  $3N$  coordonnées atomiques. Le choix du **potentiel** utilisé est un des points cruciaux de la méthode. Pour reproduire les caractéristiques physiques d'un matériau donné, le choix d'un potentiel interatomique correct est primordial pour ne pas dévier de la réalité du matériau simulé. Les

paramètres employés pour déterminer ce potentiel empirique proviennent de résultats expérimentaux et/ou de simulations *ab initio* dans une démarche de type multi-échelle, comme par exemple les potentiels de Tersoff, Stillinger-Weber ou EAM.

La dynamique moléculaire est une technique qui permet de calculer à partir de structures tridimensionnelles les mouvements continus d'une particule à l'échelle atomique sur des périodes de temps inférieures à la **nanoseconde**. Elle est largement utilisée pour simuler les propriétés des solides, des liquides et des gaz. Ainsi, la dynamique moléculaire permet de calculer la force exercée sur chaque atome et de déterminer différentes informations liées à la connaissance de cette donnée (vitesse et position des atomes pendant un intervalle de temps spécifique, de l'ordre de 1 à 1000 picosecondes suivant les systèmes moléculaires). Avec cette méthode, il est possible de connaître la trajectoire de chaque atome et donc l'évolution temporelle du système étudié. Ceci permet de traiter les phénomènes de diffusion, les simulations de dépôt, etc.

Cette méthode est relativement lourde à appliquer, le temps simulé constituant une véritable limitation pour étudier des systèmes réels. Par exemple, lors de la simulation d'une croissance épitaxiale, une vitesse de dépôt d'une monocouche toutes les nanosecondes est environ  $10^9$  fois plus grande que la vitesse typique par épitaxie par jets moléculaires, où quelques monocouches atomiques sont déposées par seconde. Cependant, la méthode de la dynamique moléculaire en permettant la simulation de systèmes contenant de l'ordre de 10000 atomes sur des temps de l'ordre de  $10^{-9}$  seconde, permet le calcul des coefficients de diffusion d'adatoms, lacunes, etc.

#### III.1.3. La méthode Monte Carlo cinétique

La technique Monte Carlo cinétique reconstruit statistiquement l'évolution temporelle des systèmes, et permet une plus grande flexibilité par rapport aux informations détaillées fournies par des calculs de dynamique moléculaire qui concernent des aspects limités des phénomènes cinétiques. Les atomes sont, en général, placés sur les sites d'un réseau. Le mouvement des atomes est décrit par des sauts discrets d'un site à un autre du réseau, plutôt que par leur trajectoire continue. La fréquence moyenne de réalisation des sauts peut être déterminée expérimentalement, mais le plus souvent à partir de calculs de dynamique moléculaire ou *ab initio*. L'information à l'échelle atomique obtenue à partir de la dynamique moléculaire, des calculs *ab initio* ou des données expérimentales est employée par la méthode Monte Carlo cinétique pour prolonger les temps simulés des nanosecondes aux **minutes** et même aux heures. De cette façon, la technique Monte Carlo cinétique peut tenir compte simultanément de plusieurs mécanismes microscopiques différents, couvrant des échelles de temps qui sont hors de portée pour d'autres techniques atomistiques de simulation.

La technique Monte Carlo cinétique se situe à la frontière entre le microscopique et le macroscopique car elle est basée sur une série de mécanismes atomiques élémentaires (migration atomique de site à site, dépôt d'un atome etc.) et l'évolution du système peut être simulée sur des échelles de l'ordre du  $10^{-2}$  micron. La méthode Monte Carlo cinétique est donc un bon choix pour étudier les mécanismes élémentaires de la croissance épitaxiale et leur influence sur la morphologie de surface. Cependant, elle nécessite la connaissance de paramètres obtenus par d'autres méthodes, ce qui est un désavantage de la méthode.

### III.1.4. Les méthodes continues

Dans le domaine de la croissance épitaxiale, les méthodes continues traduisent l'évolution microscopique des systèmes par des équations différentielles couplées qui décrivent l'état de la surface en fonction du temps [Villain, 1991]. La concentration d'espèces (adatoms, dimères ou îlots) est déterminée en fonction de mécanismes microscopiques (vitesse de diffusion, vitesse de détachement des atomes d'un îlot, etc) explicitement inclus dans les équations différentielles.

L'étude de l'évolution de la surface d'un cristal, avec les modèles continus, se réduit à l'étude du courant de diffusion de surface, et notamment à l'étude du courant de non-équilibre [Villain, 1991 ; Lai, 1991], d'origine dynamique, qui reflète les processus de diffusion imposés par le flux de dépôt pendant la croissance. Pour la croissance MBE, l'évolution de la surface peut être décrite par l'équation suivante :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \phi - \text{div} \vec{J} \quad (\text{III.2})$$

où  $h$  est la hauteur de la surface dans un point donné à l'instant  $t$ ,  $\phi$  est le flux de dépôt et  $\vec{J}$  est le courant de diffusion, parallèle à la direction initiale de la surface. Il contient à la fois une contribution d'équilibre et une autre de non-équilibre [Krug, 1993].

Les méthodes continues peuvent parfois se retrouver en compétition avec les méthodes Monte Carlo. Elles permettent le calcul des grandeurs physiques globales (des effets élastiques, par exemple, ou plus généralement, des forces à longue portée), mais cependant ne décrivent pas la morphologie de surface comme la distribution spatiale ou la forme des îlots.

La technique Monte Carlo cinétique reste donc la plus adéquate pour discuter de mécanismes microscopiques et de leurs effets sur la morphologie de la surface, ainsi que pour reproduire la croissance réelle avec des ingrédients bien déterminés, modifiables à volonté.

## III.2. La méthode Monte Carlo

La méthode Monte Carlo a été introduite en physique de la matière condensée par *Metropolis et al.* en 1953. Elle porte ce nom (Monte Carlo) parce qu'elle est basée sur l'utilisation de nombres aléatoires. Les techniques Monte Carlo se subdivisent en deux grands groupes :

- les techniques Monte Carlo à l'équilibre qui permettent d'explorer les propriétés d'équilibre des systèmes ;
- les techniques Monte Carlo cinétiques qui décrivent l'évolution temporelle des systèmes hors de l'équilibre.

On peut introduire le principe général de la méthode à l'aide d'une estimation de la valeur du nombre  $\pi$  par la technique Monte Carlo de type **tirage par noir ou blanc**. Cette

estimation peut être réalisée en déterminant l'aire,  $\mathcal{A}$ , d'un cercle. Le cercle de rayon  $\frac{1}{2}$  centré à l'origine du repère des coordonnées est inscrit dans un carré de surface unité (cf. figure III-2) :

$$\pi = 4 \frac{\mathcal{A}_{(\text{cercle})}}{\mathcal{A}_{(\text{carré})}} \quad (\text{III-3})$$

Pour mesurer le rapport des aires,  $A$ , il faut générer à l'ordinateur deux nombres aléatoires compris entre  $-\frac{1}{2}$  et  $\frac{1}{2}$ , utilisés ensuite pour obtenir les coordonnées d'un point  $(x,y)$  situé dans le carré. Si la distance entre ce point et l'origine du repère est inférieure ou égale au rayon de cercle ( $\frac{1}{2}$ ), le point se trouve à l'intérieur du cercle et l'on comptabilise un succès, autrement c'est un échec. Dans cette expérience, seul le hasard intervient. Le nombre de succès est proportionnel à l'aire du cercle, tandis que le nombre d'échecs est proportionnel à l'aire de la région du carré non recouverte par le cercle.

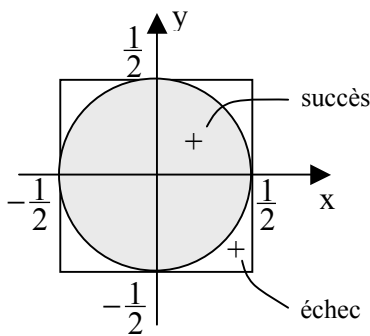


Figure III-2 : Représentation schématique de la densité de probabilité dans le carré.

Ce rapport des aires peut être formalisé de la manière suivante :

$$A = \frac{\int_{x,y} dx dy \Pi(x,y) f(x,y)}{\int_{x,y} dx dy \Pi(x,y)} \quad (\text{III-4})$$

où  $\Pi(x,y)$  est une densité de probabilité qui vaut 1 dans le carré et 0 à l'extérieur et  $f(x,y)$  est une fonction égale à 1 à l'intérieur du cercle et 0 à l'extérieur. Comme une approximation de l'intégrale est la somme, l'équation (III-4) peut s'écrire :

$$A \approx \frac{\sum_{i=1}^N f(x_i, y_i) \Pi(x_i, y_i)}{\sum_{i=1}^N \Pi(x_i, y_i)} \quad (\text{III-5})$$

où  $N$  est le nombre total d'essais. Quand  $N$  points de la densité de probabilité sont évalués, on parle d'**échantillonnage** de la densité de probabilité  $\Pi$ .

Dans la pratique, on génère  $N$  nombres aléatoires compris entre 0 et 1 et distribués suivant une densité de probabilité **uniforme**. Cette densité de probabilité est constante dans l'intervalle  $[0,1[$ , c'est-à-dire que toutes les valeurs comprises entre 0 et 1 sont équiprobables. Le rapport des aires devient alors :

$$A \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i, y_i) \quad (\text{III-6})$$

L'échantillonnage utilisé dans ce cas est **homogène**, ce qui signifie que toutes les régions comprises entre 0 et 1 seront visitées également. On qualifie cet échantillonnage de

**Monte Carlo élémentaire** ou Monte Carlo simple. Cette méthode peut être généralisée pour le cas du calcul d'intégrales de grandes dimensions [Frenkel, 1996 ; Fishman ; 1997].

Si la fonction  $f$  est fortement inhomogène, l'estimation par la méthode Monte Carlo élémentaires est particulièrement inefficace. En effet, les régions où  $f(x,y)$  est faible sont échantillonnées en excès, pendant que celles où  $f(x,y)$  est élevée ne le sont pas assez, ce qui conduit à une convergence excessivement lente du calcul de l'intégrale.

Pour améliorer la convergence, l'idée est de privilégier les régions où la fonction possède des valeurs élevées par rapport à celles où elle est proche de zéro. Plutôt que de générer des nombres aléatoires uniformément répartis, le tirage peut se faire avec une distribution **non uniforme** qui échantillonne mieux les régions où l'intégrale est importante. Cette méthode est appelée **échantillonnage suivant l'importance**.

### III.2.1. La méthode Metropolis

Cette méthode permet l'estimation des moyennes de grandeurs physiques données par la formulation de Gibbs de la mécanique statistique sous la forme d'intégrales multidimensionnelles. Le cas d'une densité de probabilité non uniforme est discuté ensuite dans le cadre d'un ensemble canonique (mécanique statistique de Gibbs), d'un ensemble isobare-isotherme et d'un ensemble grand-canonique.

Dans la description de cette méthode nous nous inspirons de différentes références [Metropolis, 1953 ; Anderson, 1986 ; Frenkel, 1996 ; Fishman, 1997, Hayoun, 2002].

#### III.2.1-A1 L'ensemble canonique

Dans la description de l'ensemble canonique, le nombre  $N$  de particules, le volume  $V$  et la température  $T$  sont considérés **constants**. Seule l'énergie  $U$  fluctue dans chaque point du système. En supposant que l'état microscopique d'une particule  $i$  du système est décrit par un ensemble de variables continues ou discrètes  $\{x_i\}$  (chaque point de l'espace correspond à un état déterminé du système et réciproquement), alors  $\Gamma = \{\{x_1\}, \{x_2\}, \dots, \{x_i\}, \dots, \{x_N\}\}$  décrit une *configuration du système dans l'espace des phases*. Dans cet ensemble statistique, la densité de probabilité, non normalisée, vaut :

$$\Pi(\Gamma) = e^{-\beta U(\Gamma)} \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (\text{III-7})$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann. La densité de probabilité est déduite à partir de la *fonction de partition* du système :

$$Q(N, V, T) = \sum_{\Gamma} e^{-\beta U(\Gamma)} \quad (\text{III-8})$$

La sommation (discrète ou continue) est effectuée sur l'ensemble des configurations  $\Gamma$  du système. La connaissance de la fonction de partition d'un système permet d'accéder à l'ensemble de ses grandeurs thermodynamiques.

Une approximation de la moyenne canonique d'une grandeur physique,  $f$ , est donnée en échantillonnant la densité de probabilité par le choix de  $N$  points  $\Gamma_i$  dans l'espace de phases :

$$\langle f \rangle_{N, V, T} = \frac{\int d\Gamma f(\Gamma) e^{-\beta U(\Gamma)}}{\int d\Gamma e^{-\beta U(\Gamma)}} \approx \frac{\sum_{i=1}^N f(\Gamma_i) e^{-\beta U(\Gamma_i)}}{\sum_{i=1}^N e^{-\beta U(\Gamma_i)}} \quad (\text{III-9})$$

En pratique, les observations expérimentales s'effectuent seulement occasionnellement à  $N$ ,  $V$ ,  $T$  constants. La plupart sont réalisées à nombre de particules  $N$ , pression  $P$  et température  $T$  constants, donc dans le cadre d'un ensemble isobare-isotherme et quelques fois à potentiel chimique  $\mu$ , volume  $V$  et température  $T$  constants, c'est-à-dire dans un ensemble grand-canonique.

### III.2.1-A2 L'ensemble isobare-isotherme

Le système est caractérisé par l'ensemble des variables suivantes : la pression  $P$ , la température  $T$  et le nombre total  $N$  de particules. Comme cet ensemble est généralement appliqué à des systèmes moléculaires et non pas à des systèmes sur réseau, on se restreint aux systèmes continus. La fonction de partition s'écrit :

$$Q(N,P,T) = \frac{\beta P}{\Lambda^{3N} N!} \int_0^\infty dV e^{-\beta PV} \int_0^V d\Gamma e^{-\beta U(\Gamma_V)} \quad (\text{III-10})$$

où  $\Lambda$  est la longueur d'onde thermique de Broglie. La densité de probabilité dans cet ensemble est alors donnée par :

$$\Pi(\Gamma_V) = V^N e^{-\beta PV} e^{-\beta U(\Gamma_V)} \quad (\text{III-11})$$

Les simulations Monte Carlo à pression constante ont été utilisées pour la première fois par Wood [Wood, 1968] dans une modélisation bi-dimensionnelle des disques durs. McDonald [McDonald, 1972] fut le premier à appliquer les simulations à pression constante aux systèmes avec des forces intermoléculaires continues (du type Lennard-Jones).

### III.2.1-A3 L'ensemble grand-canonique

Dans l'ensemble grand-canonique le volume  $V$  du système, la température  $T$  et le potentiel chimique  $\mu$  sont **fixés**. Cet ensemble est adapté pour décrire un système en contact avec un réservoir de particules à température constante (le nombre de particules n'est pas constant, tout comme le volume ne l'est pas dans le cas d'un ensemble isobare-isotherme). Cet ensemble est approprié pour décrire les isothermes d'adsorption et, dans une certaine mesure, la courbe de coexistence pour des systèmes purs.

La fonction de partition s'écrit :

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\Gamma_{(N)}} e^{-(\beta U(\Gamma_{(N)}) + \mu N)} \quad (\text{III-12})$$

où la sommation (discrète ou continue) est effectuée sur l'ensemble des configurations  $\Gamma_{(N)}$  du système.

La densité de probabilité correspondante est donnée par :

$$\Pi(\Gamma_{(N)}) = \frac{e^{(\beta \mu N) V^N}}{\Lambda^{3N} N!} e^{-\beta U(\Gamma_{(N)})} \quad (\text{III-13})$$



La méthode Monte Carlo grand-canonique a été utilisée pour la première fois par Norman et Filinov [Norman, 1969] pour des fluides classiques et ensuite étendue et améliorée par plusieurs auteurs pour différents systèmes [Adams, 1975 ; Rowley, 1975 ; Yao, 1982 ; Valleau, 1980 ; van Megen 1980 etc.].

Jusqu'ici on a exposé brièvement trois méthodes possibles pour le choix des  $N$  configurations utilisées pour échantillonner la densité de probabilité : le tirage par noir ou blanc (le moins précis), le Monte Carlo élémentaire et l'échantillonnage suivant l'importance (le plus efficace). Ces trois méthodes constituent des méthodes d'échantillonnage direct, c'est-à-dire que chaque configuration est choisie de manière indépendante des autres. La partie difficile de ces méthodes est de déterminer les  $N$  configurations indépendantes qui échantillonnent correctement la densité de probabilité désirée.

Généralement, une quatrième méthode est utilisée dans la physique statistique, méthode qui est basée sur les **chaînes de Markov**. Elle peut être employée pour traiter l'évolution temporelle des systèmes vers l'équilibre thermodynamique.

### III.2.1-B Chaîne de Markov

Une chaîne de Markov est une marche aléatoire dans l'espace des phases, construite de telle manière que la distribution limite des états converge vers  $\Pi(\Gamma)$ . Dans une chaîne de Markov chaque état ne dépend explicitement que de l'état précédent et appartient à un ensemble fini d'états appelé *espace des états* :  $\{\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_a, \dots, \Gamma_b, \dots, \Gamma_n\}$ . L'ordre dans lequel les états se succèdent n'a aucune signification physique. Pour simplifier, on va dénoter les états :  $\{1, 2, \dots, a, \dots, b, \dots, n\}$ .

Certaines conditions doivent être satisfaites pour que chaque chaîne de Markov converge vers la distribution correcte  $\Pi(\Gamma)$  :

- 1) la chaîne de Markov doit être **ergodique**, c'est-à-dire que dans cette chaîne chaque état peut éventuellement être atteint à partir d'un autre état quelconque.
- 2) *le nombre de déplacements acceptés quittant l'état  $a$  doit être exactement égal au nombre de déplacements conduisant à l'état  $a$  à partir de tous les autres états  $b$ .* Ceci correspond à un état stationnaire.

Soit  $p(a \rightarrow b)$  la probabilité de transition de l'état  $a$  vers l'état  $b$ . La condition stationnaire s'écrit :

$$p(a \rightarrow b) \sum_b \Pi(a) = \sum_b p(b \rightarrow a) \Pi(b) \quad (\text{III-14})$$

- 3) une condition suffisante, mais non nécessaire, peut être imposée à une chaîne de Markov : *à l'équilibre, le nombre moyen de déplacements acceptés à partir d'un quelconque état  $a$  vers n'importe quel état  $b$  est exactement égal au nombre moyen de déplacements inverses.* C'est la condition de **microréversibilité** (ou de bilan détaillé) :

$$p(a \rightarrow b) \Pi(a) = p(b \rightarrow a) \Pi(b) \quad (\text{III-15})$$

Les deux premières conditions évitent le risque de rester piégé dans une région de l'espace des configurations (ce qui pourrait mener à une mauvaise évaluation de l'intégrale).

Pour que les tentatives (les essais) de passage de l'état  $a$  à l'état  $b$  soient acceptées ou rejetées, il suffit de vérifier que :

$$p(a \rightarrow b) = \min\left(1, \frac{\Pi(b)}{\Pi(a)}\right) \quad (\text{III-16})$$

Considérons le cas d'un système statistique, la probabilité d'acceptation donnée par la relation (III-16) peut s'exprimer comme :

$$p(a \rightarrow b) = \min(1, e^{-\beta \delta U}) \quad (\text{III-17})$$

où  $\delta U$  représente la variation d'énergie entre le nouvel état et l'ancien :  $\delta U = U_b - U_a$ .

Si  $\delta U < 0$ , la probabilité de l'état  $b$  est plus grande que la probabilité de l'état  $a$  et, par conséquent, le passage est accepté.

Si  $\delta U > 0$ , le changement d'état est accepté avec une probabilité :  $\frac{\Pi(b)}{\Pi(a)} = e^{-\beta \delta U}$ . Pour décider, un nombre aléatoire  $\xi$  est généré dans l'intervalle  $[0,1[$  dans une distribution uniforme. Si  $\xi < e^{-\beta \delta U}$  le passage est accepté, sinon il est rejeté et le nouvel état du système est toujours l'état  $a$  (cf. figure III-3).

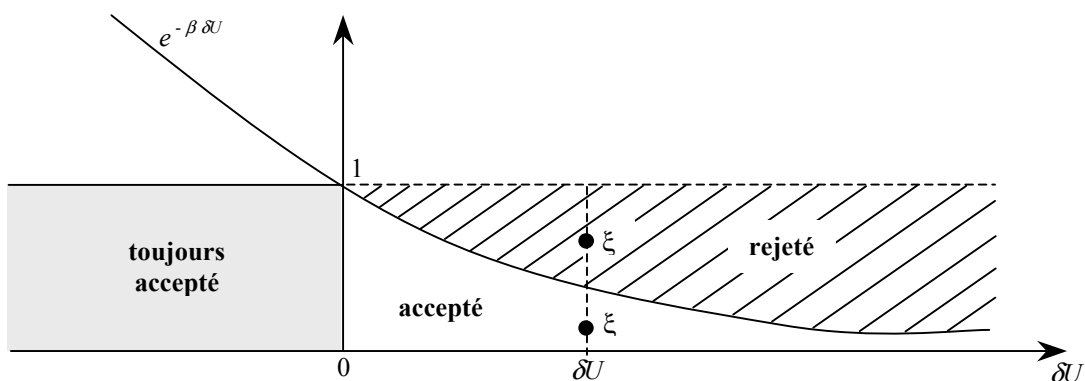


Figure III-3: Représentation schématique de la probabilité d'acceptation [Hayoun, 2002].

Il faut noter que dans l'algorithme de Metropolis introduit ici, un seul taux de transition est explicitement calculé par pas avec une probabilité de rejet de la configuration d'essai correspondante. Il y a également d'autres méthodes à pas adaptatifs [Adam, 1999].

La **méthode de Metropolis** permet de reconstruire la distribution des états d'un système thermodynamique à l'équilibre. Cependant, le champ d'application de cette méthode est limité essentiellement par deux facteurs. La première limitation concerne *le modèle énergétique* adopté pour la description des interactions. Qu'il s'agisse d'une énergie potentielle empirique ou bien d'une approche quantique plus compliquée, la description des interactions repose toujours sur des approximations importantes. Le second facteur, inhérent à l'utilisation des ordinateurs, est lié à *la taille réduite du système* que l'on peut simuler. La capacité de mémoire et la puissance des ordinateurs imposent cette taille limite, qui évolue donc avec les ordinateurs eux-mêmes.

### III.2.2. Monte Carlo cinétique

Le terme de "Kinetic Monte Carlo" (Monte Carlo cinétique) a été employé pour la première fois en 1992 par *Metiu et al.* [Metiu, 1992] en montrant l'importance des simulations Monte Carlo cinétiques (appelées jusque là "simulations Monte Carlo stochastiques" [Marmorkos, 1990]) dans la reproduction des observations expérimentales de la croissance. Depuis, le terme est couramment utilisé pour décrire les modèles cinétiques [Ratsch, 1994 ; Barkema, 1994 ; Breeman, 1996].

En général, la méthode Monte Carlo cinétique est utilisée pour simuler l'évolution d'un système physique à travers l'échantillonnage numérique (utilisation des chaînes de Markov) des processus stochastiques. Tandis que la méthode Monte Carlo Metropolis est appliquée aux systèmes près de l'équilibre thermique, la méthode Monte Carlo cinétique permet d'étudier des processus hors de l'équilibre [Binder, 1992]. En effet, la principale différence entre les deux techniques est que la méthode Metropolis est basée sur l'acceptation ou non d'un nouvel état par rapport à son état énergétique (ce qui peut mener à de très nombreux mouvements avant d'atteindre un état stable), alors que la méthode Monte Carlo cinétique est basée sur des transitions d'états calculés à partir d'un modèle dynamique et qu'à chaque pas correspond un mouvement (de plus, le temps réel est pris en compte).

#### III.2.2-A Utilisation des chaînes de Markov

Supposons que les états  $\Gamma_i$  dans l'espace des états (voir III.2.1-C) soient discrets et que le système physique soit dans un état initial donné. Le changement d'état est suffisamment rare pour que les atomes soient considérés dans un état d'équilibre thermodynamique local. En considérant la succession d'états  $\Gamma_0, \Gamma_1, \Gamma_2, \dots$  comme l'évolution temporelle du système, la probabilité que le système se trouve dans l'état  $\Gamma$  au temps  $t$  est alors  $\Pi(\Gamma, t)$ . L'évolution temporelle de la distribution de probabilité des états d'une chaîne de Markov s'écrit sous la forme d'une **équation Maître**:

$$\frac{d\Pi(\Gamma, t)}{dt} = \sum_{\Gamma'} v(\Gamma' \rightarrow \Gamma) \Pi(\Gamma', t) - \sum_{\Gamma'} v(\Gamma \rightarrow \Gamma') \Pi(\Gamma, t) \quad (\text{III-18})$$

où :  $v(\Gamma \rightarrow \Gamma')$  (ou  $v_{\Gamma\Gamma'}$ , pour la simplicité) est la **probabilité de passage par unité de temps** (fréquence de passage) de l'état  $\Gamma$  vers l'état  $\Gamma'$ . Le premier terme de l'équation (III-18) décrit la vitesse à laquelle l'état  $\Gamma$  se peuple à partir des autres états, pendant que le second terme décrit la vitesse à laquelle l'état  $\Gamma$  se dépeuple vers les autres états. La solution de cette équation Maître est obtenue (pendant les simulations) en choisissant aléatoirement parmi les diverses transitions possibles et en acceptant des transitions particulières avec des probabilités prédéfinies. Pour chaque transition, le temps est incrémenté en fonction de la transition réalisée [Fichthorn, 1991].

#### III.2.2-B Choix d'un événement

Le Monte Carlo cinétique implique donc une succession d'états choisis selon une probabilité statistique. La question qui se pose est : comment décider l'état suivant et avec quelle probabilité effectuer le passage ?

Plusieurs algorithmes existent pour choisir le prochain état, mais nous exposerons ici seulement l'algorithme utilisé dans notre modèle où un événement de passage est choisi avec une probabilité qui dépend de sa fréquence de réalisation.

Considérons un état initial donné  $\Gamma$  et un état différent  $\Gamma'$  parmi les  $N$  états possibles du système. La différence entre les deux états est donnée par un changement de l'état discret de la particule  $i$  de  $\{x_i\}$  (ou  $n$  pour simplification) vers  $\{x_i\}$  (ou  $m$ ). La fréquence de passage de la particule  $i$  de l'état  $n$  vers un des états  $m$  sera :

$$r_i = \sum_{m \neq n} v_{nm}^i \quad (\text{III-19})$$

La fréquence de passage du système total est donnée par :

$$R = \sum_i r_i \quad (\text{III-20})$$

Un seul événement de passage d'un état  $n$  vers un état  $m$  de l'atome  $i$  est choisi avec une probabilité relative:

$$p_{nm}^i = \frac{v_{nm}^i}{R} \quad (\text{III-21})$$

Lorsque l'événement est choisi avec cette probabilité, l'avancement temporel  $\Delta t$  est donné par la fréquence de réalisation d'un événement dans le système total :

$$\Delta t = -\frac{\ln p}{R} \quad (\text{III-22})$$

où  $p$  est un nombre aléatoire uniforme dans l'intervalle  $[0,1[$ .

La méthode Monte Carlo cinétique permet donc de simuler l'évolution d'un système (contenant  $\sim 10^6$  atomes) d'un état à un autre en tenant compte d'un nombre fini de processus pouvant survenir. Elle prend en compte des ingrédients physiques essentiels à la croissance (dépôt, diffusion, désorption) en ayant la capacité et la vitesse de déposer plusieurs couches atomiques et ainsi en permettant des comparaisons détaillées avec, par exemple, des mesures expérimentales de diffraction d'électrons et de microscopie tunnel [Vvedensky,1996]. Cependant, beaucoup de détails concernant le système étudié sont négligés dans ces simulations (utilisation d'approximations). Elle utilise dans les simulations des paramètres obtenus par d'autres méthodes. Dans ce cas aussi la capacité mémoire et la puissance des ordinateurs limitent la taille du système que l'on peut simuler à quelques dizaines de nanomètres.

### III.3. Modèles utilisés

La modélisation de la croissance cristalline est fondamentale puisqu'elle permet d'une part de prévoir l'évolution des phénomènes expérimentaux enregistrés lors de la croissance par jets moléculaires, et d'autre part, de comprendre les phénomènes microscopiques responsables de l'apparition d'un mode de croissance particulier.

Dans ce travail de thèse nous avons utilisé deux modèles différents : un modèle **cinétique** pour l'étude microscopique des mécanismes de croissance et un modèle **statistique-thermodynamique** pour l'étude de l'évolution de la morphologie des îlots de Ge.

Pour parvenir à comprendre les mécanismes microscopiques qui régissent la croissance épitaxiale de Si(SiGe) sur un substrat de Si, des simulations Monte Carlo cinétiques ont été réalisées en collaboration avec Arnaud Videcoq (Laboratoire des Sciences et Matériaux pour l'électronique et d'Automatique (LASMEA), Clermont-Ferrand) qui est l'auteur du modèle du départ. Ce modèle a été modifié et adapté au Si au cours de cette thèse.

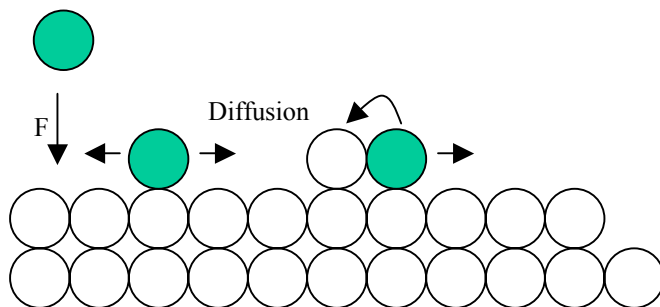
L'étude thermodynamique a été réalisée en collaboration avec le Professeur Pantelis C. Kelires du Département de Physique de l'Université de Crète, qui est l'auteur du code utilisé dans toutes nos simulations à l'équilibre.

### III.3.1. Le modèle cinétique

Le modèle utilisé décrit la surface de Si par une matrice à deux dimensions, dont les éléments représentent la hauteur en chaque site de la surface (modèle Solid On Solid). Le cristal est supposé avoir une structure cubique, où chaque atome est entouré de quatre voisins de façon tétraédrique. Les liaisons pendantes et les défauts ponctuels ne sont pas pris en compte par ce modèle. Des conditions de périodicité aux limites de la surface sont imposées, de sorte que la particule qui disparaît d'un côté lors d'un événement de diffusion, réapparaît sur le bord opposé.

De façon schématique, les événements microscopiques possibles pendant la croissance cristalline sont : le **dépôt** des atomes et leur **diffusion** sur la surface (cf. figure III-3). Le choix de l'événement (dépôt ou diffusion) se fait aléatoirement, avec une probabilité qui dépend de la fréquence de réalisation de chaque événement (voir III.2.2-B). Lors du choix d'un événement de dépôt, l'atome est déposé, de manière aléatoire également, sur un site de la surface avec un paramètre uniforme, ajustable à souhait, le flux de dépôt  $F$ , exprimé en monocouche par seconde ( $\text{MC.s}^{-1}$  ou encore nombre d'atomes déposés par unité de temps).

Une fois déposé, l'adatome peut diffuser dans les quatre directions de la surface. Lors d'un événement de diffusion, l'atome qui va diffuser est choisi aléatoirement aussi, en rapport avec les taux de diffusion de chaque atome sur la surface (détaillés ensuite dans le paragraphe IV.1.2.), puis sa direction de diffusion est encore choisie, en fonction des fréquences de diffusion dans les quatre directions, par le tirage d'un nombre au hasard. La caractéristique de la méthode Monte Carlo cinétique réside dans le fait que lorsqu'un événement a été choisi, il est réalisé avec une probabilité de 1.



**Figure III-3 :** Illustration unidimensionnelle du modèle cinétique utilisé : les cercles vides représentent les atomes de la surface et les cercles verts, accompagnés par des flèches, les événements possibles.

Le taux de diffusion d'un adatome sur un site donné est égal à la somme des fréquences de diffusion dans chaque direction, lesquelles sont données, individuellement, par la loi d'Arrhénius :

$$D = D_0 e^{-\frac{E_D}{k_B T}} \quad (\text{III-23})$$

où :  $D_0$  est le facteur pré-exponentiel,  $E_D$  est la barrière énergétique que l'adatomé doit franchir pour diffuser dans la direction considérée et  $k_B T$  est l'énergie thermique que possède l'adatomé.  $D_0$  joue le rôle d'une fréquence d'essai d'un adatomé de la surface et il lui est

assigné la valeur :  $D_0 = \frac{2k_B T}{h}$ , où  $h$  est la constante de Planck. La barrière énergétique,  $E_D$ ,

est une fonction de l'énergie de diffusion de l'adatomé sur la surface, de l'énergie de liaison, et du nombre des plus proches voisins coplanaires. En effet, un atome lié à des voisins dans le même plan doit briser ces liaisons avant de pouvoir diffuser sur la surface. Le respect du bilan détaillé demande que la diffusion de tous les atomes soit permise, même celle de ceux qui possèdent 4 voisins et sont donc dans la couche de surface. Cependant, la probabilité que les atomes avec 3 et 4 voisins diffusent est très faible sinon à haute température. Par souci de diminuer le nombre des configurations à traiter, et donc de diminuer le temps de calcul, on admettra dans la suite que la probabilité d'un événement de diffusion d'atomes à 3 et 4 voisins est négligeable, et que seulement les atomes isolés et ceux avec 1 ou 2 voisins peuvent diffuser. Dans ce modèle nous négligeons aussi la désorption des atomes de Si, ce qui est raisonnable aux températures qui nous intéressent.

On considère qu'une monocouche atomique complète a été déposée quand le nombre d'atomes déposés est égal au nombre de sites que compte la surface.

### III.3.2. Le modèle statistique-thermodynamique

Dans le but d'étudier si la présence des marches monoatomiques d'une surface vicinale de Si a un effet significatif sur la morphologie des îlots de Ge nous avons utilisé une approche statistique-thermodynamique de "quasi-équilibre" basée sur des simulations Monte Carlo avec un échantillonnage de Metropolis. L'énergie potentielle est l'ingrédient principal de ces simulations. Afin de modéliser les interactions atomiques et les énergies d'un système réel, on a employé le potentiel interatomique empirique pour les systèmes à plusieurs composants proposé par Tersoff [Tersoff, 1989]. Après avoir déterminé les potentiels pour les systèmes élémentaires : Si [Tersoff, 1988] et Ge [Tersoff, 1989], le potentiel est alors généralisé pour traiter des mélanges de ces éléments. Il est déterminé en utilisant un schéma simple d'interpolation. L'énergie est calculée comme la somme des interactions entre les « paires » :

$$E = \sum_i E_i = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} \quad (\text{III-24})$$

où :

$$V_{ij} = f_c(r_{ij})[f_R(r_{ij}) + b_{ij}f_A(r_{ij})] \quad (\text{III-25})$$

avec :

$$f_R(r_{ij}) = A_{ij} e^{-\lambda_{ij} r_{ij}}, \quad f_A(r_{ij}) = -B_{ij} e^{-\mu_{ij} r_{ij}} \quad (\text{III-26})$$

$$b_{ij} = \chi_{ij} (1 + \beta_i^{n_i} \zeta_{ij}^{n_i})^{-1/2n_i}, \quad \zeta_{ij} = \sum_{k \neq i,j} f_c(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \quad (\text{III-27})$$

Les coefficients  $i, j$  et  $k$  désignent les espèces atomiques dans le système,  $r_{ij}$  est la longueur de la liaison  $ij$  et  $\theta_{ijk}$  est l'angle entre les liaisons  $ij$  et  $ik$ . La fonction  $f_c$  limite le domaine d'interactions seulement aux premiers voisins, tandis que  $b_{ij}$  est une fonction pour les liaisons ayant une dépendance angulaire incluse dans la fonction  $g(\theta_{ijk})$ . Des détails sur ces termes peuvent être trouvés dans [Tersoff, 1989].

La technique à la base de cette approche est une combinaison entre **la méthode Monte Carlo isobare-isotherme** et **la méthode Monte Carlo grand-canonique** (voir III.2.1-B2 et III.2.1-B3). Cette méthode permet de mettre le système dans un l'équilibre parfait grâce à un échantillonnage en juste proportion dans l'espace de phases. Dans cet ensemble combiné utilisé dans notre modèle, le nombre total des atomes, la pression, la température et le potentiel chimique sont considérés constants. On impose au système de garder le nombre d'atomes de chaque espèce inchangé, en gardant de cette façon la composition totale du système constante.

Dans l'algorithme Monte Carlo continu employé pour cette étude, la diffusion est modélisée à travers des **échanges interatomiques d'identité** de type "identity flips" d'Ising : on choisit aléatoirement deux atomes, un de Si et l'autre de Ge, à n'importe quelle distance l'un de l'autre et on essaie d'échanger leur identité (de Si en Ge et vice versa). L'acceptation de chaque mouvement dépend de la température et de l'environnement local. Plus la température est élevée, plus grande est la probabilité que le mouvement soit accepté. Un échange d'identité proche de la surface est plus facilement accepté qu'un échange à l'intérieur du substrat, parce que les barrières d'énergie sont plus basses à la surface ; l'environnement est donc plus flexible pour recevoir des changements. Au bout de plusieurs milliers de sauts (d'échanges d'identité) par site, la composition peut être considérée à l'équilibre et les occupations moyennes pour chaque site peuvent être estimées. Les échanges d'identité (Si - Ge) sont accompagnés par des mouvements atomiques aléatoires, en conformité avec l'algorithme Metropolis, et par des changements du volume uniquement dans la direction de croissance. Ce modèle a été utilisé avec succès pour l'étude des propriétés d'équilibre des alliages contraints de SiGe(C) [Kelires, 1989 ; Kelires, 1995 ; Kelires, 1997 ; Sonnet, 2002].

Les déplacements atomiques aléatoires traditionnels Monte Carlo ( $s^N \rightarrow s'^N$ ), conduisant à un changement d'énergie potentielle  $U \rightarrow U'$  (énergie qui dépend des 3N coordonnées atomiques  $s$ ) et à des changements du volume  $V \rightarrow V'$ , sont acceptés avec une probabilité :

$$P_{acc} \propto e^{-\frac{\Delta W}{k_B T}} = \text{Min}[1, \exp(-\beta \Delta W)] \quad (\text{III-28})$$

où :

$$\Delta W = (U' - U) + P(V' - V) - N k_B T \ln \left( \frac{V'}{V} \right) \quad (\text{III-29})$$

Pour les essais de déplacement qui choisissent une particule parmi les N particules du système au hasard et avec une probabilité égale de changer son identité,  $i$ , avec une autre identité possible du système,  $i'$ , la probabilité d'acceptation est donnée par :

$$P_{acc}^{iden}(i \rightarrow i') = \text{Min}[1, \exp(-\beta \Delta U(s^N))] \propto e^{-\beta \Delta U(s^N)} \quad (\text{III-30})$$

$\Delta U(s^N)$  dénote le changement survenu dans l'énergie potentielle dû au changement d'identité ( $i \rightarrow i'$ ). Chaque tentative de mouvement est accompagnée, dans le modèle, des **relaxations** prédéfinies des plus proches atomes voisins (nn). Ainsi, l'énergie potentielle de l'alliage  $s$  s'écrit comme une somme de trois termes :

$$\Delta U(s^N) = \Delta U_{dépl}(s^N \rightarrow s'^N) + \Delta U_{flip}(s^N) + \Delta U_{relax}(s^N \rightarrow s'^N) \quad (\text{III-31})$$

Le premier terme est dû aux déplacements atomiques aléatoires, le deuxième terme est dû aux changements interatomiques (aux modifications des liaisons chimiques), pendant que le

troisième terme est dû aux relaxations qui accompagnent le mouvement. Les deux derniers termes de l'équation (III-31) vont remplacer  $\Delta U(s^N)$  dans l'équation (III-30). L'effet combiné de ces deux termes peut être exprimé comme :

$$\Delta U(s^N) = E_{\text{groupe}} \left( i \rightarrow i', \sum_{k=1}^m \sum_{j=1}^3 \Delta s_k^j(r_{0k}^j) \right) - E_{\text{groupe}}^0 \quad (\text{III-32})$$

L'énergie est estimée réellement, avant et après le mouvement, seulement sur le groupe des atomes affectés par le mouvement et les relaxations, au lieu d'être estimée sur le système entier. Ce qui permet de faire cette simplification vient du fait que dans le potentiel de Tersoff, comme dans d'autres potentiels empiriques (le potentiel Stillinger –Weber [Stillinger, 1985], par exemple), l'énergie totale du système peut être décomposée en contributions atomiques (voir équation (III-24), et ainsi seulement les énergies des atomes affectés par les mouvements doivent être recalculées. Ceci sauve une énorme quantité de temps de simulation. Chaque voisin le plus proche peut être relaxé en s'éloignant ou en se rapprochant de l'atome central (l'atome qui change son identité de  $i$  à  $i'$  et qui est noté 0) dans la direction de la liaison  $r_{0k}$ , ce qui veut dire que chaque coordonnée  $s^j$  peut être modifiée de la manière suivante :

$$\Delta s_k^j(r_{0k}^j) = A_{\text{liaison}} r_{0k}^j \quad (\text{III-33})$$

avec :

$$A_{\text{liaison}} = \left( b_{0k} [i'(0), i(k)] - |r_{0k}| \right) \frac{\chi_{\text{rel}}}{|r_{0k}|} \quad (\text{III-34})$$

où  $b_{0k}$  est la longueur d'équilibre de la liaison volumique entre les atomes 0 (après le saut) et  $k$ . Le paramètre de relaxation,  $\chi_{\text{rel}}$ , variant entre 0.0 et 1.0, décide combien l'amplitude de la relaxation devrait être. Pour des valeurs s'approchant de l'unité ( $\chi_{\text{rel}} \approx 1$ ), c'est-à-dire quand la liaison se relaxe jusqu'à sa valeur volumique idéale, le taux d'échanges atomiques réussis diminue (mais reste toujours plus élevé que pour  $\chi_{\text{rel}} = 0$ ) à cause de la contrainte des autres liaisons (de derrière) des atomes voisins.

Pour réaliser les simulations nous utilisons des structures avec des nombres d'atomes variant entre 30000 et 70000 atomes et avec des conditions aux limites périodiques dans les directions latérales.



**Références bibliographiques :**

**Adam E.**, Thèse de Doctorat "Etudes de surfaces et d'interfaces dans le cadre de la Physique statistique", Univ. Joseph Fourier – Grenoble 1, **1999**

**Adams D. J.**, Mol. Phys. 29, pg. 307, **1975**

**Alder B. J.**, Wainwright T. E., J. Chem. Phys. 27, pg.1208, **1957**

**Alder B. J.**, Wainwright T. E., J. Chem. Phys. 31, pg. 459, **1959**

**Anderson H. L.**, J. Stat. Phys. 43, pg. 731, **1986**

**Barkema G. T.**, Biham O., Breeman M., Boerma D. O., Vidali G., Surf. Sci. 306, pg. L569, **1994**

**Binder K.**, Heermann D. W., "Monte Carlo Simulation in Statistical Physics: an Introduction", Springer-Verlag, New York, **1992**

**Breeman M.**, Barkema G. T., Langelaar M. H., Boerma D. O., Thin Solid Film 272, pg. 195, **1996**

**Dalla Torre J.**, Thèse de Doctorat "Simulation à l'échelle atomique de la croissance de films minces", Univ. Paul Sabatier, Toulouse, **2000**

**Fichthorn K. A.**, Weinberg W. H., J. Chem. Phys. 95, pg. 1090, **1991**

**Fishman G. S.**, "Monte Carlo: Concepts, Algorithms and Applications", Springer-Verlag, **1997**

**Frenkel D.**, Smit B., "Understanding Molecular Simulation", Academic Press, **1996**

**Hayoun M.**, École "Simulation Numérique en Matière Condensée", Jussieu, Paris, **2002**

**Hohenberg P.**, Kohn W., Phys. Rev. 136, pg. B864, **1964**

**Hohenberg P.**, Platzman P. M., Phys. Rev. 152, pg. 198, **1966**

**Kelires P. C.**, Tersoff J., Phys. Rev. Lett. 63, pg. 1164, **1989**

**Kelires P. C.**, Phys. Rev. Lett. 75, pg.1114, **1995**

**Kelires P. C.**, Kaxiras E., Phys. Rev. Lett. 78, pg. 3479, **1997**

**Kohn W.**, Sham L. J., Phys. Rev. 140, pg. 1133, **1965**

**Krug J.**, Plischke M., Siegert M., Phys. Rev. Lett. 70, pg. 3271, **1993**

- Lai Z. W.**, Das Sarma S., Phys. Rev. Lett. 66, pg. 2348, **1991**
- Marmorkos I. K.**, Das Sarma S., Surf. Sci. Lett. 237, North-Holland, pg. L411, **1990**
- McDonald I. R.**, Mol. Phys. 23, pg. 41, **1972**
- Metiu H.**, Yan-Ten Lu, Zhenyu Zhang, Science 255, n° 5048, pg. 1088, **1992**
- Metropolis N.**, Rosenbluth A. W., Rosenbluth M. N., Teller A. H., Teller E., J. Chem. Phys. 43, pg. 1087, **1953**
- Norman G. E.**, Filinov V. S., High Temp. (USSR) 7, pg. 216, **1969**
- Ratsch C.**, Zangwill A., Šmilauer P., Vvedensky D. D., Phys. Rev. Lett. 72, pg. 3194, **1994**
- Rowley L.A.**, Nicholson D., Parsonage N.G., J. Comp. Phys. 17, pg. 401, **1975**
- Sonnet Ph.**, Kelires P. C., Phys. Rev. B 66, pg. 205307, **2002**
- Stillinger F.**, Weber T., Phys. Rev. B 31, pg. 5262, **1985**
- Tersoff J.**, Phys. Rev. B 39, pg. 5566, **1989**
- Tersoff J.**, Phys. Rev. B 38, pg. 9902, **1988**
- Valleau J. P.**, Cohen L. K., J. Chem. Phys. 72, pg. 5935, **1980**
- van Gunsteren W. F.**, Berendsen H. J. C., Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 29, pg. 992, **1990**
- van Kampen N. G.**, Stochastic Proc. in Phys. and Chem., North-Holland, Amsterdam, **1981**
- van Megen W.**, Snook I. K., J. Chem. Phys. 73, pg. 4656, **1980**
- Villain J.**, J. de Physique I 1, pg. 19, **1991**
- Vvedensky D. D.**, Computational Mat. Sci. 6, pg. 182, **1996**
- Wood W. W.**, J. Chem. Phys. 48, pg. 415, **1968**
- Yao J.**, Greenkorn R. A., Chao K. C., Mol. Phys. 46, pg. 587, **1982**



## Chapitre IV

# Etude expérimentale et modélisation des instabilités de croissance

L'emploi des instabilités de croissance constitue un moyen efficace et peu coûteux de structuration des surfaces à des échelles de l'ordre du nanomètre, comme on a pu le voir dans les chapitres précédents. Dans ce chapitre nous illustrerons à la fois d'un point de vue expérimental et d'un point de vue théorique, grâce à la modélisation Monte Carlo cinétique, la mise en œuvre et l'étude de tels phénomènes d'auto-structuration dans le cas de la croissance épitaxiale par EJM des surfaces de  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  (avec  $x$  variant entre 0 et 0.3) sur des substrats vicinaux de Si(001) ou Si(111). D'abord nous nous intéresserons à l'évolution, en fonction de la température de croissance et de l'épaisseur de la couche déposée, de la morphologie de surface lors de l'homoépitaxie Si/Si. Dans cette partie, nous allons voir que la morphologie de la couche épitaxiée change significativement pour de faibles variations des paramètres expérimentaux et que cette morphologie dépend de l'orientation initiale du substrat (désorienté à partir de (001) ou de (111)). Nous présenterons également les simulations Monte Carlo cinétiques de la croissance, simulations qui reproduisent les observations expérimentales et qui permettent la compréhension des mécanismes atomistiques intimes conduisant à la structuration du substrat. Ensuite nous montrerons des résultats obtenus principalement expérimentaux, concernant l'hétéroépitaxie de SiGe/Si. En particulier, nous étudierons l'influence de la concentration en Ge, de l'épaisseur du dépôt et de la température de croissance sur la morphologie des couches déposées.

Les échantillons utilisés pour l'étude expérimentale ont été réalisés grâce à la technique EJM par sources solides (voir Annexe). La morphologie de surface des échantillons a été analysée *ex-situ* par AFM à l'air.

### IV.1. Si/Si(001)

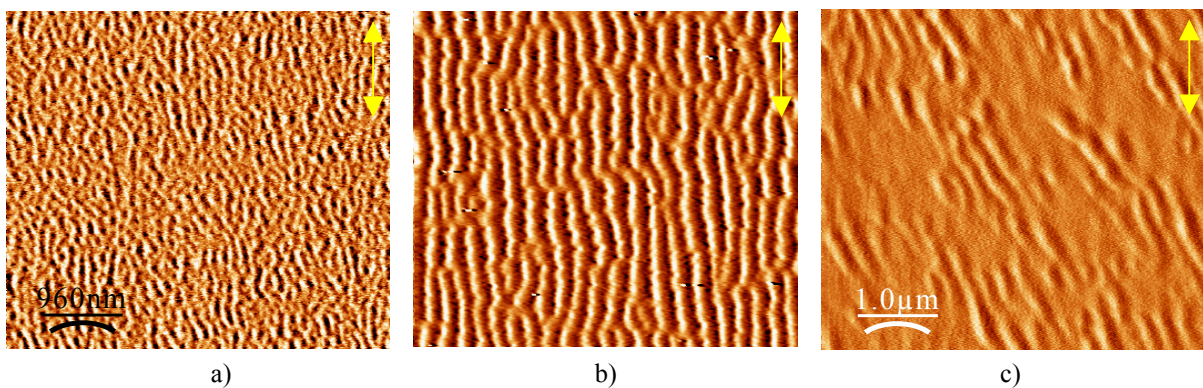
Comme nous l'avons vu au Chapitre I, afin de minimiser l'énergie libre, les atomes d'une surface de Si(001) se réarrangent en formant des dimères, ce qui induit la formation de deux types de domaines reconstruits : soit  $(2 \times 1)$  soit  $(1 \times 2)$ . A cause de cette reconstruction, la surface vicinale de Si(001) est **anisotrope**, caractéristique qui joue un rôle très important dans la dynamique de la surface, comme nous allons le voir par la suite.

#### IV.1.1. Résultats expérimentaux

Pour parvenir à réaliser de façon reproductible des substrats nano-structurés grâce à des instabilités de croissance, il est essentiel de connaître et de contrôler l'influence des conditions expérimentales sur la morphologie d'une couche épitaxiée. Dans cette partie, nous nous sommes intéressés principalement à l'évolution de la morphologie d'une surface vicinale avec la température de croissance et avec le temps de dépôt (l'épaisseur déposée).

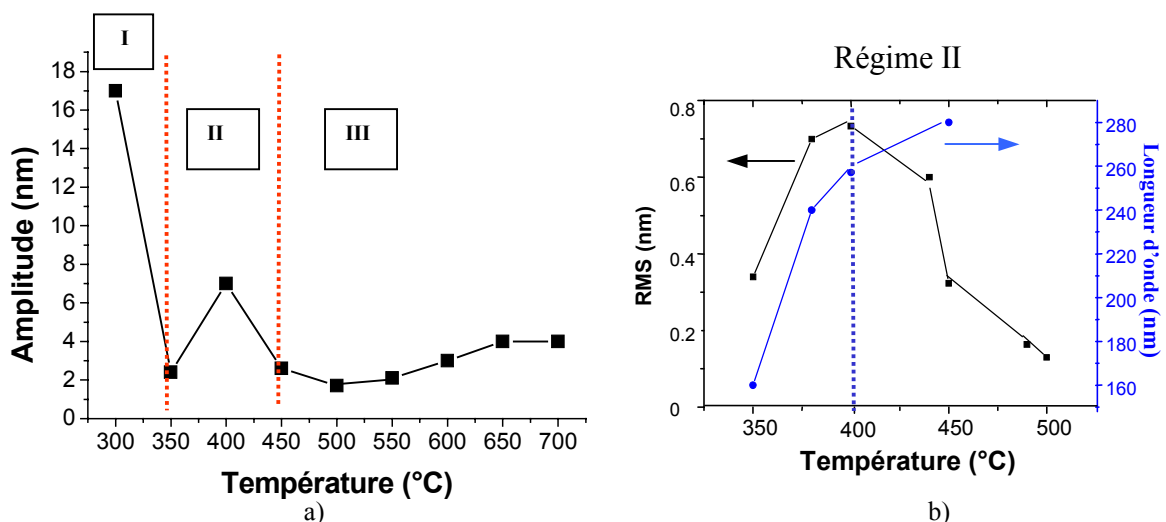
### IV.1.1-A Evolution avec la température de croissance

Les expériences de croissance du Si ont été effectuées sur des substrats vicinaux de Si(001), dont la surface fait un angle de  $1.5^\circ$  dans la direction [110] de la surface à haute symétrie. Les résultats ont montré l'existence de trois régimes de croissance en fonction de la température de dépôt. Le premier régime est le **régime à basse température** ( $T \leq 350^\circ\text{C}$ ) ou le régime de croissance par nucléation d'îlots 3D (cf. figure IV-1a). Ce régime est caractérisé par une augmentation progressive avec le temps de dépôt de la rugosité de la surface. En augmentant la température de croissance de  $\sim 50^\circ\text{C}$ , une ondulation de la surface est observée. Cette ondulation est orientée le long des bords de marches monoatomiques du substrat. C'est le régime où **l'instabilité de mise en paquets de marches** se développe (cf. figure IV-1b). A plus haute température ( $T \geq 450^\circ\text{C}$ ) l'instabilité commence à disparaître en se désorientant par rapport aux bords de marches (cf. figure IV-1c) et **la croissance par avancée des bords de marches** se stabilise.



**Figure IV-1 :** Images AFM ( $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ) d'une surface de Si(001), désorientée de  $1.5^\circ$ , après le dépôt de 500 nm Si à : a)  $T=350^\circ\text{C}$  ; b)  $T=400^\circ\text{C}$  ; c) à  $T=450^\circ\text{C}$ . On voit trois régimes différents de croissance : le régime à basse température (régime I), le régime d'instabilité (régime II) et le régime caractérisé par l'avancement des bords de marches (régime III). Les flèches marqués sur les images indiquent la direction des marches.

L'évolution de l'amplitude de l'instabilité ( $h(x)$ ) en fonction de la température de croissance (cf. figure IV-2a) montre que l'amplitude maximale de l'instabilité apparaît à  $\sim 400^\circ\text{C}$ , après la disparition de la rugosité cinétique à basse température (autour de  $350^\circ\text{C}$ ).



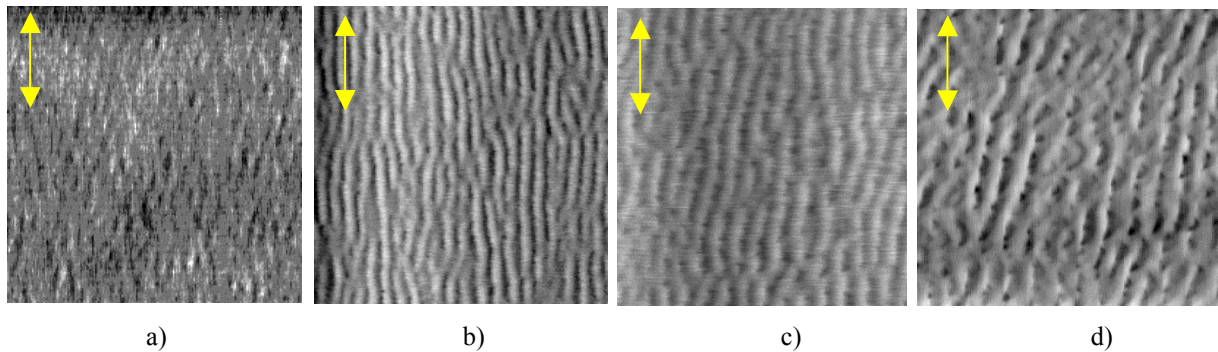
**Figure IV-2 :** a) Evolution de l'amplitude de l'instabilité avec la température de croissance ; b) régime II ( $350^\circ\text{C} - 450^\circ\text{C}$ ) : évolution de l'amplitude (en noir) et de la longueur d'onde (en bleu). Le RMS est défini à travers la relation:  $(\text{RMS})^2 = \langle (h(x) - \langle h \rangle)^2 \rangle$ , ou  $\langle \dots \rangle$  est la valeur moyenne spatiale (la moyenne sur  $x$ ).

Le régime d'instabilité est donc observé dans une **gamme de températures intermédiaires** entre la nucléation tridimensionnelle (régime I) et la croissance par avancée des bords de marches (régime III).

On observe que l'amplitude de l'instabilité croît jusqu'à 400°C et ensuite décroît pour des températures plus élevées, alors que la longueur d'onde (la distance entre les paquets de marches) continue d'augmenter avec la température (cf. figure IV-2b). Cette évolution de l'amplitude de l'instabilité avec la température de croissance prouve que l'instabilité a une origine cinétique (elle est cinétiquement activée).

#### IV.1.1-B Evolution avec l'épaisseur déposée

L'évolution de l'instabilité avec l'épaisseur a été étudiée pour une température de 400°C où, comme on a pu le voir dans le paragraphe antérieur, l'instabilité atteint son amplitude maximale. Des couches de Si de 50 nm, 100 nm, 300 nm et 900 nm ont été respectivement déposées sur un substrat de Si(001) désorienté de 1.5° suivant la direction [110]. Les différentes morphologies de surface enregistrées en fonction de l'épaisseur de la couche déposée sont présentées dans la figure IV-3.



**Figure IV-3 :** Images AFM ( $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ) d'une surface vicinale de Si(001) désorientée de 1.5°, après le dépôt de : a) 50 nm ; b) 100 nm ; c) 300 nm et d) 900 nm de Si. Les flèches marqués sur les images indiquent la direction des marches.

Quantitativement, l'instabilité de mise en paquets de marches peut être caractérisée par des exposants d'échelle [Krug, 1993 ; Pimpinelli, 2002]. Ces exposants prennent des valeurs spécifiques en fonction de l'origine microscopique de l'instabilité (à travers le courant de diffusion de non-équilibre déterminé par l'approche continue (voir III.1.4.)).

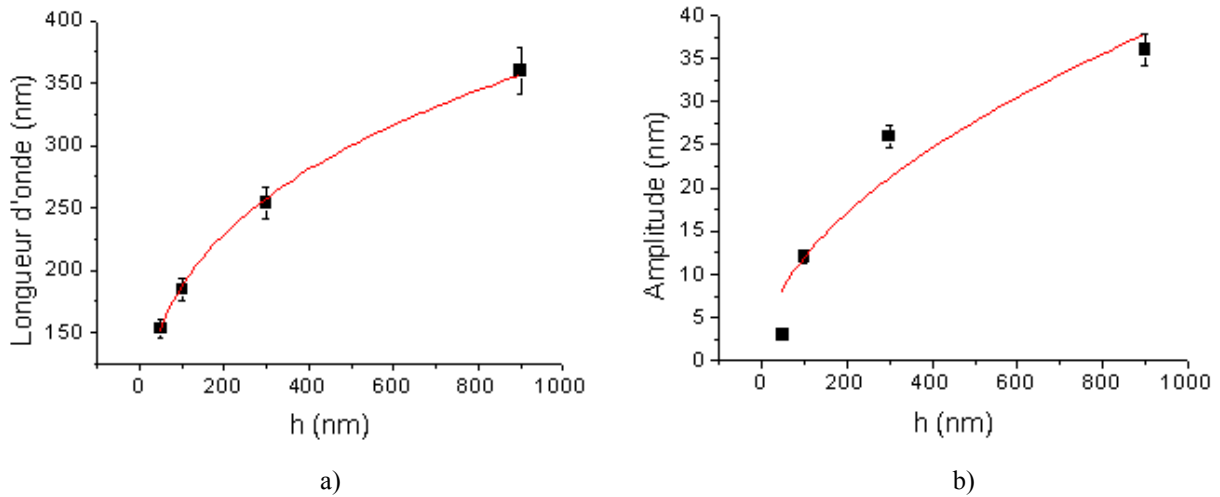
La dépendance temporelle de l'amplitude ( $A$ ) et de la longueur d'onde ( $L$ ) de l'instabilité peut s'écrire en fonction des ces exposants:

$$A(t) \sim t^\beta \quad (\text{IV-1})$$

$$L(t) \sim t^\alpha \quad (\text{IV-2})$$

Le rapport  $z = \beta/\alpha$  est appelé **exposant critique de l'instabilité**. Il est lié à la géométrie de la surface dans le plan, en mesurant la taille moyenne de l'instabilité. L'exposant  $\beta$  est nommé **l'exposant dynamique** ou **exposant de croissance** et il traduit la vitesse à laquelle se développe l'instabilité.

L'étude de l'évolution de l'amplitude (cf. figure IV-4a) et de la longueur d'onde (cf. figure IV-4b) des morphologies de surface observées expérimentalement nous a permis de déterminer ces exposants critiques,  $\alpha$  et  $\beta$ . Les lois en puissance qui reproduisent le mieux mathématiquement ces évolutions sont reportées sur les graphes.



**Figure IV-4 :** Représentation de l'évolution de la longueur d'onde a) et de l'amplitude b) de l'instabilité de mise en paquets de marches, observée sur Si(001) vicinale à  $T=400^{\circ}\text{C}$ , en fonction de l'épaisseur de la matière déposée. Les points expérimentaux (en noir) sont ajustés par des lois en puissance (en rouge).

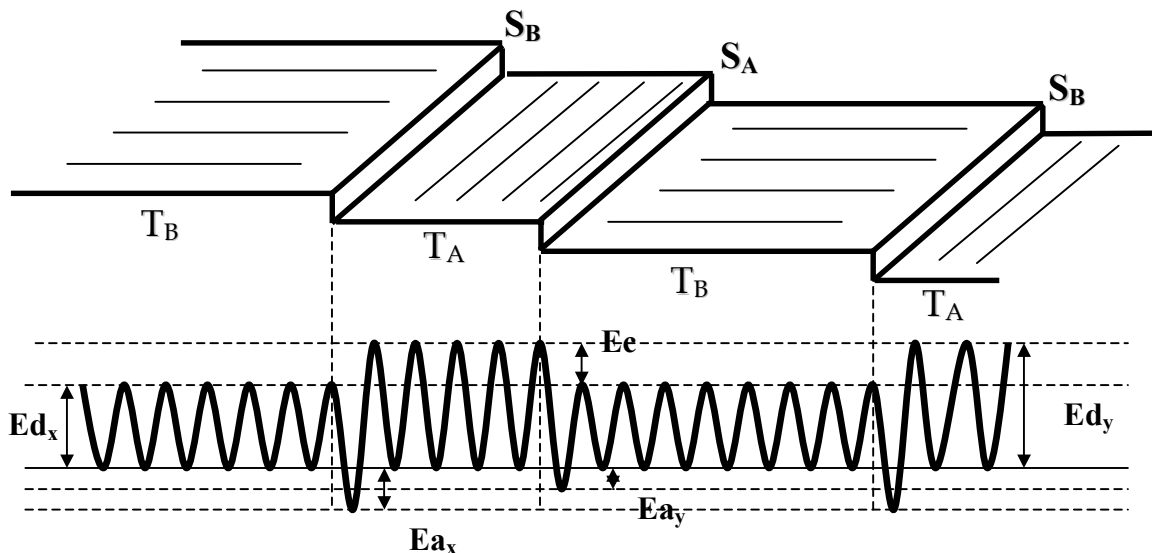
Les valeurs obtenues pour les exposants critiques sont :  $\alpha = 0.3$  et  $\beta = 0.53$ .

## IV.1.2. Modélisation MC cinétique

Avant de montrer les résultats que nous avons obtenus, il est nécessaire de faire une description détaillée du programme que nous avons réalisé.

La surface de départ (le substrat) est une surface vicinale idéale, constituée de marches de hauteur monoatomique droites et équidistantes, avec un angle de désorientation de  $5.7^{\circ}$ . Nous considérons la surface comme un réseau carré, avec une largeur initiale de la terrasse  $l = 10 \times a$ , où  $a$  est le paramètre de maille du silicium. Par simplification, on a considéré dans le modèle que le paramètre  $a$  est égal à l'unité. Le flux,  $F$ , utilisé dans toutes les simulations est de  $1 \text{ MC.s}^{-1}$ .

Dans le but de reproduire l'effet de la reconstruction  $(2 \times 1) - (1 \times 2)$  de la surface de Si(001), nous avons considéré des terrasses alternées,  $T_A$  et  $T_B$  (cf. figure IV-5), pour lesquelles on a introduit des barrières de diffusion anisotropes, plus grandes pour les atomes diffusant dans la direction perpendiculaire aux rangées de dimères ( $E_{d_y}$ ) que pour ceux diffusant dans la direction parallèle ( $E_{d_x}$ ), en conformité avec les observations expérimentales rapportées par *Mo et al.* [Mo, 1992]. L'anisotropie de la barrière de collage, le long ( $E_{a_x}$ ) et perpendiculairement ( $E_{a_y}$ ) aux rangées de dimères, est aussi prise en compte par le modèle. La barrière Ehrlich-Schwoebel (ES) étant très faible par rapport à l'anisotropie de diffusion du Si/Si(001) [Mo, 1991] peut être alors négligée et, par conséquent, elle est considérée nulle dans les simulations. La différence entre les lois de diffusion sur les terrasses reconstruites  $(2 \times 1)$ , par rapport à celles reconstruites  $(1 \times 2)$  induit donc une anisotropie qui est ressentie par un atome positionné au bord d'une marche monoatomique. Cette différence est modélisée en introduisant dans le modèle une barrière  $E_c$ . Cette barrière n'est pas une barrière additionnelle, elle apparaît seulement pour rétablir l'équilibre énergétique lors de la diffusion d'un atome d'une terrasse reconstruite  $(2 \times 1)$  vers une autre terrasse reconstruite  $(1 \times 2)$  ou vice versa, c'est-à-dire lors d'un changement de type de terrasse (de  $T_A$  vers  $T_B$  ou de  $T_B$  vers  $T_A$ , jamais de  $T_A$  vers  $T_A$  ou de  $T_B$  vers  $T_B$ ). L'ensemble des barrières utilisées pour simuler la surface de Si(001) est représenté schématiquement dans la figure IV-5.



**Figure IV-5 :** Représentation schématique des barrières utilisées dans le modèle. Les terrasses de type B sont plus larges que celles de type A, correspondant au cas d'une surface Si(001) pendant la croissance par avancée des bords de marches.

Les différents événements de diffusion possibles sont répertoriés par types d'atomes, en fonction de leur direction de diffusion possible:

- les atomes libres pouvant diffuser dans la direction préférentielle, c'est-à-dire parallèlement aux rangées de dimères (nombre  $N_{0x}$  et barrière de diffusion  $E_{d_x}$ ),
- les atomes libres pouvant diffuser dans la direction difficile, perpendiculairement aux rangées de dimères, (nombre  $N_{0y}$  et barrière de diffusion  $E_{d_y}$ ),
- les atomes qui ont un voisin dans le même plan, le long des rangées de dimères, pouvant diffuser dans la direction facile (resp. difficile) (nombre  $N_{1xy}$  ( $N_{1yy}$ ) et barrière  $E_{d_x}+E_{a_y}$  (resp.  $E_{d_y}+E_{a_y}$ )),
- les atomes qui ont un voisin dans le même plan, perpendiculairement aux rangées de dimères, pouvant diffuser dans la direction facile (resp. difficile) (nombre  $N_{1xx}$  (resp.  $N_{1yx}$ ) et barrière  $E_{d_x}+E_{a_x}$  (resp.  $E_{d_y}+E_{a_x}$ )),
- les atomes qui ont deux voisins dans le même plan, les deux le long des rangées de dimères, pouvant diffuser dans la direction facile (resp. difficile) (nombre  $N_{2xyy}$  (resp.  $N_{2yyy}$ ) et barrière  $E_{d_x}+E_{a_y}+E_{a_y}$  (resp.  $E_{d_y}+E_{a_y}+E_{a_y}$ )),
- les atomes qui ont deux voisins dans le même plan, les deux perpendiculairement aux rangées de dimères, pouvant diffuser dans la direction facile (resp. difficile) (nombre  $N_{2xxx}$  (resp.  $N_{2yxx}$ ) et barrière  $E_{d_x}+E_{a_x}+E_{a_x}$  (resp.  $E_{d_y}+E_{a_x}+E_{a_x}$ )),
- les atomes qui ont deux voisins dans le même plan, un le long et l'autre perpendiculairement aux rangées de dimères, pouvant diffuser dans la direction facile (resp. difficile) (nombre  $N_{2xxy}$  (resp.  $N_{2yxy}$ ) et barrière  $E_{d_x}+E_{a_x}+E_{a_y}$  (resp.  $E_{d_y}+E_{a_x}+E_{a_y}$ )).

Les douze types d'atomes qui peuvent diffuser sont répertoriés dans des matrices différentes, évaluées après chaque exécution d'un événement (que ce soit un événement de dépôt ou de diffusion). Il en est de même pour la matrice des hauteurs qui décrit la surface.

A chaque pas, le programme doit donc choisir aléatoirement entre les différents événements possibles :

- 1) le dépôt d'un atome ;
- 2) la diffusion d'un atome libre dans la direction facile;
- 3) la diffusion d'un atome libre dans la direction difficile;



- 4) la diffusion dans la direction facile d'un atome à un voisin perpendiculairement aux rangées de dimères ;
- 5) la diffusion dans la direction difficile d'un atome à un voisin perpendiculairement aux rangées de dimères ;
- 6) la diffusion dans la direction facile d'un atome à un voisin le long des rangées de dimères;
- 7) la diffusion dans la direction difficile d'un atome à un voisin le long des rangées de dimères;
- 8) la diffusion dans la direction facile d'un atome à deux voisins, les deux perpendiculairement aux rangées de dimères ;
- 9) la diffusion dans la direction difficile d'un atome à deux voisins, les deux perpendiculairement aux rangées de dimères ;
- 10) la diffusion dans la direction facile d'un atome à deux voisins, un le long et l'autre perpendiculairement aux rangées de dimères ;
- 11) la diffusion dans la direction difficile d'un atome à deux voisins, un le long et l'autre perpendiculairement aux rangées de dimères ;
- 12) la diffusion dans la direction facile d'un atome à deux voisins, les deux le long des rangées de dimères ;
- 13) la diffusion dans la direction difficile d'un atome à deux voisins, les deux le long des rangées de dimères.

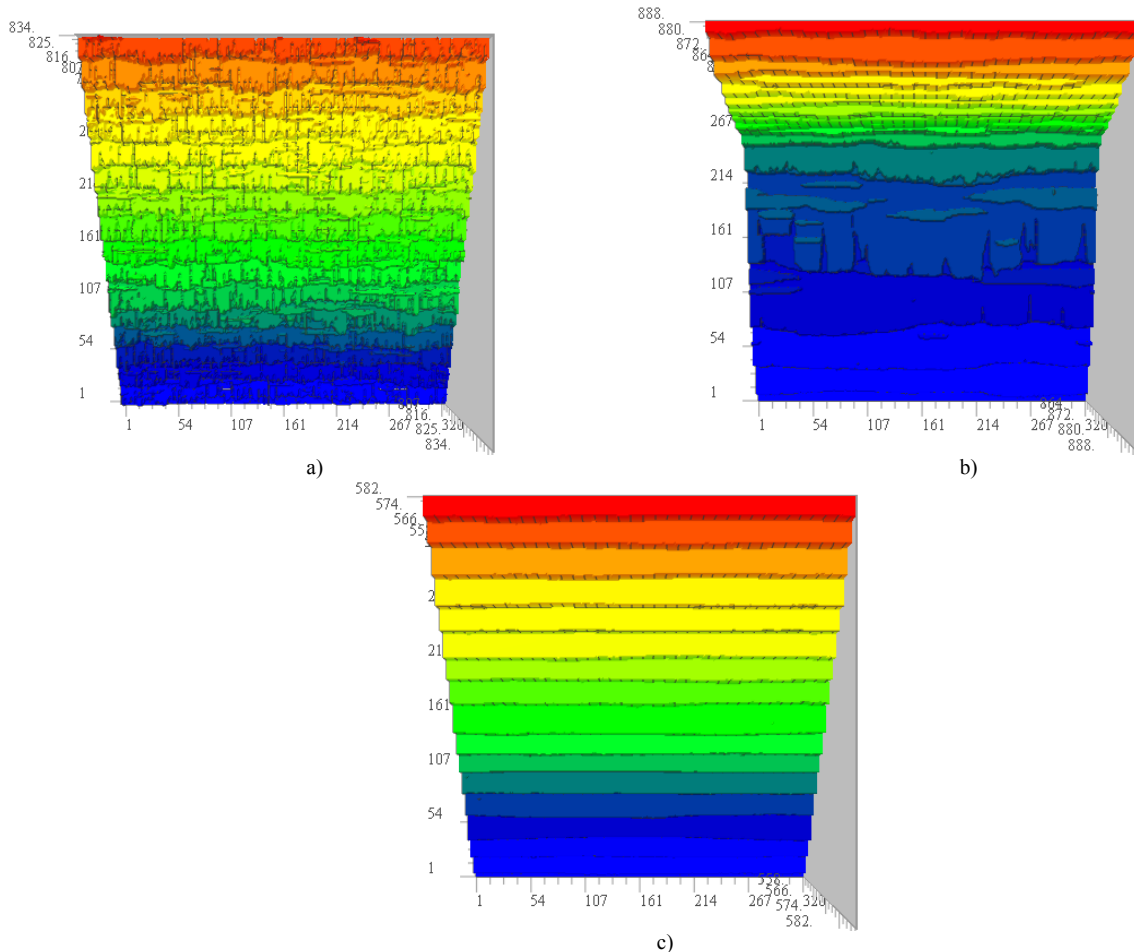
Ces événements ont respectivement les probabilités suivantes :

- 1)  $F.N$ , où  $N$  désigne le nombre total de sites que compte la surface ;
- 2)  $N_{0x}D_0\exp[-E_{d_x}/k_B T]$ ;
- 3)  $N_{0y}D_0\exp[-E_{d_y}/k_B T]$ ;
- 4)  $N_{1xx}D_0\exp[-(E_{d_x}+E_{a_x})/k_B T]$ ;
- 5)  $N_{1yx}D_0\exp[-(E_{d_y}+E_{a_x})/k_B T]$ ;
- 6)  $N_{1xy}D_0\exp[-(E_{d_x}+E_{a_y})/k_B T]$ ;
- 7)  $N_{1yy}D_0\exp[-(E_{d_y}+E_{a_y})/k_B T]$ ;
- 8)  $N_{2xxx}D_0\exp[-(E_{d_x}+2E_{a_x})/k_B T]$ ;
- 9)  $N_{2yxx}D_0\exp[-(E_{d_y}+2E_{a_x})/k_B T]$ ;
- 10)  $N_{2xxy}D_0\exp[-(E_{d_x}+E_{a_x}+E_{a_y})/k_B T]$ ;
- 11)  $N_{2yxy}D_0\exp[-(E_{d_y}+E_{a_x}+E_{a_y})/k_B T]$ ;
- 12)  $N_{2xyy}D_0\exp[-(E_{d_x}+2E_{a_y})/k_B T]$ ;
- 13)  $N_{2yyy}D_0\exp[-(E_{d_y}+2E_{a_y})/k_B T]$ .

Les valeurs exactes des barrières utilisées dans ce programme sont, en général, issues de la littérature. Les valeurs que nous ne faisons pas varier sont : les barrières de diffusion ( $E_{d_x} = 0.7$  eV et  $E_{d_y} = 1.0$  eV), les barrières complémentaires ( $E_{c_x} = 0.3$  eV et  $E_{c_y} = -0.3$  eV), la largeur des terrasses ( $l = 10$  sites atomiques), le flux de dépôt ( $F = 1$  MC.s<sup>-1</sup>) et le facteur pré-exponentiel ( $D_0 = 10^{13}$  s<sup>-1</sup>). Pour les barrières de collage anisotropes, nous n'avons pas trouvé de valeurs exactes dans la littérature. Nous avons choisi pour la barrière de collage perpendiculairement aux rangées de dimères  $E_{a_x} = 0.4$  eV et  $E_{a_y} = 0.2$  eV pour la barrière le long des rangées, en sachant que l'énergie de liaison relative à des surfaces isotropes des semi-conducteurs est  $E_a = 0.3$  eV [Marmorkos, 1990].

### IV.1.2-A Evolution avec la température de croissance

Avec ces hypothèses, nous avons étudié l'évolution de la morphologie d'une surface générée par ce modèle, en faisant varier la température, de manière à déterminer les régimes de croissance. La figure IV-6 illustre les morphologies de surfaces simulées à différentes températures, après le dépôt de 850 MC.



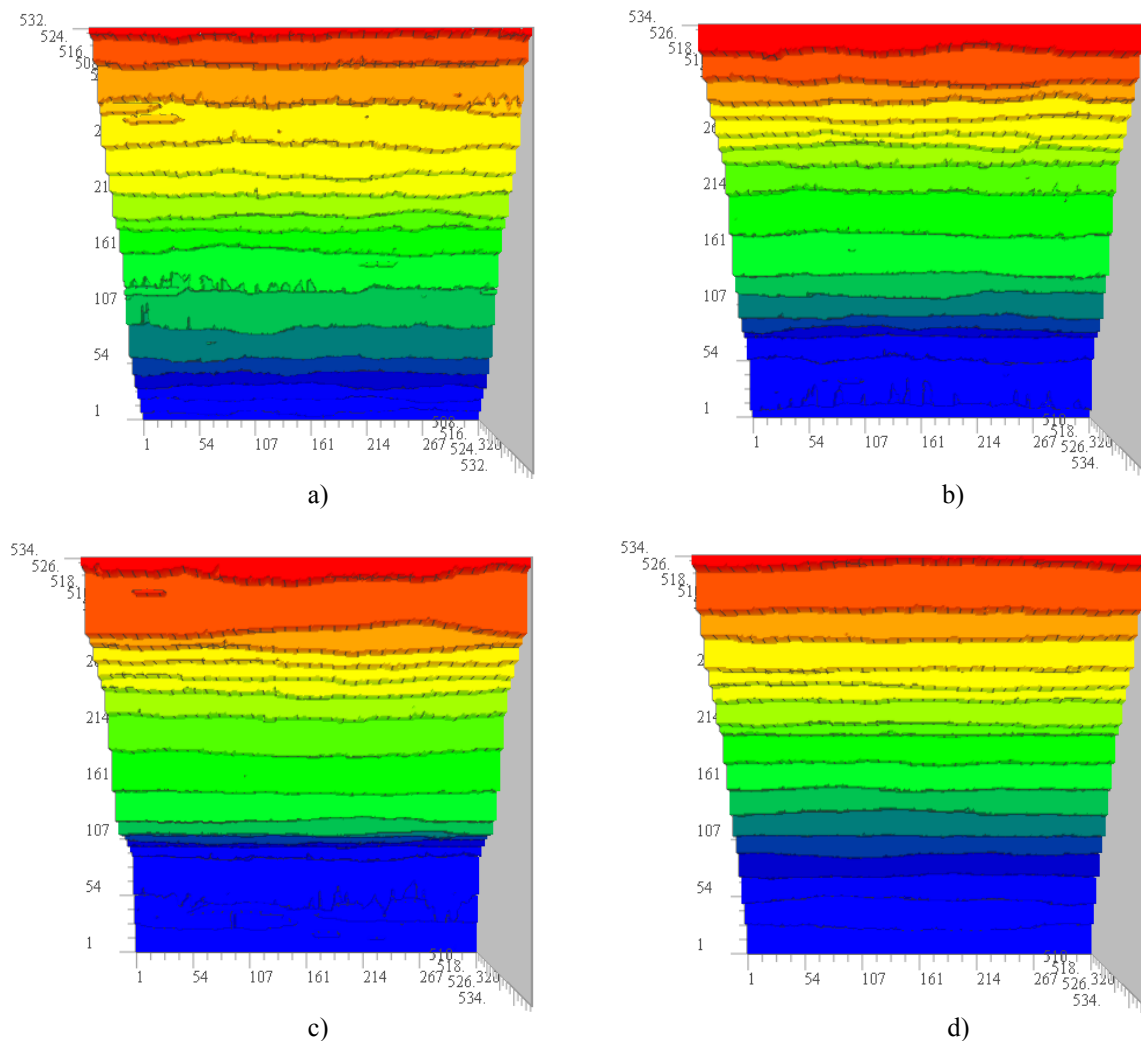
**Figure IV-6 :** Morphologies de surface Si/Si(001) obtenues par simulations Monte Carlo cinétiques : a) le régime à basse température ( $T=200^{\circ}\text{C}$ ) ; b) le régime d'instabilité de mise en paquets de marches ( $T=300^{\circ}\text{C}$ ) ; c) le régime d'avancée des bords de marches ( $T=400^{\circ}\text{C}$ ). La taille de la boîte de simulation est  $320 \times 320$  sites.

A basse température on voit apparaître *le régime de nucléation d'îlots tri-dimensionnels* (cf. figure IV-6a). Ce comportement peut être expliqué par le fait que la longueur de diffusion des atomes qui arrivent sur la surface est inférieure à la largeur des terrasses et les atomes ne peuvent pas atteindre les bords de marches. Par conséquent, la probabilité que les atomes se déposent directement aux sommets d'îlots 2D est élevée. Les adatoms s'incorporent donc avant de rencontrer un bord d'une marche, en générant ainsi une rugosité cinétique de surface.

La figure IV-6c montre qu'à haute température *le régime de croissance par avancée des bords de marches* s'installe. Chaque atome dispose à cette température d'une longueur de diffusion supérieure à la largeur de terrasses, pouvant diffuser et s'attacher aux bords de marches, la croissance étant assimilée à un écoulement des marches. Il faut noter que les marches ont une hauteur biatomique (doubles marches) à partir de la première couche déposée.

Le développement de l'instabilité de croissance peut être observé dans *le régime de températures intermédiaires* (cf. figure IV-6b), comme une transition entre le régime de nucléation 2D et le régime d'avancée des bord de marches. Une étude plus précise de

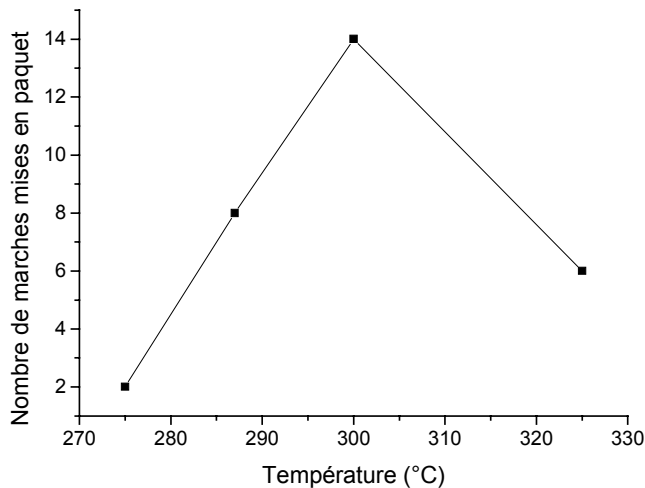
l'évolution de l'instabilité (dans le régime II) avec la température de croissance (cf. figure IV-7) montre une amplification de la mise en paquets de marches jusqu'à 300°C, suivie d'un décroissement de l'amplitude de l'instabilité quand la température continue d'augmenter.



**Figure IV-7 :** Images de 4 simulations, après le dépôt de 500 MC, montrant l'évolution de l'instabilité avec la température de croissance : a) T=275°C ; b) T=287°C ; c) T=300°C ; d) T=325°C.

Nous remarquons que l'évolution de l'amplitude issue de simulations (cf. figure IV-8) a un comportement similaire à celle tracée expérimentalement. Cependant, on peut noter un déplacement du maximum de l'instabilité de  $\sim 100^\circ\text{C}$ .

Nous attribuons ce déplacement à la différence de l'angle de désorientation considéré dans les simulations ( $5.7^\circ$ ) et dans les expériences ( $1.5^\circ$ ). En effet, nous avons également observé (suite à une étude systématique) que, pour une densité de marches plus élevée (pour des angles de désorientations plus grands), les morphologies de surface sont généralement les mêmes, mais on les voit apparaître à plus basse température (on assiste à un déplacement du domaine de températures vers des températures plus basses). Ceci peut donc expliquer ce petit écart ( $\sim 100^\circ\text{C}$ ) entre les températures enregistrées lors des observations expérimentales (où l'angle de désorientation était de  $1.5^\circ$ ) par rapport aux températures issues des simulations (quand l'angle de désorientation est considéré de  $5.7^\circ$ ).



**Figure IV-8 :** Représentation du nombre de marches mises en paquet en fonction de la température de dépôt, après le dépôt de 500 MC.

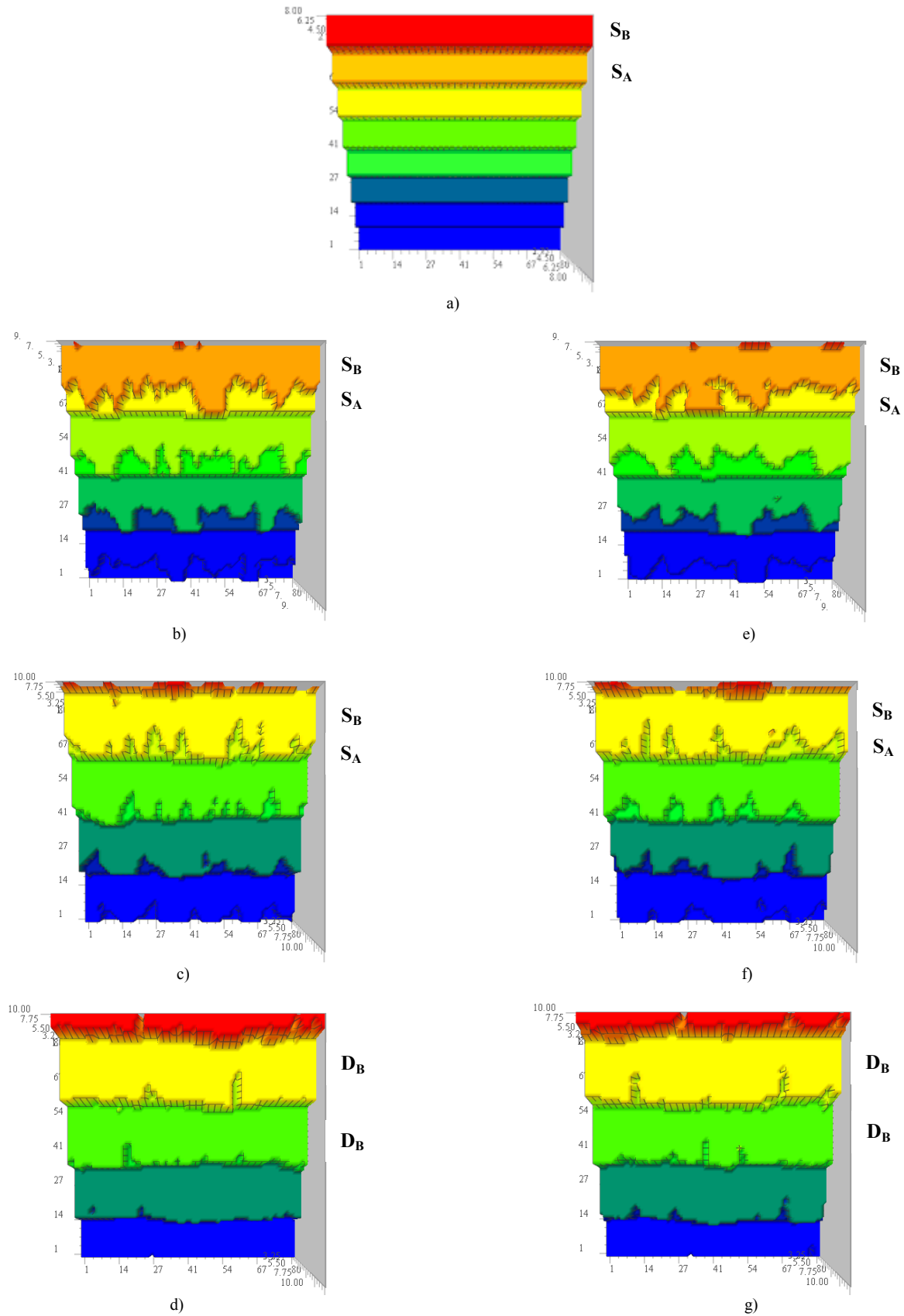
La compréhension du mécanisme qui est à la base de l'apparition de cette instabilité de mise en paquets de marches lors de l'homoépitaxie Si/Si(001) demeure encore aujourd'hui le sujet de travail de plusieurs équipes dans le monde. L'origine de ce phénomène est, sans doute, cinétique, car l'instabilité disparaît après un recuit à très haute température [Schelling, 2000 ; Mysliveček, 2002], mais ce qui se passe précisément à l'échelle microscopique ne semble pas encore être tout à fait clair.

Afin de mieux comprendre ce processus cinétique générateur de l'instabilité, nous avons étudié plus en détail le mécanisme microscopique de croissance. Ainsi, lors de la croissance de la première couche (cf. figure IV-9) nous avons observé que, jusqu'au dépôt d'une demi-couche, la marche  $S_B$  avance très vite et rattrape la marche  $S_A$ , en présence juste de l'anisotropie de diffusion. Si on rajoute une anisotropie de collage, elle accélère la formation des doubles marches.

Par ailleurs, des simulations réalisées en présence d'une diffusion anisotrope en partant de doubles marches parfaites (de type  $D_A$  ou  $D_B$ ), montrent un mode de croissance par avancée des bords des marches. La mise en paquets de marches n'est donc plus observée quand les terrasses sont toutes identiques, que ce soit  $T_A$  ou  $T_B$ . Par conséquent, la formation de bi-marches ne permet pas d'expliquer l'apparition de l'instabilité.

Bien que l'instabilité puisse se former en présence d'une anisotropie de diffusion, on estime qu'il y a une anisotropie de collage implicite, induite par la différence de rugosité des bords de marches : pendant que la marche  $S_A$  est lisse, la marche  $S_B$  contient beaucoup de crans. Même si les barrières de collage sont égales dans les deux types de marches, les atomes préfèrent l'incorporation à une marche à crans, plutôt que l'attachement à une marche lisse. Ceci est conforme aux suppositions de *Voigtländer et al.* [Voigtländer, 1997] qui ont attribué la formation de doubles marches  $D_B$  aux coefficients de collage anisotropes.

Notons que la formation immédiate (après  $\frac{1}{2}$  MC) de doubles marches  $D_B$  est due au flux de dépôt assez élevé (1MC/s) [Sakamoto, 1989 ; Hoeven, 1989].



**Figure IV-9 :** Morphologies de croissance pendant le dépôt de la première couche à  $T=300^{\circ}\text{C}$  : a) le substrat (la surface parfaite, avant de commencer la croissance) ; b), e) après le dépôt d'un quart de couche ; c), f) après le dépôt d'une demi-couche ; d), g) après le dépôt d'une couche. Pour b), c), d) la diffusion et le collage sont anisotropes. Pour e), f), g) seulement la diffusion est anisotrope, le collage est isotrope ( $Ea_x = Ea_y = 0.3 \text{ eV}$ ). La taille de la boîte de simulation utilisée est de  $80 \times 80$  sites et la largeur de terrasses vaut initialement  $l = 10$  sites.

Des investigations systématiques de l'évolution des morphologies de surfaces simulées avec la température de croissance nous ont permis de remarquer que l'augmentation de l'anisotropie de collage ( $\Delta E_a = E_{ay} - E_{ax} > 0.2 \text{ eV}$ ) conduit à une transition plus abrupte entre le régime à basse température et le régime caractérisé par l'avancée des bords de marches (donc, à une diminution de la fenêtre de l'instabilité).

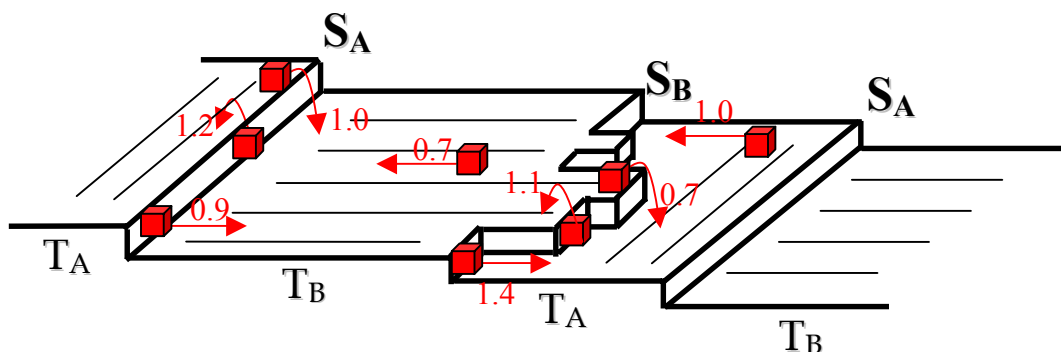
### Mécanisme microscopique :

Au début de la croissance, la marche  $S_B$  avance rapidement et tend à rattraper la marche  $S_A$ . En supposant maintenant que les marches sont tellement rapprochées, elles peuvent être considérées comme des doubles marches  $D_B$ . Dû au fait que les adatoms diffusent plus facilement le long des rangées de dimères, la marche  $S_A$  reçoit beaucoup d'atomes qui viennent s'incorporer à partir de la terrasse inférieure (du type  $T_B$ ). Par conséquent,  $S_A$  avance. Concernant les atomes se trouvant sur la terrasse supérieure (du type  $T_B$  également), une partie va diffuser dans la direction favorable pour aller se coller à la marche amont (marche du type  $S_A$ ), une autre partie, en absence de barrières ES, va descendre facilement la double marche  $D_B$  en faisant, à son tour avancer  $S_A$ .

On est maintenant dans la situation où la marche  $S_A$  a pris de l'avance par rapport à la marche  $S_B$ . Dès lors l'anisotropie de diffusion va jouer, à nouveau, un rôle très important : elle fait avancer la marche  $S_B$  plus vite. Les marches redeviennent rapidement des "pseudo doubles marches  $D_B$ ". La croissance se fait donc, globalement, à partir de la première demi-couche, par l'avancée des doubles marches  $D_B$ .

Pendant ce mode de croissance, à un moment donné, une terrasse se trouve plus large que les autres par un effet de fluctuation. L'existence de cette terrasse plus large met en évidence un autre mécanisme cinétique. En effet, cette terrasse va recueillir davantage d'atomes qui vont s'incorporer en partie sur la marche d'au dessous, accroissant encore sa largeur et en partie sur la marche amont. Ces derniers ont donc tendance à uniformiser le train de marches. Cependant, ils peuvent aussi se détacher facilement d'une marche  $S_A$  (cf. figure IV-10) pour diffuser et y monter ou y descendre. La terrasse la plus large va alors continuer à s'élargir, d'où l'apparition de l'instabilité de mise en paquets de marches. En effet, le détachement facile de la marche  $S_A$  peut être interprété comme une barrière ES inverse, ou encore comme une transparence de la marche  $S_A$ .

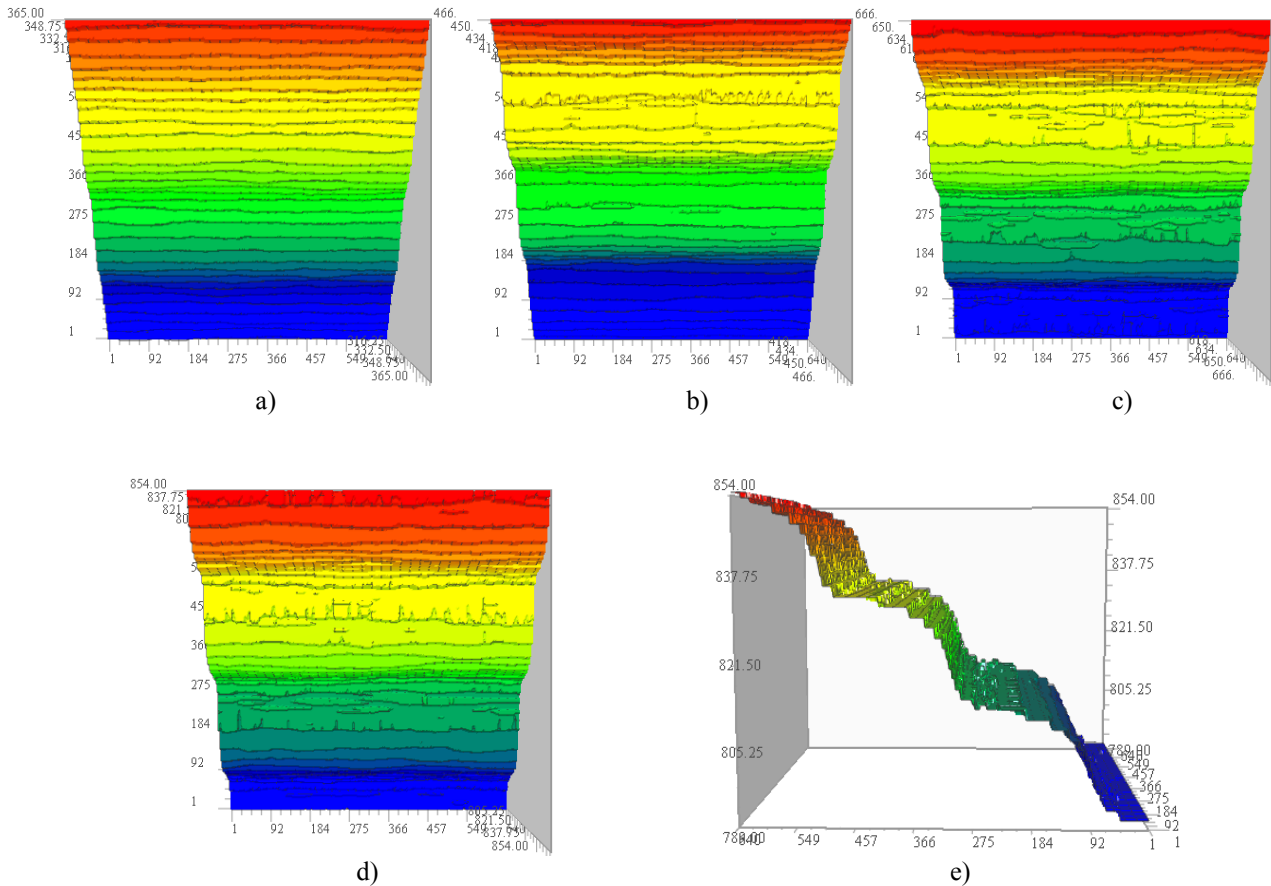
La compétition énergétique entre les processus microscopiques étant élevée, le système évolue très lentement de telle sorte que l'apparition de l'instabilité est observée après le dépôt de plusieurs centaines de monocouches.



**Figure IV-10 :** Représentation schématique et valeurs (en eV) de barrières prises en compte par le modèle. Les flèches désignent la direction de diffusion. La flèche vers la gauche signale que l'atome diffuse pour s'incorporer à la marche. La flèche vers la droite désigne le détachement d'un atome de bord de la marche. Les flèches courbes montrent la montée et la descente d'une marche.

### IV.1.2-B Evolution avec le temps de dépôt

Nous allons tout d'abord présenter qualitativement l'influence de l'épaisseur déposée sur l'évolution de la morphologie des surfaces simulées (cf. figure IV-11). Nous remarquons une amplification de l'instabilité avec le nombre de couches déposées. Tandis qu'après le dépôt de 300 MC, l'instabilité est très peu visible, nous observons son apparition après le dépôt de 400 MC et une perturbation de la surface de plus en plus forte quand le temps de dépôt augmente. La figure IV-11e montre le profil de la surface ondulée par l'instabilité après le dépôt de 800 MC.



**Figure IV-11 :** Simulations réalisées à  $T=300^{\circ}\text{C}$  après le dépôt de : a) 300 MC ; b) 400 MC ; c) 600 MC ; d) 800 MC. L'image e) correspond à la vue de profil de l'image d). La taille de la boîte de simulation utilisée est de  $640 \times 640$  sites (la surface initiale contient donc 64 marches, rectilignes et équidistantes, avec des terrasses de largeur  $l = 10$  sites atomiques).

Nous avons étudié quantitativement cette évolution temporelle de l'instabilité de mise en paquets de marches, pour relier les mécanismes microscopiques de la croissance, observés par simulation, aux grandeurs morphologiques expérimentales de la surface de Si(001). Pour cela, nous avons utilisé la fonction de corrélation des hauteurs :

$$G(\vec{R}) = \left\langle [h(\vec{r}) - h(\vec{r} + \vec{R})]^2 \right\rangle \quad (\text{IV-3})$$

où :  $\vec{R}$  est la **distance de corrélation** qui est fixée pour le calcul de la moyenne. La fonction  $h(\vec{r}, t)$  décrit l'évolution de la surface dans le temps. Elle mesure au temps  $t$ , la différence de

hauteur entre un point du substrat (supposé plan) de coordonnées  $\vec{r}$  et le point de la surface. L'axe des hauteurs, pris dans la direction de croissance, est perpendiculaire au substrat.

On dit qu'une surface est complètement caractérisée du point de vue morphologique par trois paramètres: la perturbation de la surface  $w$  (qui caractérise la rugosité de la surface), la longueur de corrélation  $\xi$  (la distance typique au-dessus de laquelle les hauteurs sont corrélées), et l'exposant critique de l'instabilité  $z$  [Zhao, 1996]. On définit **la perturbation de la surface** par la racine carrée de l'écart quadratique moyen des hauteurs (RMS) [Kardar, 1986] :

$$w = \left\langle [h - \bar{h}]^2 \right\rangle^{1/2} \quad (\text{IV-4})$$

avec

$$\bar{h} = \langle h \rangle \quad (\text{IV-5})$$

et où  $\langle \dots \rangle$  signifie **la moyenne spatiale**. Cette fonction de  $h$  donne une valeur moyenne liée à l'amplitude des fluctuations de hauteur de la surface dans la direction de croissance, mais elle ne rend pas compte de la géométrie liée aux variations de hauteur dans le plan. La perturbation de la surface dépend du temps  $t$ , qui est proportionnel à l'épaisseur de la couche déposée dans le cas de la croissance à vitesse constante, par une loi de puissance :

$$w \sim t^\beta \quad (\text{IV-6})$$

La fonction de corrélation présente une dépendance similaire :

$$G \sim R^{-2z} \quad \text{pour } R \ll \xi \quad (\text{IV-7})$$

$$G \sim t^{-2\beta} \quad \text{pour } R \gg \xi \quad (\text{IV-8})$$

La combinaison des deux dernières équations donne la dépendance temporelle de la longueur de corrélation:

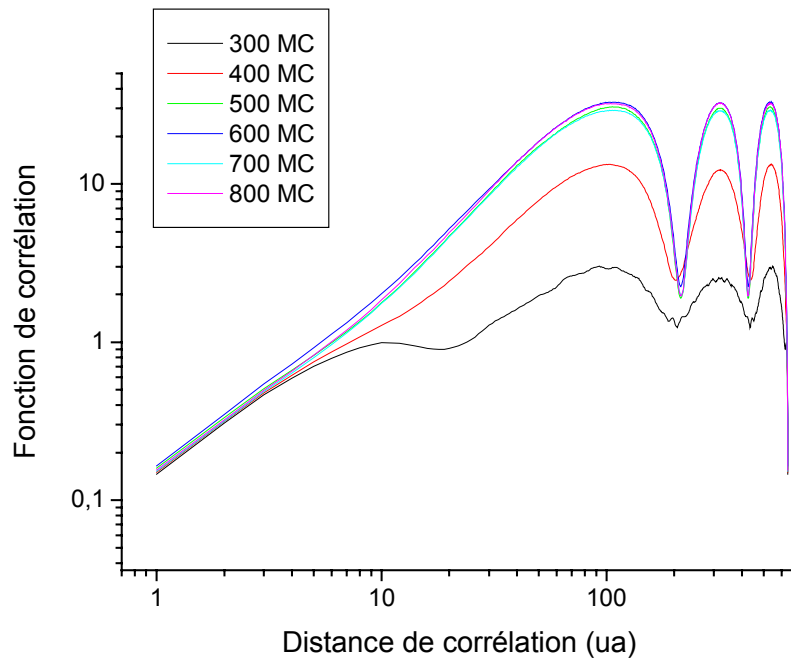
$$\xi \sim t^\alpha \quad (\text{IV-9})$$

où  $\alpha = \beta/z$ .  $\alpha$  et  $\beta$  sont les exposants critiques définis dans le paragraphe IV-1.1-B.

Le comportement de la fonction de corrélation,  $G(R, t)$ , pour la surface obtenue par simulation à la température correspondante au maximum d'instabilité ( $T=300^\circ\text{C}$ ) est présenté (en log-log) dans la figure IV-12. Les courbes sont tracées pour des différents temps (nombre de couches déposées).

Les exposants critiques calculés à partir de cette courbe, en divisant la distance de corrélation par  $t^\alpha$  et la fonction de corrélation par  $t^{2\beta}$  (afin d'obtenir une courbe unique), sont :  $\alpha \sim 0.25$  et  $\beta \sim 0.55$ , en bon accord avec les valeurs expérimentales trouvées (cf. paragraphe IV-1.1-B). Une comparaison avec les valeurs données dans la littérature pour les coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  nous permet de classer l'instabilité cinétique observée pendant l'homoépitaxie de Si/Si(001) dans la même classe d'universalité que les instabilités modélisées en supposant l'existence d'une barrière ES inverse [Pimpinelli, 2002].





**Figure IV-12 :** Comportement de la fonction de corrélation des hauteurs en fonction de la distance de corrélation (parallèle à la désorientation de la surface) après différents temps de dépôt: 300 MC, 400 MC, 500 MC, 600 MC, 700 MC et 800 MC.

### IV.1.3. Conclusions

Trois régimes de croissance ont été donc observés expérimentalement et par modélisation, lors de l'homoépitaxie Si/Si(001) vicinale: le régime à basse température, le régime des instabilités cinétiques et le régime d'avancée des bords de marches. La transition entre les régimes est très rapide de telle manière qu'une augmentation de la température de croissance de seulement 50°C change complètement la cinétique de surface.

Les simulations Monte Carlo cinétiques sont en très bon accord, qualitativement et quantitativement, avec les observations expérimentales. Elles permettent d'étudier les mécanismes microscopiques de l'apparition de l'instabilité cinétique. Nous avons montré que l'anisotropie de diffusion complétée par un détachement facile des marches  $S_A$  induit une pseudo barrière ES inverse, même en absence physique d'une telle barrière.

## IV.2. Si/Si(111)

La face (111) du Si, comme nous avons pu le voir au Chapitre I, est dominée par une reconstruction compliquée de type (7×7) qui disparaît aux environs de 830°C [Villain, 1995 ; Ladeveze, 1996]. Jusqu'à la température de transition de phase (7×7) → (1×1), la surface de Si(111) est donc **isotrope** (dans une première approximation), car elle est composée de marches, dont les propriétés cinétiques sont identiques et de terrasses présentant un seul type de reconstruction. Proche de la transition, la coexistence des deux reconstructions, (7×7) et (1×1), peut être observée [Hannon, 2000]. L'alternance entre les domaines reconstruits (1×1) et ceux reconstruits (7×7) transforme la surface de Si(111) en une surface **anisotrope** dans une gamme étroite en température que nous étudierons dans la partie suivante.

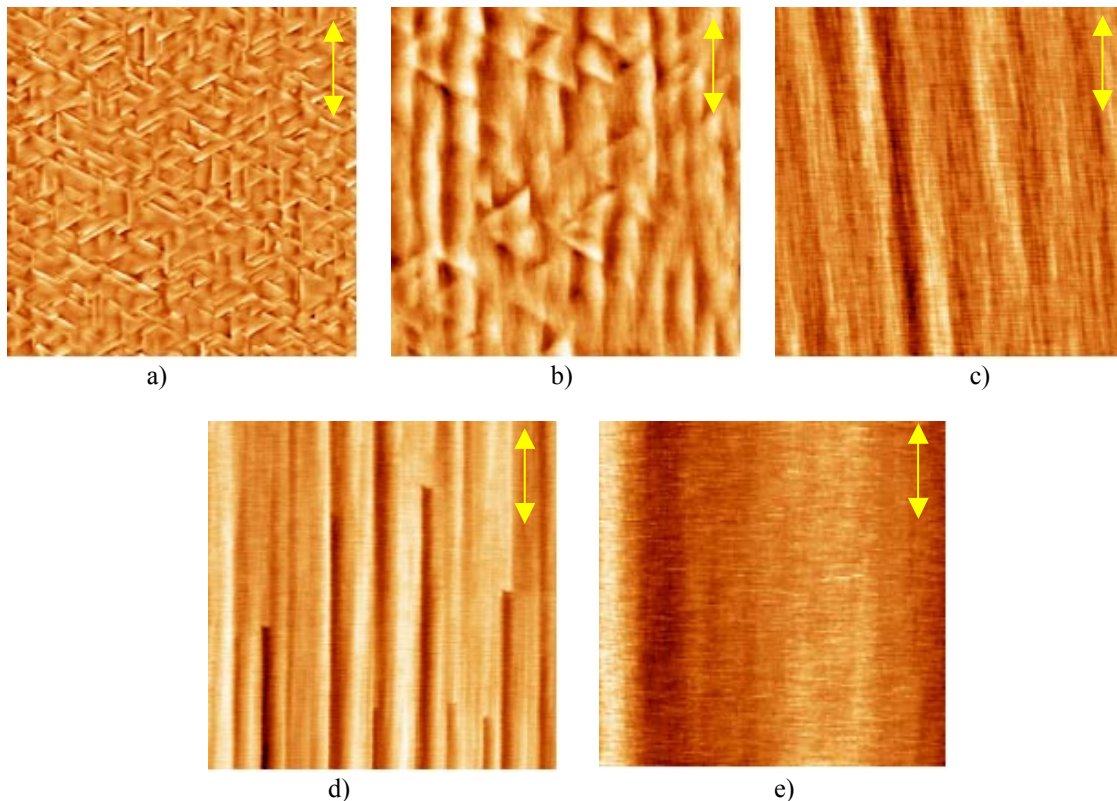
## IV.2.1. Résultats expérimentaux

Dans cette partie nous avons étudié le comportement morphologique des surfaces de Si, homoépitaxiées sur Si(111), en fonction de la température de croissance et de l'épaisseur de dépôt. Notre étude s'est principalement portée sur l'évolution cinétique de l'ondulation observée à la surface du Si dans certaines conditions expérimentales que nous allons détailler ci-dessous.

### IV.2.1-A Evolution avec la température de croissance

Afin d'étudier l'effet de la température de croissance sur la morphologie de surface de Si/Si(111) désorientée de  $1.5^\circ$  suivant la direction azimutale  $[\bar{1}\bar{1}2]$ , une série d'expériences a été effectuée. Nous avons déposé une couche de 500 nm de Si, dans une gamme de température comprise entre  $400^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$ . L'existence de trois régimes de croissance distincts a été observée :

- 1) **le régime à basse température** ( $T \leq 500^\circ\text{C}$ ), caractérisé par une croissance par nucléation d'îlots 3D (cf. figure IV-13a et IV-13b).
- 2) **le régime de croissance par avancée des bords de marches** ("step flow" en anglais), à  $T \sim 600^\circ\text{C}$ , (cf. figure IV-13c).
- 3) **le régime d'instabilité**, à  $T \sim 700^\circ\text{C}$  (cf. figure IV-13d), quand une ondulation périodique, parallèle aux bords de marches (perpendiculaire à la désorientation du substrat) se stabilise pendant la croissance.

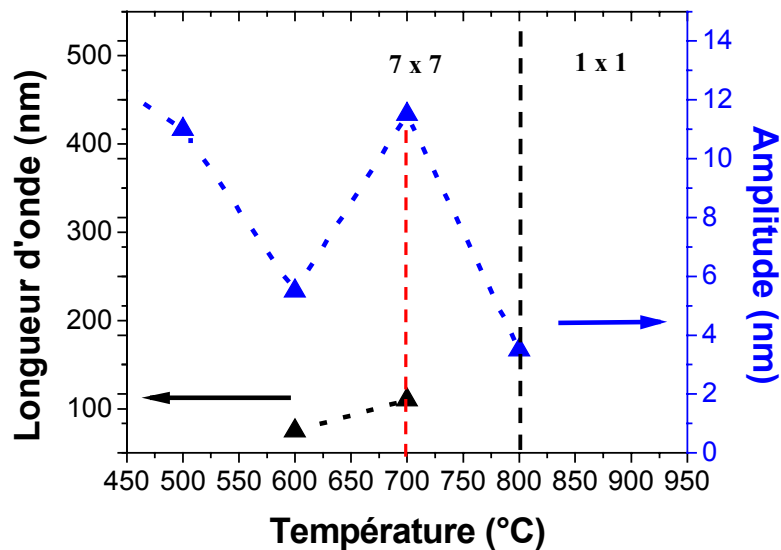


**Figure IV-13:** Images AFM ( $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ) d'une surface de Si(111) après le dépôt de 500 nm de Si à: a)  $T=400^\circ\text{C}$ ; b)  $T=500^\circ\text{C}$ ; c)  $T=600^\circ\text{C}$ ; d)  $T=700^\circ\text{C}$  et e)  $T=800^\circ\text{C}$ . On voit l'apparition de quatre régimes différents de croissance : le régime de rugosité cinétique à basse température (images a et b), le régime caractérisé par l'avancement des bords de marches (images c et e) et le régime d'instabilité (image d). Les flèches marqués sur les images indiquent la direction des marches.

L'instabilité disparaît pour  $T > 700^\circ\text{C}$  et la croissance se fait à nouveau par l'avancée des bords de marches (cf. figure IV-13e).

Le régime dominé par l'instabilité de croissance apparaît à une température plus élevée que le régime "step flow", contrairement aux observations faites pour la croissance sur Si(001).

Les variations de l'amplitude et de la longueur d'onde tracées en fonction de la température de croissance (cf. figure IV-14) montrent, après la disparition de la rugosité cinétique, une amplitude maximale de l'instabilité enregistrée à  $700^\circ\text{C}$  et une augmentation de la longueur d'onde avec la température. Ce comportement est compatible avec le mécanisme cinétique correspondant à l'instabilité de mise en paquets de marches.



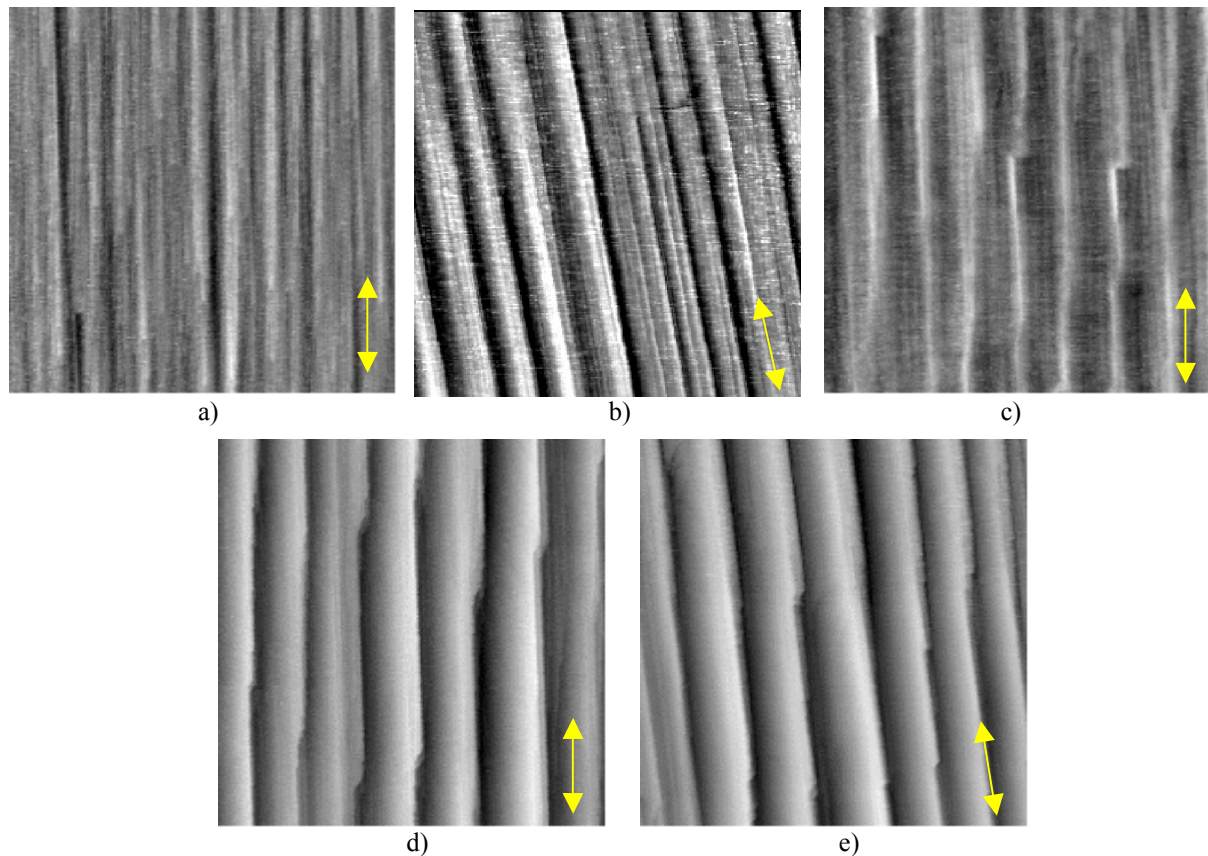
**Figure IV-14 :** Courbe expérimentale de l'évolution de l'instabilité d'une surface de Si(111)  $1.5^\circ$ , après le dépôt de 500 nm de Si, avec la température de croissance: la longueur d'onde est représentée en noir et l'amplitude en bleu. Le trait noir tracé sur la figure marque dans les conditions expérimentales utilisées ici la disparition complète de la reconstruction (7x7) et la formation de la structure de type (1x1), tandis que le trait rouge marque le maximum d'instabilité.

L'apparition de l'instabilité cinétique a été donc observée avant la formation complète de la structure (1x1), dans une gamme de températures où la surface présente encore des régions reconstruites (7x7), mais aussi des régions où les atomes ne se reconstruisent plus. Elle disparaît une fois que la reconstruction (1x1) s'installe.

Une évolution similaire de l'instabilité a été trouvée pour une désorientation du substrat de Si(111) de  $10^\circ$  dans la direction  $[\bar{1}\bar{1}2]$ , avec le maximum de l'instabilité enregistré également autour de  $700^\circ\text{C}$  [Ronda, 2003].

#### IV.2.1-B Evolution avec l'épaisseur déposée

Afin d'étudier l'évolution cinétique de cette instabilité de mise en paquets de marches nous avons effectué des expériences en faisant varier l'épaisseur de la couche déposée. Ainsi, des couches épaisses de 50 nm, 100 nm, 300 nm, 500 nm et 900 nm de Si ont été déposées sur du Si(111) désorienté de  $1.5^\circ$  (cf. figure IV-15). Nous avons fixé la température de dépôt à  $700^\circ\text{C}$ , là où l'instabilité atteint son maximum.



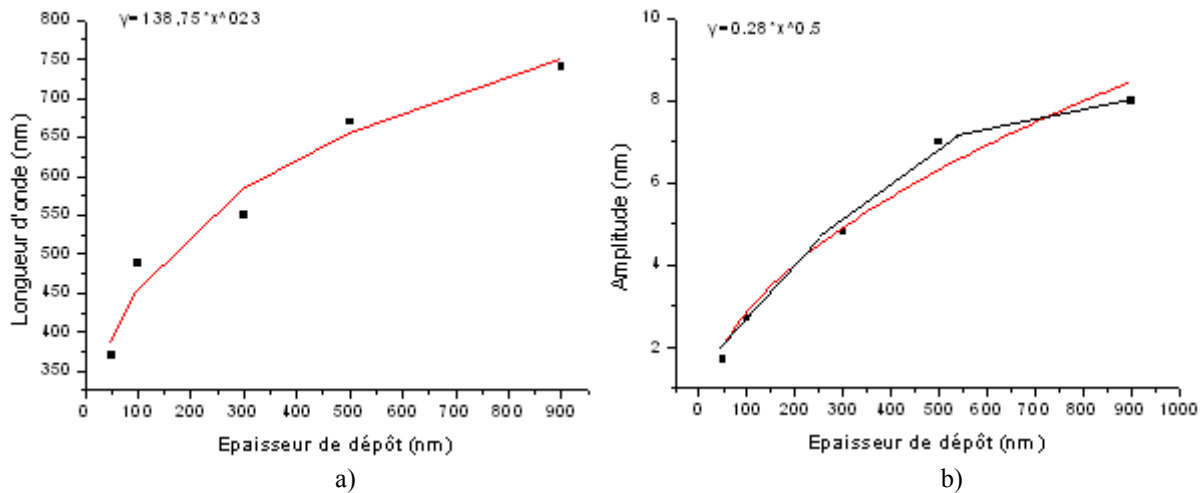
**Figure IV-15 :** Images AFM ( $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ) montrant l'évolution temporelle de la morphologie d'une surface de Si(001) désorientée de  $1.5^\circ$ , avec le dépôt à  $700^\circ\text{C}$  de : a) 50 nm ; b) 100 nm ; c) 300 nm ; d) 500 nm et e) 900 nm de Si. Les flèches marqués sur les images indiquent la direction des marches.

On remarque une amplification de l'instabilité cinétique avec l'épaisseur de dépôt. Tandis que, pour un dépôt inférieur à 100 nm, l'ondulation de la surface est faible ( $< 2$  nm), elle présente un accroissement considérable pour une épaisseur de la couche déposée comprise entre 100 nm et 500 nm, en continuant d'augmenter, moins abruptement, jusqu'à 900 nm. En parallèle, la longueur d'onde de l'instabilité croit aussi avec l'épaisseur du dépôt.

L'évolution de l'amplitude et de la longueur d'onde en fonction de l'épaisseur de dépôt est présentée dans la figure IV-16. Les courbes ont été ajustées avec des lois de puissance pour pouvoir calculer les exposants critiques,  $\alpha$  et  $\beta$ . Les courbes qui reproduisent mathématiquement l'évolution de la longueur d'onde (cf. figure IV-16a) et respectivement de l'amplitude (cf. figure IV-16b) sont tracées en rouge.

La longueur d'onde évolue avec le temps de dépôt comme une puissance de  $\alpha = 0.23$ , pendant que l'évolution temporelle de l'amplitude est donnée par  $\beta = 0.5$ . Ces valeurs calculées pour les coefficients critiques sont en bon accord avec les valeurs trouvées dans la littérature [Pimpinelli, 2002], caractérisant l'instabilité de mise en paquets de marches.

Des études systématiques, effectuées précédemment sur la surface de Si(111) désorientée de  $10^\circ$  par rapport au plan de haute symétrie, ont montré une évolution similaire de l'instabilité cinétique avec le temps de dépôt. Les valeurs des exposants critiques trouvés pour cette désorientation étaient :  $\alpha = 0.16$  et  $\beta = 0.5$  [Berbezier, 2002].



**Figure IV-16 :** Représentation de l'évolution de l'amplitude a) et de la longueur d'onde b) de l'instabilité cinétique, observée lors de la croissance sur Si(111) vicinale, en fonction de l'épaisseur de la matière déposée. Les points expérimentaux (en noir) sont ajustés par des lois en puissance (en rouge).

## IV.2.2. Modélisation MC cinétique

La modélisation d'une surface (111) du Si nécessite l'emploi de deux modèles différents. Un modèle qui peut reproduire la croissance de la surface lorsqu'elle présente un seul type de reconstruction (modélisation d'une surface isotrope) et un deuxième modèle qui permet de prendre en compte la coexistence des deux reconstructions, (7×7) et (1×1) (modélisation d'une surface anisotrope). Par la suite, nous allons décrire un par un, ces deux modèles et les résultats obtenus.

### IV.2.2-A Le modèle isotrope

La modélisation d'une surface de Si(111) nécessite la réalisation d'un modèle compliqué qui pourra tenir compte de la recombinaison complexe des liaisons atomiques lors de la reconstruction (7×7) (la formation des triangles) et du fait que la structure (7×7) met en jeu quatre couches monoatomiques afin d'aboutir à cette organisation.

Le modèle que nous avons utilisé est un modèle très simple. Il est plutôt destiné à l'étude des mécanismes microscopiques des morphologies observées expérimentalement lors de l'homoépitaxie Si/Si(111) vicinale qu'à la reproduction du système lui-même. Il ne prend pas en compte la structuration des terrasses, mais seulement le fait que ces dernières sont toutes identiques, puisqu'elles présentent la même reconstruction (qui est d'ailleurs une autre approximation, en réalité les barrières de diffusion n'étant pas les mêmes le long des différentes arêtes des triangles).

Ce programme est du même type que le modèle réalisé pour simuler la face (001) du Si, décrit au paragraphe précédent. Par conséquent, nous ne soulignerons ici que les différences dues à la similitude des terrasses :

- il y a seulement trois types d'atomes qui peuvent diffuser, répertoriés par rapport au nombre de leurs premiers voisins : les atomes libres (nombre  $N_0$  et barrière de diffusion  $E_d$ ), les atomes ayant un voisin dans le même plan (nombre  $N_1$  et barrière  $E_d + E_a$ ) et les atomes ayant deux voisins dans le même plan (nombre  $N_2$  et barrière  $E_d + 2E_a$ ).

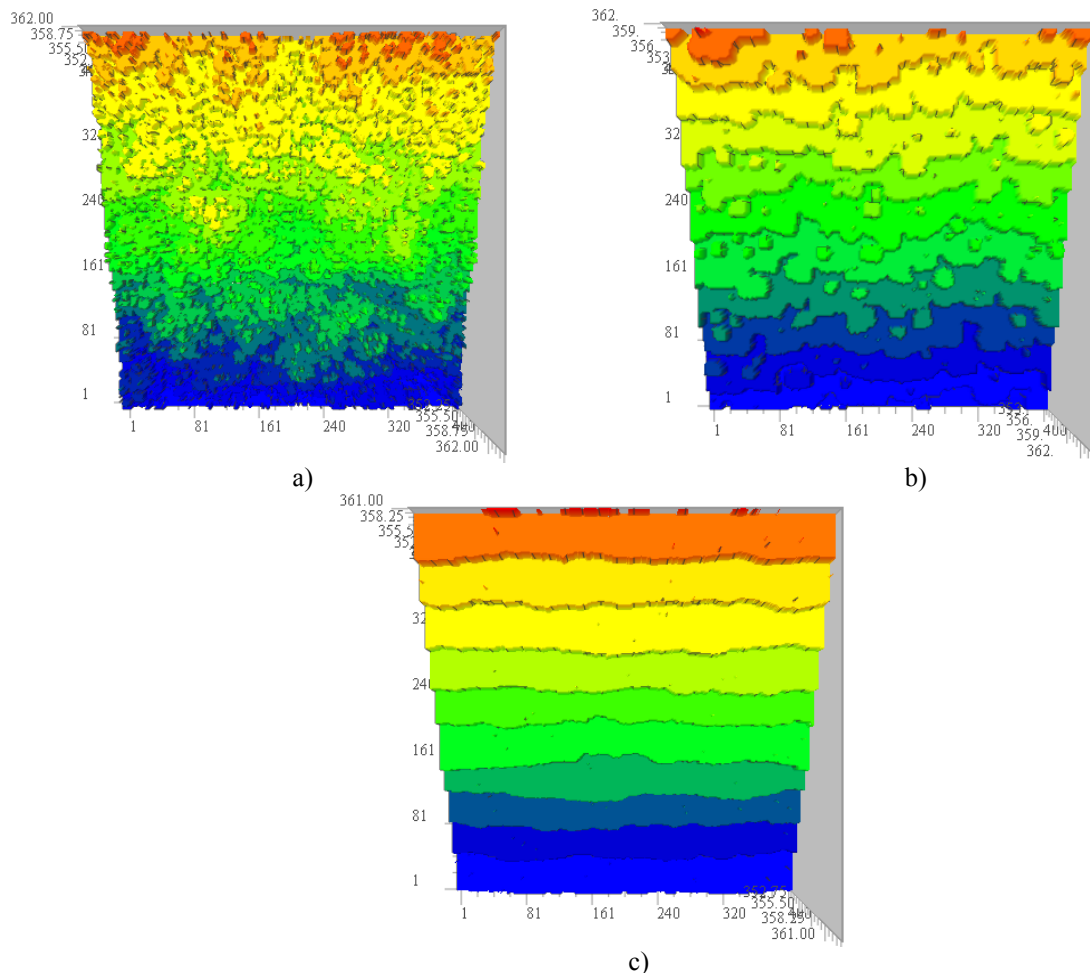
- il y a juste quatre évènements possibles : le dépôt, la diffusion d'un atome libre, la diffusion d'un atome ayant un voisin dans le même plan et la diffusion d'un atome ayant deux voisins dans le même plan.

- nous considérons que la surface est isotrope tant du point de vue des barrières de diffusion d'un atome libre, que des énergies de liaison. Toutes les directions de diffusion sont équivalentes et leur choix est équiprobable.

- toutes les couches déposées sont identiques (il n'y a plus de différence induite par la reconstruction).

Typiquement, les simulations sont effectuées sur un réseau carré de  $400 \times 400$  sites atomiques, le flux de dépôt est  $F = 1 \text{ MC/s}$  (choisi ainsi pour réduire le temps de simulation), la largeur de la terrasse, exprimé en sites atomiques, est  $l = 40$  (qui induit un angle de désorientation de  $1.5^\circ$ ), la barrière de diffusion est  $E_d = 1.26 \text{ eV}$  et l'énergie de liaison (la barrière d'attachement/détachement)  $E_a = 0.3 \text{ eV}$ .

Avec ces considérations, nous avons étudié l'influence de la température de dépôt sur la morphologie de la surface. Pour cela, nous avons déposé 350 MC en faisant varier la température entre  $400^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$  (cf. figure IV-17).



**Figure IV-17 :** Images de simulations réalisées pour trois températures différentes. a)  $T = 400^\circ\text{C}$  ; b)  $T = 500^\circ\text{C}$  ; c)  $T = 600^\circ\text{C}$ . Deux régimes distincts de croissance peuvent être remarqués.

Deux régimes différents de croissance ont été identifiés. D'abord, le régime à basse température ( $T = 400^\circ\text{C}$ ), dominé par l'apparition de la rugosité cinétique caractéristique. La

diffusion des adatoms sur la surface est très limitée de telle sorte que la nucléation 3D domine ce régime (dû au dépôt aléatoire). Ensuite, **le régime de croissance par avancée des bords de marches** ( $T = 600^\circ\text{C}$ ). A  $500^\circ\text{C}$  on observe une transition entre les deux régimes. Les marches sont très rugueuses et des îlots se forment sur les terrasses, néanmoins la croissance est de type 2D.

En augmentant ensuite la température ( $T > 600^\circ\text{C}$ ), la croissance a continué se faire par écoulement des marches. Nous voyons donc que, comme on pouvait le prévoir, aucune instabilité n'apparaît lors de la croissance homoépitaxiale sur une surface isotrope.

Quelle est donc l'origine physique de la mise en paquets de marches observée expérimentalement ?

Des observations expérimentales rapportées par *Hibino et al.* [Hibino, 2001a] sur la diffusion pendant la transition de phase  $(7\times 7) \rightarrow (1\times 1)$  ont montré l'existence d'une barrière asymétrique de diffusion à la surface qui joue un rôle très important dans le mouvement de marches. Nous avons donc modélisé la surface de Si(111) dans ce régime transitoire, en considérant une anisotropie de diffusion. Un modèle anisotrope a été alors mis en œuvre.

### IV.2.2-B Le modèle anisotrope

Plus explicitement, nous avons supposé que pendant la croissance par avancée des bords de marches, due à un effet de fluctuation, des terrasses de largeur inférieure à celle initialement considérée ( $l = 40$  sites atomiques) peuvent apparaître. Sur ces terrasses la reconstruction  $(7\times 7)$  n'a plus la place pour se former et, par conséquent, seule la reconstruction  $(1\times 1)$  est possible. Comme la diffusion massique de surface sur les terrasses de type  $(1\times 1)$  est plus élevée que sur celles de type  $(7\times 7)$  [Hibino, 2001b], la surface peut alors être considérée anisotrope.

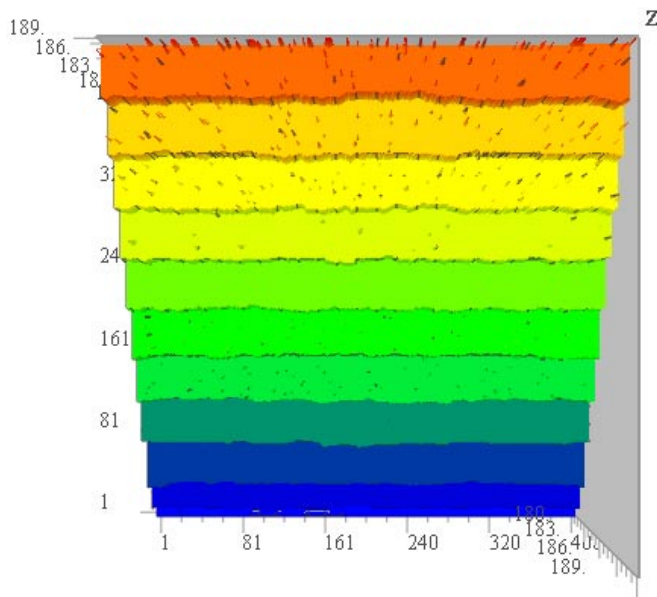
Pour pouvoir modéliser une telle surface, nous avons modifié le modèle employé dans le cas isotrope. Tout d'abord nous avons introduit dans le programme une "subroutine" pour calculer les largeurs moyennes des terrasses, pour chaque terrasse. Ceci consiste, pour une surface donnée, à mesurer toutes les largeurs d'une terrasse dans la direction parallèle à la marche, à les sommer et puis à diviser le résultat par le nombre de sites qui forme la longueur de la terrasse. Si cette moyenne est supérieure ou égale à la largeur initialement établie pour la terrasse, alors celle-ci est considérée reconstruite  $(7\times 7)$ . Dans le cas contraire, la terrasse est reconstruite  $(1\times 1)$ .

Il y a maintenant deux coefficients de diffusion :  $D_1 = D_0 \exp[-E_d^1/k_B T]$  pour les adatoms diffusant sur une terrasse reconstruite  $(1\times 1)$  et  $D_7 = D_0 \exp[-E_d^7/k_B T]$  pour ceux diffusant sur une terrasse reconstruite  $(7\times 7)$  (soit deux barrières de diffusion,  $E_d^1$  et  $E_d^7$ ). Ainsi, les différents événements de diffusion possibles sont multipliés par 2 : les diffusions des adatoms se trouvant sur une terrasse reconstruite  $(1\times 1)$  et celles des adatoms se trouvant sur une terrasse reconstruite  $(7\times 7)$ .

Une barrière supplémentaire  $E_c$  est introduite, de la même façon que pour la modélisation de la surface (001). Cette fois-ci elle sert à rétablir le bilan détaillé lorsque l'adatom diffuse sur une terrasse présentant une autre reconstruction que celle de la terrasse qu'il vient de quitter.

Les valeurs des paramètres utilisées sont :  $E_d^1 = 0.79$  eV,  $E_d^7 = 1.26$  eV,  $E_a = 0.3$  eV et  $F = 0.1$  MC/s. La taille de la boîte de simulation est la même que celle considérée pour le cas isotrope ( $400\times 400$  sites), ainsi que la désorientation du substrat (de  $1.5^\circ$ ).

Les simulations employant ce modèle sont malheureusement encore en cours de calcul. Elles montrent déjà qu'après un dépôt de seulement 180 MC (à  $350^\circ\text{C}$ ) on n'aperçoit pas l'instabilité (cf. figure IV-18).



**Figure IV-18 :** Image de simulation de la surface de Si(111) pendant la transition de phase, en considérant une anisotropie de diffusion. La taille de la boîte de simulation utilisée est de  $400 \times 400$  sites,  $l = 40$  sites atomiques,  $F = 0.1MC/s$ ,  $T = 350^\circ C$ .

### IV.2.3. Conclusions

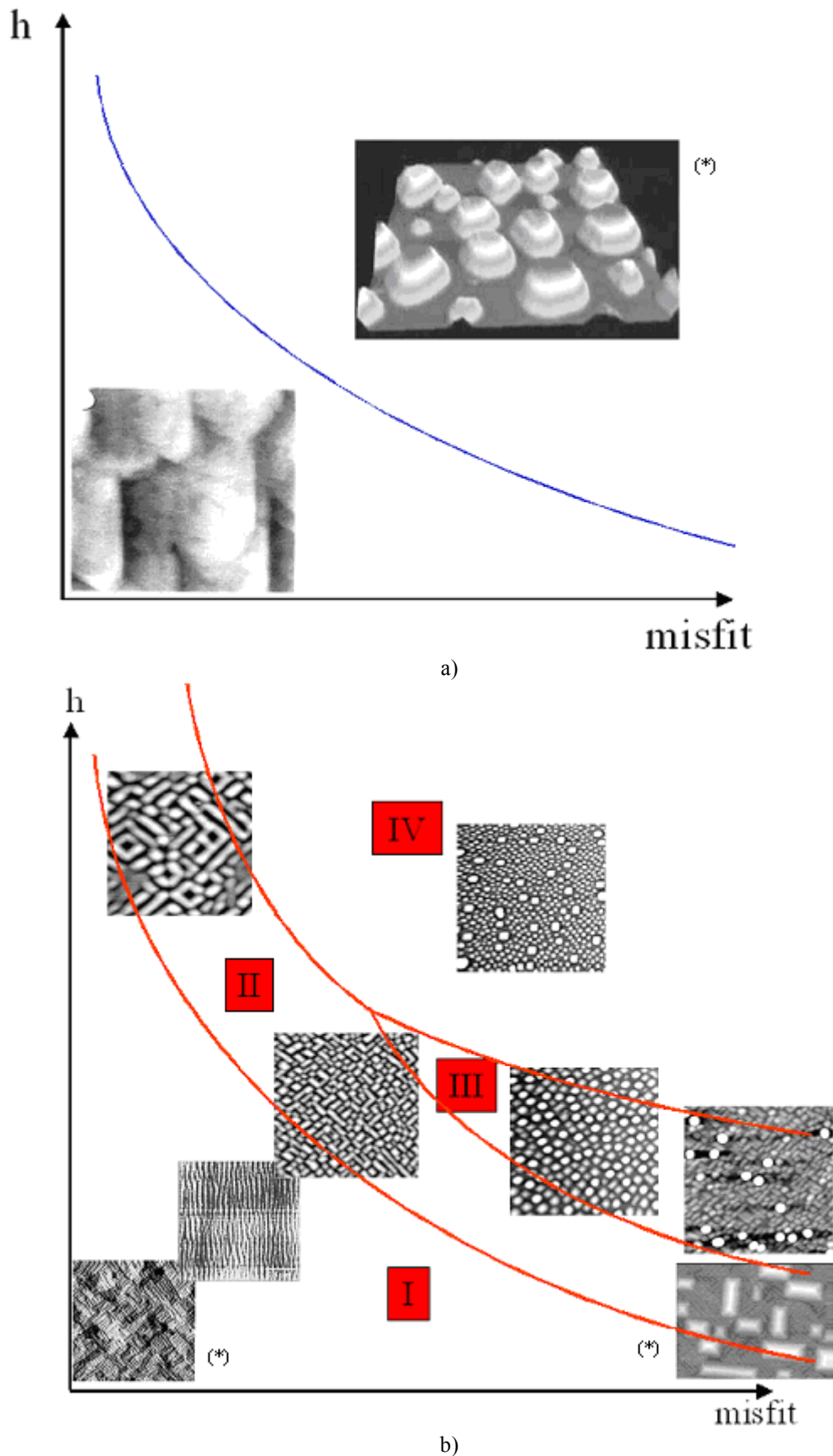
En faisant varier la température de croissance lors de l'homoépitaxie Si/Si(111) vicinale nous avons pu différencier trois régimes distincts de croissance : le régime à basse température, le régime de croissance par avancée des bords de marches et le régime d'instabilité cinétique. Contrairement à la surface (001) du Si où l'instabilité apparaît comme une transition entre la nucléation d'îlots et la croissance par "écoulement de marches", sur Si(111) l'instabilité fait son apparition pendant le régime caractérisé par l'avancée des bord de marches, pour disparaître ensuite, en donnant lieu à nouveau au même régime de croissance par "écoulement des marches". L'écart en température entre les régimes est de  $\sim 100^\circ C$ . Le maximum d'instabilité a été trouvé expérimentalement à  $700^\circ C$ .

Pour essayer de comprendre l'origine physique de l'apparition de l'instabilité, des simulations Monte Carlo cinétiques ont été réalisées afin de modéliser la croissance sur une surface anisotrope constituée des terrasses reconstruites  $(7 \times 7)$  et  $(1 \times 1)$ , mais les calculs sont en cours.

### IV.3. $Si_{1-x}Ge_x/Si(001)$

Au Chapitre I nous avons présenté l'effet important de la configuration atomique du substrat (pour les deux orientations du Si : (111) et (001)) sur l'évolution morphologique de la couche de  $Si_{1-x}Ge_x$ . La figure IV-19 reprend les diagrammes cinétiques montrés au paragraphe I.2.2, cette fois-ci pour résumer en images les différences de morphologie de croissance induites par l'orientation du substrat.





**Figure IV-19:** Diagramme de phase cinétique (à  $T \sim 550^\circ\text{C}$ ) représentant en images les principaux régimes de croissance en fonction de l'épaisseur de dépôt ( $h$ ) et de la concentration en Ge. a) sur Si(111) ; b) sur Si(001). Les images marquées (\*) provient de Voigtländer - [Voigtländer, 2001].

Puisque ce travail est dédié à l'étude des instabilités de croissance, nous avons focalisé notre attention sur le régime de croissance où elles ont été observées, c'est-à-dire sur le deuxième régime de croissance de SiGe/Si(001). Des études réalisées précédemment [Berbezier, 1998] ont montré que cette instabilité varie avec:

- un terme énergétique qui dépend de l'énergie de surface et de l'énergie élastique,
- un terme cinétique qui dépend du taux de diffusion et du taux de dépôt des atomes des différentes espèces.

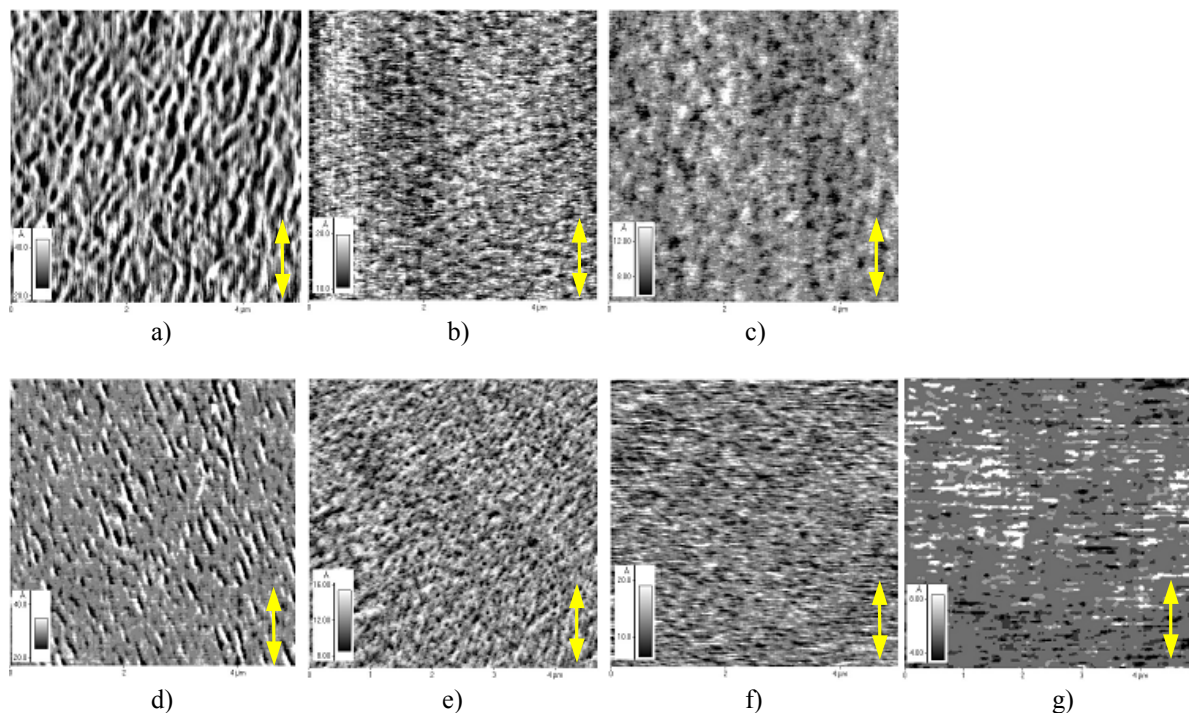
Afin de pouvoir déterminer l'influence de chacun de ces deux termes sur la nucléation et l'évolution de la morphologie des couches déposées, nous avons effectué plusieurs séries d'expériences en faisant varier la concentration en Ge.

### IV.3.1. Résultats expérimentaux

Dans cette partie, nous présenterons une étude de l'influence de la concentration en Ge (de la contrainte) et de l'épaisseur de la couche déposée sur la morphologie des couches de  $Si_{1-x}Ge_x$  et cela pour différentes désorientations du substrat et différentes températures. Nous avons limité l'étude aux couches complètement contraintes (sans dislocations) de  $Si_{1-x}Ge_x$ .

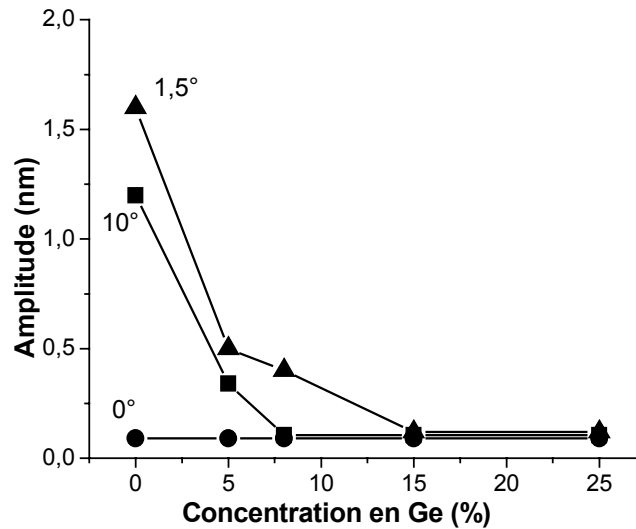
#### IV.3.1-A Evolution avec la concentration en Ge

D'abord, nous avons déposé des couches de  $Si_{1-x}Ge_x$ , en faisant varier la concentration en Ge ( $x$ ) entre 0 et 20%, à une température de dépôt de 400°C (là où l'amplitude maximum de l'instabilité a été observée lors de l'homoépitaxie), pour deux désorientations différentes, 1.5° et 10° (dans la direction [110]). Nous avons constaté que la présence de Ge fait complètement disparaître l'instabilité (cf. figure IV-20).



**Figure IV-20:** Images AFM ( $5 \times 5 \mu m^2$ ) d'une couche de  $Si_{1-x}Ge_x$  déposée à 400°C sur Si(001) désorientée de 1.5° avec : a)  $x=0$  (500 nm  $Si_{1-x}Ge_x$ ) ; b)  $x=0.05$  (500 nm  $Si_{1-x}Ge_x$ ) ; c)  $x=0.08$  (500 nm  $Si_{1-x}Ge_x$ ), et respectivement de 10° avec : d)  $x=0$  (500 nm  $Si_{1-x}Ge_x$ ) ; e)  $x=0.05$  (500 nm  $Si_{1-x}Ge_x$ ) ; f)  $x=0.08$  (500 nm  $Si_{1-x}Ge_x$ ) ; g)  $x=0.2$  (100 nm  $Si_{1-x}Ge_x$ ). Les flèches marqués sur les images indiquent la direction des marches.

L'évolution de la rugosité de surface mesurée par AFM en fonction de la concentration en Ge, pour le dépôt sur une surface de Si(001) de haute symétrie et désorientée de 1.5° et de 10° est présentée dans la figure IV-21.



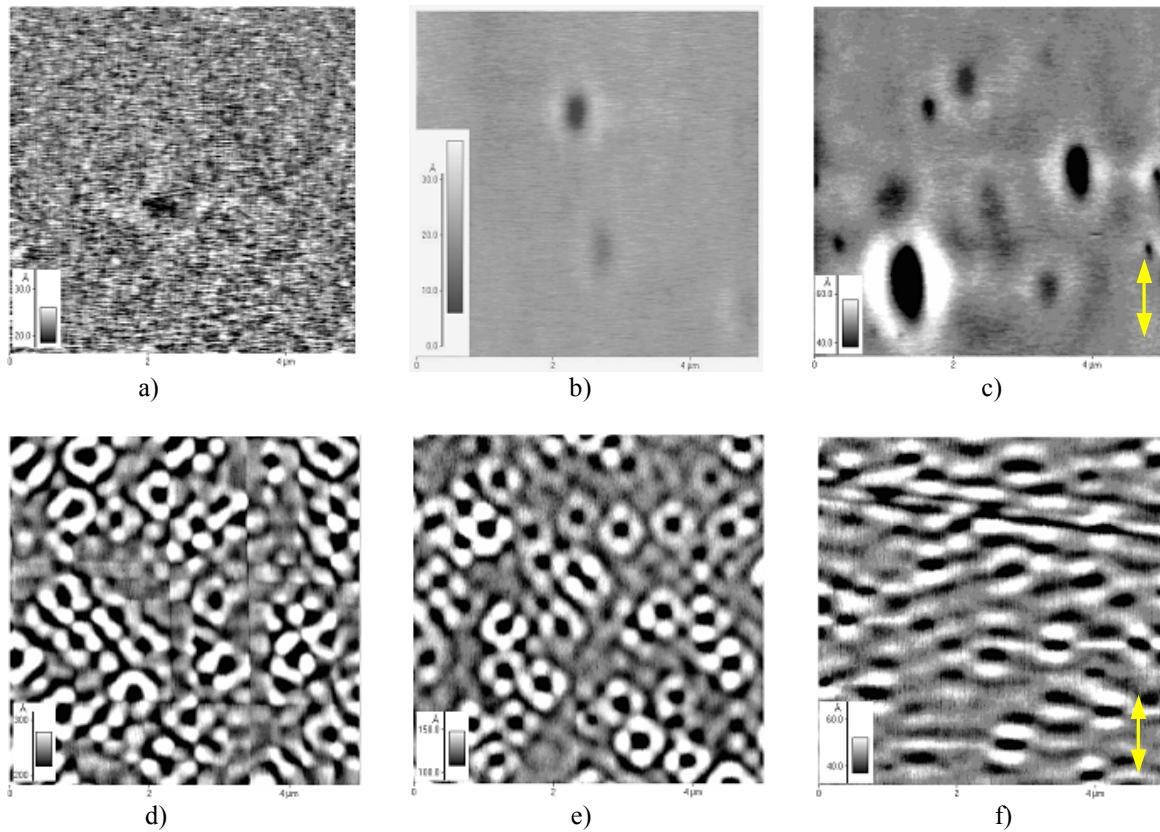
**Figure IV-21** : Evolution de l'amplitude de l'instabilité observée à la surface de  $Si_{1-x}Ge_x/Si(001)$  avec la concentration en Ge, pour différentes désorientations du substrat. La température de dépôt est  $T = 400^\circ\text{C}$ .

On remarque que la croissance de  $Si_{1-x}Ge_x$  à cette température sur une surface nominale ne conduit pas à l'apparition des instabilités de croissance. Notons aussi que l'instabilité atteint son maximum pour une désorientation de 1.5°. Pour les surfaces désorientées, l'augmentation de la concentration en Ge induit une diminution de l'amplitude de l'instabilité jusqu'à  $x \sim 15\%$ , au delà de laquelle l'instabilité est complètement inhibée. Notons que ce même comportement par rapport au Ge a été observé récemment par Schelling *et al.* [Schelling, 2001].

L'origine physique de la disparition de l'instabilité n'est pas encore claire, mais nous supposons que les modifications locales induites par la présence de Ge devraient jouer un rôle dans la cinétique de développement de l'instabilité.

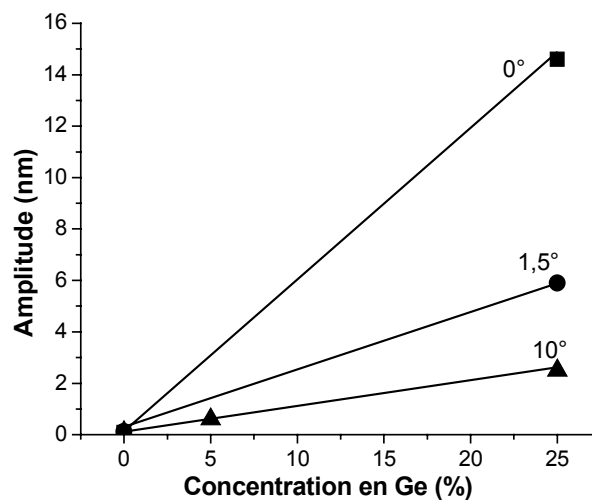
Ensuite, le même type d'étude a été effectué à une température de croissance de 650°C. Lors de l'homoépitaxie Si/Si(001), à cette température la croissance a lieu par avancée des bords de marches (surface parfaitement lisse). Nous avons observé que l'introduction du Ge dans le système conduit, à cette température à l'apparition d'une instabilité de croissance, contrairement au cas précédent (à  $T = 400^\circ\text{C}$ ). La figure IV-22 montre l'évolution morphologique des couches SiGe lorsque le contenu en Ge augmente.

Une augmentation de la concentration en Ge dans la couche d'alliage mène donc à la formation d'une instabilité de collines qui s'allongent (cf. figure IV-22d), avec l'augmentation de l'angle de désorientation, dans la direction perpendiculaire aux bords de marches. Cette instabilité induite par la contrainte, qui se développe à haute température, a aussi une origine cinétique, puisque nous avons vu qu'elle est thermiquement activée par la diffusion (due à l'élévation de la température de croissance).



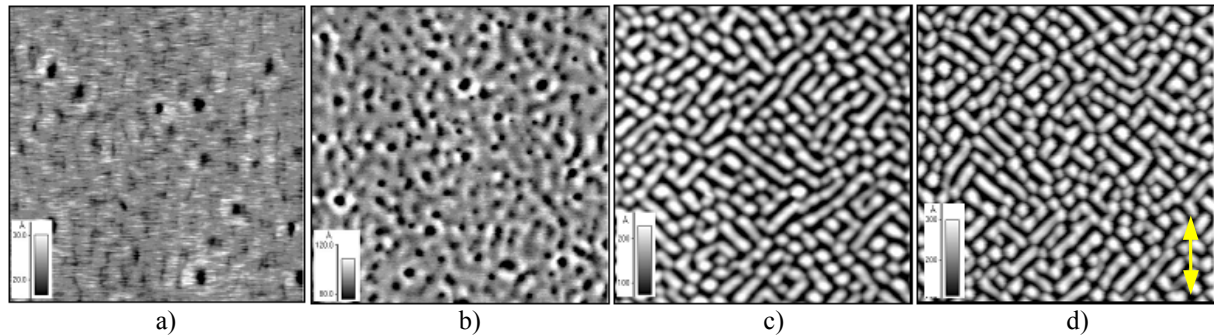
**Figure IV-22:** Images AFM ( $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ) montrant les morphologies de surface de 500 nm Si/Si(001) (images a, b et c) et de 100 nm  $\text{Si}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$ /Si(001) (images d, e et f) pour des désorientations du substrat de :  $0^\circ$  (images a et d) ;  $1.5^\circ$  (images b et e) et  $10^\circ$  (images c et f). La flèche marqué sur les images c) et f) indique la direction des marches (marches verticales).

L'évolution de l'amplitude de l'instabilité de croissance en fonction de la concentration en Ge est donnée dans la figure IV-23. On remarque, dans tous les cas, une forte amplification de la rugosité de surface. La rugosité maximale est obtenue quand le substrat n'est pas désorienté, tandis qu'à  $10^\circ$  cette rugosité est plus faible.



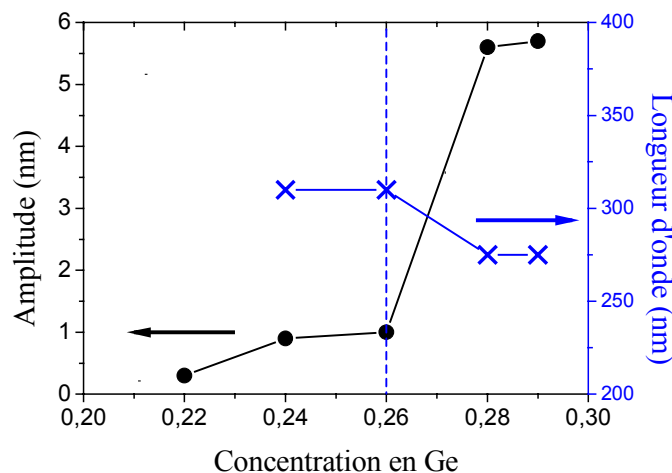
**Figure IV-23 :** Influence de la concentration en Ge ( $x$ ) sur l'évolution de l'amplitude de l'instabilité observée lors de la croissance de  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ /Si(001) à  $T = 650^\circ\text{C}$ , pour différentes désorientations du substrat.

Par ailleurs, le dépôt à 600°C d'une couche de 40 nm de  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  sur un substrat de Si(001), désorienté de 1.5°, montre que l'instabilité apparaît seulement à partir d'une **concentration critique** en Ge (~ 26%). Une fois apparue, cette instabilité augmente ensuite très rapidement avec la concentration en Ge (cf. figure IV-24).



**Figure IV-24:** Images AFM ( $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ) d'une surface vicinale de Si(001), après le dépôt à 600°C de 40 nm de  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ , avec : a)  $x = 22\%$  ; b)  $x = 26\%$  ; c)  $x = 28\%$  et d)  $x = 29\%$ . La flèche marqué sur l'images d) indique la direction des marches.

L'évolution de l'amplitude et de la longueur d'onde de l'instabilité induite par la contrainte est présentée dans la figure IV-25. On peut voir que la longueur d'onde décroît légèrement avec la concentration en Ge (due au domaine réduit de variation de la concentration), alors que l'amplitude augmente brutalement à la concentration critique.

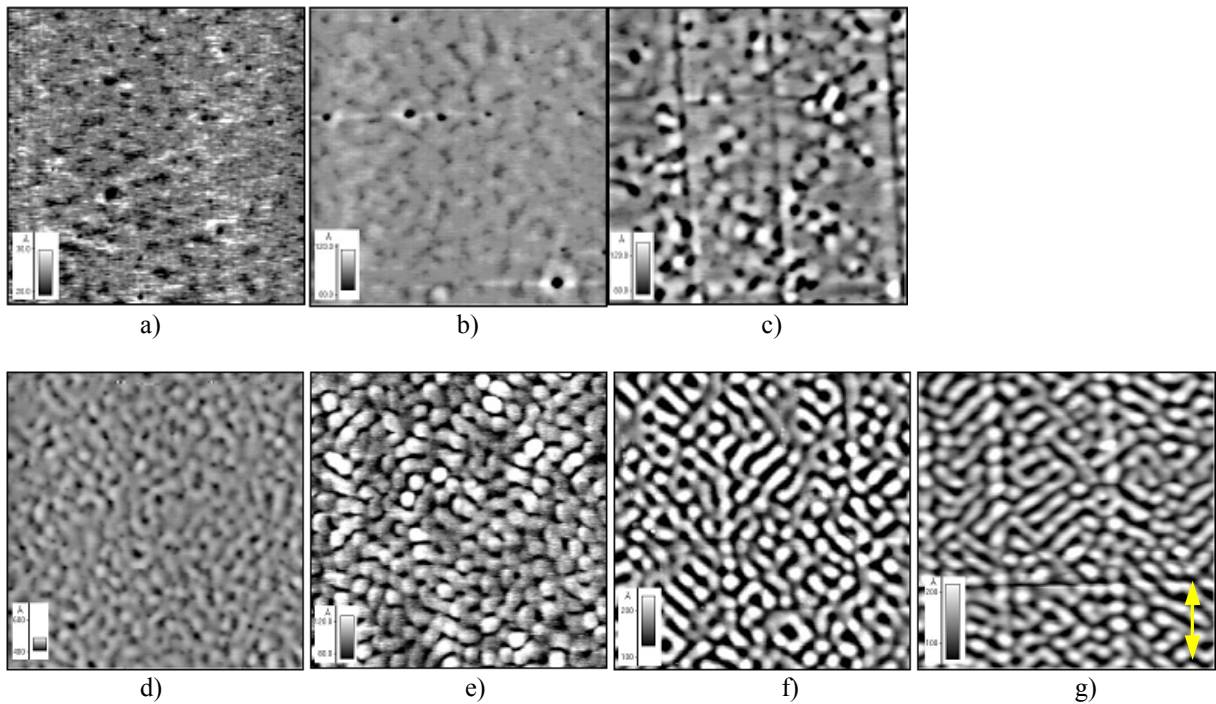


**Figure IV-25 :** Evolutions de l'amplitude et de la longueur d'onde de l'instabilité observée lors de dépôt de 40 nm de  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}(001)$ , avec  $x$  variant entre 22% et 29%.

### IV.3.1-B Evolution avec l'épaisseur de dépôt

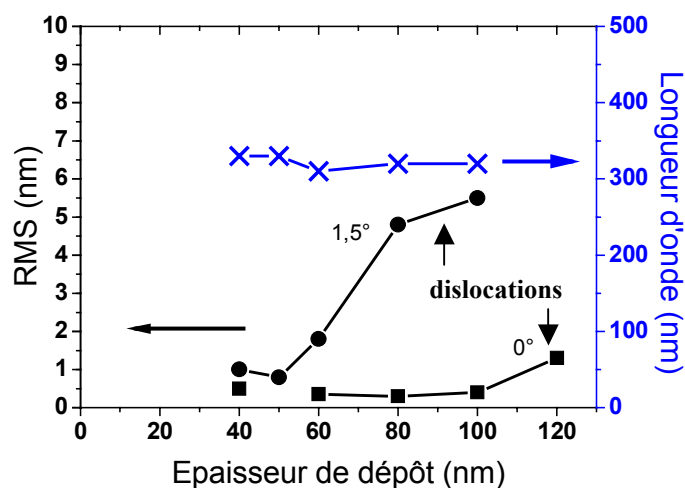
Pour une concentration de Ge  $x = 0.25$  (au dessous de  $x$  critique trouvé ci dessus), la croissance à 600°C sur une surface nominale ne conduit pas à la formation de l'instabilité. La surface reste lisse jusqu'à une épaisseur de 120 nm à partir de laquelle des dislocations (dus à la différence de paramètre de maille entre le SiGe et le Si) commencent à se développer (cf. figure IV-26). Par contre, quand le dépôt se fait sur un substrat désorienté de 1.5°, l'instabilité de croissance apparaît à partir d'une épaisseur de 40 nm et s'amplifie avec l'épaisseur du dépôt. L'introduction des dislocations de désaccord de maille débute pour une

épaisseur de dépôt de  $\sim 80$  nm (cf. figure IV-26g). Ceci prouve que les instabilités ne sont pas uniquement induites par la contrainte, mais la densité de marches sur la surface joue un rôle prépondérant.



**Figure IV-26 :** Images AFM ( $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ) montrant l'évolution morphologique d'une couche de  $\text{Si}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$  déposée à  $600^\circ\text{C}$  sur une surface de  $\text{Si}(001)$  nominale : a) 60 nm ; b) 100 nm ; c) 120 nm ; et vicinale : d) 40 nm ; e) 60 nm ; f) 80 nm et g) 100 nm. La flèche marqué sur l'images g) indique la direction des marches.

Une densité de marches plus élevée conduit donc à une diminution de l'épaisseur critique de nucléation des dislocations (cf. figure IV-27). Par ailleurs, il faut souligner que la longueur d'onde de l'instabilité ne varie quasiment pas avec l'épaisseur de la couche déposée.



**Figure IV-27 :** Evolution de l'amplitude et de la longueur d'onde (pour  $1.5^\circ$ ) de l'instabilité avec l'épaisseur de la couche de  $\text{Si}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$  déposée à  $600^\circ\text{C}$  sur  $\text{Si}(001)$  nominal et désorienté de  $1.5^\circ$ . L'épaisseur critique d'apparition des dislocations est marquée sur la figure par des flèches noires.

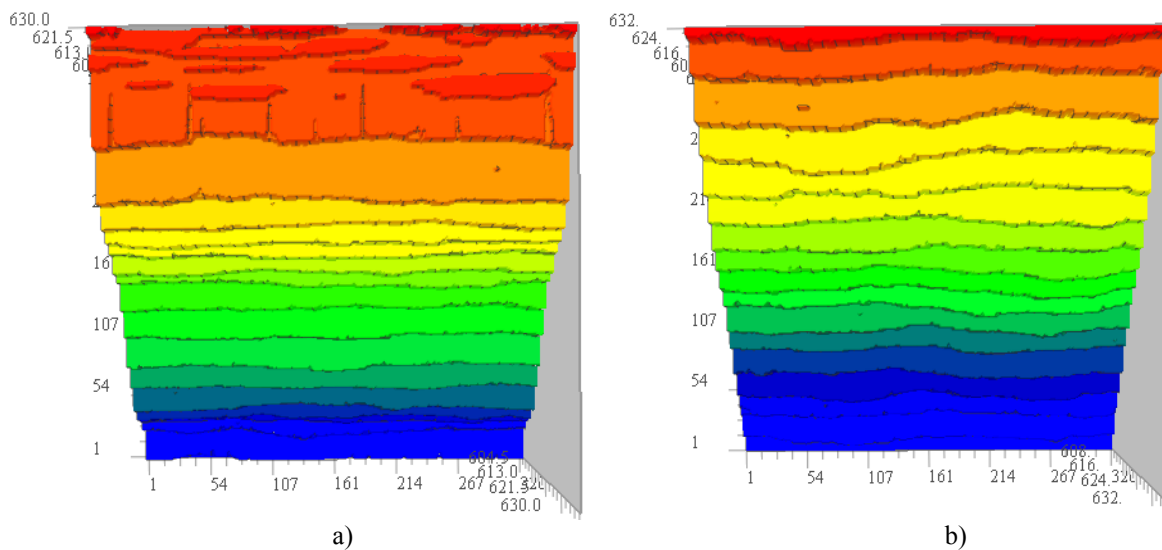
### IV.3.2. Modélisations MC cinétiques

L'influence de la contrainte sur l'évolution de la morphologie de surface lors de l'hétéroépitaxie est ici grossièrement prise en compte par l'introduction dans les simulations Monte Carlo cinétiques d'une barrière ES directe, qui permet (comme nous l'avons vu au Chapitre II) l'attachement préférentiel à la marche des adatoms provenant de la terrasse inférieure. En effet, *M. Schroeder et D. E. Wolf* [Schroeder, 1997] avaient montré, dans leur étude sur la diffusion des adatoms sur les îlots contraints, que la barrière de diffusion près des bords est plus élevée que celle existant au centre d'un îlot. En partant de ces observations, une première idée a été de considérer qu'une barrière ES directe peut reproduire très globalement la contribution de la contrainte sur la cinétique de croissance, car l'adsorbat est en compression par rapport au substrat. Nous avons négligé dans le modèle le fait que les énergies de liaison ne sont pas les mêmes au centre et près des bords de terrasses.

Le modèle utilisé dans le cas de l'étude de l'homoépitaxie de Si/Si(001) a été modifié en ajoutant de faibles barrières ES anisotropes. Nous avons considéré que les barrières ressenties par les adatoms se trouvant au bord d'un îlot (ou d'une marche) ne sont pas les mêmes et qu'elles varient en fonction de l'endroit où l'adatome va s'attacher ensuite. Si l'attachement de l'adatome à l'îlot (ou à la marche) est fait en prolongeant une rangée de dimères, alors la barrière qu'il ressent sera plus faible ( $E_s = 0.05$  eV) que celle ressentie dans le cas de l'incorporation perpendiculaire au rangée de dimères ( $E_s = 0.1$  eV).

Les paramètres utilisés dans les simulations sont identiques à ceux considérés pour modéliser la croissance de Si/Si(001) :  $F = 1$  MC/s,  $E_{d_x} = 0.7$  eV,  $E_{d_y} = 1.0$  eV,  $E_{a_x} = 0.4$  eV,  $E_{a_y} = 0.2$  eV,  $l = 10$  sites atomiques,  $E_{c_x} = 0.3$  eV et  $E_{c_y} = -0.3$  eV. La surface de départ est supposée contenir 32 terrasses, de telle façon que l'angle de désorientation est conservé à  $5.7^\circ$ .

La figure IV-28 montre la comparaison entre deux surfaces simulées, respectivement en absence (cas de l'homoépitaxie) et en présence de la "contrainte". Les simulations ont été réalisées à  $T = 300^\circ\text{C}$ . Cette température correspondait au maximum de l'instabilité lors des simulations de dépôt de Si/Si(001). L'introduction dans le modèle d'une faible "contrainte" conduit à la disparition de l'instabilité et à une croissance par avancée des bords de marches (cf. figure IV-28b).



**Figure IV-28 :** Images de simulations, après le dépôt de 600 MC à  $300^\circ\text{C}$ , montrant l'évolution de la morphologie de surface, respectivement en absence et en présence d'une contrainte. a) croissance de Si/Si(001) ; b) croissance de SiGe/Si(001).

Ces résultats sont préliminaires, néanmoins ils confirment certaines des observations expérimentales.

### IV.3.3. Conclusions

Dans l'étude concernant la croissance de l'alliage  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}(001)$  nous avons en particulier montré les points suivants :

- **à basse température** ( $T \sim 400^\circ\text{C}$ ), les instabilités cinétiques de croissance sont inhibées par la présence du Ge. Ces résultats ont été confirmés par des simulations Monte Carlo où la contrainte est estimée comme une barrière ES directe.
- **à haute température** ( $T > 600^\circ\text{C}$ ), l'évolution de la morphologie de surface avec la concentration en Ge et l'épaisseur de la couche déposée, ainsi que l'observation des valeurs critiques pour ces deux derniers paramètres nous ont permis de constater que l'instabilité est strictement liée à la contrainte. D'autre part, l'évolution en fonction de la température de croissance nous indique également l'origine cinétique de cette instabilité [Lutz, 1994]. La densité des marches joue aussi un rôle très important dans la cinétique de l'instabilité induite par la contrainte.
- les évolutions morphologiques de l'instabilité de surface en fonction de l'épaisseur du dépôt, de la concentration en Ge, de la désorientation du substrat et de la température prouvent que la cinétique, la contrainte et la configuration atomique du substrat jouent des rôles majeurs.



**Références bibliographiques :**

- Berbezier I.**, Ronda A., Portavoce A., *J. Phys. Condens. Matter* 14, pg. 8283, **2002**
- Berbezier I.**, Gallas B., Ronda A. Derrien J., *Surf. Sci.* 412-413, pg. 415, **1998**
- Hannon J. B.**, Hibino H., Bartelt N. C., Swartzentruber B. S., Ogino T., Kellogg G. L., *Nature* 405, pg. 552, **2000**
- Hibino H.**, Hu C.-W., Ogino T., Tsong S. T., *Phys. Rev. B* 64, pg. 245401, **2001a**
- Hibino H.**, Hu C.-W., Ogino T., Tsong S. T., *Phys. Rev. B* 63, pg. 245402, **2001b**
- Hoeven A. J.**, Lenssinck J. M., Dijkkamp D., van Loenen E. J., Dieleman J., *Phys. Rev. Lett.* 63, pg. 1830, **1989**
- Kardar M.**, Parisi G., Zhang Y.-C., *Phys. Rev. Lett.* 56, pg. 889, **1986**
- Krug J.**, Plischke M., Siegert M., *Phys. Rev. Lett.* 70, pg. 3271, **1993**
- Ladeveze M.**, Berbezier I., D'Avitaya F. A., *Surf. Sci.* 352-354, pg. 797, **1996**
- Lutz M. A.**, Feenstra R. M., Mooney P.M., Tersoff J., Chu J. O., *Surf. Sci. Lett.* 316, pg. L1075, **1994**
- Marmorkos I. K.**, Das Sarma S., *Surf. Sci. Lett.* 237, pg. L411, North-Holland, **1990**
- Mo Y. W.**, Kleiner J., Webb M. B., Lagally M. G., *Surf. Sci.* 268, pg. 275, **1992**
- Mo Y. W.**, Lagally M. G., *Surf. Sci.* 248, pg. 313, **1991**
- Mysliveček J.**, Schelling C., Schäffler F., Springholz G., Šmilauer P., Krug J., Voigtländer B., *Surf. Sci.* 520, pg. 193, **2002**
- Pimpinelli A.**, Tonchev V., Videcoq A., Vladimirova M., *Phys. Rev. Lett.* 88, pg. 206103, **2002**
- Ronda A.**, Berbezier I., Pascale A., Portavoce A., *Mater. Sci. And Eng. B* 101, pg. 95, **2003**
- Sakamoto K.**, Miki K., Sakamoto T., *Thin Solid Films* 183, pg. 229, **1989**
- Schelling C.**, Springholz G., Schäffler F., *Thin Solid Films* 369, pg. 1, **2000**
- Schelling C.**, Mühlberger M., Springholz G., Schäffler F., *Phys. Rev. B* 64, pg. 041301, **2001**
- Schroeder M.**, Wolf D. E., *Surf. Sci.* 375, pg. 129, **1997**

**Villain J.**, Pimpinelli A., "Physique de la croissance cristalline", Ed. Eyrolles, **1995**

**Voigtländer B.**, Weber T., Šmilauer P., Wolf D. E., Phys. Rev. Lett. 78, pg. 2164, **1997**

**Voigtländer B.**, Surf. Sci. Rep. 43, pg. 127, **2001**

**Zhao Y. P.**, Yang H.-N., Wang G.-C., Lu T.-M., Appl. Phys. Lett. 68, pg. 3063, **1996**



# Chapitre V

## Auto-assemblage des îlots de Ge

Nous avons étudié dans le Chapitre IV la possibilité de créer des motifs périodiques et de taille nanométriques en utilisant des phénomènes de croissance naturels tels que les instabilités de croissance.

Nous allons étudier dans ce chapitre la nucléation des îlots de Ge sur des surfaces à motifs, les motifs étant représentés par des marches (dans les simulations). Le but est de déterminer la taille des motifs nécessaire pour obtenir la nucléation préférentielle des îlots sur ces motifs. Nous nous intéresserons, en particulier, au rôle joué par la densité de marches sur la formation des îlots de Ge. Tout d'abord, nous présenterons brièvement des résultats expérimentaux obtenus préalablement dans notre équipe sur l'évolution morphologique des couches épitaxiées de  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}(001)$  en fonction de la désorientation du substrat. Ensuite, dans le but d'expliquer ces résultats, nous emploierons une approche de "quasi-équilibre" basée sur des simulations Monte Carlo Metropolis (échantillonnage de Metropolis). À l'aide de ce modèle, nous examinerons l'influence des bords de marches sur la composition et le champ de contrainte des îlots de Ge. Nous suivrons également l'évolution de l'interdiffusion et de la contrainte (dans l'îlot, dans la couche de mouillage et dans le substrat) en fonction de la densité de marches.

### V.1. Observations expérimentales

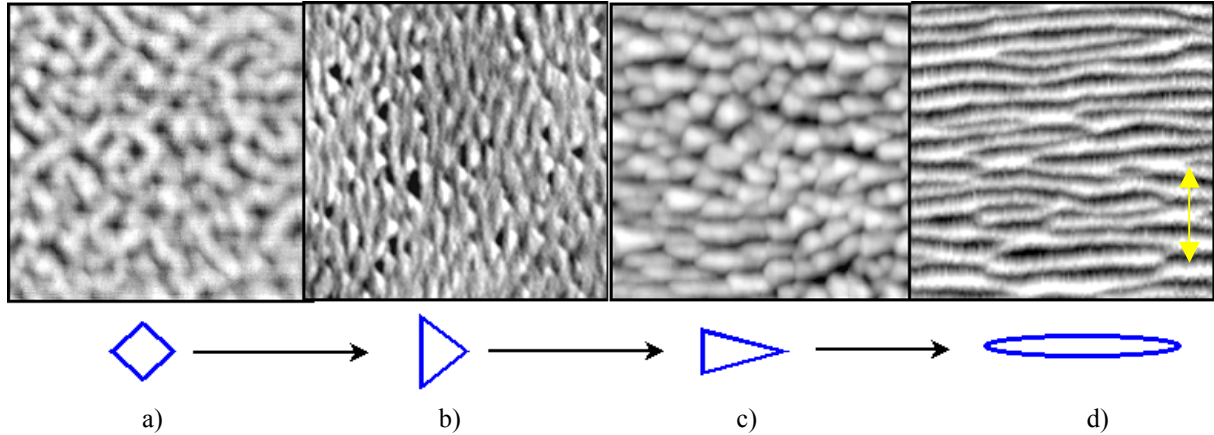
En général, la croissance hétéroépitaxiale de  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  sur un substrat nominal de  $\text{Si}(001)$  suit, comme nous l'avons déjà vu au paragraphe I.2.2., le mode de croissance Stranski-Krastanov. L'alliage croît initialement par nucléation 2D (sous la forme d'une couche de mouillage de quelques monocouches atomiques), pour former ensuite des îlots 3D cohérents et isotropes (cf. figure V-1a), de type "huts". Ces îlots sont distribués aléatoirement sur la surface et ils présentent des facettes bien définies [Mo, 1990 ; Eaglesham, 1990 ; LeGoues, 1990]. Par des études STM, *Mo et al.* [Mo, 1990] ont montré que ces "huts" sont pyramidaux, à bases carrées, orientés à  $45^\circ$  par rapport aux bords de marches (le long des deux directions orthogonales  $\langle 100 \rangle$ ). Les facettes  $\{105\}$  qui bordent les îlots sont en fait des plans vicinaux (001) de Si, désorientés de  $11.3^\circ$  par rapport à la projection de la normale à la surface. La hauteur des îlots est de  $\sim 30 \text{ \AA}$  et les dimensions de leur base de  $400 \text{ \AA} \times 400 \text{ \AA}$ .

Peu de groupes se sont penchés, à ce jour, sur l'influence des marches présentes à la surface de  $\text{Si}(001)$  sur le mode de croissance  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ . Néanmoins, comme nous allons le voir, les morphologies de surface que l'on obtient ne sont pas forcément celles que l'on attendait.

Les substrats étudiés sont désorientés vers  $[110]$  autour de  $[1\bar{1}0]$ . Nous avons suivi l'évolution de la morphologie de surface en fonction de l'angle  $\theta$  de désorientation [Ronda, 2000] et nous avons remarqué qu'en augmentant l'angle de désorientation de la surface les îlots s'allongent. Ils prennent d'abord une forme triangulaire pour des angles  $\sim 4^\circ - 6^\circ$  (cf. figures V-1b et V-1c) et continuent à s'allonger jusqu'à former des îlots filaires périodiques, quand l'angle

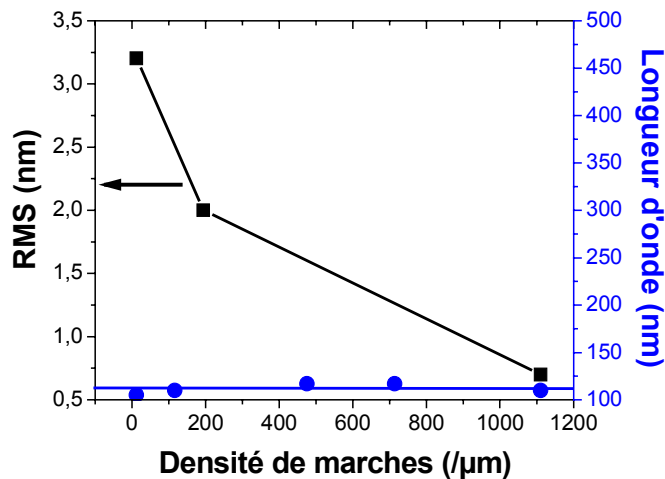
est de  $10^\circ$  (cf. figure V-1d). Ces îlots sont orientés perpendiculairement à la direction des marches.

Sur ces surfaces à marches nous attendions en fait une nucléation préférentielle des îlots le long des bords de marche et la formation de chaînes d'îlots parallèlement aux bords de marche, soit perpendiculairement à ce qui est observé expérimentalement.



**Figure V-1:** Images AFM ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ) montrant l'évolution morphologique de la surface de  $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$  en fonction de l'angle de désorientation sur  $\text{Si}(001)$  : a)  $0^\circ$ - $1^\circ$  ; b)  $4^\circ$  ; c)  $6^\circ$  ; d)  $10^\circ$ . L'épaisseur de la couche de  $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$  est de 10 nm et la température de croissance est de  $550^\circ\text{C}$ . La flèche marqué sur l'image d) indique la direction des marches. Au dessous des images sont représentées schématiquement les morphologies des îlots.

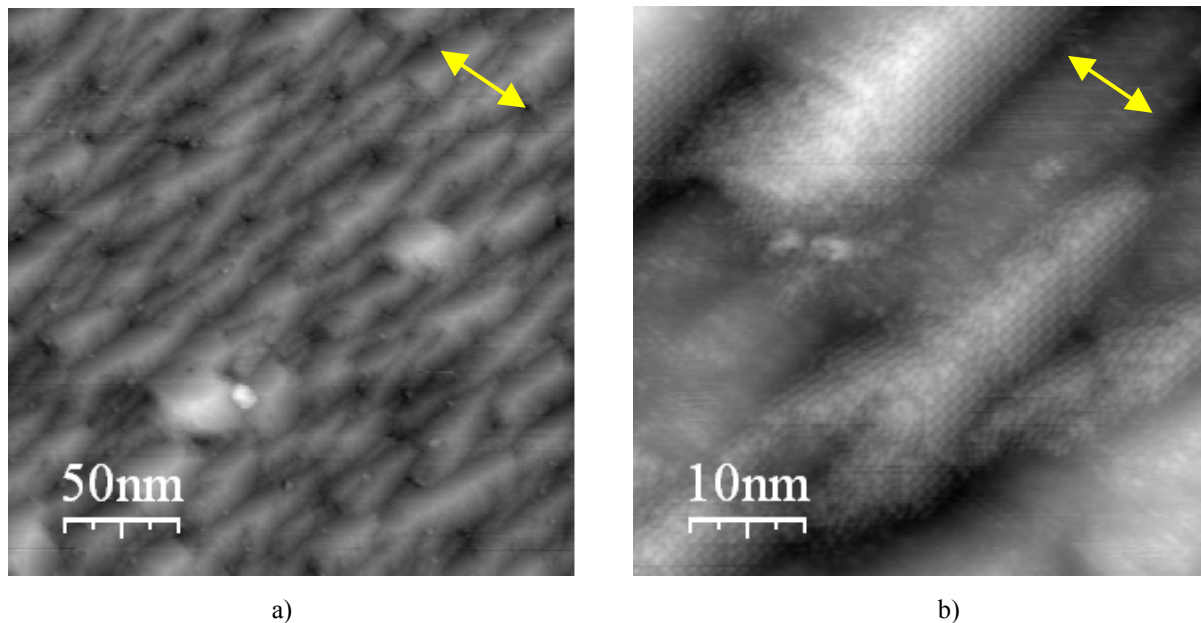
La hauteur des îlots diminue avec la désorientation, pendant que leur taille latérale reste constante (cf. figure V-2). En effet, comme nous l'avons déjà noté au paragraphe IV.3.2., la taille latérale est fixée par la concentration en Ge de la couche déposée, quelle que soit la désorientation du substrat ou l'épaisseur du dépôt.



**Figure V-2 :** Evolution de la hauteur (en noir) et de la taille latérale (longueur d'onde, en bleu) des îlots sur la surface de  $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}/\text{Si}(001)$ . L'épaisseur de dépôt est de 10 nm et la température de croissance de  $550^\circ\text{C}$ .

Afin de comprendre le mécanisme de formation de ces îlots, récemment nous avons effectué des études STM *in situ*. Une couche de  $\sim 2$  nm de Ge a été déposée à  $T = 570^\circ\text{C}$  sur un substrat de  $\text{Si}(001)$  désorienté de  $10^\circ$ . Nous avons suivi l'évolution morphologique de la surface pendant la croissance. La figure V-3 montre quelques images enregistrées à la fin du dépôt. Grâce à ces observations nous avons pu confirmer la formation des îlots très allongés dans

la direction  $[110]$ , îlots qui gardent les facettes parfaites  $\{105\}$  (les plus stables énergétiquement). La reconstruction de ces facettes peut être aperçue dans la figure V-3b.



**Figure V-3 :** a) Image STM in situ d'une surface de Ge/Si(001), après le dépôt de 2 nm à 570°C. L'image b) présente un agrandissement de l'image a). La flèche montre la direction des marches.

Le but est maintenant de comprendre :

- 1) pourquoi les îlots s'allongent perpendiculairement aux bords de marche,
- 2) quel est le rôle des bords de marche sur la nucléation des îlots.

Une première hypothèse permettant d'expliquer l'allongement des îlots est la conservation des facettes  $\{105\}$  pour des raisons de minimisation de l'énergie totale du système [Tersoff, 2002 ; Shenoy, 2002]. Ainsi, pour que les facettes gardent le même angle d'inclinaison par rapport au substrat ( $\alpha = 11.3^\circ$ ), des contraintes géométriques s'imposent sur la forme, de telle façon que l'îlot s'allonge d'un côté, comme nous l'avons représenté schématiquement dans la figure V-4. Cette évolution géométrique de la morphologie d'îlots pourrait aussi expliquer la diminution de la hauteur des îlots induite par les marches, lors de l'augmentation de l'angle  $\theta$  de désorientation du substrat.

Une autre hypothèse est la relaxation induite par les bords de marche. Le cas d'une relaxation anisotrope (supérieure dans la direction perpendiculaire aux bords de marche) pourrait expliquer l'allongement des îlots observé.

Afin d'attribuer une origine physique à ces observations expérimentales, nous avons réalisé des simulations Monte Carlo statistiques - thermodynamiques, dans une approche de "quasi-équilibre" (l'algorithme de ce modèle a été présenté en détail au paragraphe III.3.2.). Nous nous sommes intéressés essentiellement à l'effet de la désorientation de surface sur la composition/relaxation des îlots de Ge formés sur un substrat de Si(001).

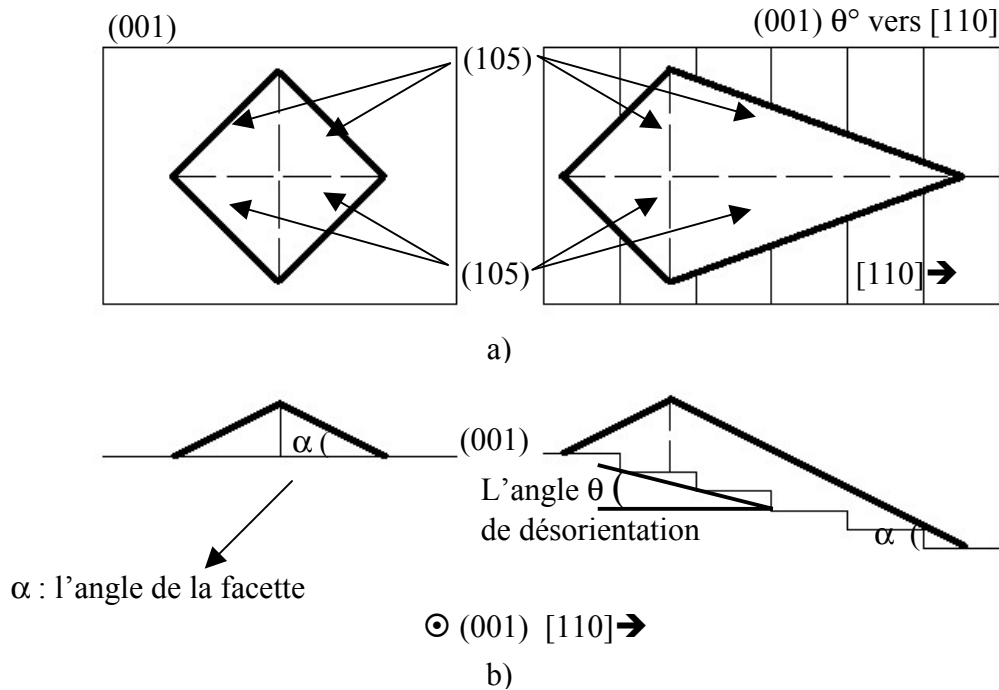


Figure V-4 : Représentation schématique de l'évolution de la forme des îlots de Ge en fonction de la densité de marches d'une surface Si(001). a) vue de dessus ; b) vue de côté [Ronda, 2003].

## V.2. Modélisation MC statistique – thermodynamique

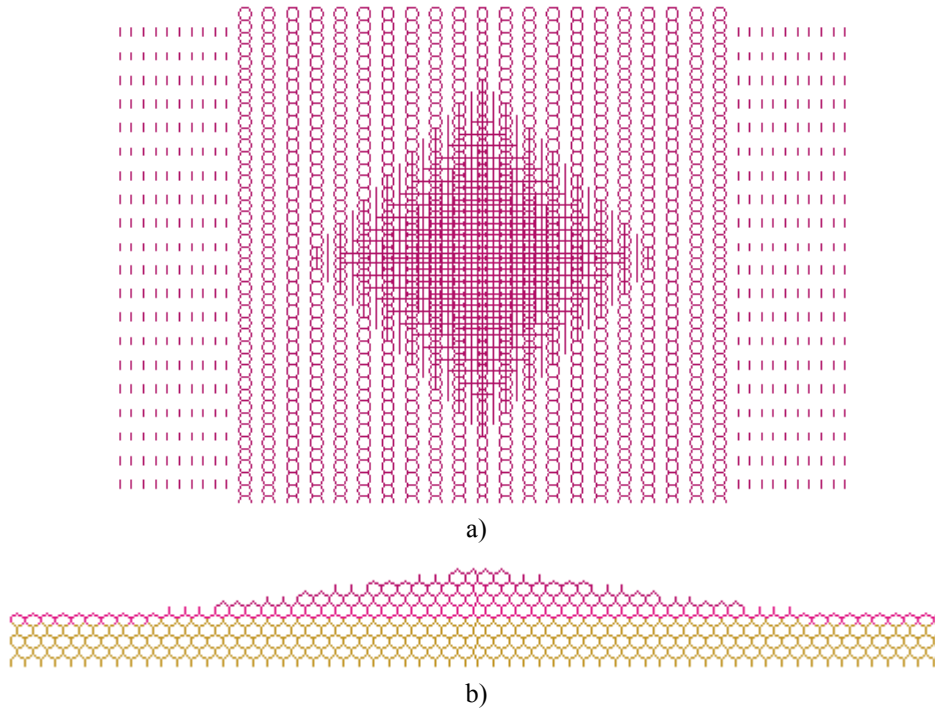
Pour parvenir à étudier l'influence de la densité de marches sur la composition et sur la relaxation des îlots, la réalisation de plusieurs structures (cellules de simulation) a été nécessaire. Il faut souligner que nous modélisons l'interdiffusion et nous calculons la contrainte une fois les îlots déjà formés. Cette approche est cohérente avec les observations expérimentales rapportées par *Chaparro et al.* [Chaparro, 1999 ; Chaparro, 2000] sur l'interdiffusion dans les petits îlots pyramidaux (comme ceux que nous avons simulés). Ces résultats montraient que des changements de composition des îlots surviennent principalement après leur formation, pour des températures de croissance comprises entre 450°C et 600°C. Plus récemment, des études expérimentales (AFM, MET...) réalisées par le même groupe [Zhang, 2002] ont montré que des **îlots purs de Ge** peuvent se former avant que l'interdiffusion avec Si ne débute, même pour des températures de croissance plus élevées ( $T = 700^\circ\text{C}$ ), à condition que le flux de dépôt soit augmenté. Ces auteurs ont également prouvé que l'interdiffusion de Si avec les pyramides pures de Ge résulte dans la formation d'îlots de SiGe.

Nous présenterons ensuite les détails des structures introduites dans les simulations et nous montrerons les résultats préliminaires obtenus lors de cette étude. Notons que la complexité du problème et la taille importante des structures ont ralenti fortement l'obtention des résultats.

### V.2.1. Structures utilisées dans les simulations

Les structures atomiques, créées pour être ultérieurement introduites dans les simulations, consistent, en général, en un substrat de Si(001) sur lequel est épitaxiée une couche de mouillage de Ge ayant au-dessus un îlot cohérent de Ge de forme pyramidale avec

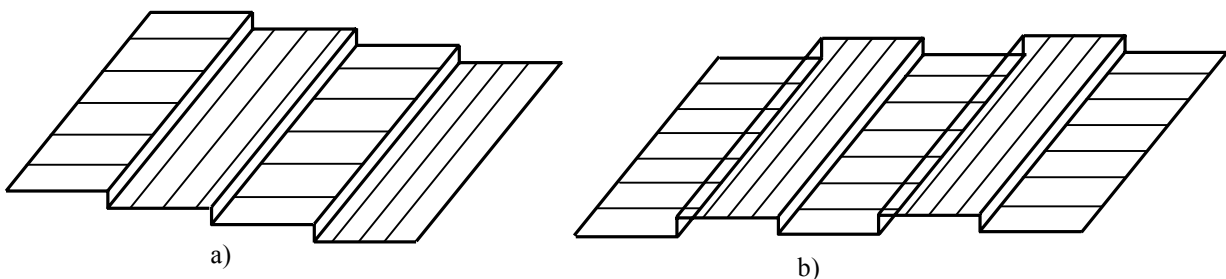
la base carrée, bordé par des facettes  $\{105\}$ . La couche supérieure de la couche de mouillage, ainsi que les couches de l'îlot présente une reconstruction de type  $(2 \times 1) - (1 \times 2)$  (cf. figure V-4). La base de l'îlot est orientée de telle manière qu'elle forme, avec les rangées de dimères de la couche de mouillage, un angle de  $45^\circ$  (en conformité avec les observations de *Mo et al.* [Mo, 1990] cités précédemment). L'épaisseur de la couche de mouillage est fixée à 3 MC atomiques [Mo, 1990].



**Figure V-4 :** a) Vue de dessus et b) vue de côté de la surface de Ge/Si(001) reconstruite  $2 \times 1 - 1 \times 2$ . L'îlot de Ge est situé au milieu d'une terrasse. Le Si est représenté en jaune et le Ge en rouge. Sur l'image b) on peut distinguer la reconstruction par les terminaisons des plans atomiques.

Des études effectuées sur des structures similaires par *Sonnet et al.* [Sonnet, 2002] ont montré que la diffusion en volume de Ge est limitée à maximum 8-10 MC dans le substrat. Par conséquent, dans les simulations nous avons considéré : un substrat composé de 8 MC, la couche inférieure étant fixée (pour simuler le volume de Si) et des échanges interatomiques d'identité se faisant, en profondeur, jusqu'à la sixième couche du substrat.

A cause des conditions périodiques aux bords dans les directions latérales, nous avons été contraints de considérer la surface du Si(001) constituée de terrasses bordées d'un côté et de l'autre par des marches du même type (soit  $S_A$ , soit  $S_B$ ), c'est-à-dire des bandes de domaines alternés. Ceci a été possible grâce aux calculs de *Duport* [Duport, 1996] qui a montré que les deux configurations présentées dans la figure V-5 sont équivalentes d'un point



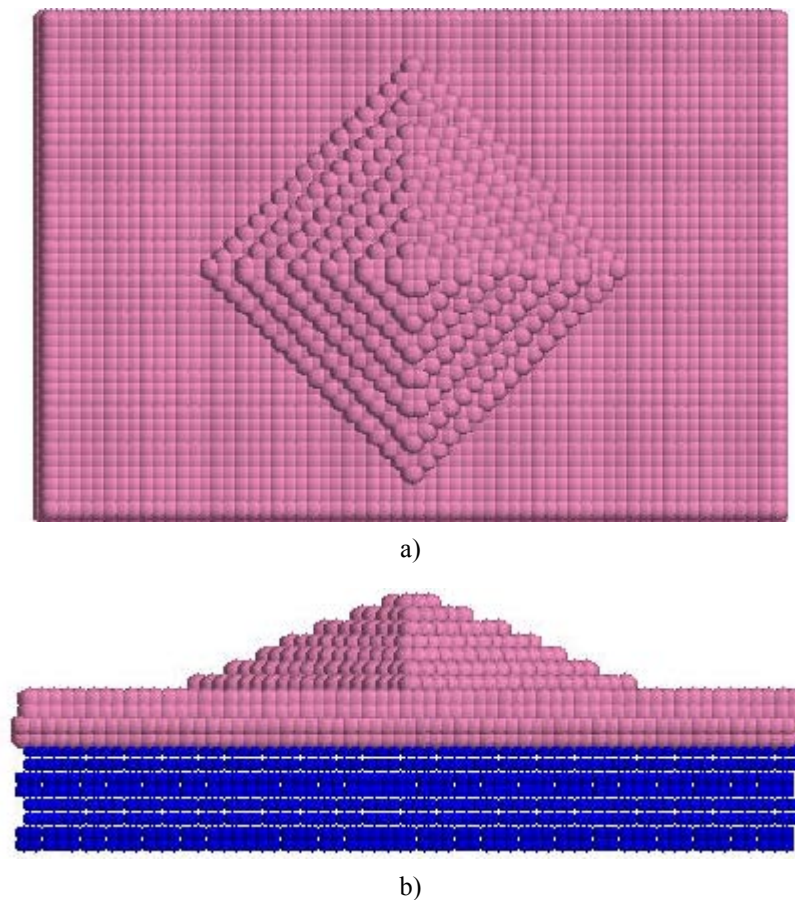
**Figure V-5 :** Deux configurations d'énergies égales pour des orientations proches de la surface (001) du Si. Les traits sur les terrasses donnent l'orientation de dimères.



de vue énergétique, car le problème est principalement déterminé par l'orientation des dimères, plutôt que par le sens relatif des marches.

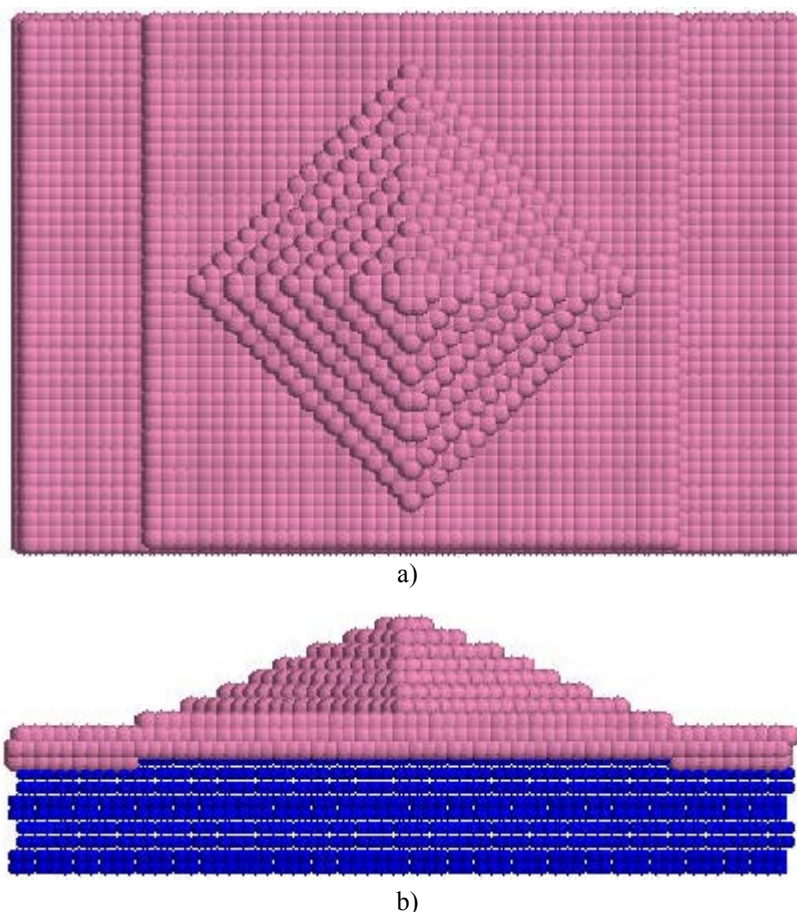
Comme notre but est d'étudier l'influence des marches sur les îlots, nous avons fait varier le nombre de marches monoatomiques du substrat, ainsi que la localisation de l'îlot de Ge (à proximité ou directement sur la marche). Cinq cellules de simulation différentes ont été considérées :

- **la surface de Si(001) nominale** : nous avons d'abord créé le substrat de 8 MC de Si, ensuite 3 MC de Ge représentant la couche de mouillage (CM). Au-dessus nous avons posé 1750 atomes arrangés en 7 MC pour simuler l'îlot de Ge. L'arête du carré qui constitue la base de l'îlot est de  $\sim 92 \text{ \AA}$ . Il n'y a pas de marche présente sur la surface. L'îlot est situé au centre de la structure (cf. figure V-6). Le nombre total d'atomes dans la structure est de 30394.



**Figure V-6** : Image de la cellule de simulation d'une surface de Ge/Si(001) nominale. a) vue de dessus ; b) vue de côté. Le substrat (le Si) est représenté en bleu et la couche de mouillage et l'îlot (le Ge) en rose.

- **la surface de Si(001) avec une marche et l'îlot localisé sur la terrasse** : 8 MC de Si dans le substrat, 3 MC de Ge dans la couche de mouillage et 1750 atomes arrangés en 7 MC de Ge dans l'îlot. L'arête du carré qui constitue la base de l'îlot est également de  $\sim 92 \text{ \AA}$ . Le substrat (et implicitement la couche de mouillage) présente une marche monoatomique de chaque côté de la terrasse (cf. figure V-7). L'îlot est situé au centre de cette terrasse, proche de la marche. Le nombre total d'atomes contenus dans la structure est de 32158.



**Figure V-7 :** Image de la cellule de simulation d'une surface de Ge/Si(001) présentant une marche et l'îlot positionné au centre de la terrasse. a) vue de dessus ; b) vue de côté.

- **la surface de Si(001) avec une marche et l'îlot localisé sur la marche :** le même substrat constitué de 8 MC de Si, les 3 MC de Ge qui forment la couche de mouillage et l'îlot contenant maintenant 2189 atomes rangés en 8 MC de Ge. Cette fois-ci, l'îlot est situé directement sur la marche, comme le montre la figure V-8, et, par conséquent, une nouvelle couche monoatomique a été ajoutée à sa base. Le nombre totale d'atomes utilisés pour réaliser cette structure est de 49133.
- **la surface de Si(001) avec deux marches :** le substrat de 8 MC de Si, 3 MC de Ge de la couche de mouillage et l'îlot de Ge composé de 2454 atomes rangés en 9 MC. Pour cette structure, le substrat et la couche de mouillage contiennent deux marches monoatomiques et l'îlot est positionné sur ces marches (cf. figure V-9). Afin de pouvoir conserver le même rapport de forme (hauteur sur largeur de la base d'îlot), chaque fois qu'une marche supplémentaire est présente au-dessous de l'îlot (due à l'augmentation de la désorientation du substrat), nous avons introduit à la base de l'îlot une nouvelle couche, nécessaire pour compléter les facettes  $\{105\}$  du côté des marches. La taille de la structure est de 56922 atomes.
- **la surface de Si(001) avec trois marches :** cette structure est réalisée de la même manière que les autres structures présentées jusqu'ici : 8 MC de Si, 3 MC de Ge suivies de 2915 atomes, étalés sur 10 MC, qui composent l'îlot de Ge. Ce dernier est placé sur les trois marches présentes à la surface du substrat de Si (cf. figure V-10). La structure comporte un nombre de 67893 atomes.

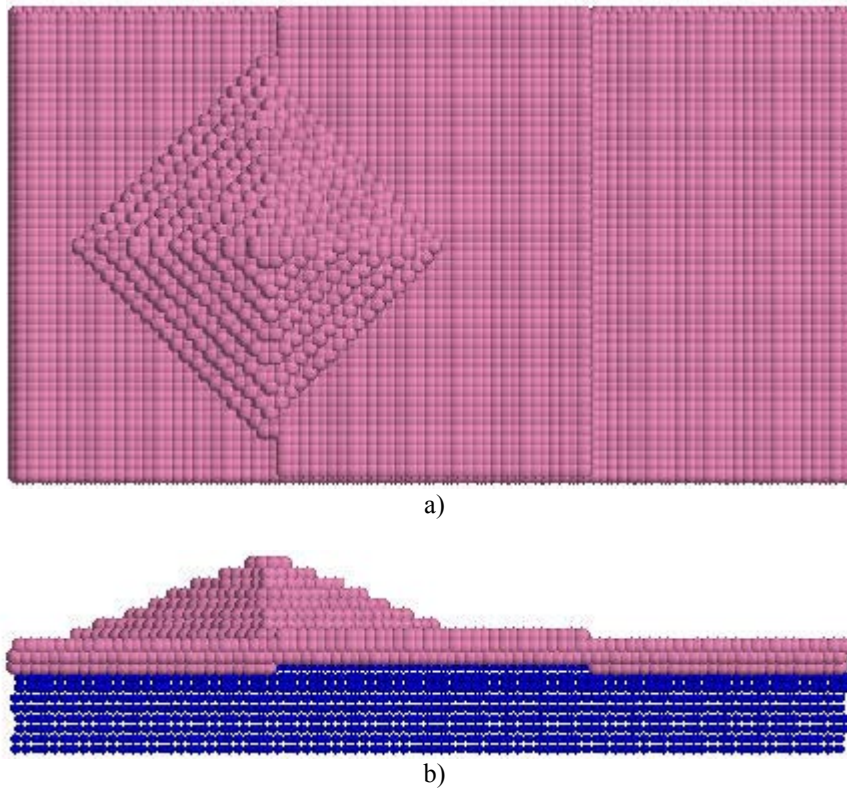


Figure V-8 : Cellule de simulation d'une surface avec l'îlot situé sur une marche. Vue: a) de dessus ; b) de côté.

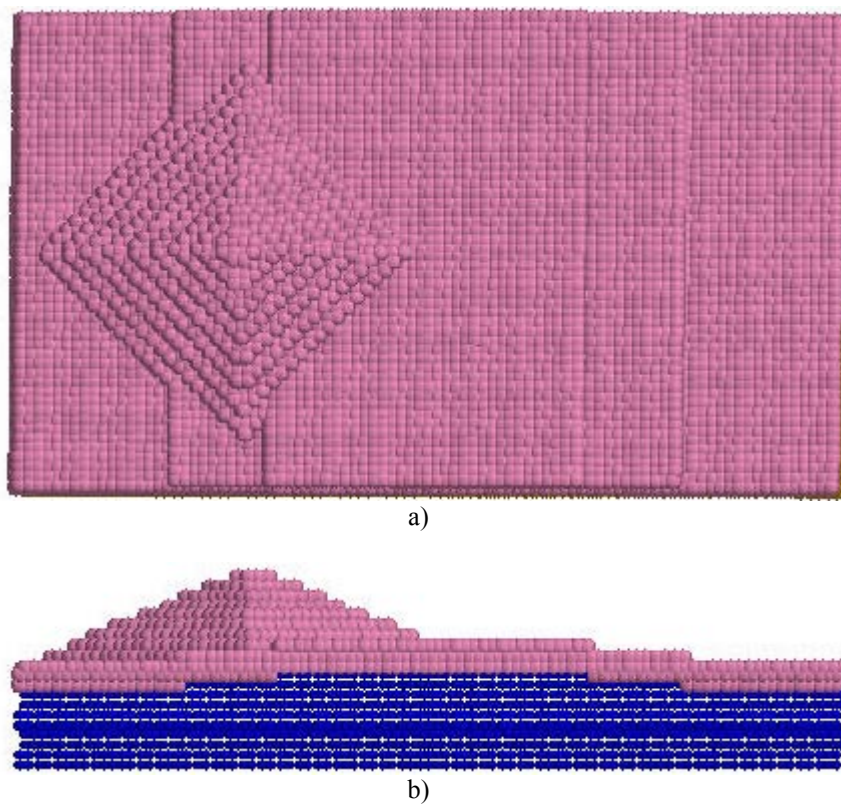
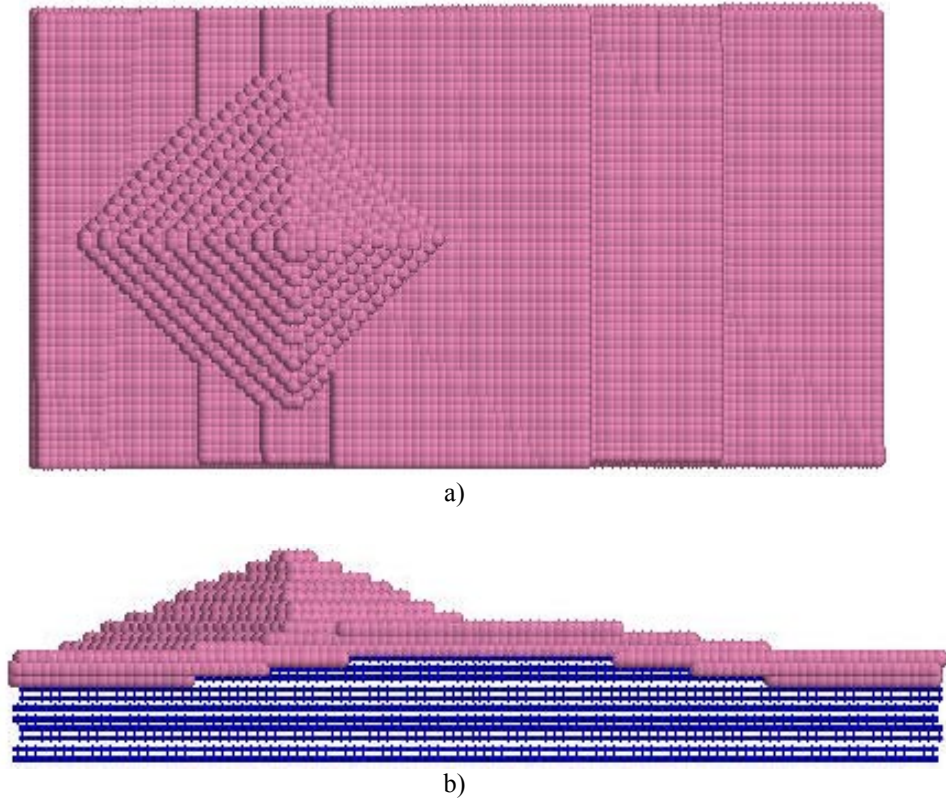


Figure V-9 : Vue: a) de dessus et b) de côté d'une surface de Ge/Si(001) avec l'îlot situé sur deux marches.



**Figure V-10 :** Image de la cellule de simulation d'une surface de Ge/Si(001) présentant trois marches et l'îlot situé sur les marches. a) vue de dessus ; b) vue de côté.

Dans les cellules de simulation, la couche de mouillage de Ge épitaxiée sur le substrat de Si subit une contrainte biaxiale en compression suivant les directions latérales. La relaxation se produit dans la direction de la croissance (la couche de mouillage s'adapte à la maille du substrat).

Bien que la taille des îlots soit plus petite que celle observée dans l'expérience, nous nous sommes assurés que le rapport de forme ( $\sim 0.1$ ) et l'angle de contact ( $\sim 11^\circ$ ) sont près des valeurs trouvées expérimentalement.

## V.2.2. Etude de la contrainte avant interdiffusion

Afin d'étudier l'effet des marches sur la relaxation du champ des contraintes présente dans l'îlot, dans la couche de mouillage ou dans le substrat, nous avons calculé la contrainte atomique, site par site, dans chaque couche de la structure. Pour ceci, nous avons considéré la **contrainte locale** sous la forme d'une compression (tension) hydrostatique définie par :

$$\sigma_i = -\frac{dE_i}{d\ln V} \sim p\Omega_i \quad (\text{V.1})$$

où  $E_i$  est l'énergie de l'atome  $i$  (obtenue par la décomposition de l'énergie totale en contributions atomiques, comme nous l'avons déjà décrit au paragraphe III.3.2.) et  $V$  est le volume. En divisant par le volume atomique approprié,  $\Omega_i$ , la contrainte locale se converti en unités de pression  $p$ . La sommation effectuée sur l'ensemble des  $\sigma_i$ , pour un groupe spécifique d'atomes du système (tel qu'une monocouche ou tout l'îlot), donne la contrainte moyenne sur cette configuration spécifique choisie.

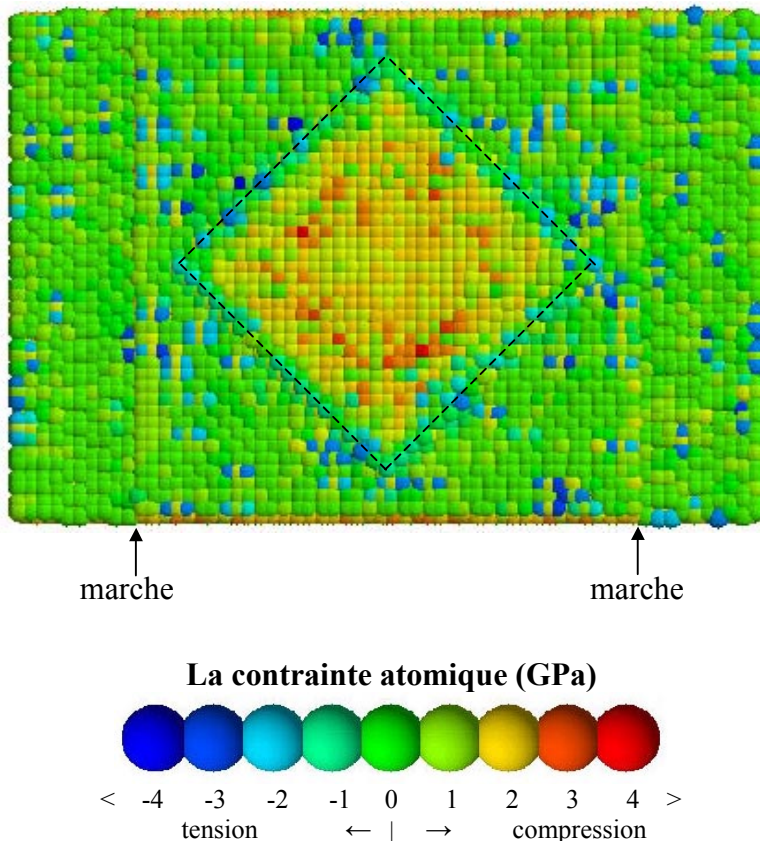
Par rapport à la définition de la contrainte locale que nous avons employée, un **signe positif** (respectivement **négalif**) indique une **contrainte en compression** (respectivement en **tension**).

Cette étude site par site nous a permis d'analyser la contrainte locale, ressentie par chaque atome dans les structures. La figure V-11 montre les atomes qui forment la base de l'îlot et la couche supérieure de la couche de mouillage, colorés en fonction de la contrainte locale à 900 K, avant l'interdiffusion (l'îlot et la couche de mouillage sont constitués uniquement des atomes du Ge). On observe que les contraintes dans l'îlot sont, en grande majorité, en compression. La contrainte moyenne dans l'îlot est, dans ce cas-ci,  $\sim 1.33$  GPa/atome. Une première remarque sera donc que la distribution globale de la contrainte dans chaque couche de l'îlot est non homogène.

Il faut noter les points suivants :

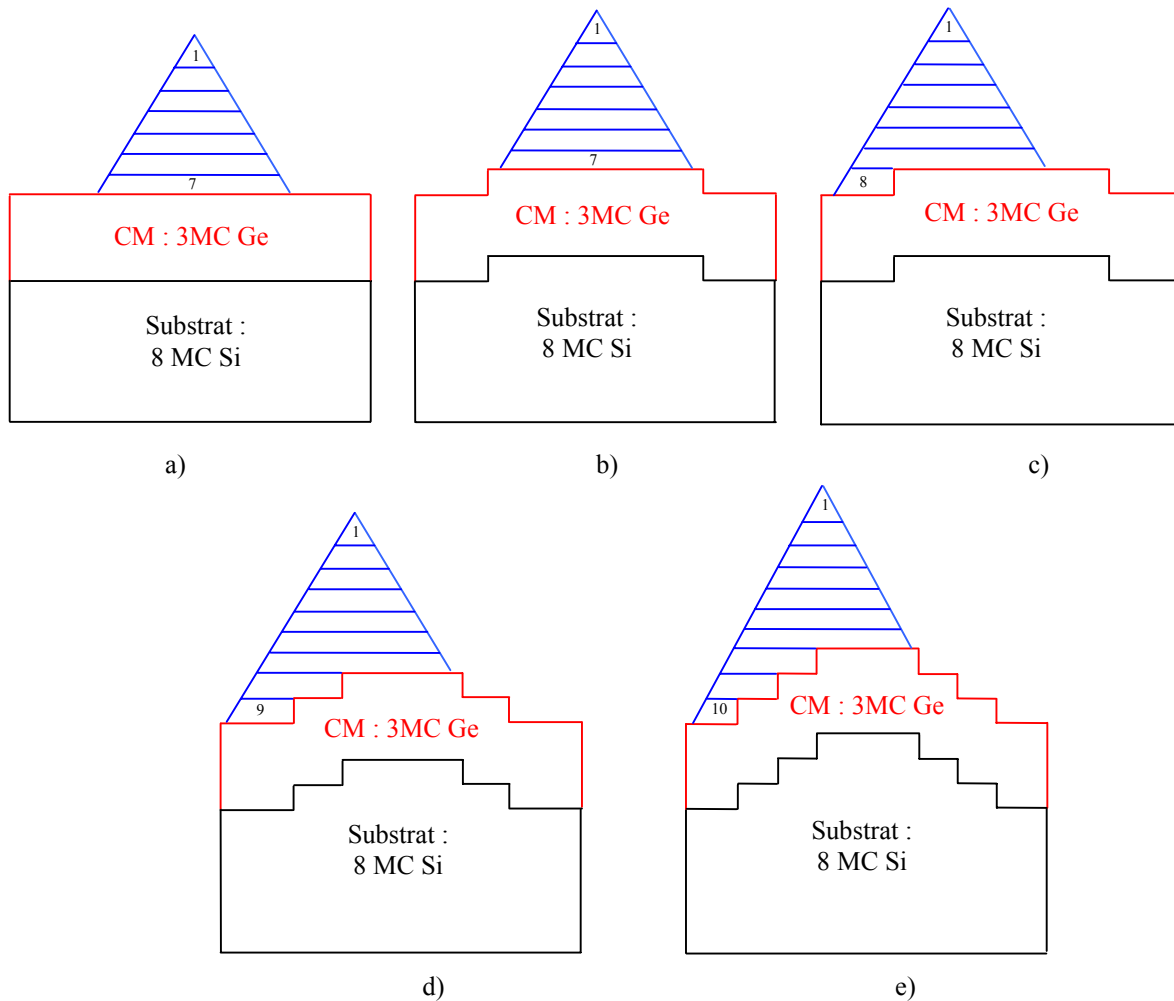
- la couche supérieure de l'îlot (vers la surface) est sur-relaxée (en tension) ;
- les atomes périphériques sont complètement relaxés ;
- une couronne d'atomes concentrique située entre la périphérie et le centre de l'îlot est très contrainte ;
- la relaxation augmente dans la direction interface  $\rightarrow$  surface.

Des évolutions qualitativement similaires de la contrainte ont été trouvées pour toutes les structures réalisées.



**Figure V-11 :** Image de la couche qui forme la base de l'îlot (marquée par les traits noirs) et de la couche supérieure de la couche de mouillage, avant l'interdiffusion, dans la cellule de simulation présentant une marche, d'un côté et de l'autre d'une terrasse. L'îlot est positionné entre les deux marches, sur la terrasse. Les atomes sont colorés en fonction de la contrainte locale. En bas de l'image est représentée l'échelle des couleurs employées.

Afin de pouvoir identifier plus facilement les couches des trois composantes dans chaque structure, nous avons représenté schématiquement la vue en coupe des ces structures (cf. figure V-12).

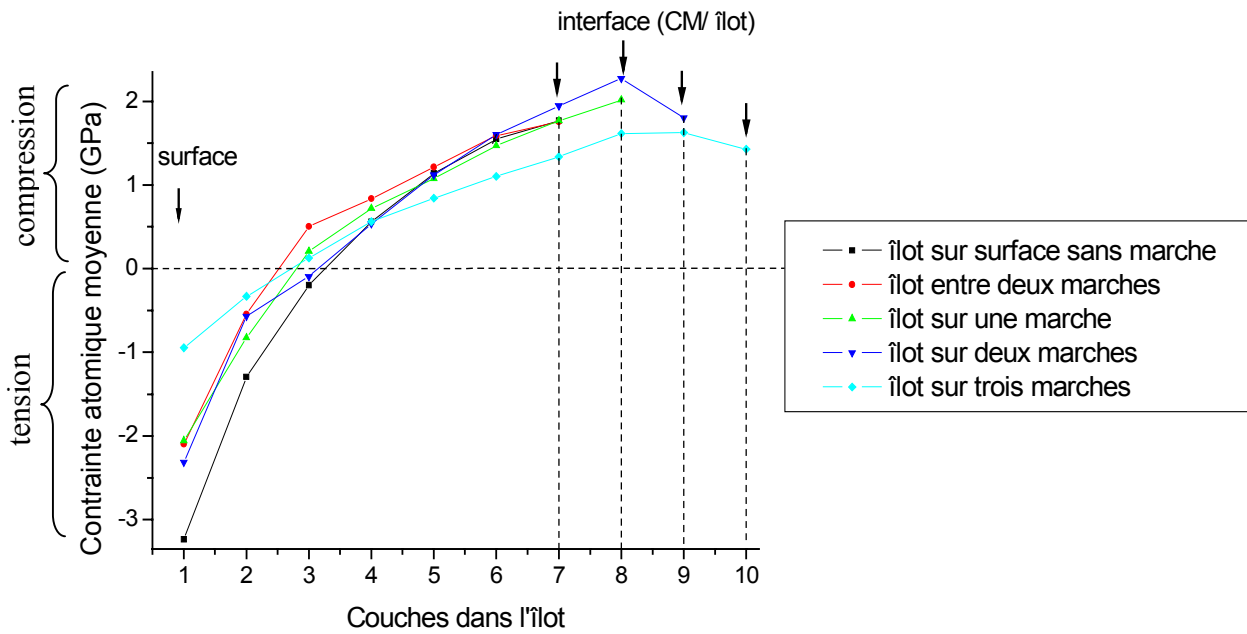


**Figure V-12 :** Représentation schématique des cellules de simulation (vue en coupe) : a) îlot sur surface sans marche ; b) îlot situé entre deux marches ; c) îlot sur une marches ; d) îlot sur deux marches ; e) îlot sur trois marches.

Une description plus quantitative de l'évolution de la contrainte dans l'îlot est représentée dans la figure V-13. Nous avons en particulier remarqué que :

- l'ajout d'une marche à la surface du substrat (ce qui correspondrait à une désorientation du substrat de  $\sim 2^\circ$ ), indépendamment du positionnement de l'îlot sur la terrasse ou sur la marche, conduit à une diminution de la surrelaxation (en tension) observée dans les couches supérieures de l'îlot, tandis que la contrainte en compression présente dans les couche inférieures de l'îlot reste globalement inchangée. Ainsi, la contrainte totale calculée dans l'îlot est de : 1.21 GPa/atome pour la structure simulant une surface de haute symétrie, de 1.33 GPa/atome lorsque l'îlot est positionné au milieu de la terrasse, entre deux marches, et de 1.40 GPa/atome lorsque l'îlot se forme sur la marche.
- l'ajout d'une deuxième marche sous l'îlot (désorientation du substrat de  $\sim 5.5^\circ$ ), ne modifie pas la contrainte en tension des couches supérieures. En contrepartie, la contrainte en compression dans les couches inférieures commence à augmenter, jusqu'à la dernière couche, dans laquelle une diminution de la contrainte en compression est notée. Cependant, la contrainte totale calculée dans l'îlot continue d'augmenter : 1.55 GPa/atome.

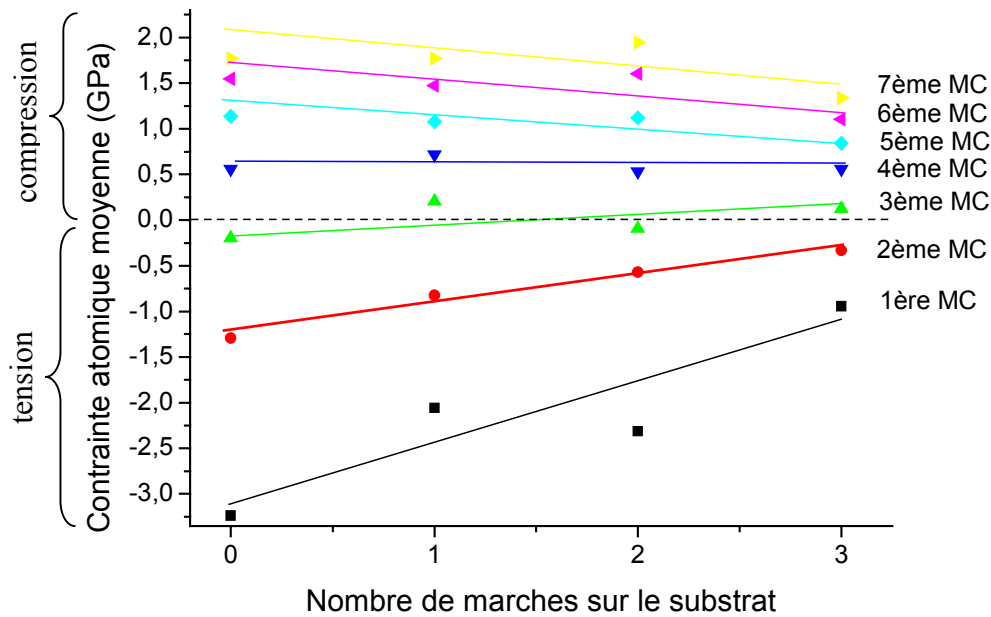
- l'ajout d'une troisième marche sous l'îlot (désorientation de  $\sim 7^\circ$ ) induit une diminution très importante de la contrainte atomique dans l'îlot, qui se révèle par une diminution de la contrainte en tension des couches supérieures ( $< 0.94$  GPa/atome), ainsi qu'une diminution de la contrainte en compression des couches inférieures. La contrainte totale calculée dans l'îlot est, cette fois-ci, de 1.2 GPa/atome, valeur la plus faible trouvée entre toutes les géométries étudiées.



**Figure V-13 :** Représentation de l'évolution de la contrainte locale moyenne, avant l'interdiffusion, couche par couche dans l'îlot, en fonction de positionnement de l'îlot sur la surface.

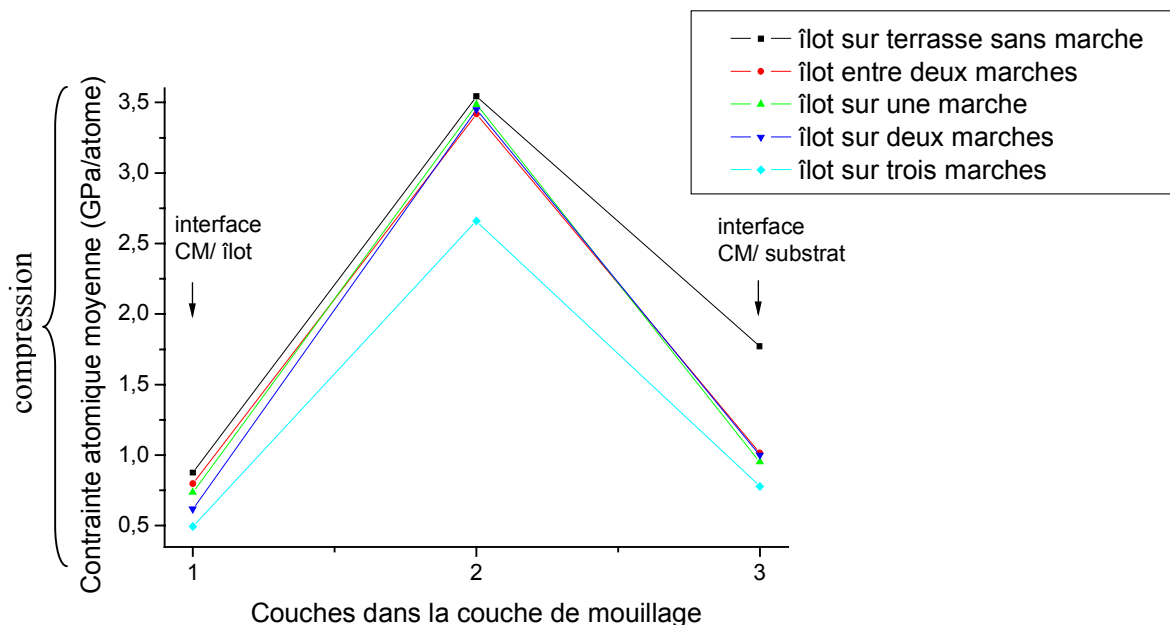
En traçant maintenant l'évolution de la contrainte atomique moyenne dans chaque couche de l'îlot en fonction de l'emplacement de l'îlot et respectivement de nombre des marches à la surface (c'est-à-dire en fonction des différentes structures réalisées) nous avons observé que la présence de trois marches sur le substrat conduit : i) à une forte diminution de la contrainte en tension dans la couche du sommet de l'îlot, ii) à une relaxation de la contrainte en compression dans la septième couche de l'îlot, couche à l'interface avec la couche de mouillage (cf. figure V-14). Il faut noter que ces relaxations sont pas visibles lorsque le nombre des marches présentes à la surface est inférieur à trois.

Pour analyser ce résultat, nous devons maintenant considérer : la taille des îlots, la géométrie de l'interface et les contraintes dans la couche de mouillage. Tous ces paramètres sont actuellement à l'étude. Néanmoins, ce comportement peut être essentiel pour l'auto-organisation des îlots de Ge sur une surface à motifs. Par exemple, un trou d'une profondeur inférieure à trois monocouches atomiques n'est probablement pas un site favorable du point de vue énergétique.



**Figure V-14 :** Représentation de l'évolution de la contrainte locale moyenne dans chaque couche de l'îlot en fonction de nombre des marches à la surface du substrat : 0 correspond à la surface sans marche ; 1 à une surface avec une marche et l'îlot positionné sur la marche ; 2 et 3 à une surface avec deux et respectivement trois marches sous l'îlot.

Le même type de calcul a été effectué pour analyser l'évolution de la contrainte atomique moyenne dans la couche de mouillage, couche par couche, en faisant varier le nombre des marches à la surface du substrat. Cette évolution est donnée dans la figure V-15.



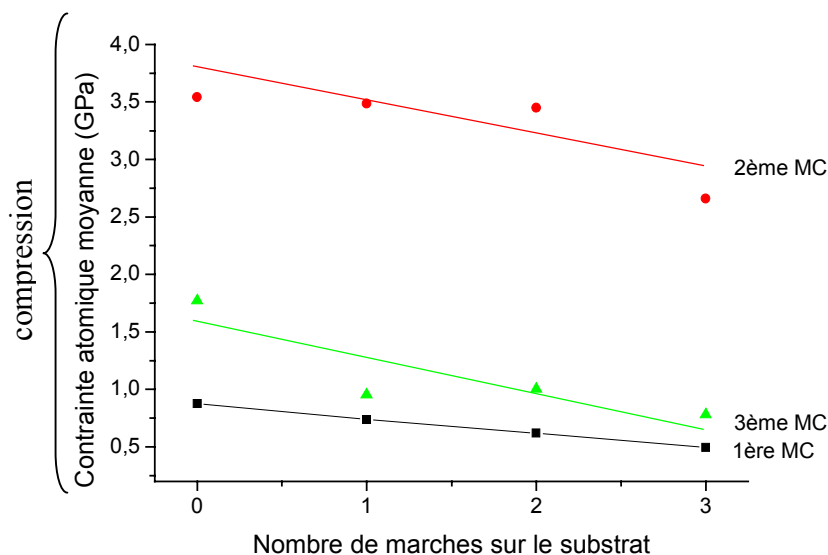
**Figure V-15 :** Représentation de l'évolution de la contrainte locale moyenne, avant l'interdiffusion, couche par couche dans la couche de mouillage, en fonction de positionnement de l'îlot sur la surface.



On observe que la couche du milieu est beaucoup plus comprimée que celle supérieure, reconstruite (notée 1 sur le graphe), mais aussi par rapport à la couche inférieure, celle située juste dessus le substrat. En effet, dans la couche d'interface entre le substrat et la couche de mouillage les liaisons sont de type Si-Ge et, par conséquence, le désaccord paramétrique de maille avec les liaisons Si-Si du substrat est plus petit que celui entre la deuxième couche de la couche de mouillage (où toutes les liaisons sont Ge-Ge) et le substrat. La couche supérieure de la couche de mouillage devrait être encore plus en compression, mais une part de la contrainte a pu être relaxée grâce à la reconstruction.

Une augmentation du nombre de marches à la surface du substrat conduit à une diminution de la contrainte en compression de la couche de mouillage : pendant que la contrainte totale est en moyenne de 1.98 GPa/atome pour la structure simulant une surface nominale, elle est de 1.74 GPa/atome pour la structure avec l'îlot positionné au milieu de la terrasse, entre deux marches, de 1.72 GPa/atome lorsque l'îlot se trouve sur une marche, de 1.69 GPa/atome quand l'îlot se forme sur deux marches et de 1.31 GPa/atome quand il y a trois marches sous l'îlot.

La diminution de la contrainte en compression dans la couche de mouillage est montré dans la figure V-16. Ceci prouve que les marches permettent une relaxation notable de cette couche.



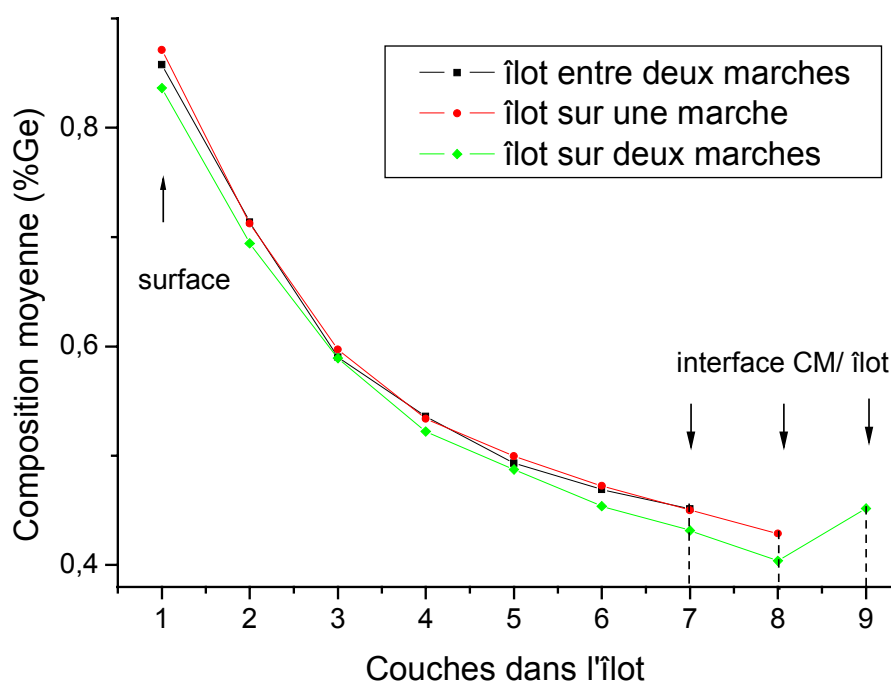
**Figure V-16 :** Représentation de l'évolution de la contrainte locale moyenne dans la couche de mouillage en fonction du nombre des marches à la surface du substrat : 0 correspond à la surface sans marche ; 1 à une surface avec une marche et l'îlot positionné sur la marche ; 2 et 3 à une surface avec deux et respectivement trois marches.

Ces observations sont cohérentes avec les résultats rapportés récemment par *Shenoy et al.* [Shenoy, 2002] sur l'évolution énergétique des surfaces à marches sous contrainte en compression, résultats que nous avons déjà présentés au paragraphe II.3.2-B.

### V.2.3. Etude de l'interdiffusion

Une deuxième étude visait à déterminer l'influence des marches sur la composition : i) de l'îlot, ii) de la couche de mouillage et iii) du substrat. Pour cela nous avons déterminé les compositions locales, en estimant les occupations moyennes pour chaque site atomique de chacune de nos structures (probabilité pour chaque site d'être occupé par un atome de Ge ou de Si).

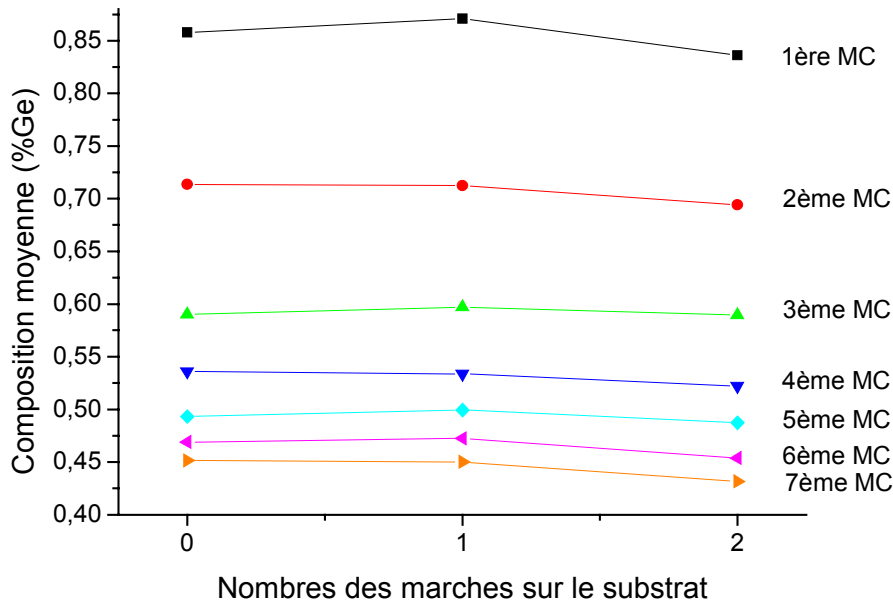
En ce qui concerne la composition dans l'îlot nous avons donc calculé une valeur moyenne de la probabilité d'occupation de chaque site par un atome de Ge et nous avons tracé cette probabilité pour chaque couche de l'îlot de chaque structure (cf. figure V-17), en considérant comme première couche de l'îlot celle située au sommet (à la surface). Que l'îlot soit positionné au milieu d'une terrasse, entre deux marches, ou sur une marche, la concentration en Ge reste élevée dans la première couche (~ 85%) pour diminuer fortement ensuite, lorsqu'on s'approche de la couche de mouillage (~ 42% dans la 8<sup>ème</sup> couche). La composition moyenne de l'îlot reste ~ 48%.



**Figure V-17 :** Représentation de l'évolution de la composition moyenne en Ge dans l'îlot, pour chaque structure, en fonction de positionnement de l'îlot sur la surface.

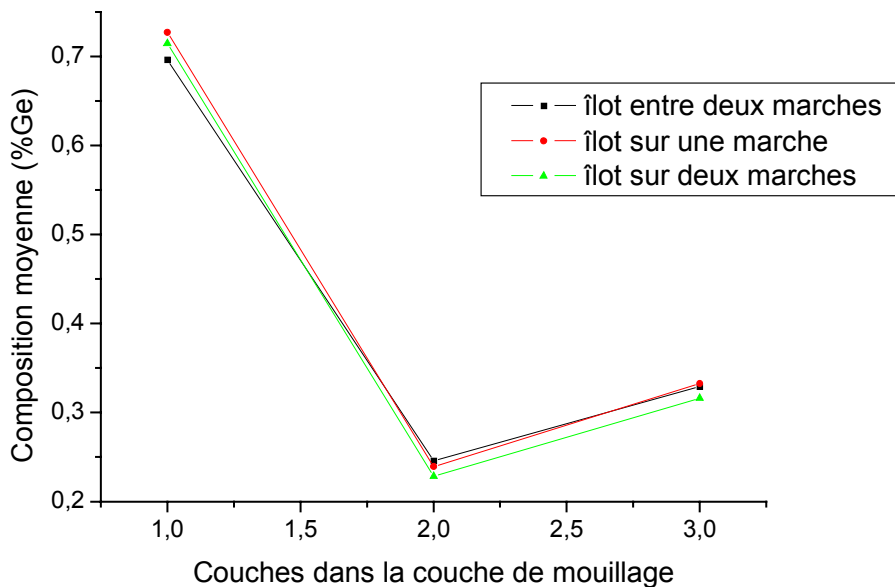
Ce même comportement a été également observé dans le cas où l'îlot est localisé sur deux marches, sauf que, cette fois-ci, nous avons remarqué que la composition moyenne en Ge dans la dernière couche de l'îlot (~ 45%) est plus élevée que celle de l'avant-dernière couche (~ 40%). Ceci signifie que la force motrice de l'interdiffusion (de l'échange d'identité atomique entre les trois composantes du système : îlot, couche de mouillage et substrat) a été diminuée dans la couche de l'îlot située proche de l'interface. Nous avons vu (cf. paragraphe V.2.2) que cela est dû à une diminution de la contrainte en compression dans cette couche, induite par la présence des marches.

Nous avons tracé également l'évolution de la composition moyenne en Ge dans chaque couche de l'îlot en fonction du nombre des marches présentes sous l'îlot (cf. figure V-18). Nous avons observé que l'ajout d'une marche sous l'îlot ne change pas significativement sa composition.



**Figure V-18 :** Représentation de l'évolution de la composition moyenne en Ge dans chaque couche de l'îlot, en fonction du nombre des marches sur lesquelles l'îlot est positionné.

Des analyses de composition similaires ont été réalisées dans la couche de mouillage. Les résultats obtenus sont tracés sur la figure V-19. L'évolution de la composition moyenne (% Ge) n'est pas modifiée par la présence des marches sous l'îlot. L'interdiffusion dans la couche de mouillage n'est donc pas influencée par la présence d'une ou deux marches à la surface du substrat.

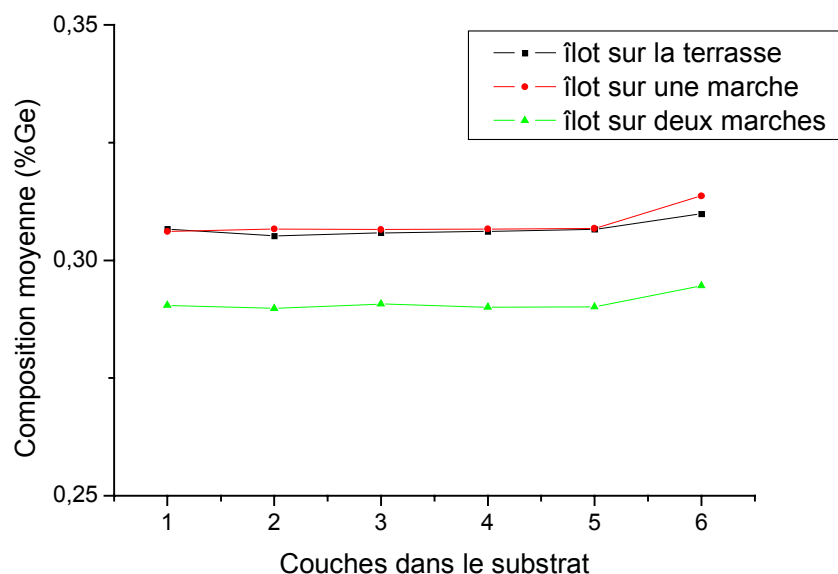


**Figure V-19 :** Représentation de l'évolution de la composition moyenne en Ge dans la couche de mouillage, pour chaque structure, en fonction de positionnement de l'îlot sur la surface.

Le maximum d'interdiffusion apparaît pour la couche du milieu (la deuxième de la couche de mouillage), évolution directement liée à la contrainte. En effet, *Kelires et al.* [Kelires, 1989] ont montré que la reconstruction  $(2 \times 1) - (1 \times 2)$  de la couche supérieure (la

couche de l'interface CM/îlot) induit dans la couche d'en dessous des fortes contraintes en compression qui viennent s'ajouter aux contraintes induites par la différence entre les paramètres de maille.

Les mêmes calculs réalisés couche par couche dans le substrat montrent une composition à peu près constante (de  $\sim 30\%$  Ge) pour les trois structures simulées, comme le montre la figure V-20. On peut noter qu'une très faible diminution de la concentration en Ge peut être observée dans le cas où l'îlot est positionné sur deux marches, mais cet écart ( $\sim 2\%$  de la concentration en Ge) est négligeable.

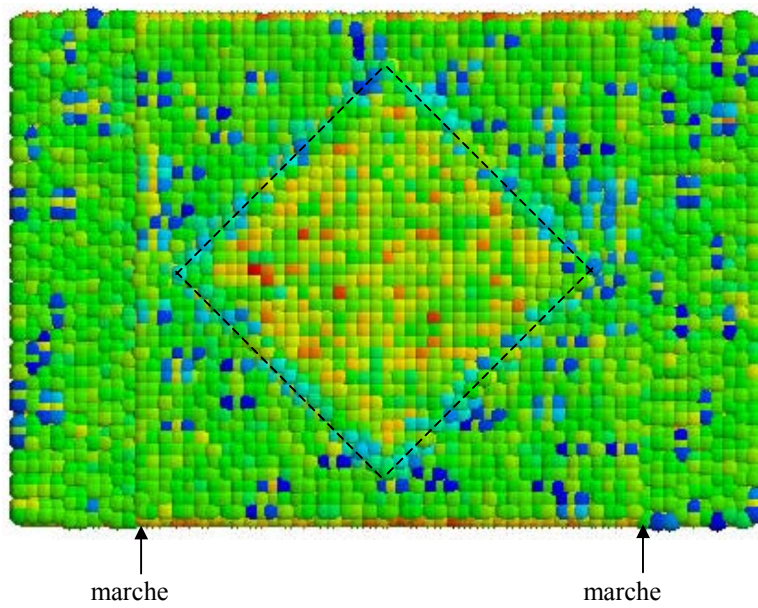


**Figure V-20 :** Représentation de l'évolution de la composition moyenne en Ge dans le substrat, pour chaque structure, en fonction de positionnement de l'îlot sur la surface.

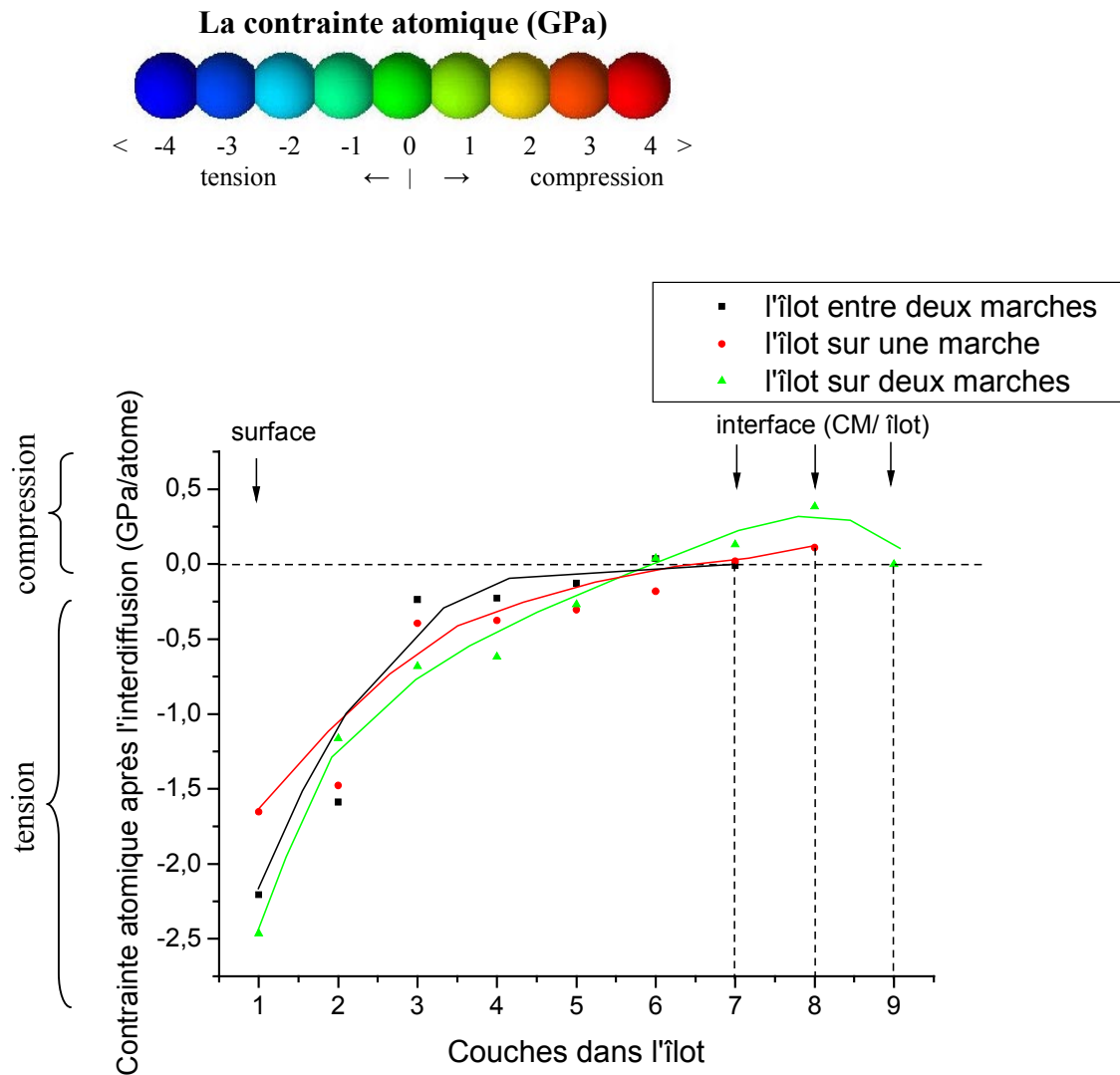
#### V.2.4. Etude de la contrainte après interdiffusion

Un **changement important dans la contrainte atomique moyenne**, mesurée dans les trois composants du système : l'îlot, la couche de mouillage et le substrat, pour chaque structure, survient lorsqu'on permet que l'**interdiffusion** soit autorisée. On assiste alors à une homogénéisation de la contrainte locale dans chaque couche de l'îlot, comme le montre la figure V-21.

L'échange d'identité atomique permet une relaxation de la contrainte moyenne en compression présente initialement dans l'îlot, de telle manière que la contrainte totale calculée après l'interdiffusion est : de  $-0.12$  GPa/atome (contrainte légèrement en tension) pour la structure où l'îlot se trouve sur la terrasse, de  $-0.15$  GPa/atome pour la structure où l'îlot est positionné sur une marche et de  $-0.005$  GPa/atome quand l'îlot est positionné sur deux marches monoatomiques. Dans la figure V-22 sont tracées les évolutions de la contrainte locale moyenne dans chaque couche de l'îlot, pour chaque structure analysée. L'influence des marches sur le camp des contraintes est généralement la même que celle observée avant que l'interdiffusion soit autorisée. Cependant, on peut observer que, cette-fois ci, le positionnement de l'îlot sur une marche conduit à une diminution de la contrainte en tension et respectivement en compression par rapport au cas où une marche était présente à la surface mais l'îlot était placé au milieu de la terrasse. A travers l'interdiffusion la marche devient un site de nucléation légèrement plus favorable que la terrasse.



**Figure V-21:** Image de la couche qui forme la base de l'îlot (marquée par les traits noirs) et de la couche supérieure de la couche de mouillage, après l'interdiffusion, dans la cellule de simulation présentant une marche et l'îlot positionné au centre de la terrasse. Les atomes sont colorés en fonction de la contrainte locale. En bas de l'image est représentée l'échelle de couleurs employées.

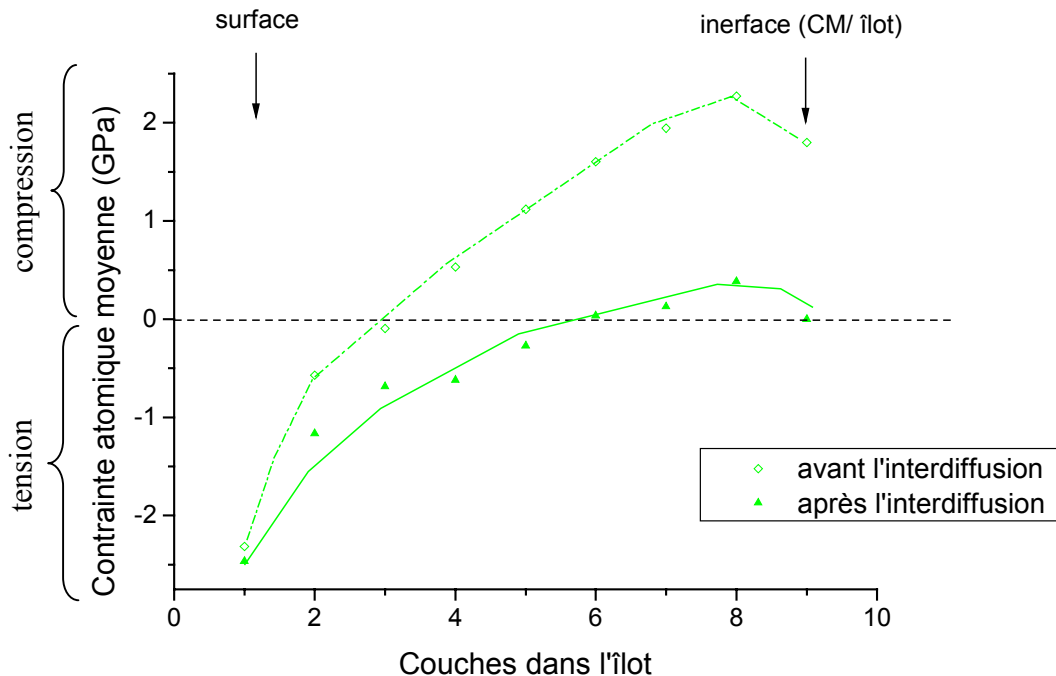


**Figure V-22 :** Représentation de l'évolution de la contrainte locale moyenne, après l'interdiffusion, couche par couche dans l'îlot, en fonction de positionnement de l'îlot sur la surface.

La présence des deux marches à la surface a, au contraire, un effet inverse. Elle fait augmenter autant la contrainte en tension que la contrainte en compression. Par conséquent, même après l'interdiffusion, les deux marches ne représentent pas un site de nucléation préférentiel.

Pour la structure avec l'îlot positionné sur trois marches le manque de temps ne nous a pas permis de connaître le résultat.

Cependant, l'effet le plus important de l'interdiffusion est la forte réduction de la contrainte totale en compression dans l'îlot. Une comparaison entre les cas avant et après l'interdiffusion pour la structure où l'îlot est positionné sur deux marches est donnée dans la figure V-23. On observe que la contrainte atomique est diminuée essentiellement dans les couches de la base d'îlot. Ceci prouve que le facteur dominant conduisant la ségrégation dans l'îlot est la relaxation de la contrainte, beaucoup plus puissante dans ce cas que la tendance intrinsèque du système SiGe à se mélanger aléatoirement.



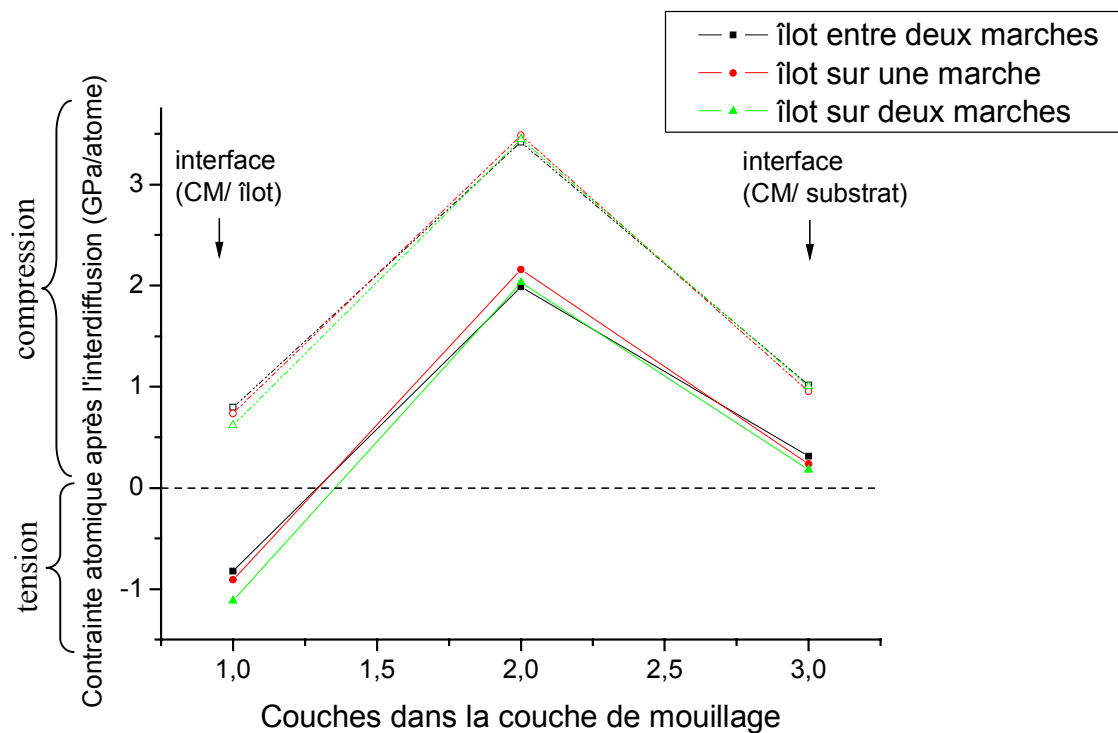
**Figure V-23 :** Comparaison entre les évolutions des contraintes atomiques moyennes dans l'îlot (dans le cas de la structure où l'îlot est placé sur deux marches) avant (la courbe pointillée) et après (la courbe pleine) l'interdiffusion.

Egalement importante est la relaxation de la contrainte dans la couche de mouillage grâce à l'interdiffusion. La contrainte totale calculée est cette fois-ci : de 0.49 GPa/atome pour la surface avec une marche et l'îlot positionné soit au milieu de la terrasse soit sur la marche (l'emplacement de l'îlot n'ayant donc aucun effet sur le champ de contraintes) et de 0.36 GPa/atome pour la surface avec deux marches et l'îlot situé sur les marches.

La figure V-24 montre la comparaison entre les évolutions de la contrainte atomique moyenne concernant la couche de mouillage, dans les trois structures simulées, avant (les courbes pointillées) et après l'interdiffusion (les courbes pleines). Tandis que la forme des courbes est similaire à celle d'avant l'interdiffusion, la relaxation apparaît plus importante principalement dans la couche supérieure, qui est même sur-relaxée, et dans la deuxième couche, celle du milieu. Ceci peut s'expliquer par le fait que les atomes du Si ont diffusé dans

la couche de mouillage en relaxant en partie les contraintes dues à la différence paramétrique entre les mailles. Comme nous l'avons vu dans la figure V-19, la concentration en Ge dans la deuxième couche est beaucoup réduite et, par conséquent, la contrainte en compression est diminuée. La diminution de la contrainte dans la couche d'en dessous permettra également une diminution de la contrainte dans couche d'interface CM/îlot.

L'influence de l'emplacement de l'îlot : i) sur une terrasse entre deux marches, ii) sur une marche et iii) sur deux marches, exercée sur la contrainte atomique dans chaque couche de la couche de mouillage est globalement insignifiante. Cependant, une légère augmentation de la contrainte en tension dans la couche supérieure peut être observée, induite probablement par une relaxation des bords de marches.



**Figure V-24 :** Comparaison entre l'évolution de la contrainte locale moyenne, avant (courbes pointillées) et après l'interdiffusion (courbes pleines), couche par couche dans la couche de mouillage, en fonction de positionnement de l'îlot sur la surface.

### V.2.4. Conclusions

Au cours de cette étude nous avons mis en évidence le rôle complexe des marches sur la contrainte totale de la structure. En effet, nous avons vu que ce rôle n'est pas identique dans les trois composantes du système : tandis que les marches permettent une diminution de la contrainte totale dans la couche de mouillage, elles induisent au contraire une augmentation de la contrainte dans l'îlot jusqu'à trois marches.

Effectivement, alors que la présence d'une marche ne change pas significativement le champ des contraintes, la présence de deux marches rend l'îlot encore plus contraint, à l'exception de sa dernière couche qui commence à relaxer. Ensuite, l'ajout d'une troisième marche à la surface du substrat permet la relaxation des contraintes dans l'îlot et dans la couche de mouillage. Il semble donc qu'à une désorientation critique du substrat (qui

correspondrait à la présence de trois marches sous l'îlot) il y aura nucléation préférentielle des îlots sur les marches, alors que pour des orientation plus faibles (moins de trois marches sous l'îlot) il y aura nucléation préférentielle des îlots sur les terrasses.

L'évolution de la forme de l'îlot en fonction de l'angle de désorientation peut alors s'expliquer pas seulement d'un point de vue géométrique, mais aussi d'un point de vue énergétique, une relaxation des couches de l'îlot en contact avec les marches pouvant conduire à son allongement perpendiculairement aux bords de marches.

Nous avons trouvé également que l'interdiffusion mène à une homogénéisation de la contrainte atomique dans chaque couche de l'îlot, pour toutes les structures simulées, ainsi qu'à la diminution de la contrainte totale dans l'îlot et dans la couche de mouillage.

L'étape suivante serait la compréhension des mécanismes physiques à la base de la relaxation en présence de trois marches, ainsi que la continuation de la série des structures pour un nombre plus élevé des marches (en dépit du temps prolongé nécessaire pour l'obtention de ces résultats).



**Références bibliographiques :**

**Chapparo** S. A., Drucker J., Zhang Y., Chandrasekhar D., McCartney M. R., Smith D. J., Phys. Rev. Lett. 83, pg. 1199, **1999**

**Chapparo** S. A., Zhang Y., Drucker J., Chandrasekhar D., Smith D. J., J. Appl. Phys. 87, pg. 2245, **2000**

**Duport** C., Thèse de Doctorat "Elasticité et croissance cristalline", Univ. Joseph Fourier, Grenoble 1, **1996**

**Eaglesham** D. J., Cerullo M., Phys. Rev. Lett. 64, pg. 1943, **1990**

**Kelires** P. C., Tersoff J., Phys. Rev. Lett. 63, pg. 1164, **1989**

**LeGoues** F. K., Copel M., Tromp R. M., Phys. Rev. B 42, pg. 11690, **1990**

**Mo** Y. W., Savage D. E., Swartzentruber B. S., Lagally M. G., Phys. Rev. Lett. 65, pg. 1020, **1990**

**Ronda** A., Abdallah M., Gay J. M., Stettner J., Berbezier I., Appl. Surf. Sci. 162-163, pg. 576, **2000**

**Ronda** A., Berbezier I., Pascale A., Portavoce A., Mater. Sci. And Eng. B 101, pg. 95, **2003**

**Shenoy** V. B., Freund L. B., J. Mech. And Phys. Solids 50, pg. 1817, **2002**

**Sonnet** P., Kelires P. C., Phys. Rev. B 66, pg. 205307, **2002**

**Tersoff** J., Spencer B.J., Rastelli A., von Känel H., Phys. Rev. Lett. 89, pg.196104, **2002**

**Zhang** Y., Floyd M., Driver K. P., Drucker J., Crozier P. A., Smith D. J., Appl. Phys. Lett. 80, pg. 3623, **2002**

## Conclusion

Ce travail de thèse a porté sur l'étude des mécanismes élémentaires de nucléation des îlots tri-dimensionnels de Ge sur des substrats auto-structurés. L'auto-structuration se fait naturellement, pendant la croissance par épitaxie par jets moléculaires (EJM), en utilisant différents types d'instabilités de croissance: cinétiques ou énergétiques. L'intérêt de cette technique d'auto-structuration consiste donc en sa simplicité à l'intégration à grande échelle, sa propreté et son faible coût.

Les trois premiers chapitres de ce mémoire donnent une revue bibliographique des mécanismes de croissance et d'auto-organisation, des instabilités de croissance et des simulations Monte Carlo. Dans les deux derniers chapitres nous présentons les résultats expérimentaux et théoriques de ce travail qui portent, d'une part, sur le développement et le contrôle des instabilités à la surface du Si et, d'autre part, sur la nucléation des îlots sur ces instabilités.

Tout d'abord nous avons entrepris l'étude de la croissance Si/Si et nous avons déterminé l'influence de la température de croissance et de l'épaisseur de la couche déposée sur la morphologie de surface. Nous avons montré, expérimentalement et par modélisation Monte Carlo cinétique, que, en fonction de la température, la croissance homoépitaxiale sur Si(001) présente trois régimes différents : le régime à basse température, le régime d'instabilité (avec une amplitude maximale de l'instabilité enregistrée expérimentalement à  $\sim 400^\circ\text{C}$ ) et le régime d'avancée des bords de marches.

Nous avons calculé les exposants critiques de la croissance ( $\alpha = 0.25$  ;  $\beta = 0.55$ , en bon accord avec l'expérience) et nous avons démontré que l'instabilité a une origine cinétique, liée à l'anisotropie de diffusion induite par la reconstruction  $(2\times 1) - (1\times 2)$  du substrat. Nous avons mis en évidence l'existence d'une pseudo barrière ES inverse implicite causée par le détachement facile des bords de marches  $S_A$ .

Lors de la croissance du Si/Si(111) trois régimes de croissance ont été observés, en fonction de la température du dépôt: le régime à basse température, le régime de croissance par avancée des bords de marches et le régime de l'instabilité (où le maximum d'amplitude a été trouvé autour de  $700^\circ\text{C}$ ). Pour  $T > 700^\circ\text{C}$ , le régime d'instabilité commence à disparaître et le régime d'avancée des bords de marches est à nouveau établi. En effet, le régime d'instabilité apparaît pendant la croissance par écoulement des marches, contrairement au cas du Si(001) où l'instabilité est une étape transitoire entre la rugosité cinétique et la croissance par l'avancée des marches. Le domaine de température (proche de la transition  $(7\times 7) - (1\times 1)$ ) pour lequel l'instabilité se forme sur Si(111) nous a permis ainsi d'imaginer que l'instabilité est induite également par une anisotropie de diffusion, due à une alternance des terrasses reconstruites  $(7\times 7)$  et  $(1\times 1)$ , anisotropie qui disparaît avec le passage complet en  $(1\times 1)$ . Des simulations Monte Carlo cinétiques ont été réalisées afin de pouvoir confirmer cette hypothèse, mais les calculs sont en cours à ce jour.

Nous avons ensuite étudié l'évolution morphologique de la surface pendant la croissance hétéroépitaxiale de  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  sur substrats de Si(001). En fonction des conditions de croissance, nous avons démontré que le développement de l'instabilité est lié à la fois à la contrainte et à la cinétique : tandis qu'à basse température ( $T \sim 400^\circ\text{C}$ ) l'introduction du Ge dans le système conduit à la disparition de l'instabilité cinétique, à plus haute température ( $T \sim 650^\circ\text{C}$ ) l'amplitude de l'instabilité augmente avec la concentration en Ge.

Nous avons mis en évidence le rôle crucial joué par la densité de marches sur la surface sur : 1) l'apparition d'une instabilité cinétique lors de la croissance sur des substrats vicinaux ; 2) la taille et la morphologie des îlots.

Dans le dernier chapitre de cette thèse nous avons étudié l'influence des marches sur la morphologie, la composition et principalement sur la relaxation des contraintes présentes dans un îlot de Ge déposé sur un substrat de Si(001). Plusieurs structures atomiques ont été réalisées et utilisées ensuite dans des simulations Monte Carlo statistiques – thermodynamiques de quasi-équilibre. Nous avons ainsi montré l'existence d'un nombre critique de marches (trois marches monoatomiques) au-delà duquel l'énergie élastique du système est fortement abaissée. Ceci montre donc que des paquets de trois marches vont représenter des sites de nucléation.

Du point de vue morphologique, nous avons démontré que l'allongement des îlots avec la désorientation du substrat peut être expliquée : géométriquement, afin de conserver les facettes  $\{105\}$  (pour lesquelles le minimum d'énergie libre a été trouvé), mais aussi énergétiquement par une relaxation de la contrainte en compression dans l'îlot et dans la couche de mouillage.

## Annexe

### Epitaxie par jets moléculaires

Les échantillons ont été fabriqués par la technique d'Epitaxie par Jets Moléculaires (EJM ou MBE, Molecular Beam Epitaxy en anglais) [Kasper, 1998]. Les constituants de la couche sous forme de jets moléculaires sont déposés sur le substrat cristallin chauffé. Les sources des jets moléculaires peuvent être de plusieurs natures : sources solides ou gazeuses. En MBE silicium, aux températures usuelles de croissance ( $< 800^{\circ}\text{C}$ ), le coefficient de collage des espèces est  $\sim 1$ , et la croissance s'effectue donc dans des conditions de forte sursaturation, hors de l'équilibre thermodynamique. Le système utilisé ici (Riber32) est du type sources solides, SS-MBE (cf. figure A-1), intégré dans un système ultra-vide (UHV) modulaire comprenant plusieurs chambres (introduction, préparation, transfert, analyse). Les jets moléculaires sont obtenus par évaporation thermique des éléments dans des cellules d'effusion (pour le Germanium, le Bore et l'Antimoine) ou par bombardement électronique (pour le Silicium). La vitesse de croissance est contrôlée par la régulation des jets moléculaires qui peuvent être obturés à l'aide de caches, ce qui autorise un contrôle de l'épaisseur des couches à l'échelle atomique. Une rigueur extrême quant à la pureté des sources et de l'environnement UHV (pression de base dans la gamme des  $10^{-11}$  torr) et quant à la nature des matériaux employés est nécessaire pour l'obtention de couches de haute pureté et reproductibles.

Un système de diffraction d'électrons rapides (Reflection High Energy Electron Diffraction, RHEED [Larsen, 1988]) est intégré dans la chambre EJM. Cette technique permet l'étude avant, pendant et après la croissance, de la structure de surface (reconstruction, paramètre cristallin dans le plan,..), de la morphologie de surface (croissance 2D ou 3D) et permet aussi de calibrer les vitesses de croissance par utilisation des oscillations d'intensité RHEED [Larsen, 1988].

La morphologie de surface des échantillons est analysée, de l'échelle nanométrique à l'échelle micrométrique, après croissance par microscopie de force atomique, AFM [Magonov, 1996], réalisée *ex-situ* à l'air. Plus précisément, on peut avoir accès par cette technique à différentes grandeurs de la morphologie de surface (formes, rugosité, longueurs de corrélation...) qui peuvent être comparées aux simulations.

Le déroulement typique d'une expérience de croissance est le suivant :

- Chargement de l'échantillon dans la chambre de croissance via une boîte à gants sous atmosphère contrôlée (Azote) et une chambre d'introduction.
- Nettoyage de l'échantillon (désorption de l'oxyde natif et autres contaminations) : chauffage à  $500^{\circ}\text{C}$  (1/2 heure) puis à  $750^{\circ}\text{C}$  (1/2 h) puis à  $1200^{\circ}\text{C}$  (10min).
- Croissance d'une couche tampon de Si afin d'enterrer les dernières impuretés et d'obtenir une surface lisse et reproductible : dépôt de  $\sim 50\text{nm}$  de Si à  $750^{\circ}\text{C}$ .
- Dépôt de la couche  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  (h nm) à température T, avec x, h et T désirés.
- Sortie de l'échantillon du système UHV.
- Analyse de la morphologie de la surface par AFM.

**Détails expérimentaux :**

- Pression de base : gamme  $10^{-11}$  torr, pression pendant la croissance : gamme  $10^{-9}$  torr. Pompe ionique et sublimation de Titane, panneaux cryogéniques (Azote liquide) autour des cellules d'évaporation et du manipulateur porte-échantillon.
- Flux Si (à partir d'un canon à électrons) et Ge (à partir d'une cellule d'effusion, creuset PBN) :  $\sim 0.03\text{nm/sec}$ . La concentration en Ge (x) de la couche est fixée par le rapport des flux respectifs de Si et de Ge.
- Chauffage échantillon du type radiatif (0-1200°C), régulation température par contrôle PID sur mesure thermocouple (à proximité de la face arrière de l'échantillon) calibré par pyrométrie.
- Echantillon : plaquette de Si 2'', porte-échantillon en Molybdène
- Rotation échantillon pour homogénéiser température et composition du dépôt.

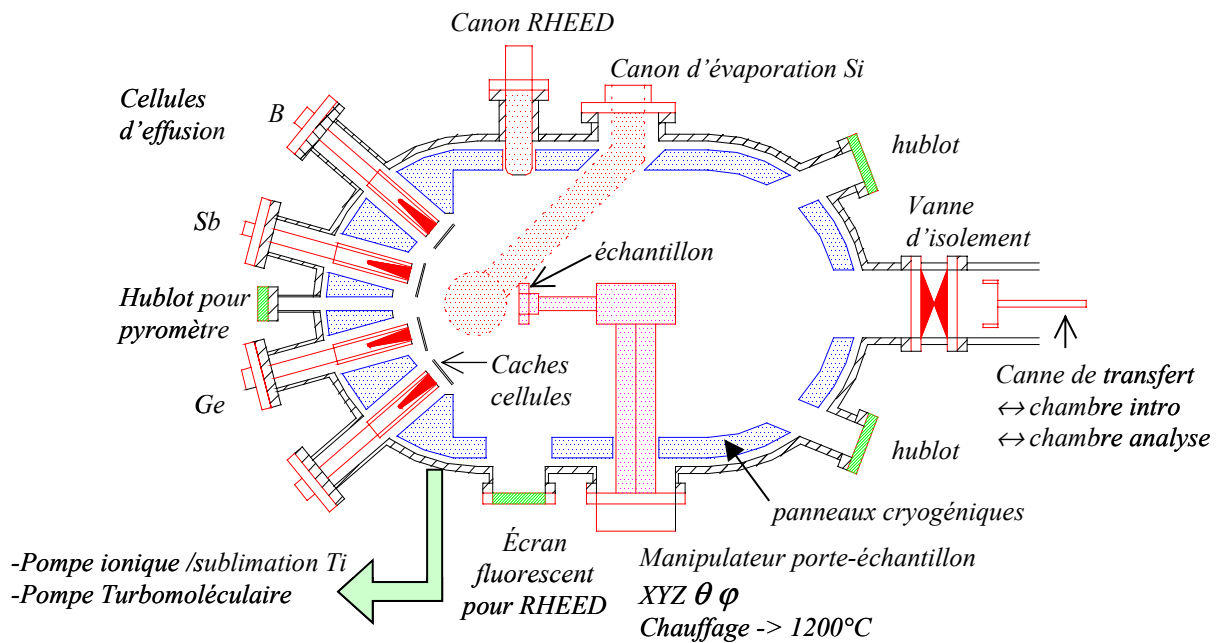


Figure A-1 : Schéma de la chambre de croissance

**Références bibliographiques :**

**Kasper E.**, Bean J.C., Silicon-molecular beam epitaxy, CRC Press, **1988**

**Larsen P.K.**, Dobson P.J., Reflection high-energy electron diffraction and reflection electron imaging of surfaces, Nato series B, Plenum Press, **1988**

**Magonov S.N.**, Whangbo M.-H., Surface Analysis with STM and AFM: experimental and theoretical aspects of image analysis, VCH Weinheim, **1996**



## Résumé de la thèse :

Les hétérostructures à base d'alliage Silicium Germanium (SiGe) sont utilisées dans certains transistors depuis la fin des années '90. De nouveaux composants très prometteurs pour la nanoélectronique pourraient être fabriqués en utilisant les propriétés quantiques d'objets de basse dimensionalité à base de SiGe. Pour cela, la taille et l'organisation de ces objets doivent être parfaitement contrôlées à l'échelle nanométrique. Le but est d'atteindre des tailles d'îlots de  $\sim 20$  nm et une densité  $\sim 10^{11}/\text{cm}^2$ . Une voie simple et peu coûteuse pour la réalisation de telles nanostructures est l'auto-organisation naturelle d'îlots quantiques de Ge par la croissance par épitaxie par jets moléculaires (EJM). Les trois problèmes qui persistent à l'heure actuelle pour réaliser ce type de structures sont : 1) l'interdiffusion entre le Ge et le substrat ; 2) la taille moyenne des îlots qui est très inhomogène et toujours supérieure à 70 nm; 3) l'organisation des îlots de taille nanométrique, impossible à réaliser à grande échelle par des techniques locales.

Dans ce travail nous avons étudié l'auto-organisation d'îlots de Ge sur des substrats vicinaux de Si nanostructurés, en utilisant un processus à deux étapes qui consiste en : i) l'auto-structuration naturelle du substrat et ii) la nucléation préférentielle des îlots de Ge sur les motifs créés.

Dans les trois premiers chapitres des rappels bibliographiques sur les mécanismes de croissance et d'auto-organisation, sur les instabilités de croissance et sur les simulations Monte Carlo sont présentés.

Les résultats, à la fois théoriques et expérimentaux de ce travail, ont permis de mettre en évidence une pseudo-barrière Ehrlich-Schwoebel inverse implicite à l'origine de l'instabilité cinétique qui se développe durant l'homoépitaxie Si/Si(001). Les exposants critiques de l'évolution de cette instabilité ont été extraits expérimentalement et sont en bon accord avec la théorie. Les instabilités qui apparaissent durant la croissance SiGe/Si ont des origines complexes liées à un couplage de la contrainte et de la cinétique. Par ailleurs, nous avons mis en évidence une réduction importante de l'énergie élastique d'un système comprenant un îlot de Ge, une couche de mouillage de Ge et un substrat à motifs de Si (où chaque motif est représenté par des marches) lorsque le motif présente au moins trois marches.

### **Mots clefs :**

Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/Si  
Épitaxie par jets moléculaires (EJM)  
Instabilités de croissance  
Surfaces vicinales  
Simulations Monte Carlo  
Cinétique de surface  
Interdiffusion  
Contrainte





## MORPHOLOGICAL EVOLUTION OF $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ NANOSTRUCTURES DURING MBE GROWTH

### Abstract :

The heterostructures based on Silicium Germanium (SiGe) alloy are used in certain transistors since the end of the years '90. New very promising components for the nanoelectronics could be manufactured by using the quantum properties of low dimensionality objects containing SiGe. For that, the size and the organization of these objects must be controlled perfectly on a nanometric scale. The goal is to reach dots sizes of  $\sim 20$  nm and a density  $\sim 10^{11}/\text{cm}^2$ . A simple and cheap way for the realization of such nanostructures is the natural self-organization of Ge quantum dots growth by Molecular Beam Epitaxy (MBE). Actually, the three problems which persist to carry out this type of structures are: 1) the interdiffusion between Ge and substrate; 2) the average size of the dots which is very inhomogeneous and always higher than 70 nm; 3) the organization of the nanometric dots, impossible to realize on a large scale by local techniques.

In this work we studied the Ge dots self-organization on vicinal Si substrates nanostructured by using a two stages process which consists of: i) substrate natural self-structuration and ii) Ge dots preferential nucleation on the created patterns.

In the first three chapters we presented some bibliographical recalls on the growth mechanisms, self-organization, growth instabilities and Monte Carlo simulations.

The theoretical and experimental results of this work, let us to evidence an implicit inverse Ehrlich-Schwoebel pseudo-barrier at the origin of the kinetic instability which develops during the homoepitaxy Si/Si(001). The scaling exponents describing the evolution of this instability were extracted from experiments and are in good agreement with the theory. Instabilities which appear during the SiGe/Si growth have complex origins dependent on a coupling of the stress and kinetics. In addition, we evidenced an important reduction of the elastic energy of a system including a Ge dot, a Ge wetting layer and a patterned Si substrate (where each pattern is represented by steps) when the pattern is constituted of three steps at least.

### Key words:

$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$   
Molecular Beam Epitaxy (MBE)  
Growth instabilities  
Vicinal surfaces  
Monte Carlo simulations  
Surface kinetics  
Interdiffusion  
Stress

