

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

LES ALLIAGES GERMANIUM-ÉTAIN ET SILICIUM-GERMANIUM-ÉTAIN:  
CROISSANCE, PROPRIÉTÉS STRUCTURALES ET STABILITÉ THERMIQUE

JEAN-HUGHES FOURNIER-LUPIEN

DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES

(GÉNIE PHYSIQUE)

AOÛT 2015

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

LES ALLIAGES GERMANIUM-ÉTAIN ET SILICIUM-GERMANIUM-ÉTAIN:  
CROISSANCE, PROPRIÉTÉS STRUCTURALES ET STABILITÉ THERMIQUE

présenté par : FOURNIER-LUPIEN Jean-Hughes

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. FRANCOEUR Sébastien, Ph. D., président

M. MOUTANABBIR Oussama, Ph. D., membre et directeur de recherche

M. DESJARDINS Patrick, Ph. D., membre et codirecteur de recherche

M. BARIBEAU Jean-Marc, Ph. D., membre

## DÉDICACE

*À mes parents Brigitte et Gilles, tantine et tonton, et toute ma famille pour leur soutien  
inconditionnel. Sans oublier mes amis de génie physique pour leur amitié.*

## REMERCIEMENTS

Je voudrais remercier en premier lieu mon directeur de recherche le professeur Oussama Moutanabbir pour sa générosité, son amour pour la recherche et son enthousiasme. Ce fut un réel plaisir de travailler à ses côtés. Je veux remercier aussi mon codirecteur de recherche Patrick Desjardins pour ses bons conseils qui ont permis de guider mon travail. Évidemment la recherche est un travail d'équipe, c'est pour cela que je dois mentionner plusieurs personnes sans qui ce travail de recherche n'aurait pas été possible. Tout d'abord, je remercie Samik Mukherjee pour son soutien durant les expériences de spectroscopie Raman. Je remercie Pierre Lévesque pour m'avoir partagé sa grande expérience du système LEEM/PEEM et le traitement d'images. Je remercie également Josianne Lefebvre et Patricia Moraille respectivement pour leur aide précieuse sur les systèmes nanoSAM et AFM. Un grand merci à Christophe Clément pour ses conseils avisés en salle blanche. Sans oublier nos collaborateurs allemands Stephan Wirths et Nils von den Driesch supervisés par Dan Mihai Buca qui ont fabriqué les échantillons utilisés dans ce travail. Je voudrais aussi les remercier pour leur accueil chaleureux durant mon séjour en Allemagne. Finalement je remercie le groupe du *Laboratoire des matériaux Nanoscopiques et Hybrides* pour son accueil et sa bonne humeur. Finalement, j'aimerais remercier Louise Fournier et Frédéric Venne pour la relecture et la correction des fautes d'orthographe.

## RÉSUMÉ

Ce travail s'inscrit dans une perspective de recherche qui vise à améliorer les technologies à base de silicium (Si) via l'intégration monolithique des alliages germanium-étain (GeSn) et silicium-germanium-étain (SiGeSn). L'objectif principal de cette recherche est d'obtenir des dispositifs optoélectroniques et photoniques intégrés sur puce. Ce travail débute par la croissance de couches pseudomorphiques ( $< 100$  nm) de haute qualité cristalline à base de l'alliage binaire GeSn et de l'alliage ternaire SiGeSn sur un substrat virtuel de Ge(100) réalisé à l'aide d'un système de dépôt chimique en phase vapeur (RP-CVD), le tout sur substrat de Si(100). Les précurseurs gazeux utilisés sont le disilane  $\text{Si}_2\text{H}_6$  et le digermane  $\text{Ge}_2\text{H}_6$  tandis que les vapeurs de  $\text{SnCl}_4$  liquide (amené à ébullition) sont acheminées au réacteur par l'entremise de  $\text{N}_2$  gazeux. La température de croissance a été conservée entre  $350$  °C et  $475$  °C pour limiter la ségrégation du Sn durant la croissance. Sous ces conditions, le Sn se fige dans sa phase diamant ( $\alpha$ -Sn). Sous cette phase, le  $\alpha$ -Sn peut créer un alliage avec le reste de la famille des semiconducteurs du groupe IV produisant un alliage métastable. La composition des échantillons  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_y$  et  $\text{Ge}_{1-z}\text{Sn}_z$  est de  $0,04 \leq x \leq 0,19$ ,  $0,02 \leq y \leq 0,11$  et  $0,02 \leq z \leq 0,09$ . Les analyses des propriétés structurales des couches obtenues indiquent qu'une basse température de croissance favorise l'incorporation de Sn. Dans le cas de l'alliage ternaire, l'incorporation de Sn se fait au détriment du Si. Ce comportement est dû au fait que le précurseur contenant du Si se dissocie à une énergie plus élevée que le précurseur contenant du Sn.

La spectroscopie Raman est utilisée pour quantifier la contrainte et la composition de l'alliage ternaire SiGeSn. Trois longueurs d'onde ont été utilisées pour cette étude soit  $532$  nm,  $632,8$  nm et  $785$  nm. Les résultats indiquent que la longueur d'onde à  $632,8$  nm est la plus adéquate afin de visualiser les modes de vibrations des spectres Raman, pour toute composition. Les spectres Raman ont permis de visualiser clairement les 6 modes de vibration possible de l'alliage ternaire (Ge-Ge, Si-Si, Sn-Sn, Si-Sn, Si-Ge et Ge-Sn). L'étude du décalage des modes de vibrations Ge-Ge, Si-Si et Si-Ge en fonction de la composition de Si ( $x$ ) et de Sn ( $y$ ) a permis de développer un modèle empirique afin de calculer la composition et la contrainte dans la couche de l'alliage ternaire à l'aide du spectre Raman. La composition ainsi que la contrainte ont été mesurées respectivement à l'aide de la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) ainsi que de la diffraction par rayons X (XRD) et appuient les résultats du modèle basé sur les mesures Raman.

Finalement, nous avons étudié *in situ* les mécanismes de séparation de phases des alliages GeSn et SiGeSn durant leur recuit. En effet, il est important de comprendre ces mécanismes afin d'établir l'intervalle de température dans lequel l'intégrité du matériel est préservée, c'est-à-dire que les propriétés structurales et la composition de l'alliage ne sont pas affectées. Nous avons trouvé que la séparation de phases lors du recuit de l'échantillon  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$  s'effectue selon deux régimes distincts. En effet, à une température de 460 °C, nous avons observé des gouttelettes riches en Sn qui se déplacent sur la surface selon les directions cristallographiques  $\langle 110 \rangle$  et  $\langle 100 \rangle$  que l'on suppose guidées par un champ de contrainte produit par le réseau de dislocations de désaccord de maille à l'interface GeSn/Ge. L'ensemble de ces observations constitue un premier régime dans la décomposition thermique de ces alliages métastables que l'on appelle régime I. Ces gouttelettes laissent sur leur passage des traces possédant un profil oscillatoire sur les clichés d'un « photoémission electron microscope » PEEM. Ce profil est morphologique d'après le microscope à force atomique (AFM). Le régime II débute lorsque les terrasses (espace cloisonnées par les traces) se font recouvrir par le Sn, après que les gouttelettes se soient immobilisées. Nous interprétons cela comme le mouillage quasi-partiel des terrasses, c'est-à-dire que les terrasses se font lentement mouiller par une phase liquide riche en Sn provenant des gouttelettes et des traces. De plus, le front de propagation du mouillage se fait préférentiellement proche de certaines gouttelettes au périmètre des terrasses. Finalement, le comportement thermique des alliages binaire est comparé avec celui des alliages ternaires. Le recuit des alliages ternaires ne montre pas les mêmes mécanismes de séparation de phases que l'alliage binaire. En effet, l'alliage ternaire présente plutôt des gouttelettes riches en Sn apparaissant aléatoirement sur la surface à température critique qui suivent le mécanisme standard de mûrissement d'Ostwald. La température critique de différents échantillons (SiGeSn et GeSn) est mesurée et comparée avec la littérature.

## ABSTRACT

Tin-containing group IV semiconductors present a rich playground for an independent control of bandgap and lattice parameter. The ability to grow these metastable alloys on silicon (Si) platform is a key step to achieve a new class of Si-compatible heterostructures and low dimensional systems relevant for applications in electronics and optoelectronics. With this perspective, this work focuses on understanding the structural properties of germanium-tin (GeSn) and silicon-germanium-tin (SiGeSn) alloys. Pseudomorphic layers (< 100 nm) of GeSn and SiGeSn have been grown on Si(001) substrate via low defect relaxed Ge virtual substrate in a reduced pressure chemical vapor deposition (RP-CVD) system. The precursors used during the growth are disilane ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ), digermane ( $\text{Ge}_2\text{H}_6$ ) (10% diluted in  $\text{H}_2$ ), and tin tetrachloride ( $\text{SnCl}_4$ ) using  $\text{N}_2$  as carrier gas. Low temperature growth (between 350 and 475 °C) is used in order to prevent Sn segregation and clustering. Non-equilibrium growth allows Sn to crystallize into diamond cubic  $\alpha$ -Sn structure and successfully be alloyed with group IV semiconductors leading to metastable alloys. The alloy composition range of  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_y$  and  $\text{Ge}_{1-z}\text{Sn}_z$  sample is  $0.04 \leq x \leq 0.19$  ,  $0.02 \leq y \leq 0.11$  and  $0.02 \leq z \leq 0.09$ . Post-growth structural analyses show that low growth temperature increases the incorporation of Sn in both binary and ternary alloys. Note that for the ternary alloy, increasing Sn composition leads a reduction in Si composition. This behavior is due to the fact that the cracking temperature of Si precursor is higher than that of Sn precursor.

Raman spectroscopy has been used to characterize the as-grown layers and an empirical model has been established to quantify the composition and strain of the ternary alloy SiGeSn. Using three excitation wavelengths 532 nm, 633 nm and 785 nm, we found that 633 nm wavelength is the more appropriate to clearly identify all the vibrational modes in SiGeSn lattice. This wavelength allows us to correctly identify the six possible vibrational modes for the ternary alloy (Ge-Ge, Si-Si, Sn-Sn, Si-Sn, Si-Ge and Ge-Sn). The shift in the Ge-Ge, Si-Si and Si-Ge Raman modes induced by the different composition of Si ( $x$ ) and Sn ( $y$ ) have been utilized to develop an empirical model to link composition and strain of the ternary alloy to three Raman vibrational modes. Composition and strain estimated with this model have been successfully compared to the values obtained from Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) and X-ray diffraction XRD (RSM: reciprocal space mapping).

Finally, we carried out extensive *in situ* studies of the phase separation during thermal annealing of GeSn and SiGeSn films. Expectedly, these metastable alloys suffer thermal degradation and exhibit phase separation at a critical temperature that is sensitive to the Sn content. Establishing a detailed understanding of the basic mechanism underlying the phase separation is crucial to determine the temperature window where the crystalline quality of an alloys remains intact. All the investigated samples were found to decompose through the formation of Sn-rich droplets. Particularly, we found that  $\text{Ge}_{0.91}\text{Sn}_{0.09}$  alloy shows a peculiar phase separation process which can be divided into two regimes. The first regime is characterized by the formation of Sn-rich droplets moving exclusively along  $\langle 110 \rangle$  and  $\langle 100 \rangle$  directions. This phenomenon takes place upon annealing at a critical temperature of 460 °C. We attribute these observations to self-running droplets guided by a strain field generated by a misfit dislocation network at the GeSn/Ge interface. As the droplet moves, it leaves behind a trail with a periodic pattern along its path as evidenced by photoemission electron microscopy (PEEM). This pattern is due to morphological features according to atomic force microscopy (AFM). The second regime starts when the droplets stop. In this regime, a very thin layer of Sn starts covering the free space surrounded by the trails (called herein “terraces”). We attribute this behavior to a pseudopartial wetting of the surface. Indeed, a Sn-rich liquid film slowly leaves the droplets to progressively cover the entire terraces. Finally, the thermal behavior of the ternary alloys is compared to the binary alloys. The annealed ternary alloy exhibit randomly distributed immobile Sn-rich droplets which follow Ostwald ripening as expected. The critical temperature of thermal decomposition of several samples (SiGeSn and GeSn) is measured and compared to data available in literature.

## TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS .....	IV
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT .....	VII
TABLE DES MATIÈRES .....	IX
LISTE DES FIGURES.....	XIII
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS .....	XVIII
LISTE DES ANNEXES.....	XX
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Mise en contexte.....	1
CHAPITRE 2 REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE.....	8
2.1 Croissance d’alliages du groupe IV à base de Sn.....	8
2.2 Caractérisation d’alliage GeSn et SiGeSn par spectroscopie Raman .....	12
2.3 Stabilité thermique .....	16
2.3.1 Ségrégation du Sn dans le GeSn .....	16
CHAPITRE 3 OBJECTIFS SPÉCIFIQUES ET ORGANISATION GÉNÉRALE DU DOCUMENT	20
3.1 Objectifs spécifiques .....	20
3.2 Organisation générale du document.....	20
CHAPITRE 4 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE.....	22
4.1 Système de croissance RP-CVD .....	22
4.1.1 Fonctionnement du système .....	22
4.1.2 Système de croissance.....	23

4.1.3	Croissance épitaxiale.....	24
4.2	La Spectroscopie de Rétrodiffusion de Rutherford (RBS).....	27
4.2.1	Diffusion de Rutherford .....	27
4.3	Spectroscopie Raman .....	31
4.3.1	Diffusion Raman .....	31
4.3.2	Montage expérimental (Raman).....	34
4.4	Système LEEM/PEEM.....	36
4.4.1	Principe de fonctionnement.....	36
4.4.2	Montage expérimental (LEEM/PEEM) .....	39
4.5	Techniques complémentaires .....	41
4.5.1	AES .....	41
4.5.2	AFM .....	42
CHAPITRE 5	CROISSANCE DE COUCHES PSEUDOMORPHIQUES .....	43
5.1	Résultats .....	43
5.1.1	Caractérisation préliminaire des échantillons .....	43
CHAPITRE 6	ARTICLE 1 : STRAIN AND COMPOSITION EFFECTS ON RAMAN VIBRATIONAL MODES OF SILICON-GERMANIUM-TIN TERNARY ALLOYS.....	48
6.1	Authors .....	48
6.2	Abstract .....	49
6.3	Introduction .....	49
6.4	Methodology .....	50
6.5	Results .....	51
6.6	Conclusion.....	59
6.7	Information complémentaire .....	59

CHAPITRE 7	LA DYNAMIQUE DE LA SÉPARATION DE PHASES LORS DU RECUIT DU GERMANIUM-ÉTAIN ET DU SILICIUM-GERMANIUM-ÉTAIN .....	60
7.1	Introduction .....	60
7.2	Résultats : Séparation de phase de l'alliage binaire GeSn .....	61
7.2.1	Observation <i>in situ</i> de la dynamique de séparation de phases en surface (Régime I)	61
7.2.2	Description et provenance des traces .....	66
7.2.3	Mouillage des terrasses (Régime II).....	69
7.2.4	Discussion des résultats.....	74
7.3	Résultats : Comparaison du comportement thermique avec le ternaire SiGeSn.....	78
7.4	Conclusion sur la stabilité thermique .....	83
CHAPITRE 8	DISCUSSION GÉNÉRALE ET CONCLUSION.....	84
CHAPITRE 9	PERSPECTIVES.....	87
BIBLIOGRAPHIE	.....	90
ANNEXE	.....	97

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 4.1- Longueurs de pénétration optique en fonction de la longueur d'onde pour le Ge pure.[47] .....	35
Tableau 5.1 - Détails des échantillons de $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_y$ et $\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y$ caractérisés par RBS. La composition est donnée en fraction atomique (frac. at.) .....	44
Table 6.1 - Peak positions of different Raman modes of SiGeSn layers extracted from the spectra recorded using the 633 nm laser.....	55
Table 6.2 - The in-plane strain in the grown SiGeSn layers obtained from x-ray data compared to the calculated values using EPM and SE models. The composition was measured using RBS. In-plane lattice and out-of-plane lattice parameters are obtained from RSM analyses. ....	57
Table 6.3 - Composition and strain obtained from Raman data by solving the set of equations (6.1) as described in the text. Also shown are the composition and strain measured by RBS and RSM, respectively. ....	58
Tableau 7.1 – Comparaison de la stabilité thermique pour différents échantillons. (*contrainte calculée théoriquement) .....	80

## LISTE DES FIGURES

- Figure 1.1 – a) Schéma d'un transcepteur (*transceiver*) optique intégré sur Si [4]. b) Composantes élémentaires d'un lien de communication optique intégré sur Si [5]. .....2
- Figure 1.2 – Illustration de l'effet de l'ajout de Sn dans le diagramme de bande du Ge. (CB : bande de conduction, VB : bande de valence, HH : trous lourds, LH : trous légers, SO : *split-off*). Passage d'un semi-conducteur indirect à un alliage direct. ....5
- Figure 1.3 – Cartographie de la bande interdite du SiGeSn(100) en fonction de la composition et d'une contrainte imposée. La figure présente la plus petite bande interdite du diagramme de bande en fonction de la composition de Sn et de Si pour une contrainte imposée de (a) 0,5 % et (b) 1 % sous tension. Le calcul est basé sur la méthode de liaison forte (*tight binding*) semi-empirique utilisant les deuxièmes voisins les plus proches [17]. La ligne rouge représente dans les deux cas la frontière de la transition d'une bande interdite indirecte vers une bande interdite directe pour une structure sans contrainte. ....6
- Figure 1.4 - Diagramme d'équilibre de l'alliage binaire GeSn [23]. (Ge) est la phase diamant du germanium..... 8
- Figure 2.1 – Image XTEM de l'interface (a) d'une couche de  $\text{Si}_{0,14}\text{Ge}_{0,84}\text{Sn}_{0,02}$  crû sur  $\text{Ge}_{0,97}\text{Sn}_{0,03}$  montrant une interface cohérente sans défauts cristallins. (b) Interface non-cohérente composée de défauts d'empilement et de joints de macles d'une couche  $\text{Ge}_{0,97}\text{Sn}_{0,03}$  crû directement sur substrat de Si(100).[27] ..... 10
- Figure 2.2 – Exemples d'hétéroépitaxie possibles à l'aide de couches de GeSn et de Ge sur substrat de Si ou SOI. .... 12
- Figure 2.3 – Spectre Raman mesuré à température ambiante de l'alliage  $\text{Ge}_{0,88}\text{Sn}_{0,12}$  (proche de la relaxation complète) avec une excitation laser de 647,1 nm dans la configuration  $z(x,y)z$ , [38] . .... 14
- Figure 2.4 - Spectre Raman à température ambiante de l'alliage  $\text{Si}_{0,18}\text{Ge}_{0,75}\text{Sn}_{0,07}$  dans la configuration  $z(x,y)z$  (où  $x=(100)$  et  $z=(001)$ ). L'excitation laser est de 514,5 nm [41] .... 16
- Figure 2.5 – (a) Image XTEM en champ clair [110] d'un échantillon de  $\text{Ge}_{1-z}\text{Sn}_z/\text{Ge}(001)$  à une composition nominale de  $z = 0,13$  crû à 150 °C par MBE. Sous la particule riche en Sn se

trouve une haute densité de dislocations. (b) Image SEM de la surface de l'échantillon où l'on voit des particules riches en Sn [42].	17
Figure 2.6 – (a) Image AFM ( $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ ) d'un échantillon $\text{Ge}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}/\text{Ge}(100)$ , recuit 17 h à $150\ \text{°C}$ dans un MBE après la croissance. (b) Image TEM en champ sombre d'un îlot de Sn [43].	18
Figure 4.1 – Processus de déposition RP-CVD du point de vue moléculaire.	23
Figure 4.2 - Schéma du réacteur RP-CVD avec la technologie de <i>showerhead</i> refroidi à l'eau [45]. © Stephan Wirths, 2015.	24
Figure 4.3 - (a) Architecture des échantillons (pas à l'échelle) étudiés dans ce travail. Une couche épitaxiale pseudomorphique est déposée sur un Ge-VS de 2,5 à $3\ \mu\text{m}$ d'épaisseur. (b1) Couche pseudomorphique comprimée. (b2) Couche pseudomorphique sous tension.	26
Figure 4.4 – Schéma de la rétrodiffusion de Rutherford.	28
Figure 4.5 – Évolution du facteur cinématique $K$ en fonction de la masse des atomes cibles $M_2$ à un angle de rétrodiffusion de $170\ \text{°}$ , pour trois différents ions incidents ( $^1\text{H}$ , $^4\text{He}$ , $^7\text{Li}$ )	29
Figure 4.6 – Spectre RBS typique pour une structure $\text{Si}_{0,12}\text{Ge}_{0,84}\text{Sn}_{0,04}/\text{Ge}/\text{Si}$ [49]. La couche de $\text{Si}_{0,12}\text{Ge}_{0,84}\text{Sn}_{0,04}$ fait $53\ \text{nm}$ d'épaisseur.	30
Figure 4.7 – Directions cristallines de haute symétrie $110$ et $100$ pour la structure diamant	31
Figure 4.8 – a) Diagramme d'énergie des différents processus de diffusions élastiques et inélastiques. b) Spectre Raman correspondant.	32
Figure 4.9 - Coefficients d'absorption expérimentaux de semi-conducteurs courants (Si, Ge, GaAs, InP, InGaAs) en fonction de la longueur d'onde d'excitation.[51].	34
Figure 4.10 - Montage expérimental utilisé pour la spectroscopie micro-Raman.	34
Figure 4.11 – Schéma d'un système LEEM/PEEM typique [52].	37
Figure 4.12 – Montage expérimental LEEM/PEEM [54].	40
Figure 5.1 – Exemple d'un spectre RBS dans une orientation aléatoire et de canalisation superposé à un spectre simulé à l'aide du logiciel RUMP [50] pour l'échantillon $\text{Si}_{0,11}\text{Ge}_{0,8}\text{Sn}_{0,09}/\text{Ge}/\text{Si}$ .	45

- Figure 5.2 – Effet de la température du substrat sur la concentration de Sn et de Si pour les alliages intrinsèques ( $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_y$ ,  $\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y$ ).....47
- Figure 6.1 - (a) Low magnification HAADF/STEM image of  $\text{Si}_{0.04}\text{Ge}_{0.84}\text{Sn}_{0.12}/\text{Ge}/\text{Si}$  structure. The diffraction pattern measured at the SiGeSn/Ge interface is shown in the inset. (b) EDX Ge, Si, and Sn along the whole  $\sim 50$  nm-thick SiGeSn layer. Solid lines correspond to local average concentrations and vertical dashed line denotes the interface. (c) High resolution TEM image of the  $\text{Si}_{0.04}\text{Ge}_{0.84}\text{Sn}_{0.12}/\text{Ge}$  interface. No dislocations are found at the interface; only a change on the order of 1.6% in the out-of-plane lattice parameter is observed between Ge and SiGeSn. (d) Reciprocal space map of the  $\text{Si}_{0.04}\text{Ge}_{0.84}\text{Sn}_{0.12}/\text{Ge}/\text{Si}$  structure around the asymmetric (224) reflection. ....52
- Figure 6.2 - Raman spectra of  $\text{Si}_{0.18}\text{Ge}_{0.78}\text{Sn}_{0.04}/\text{Ge}/\text{Si}$  (a) and  $\text{Si}_{0.04}\text{Ge}_{0.84}\text{Sn}_{0.12}/\text{Ge}/\text{Si}$  (b) samples recorded using three different laser wavelengths. The insets display the Raman spectra in the wavenumber regions around Ge-Ge and Si-Ge modes. ....54
- Figure 6.3 - (Left) Raman spectra of the  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_y$  layers at different compositions. The corresponding  $y/x$  ratio is also indicated. The spectra were recorded using the excitation wavelength of 633 nm. (Right) The same spectra shown near the Ge-Ge mode.....56
- Figure 7.1 - Clichés d'un vidéo PEEM exposant l'évolution de la surface de l'échantillon de  $\text{Ge}_{0.91}\text{Sn}_{0.09}$  pendant le recuit thermique après l'apparition des gouttelettes. (a1) Évolution de la surface à une température de  $T= 460$  °C à un temps arbitraire  $t_0$ , (a2) à  $T= 484$  °C,  $t_0 + 100$  s, (a3) à  $T= 530$  °C,  $t_0 + 215$  s, (a4) à  $T= 640$  °C,  $t_0 + 547$  s. Vidéo pris à une fréquence d'acquisition de 0,2 images/s avec un temps d'exposition de 3 s. ....62
- Figure 7.2 – Clichés d'un vidéo PEEM exposant la dynamique des gouttelettes d'un échantillon de  $\text{Ge}_{0.91}\text{Sn}_{0.09}$  recuit à 460 °C (régime I). (a1) Au temps  $t_0$  (arbitraire), (a2)  $t_0 + 1.2$  s, (a3)  $t_0 + 2.4$  s, (a4)  $t_0 + 2.8$  s, (a5)  $t_0 + 8.4$  s, (a6)  $t_0 + 9.2$  s, (a7)  $t_0 + 9.6$  s, (a8)  $t_0 + 10.8$  s.....63
- Figure 7.3 – (a) Vitesse des gouttelettes le long des trois différentes traces A, B et C. (b) Clichés PEEM identifiant les trois traces A, B et C.....64
- Figure 7.4 - Diagramme d'équilibre du GeSn mettant en évidence la proportion de phase solide et liquide à 460 °C,[77]. ( $C_{\text{liq}}$  : fraction de phase liquide,  $C_{\text{sol}}$  : fraction de phase solide).....66

Figure 7.5 – (a) Courbes de profil le long des traces (variation de l'intensité dans les clichés PEEM) et (b) la longueur d'onde  $\lambda$  le long de la trace associée. Le diamètre de la gouttelette est indiqué par une ligne pointillée sur le graphique des longueurs d'onde. (c) Cliché PEEM à  $\sim 460$  °C dont le contraste a été rehaussé afin de mettre en évidence l'oscillation le long des traces. Cette oscillation apparaît sur les traces orientées dans les directions  $\langle 110 \rangle$ . Le profil (de la ligne pointillée) en « bosses de chameau » caractéristique des traces orientées selon la direction  $\langle 100 \rangle$  est présenté dans le coin inférieur droit du cliché PEEM. (d) Distribution du diamètre moyen des gouttelettes du cliché PEEM.....67

Figure 7.6 – Mouillage des terrasses T1, T2 et T3 (régime II). Chaque cliché a une dimension de  $9 \mu\text{m} \times 14 \mu\text{m}$ . (a) Température de  $T = 460$  °C, au temps  $t_0$ . (b)  $T = 480$  °C, au temps  $t_0 + 195$  s. (c)  $T = 492$  °C, au temps  $t_0 + 422$  s. (d)  $T = 514$  °C, au temps  $t_0 + 695$  s.....70

Figure 7.7 – (a) Schéma de l'équilibre des interfaces solide/vapeur, vapeur/liquide et solide/liquide à la ligne de contact d'une gouttelette de Sn sur une surface solide quelconque. Où l'angle  $\theta$  est l'angle de contact. (b) Schéma d'un mouillage pseudopartiel  $A < 0$  et  $S < 0$ . .....72

Figure 7.8 - (a) Vitesse du front de propagation du film de Sn liquide selon trois positions différentes ( $f_1, f_2, f_3$ ) correspondant aux flèches sur la terrasse T1. La vitesse est déterminée à partir des ajustements linéaires. (b) cliché PEEM. L'axe des ordonnées représente la distance entre la base de la flèche et le front de propagation. ....73

Figure 7.9 – Gros plan de traces isolées sur la Figure 7.5b). Les traits noirs montrent où la mesure a été prise sur les clichés PEEM. (a) Augmentation de 55 % de la largeur de la trace. Pour une trace de longueur  $L = 6,19 \mu\text{m}$ . (b) Augmentation de 62 %,  $L = 7,47 \mu\text{m}$ . (c) Augmentation de 68 %,  $L = 5,84 \mu\text{m}$ .....76

Figure 7.10 - Cliché LEEM du  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$  à plus haute température. Le contraste en mode LEEM est différent du contraste en mode PEEM. En mode LEEM, les gouttelettes (ou particules) apparaissent sombres en général. ....77

Figure 7.11 – Clichés d'un vidéo PEEM durant le recuit thermique du  $\text{Si}_{0,04}\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{0,11}$  pour les températures (a1) 418 °C, (a2) 460 °C et (a3) 500 °C. La gouttelette circulaire à gauche de la

- figure a1) est probablement une impureté et a servi de repère afin de conserver le champ de vision du microscope dans la même zone d'observation. ....78
- Figure 7.12 - Histogramme de la distribution du diamètre des gouttelettes du  $\text{Si}_{0,04}\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{0,11}$  à différentes températures (à partir des clichés PEEM). (*Binning* de  $0,1 \mu\text{m}$ ). Sur une surface d'environ  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ . L'évolution de la densité des particules dans le temps est présentée dans le coin supérieur droit de la figure (en considérant une erreur de 10 % sur le nombre de particules). ....79
- Figure 7.13 – Clichés PEEM à la température critique de différents échantillons. (a)  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$  à  $460 \text{ }^\circ\text{C}$ . (b)  $\text{Si}_{0,04}\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{0,11}$  à  $418 \text{ }^\circ\text{C}$ . (c)  $\text{Si}_{0,04}\text{Ge}_{0,89}\text{Sn}_{0,07}$  à  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $\text{Si}_{0,18}\text{Ge}_{0,78}\text{Sn}_{0,04}$  à (d1)  $363 \text{ }^\circ\text{C}$  (d2) à  $493 \text{ }^\circ\text{C}$ . ....81
- Figure 9.1 – Cliché SEM d'une nanomembrane de  $\text{Si}_{0,04}\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{0,11}$  (a) partiellement libérée et (b) complètement libérée. La nanomembrane complètement libérée repose sur le substrat repliée sur elle-même. ....88

## LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

AES	Spectroscopie à électrons Auger
AFM	Microscope à force atomique
CCD	<i>Charge-coupled device</i>
CPD	Différence de potentiel de contact
CEA-LETI	Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives – Laboratoire d'électronique et de technologie de l'information
CFE	<i>Cold field emission</i>
DFT	Théorie de la fonctionnelle de densité
ECV	<i>Electrochemical capacitance voltage</i>
EPM	<i>Empirical pseudopotential method</i>
LEED	Diffraction des électrons lents
LEEM	Microscopie électronique à faible tension
LO	Mode optique longitudinal
MBE	Épitaxie par jet moléculaire
MIR	Moyen infrarouge
PEEM	<i>Photoemission electron microscopy</i>
NIR	Infrarouge proche
RBS	Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford
RP-CVD	<i>Reduced pressure chemical vapor deposition</i>
RSM	<i>Reciprocal space mapping</i>
RTA	Procédé de recuit rapide
SE	Semi-empirique
SEM	Microscopie électronique à balayage
TEM	Microscopie électronique à transmission

TFET	Transistor à effet tunnel
UV	Ultraviolet
vdW	van der Waals
VLS	Croissance vapeur-liquide-solide
VS	Substrat virtuel
XRD	Diffraction par rayons X

## **LISTE DES ANNEXES**

Annexe A – Résultats des Techniques complémentaires.....	98
--	----

## CHAPITRE 1 INTRODUCTION

### 1.1 Mise en contexte

Le 23 décembre 1947, Walter Brattain, John Bardeen et William Shockley mettaient en œuvre le premier prototype de transistor à l'état solide en concevant le « point-contact transistor » à base de germanium (Ge) [1]. Grâce à cette invention, messieurs Brattain, Bardeen et Shockley, partagèrent le prix Nobel de physique neuf ans plus tard. Malgré l'importance de cette percée, le transistor à base de Ge n'eut qu'une très courte vie cédant la place aux nouvelles variétés à base de silicium (Si). Cette transition est due principalement à la grande qualité de l'oxyde de Si par rapport à l'oxyde de Ge du point de vue de sa stabilité, en plus du coût très élevé des substrats de Ge comparativement aux substrats de Si. Le faible coût de production et la possibilité d'obtenir un produit de haute pureté firent en sorte que le Si devint le semi-conducteur de choix pour la fabrication et la commercialisation à grande échelle des transistors. De plus, le Si peut être utilisé à température plus élevée ce qui permet une plus grande flexibilité dans le cadre des procédés industriels. Ces développements constituèrent le fondement de la récente révolution dans les technologies de l'information et de la communication. En effet, l'ensemble des technologies à base de puces de Si constitue actuellement un secteur économique de grande importance et qui génère des revenus annuels de plusieurs centaines de milliards de dollars. Conséquemment, les propriétés du Si et de son oxyde ont été largement étudiées depuis les années 1960, afin d'améliorer le procédé de fabrication et la performance des transistors. Le développement rapide de ce domaine de recherche et d'innovation est décrit par la fameuse « Loi de Moore » publiée en 1965 [2]. Cette loi est basée sur l'observation faite par l'un des cofondateurs d'Intel, Gordon E. Moore, à savoir que le nombre de transistors par puce double tous les deux ans à coût de production constant. Cette croissance exponentielle est encore possible grâce à la constante innovation de l'industrie des semi-conducteurs [3].

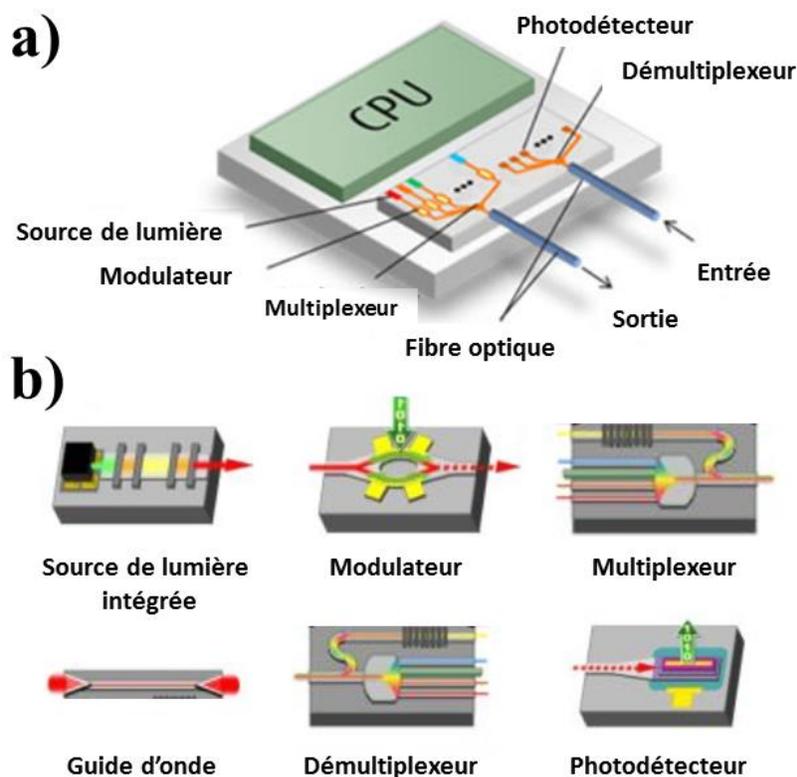


Figure 1.1 – a) Schéma d'un transcepteur (*transceiver*) optique intégré sur Si [4]. b) Composantes élémentaires d'un lien de communication optique intégré sur Si [5].

Avec l'augmentation effarante de l'importance de l'information dans les sociétés modernes, l'industrie doit constamment trouver le moyen d'augmenter la bande passante et la vitesse de transmission des données, afin de répondre aux exigences de cette tendance. Pour cela, nous avons remplacé le câble coaxial qui peut être utilisé pour la transmission de signaux à une vitesse maximale de  $\sim 10$  Gbit/s par la fibre optique. Celle-ci a l'avantage d'être beaucoup plus légère et possède une bande passante plus élevée. La vitesse de transfert de données atteint les 10 et 100 Gbit/s. Afin de perpétuer cette augmentation de transfert de données, beaucoup d'efforts ont été consacrés à l'intégration sur puce de Si des dispositifs électroniques et photoniques nécessaires pour le transfert de données par voies optiques, autant pour les grands réseaux de communication que pour la communication intra/inter-puce. Le but est d'intégrer sur la même puce le circuit photonique et électronique en ayant recours à la technologie la plus utilisée en industrie soit la

technologie CMOS<sup>1</sup> afin d'assurer la faisabilité d'une production de masse. La Figure 1.1 présente un schéma de cette intégration avec ces composantes fondamentales.

Cette intégration est encouragée d'abord par les avantages offerts par un lien optique comme la réduction de l'interférence électromagnétique, de la longueur ainsi que de la masse des câbles reliant les dispositifs. De plus, aux avantages de la miniaturisation viennent s'ajouter, entre autres : la diminution de la consommation d'énergie, la diminution des coûts, la possibilité d'augmenter la complexité du design, une précision accrue du signal d'horloge et la réduction de la densité de l'interconnexion [6], [7]. L'utilisation du Si comme guide d'onde amène également certains avantages, tels que de très faibles pertes optiques et un bon confinement optique [8].

Néanmoins, le Si est un semi-conducteur à bande interdite indirecte ce qui signifie que l'absorption et l'émission d'un photon sont peu efficaces sans l'interaction d'une excitation de la maille cristalline ou phonon. En d'autres mots, cela le rend mauvais émetteur et capteur de lumière ce qui est problématique si on veut développer de la photonique à base de Si. Cette dernière englobe plusieurs composantes élémentaires : la génération de lumière, la modulation de la lumière par des signaux électriques, les guides d'ondes et la photodétection, tel qu'illustré à la Figure 1.1b). La chaîne des composantes commence avec une source de lumière qui se résume à un laser intégré sur puce. Par la suite, un modulateur vient encoder l'information électrique provenant du processeur CPU (pour « Central Processing Unit ») dans le signal laser à l'aide d'un interféromètre Mach-Zehnder ou avec l'utilisation de structures de résonance [6]. Suivent ensuite les multiplexeurs et les guides d'ondes permettant d'acheminer le signal vers la photodiode laquelle convertit le signal lumineux en signal électrique compréhensible par le dispositif de réception selon un certain protocole de communication. Malheureusement, contrairement aux autres composantes, la génération de lumière par effet laser, pompée électriquement et compatible avec le procédé CMOS, reste un élément manquant [9].

---

<sup>1</sup> L'acronyme CMOS signifie « Complementary metal-oxide-semiconductor » et désigne la technologie (l'architecture) utilisée dans la majorité des circuits intégrés modernes. Cette architecture permet d'obtenir un dispositif à faible bruit et qui consomme peu d'énergie. La réalisation de cette technologie nécessite un ensemble de procédés de fabrications que l'on appelle « procédés CMOS » qui sont les plus répandus dans l'industrie des semi-conducteurs.

Plusieurs solutions ont été proposées afin de résoudre le problème. L'une d'entre elles est l'hétéro-intégration de matériaux à bande interdite directe. De ce fait, on introduit les semi-conducteurs des groupes III-V à bande interdite directe (exemple : GaAs, InP, GaN, ...) déjà largement utilisés dans la fabrication de composants optoélectroniques. Ces alliages servent de couche active dans les dispositifs optoélectroniques. Ces semi-conducteurs peuvent être collés ou déposés directement sur un substrat de Si [10] afin de réaliser des dispositifs intégrés sur puce. Ces systèmes hybrides III-V/IV peuvent produire des lasers dans l'infrarouge moyen (MIR) et l'infrarouge proche (NIR). Néanmoins, la qualité de l'interface III-V/IV est souvent compromise à cause de défauts d'antiphase et de précipitation due à la différence de polarité des deux groupes de semi-conducteurs [11]. La contrainte mécanique engendrée par la différence d'expansion thermique est un autre facteur qui vient nuire à l'hétéro-épitaxie des systèmes hybrides III-V/IV. La photonique à base de Si dans cette région du spectre (MIR et NIR) possède plusieurs applications potentielles dans des domaines comme la détection de produits chimiques et biologiques, la surveillance environnementale et le contrôle de procédés industriels. Or cette hétéro-intégration souffre de certaines limitations liées au rendement (die-to-chip) et à la dégradation de la qualité des couches III-V déposées directement sur Si. D'autres stratégies ont été proposées afin de rendre le Si meilleur émetteur de lumière, par exemple profiter du confinement quantique dans le Si poreux [12], [13] ou dans les nanocristaux de Si [14] ce qui nécessite des procédés spéciaux difficilement réalisables dans les chaînes de production actuelle. L'utilisation de gaufres texturées de Si afin d'augmenter les recombinaisons radiatives est une autre stratégie étudiée [15]. Néanmoins, une réelle intégration monolithique IV/IV émettant dans le MIR et le NIR émerge comme la meilleure stratégie pour surmonter ces défis technologiques [16].

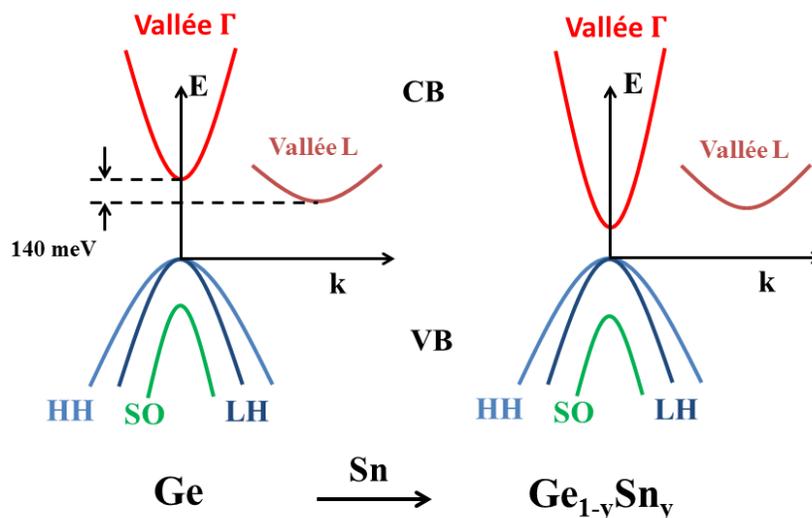


Figure 1.2 – Illustration de l’effet de l’ajout de Sn dans le diagramme de bande du Ge. (CB : bande de conduction, VB : bande de valence, HH : trous lourds, LH : trous légers, SO : *split-off*).

Passage d’un semi-conducteur indirect à un alliage direct.

Les alliages GeSn et SiGeSn semblent être d’excellents candidats pour la réalisation de dispositifs compatibles avec la technologie Si opérant dans la région du spectre des MIR et NIR. D’une part, ce sont des alliages du groupe IV et ils sont compatibles avec les procédés CMOS. D’autre part, l’étain gris ( $\alpha$ -Sn), qui est un semi-métal à bande interdite nulle, permet de moduler la structure de bandes du Ge et du Si pour les transformer en semi-conducteurs directs [17]. Par exemple, seulement 140 meV séparent la vallée  $\Gamma$  de la vallée  $L$  dans la bande de conduction du Ge. L’ajout de Sn dans un alliage de  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  permet d’abaisser l’énergie de la bande de conduction au point  $\Gamma$  plus rapidement que l’énergie au point  $L$  afin d’obtenir un alliage à bande interdite directe lorsque la quantité de Sn dépasse 10,7 % atomique pour des couches relaxées, tel qu’illustré à la Figure 1.2.

L’ajout du Si dans l’alliage binaire  $\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y$  permet d’obtenir des ternaires  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_y$  qui offrent une plus large gamme de paramètres de maille et d’énergie de bande interdite. Ce degré de liberté additionnel permet le découplage du paramètre de maille et de la bande interdite de la même façon que dans les systèmes III-V. Ceci rend le SiGeSn très prometteur pour le développement de dispositifs innovateurs à base de nouvelles hétéro-structures offrant une énergie de bande interdite ajustable en contrôlant la quantité de Sn et de Si. La Figure 1.3 montre la cartographie de l’énergie des bandes interdites disponibles du  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_y$  en fonction de la

composition de Si  $x$  et de Sn  $y$  pour deux contraintes imposées [17]. L'énergie des bandes interdites pour des compositions  $0 < x < 0,2$  et  $0 < y < 0,4$  se retrouve dans la région des MIR et des NIR qui est entre 0,1 eV et 1,2 eV typiquement. On voit la transition de la bande interdite indirecte à une bande interdite directe lorsque les compositions respectent l'équation  $y = 1,364x + 0,107$  pour des couches relaxées (ligne rouge sur la Figure 1.3). Une couche relaxée de  $\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y$  devient donc directe lorsque la composition de Sn dépasse 10,7 %. Néanmoins, cette quantité minimale peut être réduite par l'application d'une contrainte mécanique biaxiale en tension engendrée par un désaccord de maille par exemple. Cette quantité diminue à 6,24 % et 2,9 % de Sn respectivement pour des contraintes sous tension biaxiale de 0,5 et 1,0 %, comme le montre la Figure 1.3a) et b). Cette transition ouvre la porte à l'obtention d'un ensemble de semi-conducteurs du groupe IV présentant les caractéristiques nécessaires pour le développement des dispositifs photoniques compatibles avec les technologies à base de Si.

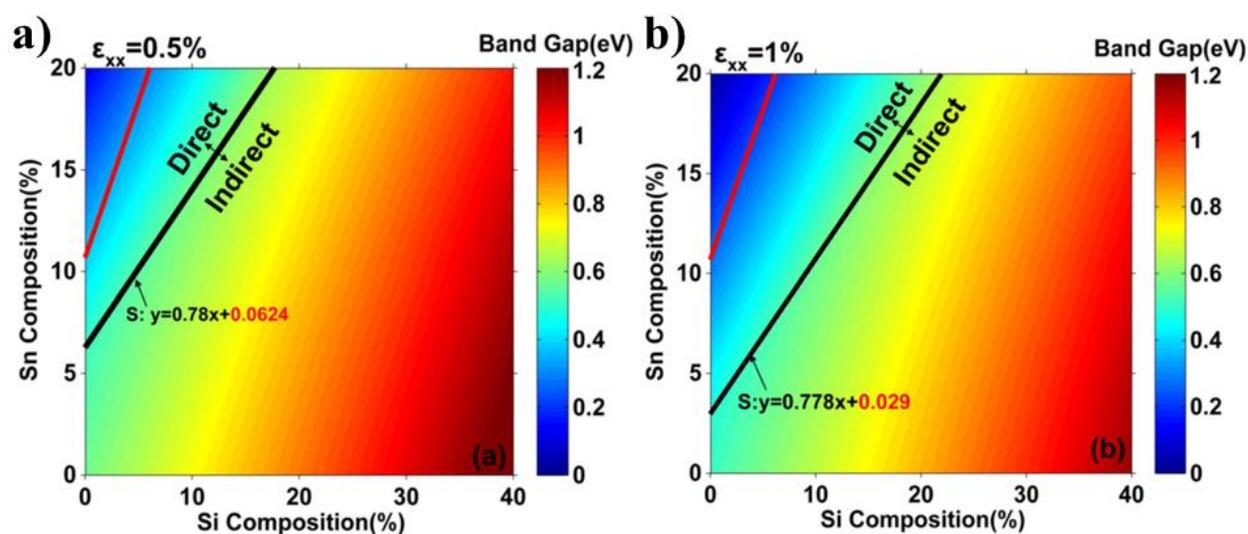


Figure 1.3 – Cartographie de la bande interdite du  $\text{SiGeSn}(100)$  en fonction de la composition et d'une contrainte imposée. La figure présente la plus petite bande interdite du diagramme de bande en fonction de la composition de Sn et de Si pour une contrainte imposée de (a) 0,5 % et (b) 1 % sous tension. Le calcul est basé sur la méthode de liaison forte (*tight binding*) semi-empirique utilisant les deuxièmes voisins les plus proches [17]. La ligne rouge représente dans les deux cas la frontière de la transition d'une bande interdite indirecte vers une bande interdite directe pour une structure sans contrainte.

De ce fait, le SiGeSn a été proposé afin d'optimiser les cellules solaires à multijonctions basées sur un hybride des groupes III-V/IV [18]. De plus, des hétérostructures de GeSn/SiGeSn ont été introduites dans l'architecture des lasers à multipuits quantiques opérants dans les MIR [19], ainsi que l'architecture de transistors à effet tunnel (TFET) [20]. Ces dispositifs ne sont pas encore réalisés à cause de la difficulté de produire des couches SiGeSn de très haute qualité avec les concentrations de Sn adaptées. Néanmoins, très récemment, un laser pompé optiquement à base de GeSn (à  $T \leq 90 \text{ K}$ ) fabriqué sur substrat de Si fut réalisé par nos collaborateurs à Jülich [21]. Cette réalisation accélérera très certainement le développement de la photonique à base de Si.

Il est important de noter ici que l'utilisation de ces nouveaux matériaux métastables a longtemps été freinée par les défis rencontrés lors de la croissance épitaxiale. Effectivement, le Sn gris n'est pas stable au-dessus de  $13,2 \text{ °C}$  et cherche plutôt à former du Sn blanc (structure tétragonale métallique,  $\beta$ -Sn) ce qui n'est pas désirable. Qui plus est, le Sn a une faible solubilité ( $< 1 \%$  atomique) dans le Ge en phase solide [22]. La Figure 1.4 montre le diagramme d'équilibre du GeSn. On remarque que la phase sous le solidus possède la structure du Ge (Ge) c'est-à-dire la structure diamant. La limite de solubilité du Sn dans le Ge, en phase solide, est marquée par le solvus. Sous cette frontière, une seconde phase est générée soit (Ge) + ( $\beta$ -Sn).

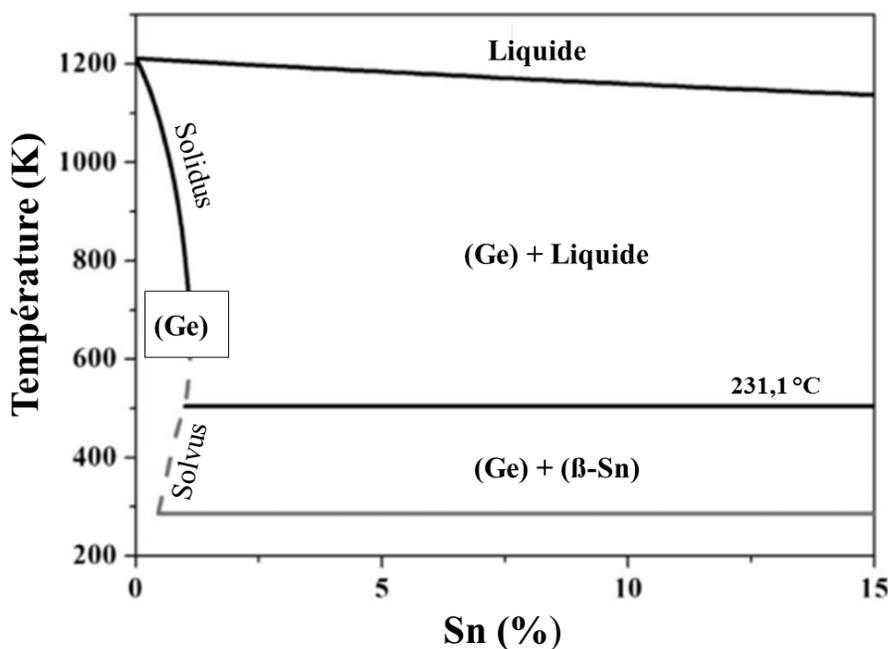


Figure 1.4 - Diagramme d'équilibre de l'alliage binaire GeSn [23]. (Ge) est la phase diamant du germanium.

Puisque nous visons des concentrations de Sn plus élevées que 1 % at., une séparation de phase (création de la phase (Ge) + ( $\beta$ -Sn)) survient à l'équilibre thermodynamique à température ambiante. Par conséquent, la croissance des alliages à base de Sn doit donc être effectuée hors équilibre afin d'assurer une structure diamant (Ge) uniforme et éviter la séparation de phase. Cette condition est nécessaire pour l'obtention d'un matériau semi-conducteur de bonne qualité. Ce mémoire portera sur la croissance, la caractérisation structurale et la stabilité thermique de ces alliages. La section suivante présentera une synthèse des développements récents dans l'étude des alliages GeSn et SiGeSn.

## CHAPITRE 2 REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE

### 2.1 Croissance d'alliages du groupe IV à base de Sn

Trouver les bons paramètres pour l'obtention d'une croissance hors équilibre est un défi en soi. Dès les années 1980 et 1990, plusieurs groupes de recherche tentent de faire croître du Sn sous forme semi-conductrice ( $\alpha$ -Sn) ou de l'incorporer dans des alliages GeSn monocristallins [23]. Malheureusement, la tendance qu'a le Sn pour la ségrégation en surface ainsi que pour la précipitation dans le volume, discutée à la section précédente, rend difficile l'obtention d'une couche de qualité [24]. L'engouement pour la réalisation d'alliage à base de Sn pour la photonique à base de Si diminue autour de l'année 2000 à cause de la qualité structurale insuffisante à la réalisation de dispositifs.

Plus récemment, plusieurs techniques de croissance spécifique pour les alliages du groupe IV à base de Sn ont réussi à produire des couches épitaxiales de grande qualité. La technique traditionnelle de croissance épitaxiale est la croissance par jet moléculaire (MBE). Cette technique permet une croissance épitaxiale très lente (typiquement 50 nm/min) à partir de sources solides ou gazeuses. Afin d'éviter une contamination durant la croissance ainsi que de limiter l'interaction entre les atomes évaporés (d'où l'appellation de jet moléculaire), la croissance se fait sous ultravide ( $\sim 10^{-9}$  mbar). Le substrat est maintenu à basse température typiquement entre 100 et 200 °C afin de limiter la mobilité des atomes en surface du substrat et ainsi empêcher la

ségrégation du Sn (croissance hors équilibre). Des études récentes ont exploité ce mode de croissance. Un transistor à effet de champ a été réalisé en faisant croître une couche de  $\text{Ge}_{1-z}\text{Sn}_z$  pseudomorphique directement sur substrat de Ge(100) à une température de croissance de 180 °C montrant une bonne qualité cristalline, mais avec une composition ne dépassant pas  $z = 0,06$  [25]. L'épitaxie de couches de  $\text{Ge}_{1-z}\text{Sn}_z$  à des température de croissance entre 200 et 350 °C sur différents substrats d'orientations diverses telles que Ge(001), Ge(110), Ge(111) et Si(110) montre que l'effet d'incorporer du Sn aide la suppression de défauts d'empilement et de joints de macles [26].

Une autre technique est maintenant largement utilisée pour la croissance de ce type d'alliage, soit le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), laquelle permet un dépôt plus rapide, sur un substrat plus large ainsi qu'une meilleure qualité cristalline que le MBE. Deux types de CVD sont utilisés majoritairement, soit : le *reduced pressure* CVD (RP-CVD) et le *ultrahigh vacuum* CVD (UHV-CVD). La croissance CVD utilise des précurseurs gazeux. Ces précurseurs entrent en contact avec le substrat et se dissocient à sa surface ce qui constitue le dépôt. Ces gaz sont souvent très toxiques en plus d'être explosifs et pyrophoriques (s'enflamment à température ambiante), ils doivent donc être manipulés avec soin. La première tentative de croissance du  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_y$  ( $x = 0,14$ ;  $y = 0,02 - 0,06$ ) sur Si(100) via une couche tampon de GeSn a été réalisée à l'aide d'un système UHV-CVD à 350 °C [27]. Les précurseurs utilisés étaient  $\text{SiH}_3\text{GeH}_3$  et le  $\text{SnD}_4$ . Un exemple de leurs résultats est présenté à la Figure 2.1.

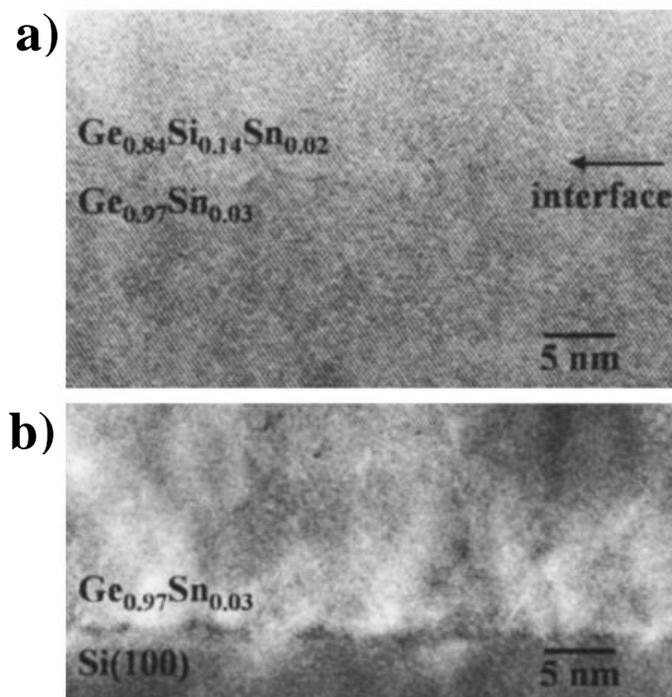


Figure 2.1 – Image XTEM de l’interface (a) d’une couche de  $\text{Si}_{0,14}\text{Ge}_{0,84}\text{Sn}_{0,02}$  crû sur  $\text{Ge}_{0,97}\text{Sn}_{0,03}$  montrant une interface cohérente sans défauts cristallins. (b) Interface non-cohérente composée de défauts d’empilement et de joints de macles d’une couche  $\text{Ge}_{0,97}\text{Sn}_{0,03}$  crû directement sur substrat de  $\text{Si}(100)$ . [27]<sup>2</sup>

Plus tard, le même groupe réussit la croissance de  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_y$  ( $0,02 \leq y \leq 0,05$ ) directement sur substrat de  $\text{Ge}(001)$  en utilisant les précurseurs  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{Ge}_4\text{H}_{10}$  et  $\text{SnD}_4$  dilués dans du  $\text{H}_2$  gazeux. Néanmoins, la quantité de Sn n’est toujours pas assez élevée pour obtenir un semi-conducteur de bande interdite directe tel que présenté à la section 1.1. L’incorporation de grande quantité de Sn dans un alliage  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_y$  de haute qualité cristalline crû sur substrat de  $\text{Si}(001)$  via un substrat virtuel de Ge-VS n’a été réalisée que très récemment en utilisant le système de croissance RP-CVD. Les précurseurs utilisés étaient le  $\text{Si}_2\text{H}_6$  et le  $\text{Ge}_2\text{H}_6$  gazeux dilués dans le

<sup>2</sup> Reproduit avec la permission de M. BAUER, C. RITTER, P. A. CROZIER, J. REN, J. MENENDEZ, G. WOLF et J. KOUVETAKIS. « Synthesis of ternary SiGeSn semiconductors on Si(100) via  $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}$  buffer layers. » *Appl. Phys. Lett.* [En ligne]. 2003. Vol. 83, n°11, p. 2163. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1063/1.1606104> (consulté le 15 janvier 2015). Copyright 2015, AIP Publishing LLC.

$N_2$ , ainsi que le précurseur liquide  $SnCl_4$  pour des concentrations atteignant  $0,04 \leq x \leq 0,19$  et  $0,04 \leq y \leq 0,12$  [28].

Le système de croissance RP-CVD a aussi été utilisé pour faire croître l'alliage binaire GeSn [29], [30] et l'alliage quaternaire GeSnSiC [31]. Cette technique peut aussi être utilisée afin de doper *in situ* des couches de GeSn et de SiGeSn afin de réaliser des hétérostructures SiGeSn/Ge/SiGeSn/GeSn/Ge/Si pertinentes pour des dispositifs tels que les lasers [32]. Le dopage au phosphore P crée un dopage *n* tandis que le dopage au bore B est utilisé pour obtenir un dopage *p*. Afin de réduire le danger relié à l'utilisation des hydrures (silane, germane, etc) comme précurseurs, une équipe a récemment réussi la croissance de GeSn monocristallin à l'aide d'épithaxie en phase vapeur aux organométalliques (MO-CVD) [33]. Cette technique à l'avantage d'utiliser des précurseurs organométalliques ( $t-C_4H_9GeH_3$  et  $(C_2H_5)_4Sn$ ) qui sont moins dangereux que ceux utilisés pour le RP-CVD.

La croissance de semi-conducteurs se fait en général sur un substrat de Si afin de réduire les coûts comme mentionnés précédemment. Néanmoins, à cause de la trop grande différence de maille entre le substrat de Si ( $a_{Si} = 5,4307 \text{ \AA}$ ) et un alliage à base de Sn ( $a_{Sn} = 6,4912 \text{ \AA}$ ) ce dernier ne peut pas croître épithaxialement sur le Si sans générer des dislocations au-delà d'une certaine épaisseur critique. Pour contourner ce problème, la croissance peut se faire sur une couche tampon de Ge relaxée, déposée préalablement sur le substrat de Si que l'on appelle substrat virtuel (VS) [34]. Cette couche permet de réduire l'écart des paramètres de maille sur la couche subséquente tout en utilisant un substrat de Si.

En général, les quatre architectures de base d'alliages GeSn et/ou SiGeSn qui sont étudiées sont représentées à la Figure 2.2. L'architecture I consiste en une couche relaxée de GeSn directement sur Si qui peut servir de couche tampon afin d'accommoder une couche subséquente. Dans cette architecture, l'interface GeSn/Si n'est pas cohérente, c'est-à-dire que le paramètre de maille parallèle à l'interface  $a_{//}$  n'est pas le même dans la couche et le substrat. Des dislocations de type désaccord de maille s'accumulent à l'interface, représentées par le symbole (T), ce qui relaxe la couche épithaxiale. L'architecture II est composée d'une couche mince pseudomorphique de GeSn sous contrainte crue sur Ge-VS. Ici, l'interface GeSn/Ge-VS est cohérente (sans dislocation). La couche de GeSn ne contient donc pas de dislocation ce qui est un avantage considérable si l'on veut étudier ses propriétés structurales et physiques. L'architecture III est une couche de GeSn

relaxée sur Ge-VS. La relaxation de la couche survient lorsque la couche dépasse l'épaisseur critique ou à l'aide d'un recuit thermique. Cette structure est préférée pour les dispositifs optiques puisqu'une couche plus épaisse augmentera l'absorption de la lumière dans le cas d'un photodétecteur. Finalement, l'architecture IV utilise la croissance de couches pseudomorphiques de Ge (sous tension) sur substrat virtuel de GeSn pour des applications en microélectronique. En effet, la tension dans la couche permet d'augmenter la mobilité des porteurs de charge ce qui est profitable pour l'électronique de haute vitesse [35]. L'architecture II est la plus pratique afin d'étudier les propriétés de base des alliages GeSn parce qu'elle a peu de défauts. C'est donc cette structure qui sera utilisée dans ce travail. Ainsi, en modifiant la composition de Sn, il est possible d'étudier l'effet de la composition et de la contrainte en même temps.

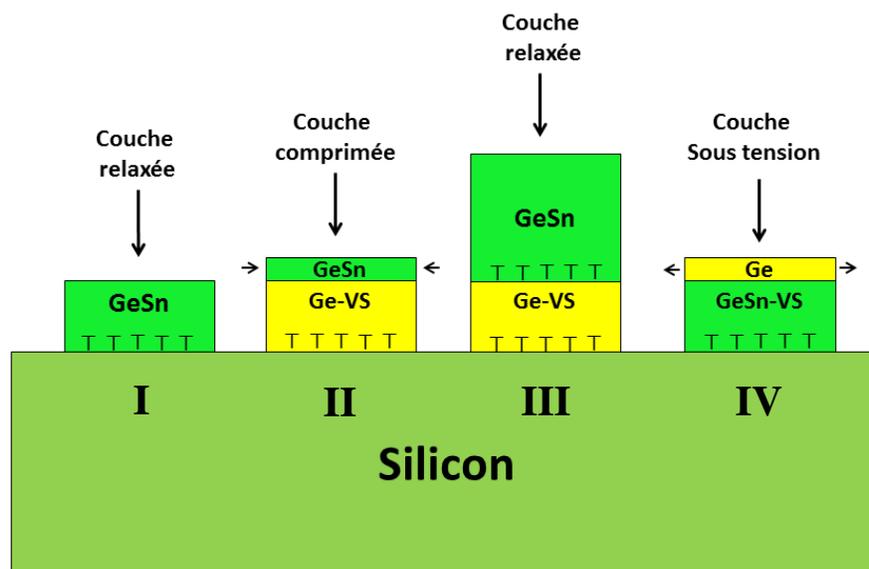


Figure 2.2 – Exemples d'hétéroépitaxie possibles à l'aide de couches de GeSn et de Ge sur substrat de Si ou SOI.

## 2.2 Caractérisation d'alliage GeSn et SiGeSn par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique très répandue pour la caractérisation des semi-conducteurs. En effet, l'étude du spectre Raman permet de déterminer plusieurs paramètres structuraux comme la composition d'un alliage, la contrainte mécanique, la qualité de la couche, et cetera. Le spectre Raman permet d'identifier les modes de vibration (ou phonons) dans un

matériau en mesurant le décalage en énergie  $\omega$ , entre une excitation laser incidente et diffusée, induite par l'interaction entre un photon (laser) et un phonon (mode de vibration du matériau). La description de la diffusion Raman est le sujet de la section 4.3.1. Lorsqu'un alliage est formé, le mode de vibration  $\omega$  peut subir un décalage  $\Delta\omega$  en énergie. Le décalage  $\Delta\omega$  des modes Raman  $\omega$  comporte deux contributions selon l'équation (2.1). La première contribution  $\Delta\omega_{alliage}$  provient de l'alliage, c'est-à-dire la distorsion de la maille que provoque l'incorporation d'atomes de différents rayons atomiques ainsi que le désordre de masse. La seconde contribution est causée par la contrainte dans la couche  $\Delta\omega_{contrainte}$ .

$$\Delta\omega = \Delta\omega_{alliage} + \Delta\omega_{contrainte} \quad (2.1)$$

Pour un alliage cubique de la forme  $M_{1-x}N_x$  les contributions du décalage du mode vibrationnel M-M sont données par :

$$\Delta\omega_{alliage} = - \left[ A + C \frac{(a_0^N - a_0^M)}{a_0^M} \right] \omega_0^M x = ax \quad (2.2)$$

$$\Delta\omega_{contrainte} = -2\omega_0^{MN} \left[ \gamma \left( 1 - \frac{C_{12}}{C_{11}} \right) + \frac{a_s}{3} \left( 1 + \frac{2C_{12}}{C_{11}} \right) \right] \varepsilon_{//} = b\varepsilon_{//} \quad (2.3)$$

où  $A$  et  $C$  sont respectivement la contribution relative de la masse ainsi que de la distorsion des liens entre les atomes (constantes universelles),  $a_0^N$  et  $a_0^M$  sont respectivement les paramètres de maille des éléments  $N$  et  $M$ ,  $\omega_0^M$  est la fréquence Raman du mode M-M du matériau  $M$  relaxé tandis que  $\omega_0^{MN}$  est la fréquence Raman du mode M-M de l'alliage  $MN$  relaxé,  $\gamma$  est le paramètre de Grüneisen,  $a_s$  est le paramètre de déformation de cisaillement,  $C_{11}$  et  $C_{12}$  sont les constantes d'élasticité et  $\varepsilon_{//}$  est la déformation biaxiale. Le terme  $\Delta\omega_{alliage}$  prend donc en compte l'effet du désordre de masse ainsi que la distorsion des liens due à la différence du rayon des atomes et peut être linéarisé avec la composition  $x$  à l'aide du coefficient  $a$ . Quant à lui, le terme  $\Delta\omega_{contrainte}$  prend en compte l'effet de la contrainte dans la couche  $\varepsilon_{//}$  et est linéaire avec cette dernière par le coefficient  $b$ . En somme, le décalage total du mode M-M dans l'alliage  $M_{1-x}N_x$  sera donné par  $\Delta\omega = ax + b\varepsilon_{//}$ .

Nous présenterons maintenant les différentes études qui décrivent le décalage des raies Raman des alliages GeSn et SiGeSn. Dans le cas de l'alliage binaire  $Ge_{1-z}Sn_z$ , plusieurs études rapportent

l'effet de la composition du Sn ( $z$ ) sur le mode Ge-Ge (LO) qui est le mode prédominant pour des alliages riche en Ge. En effet, l'étude empirique du décalage du mode Ge-Ge ( $\Delta\omega^{Ge-Ge}(z)$ ) dans un alliage de  $Ge_{1-z}Sn_z$  crû sur substrat de Ge a été réalisée pour la première fois en 1998 [36]. Cette étude montre la croissance de couches pseudomorphiques de  $Ge_{1-z}Sn_z$  entre 31 et 62 nm d'épaisseur sur un substrat de Ge (001) pour plusieurs compositions  $z \leq 0,22$ . Le décalage du mode Ge-Ge dû à la contrainte est approximé à  $63,8z \text{ cm}^{-1}$  (exprimant la contrainte en fonction de la composition  $z$ ) et on en déduit la contribution de l'alliage  $-140,6z \text{ cm}^{-1}$ . Une mesure plus précise a été effectuée à l'aide de couches relaxées de  $Ge_{1-z}Sn_z$  sur Si(100) ce qui permet d'isoler la contribution de l'alliage qui est évalué à  $(-68 \pm 5)z \text{ cm}^{-1}$  pour  $z \leq 0,14$  [37]. Une étude plus exhaustive des modes vibrationnels de l'alliage binaire GeSn a permis de mettre en évidence les modes Ge-Ge, Ge-Sn et Sn-Sn, voir Figure 2.3.

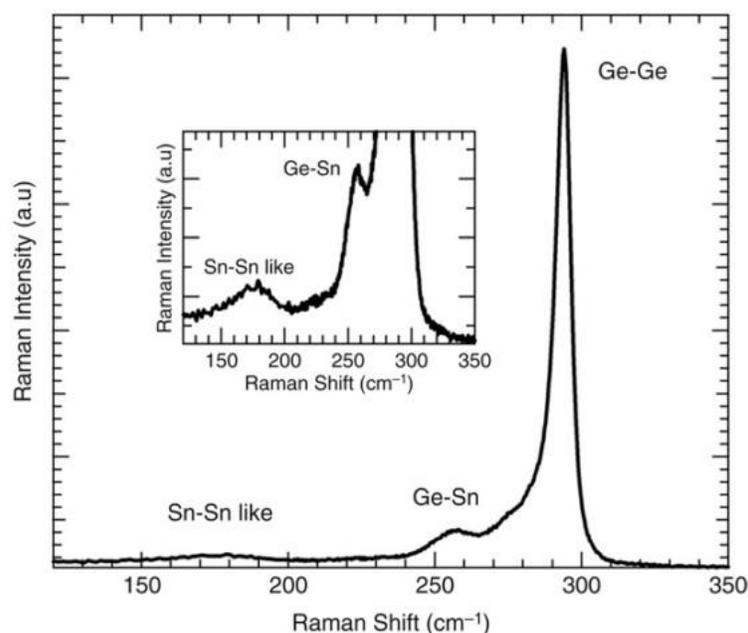


Figure 2.3 – Spectre Raman mesuré à température ambiante de l'alliage  $Ge_{0,88}Sn_{0,12}$  (proche de la relaxation complète) avec une excitation laser de 647,1 nm dans la configuration  $z(x, y)\bar{z}$ , [38]<sup>3</sup>.

<sup>3</sup> Reproduit de *Physical Review B*, **144**, 5-6, V. R. D'Costa, J. Tolle, R. Roucka, C.D. Poweleit, J. Kouvetakis, J. Menéndez, "Raman scattering in  $Ge_{1-y}Sn_y$  alloys", p.240-244, (2007), avec la permission de Elsevier.

Ces modèles sont intéressants puisqu'ils permettent de relier la composition  $z$  et la contrainte d'une couche  $\text{Ge}_{1-z}\text{Sn}_z$  à l'aide d'une mesure Raman. Néanmoins, ces premiers travaux ne décrivent pas précisément l'effet de la contrainte indépendamment du substrat. L'étude systématique de l'effet de la contrainte sur le mode Ge-Ge a été effectuée à l'aide de couches de  $\text{Ge}_{1-z}\text{Sn}_z$  crues sur une couche tampon relaxée de  $\text{In}_w\text{Ga}_{1-w}\text{As}$  ( $0,12 \leq w \leq 0,30$ ) sur substrat de  $\text{GaAs}(100)$ . Ce système permet donc d'étudier indépendamment l'effet de la contrainte (en faisant varier la quantité de In  $w$ ) ainsi que de l'effet d'alliage en modifiant la quantité  $z$ . En ajustant des courbes du décalage Raman du mode Ge-Ge en fonction de la composition et de la contrainte, on obtient les coefficients  $a = (-82 \pm 4) \text{ cm}^{-1}$  et  $b = (-563 \pm 34) \text{ cm}^{-1}$  [39]. Ainsi, à l'aide de l'expression (2.1), il est maintenant possible de relier les paramètres  $\Delta\omega_{\text{Ge-Ge}}$ ,  $z$  et  $\varepsilon_{//}$  pour l'alliage  $\text{Ge}_{1-z}\text{Sn}_z$  sur un substrat quelconque.

Le même genre d'étude s'est poursuivi pour l'alliage ternaire  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_y$ . La première étude Raman a été réalisée sur une hétérostructure  $\text{Si}_{0,14}\text{Ge}_{0,80}\text{Sn}_{0,06}/\text{Ge}_{0,96}\text{Sn}_{0,04}/\text{Si}(100)$  où l'alliage ternaire est crû épitaxialement sur le binaire qui est lui relaxé. Par contre, cette étude n'a permis d'identifier seulement que 3 modes soit Ge-Ge, Ge-Si et Si-Si [27]. Une étude plus approfondie des modes Raman sur des échantillons  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_y/\text{GeSn}/\text{Si}(100)$  a permis d'étendre le modèle de l'équation (2.1) à l'alliage ternaire [40]. En effet, on montre que le décalage des modes Raman Ge-Ge, Si-Si et Si-Ge dans le  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_y$  est décrit par des expressions de la forme  $\Delta\omega_{\text{Ge-Ge}} (\text{cm}^{-1}) = -17,1x - 94y - 415\varepsilon_{//}$ ,  $\Delta\omega_{\text{Si-Si}} = -71,2(1 - x - y) - 213y - 984\varepsilon_{//}$  et  $\Delta\omega_{\text{Si-Ge}} (\text{cm}^{-1}) = \omega_{\text{Si-Ge}}(x, y) - 112y - 575\varepsilon_{//}$  respectivement où  $\omega_{\text{Si-Ge}}(x, y)$  est un polynôme d'ordre 4. Les coefficients  $b$  sont approximés par des mesures prises sur le Ge pur et le SiGe tandis que les coefficients  $a$  sont calculés par un ajustement linéaire 2D. Ajoutons que la contrainte dans la couche est évaluée par la diffraction de rayons X.

Un spectre Raman typique du SiGeSn est présenté à la Figure 2.4. Notons que dans cette figure les modes Ge-Sn et Si-Sn sont absents et que pour un alliage ternaire, au moins 6 modes de vibrations sont possibles c.-à-d. les modes Ge-Ge, Si-Si, Sn-Sn, Ge-Sn, Si-Sn et Si-Ge.

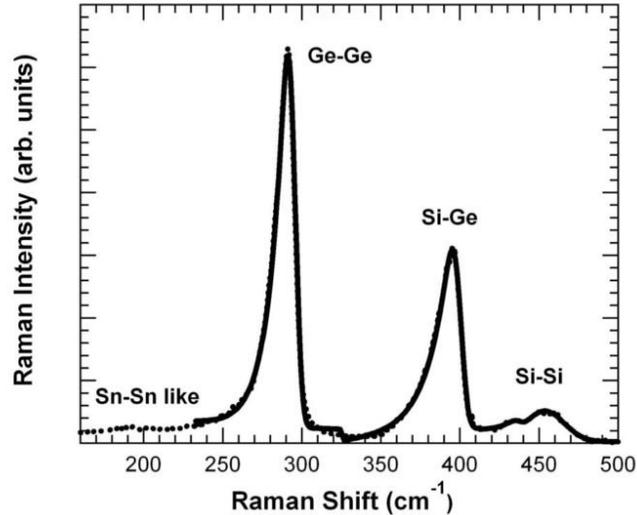


Figure 2.4 - Spectre Raman à température ambiante de l'alliage  $\text{Si}_{0,18}\text{Ge}_{0,75}\text{Sn}_{0,07}$  dans la configuration  $z(x, y)\bar{z}$  (où  $x=(100)$  et  $z=(001)$ ). L'excitation laser est de 514,5 nm [40]<sup>4</sup>.

La raison pour laquelle les modes Ge-Sn et Si-Sn ne sont pas observés dans le spectre de la Figure 2.4 est que l'excitation laser utilisée (514,5 nm) n'est pas optimale. Il a été proposé d'utiliser la longueur d'onde 647 nm qui est plus proche de l'énergie de la transition électronique  $E_I$  de l'alliage ce qui aurait pour effet d'augmenter l'intensité du signal Raman par résonance. Malheureusement, la longueur de pénétration est plus importante à 647 nm et vient exciter les modes de vibration de la couche tampon GeSn. Ainsi, il devient difficile de découpler les modes dues à l'une ou l'autre des couches [40]. À ce jour, aucune étude ne montre clairement les 6 modes de vibrations possibles.

## 2.3 Stabilité thermique

### 2.3.1 Ségrégation du Sn dans le GeSn

Le traitement thermique est un procédé standard dans les étapes de fabrication menant à la réalisation d'un dispositif. Toutefois, une attention particulière doit être portée lors de

---

<sup>4</sup> Figures reproduites avec la permission de [V. J. D'Costa, J. Tolle, C. Poweleit, J. Kouvetakis, J. Menéndez, Physical Review B, 76, 035211, 2007.] Copyright (2015) par l'American Physical Society.

l'utilisation d'alliages à base de Sn (à une composition supérieure à 1 % atomique dans le Ge). En effet, dans le cas de ces alliages, le traitement thermique a pour effet de dégrader l'alliage puisque le Sn est sujet à la ségrégation en surface ou à précipiter dans le cas de recuit à haute température. En effet, l'alliage quitte son état métastable (minimum d'énergie locale) afin de tendre vers l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire un mélange de phases diamant et de phase  $\beta$ -Sn dans le cas du GeSn à température ambiante. La ségrégation du Sn dans des couches de GeSn a été observée non seulement après le recuit, mais aussi lors des premières tentatives de croissance épitaxiale. Un exemple de ségrégation de Sn est visible à la Figure 2.5 après la croissance par MBE d'une couche de  $\text{Ge}_{1-z}\text{Sn}_z$  ( $\sim 150$  nm) sur Ge(001) à 150 °C avec une composition initial de  $z = 0,13$ . Ce résultat provient du fait qu'à une température de croissance plus élevée que 150 °C, la ségrégation du Sn est suffisamment rapide par rapport à la vitesse de croissance pour former des îlots riches en Sn [41]. Lorsque la diffusion de surface le permet, on s'attend à observer soit la coalescence des îlots de Sn ou un mûrissement d'Ostwald. Dans les deux cas, on s'attend à obtenir au final un seul gros îlot de Sn à l'équilibre. Pour ce qui est du mûrissement d'Ostwald, l'expérience montre que les plus gros îlots sur la surface ont tendance à grossir au profit des plus petits îlots qui rétrécissent. Ce phénomène vient du transport de masse à la surface par les adatoms entre les îlots. En effet, plus un îlot a un rayon de courbure petit, plus il émettra de particules selon l'équation de Gibbs-Thomson (potentiel chimique plus élevé comparativement à un plus gros îlot). Cette différence de potentiel chimique engendrera une diffusion des adatoms des petits îlots vers les plus gros ce qui fera grossir les gros îlots au détriment des petits.

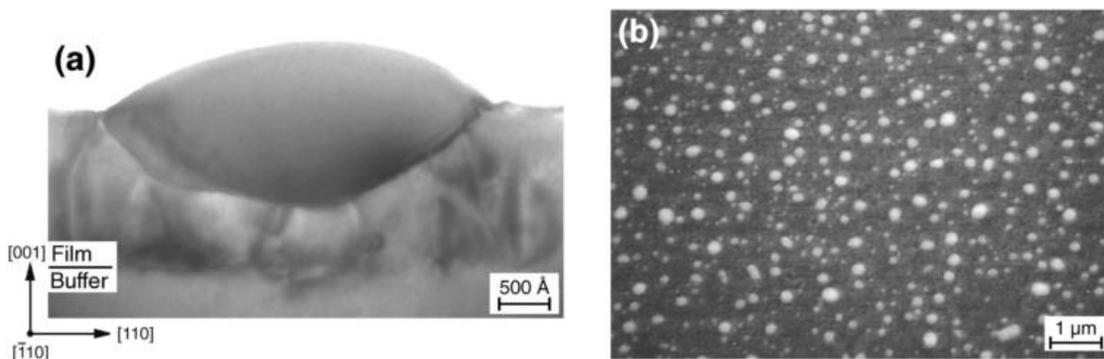


Figure 2.5 – (a) Image XTEM en champ clair [110] d'un échantillon de  $\text{Ge}_{1-z}\text{Sn}_z/\text{Ge}(001)$  à une composition nominale de  $z = 0,13$  crû à 150 °C par MBE. Sous la particule riche en Sn se trouve

une haute densité de dislocations. (b) Image SEM de la surface de l'échantillon où l'on voit des particules riches en Sn [41]<sup>5</sup>.

Dans le cas du recuit de films épitaxiaux de GeSn très minces ( $\sim 15$  nm), une étude AFM *ex situ* montre l'apparition de particules et de traces « trench », voir Figure 2.6a). L'auteur émet l'hypothèse que ces traces sont générées par le déplacement des particules riches en Sn durant le recuit (ce qui n'a pas été observé, mais bien postulé). Ces traces apparaissent après le recuit (17 h à 150 °C) d'un échantillon  $\text{Ge}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}/\text{Ge}(100)$  crû à 150 °C par MBE. On explique que ces traces sont formées afin de réduire la contrainte dans la couche. En effet, le Ge de la couche contrainte possède un potentiel chimique plus élevé que dans les zones où la contrainte est partiellement relaxée (dans les traces et sur le bord des traces). Un flux de germanium se développe entre ces deux zones (à travers l'îlot de Sn) créant ainsi un flux net de Sn dans le sens inverse [42].

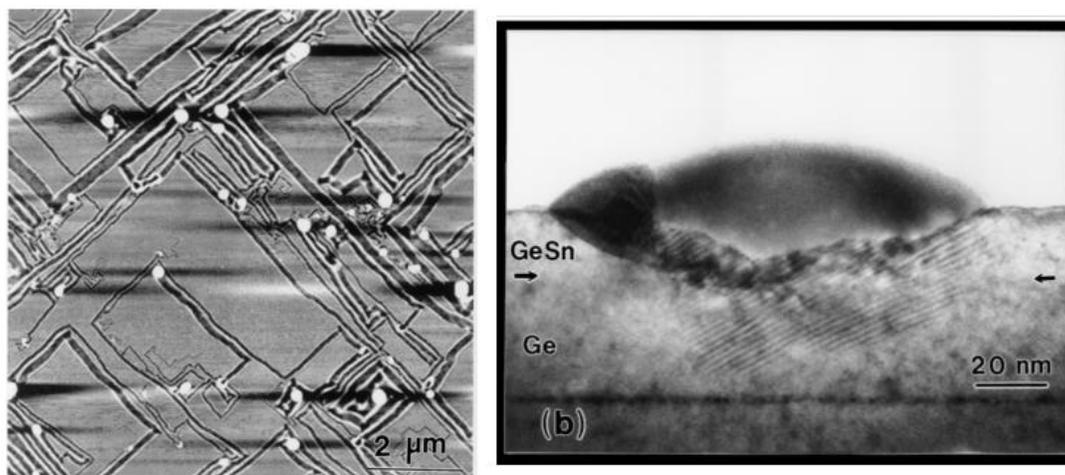


Figure 2.6 – (a) Image AFM ( $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ ) d'un échantillon  $\text{Ge}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}/\text{Ge}(100)$ , recuit 17 h à 150 °C dans un MBE après la croissance. (b) Image TEM en champ sombre d'un îlot de Sn [42]<sup>6</sup>.

<sup>5</sup> Reproduit avec la permission de O. GURDAL, P. DESJARDINS, J. R. A. CARLSSON, N. TAYLOR, H. H. RADAMSON, J.-E. SUNDGREN et J. E. GREENE. « Low-temperature growth and critical epitaxial thicknesses of fully strained metastable  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  ( $x \leq 0.26$ ) alloys on  $\text{Ge}(001)2 \times 1$ . » *J. Appl. Phys.* 1998. Vol. 83, n°1, p. 162. Copyright 2015, AIP Publishing LLC

Ces explications restent spéculatives puisqu'aucune étude n'a encore montré la séparation de phase en « temps réel » des alliages GeSn ni des alliages SiGeSn d'ailleurs. De plus, la littérature ne présente pas encore d'étude systématique de la ségrégation du Sn sur le Ge pour l'alliage GeSn [23] et pratiquement aucune pour l'alliage SiGeSn.

---

<sup>6</sup> Figures reproduites avec la permission de X. Deng, B. Yang, S. Hackney et al., *Physical Review Letters*, 8, 1022-1025 and 1998. Copyright (2015) by the American Physical Society.

## CHAPITRE 3 OBJECTIFS SPÉCIFIQUES ET ORGANISATION GÉNÉRALE DU DOCUMENT

### 3.1 Objectifs spécifiques

L'objectif général de ce travail est de permettre l'avancement des technologies à base de silicium par l'intégration des alliages métastables GeSn et SiGeSn sur substrat de Si. En effet, la réalisation de dispositifs optoélectroniques et photoniques demande une haute qualité structurale du matériau afin de garantir leur bon fonctionnement. Rappelons tout d'abord que, l'incorporation de Sn dépassant la solubilité dans les alliages de GeSn et SiGeSn est nécessaire pour atteindre la transition de la bande interdite indirecte à une bande interdite directe afin d'utiliser le GeSn et le SiGeSn comme matériau actif dans des dispositifs optoélectroniques et photoniques. Aussi, la quantité minimale de Sn nécessaire pour atteindre cette transition peut être diminuée par l'introduction d'une contrainte mécanique. Sachant cela, il est primordial d'étudier l'effet de la composition et de la contrainte des alliages GeSn et SiGeSn sur leurs propriétés structurales et physiques. Cela constitue le premier objectif de ce travail.

De plus, l'aspect métastable de ces alliages a comme conséquence une séparation de phase à une température qui devrait être sensible aux caractéristiques de la couche. Le traitement thermique est un procédé courant dans la réalisation de dispositifs, il est donc important de connaître les limites du matériel face à ce traitement. Notons que la séparation de phase est à éviter lors de la fabrication de dispositifs puisqu'elle est synonyme de dégradation du matériau ce qui affectera les propriétés des alliages limitant ainsi leur pertinence technologique. De ce fait, il est important de définir avec précision la fenêtre de stabilité des alliages de group IV à base de Sn. De telles études sont aussi importantes du point de vue scientifique. En effet, une séparation de phase comme celle présentée à la Figure 2.6 par exemple, n'est toujours pas totalement comprise à ce jour et nécessite plus d'investigation si l'on veut comprendre et possiblement contrôler ce phénomène. Une partie de notre travail vise donc à étudier les mécanismes en jeu durant la séparation de phase du GeSn et du SiGeSn lors de recuits thermiques.

### 3.2 Organisation générale du document

Afin d'étudier l'effet de la composition et de la contrainte sur les propriétés physiques des alliages GeSn et SiGeSn, plusieurs couches de différentes compositions et épaisseurs ont été

produites par la méthode de croissance RP-CVD. Cette méthode de croissance ainsi que les techniques de caractérisation des échantillons seront l'objet du prochain chapitre (chapitre 4). Les travaux de croissance ont été effectués en collaboration avec l'équipe du *Forschungszentrum Jülich PGI-9* en Allemagne. Plusieurs échantillons ont été fabriqués pour étudier systématiquement l'effet de la composition sur les propriétés optiques, ainsi que sur la stabilité thermique de ces alliages métastables. La caractérisation préliminaire des échantillons sera présentée au chapitre 5. Afin d'étudier les propriétés structurales de ces alliages métastables, nous avons combiné plusieurs techniques de caractérisation. La spectroscopie Raman a été utilisée afin d'obtenir relativement rapidement et avec une meilleure résolution spatiale (comparativement à la diffraction de rayons X (XRD) et la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)) de l'information sur la composition de l'alliage, sur la contrainte mécanique que subit la couche de même que sur la qualité de la couche. L'étude Raman de l'alliage SiGeSn est présentée au chapitre 6 sous forme d'un article soumis et accepté au *Applied Physics Letters*. Nous avons aussi effectué une étude en temps réel de la séparation de phase des alliages binaires et ternaires afin de mieux comprendre les mécanismes responsables de la ségrégation du Sn et ainsi donner des renseignements sur les conditions limites (par exemple la température maximale que peut supporter l'alliage) de leur utilisation durant les traitements post-croissances. Pour ce faire, les techniques LEEM/PEEM (Low energy electron microscopy / photoemission electron microscopy) ont été employées afin de sonder la séparation de phase en temps réel, et ce à une résolution spatiale de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres. Les résultats de cette étude sont présentés au chapitre 7. Finalement, le travail se conclut par les chapitres 8 et 9 qui comprennent une discussion générale et la conclusion, ainsi que les perspectives de recherches.

## CHAPITRE 4 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

La première section de ce chapitre décrit la croissance de couches pseudomorphiques de GeSn et de SiGeSn à l'aide de la méthode RP-CVD ainsi que la structure des échantillons. La deuxième section décrit la technique RBS et la façon d'analyser les spectres obtenus. La troisième section présente les fondements de base de la spectroscopie Raman ainsi que le montage expérimental utilisé. La quatrième section sert à introduire la technique de LEEM/PEEM qui est utilisée afin d'observer la dynamique de surface lors de recuits thermiques. Finalement on présente brièvement les techniques complémentaires utilisées.

### 4.1 Système de croissance RP-CVD

#### 4.1.1 Fonctionnement du système

La croissance des alliages GeSn et SiGeSn est réalisée par la méthode RP-CVD. La compagnie ASM fut la première à introduire les réacteurs RP-CVD à la fin des années 1980 [43]. La technique CVD est une méthode très répandue dans l'industrie des semi-conducteurs afin de réaliser des couches épitaxiales de haute qualité. Cette technique consiste à injecter différents gaz, appelés précurseurs, dans un réacteur où est placé un substrat dont la température est contrôlée. Le mélange de gaz contient des molécules incluant les atomes que l'on veut déposer (les éléments du semi-conducteur). En arrivant à la surface du substrat, ces gaz précurseurs se dissocient et libèrent les atomes qui formeront l'alliage en question, voir la Figure 4.1. Les atomes se déplacent sur la surface jusqu'à atteindre une position où leur énergie est minimale pour ainsi cristalliser et former une structure identique au substrat. Dans le cas particulier des alliages à base de Sn, la température des substrats doit être conservée à un niveau assez bas (entre 350 °C et 475 °C) afin de limiter la ségrégation [23]. La ségrégation peut aussi être minimisée en augmentant la vitesse de croissance. Néanmoins, il faut aussi s'assurer que la température soit assez élevée afin d'éviter une rugosité de surface trop importante qui pourrait empêcher la croissance épitaxiale. En effet, suite au passage de la deuxième couche, la structure de la première couche « fige » dans une configuration métastable qui est de même structure cristalline que le substrat (structure diamant dans le cas d'un substrat de Si). Conséquemment, il est possible de contrôler la croissance à quelques monocouches atomiques près, ce qui permet

d'obtenir des couches de très haute qualité cristalline. La composition de l'alliage est assurée par la pression relative de ces différents précurseurs ou en modifiant la température du substrat.

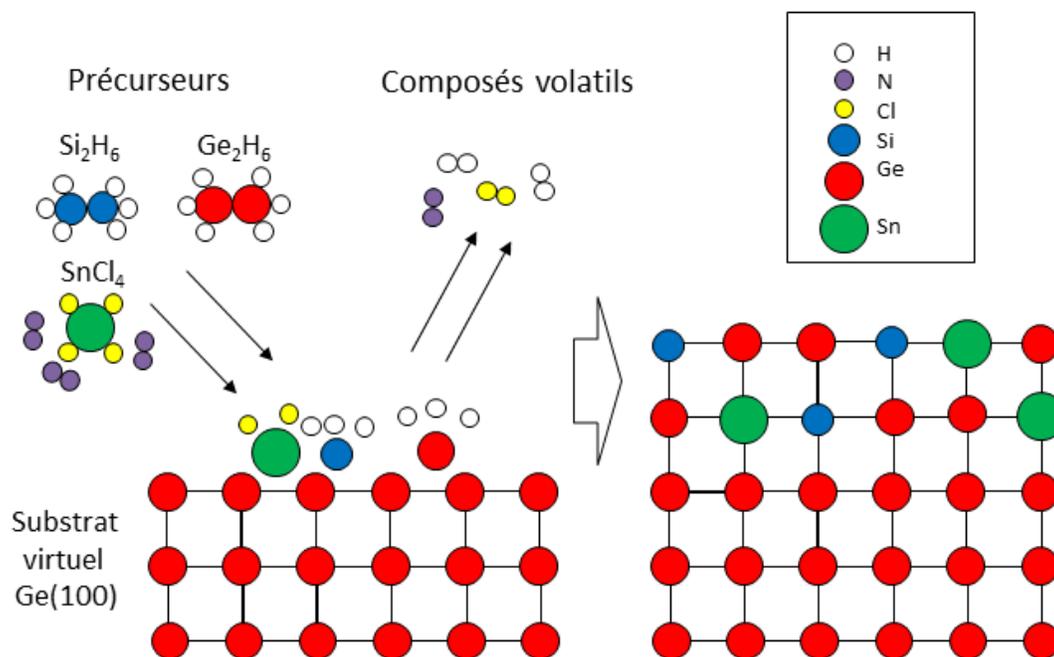


Figure 4.1 – Processus de déposition RP-CVD du point de vue moléculaire.

### 4.1.2 Système de croissance

La croissance des couches a été réalisée à l'institut Peter Grünberg au *Forschungszentrum Jülich* en Allemagne. Ce centre de recherche possède un réacteur AIXTRON Tricent® muni d'une technologie de *showerhead* qui permet une distribution uniforme des précurseurs à la surface du substrat comme illustré à la Figure 4.2. Ce système de croissance est un système industriel utilisé pour la recherche permettant l'utilisation de gaufres de 200 mm ou 300 mm de diamètre. Ainsi, une fois le procédé de croissance maîtrisé, il est facilement transposable à un contexte industriel. Notons que ce réacteur a des parois froides *cold wall* c.-à-d. qu'il est muni d'un système de refroidissement à l'eau des parois du réacteur permettant d'augmenter les chances que les molécules du précurseur se dissocient précisément à la surface du substrat. Les précurseurs utilisés pour déposer le Si et le Ge, sont respectivement le disilane  $\text{Si}_2\text{H}_6$  et le digermane  $\text{Ge}_2\text{H}_6$  dilués dans du  $\text{H}_2$  gazeux. Le Sn ne possédant pas de précurseur volatile stable à température

ambiante, nous avons donc eu recours à ce qu'on appelle un système de *bubbler*. Un *bubbler* consiste à chauffer le précurseur liquide ( $\text{SnCl}_4$  dans notre cas), puis d'injecter du  $\text{N}_2$  gazeux à travers les vapeurs ainsi créées, afin d'acheminer des molécules contenant du Sn dans le mélange gazeux des précurseurs. Il est aussi possible d'ajouter un dopant *in situ* en incorporant un gaz contenant du phosphore ou du bore; pour se faire on utilise de la phosphine  $\text{PH}_3$  pour un dopage *n* ou du diborane  $\text{B}_2\text{H}_6$  pour un dopage *p*. Lors de la croissance, les substrats sont chauffés à l'aide de lampes infrarouges (IR) maintenant leur température suffisamment élevée pour garantir une dissociation efficace des molécules du précurseur sur la surface. La température est mesurée à l'aide de 6 thermocouples (TCs) placés sur le suscepteur fait de graphite qui supporte le substrat, comme indiqué sur la Figure 4.2.

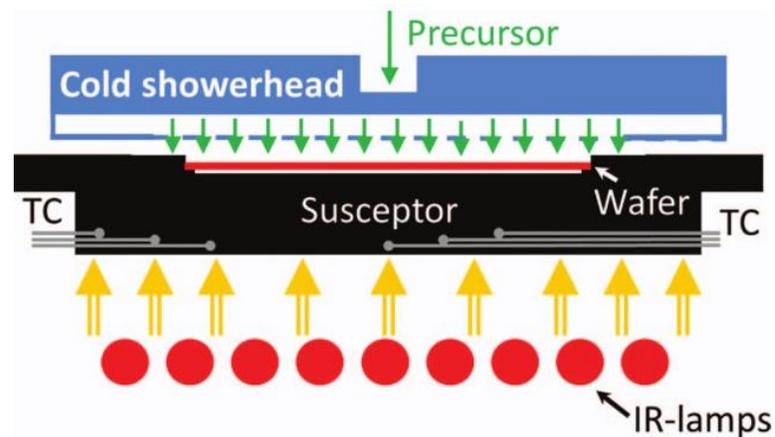


Figure 4.2 - Schéma du réacteur RP-CVD avec la technologie de *showerhead* refroidi à l'eau [44]. © Stephan Wirths, 2015.

### 4.1.3 Croissance épitaxiale

La première étape est la réalisation du substrat virtuel de Ge (Ge-VS). La croissance se fait sur le Ge bien que le substrat initial soit en Si d'où l'appellation de substrat virtuel. Le substrat virtuel est fourni par le centre français CEA-LETI. La croissance de GeSn et SiGeSn est préférable sur le Ge puisque la différence de paramètre de maille avec le Si est trop importante pour achever une croissance épitaxiale de haute qualité. Évidemment, on évite la croissance sur des gaufres de Ge puisqu'elles sont plus onéreuses que celles de Si.

Le substrat consiste en une gaufre de Si de 200 mm de diamètre avec une orientation (001). Sur ce substrat, une couche de Ge relaxée possédant une faible densité de défauts est déposée. Pour se faire, on dépose d'abord une mince couche de Ge ( $< 100$  nm) à basse température ( $400$  °C, à 100 Torr) qui se relaxe presque complètement sans génération d'îlots en surface. Puis, un dépôt est effectué à haute température ( $750$  °C, à 20 Torr) afin d'atteindre l'épaisseur voulue (entre 2,5 et 3,0  $\mu\text{m}$  dans notre cas) [34], [45]. Finalement, afin de réduire la densité de défaut dans le Ge-VS, la couche subit une série de recuits thermiques entre  $750$  °C et  $890$  °C. Après refroidissement de l'échantillon, le degré de relaxation de la couche de Ge-VS est de  $R \sim 104\%$  ce qui équivaut à une contrainte en tension de  $\sim 0,16\%$ . Cette contrainte provient de la différence de dilatation thermique entre le substrat de Si et le Ge.

La deuxième étape consiste en une gravure à l'acide fluorhydrique HF sous phase vapeur, afin de retirer la couche d'oxyde natif qui s'est créé à la surface du Ge. La gaufre est ensuite placée dans le réacteur. Puis, la gaufre est chauffée à  $850$  °C *in situ* afin d'éliminer l'oxyde qui se serait formé pendant le transfert dans le réacteur. Toutes ces étapes se déroulent en salle blanche afin de minimiser les contaminants potentiels. Finalement, la croissance est automatisée à l'aide d'un logiciel qui permet de contrôler les valves et le débit des différents précurseurs afin de réaliser différentes structures. On démarre la croissance en injectant des *dummy gas* qui sont en fait des gaz inertes, afin d'obtenir un débit constant et uniforme sur le substrat avant que la croissance ne débute. Ainsi lorsque la valve des précurseurs s'ouvre, le débit de gaz n'est pas perturbé. Le reste de la croissance se fait de façon automatisée. Pour plus de détails sur la croissance, voir [28]. La structure générale des échantillons est illustrée à la Figure 4.3a). Les alliages à base de Sn ont crû directement sur le substrat virtuel de Ge. Cette architecture permet d'obtenir des couches minces en accord de maille avec son substrat ce qui minimise les défauts cristallographiques (dislocations) et assure un bon fonctionnement du dispositif. Cette architecture démontre la capacité d'intégration des alliages SiGeSn et GeSn sur Si. La couche sera soumise à différentes contraintes mécaniques dépendamment de sa composition, afin d'atteindre la transition d'une bande interdite indirecte vers une bande interdite directe.

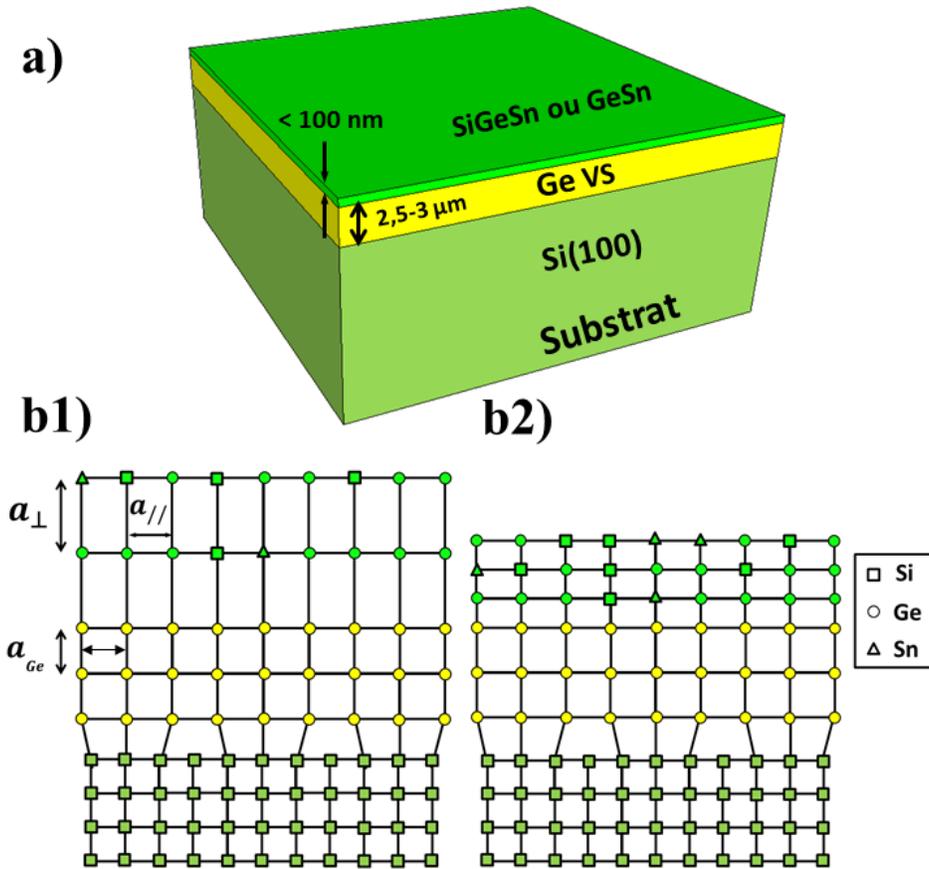


Figure 4.3 - (a) Architecture des échantillons (pas à l'échelle) étudiés dans ce travail. Une couche épitaxiale pseudomorphique est déposée sur un Ge-VS de 2,5 à 3  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. (b1) Couche pseudomorphique comprimée. (b2) Couche pseudomorphique sous tension.

Tous les échantillons sont composés de couches pseudomorphiques. C'est-à-dire que le paramètre de maille dans le plan parallèle à l'interface est le même que celui du substrat virtuel. Dépendamment de la composition de l'alliage, la couche peut être comprimée ou sous tension suivant une déformation tétragonale. Le pas réticulaire du Sn étant plus élevé que celui du Ge et celui du Si plus faible que le Ge, une augmentation du ratio  $y/x$  pour un alliage de  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_y$ , agrandira son paramètre de maille. Lorsque le paramètre de maille du  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_y$  relaxé  $a_0(x, y)$  devient supérieur au paramètre de maille du substrat virtuel  $a_{\text{Ge}}$ , la couche la plus mince (ici la couche de SiGeSn) se comprime afin d'accommoder la maille du substrat virtuel. La Figure 4.3b1) illustre une projection en deux dimensions d'une couche épitaxiale comprimée.

Inversement, lorsque  $a_0(x, y) < a_{Ge}$ , la couche doit s'étirer afin d'accommoder le paramètre de maille du Ge, voir Figure 4.3b2). Lors de la croissance de couches épaisses (non pseudomorphique), l'accord de maille entre le substrat et la couche épitaxiale est souhaitable afin de minimiser les défauts à l'interface. Théoriquement, le  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_y$  permet l'accord de maille avec le Ge pour un certain couple  $(x, y)$ . En combinant les valeurs expérimentales des alliages binaires SiGe et GeSn, le paramètre de maille du  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_y$  est donné par l'expression suivante [46],

$$a_{\text{SiGeSn}}(x, y) [\text{Å}] = a_{\text{Si}}x + a_{\text{Ge}}(1 - x - y) + a_{\text{Sn}}y + b'_{\text{SiGe}}x(1 - x) + b'_{\text{SnGe}}y(1 - y) \quad (4.1)$$

où  $a_{Ge} = 5,6575 \text{ Å}$ ,  $a_{Si} = 5,4307 \text{ Å}$ ,  $a_{Sn} = 6,4912 \text{ Å}$ ,  $b'_{SiGe} = -0,026 \text{ Å}$  et  $b'_{SnGe} = 0,166 \text{ Å}$ . En posant  $a_{\text{SiGeSn}} = a_{Ge}$ , l'équation (4.1) permet de calculer le ratio  $y/x$  pour lequel nous aurons accord de maille entre la couche  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_y$  et le Ge-VS. La résolution de l'équation donne,

$$y = 3,011 - \sqrt{9,067 - 1,523x + 0,157x^2} \approx 0,253x \quad (4.2)$$

Donc, un ratio de  $\frac{y}{x} \approx 0,253$  entre la composition de Sn et de Si produira une couche épitaxiale de  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_y$  sans contrainte avec le Ge relaxé. Expérimentalement, un ratio de  $\frac{y}{x} \approx 0,274$  est obtenu [47] ce qui est en accord avec le modèle.

## 4.2 La Spectroscopie de Rétrodiffusion de Rutherford (RBS)

### 4.2.1 Diffusion de Rutherford

Une fois la croissance complétée, la technique de spectrométrie par rétrodiffusion de Rutherford (RBS) est utilisée afin d'évaluer la composition moyenne, l'épaisseur ainsi que la qualité cristalline de la couche. Cette technique consiste à bombarder un échantillon à l'aide d'ions d'hélium ( $^4\text{He}^+$ ) accélérés à une énergie typiquement de l'ordre de 1 MeV. Ces ions diffusent élastiquement sur le noyau des atomes de l'échantillon et sont ensuite recueillis par un détecteur, avant d'être classés en fonction de leur énergie pour générer un spectre, voir la Figure 4.4 ici-bas. La théorie de la diffusion permet de déterminer les paramètres importants de l'échantillon. Par exemple, la largeur des pics du spectre sera liée à l'épaisseur de la couche. L'énergie  $E_I$  des ions rétrodiffusés élastiquement à la surface est liée à l'énergie des ions incidents  $E_0$  par le facteur

cinématique  $K$  selon la formule (4.3.). Cette équation est obtenue en considérant la conservation de l'énergie cinétique et la quantité de mouvement.

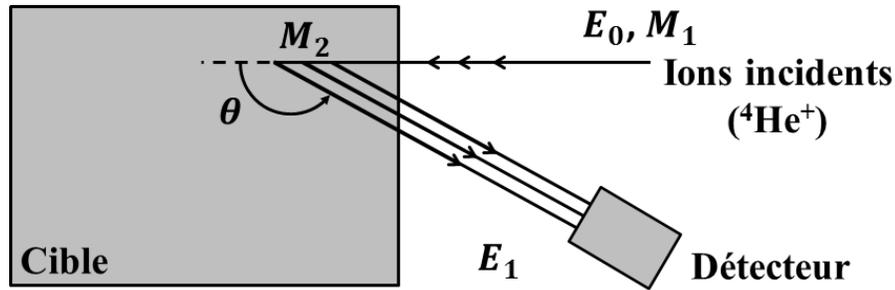


Figure 4.4 – Schéma de la rétrodiffusion de Rutherford.

$$E_1 = KE_0 \quad (4.3.)$$

$$\text{où } K = \left[ \frac{[M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta]^{\frac{1}{2}} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right]^2$$

Ici les paramètres  $M_1$ ,  $M_2$  et  $\theta$  sont respectivement la masse des ions incidents, la masse des atomes de la cible et l'angle de diffusion. Dans une expérience de RBS, les variables  $M_1$  et  $\theta$  seront fixées par le système de mesure. C'est la masse des différents atomes de l'échantillon qui modifiera  $K$  et donc l'énergie de diffusion des ions incidents. L'évolution du facteur cinématique  $K$  à un angle de rétrodiffusion de  $170^\circ$ , est représentée graphiquement en fonction de  $M_2$  sur la Figure 4.5. On voit que plus l'atome cible est lourd, moins il y a de transfert d'énergie d'après la cinématique ( $K \rightarrow 1$ ).

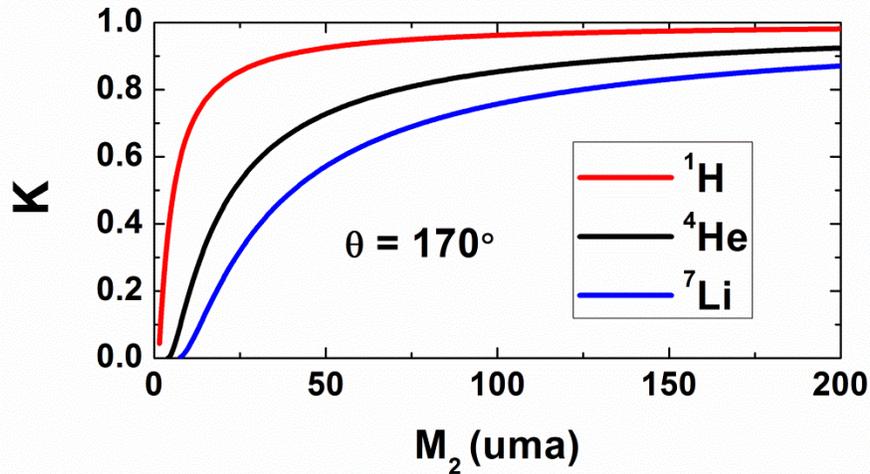


Figure 4.5 – Évolution du facteur cinématique  $K$  en fonction de la masse des atomes cibles  $M_2$  à un angle de rétrodiffusion de  $170^\circ$ , pour trois différents ions incidents ( $^1\text{H}$ ,  $^4\text{He}$ ,  $^7\text{Li}$ )

Jusqu'ici, nous ne considérons que la collision entre l'ion incident et un atome cible de l'échantillon. Néanmoins, dans un cristal, l'ion incident perd de l'énergie au fur et à mesure qu'il pénètre dans l'échantillon à cause des interactions avec le nuage électronique et la charge des atomes du cristal selon l'équation,

$$E(x) = E_0 - \int_0^{x/\cos(\alpha)} \frac{dE}{dx'}(E(x'), x') dx' \quad (4.4)$$

où le terme  $\frac{dE}{dx'}$  représente la perte d'énergie par unité de longueur et  $\alpha$  est l'angle incident du faisceau d'ions. La perte d'énergie due au nuage électronique est élevée pour des ions de haute énergie tandis que la perte d'énergie due aux interactions coulombiennes avec noyaux est élevée pour des ions de basse énergie. Sur un spectre RBS typique, la largeur des pics est majoritairement due à l'épaisseur de la couche. Un spectre typique avec une couche de Ge-VS très mince est présenté à la Figure 4.6. On remarque que les atomes sont classés du plus léger au plus lourd suivant l'augmentation de l'énergie de rétrodiffusion. De plus, les pics de Si et Sn sont de largeur équivalente puisqu'ils proviennent de la même couche. Le pic de Ge est plus large par contre puisqu'il est présent dans les deux premières couches. Le pic de Si (le plus large) fait référence au substrat de Si.

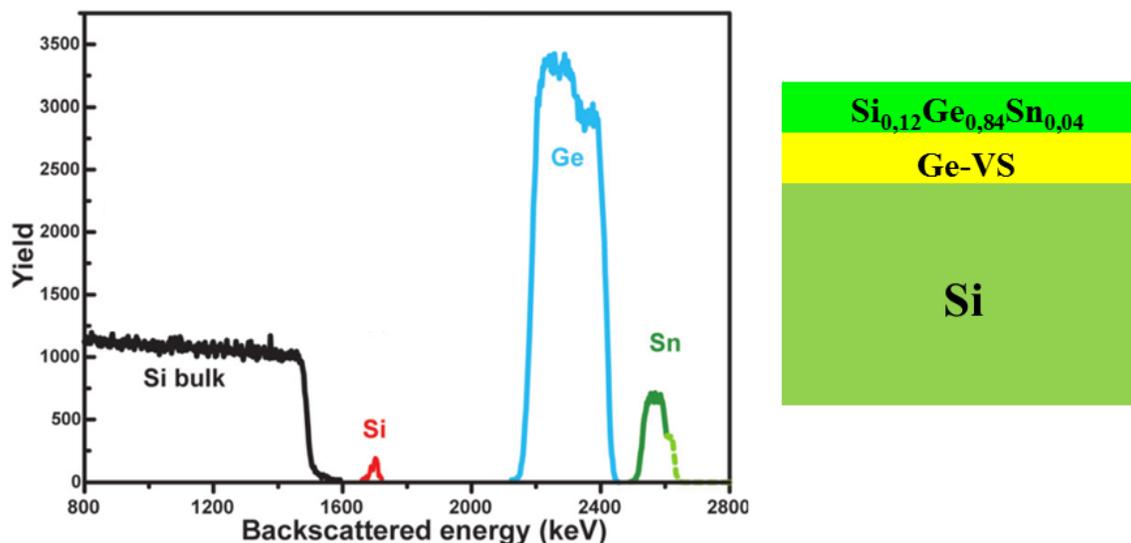


Figure 4.6 – Spectre RBS typique pour une structure  $\text{Si}_{0,12}\text{Ge}_{0,84}\text{Sn}_{0,04}/\text{Ge}/\text{Si}$  [48]<sup>7</sup>. La couche de  $\text{Si}_{0,12}\text{Ge}_{0,84}\text{Sn}_{0,04}$  fait 53 nm d'épaisseur.

Étant donné que la section efficace de la rétrodiffusion de Rutherford  $\sigma_R$  est proportionnelle à  $\frac{Z_1^2 Z_2^2}{E^2}$  où  $Z_1$  est la charge de l'ion incident,  $Z_2$  la charge nucléaire des atomes de l'échantillon et  $E$  l'énergie des ions incidents, cette technique possède une meilleure sensibilité pour les atomes lourds. On le constate sur le spectre RBS qui montre un pic de Sn plus intense que celui de Si, bien qu'il soit en moins grande quantité dans la couche de  $\text{Si}_{0,12}\text{Ge}_{0,84}\text{Sn}_{0,04}$ . La qualité cristalline de l'échantillon est évaluée en comparant le spectre recueilli lorsqu'orienté selon une direction aléatoire ou orientée selon une direction cristallographique de haute symétrie dite direction de canalisation. Lorsque l'échantillon est orienté selon les familles de directions  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  et  $\langle 111 \rangle$ , par rapport aux ions incidents, la rétrodiffusion sera réduite d'autant que la qualité cristalline de l'échantillon augmentera. L'explication vient du fait que les ions incidents peuvent facilement pénétrer l'échantillon selon ces directions, comme le montre la Figure 4.7.

<sup>7</sup> Reproduit avec la permission de S. WIRTHS, A. T. TIEDEMANN, Z. IKONIC, P. HARRISON, B. HOLLÄNDER, T. STOICA, G. MUSSLER, M. MYRONOV, J. M. HARTMANN, D. GRÜTZMACHER, D. BUCA et S. MANTL. « Band engineering and growth of tensile strained Ge/(Si)GeSn heterostructures for tunnel field effect transistors. » *Appl. Phys. Lett.* [En ligne]. 2013. Vol. 102, n°19, p. 192103. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1063/1.4805034> (consulté le 29 octobre 2013). Copyright 2015, AIP Publishing LLC

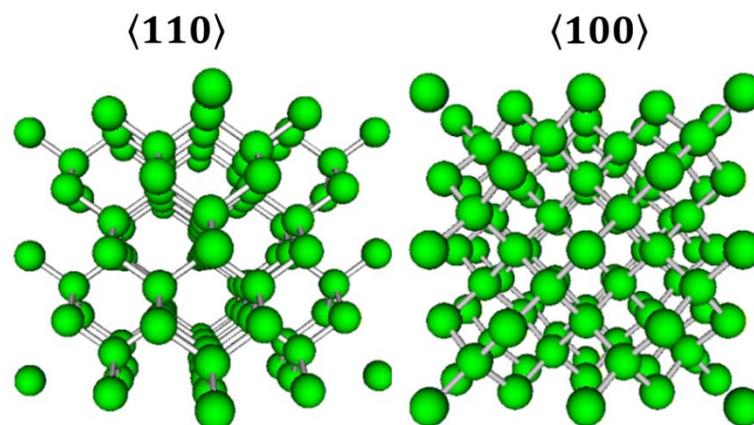


Figure 4.7 – Directions cristallines de haute symétrie  $\langle 110 \rangle$  et  $\langle 100 \rangle$  pour la structure diamant

Le système utilisé est l'accélérateur Tandetron (du *Forschungszentrum Jülich PGI-9* en Allemagne) utilisant des ions d' $\text{He}^+$  accélérés à une énergie de 1,4 MeV avec un angle de rétrodiffusion de  $\theta = 170^\circ$ . Les paramètres de la couche sont obtenus en simulant le spectre à l'aide du logiciel RUMP [49].

### 4.3 Spectroscopie Raman

#### 4.3.1 Diffusion Raman

La spectroscopie Raman est une méthode simple, non destructive et sans contact qui sert à observer les modes de vibrations d'un système. Pour des matériaux monocristallins, elle permet d'obtenir des informations sur la composition, sur la contrainte mécanique ainsi que sur la qualité structurale de différents matériaux. Cette méthode est basée sur la diffusion d'une lumière monochromatique par les vibrations du cristal étudié. On peut distinguer entre autres, deux processus de diffusion lors de la spectroscopie Raman. Le premier est un processus de diffusion élastique appelé diffusion de Rayleigh où le photon émis a la même énergie que le photon incident, voir la Figure 4.8.a). Ce processus est favorisé puisque le nombre quantique de vibrations ne change pas (pas d'interaction avec les modes de vibrations). Néanmoins ce processus n'est pas pertinent ici puisque nous nous intéressons justement aux modes de vibration. Le deuxième processus se divise en deux sous-groupes. Ces deux processus sont des processus de diffusion inélastique, c'est-à-dire que le photon émis a une énergie différente que le photon incident. Ceci s'explique par le fait qu'il y a interaction avec un mode de vibration (changement

du nombre quantique de vibrations). Les raies du spectre Raman qui ont une énergie inférieure au photon incident sont appelées les raies Stokes. Les raies ayant une énergie supérieure sont appelées les raies anti-Stokes. L'intensité intégrée (aire sous la courbe) des raies est directement reliée à la population du niveau vibrationnel initial. Puisque la population initiale qui engendre les raies Stokes est celle de l'état fondamental, l'intensité intégrée des raies Stokes est plus importante que celles des raies anti-Stokes. Ces raies représentent donc le décalage entre l'énergie du photon du laser et le photon détecté,  $\Delta E$ . Ce décalage se nomme le décalage Raman qu'on présente souvent en terme de nombre d'onde  $\omega$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ). Un spectre Raman typique est présenté à la Figure 4.8.b).

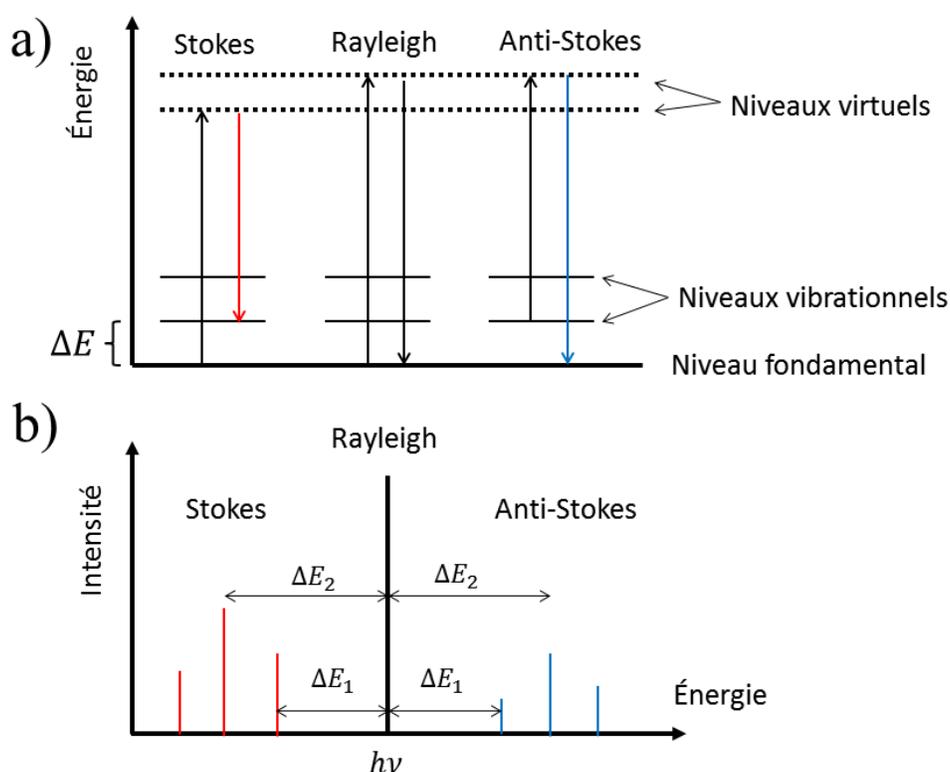


Figure 4.8 – a) Diagramme d'énergie des différents processus de diffusions élastiques et inélastiques. b) Spectre Raman correspondant.

L'énergie des différentes raies Stokes (modes de vibration) peut être modifiée dépendamment de la composition de l'alliage et de sa contrainte mécanique. L'effet de la composition sur le décalage Raman  $\Delta\omega$  comporte deux contributions dues à l'alliage et à la contrainte dans la

couche comme le montre l'équation (2.1). L'étude du décalage des raies Raman peut donc donner d'importantes informations sur la structure de la couche. Ces propriétés seront exploitées pour étudier les alliages  $Si_xGe_{1-x-y}Sn_y$ , comme nous le verrons au Chapitre 6.

La longueur d'onde d'excitation  $\lambda$  est un paramètre qui peut influencer le spectre Raman. Ce dernier détermine la longueur de pénétration optique  $d_{opt}(\lambda)$  suivant la loi de Beer-Lambert  $I = I_0 e^{-\alpha z}$ . On définit la longueur de pénétration comme étant la longueur à laquelle l'intensité initiale est réduite d'un facteur  $1/e$ . Le terme  $I_0$  désigne l'intensité en surface et  $z$  suit l'axe perpendiculaire à cette surface. Il est donc possible en modifiant la longueur d'onde d'excitation de modifier la profondeur à laquelle le laser sonde le matériau. La longueur de pénétration est liée au coefficient d'absorption  $\alpha(\lambda) = \frac{1}{2d_{opt}}$  qui dépend aussi de l'énergie de la bande interdite

directe  $E_{g,directe}$  du matériau  $\alpha(\lambda) = A \sqrt{\frac{hc}{\lambda} - E_{g,directe}}$  où  $A$  est une constante qui dépend de la densité d'état conjointe de la bande de valence et de la bande de conduction. Cette dernière relation est applicable dans le cas où la couche sondée est plus mince que longueur de pénétration du laser et lorsque l'énergie du laser dépasse l'énergie de la bande interdite. Le coefficient d'absorption de semi-conducteurs courants est présenté à la Figure 4.9.

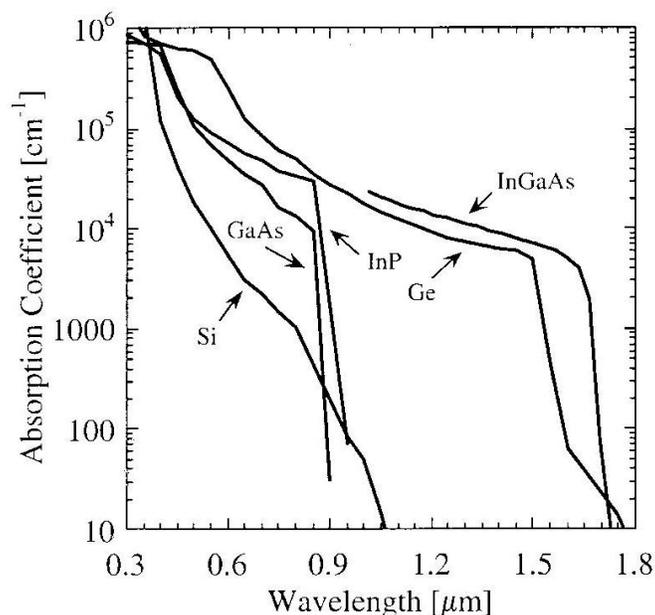


Figure 4.9 - Coefficients d'absorption expérimentaux de semi-conducteurs courants (Si, Ge, GaAs, InP, InGaAs) en fonction de la longueur d'onde d'excitation.[50]

### 4.3.2 Montage expérimental (Raman)

Le système utilisé pour la spectroscopie Raman est schématisé dans à la Figure 4.10.

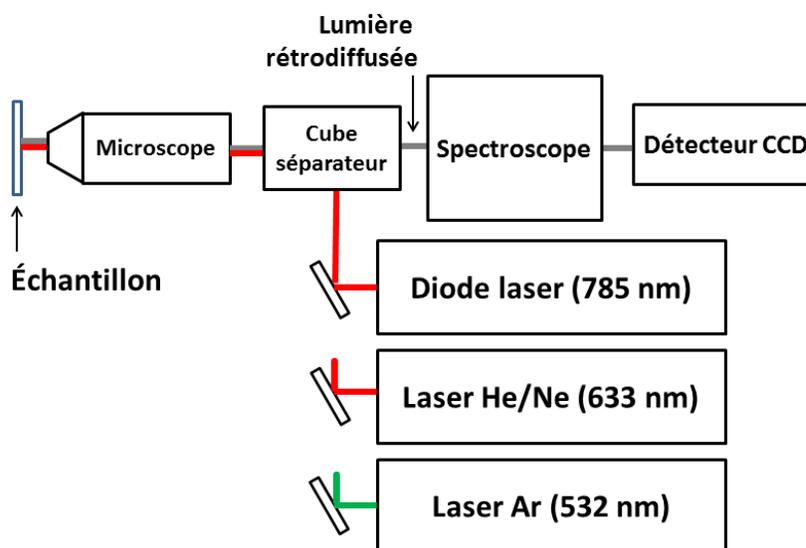


Figure 4.10 - Montage expérimental utilisé pour la spectroscopie micro-Raman.

Tableau 4.1- Longueurs de pénétration optique en fonction de la longueur d'onde pour le Ge pure.[50]

$\lambda$ (nm)	$\alpha(\lambda)$ ( $cm^{-1}$ )	$d_{opt}(\lambda)$ (nm)
785	55 948	93
632,8	189 135	30
532	568 794	9

La spectroscopie micro-Raman a été réalisée à l'aide d'un Renishaw InVia RM 3000 pour trois longueurs d'onde à température pièce. Ce degré de liberté sera exploité en utilisant trois types de laser continu pour la spectroscopie Raman, soit un laser hélium-néon (632,8 nm), une diode laser (785 nm) et un laser à ions d'argon (532 nm). Nous pouvons approximer la longueur de pénétration en considérant nos alliages comme du Ge pur (Tableau 4.1). Évidemment, l'effet de l'alliage modifie cette valeur, néanmoins, nos échantillons (GeSn et SiGeSn) sont composés majoritairement de Ge.

La géométrie rétrodiffusée a été utilisée puisque les échantillons sont opaques aux longueurs d'onde utilisées. Les règles de sélection pour obtenir un mode Raman actif stipulent que seulement les modes optiques longitudinaux (LO) sont visibles pour cette configuration sur une surface (100). Le faisceau laser converge sur la surface à l'aide d'un objectif de microscope ayant un grossissement de 50× ainsi qu'une ouverture numérique (NA) de 0,75. Le diamètre  $d$  du faisceau à la limite de la diffraction, selon le critère de Rayleigh, est donné par l'équation (4.5).

$$d = 1,22 \frac{\lambda}{NA} \quad (4.5)$$

Le diamètre du faisceau à la surface sera donc entre 0,9 et 1,3  $\mu m$ . Le faisceau rétrodiffusé est alors diffracté par un réseau de 1800 lignes/mm. L'acquisition du spectre est assurée par un détecteur CCD (charge-coupled device) refroidi à l'azote liquide. La puissance optique du laser est conservée en deçà de  $\sim 1,6 mW/\mu m^2$  afin de prévenir un échauffement non désiré de l'échantillon. La puissance est mesurée à l'aide d'un wattmètre optique et est ajustée à l'aide du

logiciel d'acquisition au besoin. Avant la prise de mesure, nous calibrons l'appareil à l'aide de la raie  $520 \text{ cm}^{-1}$  du Si. Finalement, afin d'éviter de sonder des imperfections ponctuelles sur l'échantillon, trois spectres à différents endroits sur l'échantillon sont moyennés.

## **4.4 Système LEEM/PEEM**

### **4.4.1 Principe de fonctionnement**

Le système LEEM/PEEM est un microscope permettant d'imager la surface d'un échantillon en temps réel selon différents contrastes ce qui permet d'observer l'évolution de sa surface au cours d'un recuit thermique sous ultravide. Ce système permet d'imager en temps réel plusieurs processus et structures de surface (avec une résolution pouvant atteindre 5 nm en mode LEEM) tels que la croissance de couches minces, les transitions de phase, la diffusion de surface, l'adsorption, les marches atomiques, la reconstruction de surface et cetera. Le mode LEEM pour « low energy electrons microscopy » utilise des électrons de faible énergie ( $< 500 \text{ eV}$ ) qui sont très sensibles à la surface des matériaux. Ces électrons sont projetés sur la surface que l'on désire imager. Les électrons rétrodiffusent élastiquement et inélastiquement (processus de diffusion majoritairement favorisé à cette énergie) et créent une image de la surface sur un écran de phosphore qui est enregistrée à l'aide d'une caméra standard en « temps réel ». Le système LEEM est souvent couplé à la technique PEEM pour « photoemission electron microscopy » qui utilise l'effet photoélectrique afin de générer des électrons à la surface de l'échantillon qui seront ensuite imagés de la même façon que dans le cas du LEEM. Un schéma du système LEEM/PEEM est présenté à la Figure 4.11.

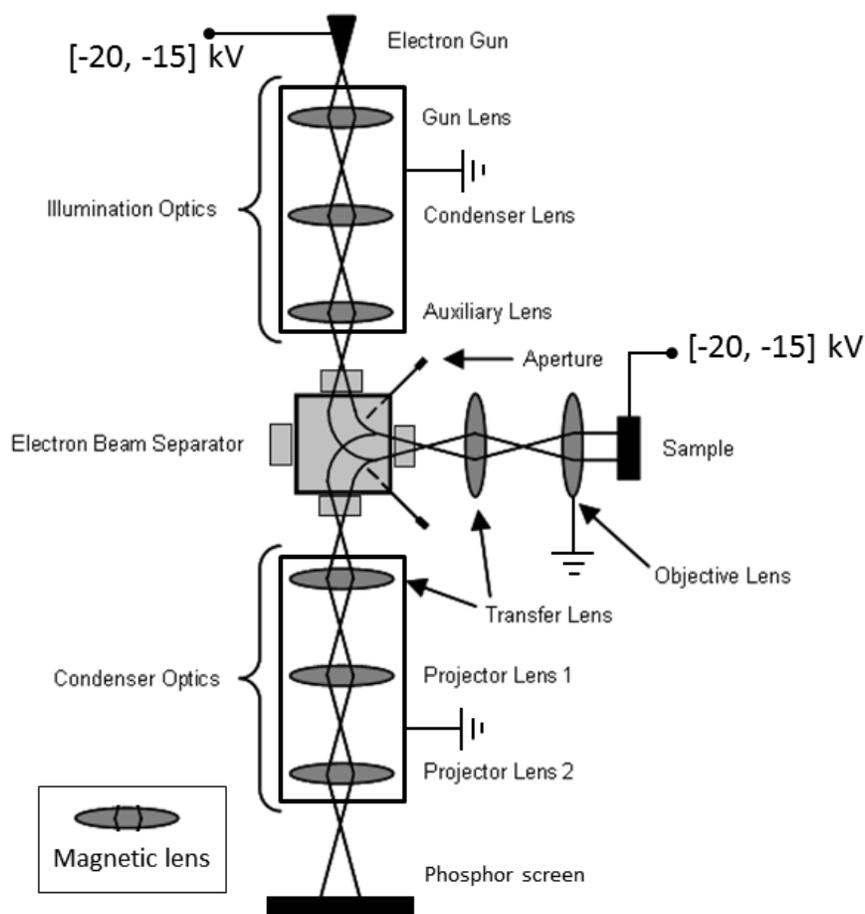


Figure 4.11 – Schéma d'un système LEEM/PEEM typique [51].

Pour le mode d'imagerie LEEM, un faisceau d'électrons est accéléré à un potentiel entre -15 et -20 kV, ce faisceau est collimaté avant d'être orienté vers la surface de l'échantillon à l'aide de lentilles magnétiques. En maintenant l'échantillon à un potentiel entre -20 et -15 kV par rapport à la lentille de l'objectif, les électrons sont décélérés et atteignent la surface de l'échantillon avec une énergie entre 0 et 100 eV.

Ces électrons diffractent sur les premières monocouches atomiques de l'échantillon avant d'être accélérés vers le système de détection. Les électrons traversent une série de lentilles magnétiques pour finir leur course sur un écran de phosphore. L'écran de phosphore transforme l'impact des électrons en des photons qui pourront être captés par une caméra. Cette caméra prend des images en continu, ce qui permet d'obtenir une vidéo en « temps réel ».

Le contraste des clichés pris par la caméra en mode LEEM peut être produit par trois phénomènes principalement. La première source de contraste est le contraste de diffraction. Un contraste peut être obtenu lorsque les conditions de diffractions sont légèrement différentes d'un endroit à l'autre sur la surface, par exemple, une différence dans la périodicité locale comme un champ de contrainte dû à des dislocations ou plus largement une différence entre des structures de surface [52]. La différence des conditions de diffraction engendre une différence de réflectivité des électrons lorsqu'ils interagissent avec la surface ce qui induit un contraste sur les clichés LEEM. La périodicité de surface peut être influencée par plusieurs facteurs comme l'orientation cristalline, la reconstruction de surface, etc. La deuxième source de contraste est le contraste de phase. En effet, la surface d'un cristal n'est jamais parfaitement lisse et conséquemment il subsiste toujours une rugosité à l'échelle atomique. Cette rugosité provient des empilements de monocouches atomiques. Il est en effet très difficile de couper un cristal exactement dans un plan atomique particulier. Lorsque le faisceau d'électrons du LEEM frappe la surface, un phénomène d'interférence peut survenir entre les différentes monocouches atomiques, menant ainsi à un contraste de phase permettant de visualiser les marches atomiques. La troisième source de contraste provient de la morphologie. En effet, des effets de pointes en surface peuvent concentrer le champ électrique ce qui concentre les électrons éjectés et ainsi crée un contraste.

En plaçant le plan image du microscope au plan de Fourier, on obtient le mode LEED pour « low energy electron diffraction ». Ce mode permet de visualiser en temps réel la figure de diffraction de surface de l'échantillon. En effet, en ajustant les lentilles magnétiques afin de placer le plan de Fourier sur l'écran de phosphore, nous observons l'espace réciproque 2D de la surface. Ce mode permet d'identifier la reconstruction de surface.

Finalement le mode PEEM utilise la lumière UV produite par une lampe au mercure (4,9 eV) comme faisceau incident au lieu d'électrons. Les rayons UV viennent exciter la surface de l'échantillon puis éjectent des électrons de la surface par effet photo-électrique. Les électrons sont amenés à l'écran de phosphore de la même façon que dans le mode LEEM. Le principe de la conservation de l'énergie prévoit que l'énergie cinétique maximale d'un de ces électrons éjectés  $E_{max}$  est liée au travail de sortie  $\phi$  et à l'énergie du photon incident  $h\nu$  par l'équation (4.6).

$$E_{max} = h\nu - \phi \quad (4.6)$$

Conséquemment le contraste d'un cliché PEEM peut être relié à deux phénomènes, soit le travail de sortie des atomes en surface ainsi qu'à la morphologie de la surface. Effectivement, plus le travail de sortie est faible, plus d'électrons pourront quitter leur état lié et être captés par l'écran de phosphore. Il ne faut pas oublier que le contraste peut aussi être dû à la morphologie de la surface qui peut concentrer le champ électrique grâce à des effets de pointes et ainsi intensifier le signal des structures à faible rayon de courbure. La surface peut aussi être composée de plans inclinés qui apparaîtront sombres, car les photoélectrons générés n'atteindront pas le détecteur.

#### **4.4.2 Montage expérimental (LEEM/PEEM)**

Nous utilisons le système FE-LEEM/PEEM P90 de la compagnie SPECS<sup>TM</sup> GmbH disponible à l'École Polytechnique de Montréal. Ce système est composé d'une chambre sous ultravide ( $\sim 10^{-10}$  mbar) où est placé l'échantillon, d'un canon à électrons et d'une lampe au mercure comme source UV comme montré à la Figure 4.12. La source d'électron est plus précisément un canon à émission de champ à froid (CFE) de haute brillance où une pointe très fine se voit appliquée une haute tension créant ainsi un champ électrique permettant d'émettre des électrons. Le contrôle de la température de l'échantillon est assuré par un courant traversant un filament qui chauffe l'échantillon par radiation. La température est mesurée à l'aide d'un pyromètre IMPAC de la compagnie LumaSense qui capte le rayonnement infrarouge et qui utilise le modèle du corps noir pour en déduire la température. La température a été préalablement étalonnée avec l'émissivité du Si.

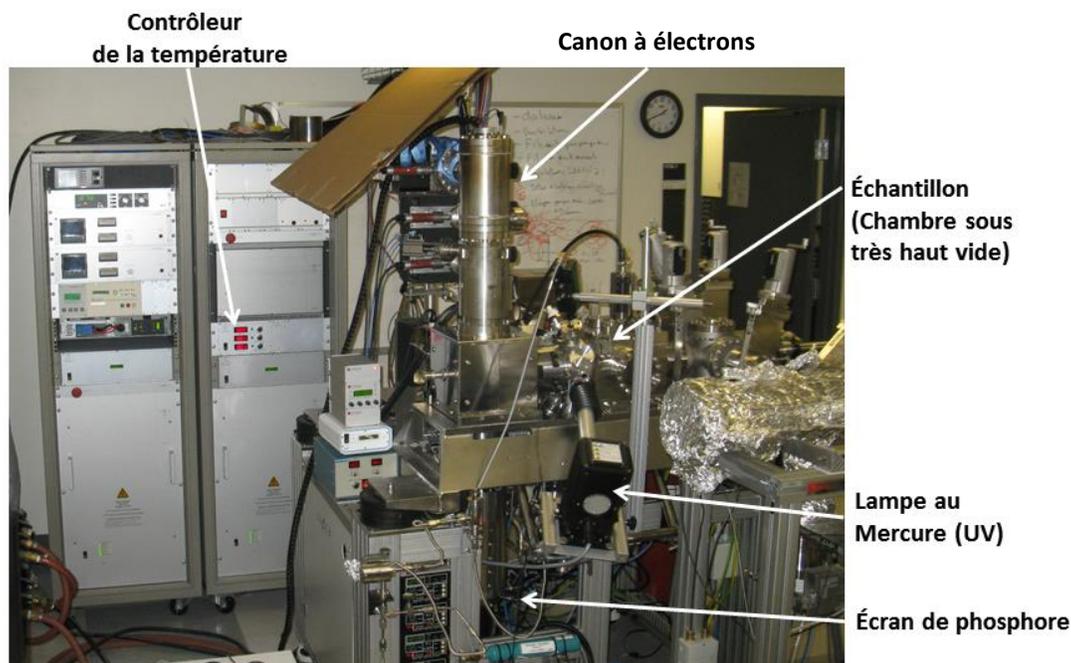


Figure 4.12 – Montage expérimental LEEM/PEEM [53].

La méthode LEEM/PEEM est une technique extrêmement sensible à la surface des matériaux. Il faut donc s'assurer que la surface de notre échantillon soit très propre c'est-à-dire sans contaminant comme de l'oxygène ou d'autres molécules organiques. Pour se faire, les échantillons de SiGeSn et GeSn sont préalablement trempés dans de l'acide fluorhydrique (HF 49 % pendant quelques minutes) afin de réduire la couche d'oxyde natif créé par l'oxygène présent dans l'air ambiant. Les échantillons sont ensuite placés dans la chambre sous ultravide afin de limiter la contamination de la surface de l'échantillon avant la mesure. L'oxyde natif n'est donc pas éliminé complètement, mais sera comparable d'un échantillon à l'autre. La température des échantillons a été augmentée manuellement par petits incréments et conservée à température constante assez longtemps pour assurer une température stable à la surface de l'échantillon. Le taux d'augmentation était entre 4 et 8 °C/min en moyenne.

Les vidéos LEEM/PEEM sont traités numériquement afin de compenser la non-uniformité de la sensibilité du *channel plate* (amplificateur et détecteur d'électrons). Pour se faire, les vidéos sont corrigées en champ plat selon l'équation suivante :

$$C = \frac{R - D}{F - D} m \quad (4.7)$$

où  $R$ ,  $D$ ,  $F$ ,  $m$  et  $C$  sont respectivement l'image non traitée, le champ sombre, le champ plat, la valeur moyenne de  $F - D$  et l'image corrigée. Mathématiquement, toutes les variables majuscules sont des matrices et les opérations s'effectuent élément par élément. Le champ sombre est obtenu lorsqu'aucun électron ne frappe le *channel plate*. Le champ plat est obtenu lorsqu'une source uniforme (d'électrons dans notre cas) frappe le détecteur. La non-uniformité de la sensibilité (possiblement due à un gain non uniforme) crée ce qu'on appelle le champ plat. Le terme  $m$  est ajusté dépendamment du format de l'image de sortie désiré.

## 4.5 Techniques complémentaires

En plus des méthodes décrites ci-haut, nous avons aussi utilisé d'autres techniques, afin d'obtenir de l'information complémentaire sur les alliages étudiés. Nous les décrivons donc que sommairement.

### 4.5.1 AES

La spectroscopie à électron Auger (AES) permet d'identifier la composition de la surface avec une résolution spatiale de l'ordre du nanomètre. L'instrument utilisé est le NanoSAM Lab de la compagnie Omicron Nanotechnology GmbH. Cet appareil peut être utilisé en mode imagerie ou en mode spectroscopie. Le mode imagerie est un simple microscope électronique à balayage, tandis que le mode spectroscopie utilise les électrons Auger émis par la surface de l'échantillon, pour en déterminer la composition. Typiquement, les électrons Auger détectés sont émis dans les 10 Å sous la surface. On place d'abord l'échantillon dans une chambre d'analyse sous ultravide sur un porte-échantillon incliné de 30°. Cela oriente les électrons Auger vers un analyseur d'énergie hémisphérique. Le canon à électrons accélère les électrons à une énergie de 10 keV et à courant fixé à 3 nA. On obtient ainsi un spectre pour des énergies entre 0 et 1200 eV. La concentration  $C_X$  de l'élément  $X$  peut être évaluée à l'aide de la formule suivante [54] :

$$C_X = \frac{I_X/S_X d_X}{\sum_{\alpha} I_{\alpha}/S_{\alpha} d_{\alpha}} \quad (4.8)$$

où le terme  $I$  signifie l'amplitude crête à crête d'un pic de la dérivée du spectre. Le terme de sensibilité  $S$  est un paramètre qui prend en compte la sensibilité de l'appareil aux différents types d'atomes de l'échantillon. Le dénominateur est la somme sur les différents éléments composant cet échantillon. Les facteurs de sensibilité pour le Sn et le Ge sont respectivement 0,55 et 0,125. Le facteur  $d$  est un facteur instrumental qui est identique pour tous les atomes dans notre cas et s'annule donc dans l'équation.

#### **4.5.2 AFM**

La microscopie à force atomique (AFM) a été utilisée afin de sonder la morphologie de l'échantillon après recuit. L'instrument utilisé est un Digital Instrument Dimension 3100. Les mesures ont été prises à température ambiante en *tapping mode* pour des vitesses de balayage se situant entre 0,5 et 1 Hz. Le porte-à-faux en Si qui sert de pointe vibrait à une fréquence de résonance de 300 kHz. Le rayon de courbure de la pointe est inférieur à 10 nm.

## CHAPITRE 5 CROISSANCE DE COUCHES PSEUDOMORPHIQUES

Deux types d'échantillon ont été réalisés dans le cadre de ce travail soit des couches pseudomorphiques de l'alliage ternaire  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_y$  sur Ge-VS lui-même crû sur une gaufre de Si orientée (100) ( $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_y/\text{Ge}/\text{Si}$ ) et des couches pseudomorphiques de l'alliage binaire  $\text{Ge}_{1-z}\text{Sn}_z$  sur le même type de substrat ( $\text{Ge}_{1-z}\text{Sn}_z/\text{Ge}/\text{Si}$ ) suivant l'architecture II de la Figure 2.2. Lors de la croissance des échantillons, la température du substrat est le paramètre que nous allons utiliser afin de contrôler la composition de alliage. En effet, la température a une influence directe sur la décomposition des précurseurs en surface du substrat, ce qui permet de contrôler la quantité relative de chaque atome dans l'alliage. Il est à noter que la température est mesurée au niveau du susceptible et non sur le substrat lui-même comme le montre la Figure 4.2, ce qui peut induire une légère différence entre la température réelle et celle mesurée. Néanmoins, cette température donne une bonne estimation de la température du substrat. Ce chapitre présente les différents échantillons crûs par RP-CVD ainsi que la caractérisation préliminaire de ces échantillons soit la détermination de la composition, l'épaisseur et la contrainte des couches qui sont obtenus en utilisant les techniques RBS et XRD.

### 5.1 Résultats

#### 5.1.1 Caractérisation préliminaire des échantillons

Le Tableau 5.1 présente les paramètres de croissance des différents échantillons ainsi que la composition et l'épaisseur de la couche contenant du Sn obtenues à partir des mesures RBS. La température de croissance est un paramètre que l'on fixe lors de la croissance. Elle se situe entre 350 et 450 °C afin de réaliser une croissance hors équilibre qui limite la ségrégation du Sn. Cette température influence la composition de l'alliage ainsi que la vitesse de croissance. L'épaisseur des couches est conservée sous l'épaisseur critique, afin d'éviter la relaxation de la couche.

Un spectre RBS typique est présenté à la Figure 5.1. Le pic de plus haute énergie ( $\sim 1,2 \text{ MeV}$ ) est dû au Sn qui est l'élément le plus lourd des alliages donc proche de l'énergie incidente des ions de  $^4\text{He}$  soit 1,4 MeV. Le pic du Ge a deux contributions soit le Ge de la couche pseudomorphique ainsi que du substrat virtuel comme on peut le voir à la Figure 5.1. Ce pic s'élève à plus basse

énergie puisqu'il perd de l'énergie dans la première couche du dessus et semble être très large (en énergie). En effet, la couche Ge-VS est d'environ 2,5 à 3  $\mu\text{m}$  pour tous les échantillons ce qui fait que le Ge diffuse les ions incidents sur une large gamme d'énergie comparativement à une couche mince d'une dizaine de nanomètres telle la couche contenant du Sn. La diffusion due aux atomes de Si (de la couche pseudomorphique) est « noyée » dans le pic de Ge. Malgré cela, il est possible de simuler le spectre dans l'intention de déterminer la composition et l'épaisseur des couches. Effectivement, en se concentrant sur la région du spectre contenant les pics du Sn et du Ge, le pic Si pourra être déduit, la logique étant que l'épaisseur de la couche pseudomorphique ( $t_{\text{top}}$ ) est déterminée avec la largeur du pic du Sn (la largeur du pic du Si devra donc être la même) et que la composition est liée à l'intensité normalisée du signal. On calcule donc la fraction de Sn et de Ge et le reste sera attribué au Si. Chaque spectre RBS a été simulé avec le logiciel RUMP [49] et les résultats ont été compilés dans les trois dernières colonnes du Tableau 5.1 ci-dessous. Notons qu'un léger décalage en énergie existe entre la simulation et les données expérimentales. Ce décalage peut être attribué à la présence d'une couche d'oxyde qui vient décaler les pics vers les énergies plus basses.

Tableau 5.1 - Détails des échantillons de  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_y$  et  $\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y$  caractérisés par RBS. La composition est donnée en fraction atomique (frac. at.).

RP-CVD			RBS		
Identifiant Échantillon	Structure	Température de croissance (°C)	x (frac. at.) ( $\pm 0,01$ )	y (frac. at.) ( $\pm 0,01$ )	$t_{\text{top}}$ (nm) ( $\pm 1$ )
20130319a	$\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_y/\text{Ge}/\text{Si}$	425	0,12	0,04	45
20130319b	$\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_y/\text{Ge}/\text{Si}$	450	0,18	0,04	65
20130320b	$\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_y/\text{Ge}/\text{Si}$	350	0,04	0,11	53
20130320c	$\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_y/\text{Ge}/\text{Si}$	400	0,08	0,06	54
20130426b	$\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_y/\text{Ge}/\text{Si}$	475	0,19	0,02	57
20130426c	$\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_y/\text{Ge}/\text{Si}$	375	0,04	0,07	40
20140630c	$\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_y/\text{Ge}/\text{Si}$	375	0,11	0,09	58
20130321a	$\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y/\text{Ge}/\text{Si}$	375	-	0,09	28
20130704c	$\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y/\text{Ge}/\text{Si}$	400	-	0,06	45
20130705a	$\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y/\text{Ge}/\text{Si}$	425	-	0,03	57
20130705b	$\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y/\text{Ge}/\text{Si}$	450	-	0,02	50

L'incertitude sur  $x$ ,  $y$  et  $t_{top}$  est évaluée en observant la qualité de la superposition du spectre simulé avec le spectre expérimental pour de petites variations de  $x$ ,  $y$  et  $t_{top}$ . L'incertitude est donc légèrement surestimée. La simulation porte sur le spectre dans une orientation aléatoire (sans canalisation). Le spectre avec canalisation est montré à titre indicatif afin de constater la qualité cristalline des couches (le Sn occupe les sites substitutionnels du Ge ou du SiGe). On peut remarquer un léger décalage en énergie (vers le rouge) des pics Sn et Ge par rapport à la simulation. Ceci est probablement dû à la mince couche d'oxyde natif qui se crée naturellement lorsque l'échantillon entre en contact avec l'air ambiant. En résumé, la fraction atomique de Si  $x$  et de Sn  $y$  de nos échantillons est respectivement de  $0,04 \leq x \leq 0,19$  et  $0,02 \leq y \leq 0,09$  et l'épaisseur des couches est entre 28 et 72 nm. Ces données sur la composition serviront de références pour les mesures subséquentes. Entre autres, il sera pertinent de comparer la composition des alliages obtenus avec RBS avec la composition obtenue avec une mesure Raman. Cette dernière sera développée au prochain chapitre.

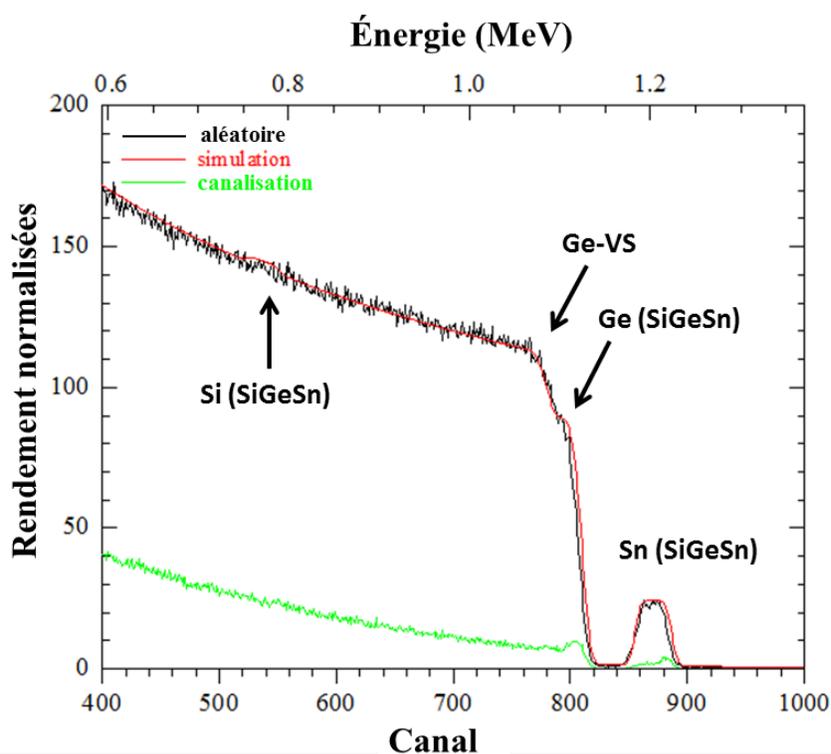


Figure 5.1 – Exemple d'un spectre RBS dans une orientation aléatoire et de canalisation superposé à un spectre simulé à l'aide du logiciel RUMP [49] pour l'échantillon



La Figure 5.2 présente l'évolution de la fraction atomique de Si et de Sn déterminée par RBS en fonction de la température du substrat durant la croissance pour l'alliage binaire et ternaire. On constate que la température a une grande influence sur l'incorporation de Sn. En effet, une basse température favorise l'incorporation de Sn dans l'alliage ternaire comme dans le binaire. Dans le cas du ternaire, l'augmentation de la température favorise l'incorporation du Si aux dépens du Sn. Cela s'explique par le fait que la demande d'énergie pour dissocier la molécule de  $\text{Si}_2\text{H}_6$  est plus élevée que celle requise pour dissocier la molécule de  $\text{Ge}_2\text{H}_6$  [32]. En effet, on rapporte que le disilane est adsorbé et se dissocie à la surface d'un substrat de Si à partir de 425 °C [55], ce qui concorde avec les résultats. Traditionnellement, le silane  $\text{SiH}_4$  et le germane  $\text{GeH}_4$  sont utilisés pour l'épitaxie de Si et de Ge dans un réacteur CVD. Néanmoins, la basse température requise pour éviter la ségrégation du Sn requiert des précurseurs plus réactifs comme le disilane et le digermane, c'est-à-dire qui se dissocient plus efficacement en surface à basse température. Cette augmentation de la réactivité provient des liens Ge-Ge et Si-Si dans la molécule qui sont plus faibles que les liens Ge-H et Si-H. Les précurseurs qui sont adsorbés en surface se dissocient donc pour créer du  $\text{SiH}_3$  et  $\text{GeH}_3$  qui se lient facilement au substrat [56]. Il a été montré que dans ces conditions de croissance la vitesse de croissance est fortement dépendante de la température de croissance indiquant un régime de croissance limité par la cinétique des réactions chimiques à la surface du substrat [28]. En effet, à très basse température, le contrôle de la vitesse de croissance est assuré par le coefficient de collage et les réactions chimiques des espèces chimiques sur le substrat. Ces réactions chimiques englobent la chimisorption des précurseurs, la décomposition de ceux-ci ainsi que la désorption des espèces volatiles comme le dihydrogène. La littérature montre que l'énergie d'activation du  $\text{GeH}_4$  dilué dans le  $\text{H}_2$  est supérieure à celle du  $\text{Ge}_2\text{H}_6$  dilué dans du  $\text{H}_2$  et le  $\text{Ge}_2\text{H}_6$  dilué dans du  $\text{N}_2$ . En traçant un graphique d'Arrhenius entre la vitesse de croissance et l'inverse de la température on montre que ces énergies valent 1,3 eV, 0,7 eV et 0,5 eV respectivement [44].

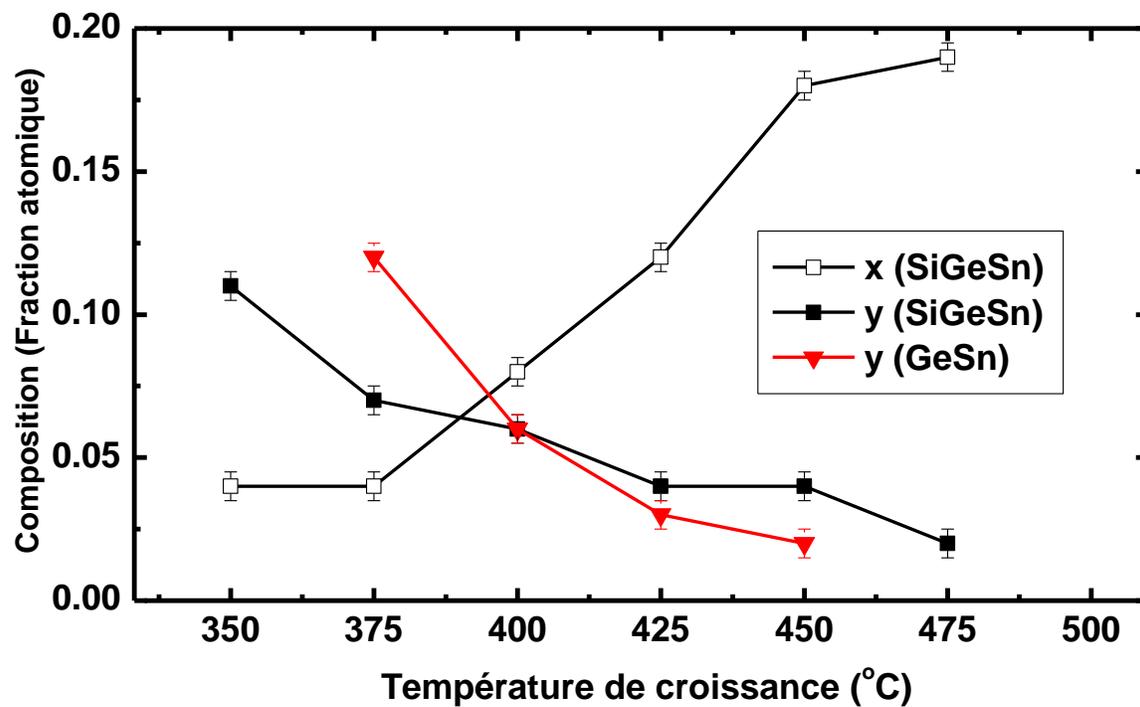


Figure 5.2 – Effet de la température du substrat sur la concentration de Sn et de Si pour les alliages intrinsèques ( $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_y$ ,  $\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y$ )

## CHAPITRE 6    ARTICLE 1 : STRAIN AND COMPOSITION EFFECTS ON RAMAN VIBRATIONAL MODES OF SILICON-GERMANIUM-TIN TERNARY ALLOYS<sup>8</sup>

Ce chapitre est une copie de l'article publié dans *Applied Physics Letters* en 2013. Il étudie les propriétés structurales et physiques de l'alliage SiGeSn à l'aide de la spectroscopie Raman.

### 6.1 Authors

J.-H. Fournier-Lupien,<sup>a</sup> S. Mukherjee,<sup>a</sup> S. Wirths,<sup>b</sup> E. Pippel,<sup>c</sup> N. Hayazawa,<sup>a</sup> G. Mussler,<sup>b</sup> J. M. Hartmann,<sup>d</sup> P. Desjardins,<sup>a</sup> D. Buca,<sup>b</sup> and O. Moutanabbir<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Department of Engineering Physics, École Polytechnique de Montréal, Montréal, C.P. 6079, Succ. Centre-Ville, Montréal, Québec H3C 3A7, Canada*

<sup>b</sup>*Peter Grünberg Institute 9 and JARA-FIT, Forschungszentrum Juelich, 52425 Juelich, Germany*

<sup>c</sup>*Max Planck Institute of Microstructure Physics, Weinberg 2, Halle (Saale) 06120, Germany*

<sup>d</sup>*CEA, LETI, Minatec Campus, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble, France*

(Received 4 November 2013; accepted 8 December 2013; published online 26 December 2013)

Reproduced with permission from Fournier-Lupien, J.-H., S. Mukherjee, S. Wirths, E. Pippel, N. Hayazawa, G. Mussler, J. M. Hartmann, P. Desjardins, D. Buca, et O. Moutanabbir, « Strain and composition effects on Raman vibrational modes of silicon-germanium-tin ternary alloys », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, n° 263103, p. 1-5, 2013. Copyright 2013, AIP Publishing LLC.

---

<sup>8</sup> La croissance des échantillons et les mesures RBS ont été réalisées par S. Wirths sous la supervision de D. Buca au *Forschungszentrum Jülich* en Allemagne sur un substrat produit par J.-M. Hartmann du centre de recherche CEA, LETI à Grenoble en France. Les mesures Raman ont été réalisées à l'École Polytechnique de Montréal par J.-H. Fournier-Lupien avec l'aide de S. Mukherjee excepté les mesures à 532 nm qui nous ont été fournis par N. Hayazawa. Finalement, les mesures TEM et EDX nous ont été fournis par E. Pippel du Max Planck Institute of Microstructure Physics. L'analyse des données et l'élaboration du modèle ont été réalisées par J.-H. Fournier-Lupien sous la supervision de O. Moutanabbir et P. Desjardins.

## 6.2 Abstract

We investigated Raman vibrational modes in silicon-germanium-tin layers grown epitaxially on germanium/silicon virtual substrates using reduced pressure chemical vapor deposition. Several excitation wavelengths were utilized to accurately analyze Raman shifts in ternary layers with uniform silicon and tin content in 4–19 and 2–12 at. % ranges, respectively. The excitation using a 633 nm laser was found to be optimal leading to a clear detection and an unambiguous identification of all first order modes in the alloy. The influence of both strain and composition on these modes is discussed. The strain in the layers is evaluated from Raman shifts and reciprocal space mapping data and the obtained results are discussed in the light of recent theoretical calculations. © 2013 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4855436>]

## 6.3 Introduction

The realization of near- and mid-infrared photonics in group-IV semiconductors will enable on-chip complementary metal-oxide-semiconductor optoelectronic systems which will create a wealth of opportunities in chemical and biological sensing, spectroscopy, and free-space communication [16]. In this perspective, silicon-germanium-tin (SiGeSn) based systems were suggested as excellent candidates for monolithic chips [16], [57]. For instance, two systems were recently designed and simulated for mid-infrared lasing: a double heterostructure consisting of  $\text{Ge}_{0.94}\text{Sn}_{0.06}$  and  $\text{Ge}_{0.75}\text{Si}_{0.15}\text{Sn}_{0.1}$  layers [19] and a PIN-diode  $\text{Ge}_{0.94}\text{Sn}_{0.06}/\text{Ge}_{0.75}\text{Si}_{0.15}\text{Sn}_{0.1}$  multi-quantum well [57]. These multi-quantum-well structures would have to be grown on relaxed  $\text{Ge}_{0.75}\text{Si}_{0.15}\text{Sn}_{0.1}$  buffer on Si or SOI (silicon-on-insulator). Implementing the proposed SiGeSn-based devices remains, however, a formidable challenge from materials perspective due to the low solubility (<1 at. %) of Sn in Si and Ge. The recent progress in low-temperature chemical vapor deposition (CVD) alleviates some of these difficulties [47], [48], [58], [59]. Using conventional precursors, the fabrication of device quality  $\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y$  binary alloys with high Sn fraction ( $y < 0.15$ ) and  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_y$  ternary alloys ( $y = 2\%–12\%$ ) was recently demonstrated [47], [48], [58]. Note, however, that GeSn attracted a great deal of attention for more than two decades ago as a potential direct band gap material (see Ref. [24] and references therein), but its thermodynamic instabilities prevented its use in reliable devices for large scale industrial applications. In contrast, recent theoretical investigations suggested that Sn-based ternary alloys are relatively stable due to the mixing entropy [47]. Besides the potential applications in

photonics and optoelectronics, Sn-containing Group IV semiconductor alloys and heterostructures are also highly relevant for high-mobility and low-power electronics. For instance, the increase in the contribution of direct transitions was found to boost the performance of tunnel field-effect transistors [48], [60]. Moreover, the control of the composition and structure of SiGeSn alloys and heterostructures are also crucial to enable carbon-free energy conversion devices such as thermoelectrics and high-efficiency multi-junction solar cells [18], [47], [59].

## 6.4 Methodology

In order to develop the aforementioned technologies, it is of utmost importance to establish a deep understanding of the interplay between the composition, structure, and physical properties of SiGeSn alloys and heterostructures. Developing this body of knowledge is also critical to expand our fundamental understanding of the basic properties of metastable alloys in general. With this perspective, this letter reports on the use of multi-wavelength micro-Raman spectroscopy to characterize SiGeSn layers grown on Si(100) using high crystalline quality Ge buffer layers. The use of several wavelengths allowed a precise analysis of composition and stress at different depths within the same ultrathin layer. Moreover, employing several laser lines with wave-lengths in the 532–785 nm range provides valuable insights into faint changes in vibrational modes of SiGeSn and their evolution as a function of Si, Ge, and Sn concentrations. This ability to detect subtle changes in Raman spectra at different depths enabled a more rigorous identification and discrimination of Raman vibrational modes. Additionally, the stress in these layers was also estimated from Raman and X-ray reciprocal space mapping (RSM) data and discussed in the light of recent calculations combining the empirical pseudopotential method (EPM) and band structure calculations in a supercell [61].

The investigated SiGeSn layers were grown using a metal cold-wall reduced pressure chemical vapor deposition AIXTRON TRICENTR<sup>®</sup> reactor (RP-CVD) for 200/300 mm wafers [48]. The epitaxial layers were grown using Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, Ge<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (10% diluted in H<sub>2</sub>), and SnCl<sub>4</sub> precursors using N<sub>2</sub> as carrier gas, which warrant reasonable growth rates at temperatures in the 350–475 °C range. The growth of SiGeSn layers was performed on Si(100) wafers using low-defect density Ge virtual substrates [34], [45]. In this research, the SiGeSn layers were grown on the virtual substrates developed in Ref.[34]. The SiGeSn layers were grown at Si and Sn concentrations in the range of 4%–19% and 2%–12%, respectively. Prior to Raman investigations, the composition

and structural properties of SiGeSn/Ge/Si layers were characterized using Rutherford backscattering spectrometry (RBS), RSM, and transmission electron microscopy (TEM). Backscattering micro-Raman experiment were carried out in Renishaw InVia RM 3000 instrument using three different laser lines operating at wavelengths of 532, 633, and 785 nm. The laser beam is focused on the sample surface to a spot diameter of  $\sim 1\text{--}1.3\ \mu\text{m}$ . The scattered light was diffracted by an 1800 lines/mm grating and finally detected by a liquid nitrogen-cooled charge-coupled device (CCD). To avoid local heating, the laser power for the three wavelengths was kept below 5 mW. For a given sample and at a fixed laser wavelength, the recorded Raman spectra are averaged over several spots on the sample surface. TEM analyses were carried out on a selected set of samples using an aberration-corrected ( $C_s$  probe corrector) FEI TITAN 80–300 analytical scanning transmission electron microscope operating at 300 kV, which yields a spatial resolution of about 100 pm in both modes. This microscope is also equipped with an energy dispersive x-ray (EDX) detector with a detection sensitivity of about 0.5 at. %.

## 6.5 Results

Figure 6.1(a) displays a High Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy (HAADF/STEM) image of a  $\sim 50$  nm-thick  $\text{Si}_{0.04}\text{Ge}_{0.84}\text{Sn}_{0.12}$  layer grown on a 2.7  $\mu\text{m}$ -thick Ge virtual substrate. The average composition was estimated from RBS spectra (not shown here), while EDX was utilized to probe the local composition. The obtained EDX profiles indicate that the composition along the whole thickness of the ternary layer is uniform (Figure 6.1(b)). Figure 6.1(c) exhibits a high resolution STEM image near the  $\text{Si}_{0.04}\text{Ge}_{0.84}\text{Sn}_{0.12}/\text{Ge}$  interface. This figure clearly indicates the absence of dislocations or extended defects in the ternary layer or at the interface. The diffraction pattern (Figure 6.1(a), inset) measured at the interface SiGeSn-Ge confirms this high crystallinity as well as the absence of Sn precipitates. Also, it can be noticed that Ge and  $\text{Si}_{0.04}\text{Ge}_{0.84}\text{Sn}_{0.12}$  diffraction spots are in-plane superposed and slightly departed from each other in the out-of-plane direction, as expected from coherent growth. This indicates that the two layers have the same in-plane lattice parameter but different out-of-plane parameters. This observation stands in perfect agreement with RSM data displayed in Figure 6.1(d). This figure shows the RSM map around the asymmetric (224) reflection for  $\text{Si}_{0.04}\text{Ge}_{0.84}\text{Sn}_{0.12}/\text{Ge}/\text{Si}$  heterostructure. It is noticeable that the top layer is under compressive strain since the in-plane lattice parameter ( $a_{//}$ ) of GeSiSn is identical to Ge lattice parameter as

opposed to the out-plane lattice ( $a_{\perp}$ ) which is larger in the SiGeSn layer. Since the top layer is pinned to Ge substrate, the structure of the top layer is under a tetragonal distortion.

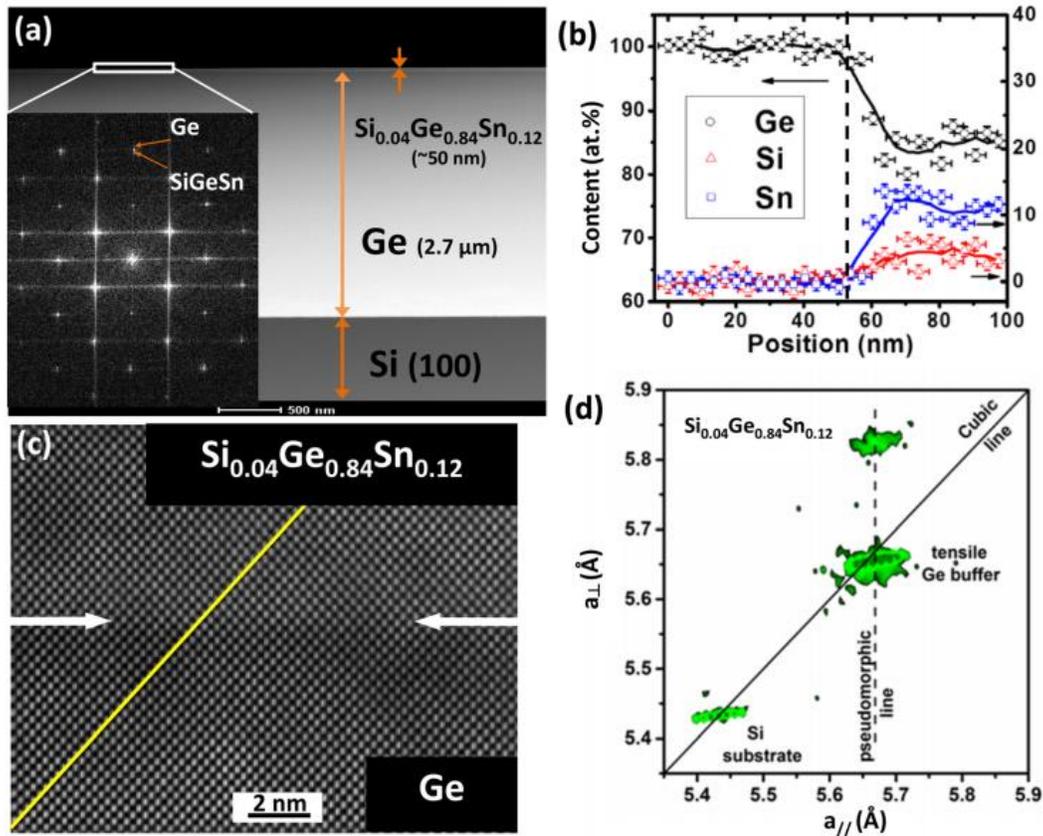


Figure 6.1 - (a) Low magnification HAADF/STEM image of Si<sub>0.04</sub>Ge<sub>0.84</sub>Sn<sub>0.12</sub>/Ge/Si structure. The diffraction pattern measured at the SiGeSn/Ge interface is shown in the inset. (b) EDX Ge, Si, and Sn along the whole ~50 nm-thick SiGeSn layer. Solid lines correspond to local average concentrations and vertical dashed line denotes the interface. (c) High resolution TEM image of the Si<sub>0.04</sub>Ge<sub>0.84</sub>Sn<sub>0.12</sub>/Ge interface. No dislocations are found at the interface; only a change on the order of 1.6% in the out-of-plane lattice parameter is observed between Ge and SiGeSn. (d) Reciprocal space map of the Si<sub>0.04</sub>Ge<sub>0.84</sub>Sn<sub>0.12</sub>/Ge/Si structure around the asymmetric (224) reflection.

As mentioned above, multi-wavelength micro-Raman spectroscopy was utilized to perform a

detailed investigation of vibrational modes in SiGeSn and their evolution as a function of composition and strain. Figure 6.2 displays representative Raman spectra recorded using the three laser lines for  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_y/\text{Ge}/\text{Si}$  layers at  $(x; y) = (0.2; 0.03)$  and  $(0.05; 0.12)$ . Depending on the composition and laser wavelength, the main Raman modes that can be observed are Sn-Sn ( $\sim 190 \text{ cm}^{-1}$ ), Ge-Sn ( $\sim 260 \text{ cm}^{-1}$ ), Ge-Ge ( $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ ), Si-Ge ( $\sim 390 \text{ cm}^{-1}$ ), and Si-Si ( $\sim 435 \text{ cm}^{-1}$  and  $\sim 450 \text{ cm}^{-1}$ ) modes. The Si-Si modes display a strong downshift as compared to Si-Si mode in bulk Si ( $\sim 520 \text{ cm}^{-1}$ ), which is attributed to Si-Si vibration in proximity of one or more Ge or Sn atoms, as previously observed in other group IV alloys [47],[40], [62]. It is also noteworthy that the relative intensities of these peaks are very sensitive to composition and laser wavelength. The latter defines the volume probed which can include the underlying Ge in addition to the top  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_y$ . For instance, for the layer with the lowest Sn content (Figure 6.2(a)), two Ge-Ge modes are observed at different wavenumbers when the measurements are carried out using 633 or 785 nm excitation. The high frequency Ge-Ge peak, centred on  $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ , corresponds to the longitudinal optical (LO) phonons mode in the underlying Ge layer, whereas the low-frequency mode ( $\sim 293 \text{ cm}^{-1}$ ) is Ge-Ge mode in  $\text{Si}_{0.18}\text{Ge}_{0.78}\text{Sn}_{0.04}$  layer. This shift as compared to the mode in bulk Ge is attributed to the influence of both strain and composition. The individual contributions of each of these effects are addressed below. Note that the Ge-Ge peak from the underlying Ge layer vanishes when the analysis is performed using the 532 nm laser due to a much shallower penetration in  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_y$ . Interestingly, this is also the case for the layer with the highest Sn content (Figure 6.2(b)) even at a larger laser wavelength (633 nm). This is indicative of an enhanced light absorption in the SiGeSn (i.e., lower penetration depth) as Sn content increases. Curiously enough, at 785 nm the Ge-Ge relaxed mode emerges and becomes significantly predominant suggesting that at this wavelength, the  $\text{Si}_{0.04}\text{Ge}_{0.84}\text{Sn}_{0.12}$  becomes relatively more transparent at this wavelength and light scattering occurs mainly in the underlying Ge layer. The same conclusion can be drawn from other Sn- and Si-related modes which become nearly invisible at 785 nm.

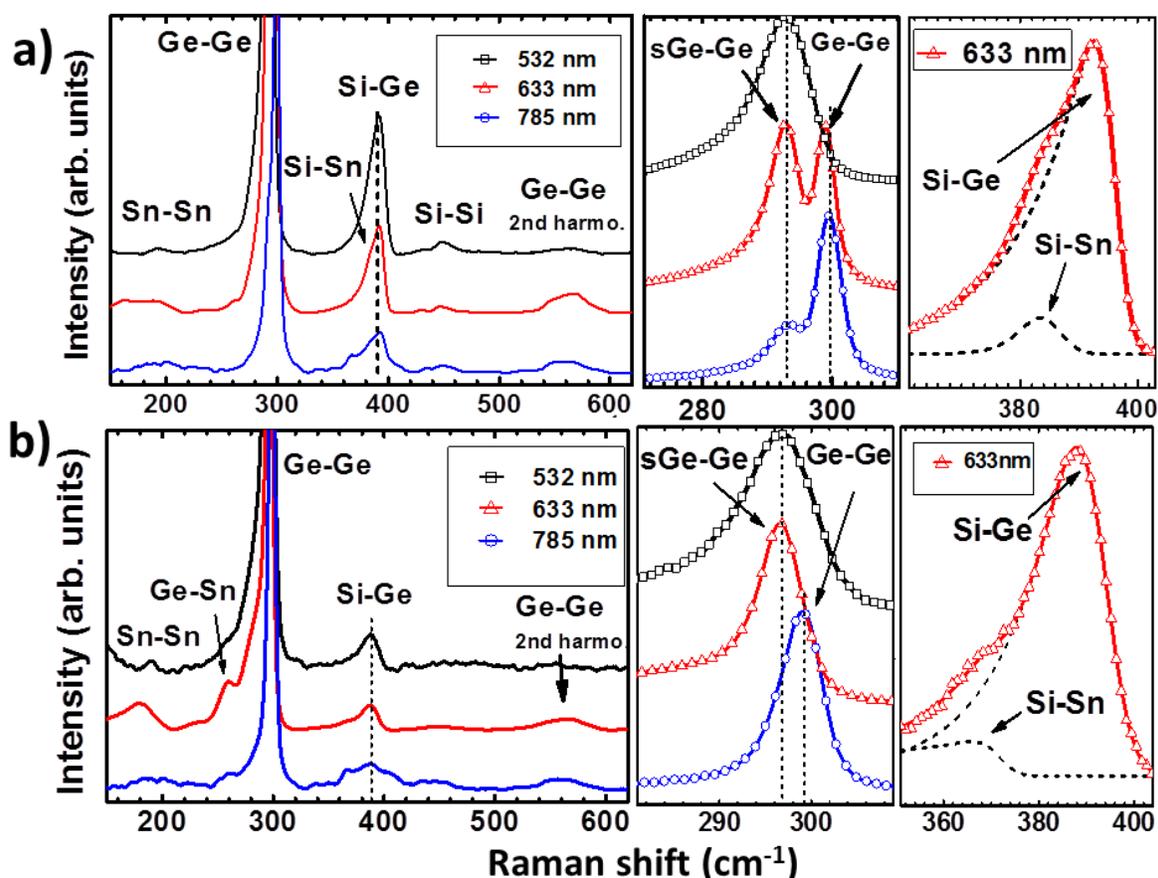


Figure 6.2 - Raman spectra of  $\text{Si}_{0.18}\text{Ge}_{0.78}\text{Sn}_{0.04}/\text{Ge}/\text{Si}$  (a) and  $\text{Si}_{0.04}\text{Ge}_{0.84}\text{Sn}_{0.12}/\text{Ge}/\text{Si}$  (b) samples recorded using three different laser wavelengths. The insets display the Raman spectra in the wavenumber regions around Ge-Ge and Si-Ge modes.

It is also important to note that by comparing the spectra recorded at different wavelengths, it appears that the excitation by the 633 nm laser enables a clear detection of all Raman modes in the ternary layers independently of their composition. This can perhaps be attributed to the fact that this wavelength might be close to resonance with the alloy's  $E_I$  gap as suggested by D'Costa et al.[40]. However, in that study, the growth of ternary layers on GeSn buffer prevented the excitation using a red laser due to the strong Ge-Ge and Ge-Sn background signals from the buffer layer [40]. Consequently, the authors utilized a low penetration depth excitation (514.5 nm), which is not ideal for the detection of Sn-related modes [40], [63]. Herein, the direct growth on Ge alleviates this difficulty and allows the use of a 633 nm laser to excite the alloys leading to an unambiguous identification of vibrational modes in the ternary layers. Thus, it becomes

possible to accurately study faint changes in the behavior Raman modes as a function of strain and composition. Thus, in the following, we focus our analysis and discussion on data obtained using the optimal 633 nm excitation.

Table 6.1 - Peak positions of different Raman modes of SiGeSn layers extracted from the spectra recorded using the 633 nm laser.

<b>x</b> (%)	<b>y</b> (%)	$\omega_{\text{Ge-Sn}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_{\text{sGe-Ge}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_{\text{Ge-Ge}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_{\text{Si-Sn}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_{\text{Si-Ge}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_{\text{Si-Si}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) (weak)	$\omega_{\text{Si-Si}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) (strong)
12	4	263.0	294.2	299.0	383.7	392.0	430.3	445.7
18	4	262.7	292.7	298.9	383.5	392.6	430.4	446.5
4	11	260.1	296.8	N.A.	365.6	387.9	N.A.	449.6
8	6	260.5	294.9	299.1	383.6	391.1	430.7	447.1
19	2	N.A.	291.3	299.0	383.7	394.3	430.8	447.9
4	7	257.8	294.1	N.A.	387.3	385.1	N.A.	445.0

Figure 6.3 shows a selected set of Raman spectra of  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_y/\text{Ge}$  layers for  $x$  and  $y$  varying in the 4–19 and 2–12 at. % ranges corresponding to a  $y/x$  ratio in the 0.11–2.75 range. Expectedly, the data indicate that Sn-Sn and Ge-Sn modes become more important as the fraction of Sn relative to Si ( $y/x$ ) increases. This is also the case for the Si-Sn mode even though it is not clearly detected as it is overwhelmed by the stronger Si-Ge mode. However, a close examination of the spectra around  $400 \text{ cm}^{-1}$  indicates an asymmetric broadening near the Si-Ge peak which becomes more significant as Sn content increases (Figure 6.2, insets). In order to determine the position of different vibrational modes, we fit the spectra using the exponentially modified Gaussian (EMG) function [40], [64]. The obtained data are summarized in Table 6.1. Expectedly, Raman shifts of the detected vibrational modes are sensitive to the composition of the layer. Ge-Ge vibrational mode ( $\omega_{\text{Ge-Ge}}$ ) in the underlying Ge layer is not affected by the change in the composition of the top layer, but it is slightly down shifted as compared to Ge-Ge mode in bulk Ge ( $\sim 301 \text{ cm}^{-1}$ ). This shift is induced by the tensile stress in the Ge layer, which built up during the Ge deposition due to thermal mismatch between Ge and Si. The difference between Ge-Ge mode in the Ge layer and Ge-Ge mode in the ternary layers ( $\omega_{\text{sGe-Ge}}$ ) results from the simultaneous influence of both strain and composition. It is noticeable that  $\omega_{\text{sGe-Ge}}$  shifts up as  $y/x$  increases. Conversely, Ge-Sn and Si-Ge modes down shift for  $y/x \leq 1.75$  and increase slightly for the alloy with the highest  $y/x$

ratio. Note that  $\omega_{\text{Ge-Sn}}$  vanishes completely when Sn concentration is very low (2%). Similarly, the weak Si-Si vibrational mode is absent at low Si concentration ( $\leq 4\%$ ) whereas the strong mode persists.

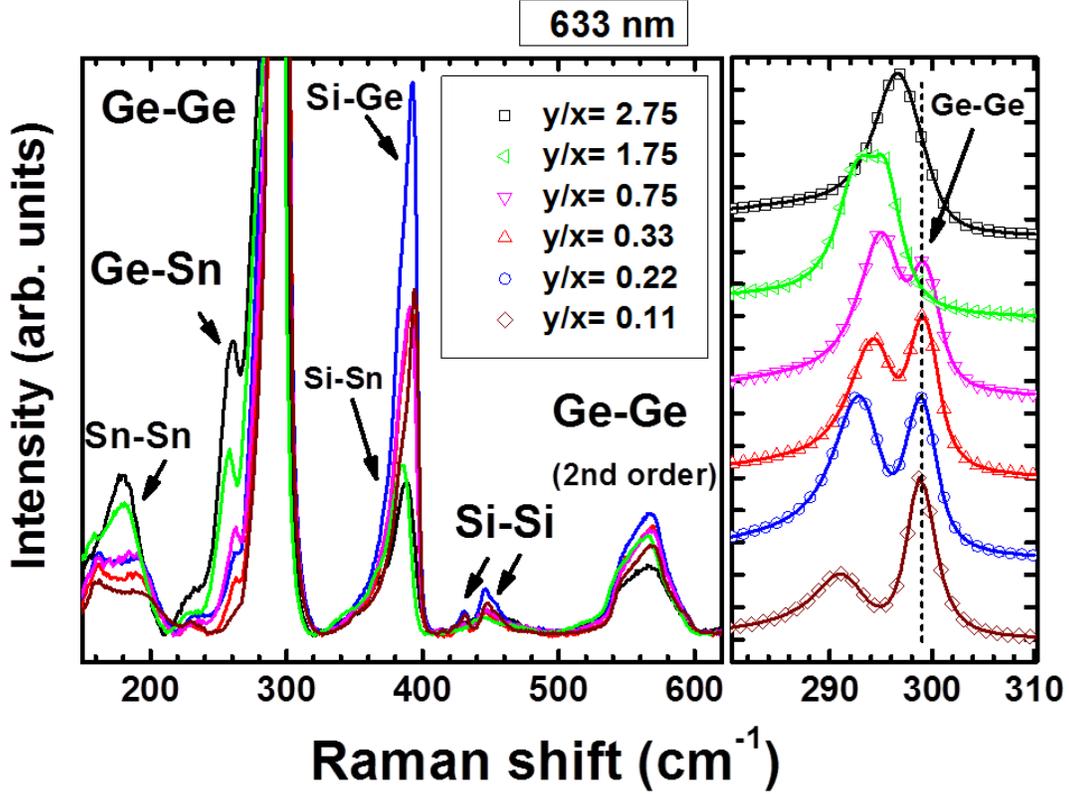


Figure 6.3 - (Left) Raman spectra of the  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_y$  layers at different compositions. The corresponding  $y/x$  ratio is also indicated. The spectra were recorded using the excitation wavelength of 633 nm. (Right) The same spectra shown near the Ge-Ge mode.

In order to address the interplay between composition and strain and evaluate the latter in ternary layers, we introduce, based on the analysis in Ref.[40], the following set of equations relating the three modes Ge-Ge, Si-Si, and Si-Ge to strain and composition

$$\begin{cases} \omega_{\text{Ge-Ge}} = \omega_0^{\text{Ge}} - a_{\text{Ge-Ge}}^{\text{GeSi}}x - a_{\text{Ge-Ge}}^{\text{GeSn}}y + b_{\text{Ge-Ge}}\varepsilon \\ \omega_{\text{Si-Si}} = \omega_0^{\text{Si}} - a_{\text{Si-Si}}^{\text{GeSi}}(1-x-y) - a_{\text{Si-Si}}^{\text{SiSn}}y + b_{\text{Si-Si}}\varepsilon \\ \omega_{\text{Si-Ge}} = \omega_{0,\text{Si-Ge}}^{\text{GeSi}}(x,y) - a_{\text{Si-Ge}}y + b_{\text{Si-Ge}}\varepsilon \end{cases} \quad (6.1)$$

Where  $\omega_0^{Ge} = 301 \text{ cm}^{-1}$  and  $\omega_0^{Si} = 520 \text{ cm}^{-1}$  correspond to Raman shifts of Ge-Ge and Si-Si modes in bulk Ge and Si, respectively.  $\varepsilon$  is the in-plane strain and  $a$ ,  $b$  are linear coefficients associated with composition and strain, respectively. Herein, we used the following  $b$  parameters: [65]–[67]  $b_{Ge-Ge} = -415 \text{ cm}^{-1}$ ,  $b_{Si-Si} = -984 \text{ cm}^{-1}$ , and  $b_{Si-Ge} = -575 \text{ cm}^{-1}$ . The parameter  $\omega_{0, Si-Ge}^{GeSi}(x, y)$ , the position of Si-Ge peak in SiGe alloy, is given by an empirical polynomial expression reported by Shin et al.[68] The parameters  $a$  are estimated by fitting our experimental data. For this, we first extracted lattice parameters from RSM data and then estimated the corresponding strain in the ternary layers (Table 6.2). Assuming a tetragonal distortion of the lattice parameter is expressed as  $a_{0,exp} = \frac{a_{\perp} + \frac{2C_{12}}{C_{11}}a_{//}}{\frac{2C_{12}}{C_{11}} + 1}$ , where  $C_{11}$  and  $C_{12}$  are the elastic constants of SiGeSn alloy linearly extrapolated from Ge, Si, and  $\alpha$ -Sn. Additionally, we also calculated the lattice parameters of the investigated ternary layers using the expression obtained from EPM [61] studies (Table 6.2). For the sake of comparison, lattice parameters are also calculated using Vegard's law. As a general trend, lattice parameters as measured by RSM are in good agreement with both Vegard's law and EPM. However, the latter seems to be a better approximation when the relative amount of Sn is high ( $y/x = 2.75$  and  $1.75$ ). Subsequently, the in-plane strain is calculated using lattice parameters ( $a_{0,RSM}$ ) extracted from the RSM measurements using the following equation:  $\varepsilon_{RSM} = \frac{a_{//} - a_{0,RSM}}{a_{0,RSM}}$ .

Table 6.2 - The in-plane strain in the grown SiGeSn layers obtained from x-ray data compared to the calculated values using EPM and SE models. The composition was measured using RBS. In-plane lattice and out-of-plane lattice parameters are obtained from RSM analyses.

$y/x$	Thicknes s (nm)	Growth temperature (°C)	$a_{//}$ (Å)	$a_{\perp}$ (Å)	$a_{0,RSM}$ (Å)	$a_{0,Vegard}$ (Å)	$a_{0,EPM}$ (Å)	$\varepsilon_{RSM}$ (%)	$\varepsilon_{SE}$ (%)
0.33	45	425	5.661	5.652	5.656	5.664	5.667	0.09	-0.11
0.22	65	450	5.668	5.629	5.646	5.650	5.653	0.39	0.27
2.75	53	350	5.668	5.826	5.758	5.740	5.755	-1.56	-1.52
0.75	54	400	5.665	5.709	5.690	5.689	5.697	-0.44	-0.56
0.11	57	475	5.662	5.607	5.631	5.631	5.630	0.56	0.56
1.75	40	375	5.660	5.756	5.715	5.707	5.717	-0.96	-0.99

Moreover, based on lattice parameter calculations ( $a_{0,EPM}$ ) reported in Ref.[61], we also

introduce a semi-empirical (SE) model to calculate the strain summaries the results obtained from RSM experiments and SE model. A perfect agreement between the two methods is observed for some alloys ( $y/x = 2.75, 1.75, \text{ and } 0.11$ ), but for others, EPM calculations seem to slightly overestimate the lattice parameter thus leading to lower strain values. As anticipated, the residual strain is sensitive to both Si and Sn composition. As a general trend, we observed that strain decreases (i.e., the ternary layer becomes under an increasing compression) as  $y/x$  ratio increases and roughly varies as  $\varepsilon \approx 1 - 1.57 \times \sqrt{y/x}$  for  $0.1 \leq y/x \leq 2.75$ . From this trend, a fully relaxed ternary layer should correspond to  $y/x \approx 0.35$ .

To estimate strain and composition from Raman spectra, the above set of equations (6.1) needs to be solved. Towards this end, we obtained the parameters  $a$  by fitting the evolution of Raman peak positions using the following expression:  $f(x, y) = \omega_{Ge-Ge}^{GeSiSn} - \omega_0^{Ge} - b_{Ge-Ge} \varepsilon_{RSM} = -a_{Ge-Ge}^{GeSi} x - a_{Ge-Ge}^{GeSn} y$  to estimate  $a_{Ge-Ge}^{GeSi}$  and  $a_{Ge-Ge}^{GeSn}$  parameters. The fit gives  $a_{Ge-Ge}^{GeSi} = 19.2 \text{ cm}^{-1}$  and  $a_{Ge-Ge}^{GeSn} = 93.5 \text{ cm}^{-1}$ . We also extended the fit to Si-Si and Si-Ge modes and obtained  $a_{Si-Si}^{GeSi} = 80 \text{ cm}^{-1}$ ,  $a_{Si-Si}^{SiSn} = 160 \text{ cm}^{-1}$  and  $a_{Si-Ge} = 166 \text{ cm}^{-1}$ . Thus, the composition and strain can be directly evaluated from the measured  $\omega_{Ge-Ge}$ ,  $\omega_{Si-Si}$  and  $\omega_{Si-Ge}$  see Table 6.3. This table compares Raman data to RBS (composition) and RSM (strain) data. It is noteworthy that strain and composition of different ternary layers estimated from Raman data agree reasonably well with the combined RBS and RSM data sets. Therefore, the above analysis confirms that Raman spectroscopy can be utilized for a straightforward and accurate characterization of strain and composition in SiGeSn ternary layers.

Table 6.3 - Composition and strain obtained from Raman data by solving the set of equations (6.1) as described in the text. Also shown are the composition and strain measured by RBS and RSM, respectively.

RBS/RSM			Raman		
$x$ (%)	$y$ (%)	$\varepsilon_{RSM}$ (%)	$x$ (%)	$y$ (%)	$\varepsilon$ (%)
12	4	0.09	13	4	0.20
18	4	0.39	16	4	0.32
4	11	-1.56	3	11	-1.68
8	6	-0.44	11	6	-0.34
19	2	0.56	21	3	0.67

## 6.6 Conclusion

In summary, we have investigated the behavior of Raman vibrational modes in SiGeSn layers grown on Ge virtual substrates using reduced pressure chemical vapor deposition. The use of several excitations was effective to accurately analyze Raman modes in ternary layers with uniform Si and Sn content in 4–19 and 2–12 at. % ranges, respectively. Particularly, by using a 633 nm laser excitation, it becomes possible to detect all first order vibrational modes. The influence of both strain and composition on these modes was addressed and discussed based on RSM data and recent theoretical calculations. Finally, we demonstrated that Raman spectroscopy can be utilized to accurately estimate both strain and composition in SiGeSn ternary layers.

O.M. acknowledges funding from NSERC-Canada (Discovery Grants), Canada Research Chair, and Fondation de l'École Polytechnique de Montreal.

## 6.7 Information complémentaire

L'échantillon  $\text{Si}_{0,04}\text{Ge}_{0,89}\text{Sn}_{0,07}$  ( $y/x= 1,75$ ), n'a pas été utilisé pour l'ajustement des différents paramètres du modèle, équations (4.1). C'est pour cette raison qu'il n'apparaît pas dans le Table 6.3. La raison est que son mode Ge-Ge, voir Figure 6.3, présente un élargissement marqué comparativement aux autres échantillons. Cet élargissement est probablement dû à la présence de défauts dans la structure de la couche.

## CHAPITRE 7 LA DYNAMIQUE DE LA SÉPARATION DE PHASES LORS DU RECUIT DU GERMANIUM-ÉTAIN ET DU SILICIUM- GERMANIUM-ÉTAIN

### 7.1 Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter la dynamique de séparation de phase des alliages métastables binaires GeSn et ternaires SiGeSn pendant le recuit. En effet, il est important de déterminer la température critique à laquelle la séparation de phase survient afin de, par la suite, établir l'intervalle de température dans laquelle l'intégrité du matériel est préservée. C'est-à-dire que les propriétés structurales et la composition de l'alliage ne sont pas affectées. Ces informations seront très importantes lors de la fabrication de dispositifs puisque le recuit est un traitement standard dans de nombreux procédés de fabrication. La stabilité thermique de ces alliages est donc une information cruciale à connaître afin d'assurer la performance du dispositif.

Le recuit d'échantillons sous microscope LEEM/PEEM a permis d'observer pour la première fois la séparation de phase en « temps réel » de ces matériaux en fonction de la température. Sans surprise, la majorité des échantillons recuits montrent un comportement semblable à celui illustré à la Figure 2.5, c'est-à-dire que la ségrégation du Sn menant à la formation d'îlots immobiles survient à différentes températures selon l'échantillon. Néanmoins, l'alliage binaire avec la plus forte concentration de Sn étudié dans ce travail ( $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$ ) montre un comportement semblable à celui montré à la Figure 2.6 où les îlots (gouttelettes dans notre cas) riches en Sn se déplacent de façon ordonnée. La microscopie en « temps réel » permet non seulement d'observer le phénomène, mais aussi de caractériser deux régimes distincts lors de la séparation de phases durant le recuit de cet échantillon. Ces deux régimes précèdent le processus classique du mûrissement d'Ostwald qui caractérise le transport de masse à la surface. Ce chapitre présentera majoritairement les observations sur ces deux régimes de séparation de phases de l'alliage binaire  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$ . Nous présenterons d'abord le premier régime (régime I) de séparation de phase du  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$  qui est brutale et donne lieu à la formation de gouttelettes se déplaçant en surface selon des directions cristallographiques bien précises. Nous discuterons ensuite plus en détail de l'observation étonnante d'oscillations le long du parcours de ces gouttelettes. Puis, nous présenterons le deuxième régime (régime II) impliquant des processus relativement lents

caractérisés par ce que l'on interprète comme un mouillage quasi-partiel de la surface. Finalement, nous comparons le comportement thermique des alliages binaires et ternaires.

## 7.2 Résultats : Séparation de phase de l'alliage binaire GeSn

### 7.2.1 Observation *in situ* de la dynamique de séparation de phases en surface (Régime I)

Rappelons que l'échantillon  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$  (identifié 20130321a dans le Tableau 5.1) a une épaisseur de 28 nm et a été crû à 375 °C. La séparation de phases du  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$  survient à une température critique particulière. Le recuit à cette température conduit à l'apparition de gouttelettes de Sn en surface (nous employons le terme « gouttelette » ici au lieu « d'îlot » parce que le diagramme d'équilibre du GeSn prévoit une phase liquide riche en Sn à cette température comme nous le verrons plus tard). La température critique de l'échantillon  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$  est de ~460 °C d'après les expériences PEEM. En effet, trois échantillons identiques de  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$  montrent des signes de séparation de phase à une température moyenne de 461 °C avec un écart type de 5 °C. À partir de cette température critique, nous voyons l'apparition de gouttelettes riches en Sn formant des structures ordonnées comme le montre la Figure 7.1. Ces gouttelettes laissent sur leurs sillages des traces majoritairement orientées selon la famille de directions cristallographiques  $\langle 110 \rangle$  et en moins grande proportion selon les directions  $\langle 100 \rangle$ . Cette succession d'événements constitue le régime I. Chaque gouttelette, d'un diamètre entre 200 nm et 1  $\mu\text{m}$  typiquement, possède une trace caractérisée par une oscillation dans le contraste des clichés PEEM (d'une longueur d'onde du même ordre de grandeur que le diamètre de la gouttelette). Cette oscillation est caractéristique des traces orientées selon les directions  $\langle 110 \rangle$ .

À 484 °C, la Figure 7.1a2)-a3) montre que la surface du  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$  se fait lentement recouvrir par le contraste brillant, ce que nous appellerons le régime II. Il est à noter que le contraste des clichés PEEM a une contribution morphologique et chimique (travail de sortie). En effet, les travaux de sortie du Sn ( $\phi_{\text{Sn}}$ ) et du Ge ( $\phi_{\text{Ge}}$ ) sont respectivement de 4,28 eV et 5,15 eV. Ces valeurs sont obtenues à l'aide d'une technique utilisant l'effet photoélectrique[69]–[71]. Étant donné que l'énergie des photons incidents (4,9 eV) est supérieure à  $\phi_{\text{Sn}}$  et inférieure à  $\phi_{\text{Ge}}$ , l'intensité des clichés PEEM sera directement liée à la concentration en Sn à la surface.

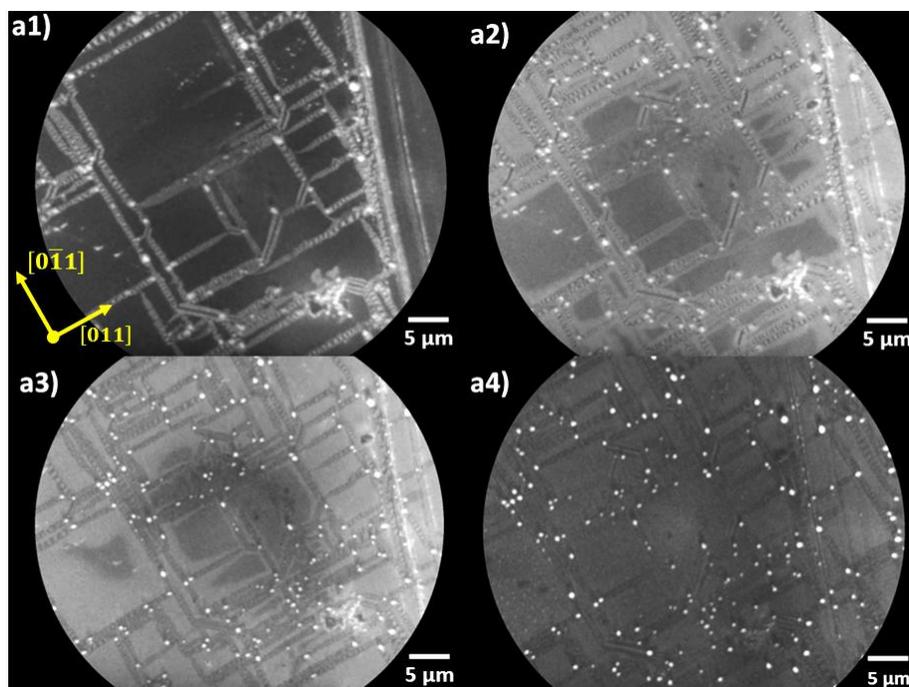


Figure 7.1 - Clichés d'un vidéo PEEM exposant l'évolution de la surface de l'échantillon de  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$  pendant le recuit après l'apparition des gouttelettes. (a1) Évolution de la surface à une température de  $T=460\text{ °C}$  à un temps arbitraire  $t_0$ , (a2) à  $T=484\text{ °C}$ ,  $t_0 + 100\text{ s}$ , (a3) à  $T=530\text{ °C}$ ,  $t_0 + 215\text{ s}$ , (a4) à  $T=640\text{ °C}$ ,  $t_0 + 547\text{ s}$ . Vidéo pris à une fréquence d'acquisition de  $0,2\text{ images/s}$  avec un temps d'exposition de  $3\text{ s}$ .

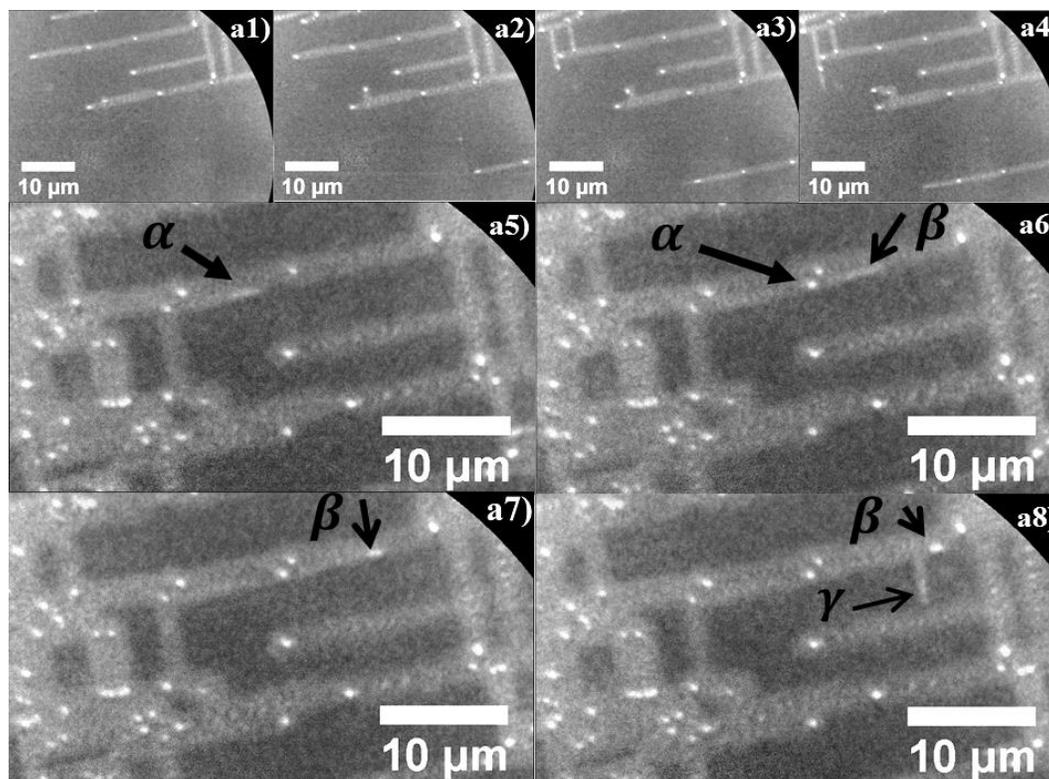


Figure 7.2 – Clichés d’un vidéo PEEM exposant la dynamique des gouttelettes d’un échantillon de  $\text{Ge}_{0.91}\text{Sn}_{0.09}$  recuit à  $460\text{ °C}$  (régime I). (a1) Au temps  $t_0$  (arbitraire), (a2)  $t_0 + 1.2\text{ s}$ , (a3)  $t_0 + 2.4\text{ s}$ , (a4)  $t_0 + 2.8\text{ s}$ , (a5)  $t_0 + 8.4\text{ s}$ , (a6)  $t_0 + 9.2\text{ s}$ , (a7)  $t_0 + 9.6\text{ s}$ , (a8)  $t_0 + 10.8\text{ s}$ .

La littérature rapporte une température critique de la ségrégation de surface de  $450\text{ °C}$  pour un échantillon de  $\text{Ge}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}/\text{Ge}$  (30 nm d’épaisseur) recuit pendant 1 minute [72] ce qui concorde raisonnablement avec nos valeurs. Afin de mettre en évidence le déplacement des gouttelettes, la fréquence d’acquisition de l’enregistrement a été augmentée à 2,5 images/s pour un temps d’exposition de 0,3 s. Le résultat à la Figure 7.2 présente les 11 premières secondes qui suivent l’apparition des premières gouttelettes dans le champ de vision. Sur les quatre premières images du vidéo PEEM Figure 7.2a1)-a4), nous voyons l’apparition progressive de traces et des gouttelettes. Par exemple, dans le coin inférieur droit, nous voyons une trace laissant sur son passage des gouttelettes séparées par une distance avoisinant les  $10\text{ }\mu\text{m}$ . Sur la Figure 7.2a5) (une vue rapprochée du même vidéo), les flèches noires indiquent clairement que la gouttelette  $\alpha$  est en mouvement le long de la direction cristallographique  $\langle 110 \rangle$ . Le déplacement latéral de la gouttelette crée la trace, contrairement au mécanisme récemment proposé par l’équipe de

Stanford [72] suggérant que les traces et les gouttelettes sont produites suivant des processus indépendants. Mentionnons que la gouttelette semble être allongée le long de sa trajectoire (légèrement flou sur les clichés PEEM). Cette déformation est probablement due au temps d'exposition trop long pour capter une image nette de la gouttelette en mouvement. La gouttelette finit par s'immobiliser à la Figure 7.2a6) laissant la chance à la gouttelette  $\beta$  de poursuivre son chemin dans la même direction. À son tour, la gouttelette  $\beta$  s'immobilise, (Figure 7.2a7)), mais momentanément cette fois-ci, puis nous observons le départ d'une nouvelle gouttelette  $\gamma$  perpendiculaire à la direction de  $\beta$  Figure 7.2a8). Finalement la gouttelette  $\beta$  s'immobilise un peu plus loin. Curieusement, les observations PEEM montrent que les gouttelettes dans leur déplacement évitent toujours les traces laissées par les autres gouttelettes. Ce phénomène indique que les gouttelettes favorisent les surfaces intactes et que la force derrière leur déplacement tire son existence de la différence entre la surface devant et derrière des gouttelettes. Ces mécanismes seront discutés dans les sections suivantes.

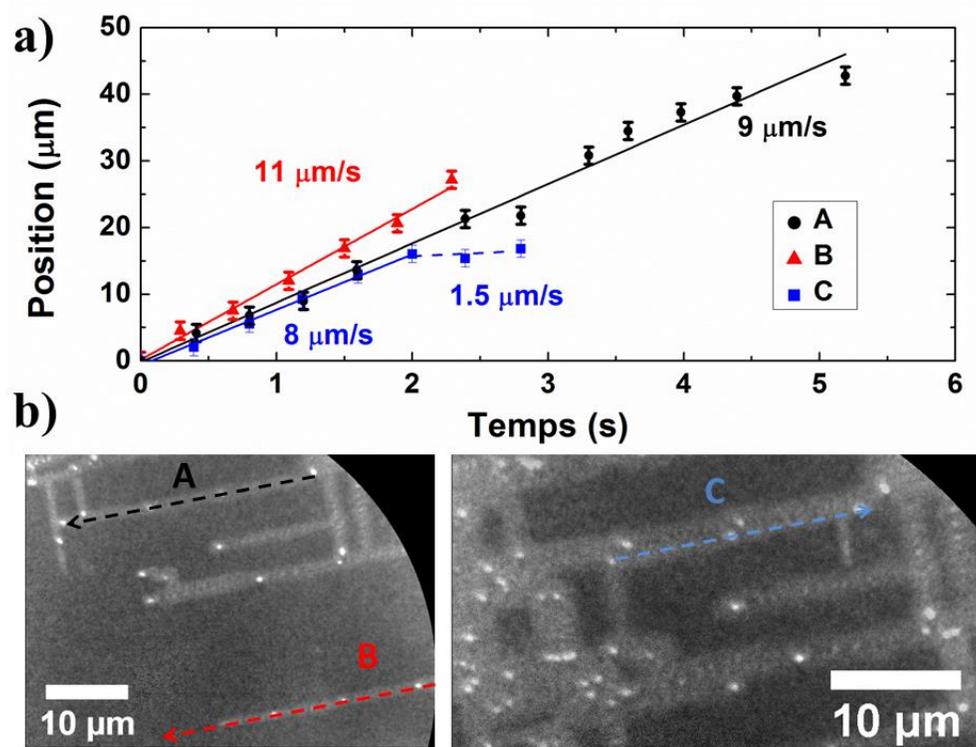


Figure 7.3 – (a) Vitesse des gouttelettes le long des trois différentes traces A, B et C. (b) Clichés PEEM identifiant les trois traces A, B et C.

La Figure 7.3a), présente le déplacement des gouttelettes le long des trois traces A, B et C, identifiées sur les clichés PEEM, voir Figure 7.3b). L'ordonnée représente la position de la gouttelette en mouvement par rapport à la base de la flèche pointillée correspondante sur les clichés PEEM. La vitesse des gouttelettes est de 9  $\mu\text{m/s}$  en moyenne. Il est intéressant de constater le ralentissement de la gouttelette  $\beta$  dont la vitesse passe de 8  $\mu\text{m/s}$  à 1.5  $\mu\text{m/s}$  au moment du départ de la gouttelette  $\gamma$ .

Plusieurs groupes ont rapporté l'observation de particules riches en Sn précédées de traces s'apparentant à ce qui est présenté dans ce travail pendant la croissance ou après recuit d'échantillons de GeSn/Ge(100)[42], [72]–[75]. Tous ces groupes ont observé ce phénomène à l'aide de techniques *ex situ* et n'ont pu que présumer le mouvement des gouttelettes. Notre travail présente donc la première observation en temps réel de la dynamique de la séparation de phases après recuit du GeSn. Nos observations permettent de révéler pour la première fois la complexité des processus gouvernant l'instabilité thermique du GeSn. Le mouvement des « particules blanches » en surface appuie le fait que celles-ci sont des gouttelettes riches en Sn, ce qu'appuie le diagramme d'équilibre du GeSn qui prédit la coexistence d'une phase à 90 % solide composée à 1 % de Sn et les 10 % restant constitué d'un liquide composé à 94% de Sn à 460 °C (Figure 7.4). Les gouttelettes et les traces doivent donc être riches en Sn d'après les clichés PEEM. Pour appuyer cette affirmation, la composition de surface a été déterminée à l'aide de la spectroscopie AES après le refroidissement de l'échantillon à température ambiante. Une fois que l'échantillon atteint la température ambiante, la séparation de phases du Ge et du Sn dans les gouttelettes (solides) est visible sur les images SEM, voir Figure A.1c). La composition de la zone brillante sur la gouttelette de l'image SEM est d'environ 60 % de Sn tandis que la zone sombre est composée de 8 % de Sn. Nous observons aussi une composition entre 6 et 8 % de Sn sur les terrasses et de 13 % sur les traces. N'oublions pas que la spectroscopie Auger ne donne que la composition de surface de l'échantillon. Néanmoins, ces résultats montrent bien que les gouttelettes devaient être riches en Sn à haute température.

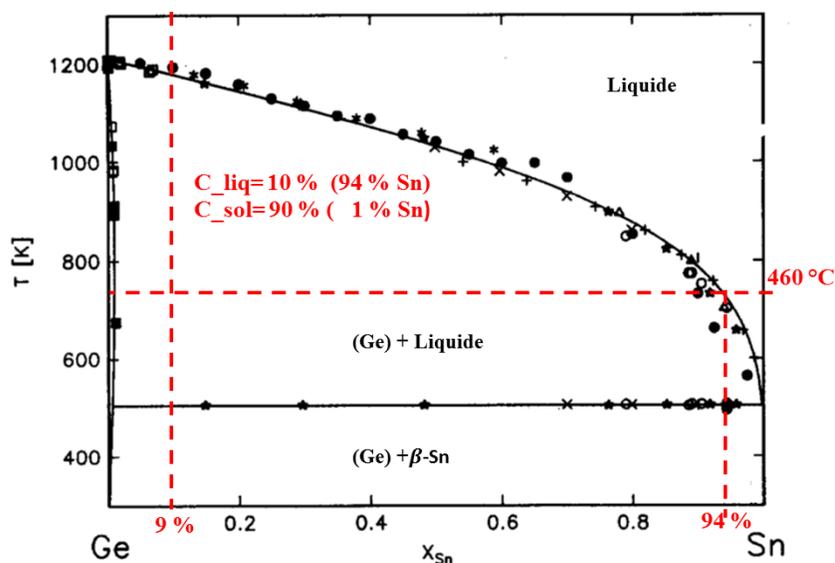


Figure 7.4 - Diagramme d'équilibre du GeSn mettant en évidence la proportion de phase solide et liquide à  $460^\circ\text{C}$ , [76]. ( $C_{liq}$  : fraction de phase liquide,  $C_{sol}$  : fraction de phase solide).

## 7.2.2 Description et provenance des traces

Focalisons maintenant notre attention sur les traces générées par les gouttelettes de Sn. La Figure 7.5a) présente les courbes de profil ainsi que la longueur d'onde  $\lambda$  associée (reliée à la fréquence spatiale) le long de 8 traces (le long des flèches) présentées à la Figure 7.5b). Toutes ces traces suivent la famille de directions  $\langle 110 \rangle$ . La position  $0 \mu\text{m}$  de l'abscisse des deux graphiques correspond à la base de ces flèches. La longueur d'onde  $\lambda$  est calculée à partir de la distance entre chaque maximum de la courbe de profil. La plus grande bosse à droite des courbes de profils correspond à la gouttelette. Le diamètre de ces gouttelettes est indiqué par une ligne pointillée sur les graphiques présentant  $\lambda$ . La Figure 7.5c) présente finalement la distribution du diamètre des gouttelettes sur le cliché PEEM.

Il est intéressant de noter que la longueur d'onde semble être liée au diamètre de la gouttelette en comparant les valeurs de  $\lambda$  et la droite pointillée. Bien que le cliché PEEM soit dominé par le contraste de travail de sortie, l'image AFM *ex situ* de la Figure A.2d) (annexe A) confirme que l'oscillation est due à la morphologie de la surface. Dans le cas des traces suivant les directions  $\langle 100 \rangle$ , le profil transversal des clichés PEEM montre un profil en bosses de chameau (voir

l'encadré du coin inférieur droit de la Figure 7.5b)). Néanmoins, l'image AFM (Figure A.2d) de l'annexe A montre que ce profil (après refroidissement) suit le profil d'une bosse de dromadaire.

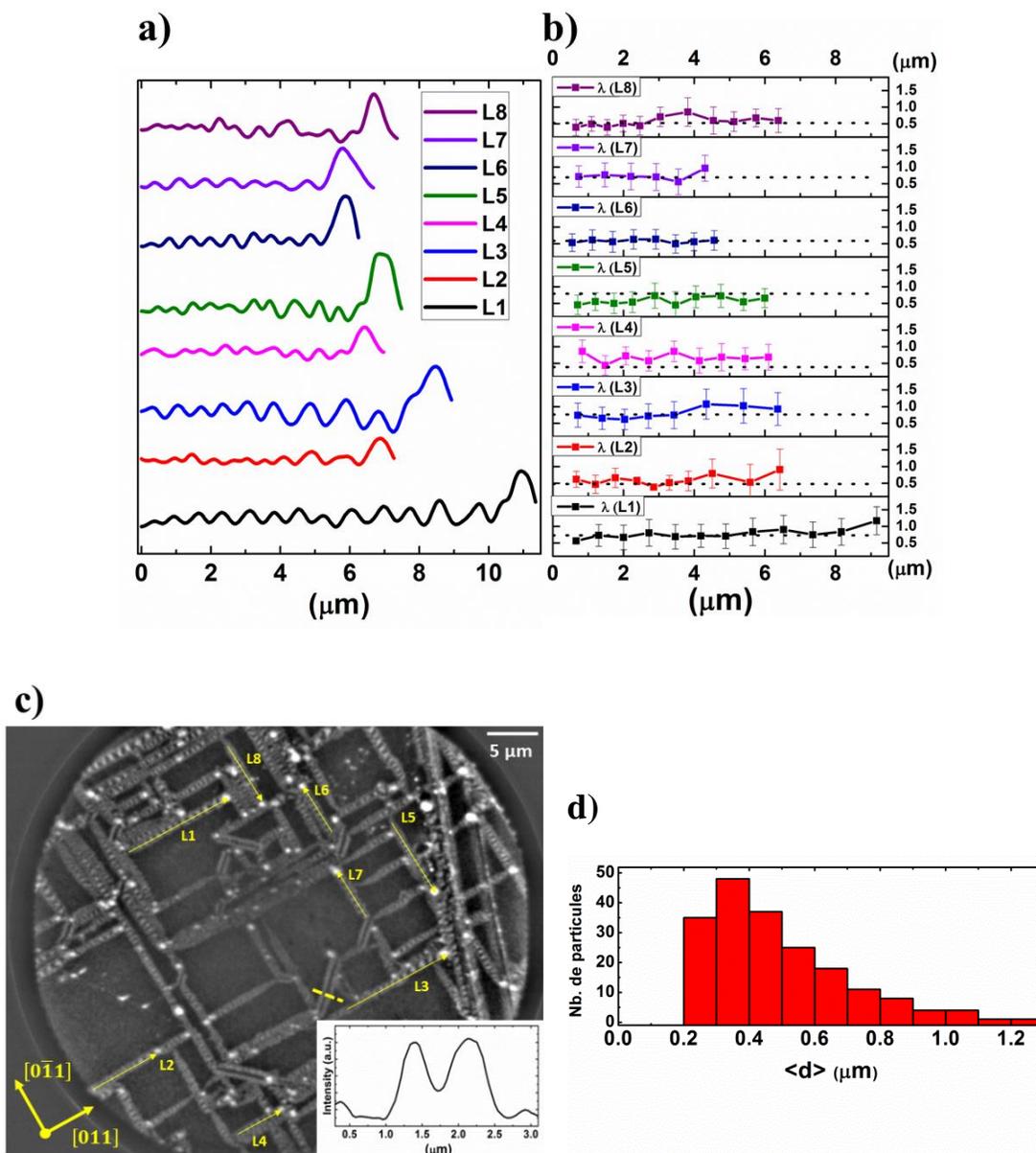


Figure 7.5 – (a) Courbes de profil le long des traces (variation de l'intensité dans les clichés PEEM) et (b) la longueur d'onde  $\lambda$  le long de la trace associée. Le diamètre de la gouttelette est indiqué par une ligne pointillée sur le graphique des longueurs d'onde. (c) Cliché PEEM à  $\sim 460$  °C dont le contraste a été rehaussé afin de mettre en évidence l'oscillation le long des traces. Cette oscillation apparaît sur les traces orientées dans les directions  $\langle 110 \rangle$ . Le profil (de la ligne

pointillée) en « bosses de chameau » caractéristique des traces orientées selon la direction  $\langle 100 \rangle$  est présenté dans le coin inférieur droit du cliché PEEM. (d) Distribution du diamètre moyen des gouttelettes du cliché PEEM.

Parmi les études qui présentent ce genre de traces, celles-ci peuvent être classées selon deux catégories : celles qui suivent des directions cristallographiques particulières et celles qui n'en suivent pas. Par exemple, des traces suivant les directions  $\langle 100 \rangle$  ont été observées lors de recuit de couches de  $\text{Ge}_{1-z}\text{Sn}_z$  ( $0,05 \leq z \leq 0,07$ ) entre 15 et 60 nm d'épaisseur crues sur Si(100) [42], [73]. On montre aussi un profil oscillatoire sur certaines traces avec une longueur d'onde de ( $\sim 0,13 \mu\text{m}$ ) plus faible comparativement à nos observations, entre 0,3 et 1,0  $\mu\text{m}$ . L'observation de traces suivant des directions spécifiques a aussi été rapportée pour un échantillon de  $\text{Ge}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}$  de 30 nm d'épaisseur crû sur un substrat virtuel de Ge/Si(100), sans pour autant mentionner la direction majoritaire des traces. Cette première catégorie a pour point commun l'épaisseur très mince des couches ( $< 60\text{nm}$ ). La seconde catégorie rassemble deux études [74], [75] faites sur des couches de  $\text{Ge}_{1-z}\text{Sn}_z$  ( $0,075 \leq z \leq 0,11$ ) d'épaisseur entre 100 et 105 nm crues sur substrat de Ge(001). Les traces observées dans ces cas ne semblent pas suivre de directions spécifiques sauf, dans le cas du groupe nippon, une légère tendance à suivre les directions  $\langle 100 \rangle$ . Ces observations supportent le fait que l'aspect ordonné de ces traces peut être expliqué par la présence d'un réseau de dislocations de désaccord de maille à l'interface GeSn/Ge qui induit un champ de contrainte en surface. En effet, plus les dislocations sont proches de la surface (ce qui est directement lié à l'épaisseur de la couche), plus le champ de contrainte sera important en surface et pourra guider les gouttelettes dans leur déplacement. Dans le cas de l'échantillon  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$ , la contrainte dans la couche, soit -1,34 % sous compression d'après les mesures XRD, tend à générer des dislocations Lomer à  $90^\circ$  les unes des autres dans le plan de l'interface GeSn/Ge afin de relaxer la couche. Les dislocations Lomer présentent sont le résultat de l'interaction de dislocations (glissant sur les plans  $\{111\}$ ) dont les vecteurs de Burger forment un angle de  $60^\circ$  induisant une déformation plastique (relaxation de la couche). Ces plans interceptent la surface (001) selon les directions  $\langle 110 \rangle$  créant ainsi un patron *cross-hatch* en surface [77]. En effet, un patron *cross-hatch* est visible sur les images AFM à la surface de notre échantillon  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$  avant recuit, voir Figure A.2a)-b) à l'annexe A. Cela suggère donc que les

gouttelettes riches en Sn peuvent être guidées par cette morphologie quadrillée. Cette hypothèse est en accord avec les observations récentes du déplacement de gouttelettes Ga sur GaAs qui se produit préférentiellement dans les directions  $\langle 110 \rangle$  et guidées par un réseau de dislocations [78].

Finalement, les spectres Raman avant et après recuit sont présentés en annexe à la Figure A. 3 montrant la diminution de la quantité de Sn dans la couche de  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$ . En effet, cette diminution est supportée par la diminution de l'intensité du mode Ge-Sn en fonction de la température et le décalage en énergie du mode Ge-Ge dont la valeur s'approche de celle pour une couche de Ge pure relaxée, c.-à-d.  $301 \text{ cm}^{-1}$ .

### 7.2.3 Mouillage des terrasses (Régime II)

Portons maintenant notre attention sur le régime II de la séparation de phases qui survient approximativement lorsque les gouttelettes arrêtent de se déplacer. En effet, selon nos observations, les gouttelettes s'arrêtent ou dévient de leur trajectoire lorsqu'elles rencontrent la trace d'une autre gouttelette. Cela mène inévitablement à l'immobilisation de toutes les gouttelettes au bout d'un moment. Puisque la force appliquée sur les gouttelettes est nécessairement un gradient d'énergie en surface (discuté plus en détail à la section 7.2.4) la gouttelette aura tendance à favoriser le mouvement dans la direction où la surface a conservé son intégrité c.-à-d. qu'aucune gouttelette ne l'a parcouru, modifiant localement sa structure. Il y a alors une différence d'énergie entre l'avant (surface intacte) et l'arrière (trace) de la gouttelette permettant le mouvement de celle-ci. Une fois que toutes les gouttelettes se sont immobilisées, un phénomène de transport de masse fait en sorte que l'espace cloisonné par les traces (terrasses) se fait recouvrir par du Sn liquide. Nous interprétons ce phénomène comme un mouillage quasi-partiel des terrasses [79]. Ce phénomène sera approfondi dans le paragraphe suivant. Les terrasses ayant un contraste sombre, passent progressivement à un contraste clair comme le montre la Figure 7.6. Ce contraste clair est associé au Sn liquide pour les raisons mentionnées plus tôt. Les terrasses sont recouvertes à partir de la droite où la majorité des gouttelettes en périphérie des terrasses se trouvent. Notons que le mouillage s'effectue sans faire disparaître les gouttelettes qui restent immobiles.

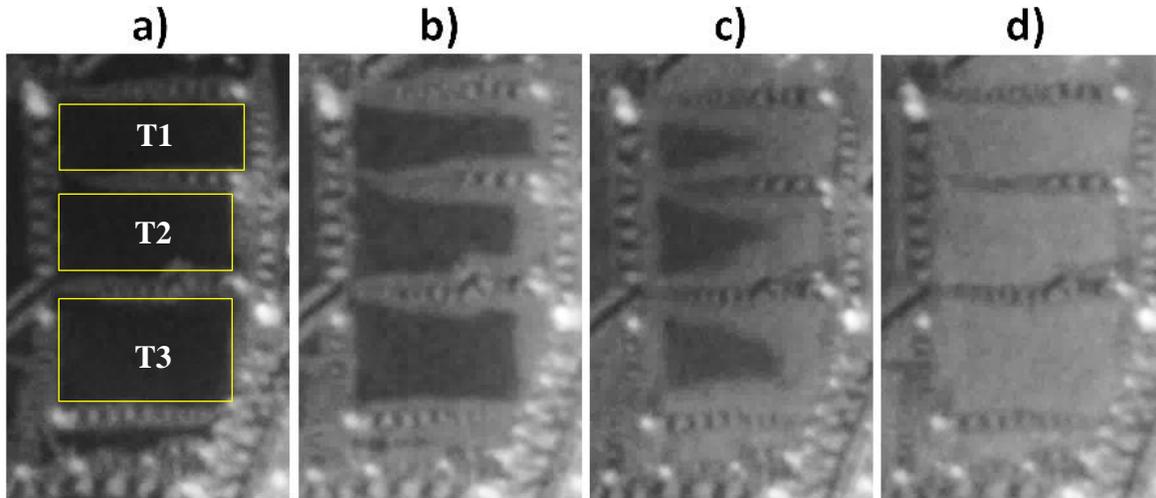


Figure 7.6 – Mouillage des terrasses T1, T2 et T3 (régime II). Chaque cliché a une dimension de  $9 \mu\text{m} \times 14 \mu\text{m}$ . (a) Température de  $T= 460 \text{ }^\circ\text{C}$ , au temps  $t_0$ . (b)  $T= 480 \text{ }^\circ\text{C}$ , au temps  $t_0 + 195 \text{ s}$ . (c)  $T= 492 \text{ }^\circ\text{C}$ , au temps  $t_0 + 422 \text{ s}$ . (d)  $T= 514 \text{ }^\circ\text{C}$ , au temps  $t_0 + 695 \text{ s}$ .

Le mouillage quasi-partiel s'appuie sur le fait que le Sn ait une faible tension de surface. Une observation similaire a été rapportée dans une étude sur la croissance de nano-fils de Si en utilisant le Sn comme catalyseur selon le procédé VLS (vapeur-liquide-solide) à une température de croissance entre  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  [80]. La croissance VLS commence avec un substrat de verre recouvert de  $\text{SnO}_2$ . En chauffant, le Sn forme des gouttelettes liquides qui servent de site préférentiel (catalyseur) pour la croissance des nanofils de Si. Lorsque le  $\text{SiH}_4$  est introduit, les molécules se dissocient à l'endroit des gouttelettes de Sn libérant des atomes de Si permettant la croissance de nanofils. Après coup, la gouttelette de Sn, toujours présente au sommet du nanofil, mouille les parois du nanofil. Ce type de mouillage est appelé mouillage quasi-partiel (*pseudopartial wetting*). Ce mouillage peut être expliqué en considérant l'énergie libre par unité de surface  $F \text{ [J/m}^2\text{]}$  d'un film liquide d'épaisseur  $e$ . En effet, l'énergie libre d'un film de liquide non volatil sur une surface plane idéale est définie par les relations suivantes [79] :

$$F(e) = \gamma_{sl} + \gamma_{vl} + P(e) \quad (7.1)$$

$$P(e) = \frac{A}{12\pi e^2} \quad (7.2)$$

$$P(e \rightarrow 0) = S = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma_{vl} \quad (7.3)$$

où  $\gamma_{sv}$ ,  $\gamma_{sl}$ ,  $\gamma_{vl}$ ,  $S$  et  $A$  sont respectivement la tension superficielle des interfaces solide/vapeur, solide/liquide, vapeur/liquide, le coefficient d'étalement et la différence entre deux constantes d'Hamaker. Notons que le terme « vapeur » est utilisé dans le cas général, puisque nos expériences se sont effectuées sous ultravide et que la croissance VLS est effectuée sous atmosphère de  $\text{SiH}_4$ . Le terme  $P(e)$  correspond aux interactions d'interface de longue portée et est équivalent au coefficient d'étalement lorsque l'épaisseur de la couche très petite. Le terme  $A$  vaut  $A_{sl} - A_{ll}$  où  $A_{sl}$  décrit l'interaction van der Waals (vdW) entre solide/liquide tandis que  $A_{ll}$  décrit l'interaction vdW dans le liquide. Lorsque  $A < 0$  le mouillage est favorisé puisque l'interaction solide-liquide « coûte » moins en énergie. Pour le coefficient d'étalement, c'est lorsque  $S > 0$  que le mouillage est favorisé puisque la création d'une interface avec le liquide demande moins d'énergie que la création d'une interface solide/vapeur. Les paramètres  $A$  et  $S$  sont indépendants et leur signe définit l'état du mouillage (complet, partiel ou pseudopartiel). La Figure 7.7a) présente les différentes tensions superficielles impliquées à la ligne de contact d'une gouttelette de Sn sur une surface solide.

À l'équilibre statique, la loi de Young-Dupré stipule que  $\gamma_{vl} \cos(\theta) + \gamma_{sl} = \gamma_{sv}$ , qui est simplement un bilan des forces dans le plan du substrat. La ligne de contact est donc immobile et la goutte crée un angle  $\theta$  avec le solide. Pour le cas particulier où  $A < 0$  et  $S < 0$ , un mouillage quasi-partiel est possible comme l'indique la Figure 7.7b). En effet, dans ces conditions, un mince film liquide d'épaisseur  $e_m$  (correspondant à l'épaisseur qui minimise l'énergie libre  $\min(F(e)) = F(e_m)$ ) réussit à mouiller le voisinage de la gouttelette.

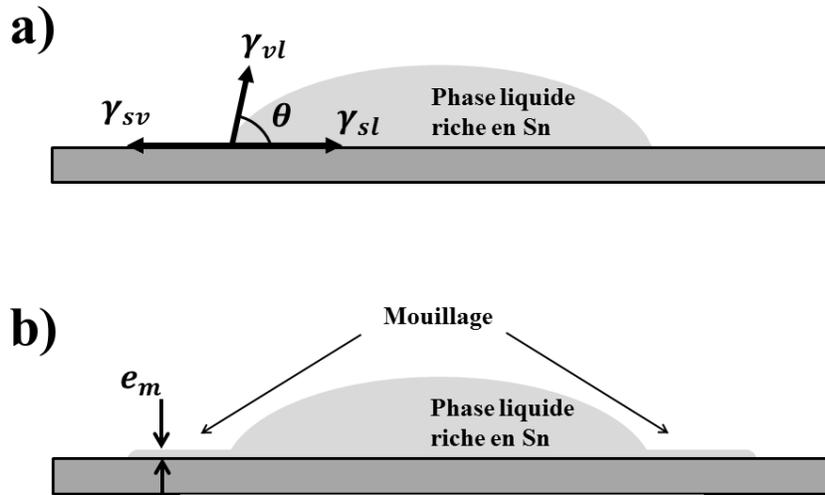


Figure 7.7 – (a) Schéma de l'équilibre des interfaces solide/vapeur, vapeur/liquide et solide/liquide à la ligne de contact d'une gouttelette de Sn sur une surface solide quelconque. Où l'angle  $\theta$  est l'angle de contact. (b) Schéma d'un mouillage pseudopartiel  $A < 0$  et  $S < 0$ .

Considérant ce mécanisme, ce mouillage pourrait expliquer le fait que les terrasses se recouvrent de Sn liquide sans l'observation de la disparition des gouttelettes. Néanmoins, la source du mouillage semble apparaître tout le long des traces, mais d'une façon non uniforme. En effet, la vitesse du front de propagation (frontière entre le contraste clair et sombre) n'est pas la même dépendamment où on se situe sur la terrasse. Le recouvrement complet s'accomplit de la droite vers la gauche comme le montre la Figure 7.6. La Figure 7.8a) présente la vitesse du front de propagation à l'intérieur de la terrasse T1 selon trois directions/positions différentes (directions/positions selon les flèches f1, f2 et f3) sur la terrasse. Les graphiques pour f1 et f2 montrent la vitesse de deux fronts de propagation soit un front venant du *haut* de la terrasse et un front du *bas* de la terrasse. On remarque que le front venant du *haut* est plus rapide que celui du *bas*,  $(2,2 \pm 0,3)$  nm/s et  $(2,6 \pm 0,4)$  nm/s comparativement à  $(0,7 \pm 0,3)$  et  $(1,2 \pm 0,8)$  nm/s comme le montre la Figure 7.8b). La vitesse du front de propagation a aussi été calculée dans le *coin* supérieur droit de la terrasse T1 à un angle de  $45^\circ$  selon la direction de la flèche f3. Nous voyons que la vitesse du front de propagation augmente significativement à  $(6,3 \pm 1,8)$  nm/s.

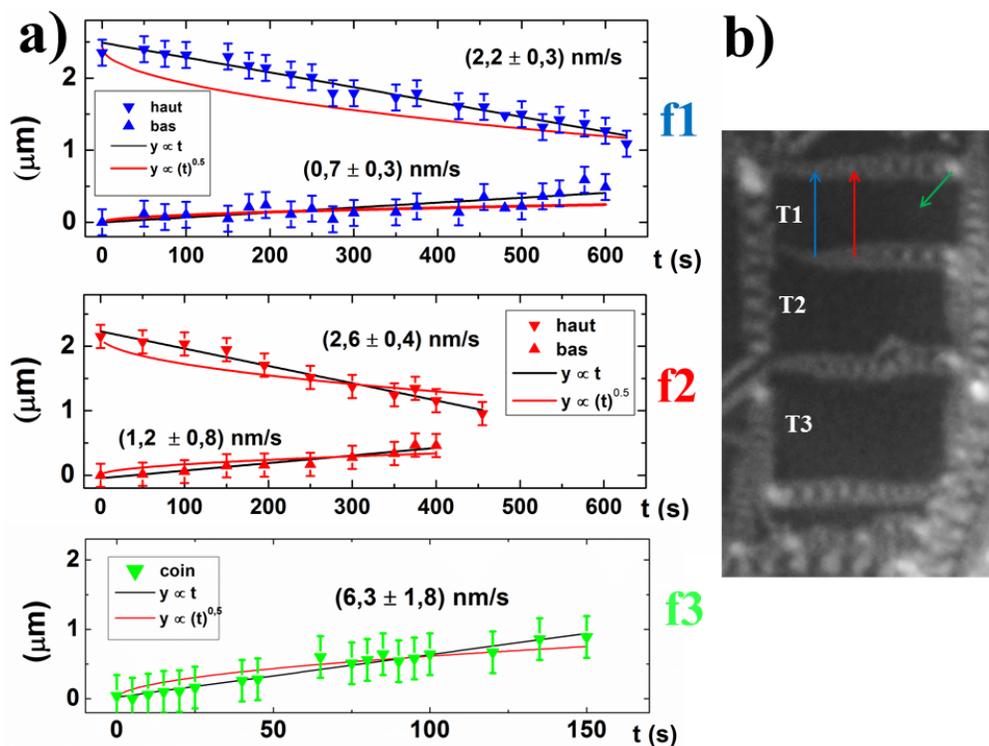


Figure 7.8 - (a) Vitesse du front de propagation du film de Sn liquide selon trois positions différentes (f1, f2, f3) correspondant aux flèches sur la terrasse T1. La vitesse est déterminée à partir des ajustements linéaires. (b) cliché PEEM. L'axe des ordonnées représente la distance entre la base de la flèche et le front de propagation.

Nous voyons donc que la vitesse de propagation est plus élevée selon que l'on se trouve plus proche de la gouttelette dans le coin supérieur droit ( $6,3 \pm 1,8$ ) nm/s ou plus loin ( $2,2 \pm 0,3$ ) nm/s et ( $2,6 \pm 0,4$ ) nm/s dans la terrasse T1. Le même phénomène survient sur les trois terrasses T1, T2 et T3. Cela appuie donc l'hypothèse du mouillage des terrasses par les gouttelettes. Néanmoins, la plus grosse gouttelette qui se trouve dans le coin supérieur gauche de la terrasse T1 ne semble jouer aucun rôle dans le phénomène de mouillage. Cette grosse gouttelette semble être décalée vers la gauche ce qui peut créer une barrière entre celle-ci et la terrasse. Précisons que ce phénomène de mouillage est présent sur l'ensemble des terrasses comme la montre la Figure 7.1.

La dynamique du recouvrement des terrasses peut être limitée par deux processus. Le processus le plus lent entre la diffusion « diffusion-limited » et une réaction chimique au front de diffusion

(là où les trois phases se touchent) « reaction-limited » déterminera le processus limitant. Dans le cas d'une gouttelette qui s'étend sur une surface, la relation qui lie son rayon en fonction du temps sera différente dépendamment du processus limitant. Dans le cas d'un étalement limité par une réaction chimique, la variation du rayon de cette gouttelette sera linéaire ( $R(t) \propto t$ ) avec le temps à température constante en considérant l'approximation du champ moyen [81]. Dans le cas d'un processus limité par la diffusion, le rayon suivra une loi racine carrée par rapport au temps ( $R(t) \propto \sqrt{t}$ ), dans le cas de gouttes isolées. La Figure 7.8a) montre un comportement linéaire entre le front de propagation et le temps, pendant un intervalle de temps où la température augmente d'environ 30 °C. La température du système semble donc avoir peu d'influence sur la vitesse du mouillage quasi-partiel. Un ajustement de la forme  $R(t) \propto \sqrt{t}$  a été ajouté à la Figure 7.8 en guise de comparaison. Nous voyons qu'une loi en racine carrée ne semble pas bien décrire les profils f1 et f2. Par contre, le profil f3 semble tout aussi bien être décrit par une relation en racine carrée que linéaire en considérant les barres d'erreur. Ces résultats montrent que le phénomène de recouvrement tend vers un processus « reaction limited » plutôt qu'un phénomène « diffusion limited ». Une hypothèse plausible serait que l'oxyde natif de la surface des terrasses soit désorbé au front de diffusion facilitant ainsi le mouillage. En effet, le mouillage est observé autour de 500 °C ce qui coïncide avec la température de désorption de l'oxyde natif de Ge [82]. On rapporte que l'oxyde natif principal du Ge est dans l'état d'oxydation  $\text{GeO}_2$  (stable jusqu'à 1170 °C), mais qu'il se décompose en  $\text{GeO}$  soit un composé volatil à basse température. La dynamique du mouillage serait donc limitée par la désoxydation donnant ainsi un comportement linéaire à la propagation du front de propagation en fonction du temps [83].

## 7.2.4 Discussion des résultats

Nous avons donc montré que la séparation de phases du  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$  se produit selon deux régimes distincts. Le régime I est caractérisé par la formation de gouttelettes riches en Sn (à ~460 °C) qui se mettent par la suite en mouvement selon des directions cristallographiques spécifiques laissant sur leur passage des traces. Plusieurs de ces traces présentent un profil oscillatoire le long de la direction de propagation des gouttelettes. Le régime II, quant à lui, est caractérisé par ce que nous interprétons comme un mouillage quasi-partiel des terrasses une fois que les gouttelettes de Sn s'immobilisent. Des gouttelettes laissant des traces sur leur passage ont déjà été observées dans d'autres types d'alliages semi-conducteurs. Par exemple, plusieurs systèmes du groupe III-V

comme le GaAs [84]–[86], GaP [87], InP [88], InAs, InSb [78] ou un système comme le AuSi [89] peuvent générer des gouttelettes qui se déplacent en surface parfois selon certaines directions préférentielles laissant parfois une trace sur leur passage avec un profil oscillatoire. Toutefois, la formation de ces gouttelettes est très différente de ce que nous avons obtenu pour GeSn. Par exemple, le système GaAs présente des gouttelettes de Ga en surface lorsque la température atteint une certaine valeur critique (e.g., 600 - 650 °C pour le GaAs) au-delà de laquelle l'évaporation non congruente favorise la désorption de l'élément V (As) au détriment de l'élément III (Ga) laissant des gouttelettes de Ga liquide en surface. Ces gouttelettes se déplacent et atteignent typiquement des vitesses entre 0 et  $\sim 0,8 \mu\text{m}/\text{min}$ . On montre aussi que la vitesse de ces gouttelettes suit une loi quadratique avec la température et que cette vitesse est nulle à une température particulière [84]. Notons que ces vitesses sont trois ordres de grandeur inférieurs à la vitesse des gouttelettes de Sn ( $\sim 10 \mu\text{m}/\text{s}$ ). Une particularité des gouttelettes de Ga est qu'elles suivent un mode de déplacement appelé « stick-slip » [84]. Ce mode de déplacement a été proposé afin d'expliquer les oscillations observées le long des traces. Une observation *in situ* (LEEM) a mis en évidence ce mode de déplacement (gouttelette de Ga sur GaAs) qui n'est pas complètement compris à ce jour. Le modèle de Tersoff et *al.* [84], indique que la force que subit la gouttelette est le résultat d'un déséquilibre entre les tensions de surface à la frontière de la gouttelette. En effet, en se déplaçant, la gouttelette expose la surface du substrat qui était auparavant recouverte de Ga. Cette interface fraîchement créée en amont de la gouttelette, n'est pas au même potentiel chimique que l'interface présente en aval. Cette différence de potentiel chimique induit également une différence entre les tensions superficielles en amont et en aval. La force résultante est donc dépendante de la différence entre ces tensions de surface ainsi que du diamètre de la gouttelette.

De façon générale, la force appliquée sur une gouttelette peut être produite par à un gradient de l'énergie libre entre l'avant et l'arrière de la gouttelette (par rapport à son déplacement) comme mentionné plus tôt. Ce gradient peut être produit par différentes sources comme un gradient de concentration, la rugosité de surface, un gradient de potentiel chimique, un gradient de température, etc. Dans le cas d'un gradient de concentration un transfert de masse se produira entre la couche pseudomorphique et la gouttelette d'une part pour diminuer l'énergie de contrainte dans la couche et d'autre part pour que la gouttelette acquiert plus de Sn afin d'atteindre l'équilibre (94 % de Sn dans la phase liquide). La gouttelette aura donc tendance à se

propager dans la direction où le Sn est présent en grande quantité afin de l'extraire. Ceci pourrait expliquer pourquoi les gouttelettes évitent de croiser les traces. En effet, si la concentration devant et derrière la gouttelette est la même, le mouvement sera impossible. Selon ce principe, la gouttelette devra augmenter de volume le long de son parcours. On observe en effet une augmentation significative entre 55 et 68 % de la largeur des traces entre la queue de la trace et le diamètre de certaines gouttelettes, voir Figure 7.9. Sur son passage, la gouttelette semble « interagir » avec la surface de façon périodique comme le montre le profil oscillatoire de la Figure 7.5a). Le mouvement des gouttelettes semble suivre un mode de déplacement en deux temps « stick-slip » similaire à celui des gouttelettes de Ga sur GaAs [84], [85]. Dans notre cas, l'état « stick » peut être attribué à l'interaction de la gouttelette avec la surface (comme l'échange de matière ou la modification de la rugosité de surface) modifiant localement la surface sur une aire équivalente à la surface de la gouttelette. Puis, l'état « slip » permet à la gouttelette de se déplacer dû au gradient de potentiel chimique. En alternant, ces deux états créent un profil oscillatoire le long des traces possédant une longueur d'onde qui devrait se rapprocher du diamètre de la gouttelette. Ce transfert de masse est aussi appuyé par le fait que la profondeur des tranchées générées autour des traces et des gouttelettes est proche de l'épaisseur de la couche qui est de 28 nm. En effet, l'image AFM de la Figure A.2c) indique une profondeur maximale de 31,3 nm en dessous de la surface. Ceci porte à croire que la gouttelette interagit avec toute la profondeur de la couche jusqu'à atteindre la couche de Ge-VS.

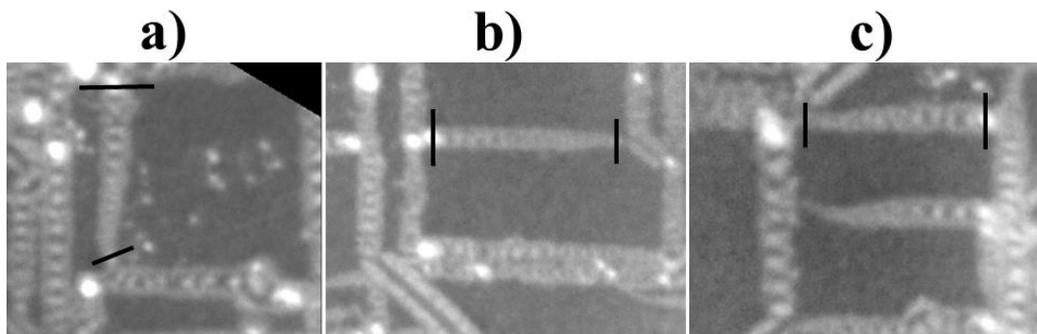


Figure 7.9 – Gros plan de traces isolées sur la Figure 7.5b). Les traits noirs montrent où la mesure a été prise sur les clichés PEEM. (a) Augmentation de 55 % de la largeur de la trace. Pour une trace de longueur  $L = 6,19 \mu\text{m}$ . (b) Augmentation de 62 %,  $L = 7,47 \mu\text{m}$ . (c) Augmentation de 68 %,  $L = 5,84 \mu\text{m}$ .

Le champ de contrainte induit par les dislocations semble aussi jouer un rôle central dans les phénomènes observés. En effet, les gouttelettes peuvent subir une force locale due à un champ de contrainte induit par des dislocations sous la surface afin de guider celles-ci selon certaines directions [78]. Mentionnons aussi que les gouttelettes peuvent aussi faciliter la réduction des « kinks » minimisant ainsi l'énergie libre ce qui peut constituer une autre source de déplacement des gouttelettes [87]. Finalement, une force générée par un déséquilibre entre les tensions de surface, comme décrit dans le modèle de Tersoff, est peu probable, car elle implique une dépendance entre la température et la vitesse des gouttelettes contredite par nos résultats. En effet, le déplacement des gouttelettes de Sn est rapidement interrompu (en général par la rencontre avec une trace) même à plus haute température ce qui n'est pas compatible avec le modèle de Tersoff où les gouttelettes devraient augmenter de vitesse au-delà d'une certaine température.

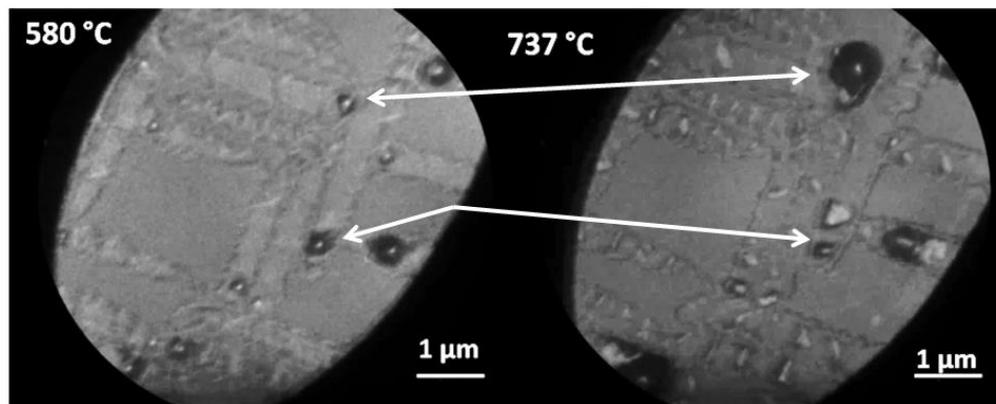


Figure 7.10 - Cliché LEEM du  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$  à plus haute température. Le contraste en mode LEEM est différent du contraste en mode PEEM. En mode LEEM, les gouttelettes (ou particules) apparaissent sombres en général.

Finalement, en continuant d'augmenter la température une fois le régime II terminé, nous observons un transfert de masse entre les particules voisines. En effet, certaines gouttelettes se mettent à grossir au profit des gouttelettes voisines qui rétrécissent jusqu'à disparaître complètement comme on le voit sur les clichés LEEM de la Figure 7.10. C'est donc à ce stade que le mûrissement d'Ostwald prend place, comme expliqué à la section 2.3.1.

### 7.3 Résultats : Comparaison du comportement thermique avec le ternaire SiGeSn

La séparation de phases de l'alliage ternaire est moins surprenante comparativement à ce qui est observé dans le cas de l'alliage binaire. Le recuit de plusieurs échantillons de SiGeSn montre que la ségrégation de Sn se produit de façon désordonnée et sans déplacement de gouttelettes au cours du recuit. Par exemple, l'échantillon  $\text{Si}_{0,04}\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{0,11}$  montre l'apparition de gouttelettes riches en Sn sous forme de « grappes » à une température critique de 418 °C voir Figure 7.11a1).

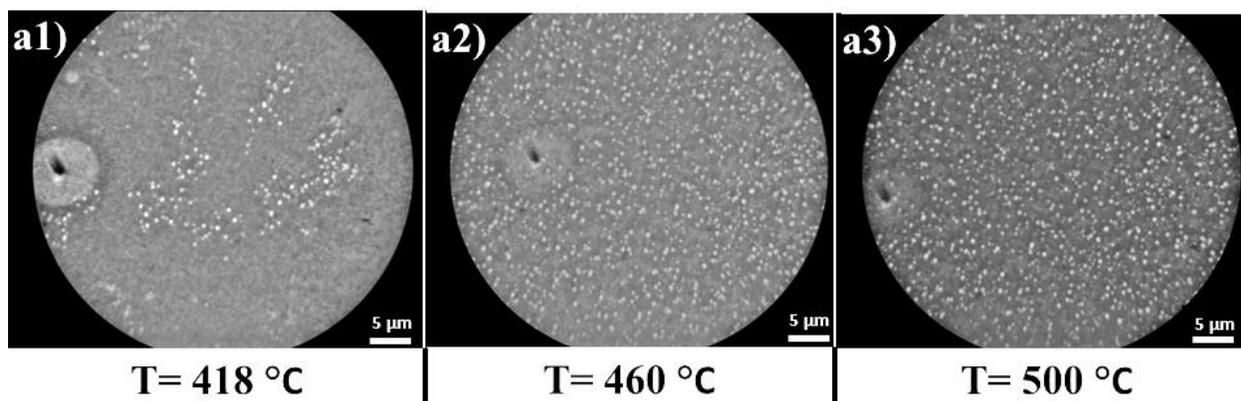


Figure 7.11 – Clichés d'un vidéo PEEM durant le recuit du  $\text{Si}_{0,04}\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{0,11}$  pour les températures (a1) 418 °C, (a2) 460 °C et (a3) 500 °C. La gouttelette circulaire à gauche de la figure a1) est probablement une impureté et a servi de repère afin de conserver le champ de vision du microscope dans la même zone d'observation.

Un histogramme de la distribution du diamètre des gouttelettes en fonction de la température est présenté à la Figure 7.12 pour l'alliage ternaire. Le diamètre  $d$  est calculé à partir de l'aire  $A$  des gouttelettes ( $d = 2\sqrt{A/\pi}$ ). Nous constatons que la densité de gouttelettes augmente avec un diamètre moyen de  $\sim 500$  nm jusqu'à une température de 629 °C. À partir de 670 °C, le centre de la distribution se déplace pour atteindre un diamètre maximal de  $\sim 800$  nm, à 698 °C. Ce déplacement est accompagné d'une diminution de la densité des gouttelettes. Finalement, les gouttelettes disparaissent complètement à une température dépassant 700 °C. Sans surprise, l'alliage ternaire semble suivre un mûrissement d'Ostwald comme expliqué à la section 2.3.1.

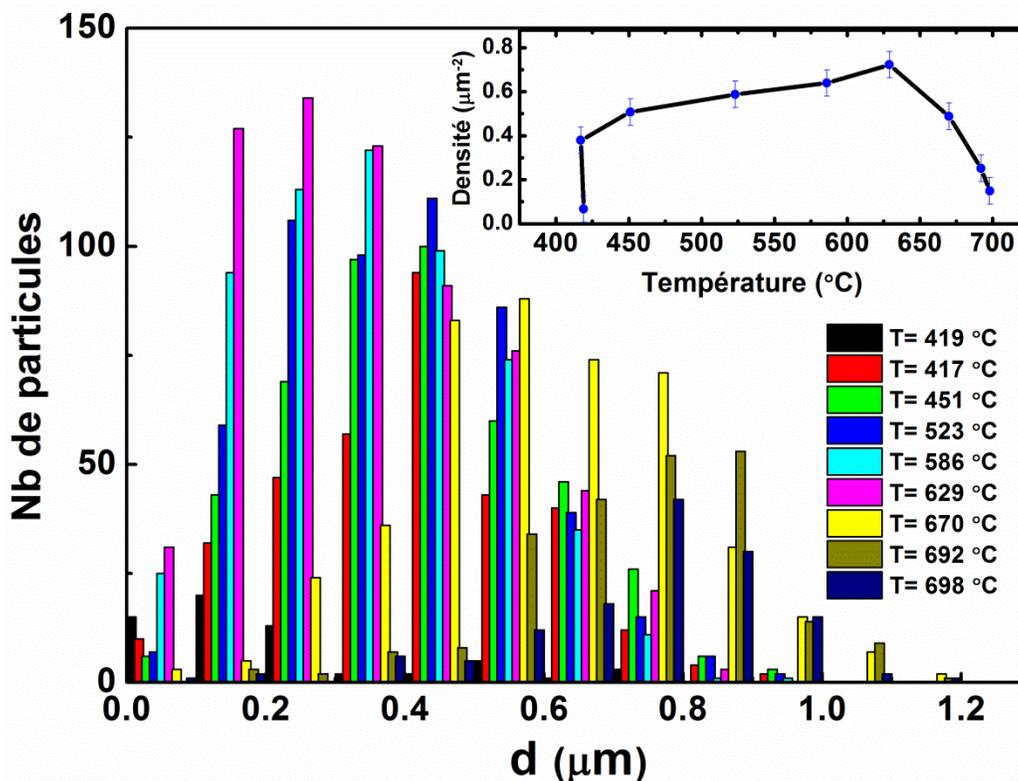


Figure 7.12 - Histogramme de la distribution du diamètre des gouttelettes du  $\text{Si}_{0.04}\text{Ge}_{0.85}\text{Sn}_{0.11}$  à différentes températures (à partir des clichés PEEM). (*Binning* de  $0,1 \mu\text{m}$ ). Sur une surface d'environ  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ . L'évolution de la densité des particules dans le temps est présentée dans le coin supérieur droit de la figure (en considérant une erreur de 10 % sur le nombre de particules).

Trois autres échantillons ont été recuits sous LEEM/PEEM afin de comparer les comportements thermiques à différentes concentrations. Le Tableau 7.1, présente les détails des échantillons ainsi que les observations sous microscope. La Figure 7.13 présente les clichés PEEM des différents échantillons à la température critique. On note que le seul échantillon présentant des traces et des gouttelettes de Sn mobiles est l'échantillon 1 qui possède aussi la couche la plus mince soit 28 nm. Les échantillons 3 et 4 présentent des gouttelettes immobiles placées de façon aléatoire sur la surface à température critique tandis que les échantillons 2 et 5 ne présentent aucune gouttelette en dessous de  $632,8 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $935 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivement. Notons qu'au lieu de l'apparition des gouttelettes de Sn, l'échantillon 5 présente une nette augmentation de l'intensité intégrée sur le champ de vision à  $363 \text{ }^\circ\text{C}$  et une diminution de cette intensité à  $493 \text{ }^\circ\text{C}$ . Dans ce cas, le Sn semble

mouiller la surface (augmentation de l'intensité intégrée) puis s'agglomérer autour des impuretés (diminution de l'intensité). Plusieurs paramètres peuvent possiblement influencer la stabilité thermique comme la composition de l'alliage, la contrainte dans la couche, l'épaisseur de la couche et la température de croissance. La contrainte et la concentration de Sn ont évidemment un rôle à jouer dans la stabilité thermique. Comme le montre le Tableau 7.1, de façon générale, les échantillons avec le plus de Sn et de contrainte, ont une température critique plus basse. La température de croissance est aussi incluse dans le tableau, car on s'attend en théorie à ce que la température critique soit proche de cette dernière.

Tableau 7.1 – Comparaison de la stabilité thermique pour différents échantillons. (\*contrainte calculée théoriquement)

Échantillons	Type d'alliage	Contrainte biaxiale (%)	Épaisseur (nm)	T croissance (°C)	Observations	Figure
1	Ge <sub>0,91</sub> Sn <sub>0,09</sub>	-1.34	28	375 °C	Traces et gouttelettes à <b>460 °C</b>	Figure 7.13a)
2	Ge <sub>0,94</sub> Sn <sub>0,06</sub>	(-0.69)*	45	400 °C	Pas de gouttelette (< 633°C)	-
3	Si <sub>0,04</sub> Ge <sub>0,85</sub> Sn <sub>0,11</sub>	-1.56	53	350 °C	Gouttelettes immobiles à <b>418 °C</b>	Figure 7.13b)
4	Si <sub>0,04</sub> Ge <sub>0,89</sub> Sn <sub>0,07</sub>	-0.97	40	375 °C	Gouttelettes immobiles à <b>650 °C</b>	Figure 7.13c)
5	Si <sub>0,18</sub> Ge <sub>0,78</sub> Sn <sub>0,04</sub>	0.39	65	450 °C	Pas de gouttelettes (< 935°C)	Figure 7.13d1), Figure 7.13d2)

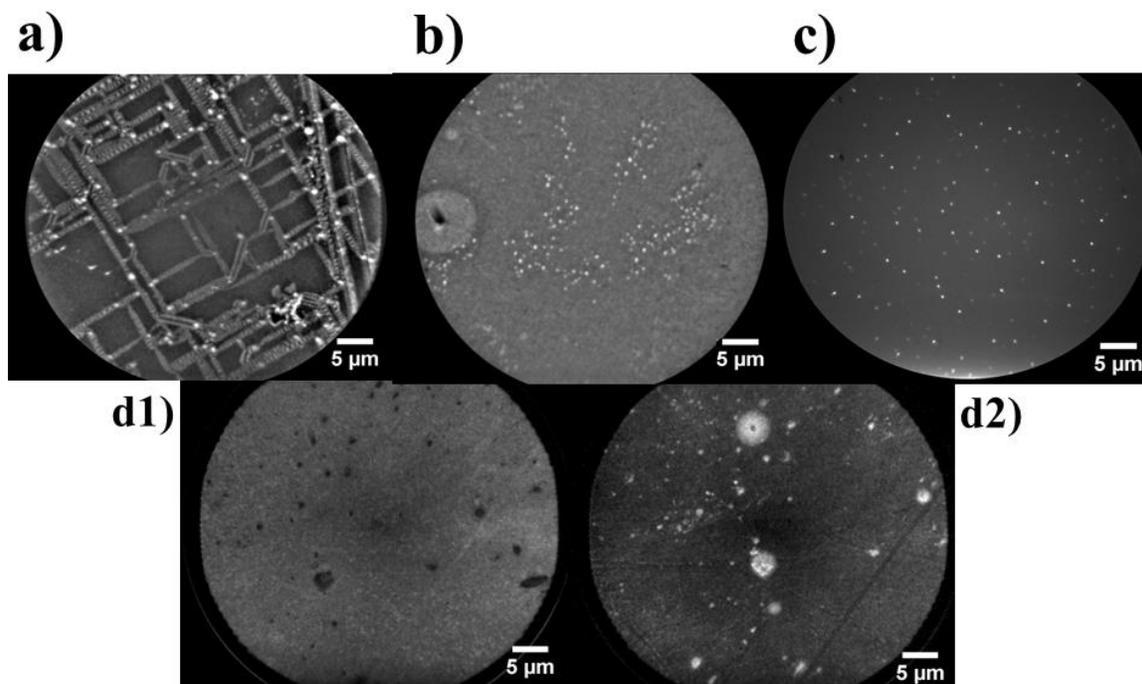


Figure 7.13 – Clichés PEEM à la température critique de différents échantillons. (a)  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$  à 460 °C. (b)  $\text{Si}_{0,04}\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{0,11}$  à 418 °C. (c)  $\text{Si}_{0,04}\text{Ge}_{0,89}\text{Sn}_{0,07}$  à 650 °C.  $\text{Si}_{0,18}\text{Ge}_{0,78}\text{Sn}_{0,04}$  à (d1) 363 °C (d2) à 493 °C.

La littérature montre que pour des échantillons avec la même composition de Sn (5 %) l'alliage ternaire sera plus stable avec l'augmentation de la quantité de Si [47]. En effet, des échantillons de GeSn et SiGeSn (relaxés) crûs directement sur substrat de Si(001) ont subi un procédé de recuit rapide (RTA) sous atmosphère d'azote. Les résultats montrent que l'échantillon binaire  $\text{Ge}_{0,95}\text{Sn}_{0,05}$  est stable jusqu'à 600 – 625 °C. Pour le ternaire  $\text{Si}_{0,02}\text{Ge}_{0,93}\text{Sn}_{0,05}$ , l'échantillon reste stable jusqu'à 650 °C, mais cette température augmente jusqu'à 675 °C lorsque la quantité de Si augmente à 6 % ( $\text{Si}_{0,06}\text{Ge}_{0,89}\text{Sn}_{0,05}$ ) démontrant une meilleure stabilité thermique pour le ternaire à quantité égale de Sn. Nous pouvons dire que nos résultats concordent raisonnablement avec ces résultats en considérant que la température critique de l'échantillon 4 ( $\text{Si}_{0,04}\text{Ge}_{0,89}\text{Sn}_{0,07}$ ) est de 650 °C tandis que la littérature mentionne 675 °C pour un alliage de composition relativement proche  $\text{Si}_{0,06}\text{Ge}_{0,89}\text{Sn}_{0,05}$  [47]. De plus, l'échantillon 2 ( $\text{Ge}_{0,94}\text{Sn}_{0,06}$ ) est stable au moins jusqu'à 633 °C ce qui concorde avec la valeur donnée dans la littérature  $T_c = 600\text{-}625$  °C pour l'alliage binaire composé de 5 % de Sn [47]. Notons que nos échantillons sont sous contrainte mécanique

contrairement à l'étude [47] et que l'ajout de Sn (plus précisément lorsque le ratio  $y/x$  augmente) augmente la contrainte diminuant d'autant plus la stabilité thermique. L'échantillon 3 est évidemment le plus instable ( $T_c = 418$  °C) puisqu'il a la plus grande quantité de Sn (couplé à une grande contrainte de -1,56 %). Rappelons finalement que la température critique de l'échantillon 1 ( $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$ ) concorde parfaitement avec la littérature pour une couche de  $\text{Ge}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}$  ayant une contrainte de -1,3 % [72]. Il est difficile d'utiliser nos résultats pour montrer la plus grande stabilité de l'alliage ternaire comparativement à l'alliage binaire parce que les paramètres des échantillons comme l'épaisseur, la contrainte dans la couche et la température de croissance ne sont pas constants d'un échantillon à l'autre. En particulier, dans le cas de couches pseudomorphiques, la composition modifie assurément la contrainte dans ces couches. Nos échantillons ne permettent donc pas de découpler l'effet de la composition et de la contrainte. Alors, pour un couple d'alliage binaire et ternaire (sous forme de couche pseudomorphique) avec la même composition de Sn, il sera difficile de dire si l'alliage ternaire est plus stable à cause de l'ajout de Si uniquement ou bien parce que l'ajout de Si diminue la contrainte dans la couche.

La meilleure stabilité (température critique plus élevée pour la même composition de Sn de couches relaxées) de l'alliage ternaire comparativement à l'alliage binaire, provient de l'entropie de mélange  $\Delta S_{\text{mix}}$  d'après Xie et al. [47]. Cette étude montre à l'aide de calculs utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) que la stabilité de l'alliage ternaire SiGeSn est augmentée grâce au terme  $\Delta S_{\text{mix}}$ . En effet de façon générale la variation de l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G_{\text{mix}}$ ) lors d'un mélange de plusieurs éléments est donnée par la thermodynamique.

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} \quad (7.4)$$

où  $\Delta H_{\text{mix}}$ ,  $\Delta S_{\text{mix}}$  et  $T$  sont respectivement la variation d'enthalpie, la variation d'entropie et la température. On assume ici que l'enthalpie du système est donnée par l'état fondamental entre les atomes ( $\Delta H_{\text{mix}} \approx E$ ). Du point de vue de la physique statistique, la variation d'entropie peut être définie par  $\Delta S_{\text{mix}} = k_B \ln(\Omega)$  où  $k_B$  est le facteur de Boltzmann et  $\Omega$  est le nombre de combinaison possible de placer les différents atomes dans la maille. L'alliage ternaire possédant un degré de liberté de plus (l'atome de Si) que l'alliage binaire, il aura donc plus de configurations  $\Omega$  disponibles et donc un  $\Delta S_{\text{mix}}$  plus élevé. Ce qui fait que le deuxième terme de

l'équation (7.4) sera plus négatif pour l'alliage ternaire et donc ce dernier aura un  $\Delta G_{\text{mix}}$  inférieur à celui de l'alliage binaire. Puisqu'un état d'équilibre est défini par une minimisation de l'énergie libre de Gibbs on s'attend à ce que l'alliage ternaire soit plus stable que l'alliage binaire.

#### 7.4 Conclusion sur la stabilité thermique

Les expériences sur la stabilité thermique, réalisées à l'aide du microscope LEEM/PEEM, ont permis de mettre en lumière les mécanismes de séparation de phases jamais observés auparavant. Cette étude complète les études antérieures qui sont de nature spéculative sur les phénomènes de séparation de phases du GeSn. Nous avons, entre autres mis en évidence deux régimes dans la séparation de phases de l'alliage binaire  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$ . Dans le premier régime, des gouttelettes riches en Sn se forment en surface et se mettent en mouvement à une vitesse moyenne de  $9 \mu\text{m/s}$  selon les familles de directions cristallographiques  $\langle 110 \rangle$  et  $\langle 100 \rangle$ , fort possiblement guidées par un réseau de dislocations de désaccord de maille à l'interface GeSn/Ge. Ce déplacement peut être attribué à un gradient de l'énergie libre engendré possiblement par un gradient de concentration et/ou la rugosité de surface. La *directionnalité* du déplacement peut être expliquée par la présence d'un champ de contraintes induit par les dislocations. Le deuxième régime, plus lent, est interprété comme un mouillage quasi-partiel des terrasses par un film de Sn liquide principalement dû à la faible tension superficielle du Sn. La vitesse du front de propagation varie entre  $0,7$  et  $6,3 \mu\text{m/s}$ . Contrairement aux couches d'alliages binaires, les échantillons de l'alliage ternaire montrent l'apparition de gouttelettes de façon aléatoire et immobile tout au long du recuit. Sans surprise, la séparation de phases se produit selon le mûrissement d'Ostwald. La température critique des alliages ternaires concorde raisonnablement bien avec les observations rapportées dans la littérature, calculs à l'appui qui stipule que l'entropie de mélange augmente la stabilité des alliages ternaires comparativement aux alliages binaires.

## CHAPITRE 8 DISCUSSION GÉNÉRALE ET CONCLUSION

Afin de conclure ce mémoire, nous ferons un retour sur le contexte scientifique dans lequel s'inscrivent les alliages GeSn et SiGeSn, nous énumérerons les contributions majeures de ce travail, nous résumerons les principales conclusions de chaque section et finalement nous discuterons des principales questions que soulèvent ce travail et la façon de les aborder afin de donner des pistes à suivre pour de futurs travaux sur le sujet.

Les alliages du groupe IV GeSn et SiGeSn ont été proposés afin de rendre possible l'intégration de dispositifs optoélectriques sur puce de Si. Leurs capacités à obtenir une bande interdite directe avec une énergie dans la région des MIR et NIR sont à la base de nombreuses applications potentielles dans des domaines comme la détection de produits chimiques et biologiques, la surveillance environnementale et le contrôle de procédés industriels [16]. La littérature rapporte déjà des architectures potentielles utilisant le GeSn et le SiGeSn afin d'améliorer les cellules solaires à multijonctions [18] et le transistor à effet tunnel [20] pour l'électronique ultrarapide. Néanmoins, les technologies à base de ces alliages métastables ont été freinées par la difficulté à en faire des couches épitaxiales de qualité dues à l'instabilité du Sn. Ce travail montre que des couches pseudomorphiques épitaxiales de GeSn et de SiGeSn de grande qualités peuvent être obtenues à l'aide d'un système de croissance RP-CVD à basse température de croissance. Nous avons aussi montré que la spectroscopie Raman est une technique bien adaptée qui donne des informations importantes sur la structure des alliages. Un modèle empirique a été développé afin de calculer la composition et la contrainte de couches pseudomorphiques de SiGeSn en utilisant uniquement la position des modes de vibrations Ge-Ge, Si-Si et Si-Ge. Finalement, nous avons mis en lumière un comportement inattendu de la séparation de phases en surface d'une couche de GeSn, soit l'apparition et le déplacement de gouttelettes liquides laissant des traces sur leur passage.

La première partie du travail a servi à faire une caractérisation préliminaire des couches pseudomorphiques de GeSn et SiGeSn obtenues avec le système de croissance RP-CVD. Nous avons extrait la composition des couches ainsi que leur épaisseur à l'aide de leur spectre RBS. La fraction atomique de Si  $x$  et de Sn  $y$  de nos échantillons sont respectivement de  $0,04 \leq x \leq 0,19$  et  $0,02 \leq y \leq 0,09$  pour des températures de croissance entre 350 °C et 475 °C. L'épaisseur des couches se situe entre 28 et 72 nm. Ces données ont servi de référence pour les caractérisations

avancées. Nous avons aussi caractérisé l'effet de la température de croissance sur l'incorporation du Sn et du Si. Règle générale, plus la température de croissance diminue plus l'incorporation d'étain est favorisée pour les alliages binaire et ternaire. Dans le cas de l'alliage ternaire, l'incorporation de Si est favorisée à plus haute température dû au fait que la molécule de  $\text{Si}_2\text{H}_6$  demande plus d'énergie pour dissocier que la molécule de  $\text{Ge}_2\text{H}_6$ . Ces données serviront aussi de point de référence pour des croissances futures.

La seconde partie du travail s'est concentrée sur l'effet de la composition et de la contrainte des couches pseudomorphiques de l'alliage ternaire sur le spectre Raman. L'utilisation de trois longueurs d'onde différentes a permis de montrer que le laser avec la longueur d'onde 632,8 nm était le mieux adapté pour ce genre d'alliage puisqu'il est probable que l'excitation laser entre en résonance avec la bande interdite  $E_I$  de sa structure de bande électronique. De plus, comme le substrat virtuel ne contient pas de Sn, contrairement à d'autres études, les modes du substrat virtuel et de la couche pseudomorphique peuvent être facilement découplés. Cela nous a permis de mettre en évidence les modes Si-Sn et Ge-Sn de l'alliage ternaire. Finalement, un modèle empirique a été mis au point permettant la détermination de la composition et de la contrainte d'une couche pseudomorphique de  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_y$ . Le modèle prédit le décalage Raman des modes Ge-Ge, Si-Si et Si-Ge en fonction de  $x$ ,  $y$  et de la contrainte biaxiale  $\varepsilon$  parallèle à l'interface  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_y/\text{Ge}$ . Inversement, on montre qu'il est possible de déterminer  $x$ ,  $y$  et  $\varepsilon$  uniquement avec le spectre Raman. En effet, le modèle semble raisonnablement estimer ces trois derniers paramètres lorsqu'ils sont comparés avec les données RBS et RSM.

L'étude du recuit en temps réel a permis de mettre en évidence la fenêtre de la stabilité thermique des alliages à base de Sn. Les études *in situ* étaient centrales pour quantifier avec précision cette stabilité. Nous avons en particulier mis en évidence le comportement singulier de la séparation de phases lors du recuit de l'alliage binaire  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$ . À la température critique moyenne de 460 °C, nous avons observé que les gouttelettes riches en Sn se déplacent sur la surface du  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$  selon les directions cristallographiques  $\langle 110 \rangle$  et  $\langle 100 \rangle$  guidées par un réseau de dislocations de désaccord de maille généré à l'interface  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}/\text{Ge}$ . Leur vitesse se situe entre 2 et 11  $\mu\text{m/s}$ . Sur leur passage, ses gouttelettes laissent des traces possédant un profil oscillatoire le long de la propagation de la gouttelette selon les clichés PEEM. Ce profil oscillatoire est dû à la morphologie d'après les mesures AFM. Une fois ces gouttelettes immobiles, les terrasses se font lentement mouiller par une phase riche en Sn provenant des

gouttelettes. Ce mouillage pseudo-partiel est possible de par la faible tension de surface du Sn. La phase liquide riche en Sn des gouttelettes immobiles et des traces propagent un mince film liquide qui recouvre progressivement les terrasses. La vitesse du front de propagation de ce film dépend de la position relative à certaines gouttelettes aux alentours des terrasses. Par exemple, nous avons montré que la vitesse du front de propagation à l'extrémité d'une trace vaut  $(0,7 \pm 0,3)$  nm/s tandis qu'elle augmente à  $(6,3 \pm 1,8)$  nm/s proche de la gouttelette.

La séparation de phases de l'alliage ternaire  $\text{Si}_{0,04}\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{0,11}$  s'avère très différente de celle de l'alliage binaire  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$ . Dans le cas de l'alliage ternaire, la séparation de phases se fait par l'apparition de grappes de gouttelettes riches en Sn. Les particules restent immobiles tandis que l'on observe la signature d'un mûrissement de Ostwald, jusqu'à la disparition de ces particules.

Ces travaux ont permis de mettre en lumière certaines caractéristiques des alliages binaires GeSn et ternaire SiGeSn. Nous avons montré qu'il est possible de réaliser des alliages du groupe IV de qualité à base de Sn. Plusieurs obstacles restent à être franchis, mais on peut dire sans se tromper que leur application dans des dispositifs photoniques est donc de plus en plus à portée de main. Ceci est appuyé par un nombre grandissant de travaux sur l'introduction de GeSn et le SiGeSn dans la fabrication des dispositifs. De plus, l'information extraite de ce travail sur le spectre Raman des alliages ternaires SiGeSn pourra guider la caractérisation future de ce type de couche.

## CHAPITRE 9 PERSPECTIVES

La stabilité thermique reste un problème majeur dans le développement des dispositifs à base de GeSn et SiGeSn. Plusieurs questions sont restées sans réponse au cours de ce travail et demanderont plus d'investigation. Entre autres, nous avons énoncé plusieurs mécanismes permettant d'expliquer le mouvement des gouttelettes en surface soit un champ de contrainte, la rugosité de surface, un gradient de concentration, etc. Afin d'affiner notre compréhension du phénomène de séparation de phases par la création de gouttelettes se déplaçant en surface, il serait intéressant de faire le recuit d'échantillons de GeSn ayant une épaisseur plus importante ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) afin de minimiser l'influence du champ de contraintes générées par le réseau de désaccord de maille à l'interface GeSn/Ge. Il serait alors pertinent de voir si le mouvement des gouttelettes suit des directions cristallographiques précises sachant que l'influence du champ de contrainte des dislocations diminue rapidement avec la distance. Aussi, il serait intéressant d'étudier l'influence de la rugosité de surface sur le mouvement des gouttelettes comme observé dans le cas des gouttelettes autopropulsées du groupe III-V en comparant la surface des traces aux terrasses avec un microscope à effet tunnel [87]. Finalement, l'effet du gradient de concentration pourrait être étudié par une analyse AES *in situ* pendant le recuit des échantillons. La composition de Sn pourra dès lors être sondée localement afin de déterminer la concentration de Sn à l'avant et à l'arrière des gouttelettes de Sn. De façon complémentaire, il serait plus rigoureux d'effectuer des recuits systématiquement en faisant varier les paramètres qui selon nous peuvent avoir une influence sur le mécanisme de séparation de phases comme la composition d'étain, l'épaisseur de la couche, la contrainte et la température de croissance. Nous pourrions même ajouter un paramètre de plus en considérant des couches dopées par différents dopants. Ces informations seront très utiles quand viendra le temps de déterminer les températures limites à ne pas dépasser lors de la fabrication de dispositifs à base de GeSn et SiGeSn. Il serait aussi intéressant d'évaluer si le phénomène de déplacement ordonné de gouttelettes est un processus général applicable à d'autres systèmes ou bien spécifique pour ce genre d'alliage.

En plus de la stabilité thermique, la stabilité mécanique lors de la fabrication des dispositifs est un aspect crucial pour réaliser des technologies à base de GeSn et SiGeSn. Dans ce cadre, nous avons réalisé des études préliminaires pour élucider le comportement des couches SiGeSn lors de

leur libération des substrats par gravure sélective du substrat virtuel Ge-VS. Cette étape est importante dans la fabrication des dispositifs optoélectroniques [90] et aussi des dispositifs innovateurs flexibles. En effet, les matériaux semi-conducteurs sous forme de nanomembranes peuvent gagner grandement en flexibilité comme le montre la Figure 9.1.

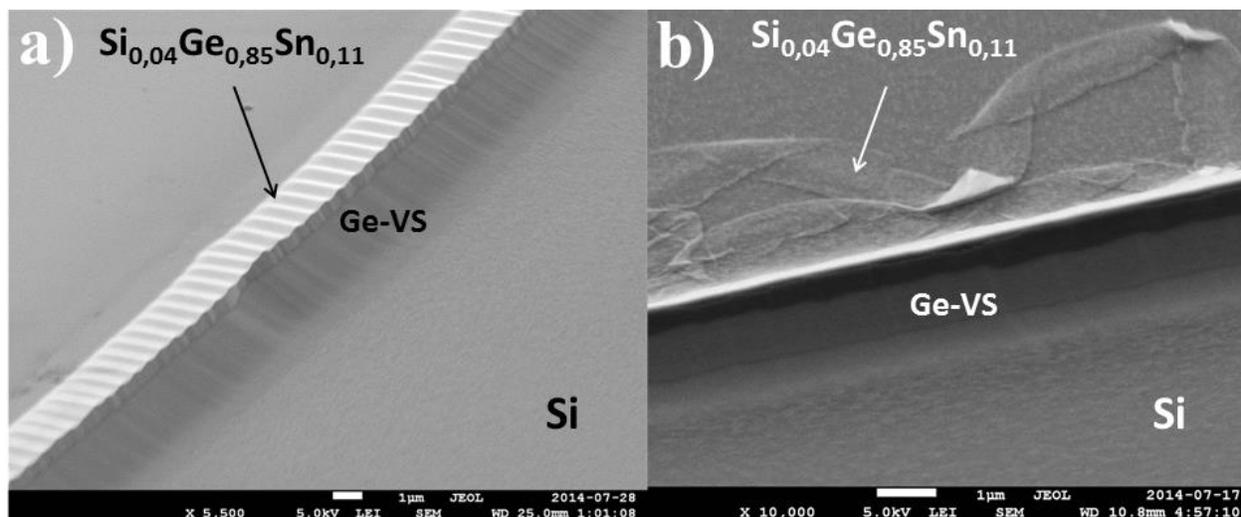


Figure 9.1 – Cliché SEM d’une nanomembrane de  $\text{Si}_{0,04}\text{Ge}_{0,85}\text{Sn}_{0,11}$  (a) partiellement libérée et (b) complètement libérée. La nanomembrane complètement libérée repose sur le substrat repliée sur elle-même.

La libération de nanomembranes de SiGeSn a été effectuée par gravure humide sélective du substrat virtuel de Ge-VS par du peroxyde selon la méthode décrite à la référence [91]. Ces résultats préliminaires montrent qu’il est possible d’étendre l’application des techniques de libération de membrane utilisées pour le GeSn au SiGeSn. De plus, les ondulations régulières présentes dans la nanomembrane partiellement libérée, Figure 9.1, montrent que la contrainte dans la couche est uniforme. Ces ondulations proviennent de la contrainte compressive de la nanomembrane. Une fois libérée du substrat Ge-VS, la maille de la nanomembrane reprend sa dimension à l’équilibre qui est plus grande que la maille du Ge puisque le ratio  $\frac{y}{x} = 2,75 > 0,253$ . Cette différence de maille induit alors les ondulations de la Figure 9.1a). L’étude de la contrainte locale de ces couches libérées serait très intéressante puisqu’aucune information sur les propriétés mécaniques du SiGeSn n’est disponible pour le moment dans la littérature. La spectroscopie Raman pourrait être utilisée afin de mesurer la contrainte locale de ces nanomembranes à l’aide du modèle développé au Chapitre 6. Le procédé de libération mérite

néanmoins d'être optimisé. De plus, d'autres types de gravure sélectives pourront être étudiés comme le  $\text{CF}_4$  [92].

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. G. Arns, « The other transistor : early history of the metal-oxide- semiconductor field-effect transistor », *Eng. Sci. Educ. J.*, vol. 7, p. 233-240, 1998.
- [2] G. E. Moore et L. Fellow, « Cramming More Components onto Integrated Circuits », *IEEE*, vol. 86, n° 1, p. 82-85, 1998.
- [3] E. Mollick, « Establishing Moore ' s Law », *Ann. Hist. Comput. IEEE*, vol. 28, n° 3, p. 62-75, 2006.
- [4] « Fujitsu Laboratories Develops 4-Wavelength Integrated Silicon Laser for Inter-Processor Data Transmission », 2013. [En ligne]. Disponible à: <http://www.fujitsu.com/global/about/resources/news/press-releases/2013/0321-03.html#1>. [Consulté le: 20-mars-2015].
- [5] S. Koehl et M. Paniccia, « The Quest to Siliconize Photonics », *Photonics spectra*, 2005.
- [6] G. T. Reed, G. Mashanovich, F. Y. Gardes, et D. J. Thomson, « Silicon optical modulators », *Nat. Photonics*, vol. 4, n° 8, p. 518-526, juill. 2010.
- [7] M. Paniccia et N. Photonics, « Integrating silicon photonics », *Nat. Photonics*, vol. 4, n° 8, p. 498-499, août 2010.
- [8] M. Hochberg et T. Baehr-Jones, « Towards fabless silicon photonics », *Nat. Photonics*, vol. 4, n° 8, p. 492-494, août 2010.
- [9] Y. Huo, « Strained Ge and GeSn band engineering for Si photonic integrated circuits », Thèse de doctorat, Département de génie électrique, Stanford University, Standford, Californie, États-Unis. [En ligne]. [Consulté le 15 décembre 2014], 2010.
- [10] O. Moutanabbir et U. Gösele, « Heterogeneous Integration of Compound Semiconductors », *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 40, p. 469-500, 2010.
- [11] S. F. Fang, K. Adomi, S. Iyer, H. Morkoç, H. Zabel, C. Choi, et N. Otsuka, « Gallium arsenide and other compound semiconductors on silicon », *J. Appl. Phys.*, vol. 68, n° 7, 1990.
- [12] V. Lehmann et U. Gösele, « Porous silicon formation: A quantum wire effect », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 58, n° 8, p. 856-858, 1991.
- [13] L. T. Canham, « Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 57, n° 10, p. 1046-1048, 1990.

- [14] W. L. Wilson, P. F. Szajowski, et L. E. Brus, « Quantum confinement in size-selected, surface-oxidized silicon nanocrystals. », *Science*, vol. 262, n° 5137, p. 1242-1244, 1993.
- [15] T. Trupke, J. Zhao, A. Wang, R. Corkish, et M. a. Green, « Very efficient light emission from bulk crystalline silicon », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, n° 18, p. 2996-2998, 2003.
- [16] R. Soref, « Mid-infrared photonics in silicon and germanium », *Nat. Photonics*, vol. 4, n° 8, p. 495-497, août 2010.
- [17] A. Attiaoui et O. Moutanabbir, « Indirect-to-direct band gap transition in relaxed and strained  $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$  ternary alloys », *J. Appl. Phys.*, vol. 116, n° 063712, août 2014.
- [18] Y.-Y. Fang, J. Xie, J. Tolle, R. Roucka, V. R. D'Costa, A. V. G. Chizmeshya, J. Menendez, et J. Kouvetakis, « Molecular-based synthetic approach to new group IV materials for high-efficiency, low-cost solar cells and Si-based optoelectronics. », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, n° 47, nov. 2008.
- [19] G. Sun, R. a. Soref, et H. H. Cheng, « Design of an electrically pumped SiGeSn/GeSn/SiGeSn double-heterostructure midinfrared laser », *J. Appl. Phys.*, vol. 108, n° 3, p. 033107, 2010.
- [20] S. Wirths, a. T. Tiedemann, Z. Ikonc, P. Harrison, B. Holländer, T. Stoica, G. Mussler, M. Myronov, J. M. Hartmann, D. Grützmacher, D. Buca, et S. Mantl, « Band engineering and growth of tensile strained Ge/(Si)GeSn heterostructures for tunnel field effect transistors », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, n° 192103, 2013.
- [21] S. Wirths, R. Geiger, N. V. Den Driesch, G. Mussler, T. Stoica, S. Mantl, Z. Ikonc, M. Luysberg, S. Chiussi, J. M. Hartmann, H. Sigg, J. Faist, D. Buca, et D. Grützmacher, « Lasing in direct-bandgap GeSn alloy grown on Si », *Nat. Photonics*, vol. 9, p. 88-92, 2015.
- [22] R. W. Olesinski et G. J. Abbaschian, « The Ge-Sn (Germanium-Tin) System », *Bull. Alloy Phase Diagr.*, vol. 5, n° 3, p. 265-271, 1984.
- [23] E. Kasper, M. Kittler, M. Oehme, et T. Arguirov, « Germanium tin: silicon photonics toward the mid-infrared [Invited] », *Photonics Res.*, vol. 1, n° 2, p. 69, juill. 2013.
- [24] E. Kasper, J. Werner, M. Oehme, S. Escoubas, N. Burle, et J. Schulze, « Growth of silicon based germanium tin alloys », *Thin Solid Films*, vol. 520, n° 8, p. 3195-3200, févr. 2012.
- [25] X. Gong, Y. Yang, P. Guo, W. Wang, R. Cheng, L. Wang, E. S. Tok, et Y.-C. Yeo, « Germanium-Tin P-Channel Field-Effect Transistor with Low-Temperature  $\text{Si}_2\text{H}_6$  Passivation », dans *ECS Transactions, Cancun, Mexique*, vol. 64, no. 6, 2014, p. 851-868.

- [26] O. Nakatsuka, N. Taoka, T. Asano, T. Yamaha, M. Kurosawa, W. Takeuchi, et S. Zaima, « Epitaxial growth of GeSn layers on (001), (110), and (111) Si and Ge substrates », dans *ECS Transactions, Cancun, Mexique*, vol. 64, no. 6, 2014, p. 793-799.
- [27] M. Bauer, C. Ritter, P. a. Crozier, J. Ren, J. Menendez, G. Wolf, et J. Kouvetakis, « Synthesis of ternary SiGeSn semiconductors on Si(100) via  $\text{Sn}_x \text{Ge}_{1-x}$  buffer layers », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, n° 11, p. 2163, 2003.
- [28] S. Wirths, D. Buca, Z. Ikonc, P. Harrison, a. T. Tiedemann, B. Holländer, T. Stoica, G. Mussler, U. Breuer, J. M. Hartmann, D. Grützmacher, et S. Mantl, « SiGeSn growth studies using reduced pressure chemical vapor deposition towards optoelectronic applications », *Thin Solid Films*, vol. 557, p. 183-187, avr. 2014.
- [29] J. Margetis, S. A. Ghetmiri, W. Du, B. R. Conley, A. Mosleh, R. A. Soref, G. Sun, L. Domulevycz, H. A. Naseem, S.-Q. Yu, et J. Tolle, « Growth and Characterization of Epitaxial  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  Alloys and Heterostructures Using a Commercial CVD System », dans *ECS Transactions, Cancun, Mexique*, vol. 64, no. 6, 2014, p. 711-720.
- [30] S. Wirths, Z. Ikonc, a. T. Tiedemann, B. Holländer, T. Stoica, G. Mussler, U. Breuer, J. M. Hartmann, a. Benedetti, S. Chiussi, D. Grützmacher, S. Mantl, et D. Buca, « Tensely strained GeSn alloys as optical gain media », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, n° 19, p. 192110, 2013.
- [31] M. Noroozi, Abedin, M. Moeen, M. Östling, et H. H. Radamson, « CVD Growth of GeSnSiC Alloys Using Disilane, Digermane, Tin Tetrachloride and Methylsilane », dans *ECS Transactions, Cancun, Mexique*, vol. 64, no. 6, 2014, p. 703-710.
- [32] S. Wirths, Z. Ikonc, N. von den Driesch, G. Mussler, U. Breuer, A. T. Tiedemann, P. Bernardy, B. Holländer, T. Stoica, J. M. Hartmann, D. Grützmacher, S. Mantl, et D. Buca, « Growth Studies Of Doped SiGeSn/Strained Ge(Sn) Heterostructures », dans *ECS Transactions, Cancun, Mexique*, vol. 64, no. 6, 2014, p. 689-696.
- [33] K. Suda, S. Ishihara, N. Sawamoto, H. Machida, M. Ishikawa, H. Sudoh, Y. Ohshita, et A. Ogura, «  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  Epitaxial Growth on Ge Substrate by MOCVD », dans *ECS Transactions, Cancun, Mexique*, vol. 64, no. 6, 2014, p. 697-701.
- [34] J. M. Hartmann, a. Abbadie, N. Cherkashin, H. Grampeix, et L. Clavelier, « Epitaxial growth of Ge thick layers on nominal and  $6^\circ$  off Si(0 0 1); Ge surface passivation by Si », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 24, n° 5, p. 055002, mai 2009.
- [35] R. Soref, J. Kouvetakis, J. Tolle, J. Menendez, V. D. Costa, H. Air, F. Base, et J. Kouvetakis, « Advances in SiGeSn Technology », *J. Mater. Res.*, vol. 22, p. 3281-3291, 2007.
- [36] M. Rojas-López, H. Navarro-Contreras, P. Desjardins, O. Gurdal, N. Taylor, J. R. a. Carlsson, et J. E. Greene, « Raman scattering from fully strained  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  ( $x \leq 0.22$ ) alloys

- grown on Ge(001)2×1 by low-temperature molecular beam epitaxy », *J. Appl. Phys.*, vol. 84, n° 4, p. 2219, 1998.
- [37] S. F. Li, M. R. Bauer, J. Menéndez, et J. Kouvetakis, « Scaling law for the compositional dependence of Raman frequencies in SnGe and GeSi alloys », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, n° 6, p. 867, 2004.
- [38] V. R. D'Costa, J. Tolle, R. Roucka, C. D. Poweleit, J. Kouvetakis, et J. Menéndez, « Raman scattering in Ge<sub>1-y</sub>Sn<sub>y</sub> alloys », *Solid State Commun.*, vol. 144, n° 5-6, p. 240-244, nov. 2007.
- [39] H. Lin, R. Chen, Y. Huo, T. I. Kamins, et J. S. Harris, « Raman study of strained Ge<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> alloys », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, n° 261917, 2011.
- [40] V. D'Costa, J. Tolle, C. Poweleit, J. Kouvetakis, et J. Menéndez, « Compositional dependence of Raman frequencies in ternary Ge<sub>1-x-y</sub>Si<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub> alloys », *Phys. Rev. B*, vol. 76, n° 3, p. 035211, juill. 2007.
- [41] O. Gurdal, P. Desjardins, J. R. a. Carlsson, N. Taylor, H. H. Radamson, J.-E. Sundgren, et J. E. Greene, « Low-temperature growth and critical epitaxial thicknesses of fully strained metastable Ge<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> (x<0.26) alloys on Ge(001)2×1 », *J. Appl. Phys.*, vol. 83, n° 1, p. 162, 1998.
- [42] X. Deng, B.-K. Yang, S. Hackney, M. Krishnamurthy, et D. Williams, « Formation of Self-Assembled Quantum Wires during Epitaxial Growth of Strained GeSn Alloys on Ge(100): Trench Excavation by Migrating Sn Islands », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, n° 5, p. 1022-1025, févr. 1998.
- [43] E. Kasper, M. Oehme, M. Bauer, M. Kittler, M. Reiche, O. Nakatsuka, et S. Zaima, « Group IV Materials », dans *Handbook of Silicon Photonics*, CRC Press., L. Vivien et L. Pavesi, Éd. New-York, 2013, p. 1-54.
- [44] S. Wirths, D. Buca, G. Mussler, a. T. Tiedemann, B. Hollander, P. Bernardy, T. Stoica, D. Grutzmacher, et S. Mantl, « Reduced Pressure CVD Growth of Ge and Ge<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> Alloys », *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 2, n° 5, p. N99-N102, mars 2013.
- [45] V. A. Shah, A. Dobbie, M. Myronov, et D. R. Leadley, « High quality relaxed Ge layers grown directly on a Si(001) substrate », *Solid. State. Electron.*, vol. 62, n° 1, p. 189-194, août 2011.
- [46] P. Aella, C. Cook, J. Tolle, S. Zollner, a. V. G. Chizmeshya, et J. Kouvetakis, « Optical and structural properties of Si<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub>Ge<sub>1-x-y</sub> alloys », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, n° 6, p. 888, 2004.
- [47] J. Xie, A. V. G. Chizmeshya, J. Tolle, V. R. D'Costa, J. Menendez, et J. Kouvetakis, « Synthesis, Stability Range, and Fundamental Properties of Si-Ge-Sn Semiconductors

- Grown Directly on Si(100) and Ge(100) Platforms », *Chem. Mater.*, vol. 22, n° 12, p. 3779-3789, juin 2010.
- [48] S. Wirths, a. T. Tiedemann, Z. Ikonic, P. Harrison, B. Holländer, T. Stoica, G. Mussler, M. Myronov, J. M. Hartmann, D. Grützmacher, D. Buca, et S. Mantl, « Band engineering and growth of tensile strained Ge/(Si)GeSn heterostructures for tunnel field effect transistors », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, n° 19, p. 192103, 2013.
- [49] M. Thompson, « GENPLOT and RUMP Documentation », 1983. [En ligne]. Disponible à : <http://www.genplot.com>.
- [50] D. Y. Smith, E. Shiles, M. Inokuti, et E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*. New-York: Academic press NY, 1985.
- [51] R. M. Tromp, J. B. Hannon, a W. Ellis, W. Wan, a Berghaus, et O. Schaff, « Ultramicroscopy A new aberration-corrected , energy-filtered LEEM / PEEM instrument . I . Principles and design », *Ultramicroscopy*, vol. 110, n° 7, p. 1-10, 2010.
- [52] E. Bauer, « Low energy electron microscopy », *Rep. Prog. Phys.*, vol. 57, n° December 1993, p. 895-938, 1994.
- [53] K. Laaziri, « Low Energy Electron Microscope FE-LEEM P90 de la compagnie Specs. » .
- [54] L. E. Davis, N. C. MacDonald, P. W. Palmberg, et G. Riach, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Data for Identification and Interpretation of Auger Electron Spectroscopy Data*. 1996.
- [55] X. F. Hu, Z. Xu, P. S. Parkinson, D. Lim, J. G. Eckerdt, et M. C. Downer, « In situ optical second harmonic monitoring of hydrogen adsorption and desorption kinetics during epitaxial growth on Si [001] », *CLEO '97., Summ. Pap. Present. Conf. Lasers Electro-Optics*, vol. 11, n° 001, p. 4-7, 1997.
- [56] F. Gencarelli, B. Vincent, L. Souriau, O. Richard, W. Vandervorst, R. Loo, M. Caymax, et M. Heyns, « Low-temperature Ge and GeSn chemical vapor deposition using Ge<sub>2</sub>H<sub>6</sub> », *Thin Solid Films*, vol. 520, n° 8, p. 3211-3215, 2012.
- [57] G. Sun, R. a Soref, et H. H. Cheng, « Design of a Si-based lattice-matched room-temperature GeSn/GeSiSn multi-quantum-well mid-infrared laser diode. », *Opt. Express*, vol. 18, n° 19, p. 19957-65, sept. 2010.
- [58] V. D'Costa, Y.-Y. Fang, J. Tolle, J. Kouvetakis, et J. Menéndez, « Tunable Optical Gap at a Fixed Lattice Constant in Group-IV Semiconductor Alloys », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, n° 10, p. 107403, mars 2009.
- [59] R. T. Beeler, C. Xu, D. J. Smith, G. Grzybowski, J. Menéndez, et J. Kouvetakis, « Compositional dependence of the absorption edge and dark currents in

- $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{Ge}(100)$  photodetectors grown via ultra-low-temperature epitaxy of  $\text{Ge}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$ , and  $\text{SnD}_4$  », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, n° 22, p. 221111, 2012.
- [60] W. G. Vandenberghe, B. Sorée, W. Magnus, G. Groeseneken, et M. V. Fischetti, « Impact of field-induced quantum confinement in tunneling field-effect devices », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, n° 14, p. 143503, 2011.
- [61] P. Moontragoon, R. A. Soref, et Z. Ikonc, « The direct and indirect bandgaps of unstrained  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_y$  and their photonic device applications », *J. Appl. Phys.*, vol. 112, n° 7, p. 073106, 2012.
- [62] S. Stefanov, J. C. Conde, A. Benedetti, C. Serra, J. Werner, M. Oehme, J. Schulze, et S. Chiussi, « Laser assisted formation of binary and ternary Ge/Si/Sn alloys », *Thin Solid Films*, vol. 520, n° 8, p. 3262-3265, févr. 2011.
- [63] S. Bagchi, C. D. Poweleit, R. T. Beeler, J. Kouvetakis, et J. Menéndez, « Temperature dependence of the Raman spectrum in  $\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y$  and  $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$  alloys », *Phys. Rev. B*, vol. 84, n° 19, p. 193201, nov. 2011.
- [64] D. J. Lockwood et J.-M. Baribeau, « Strain-shift coefficient for phonons in SiGe epilayers on silicon », *Phys. Rev. B*, vol. 45, n° 15, p. 8565-8571, 1992.
- [65] F. Cerdeira, C. J. Buchenauer, F. H. Pollak, et M. Cardona, « Stress-Induced shifts of First-Order Raman frequencies of diamond and Zinc-Blende-Type Semiconductors », *Phys. Rev. B*, vol. 5, 1972.
- [66] J. C. Tsang, P. M. Mooney, F. Dacol, et J. O. Chu, « Measurements of alloy composition and strain in thin  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  layers », *J. Appl. Phys.*, vol. 75, n° 12, p. 8098, 1994.
- [67] M. Stoehr, D. Aubel, S. Juillaguet, J. Bischoff, L. Kubler, D. Bolmont, F. Hamdani, B. Fraisse, et R. Fourcade, « Phonon strain-shift coefficients of  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  grown on Ge(001). », *Phys. Rev. B. Condens. Matter*, vol. 53, n° 11, p. 6923-6926, mars 1996.
- [68] H. K. Shin, D. J. Lockwood, et J.-M. Baribeau, « Strain in coherent-wave SiGe/Si superlattices », *Solid State Commun.*, vol. 114, n° 10, p. 505-510, mai 2000.
- [69] J. Hölzl et F. K. Schulte, « Work functions of metals », *Mod. Phys.*, vol. 85, n° 1, p. 1-150, 1979.
- [70] H. B. Michaelson, « The work function of the elements and its periodicity », *J. Appl. Phys.*, vol. 48, n° 11, p. 4729-4733, 1977.
- [71] J. C. Rivière, « Work function: Measurements and Results », *Solid state Sci.*, 1969.
- [72] R. Chen, Y.-C. Huang, S. Gupta, A. C. Lin, E. Sanchez, Y. Kim, K. C. Saraswat, T. I. Kamins, et J. S. Harris, « Material characterization of high Sn-content, compressively-

- strained GeSn epitaxial films after rapid thermal processing », *J. Cryst. Growth*, vol. 365, p. 29-34, févr. 2013.
- [73] J. Zhang, X. Deng, D. Swenson, S. A. Hackney, et M. Krishnamurthy, « Formation of nanoscale trenches and wires as a pathway to phase-separation in strained epitaxial Ge-Sn alloys », *Thin Solid Films*, vol. 357, n° 1, p. 85-89, déc. 1999.
- [74] W. Wang, L. Li, Q. Zhou, J. Pan, Z. Zhang, E. S. Tok, et Y.-C. Yeo, « Tin surface segregation, desorption, and island formation during post-growth annealing of strained epitaxial Ge<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> layer on Ge(001) substrate », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 321, n° 001, p. 240-244, déc. 2014.
- [75] T. Tsukamoto, N. Hirose, A. Kasamatsu, T. Mimura, T. Matsui, et Y. Suda, « Investigation of Sn surface segregation during GeSn epitaxial growth by Auger electron spectroscopy and energy dispersive x-ray spectroscopy », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, p. 052103, 2015.
- [76] Y. Feutelais, « Thermodynamic evaluation of the system Germanium - Tin », *Calphad*, vol. 20, n° 1, p. 109-123, 1996.
- [77] A. Mosleh, M. Benamara, S. A. Ghetmiri, B. Conely, M. Alher, W. Du, G. Sun, R. Soref, J. Margetis, J. Tolle, S.-Q. Yu, et H. Naseem, « Investigation on the formation and propagation of defects in GeSn thin films », dans *ECS Transactions, Cancun, Mexique*, vol. 64, no. 6, 2014, p. 895-901.
- [78] S. Kanjanachuchai et P. Photongkam, « Dislocation-Guided Self-Running Droplets », *Cryst. Growth Des.*, vol. 2015, n° 15, p. 14-19, 2014.
- [79] F. Brochard-Wyart, J.-M. di Meglio, D. Quéré, et P.-G. de Gennes, « Spreading of Nonvolatile Liquids in a Continuum Picture », *Langmuir*, vol. 12, n° 8, p. 335-338, 1991.
- [80] L. Yu, F. Fortuna, B. O'Donnell, G. Patriache, et P. Roca I Cabarrocas, « Stability and evolution of low-surface-tension metal catalyzed growth of silicon nanowires », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, n° 12, p. 1-4, 2011.
- [81] N. Ferralis, F. El Gabaly, A. K. Schmid, R. Maboudian, et C. Carraro, « Real-Time observation of reactive spreading of gold on silicon », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, n° 25, p. 1-4, 2009.
- [82] J. Oh et J. C. Campbell, « Thermal Desorption of Ge Native Oxides and Loss of Ge from the Surface », *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 13, n° 3, p. 185-188, 2010.
- [83] O. Dezellus et N. Eustathopoulos, « Fundamental issues of reactive wetting by liquid metals », *J. Mater. Sci.*, vol. 45, n° 16, p. 4256-4264, 2010.
- [84] J. Tersoff, D. E. Jesson, et W. X. Tang, « Running droplets of gallium from evaporation of gallium arsenide. », *Science*, vol. 324, n° 5924, p. 236-8, avr. 2009.

- [85] J. Wu, Z. M. Wang, A. Z. Li, M. Benamara, S. Li, et G. J. Salamo, « Nanoscale footprints of self-running gallium droplets on GaAs surface. », *PLoS One*, vol. 6, n° 6, p. e20765, janv. 2011.
- [86] S. Kanjanachuchai et C. Euaruksakul, « Self-running Ga droplets on GaAs (111)A and (111)B surfaces. », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, n° 16, p. 7709-13, août 2013.
- [87] E. Hilner, A. A. Zakharov, K. Schulte, P. Kratzer, J. N. Andersen, E. Lundgren, et A. Mikkelsen, « Ordering of the nanoscale step morphology as a mechanism for droplet self-propulsion. », *Nano Lett.*, vol. 9, n° 7, p. 2710-4, juill. 2009.
- [88] S. Kanjanachuchai et C. Euaruksakul, « Directions and Breakup of Self-Running In Droplets on Low-Index InP Surfaces », *Cryst. Growth Des.*, vol. 14, n° 2, p. 830-834, févr. 2014.
- [89] B. Ressel, K. C. Prince, S. Heun, et Y. Homma, « Wetting of Si surfaces by Au-Si liquid alloys », *J. Appl. Phys.*, vol. 93, n° 2003, p. 3886-3892, 2003.
- [90] R. Chen, S. Gupta, Y.-C. Huang, Y. Huo, C. W. Rudy, E. Sanchez, Y. Kim, T. I. Kamins, K. C. Saraswat, et J. S. Harris, « Demonstration of a Ge/GeSn/Ge quantum-well microdisk resonator on silicon: enabling high-quality Ge(Sn) materials for micro- and nanophotonics. », *Nano Lett.*, vol. 14, n° 1, p. 37-43, janv. 2014.
- [91] R. Cheng, W. Wang, X. Gong, L. Sun, P. Guo, H. Hu, Z. Shen, G. Han, et Y.-C. Yeo, « Relaxed and Strained Patterned Germanium-Tin Structures: A Raman Scattering Study », *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 2, n° 4, p. P138-P145, janv. 2013.
- [92] S. Gupta, R. Chen, Y. Huang, Y. Kim, E. Sanchez, J. S. Harris, et K. C. Saraswat, « Highly Selective Dry Etching of Germanium over Germanium – Tin ( $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ ): A Novel Route for  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  Nanostructure Fabrication », *Nano Lett.*, vol. 13, p. 3783-3790, 2013.

## ANNEXE A – RÉSULTATS DES TECHNIQUES COMPLÉMENTAIRES

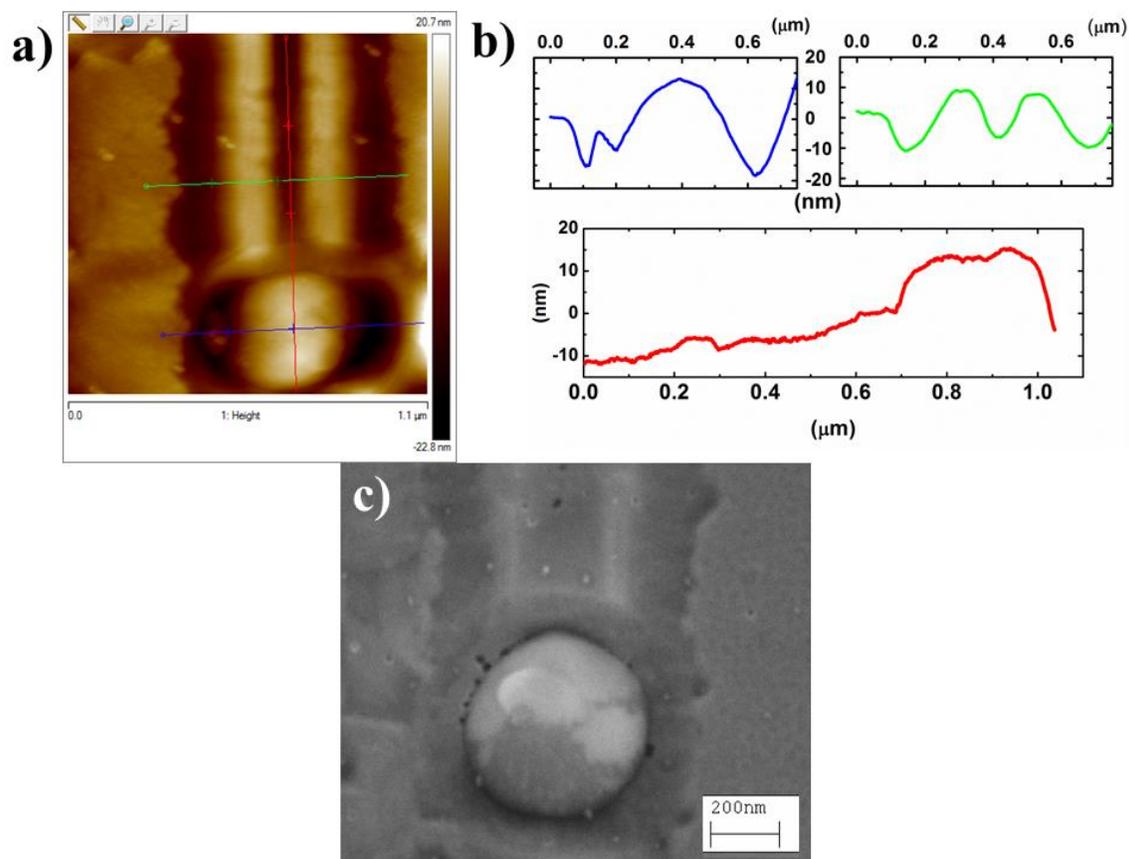


Figure A.1 – (a) Cliché AFM  $1,1 \times 1,1 \mu\text{m}^2$  d'une gouttelette (solidifiée) à l'extrémité de sa trace à température ambiante. (b) Trois courbes de profil associées au trait de couleur de l'image AFM. (c) Cliché SEM d'une gouttelette (solidifié) montrant la séparation de phases à l'état solide. La zone blanche de la gouttelette est composée de  $\sim 60\%$  Sn (en surface seulement, d'après AES) tandis que la zone grise est composée de  $\sim 8\%$  Sn. D'après le diagramme d'équilibre, la phase riche en étain est composée de  $\beta\text{-Sn}$  et la phase pauvre en Sn est du GeSn de structure diamant. L'échantillon utilisé est le  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$  recuit à  $863^\circ\text{C}$ .

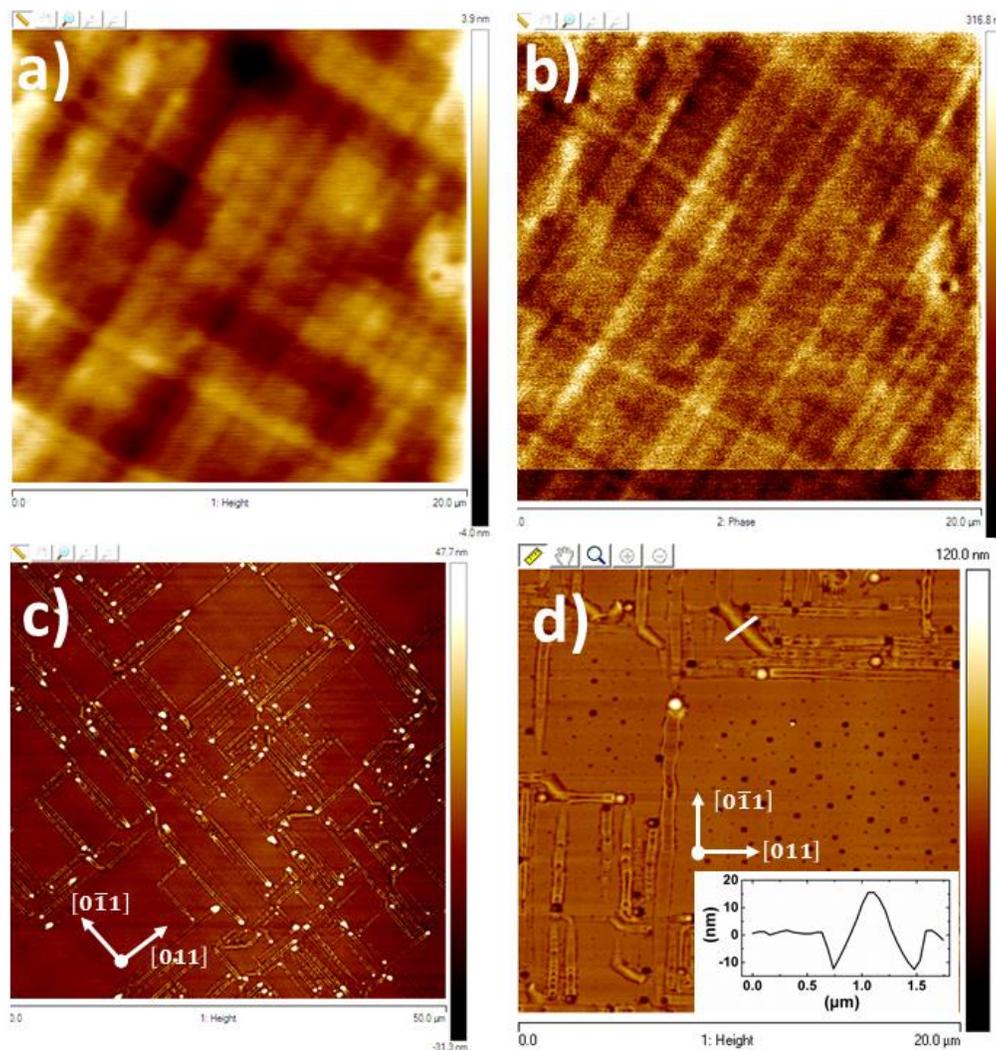


Figure A.2 – Images AFM en mode *tapping* de la surface de l'échantillon  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$  clichés de la (a) morphologique (RMS = 1,01 nm) et (b) de la phase de l'échantillon non recuit de dimension  $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ . La surface des échantillons recuits dans le PEEM (c) à  $460\ ^\circ\text{C}$  ( $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ ) (RMS = 9,19 nm ) et (d) à  $863\ ^\circ\text{C}$  ( $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ ). Une courbe de profil de la ligne blanche est insérée dans le coin inférieur droit de la figure (d) montrant le profile en « bosse de dromadaire » des traces dans les directions  $\langle 100 \rangle$

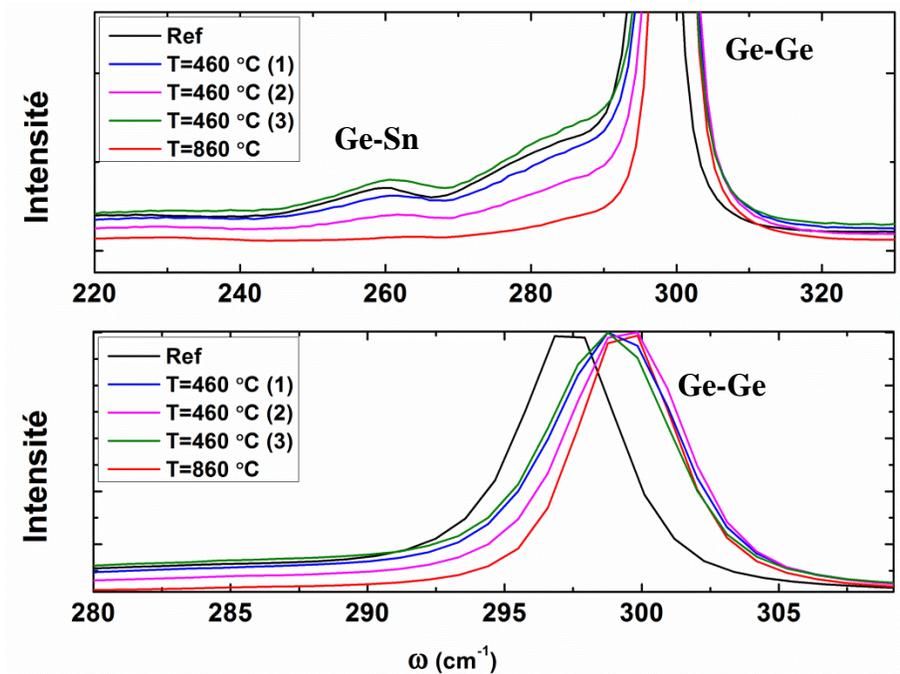


Figure A. 3- Comparaison des spectres Raman de l'échantillon  $\text{Ge}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$  après recuit à 460 °C et 860 °C sous ultra vide (durant les expériences LEEM/PEEM). Pour l'échantillon recuit à 460 °C, 3 spectres sont présentés pris à différent endroit sur l'échantillon montrant une non-uniformité de la couche. Le pic du Ge-Sn diminue au fur et à mesure que la température augmente ce qui concorde avec la ségrégation du Sn en surface. De plus, le mode Ge-Ge (sous compression dans l'échantillon de référence) se décale vers le mode relaxé ( $301 \text{ cm}^{-1}$ ) confirmant une relaxation de la couche.