

THESE

Présentée devant

L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

Par

David PELLOUX-GERVAIS

(Ingénieur)

Pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR

Ecole doctorale : Ecole doctorale matériaux de Lyon

**Caractérisation par méthodes nucléaires avancées de
boîtes quantiques d'In(Ga)As épitaxiées sur silicium**

Soutenue le 12/11/2012 devant la Commission d'examen

JURY MM.

Catherine BRU-CHEVALLIER	Directrice de Recherches (CNRS) (INSA Lyon)
Bruno CANUT	Maître de Conférences (Université Lyon 1), Directeur
Michel GENDRY	Directeur de Recherches (CNRS)
Denis JALABERT	Docteur (CEA)
Daniel MATHIOT	Professeur (Université de Strasbourg), Rapporteur
Nathalie MONCOFFRE	Directrice de Recherches (CNRS)
Sergio TEIXEIRA	Professeur (Université Fédérale Rio Grande do Sul)
Ian VICKRIDGE	Directeur de Recherches (CNRS), Rapporteur

Cette thèse a été préparée à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL) et a été financée
par le cluster MicroNano de la région Rhône-Alpes

INSA Direction de la Recherche - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2011-2015

<u>SIGLE</u>	<u>ECOLE DOCTORALE</u>	<u>NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE</u>
CHIMIE	<p style="text-align: center;"><u>CHIMIE DE LYON</u> http://www.edchimie-lyon.fr</p> <p style="text-align: center;">Insa : R. GOURDON</p>	<p style="text-align: center;">M. Jean Marc LANCELIN Université de Lyon – Collège Doctoral Bât ESCPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 directeur@edchimie-lyon.fr</p>
E.E.A.	<p style="text-align: center;"><u>ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE</u> http://edcea.ec-lyon.fr</p> <p style="text-align: center;">Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN eea@ec-lyon.fr</p>	<p style="text-align: center;">M. Gérard SCORLETTI Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 65 55 Fax : 04 78 43 37 17 Gerard.scorletti@ec-lyon.fr</p>
E2M2	<p style="text-align: center;"><u>EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION</u> http://e2m2.universite-lyon.fr</p> <p style="text-align: center;">Insa : H. CHARLES</p>	<p style="text-align: center;">Mme Gudrun BORNETTE CNRS UMR 5023 LEHNA Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Forel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 06.07.53.89.13 e2m2@univ-lyon1.fr</p>
EDISS	<p style="text-align: center;"><u>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE</u> http://www.ediss-lyon.fr</p> <p style="text-align: center;">Sec : Samia VUILLERMOZ Insa : M. LAGARDE</p>	<p style="text-align: center;">M. Didier REVEL Hôpital Louis Pradel Bâtiment Central 28 Avenue Doyen Lépine 69677 BRON Tél : 04.72.68.49.09 Fax :04 72 68 49 16 Didier.revel@creatis.uni-lyon1.fr</p>
INFOMATHS	<p style="text-align: center;"><u>INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES</u> http://infomaths.univ-lyon1.fr</p> <p style="text-align: center;">Sec :</p>	<p style="text-align: center;">M. Johannes KELLENDONK Université Claude Bernard Lyon 1 INFOMATHS Bâtiment Braconnier 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 44.82.94 Fax 04 72 43 16 87 infomaths@univ-lyon1.fr</p>
Matériaux	<p style="text-align: center;"><u>MATERIAUX DE LYON</u> http://ed34.universite-lyon.fr</p> <p style="text-align: center;">Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry Ed.materiaux@insa-lyon.fr</p>	<p style="text-align: center;">M. Jean-Yves BUFFIERE INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28 Jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr</p>
MEGA	<p style="text-align: center;"><u>MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE</u> http://mega.ec-lyon.fr</p> <p style="text-align: center;">Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry mega@insa-lyon.fr</p>	<p style="text-align: center;">M. Philippe BOISSE INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél :04.72 .43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 Philippe.boisse@insa-lyon.fr</p>
ScSo	<p style="text-align: center;"><u>ScSo*</u> http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/</p> <p style="text-align: center;">Sec : Viviane POLSINELLI Brigitte DUBOIS Insa : J.Y. TOUSSAINT</p>	<p style="text-align: center;">M. OBADIA Lionel Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.77.23.86 Fax : 04.37.28.04.48 Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr</p>

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Remerciements

Trois années viennent de s'écouler pendant lesquelles je me suis attelé à ma thèse au sein de l'INL, sans me rendre compte de la vitesse à laquelle le temps peut vite passer. A ce titre, mes remerciements s'adressent en premier lieu à mon directeur de thèse, Bruno Canut, pour son accueil, sa confiance et pour les nombreux conseils qu'il m'a prodigué tout au long de ce travail.

Cette thèse a été l'occasion de séjours (ou plutôt de retours) à Grenoble, au CEA, pour y réaliser les analyses MEIS. Je remercie sincèrement Denis Jalabert pour m'avoir formé à la technique, pour toutes les discussions fortes intéressantes que nous avons eues et pour son optimisme communicatif.

Je tiens à remercier également toutes les personnes avec qui j'ai pu collaborer pendant ces trois années bien qu'il me sera hélas impossible de nommer tout le monde. Je pense aux partenaires du projet BIQUINIS, notamment les épitaxieurs et les spectroscopistes : Catherine Bru-Chevallier, Michel Gendry, Ahiram El Akra et Nicolas Chauvin. Un merci particulier à Ahiram qui m'a été d'une aide précieuse grâce à ses échanges et grâce à son travail de thèse complémentaire. Un merci spécial aussi à Catherine pour m'avoir poussé à devenir représentant des doctorants du laboratoire. Il me faut remercier aussi tout le staff et les doctorants de l'IPNL chez qui j'ai « squatté » pour faire de la RBS dans la bonne entente : Nathalie Moncoffre, Alain Gardon, Clément Bernard, Raphael Fillol, Yves Champelovier etc.

Un gros merci à Philippe Girard, électronicien de génie sans qui l'utilisation de la RBS-C auraient été autrement plus ardue. Je voudrais exprimer toute ma gratitude à Johnny Ferraz Dias et à Pedro Grande pour m'avoir accueilli quelques temps dans leur équipe à Porto Alegre. Merci aussi à Dario Sanchez et Maurício Sortica pour leur disponibilité et leur aide dans la prise en main du logiciel PowerMeis durant cette période. Mes remerciements s'adressent également à Armand Béché du CEA de Grenoble avec qui j'ai collaboré lors de l'étude de la structure Si/SiGe/Si.

Je remercie aussi les permanents et les doctorants de l'équipe S&N et de façon plus large ceux de l'INL. Une pensée particulière pour Bruno Masenelli et sa bonne humeur communicative, et pour Mouna Zouaoui et les nombreux biscuits qu'elle a fait apparaître sur mon bureau. Il me faut aussi remercier le gang des secrétaires du laboratoire, notamment Carole Castellazuelo et Sylvie Goncalves pour leur aide énorme dans l'organisation des journées des doctorants de l'INL. Merci aussi à Hamza Hajjaji qui a accepté de reprendre l'organisation de cet événement.

Enfin je remercie mes proches : mes parents en particulier pour les précieuses corrections orthographiques et ma sœur, mes cousins et mes potes pour m'avoir inlassablement fait répéter le titre de ma thèse et m'avoir demandé quand est ce que j'allais travailler pour de vrai ;-). Merci.

Table des matières

TABLE DES SYMBOLES	1
INTRODUCTION GENERALE	5
I CONTEXTE ET OBJECTIFS	7
I.1 CONTEXTE DE L'ETUDE	8
I.2 L'IN(GA)AS ET SES PROPRIETES	9
I.2.1 Propriétés structurales.....	9
I.2.2 Propriétés électroniques.....	10
I.2.3 Interface In(Ga)As/Si	12
I.3 L'INTEGRATION D'IN(GA)AS SUR SILICIUM.....	15
I.3.1 Implantation ionique.....	15
I.3.2 Epitaxie directe	16
I.3.3 Défis de l'intégration	17
a Désaccord de paramètre de maille.....	17
b Parois d'inversion.....	18
c Incompatibilité thermique.....	19
I.4 CROISSANCE EPITAXIALE D'INAS	19
I.4.1 L'épitaxie par jets moléculaires.....	19

a Principe.....	19
b Modes de croissance.....	20
I.4.2 Cas de l'InAs sur silicium	21
I.5 CARACTERISATION DES BOITES QUANTIQUES D'INAs.....	22
I.5.1 Diffraction d'électrons rapides sous incidence rasante	22
I.5.2 Microscopie électronique en transmission	23
I.5.3 Microscopie à force atomique	25
I.5.4 Photoluminescence	25
I.5.5 Faisceaux d'ions	26
REFERENCES	29
II L'ANALYSE DES MATERIAUX PAR FAISCEAUX D'IONS	35
II.1 INTRODUCTION.....	36
II.2 GENERALITES SUR L'INTERACTION ION-MATIERE.....	39
II.2.1 Collision élastique entre charges ponctuelles.....	40
a Facteur cinématique.....	41
b Section efficace de diffusion	43
II.2.2 Pertes d'énergie	45
a Pertes d'énergie par processus électroniques	46
b Pertes d'énergie par processus nucléaires	48
II.2.3 Dispersion en énergie	50
II.3 L'ANALYSE PAR RETRODIFFUSION ELASTIQUE D'IONS (RBS).....	52
II.3.1 Principe.....	52
II.3.2 Dispositif expérimental	54
II.4 L'ANALYSE RBS EN GEOMETRIE DE CANALISATION (RBS-C)	56
II.4.1 Principe.....	56
a Angle critique de canalisation	58
b Rétrodiffusion en surface	60

c Canalisation dans des nano-objets en surface	64
II.4.2 Dispositif expérimental	67
II.5 L'ANALYSE HAUTE-RESOLUTION A MOYENNE ENERGIE	68
II.5.1 Principe.....	68
a Détection.....	68
b Blocage.....	70
c Neutralisation	71
II.5.2 Dispositif expérimental	72
II.6 INFORMATIONS ATTENDUES	73
REFERENCES	75
III CARACTERISATION DES BOITES QUANTIQUES D'IN(GA)AS PAR	
ANALYSES RBS ET RBS-C	81
III.1 DEVELOPPEMENTS INSTRUMENTAUX	82
III.1.1 Accélérateur Van de Graaff 4 MV	82
III.1.2 Goniomètre	82
III.1.3 Détecteur	83
III.1.4 Mesure du courant de faisceau.....	85
III.1.5 Paramètres d'analyse	88
III.2 ANALYSE CHIMIQUE QUANTITATIVE	90
III.3 EFFET D'ORDRE DANS LES BOITES QUANTIQUES.....	96
III.3.1 Ajout de gallium	96
III.3.2 Quantité de matière déposée	100
III.4 CARACTERISATION DE L'ENCAPSULATION	105
III.5 INFLUENCE DU FAISCEAU D'ANALYSE.....	111
III.5.1 Déplacements atomiques dans la cible	111
a Etude expérimentale	111
b Etude théorique	114

III.5.2 Echauffement de la cible.....	115
III.5.3 Influence du faisceau d'analyse sur les propriétés optiques de la cible.....	120
III.6 CONCLUSION	122
REFERENCES	123
IV CARACTERISATION DES BOITES QUANTIQUES D'IN(GA)AS PAR ANALYSE MEIS.....	125
IV.1 PRESENTATION DU MEIS A GRENOBLE MINATEC	126
IV.1.1 Equipement	126
IV.1.2 Résolution	127
IV.1.3 Calibration de la mesure du courant de faisceau	128
IV.1.4 Stratégie expérimentale	129
IV.2 PROFIL DE COMPOSITION DES BOITES QUANTIQUES D'INAS	129
IV.3 SIMULATIONS POWERMEIS.....	132
IV.3.1 Principe	132
IV.3.2 Application aux BQs d'In(Ga)As	133
IV.4 PROFIL DE DEFANTS DANS LES BOITES QUANTIQUES D'INAS	136
IV.4.1 Profil du χ_{\min}	136
IV.4.2 Comparaison avec la RBS-C	140
IV.4.3 Intensité du signal en surface.....	143
IV.5 PROFIL DE DEFORMATION : ETUDE D'UN CAS MODELE Si/SiGe/Si.....	143
IV.5.1 Principe	143
IV.5.2 Application à une hétérostructure Si/SiGe/Si	145
a Procédure expérimentale	146
b Résultats	149
IV.6 ETUDE DE LA DEFORMATION DANS LES BOITES QUANTIQUES D'INAS	153
IV.6.1 Profil de déformation.....	154

IV.6.2 Figures de pôles cristallographiques.....	157
a Principe.....	157
b Application aux BQs	159
IV.7 INFLUENCE DU FAISCEAU D'ANALYSE.....	160
IV.7.1 Déplacements atomiques dans la cible	161
a Etude expérimentale	161
b Etude théorique	163
IV.7.2 Echauffement de la cible	165
IV.8 CONCLUSION	166
REFERENCES	168
CONCLUSION GENERALE	171
FOLIO ADMINISTRATIF	175

Table des symboles

<i>Symbole</i>	Désignation*	Valeur
ε	déformation élastique	
ε_0	permittivité électrique du vide	$8,85.10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$
θ	angle de diffusion	
ρ	amplitude des vibrations thermiques	
$\sigma(\theta)$	section efficace de diffusion	
σ_S	constante de Stephan	$5,67.10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$
Φ	dose	
φ	angle de recul	
Ψ	angle d'incidence des particules	
Ψ_C	angle critique de canalisation	
χ_{min}	rendement de canalisation	
Ω_B	straggling selon Bohr	
a	paramètre de maille dans le plan	
a_0	rayon de Bohr	$5,29.10^{-1} \text{ nm}$
b	paramètre d'impact	
c	paramètre de maille dans la direction de croissance	
d	distance inter-rangée atomique	
E	énergie	
E_0	énergie initiale de la particule	
E_1	énergie de la particule après collision	

E_2	énergie transférée à l'atome cible	
h	constante de Planck	$6,626.10^{-34} \text{ J.s}^{-1}$
\hbar	constante de Planck réduite	$1,055.10^{-34} \text{ J.s}^{-1}$
h_{3D}	épaisseur critique de transition 2D-3D	
I	énergie moyenne des excitations et des ionisations électroniques	
I_f	courant de faisceau	
K	facteur cinématique	
M_1	masse de la particule incidente	
M_2	masse de l'atome cible	
m_e	masse de l'électron	$9,109.10^{-38} \text{ kg}$
m_p	masse du proton	$1,673.10^{-24} \text{ kg}$
N	densité atomique	
N_S	nombre d'atomes cibles par unité de surface	
n	état de charge	
n_e	densité électronique	
p	moment cinétique	
Q	nombre de particules	
q	charge élémentaire	$1,602.10^{-19} \text{ C}$
R_C	rayon du cône d'ombre	
r	distance atome-particule incidente	
S_e	pouvoir d'arrêt électronique	
S_n	pouvoir d'arrêt nucléaire	
T	énergie transférée lors d'une collision	
T_0	température ambiante	
T_C	température de croissance	
$\langle u_i^2 \rangle$	moyenne quadratique des vibrations thermiques dans la direction i	
v	vitesse	
v_0	vitesse initiale	
v_1	vitesse de la particule incidente après choc	
v_2	vitesse de l'atome cible après choc	
Z_1	numéro atomique de la particule incidente	

Z_2 numéro atomique de l'atome cible
 z profondeur dans la cible

*sauf mention contraire dans le texte

Introduction générale

Ce travail de thèse concerne l'étude de matériaux nanostructurés au moyen d'analyses par faisceaux d'ions. Plus précisément, nous avons utilisé les rétrodiffusions d'ions légers à haute énergie (RBS) et à moyenne énergie (MEIS) pour obtenir des informations quantitatives sur des boîtes quantiques (masse surfacique, composition,...) et pour qualifier leurs propriétés structurales.

Ces boîtes quantiques binaires (InAs) ou ternaires (InGaAs) ont été épitaxiées sur silicium au moyen de l'épitaxie par jets moléculaires. L'étude se place ainsi dans le contexte de l'intégration des semiconducteurs III-V à gap direct sur silicium pour le développement de l'optoélectronique.

Cette thèse s'insère dans un projet de recherche financé par l'ANR : le projet PNano BIQUINIS (2008-2011) : Boîtes Quantiques d'In(Ga)As Insérées dans une Matrice de Silicium. Ainsi, les résultats présentés dans ce manuscrit s'appuient sur des informations conjointes d'AFM, TEM etc. obtenues dans le cadre de BIQUINIS. A ce titre, les données TEM ont été obtenues par Gilles Patriarche (LPN) et les données AFM par Aziz Benamrouche (INL). La thèse elle-même a été financée par le cluster MicroNano de la région Rhône-Alpes et a fait intervenir plusieurs laboratoires de recherche de cette région :

- l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL) qui est porteur du projet BIQUINIS.
- l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon (IPNL) où a été installée notre voie de RBS-C.

-le Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) de Grenoble où ont été effectuées les analyses MEIS.

Le premier chapitre traite du matériau au cœur de ce travail et des motivations de son étude : l'intégration de semiconducteurs à gap direct sur silicium pour l'émission de lumière. Les propriétés de l'In(Ga)As et les difficultés de son intégration sur le silicium y sont notamment présentées.

Le second chapitre a pour but de familiariser le lecteur avec les analyses par rétrodiffusions élastiques d'ions en décrivant les paramètres physiques impliqués, les principes des techniques utilisées et leurs potentialités.

Le troisième chapitre de ce manuscrit présente la première moitié des résultats expérimentaux, obtenus par RBS et RBS-C. Les différentes études menées sur un grand nombre d'échantillons montrent l'apport de la technique à l'optimisation des conditions de croissance des boîtes quantiques d'In(Ga)As sur silicium. Le chapitre conclut sur l'influence du faisceau d'analyse en termes d'endommagement et d'échauffement de la cible.

Enfin, le quatrième et dernier chapitre concerne l'étude des boîtes quantiques par MEIS. Nous y présentons une analyse complète du plan de boîtes d'In(Ga)As épitaxiées : profil de composition, de défauts, et de déformation. L'influence du faisceau d'analyse est également discutée.

CHAPITRE I

Contexte et objectifs

Dans ce chapitre, nous présentons le contexte et les motivations de ce sujet de thèse : l'intégration des semiconducteurs III-V sur silicium pour l'émission de lumière. Nous expliquerons le choix du matériau, l'In(Ga)As, et les défis que soulève sa croissance épitaxiale sous forme d'îlots sur du silicium. Nous ferons enfin le tour des techniques d'analyse qui peuvent être mises en œuvre pour caractériser de tels nano-objets.

I.1 Contexte de l'étude

L'optoélectronique est une discipline à la jonction de l'électronique et de la photonique. Elle concerne l'étude de composants électroniques qui sont capables d'émettre ou d'absorber de la lumière, tels les photodiodes ou les lasers à semiconducteur, et est à la base des télécommunications par fibre optique.

Néanmoins, l'intégration complète de ces composants optoélectroniques sur une puce électronique n'est à ce jour pas réalisée. Certes le silicium, matériau de base de l'électronique depuis plusieurs décennies maintenant, a été utilisé pour la réalisation de guide d'ondes, mais ces derniers demeurent des composants passifs au sens où il n'y a pas d'émission ou d'absorption de lumière.

En effet, la nature indirecte du gap du silicium en fait un très mauvais émetteur de lumière. Il devient donc crucial d'obtenir la fonction « émission et absorption de lumière » sur silicium. Les longueurs d'onde infrarouge en particulier présentent un intérêt pour le développement des communications par fibre optique en silice en raison de l'existence de minimums d'absorption des photons, notamment autour de $1,55 \mu\text{m}$ (**Figure I.1**).

Plusieurs moyens sont envisagés pour rendre le silicium émetteur de lumière : incorporation d'impuretés (souvent des terres rares), nanostructuration en silicium poreux ou en nanocristaux dans de la silice, réalisation d'alliages. Une autre solution est l'intégration hétérogène de matériaux à gap direct, que ce soit par intégration monolithique ou par report. Parmi les matériaux candidats à une telle intégration, la famille des semiconducteurs III-V présente des propriétés intéressantes pour pallier les insuffisances du silicium : un gap direct leur conférant de bonnes propriétés optoélectroniques (émission et absorption de photons) et une meilleure mobilité des porteurs de charge. Le GaAs est par exemple largement utilisé dans la réalisation des LED et des diodes laser d'aujourd'hui. C'est dans ce cadre que s'inscrit le projet ANR PNano « Boîtes quantiques d'In(Ga)As insérées dans une matrice de silicium » (BIQUINIS) dans lequel s'imbrique ce travail de thèse.

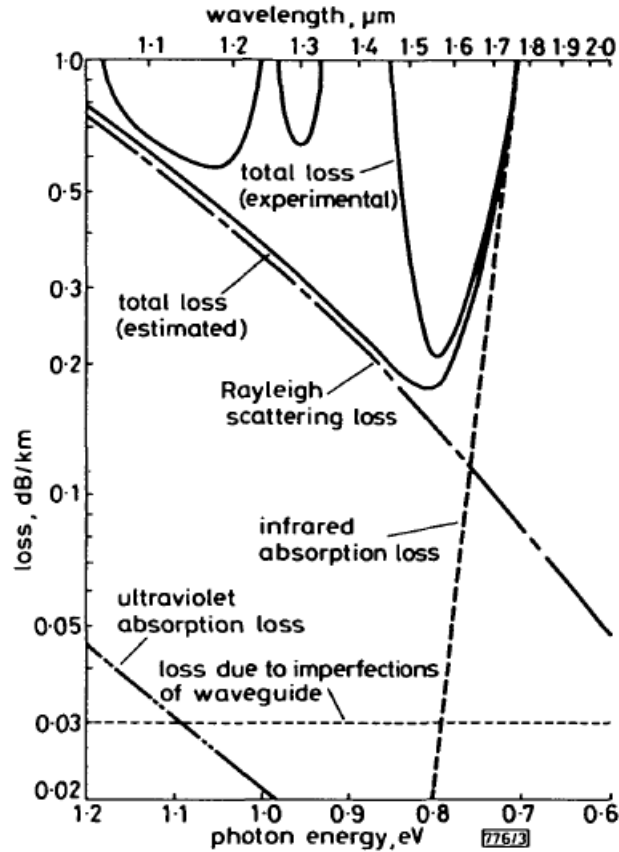


Figure I.1 : Perte de signal dans une fibre optique en silice en fonction de la longueur d'onde. D'après Miya et al. [1]

I.2 L'In(Ga)As et ses propriétés

Nous présentons ici les propriétés du matériau qui est au cœur de l'étude : l'In(Ga)As. Ceci nous permettra de justifier le choix des structures étudiées dans ce manuscrit et de la structure finale visée par le projet BIQUINIS.

I.2.1 Propriétés structurales

L'In(Ga)As solide est un cristal covalent organisé en structure zinc-blende : il s'agit d'une maille cubique faces centrées (cfc) avec occupation d'un site tétraédrique sur deux, comme la structure du diamant. Le cristal peut être vu comme l'imbrication de deux sous-réseaux cfc, l'un étant constitué de l'élément III (indium ou gallium) et l'autre de l'élément V (arsenic) (**Figure I.2**). Dans le cas d' $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$, la répartition entre atomes d'indium et de gallium dans le sous-réseau de l'élément III est aléatoire.

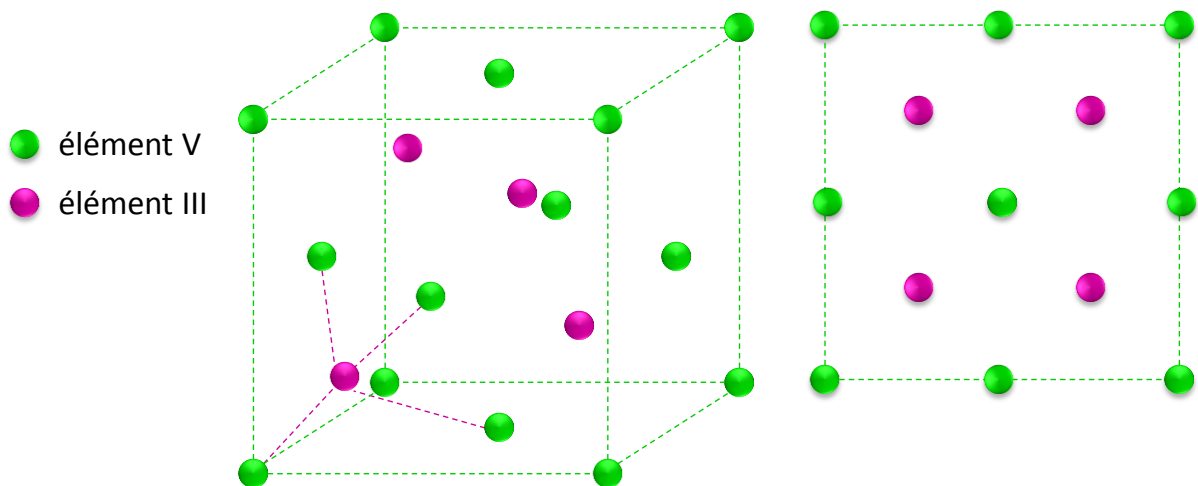


Figure I.2 : Schéma de la maille zinc-blende de l'InAs. (à gauche) Vue en perspective avec mise en évidence d'un site tétraédrique et (à droite) vue de dessus.

Il est important de noter qu'il s'agit d'une structure dérivée de la structure diamant du silicium. Le désaccord paramétrique de l'In(Ga)As par rapport au silicium est fonction linéaire de la fraction x de gallium. En effet, le paramètre de maille a d' $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ varie suivant la loi de Vegard [2] :

$$a = 6,0583 \cdot 10^{-1} - 4,05 \cdot 10^{-2} x \text{ nm}$$

La **Figure I.3** représente l'évolution du paramètre de maille et du désaccord paramétrique par rapport au silicium en fonction de la fraction de gallium.

I.2.2 Propriétés électroniques

L'ordre cristallin du matériau mène à une distribution des états électroniques disponibles sous forme de bandes. Dans le cas de l'In(Ga)As, le minimum de la bande de conduction correspond au même vecteur d'onde des électrons que le maximum de la bande de valence (**Figure I.4**). En conséquence, le passage d'un électron de la bande de conduction à la bande de valence se fait sans changement de moment : l'In(Ga)As est un semiconducteur à gap direct. Ces transitions sont donc radiatives et font de l'In(Ga)As un bon émetteur de lumière. Notons que ce n'est pas le cas du silicium : le minimum de la bande de conduction (vallée X) n'est pas aligné avec le maximum de la bande de valence (cf. **Figure I.4**). Les

recombinaisons de porteurs dans le silicium sont accompagnées de l'émission de phonons (c'est-à-dire de vibrations du réseau cristallin) : l'efficacité d'émission de lumière dans le silicium est environ mille fois plus faible que celle d'un semiconducteur à gap direct.

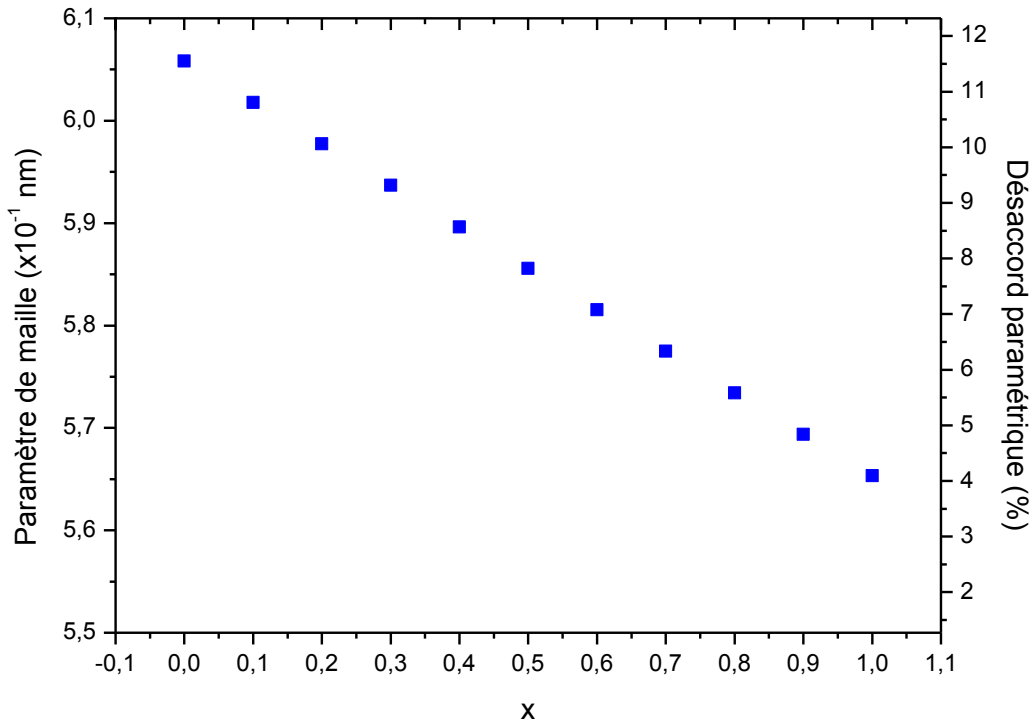


Figure I.3 : Variation du paramètre de maille et du désaccord paramétrique par rapport au silicium en fonction de la fraction x de gallium dans l' $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$.

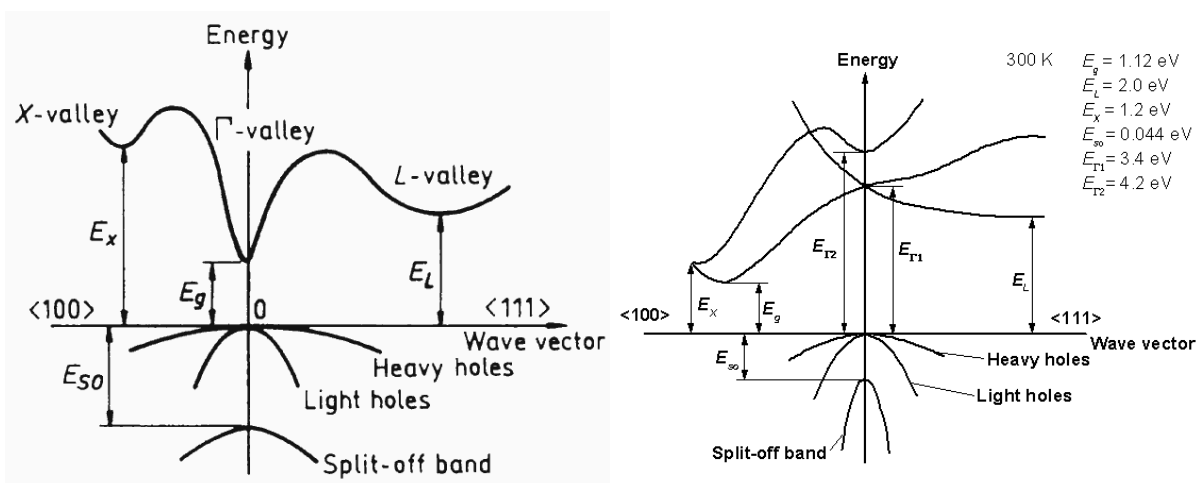


Figure I.4 : Allure à 300 K de la structure de bandes de (à gauche) l' $\text{In}(\text{Ga})\text{As}$ massif et (à droite) du silicium massif. [3]

Le gap du matériau évolue de façon non linéaire avec la fraction de gallium. La **Figure I.5** présente quelques valeurs de gap à 300 K pour plusieurs composés intermédiaires entre InAs (0,35 eV) et GaAs (1,42 eV).

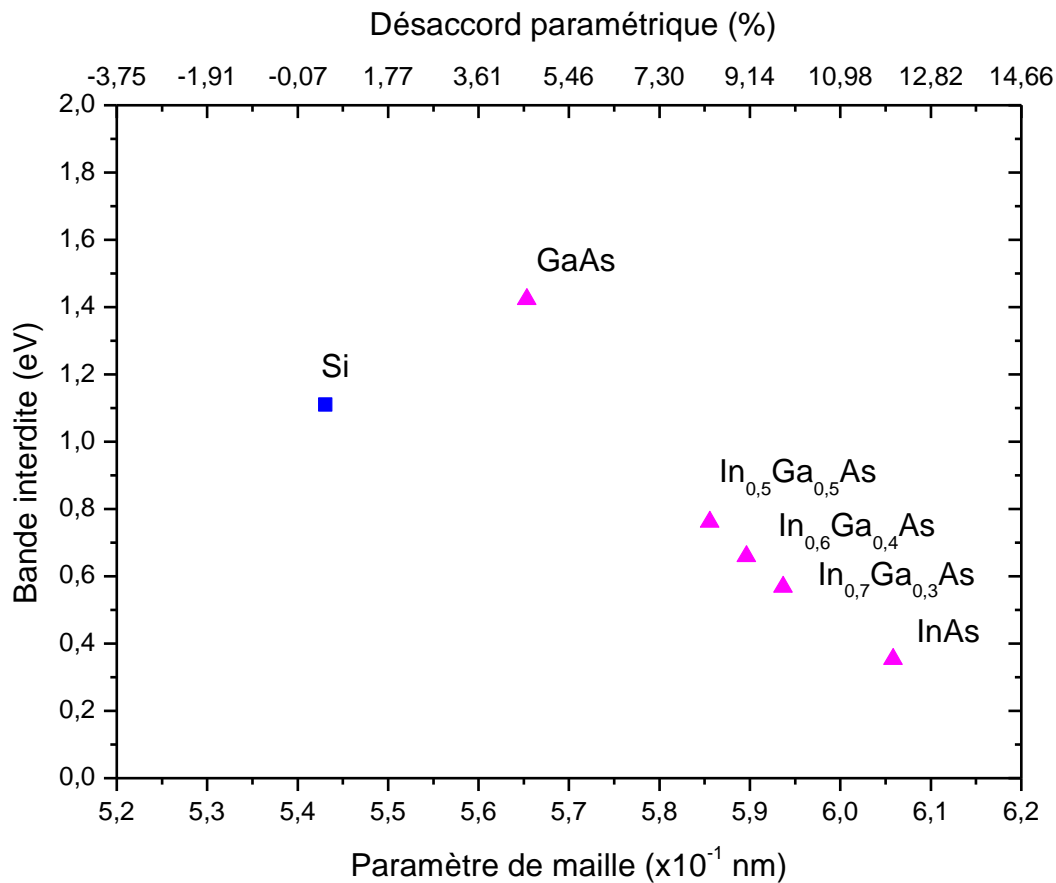


Figure I.5 : Valeurs de bandes interdites du silicium et de l'In(Ga)As à 300K en fonction du paramètre de maille et du désaccord paramétrique par rapport au silicium.

Notons qu'en dessous d'un certain pourcentage de gallium (de l'ordre de 70%), le gap devient plus petit que celui du silicium (1,12 eV), ce qui est une propriété favorable pour l'émission de lumière sur silicium (voir I.2.3).

I.2.3 Interface In(Ga)As/Si

Ce travail de thèse s'inscrit dans un projet visant la réalisation d'un émetteur de lumière à base d'In(Ga)As inséré dans un puits quantique de silicium dans SiO_2 . La nature de

l'interface entre In(Ga)As et Si joue un rôle primordial dans le mécanisme d'émission de lumière.

Lorsque deux matériaux semiconducteurs différents sont mis en contact, un décalage (« offset ») apparaît dans l'alignement des bandes à l'interface. Cet offset résulte des différences d'affinités électroniques (c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour extraire un électron depuis le haut de la bande de conduction vers le niveau du vide) des deux matériaux, de la présence de dipôles électrostatiques à l'interface, etc. Dans le cas du système In(Ga)As/Si où les propriétés varient avec la concentration en gallium, plusieurs types d'interface sont envisageables (**Figure I.6**).

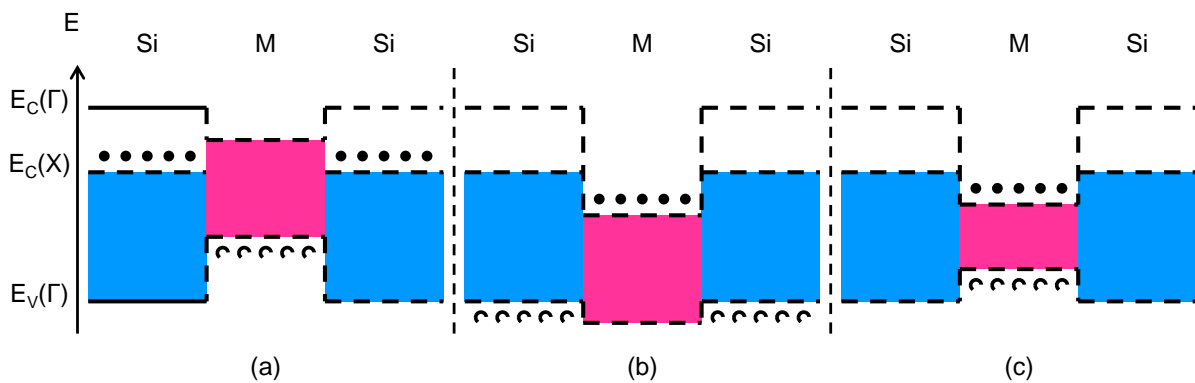


Figure I.6 : Différents types d'alignement des bandes à l'interface entre Si et un matériau M à gap direct inférieur à celui de Si. (a) Interface de type II : les électrons sont confinés dans la vallée X du Si et les trous dans la bande de valence du matériau M. (b) Interface de type II dans l'espace réel mais de type I dans l'espace réciproque : recombinaisons entre vallées Γ_{Si} et Γ_M . (c) Interface de type I : les électrons et les trous sont confinés dans le matériau à petit gap M (l'In(Ga)As dans notre cas).

Le cas (a) n'est pas favorable à l'émission : les électrons sont confinés dans la vallée X du silicium et les trous sont dans la vallée Γ du matériau M. Le silicium joue le rôle de puits de potentiel pour les électrons et de barrière pour les trous (et inversement dans M), on parle d'interface de type II. Au contraire, le cas (c) est le plus favorable à l'émission de lumière : les électrons et les trous sont confinés dans le matériau à petit gap M (l'In(Ga)As dans notre cas), c'est une interface de type I. Le cas (b) est un cas intermédiaire : l'interface est de type II dans l'espace réel car les électrons et les trous ne sont pas confinés dans le même matériau mais elle est de type I dans l'espace réciproque car ils sont tous localisés dans des vallées Γ (même moment).

Afin de déterminer la structure idéale pour l'émission de lumière, il a été nécessaire de recourir à des modélisations de ces diagrammes de bandes pour le système In(Ga)As/Si et ce en fonction de la quantité de gallium. Ce travail a été réalisé par Jacky Even et Jean-Marc Jancu du laboratoire FOTON de l'INSA de Rennes dans le cadre du projet BIQUINIS.

Ces simulations ont été effectuées sur un super-réseau InAs/Si en utilisant plusieurs méthodes de calcul : méthode des liaisons fortes et méthode $k \cdot p$ [4][5]. Leurs résultats convergent pour montrer que pour une épaisseur d'InAs supérieure à 3 nm, l'interface est de type I. Cependant les niveaux des états de conduction de la vallée X du silicium restent très proches de ceux de la vallée Γ de l'InAs, ce qui risque de limiter les performances optiques. Il a donc été proposé de se diriger vers un système InAs/Si/SiO₂. La silice étant un isolant, l'offset de bande à l'interface Si/SiO₂ va rehausser le niveau des états de conduction dans le silicium, en particulier ceux de la vallée X. Pour une couche de silicium suffisamment fine, ce rehaussement est suffisant pour confiner de façon plus efficace les électrons dans l'InAs (**Figure I.7**). D'après ces simulations, une épaisseur de Si de 2 nm devrait être visée pour assurer à la fois une interface de type I dans l'espace réel et dans l'espace réciproque [6].

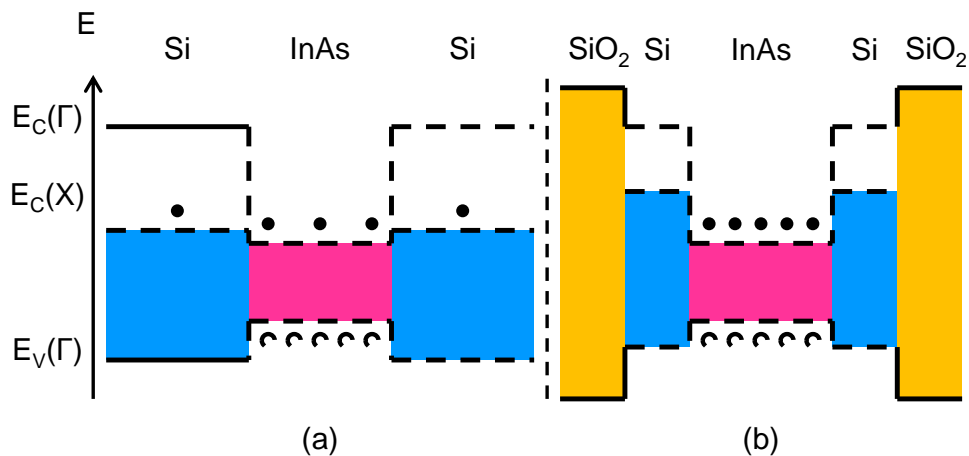


Figure I.7 : (a) Interface de type I du système Si/InAs/Si pour une épaisseur d'InAs supérieure à 3 nm : les électrons ne sont cependant pas totalement confinés dans l'InAs. (b) Optimisation du confinement des électrons dans l'InAs en passant à une structure SiO₂/Si (2nm)/InAs/Si (2nm)/SiO₂.

Si l'InAs est le meilleur candidat par rapport au GaAs du point de vue des propriétés optiques grâce à son petit gap, il est hélas celui ayant le plus fort désaccord paramétrique avec le silicium. Le second volet des simulations menées par l'équipe de l'INSA de Rennes a donc

consisté à étudier l'effet de l'ajout de gallium sur la nature de l'interface In(Ga)As/Si. Il a été trouvé que pour des concentrations en gallium inférieures ou égales à 30%, l'interface In(Ga)As/Si est toujours de type I.

Dans le cadre du projet BIQUINIS, la structure finale visée est donc un empilement symétrique SiO₂/Si/BQs In(Ga)As/Si/SiO₂. Plus précisément, l'objectif étant l'obtention d'un émetteur de lumière, cette structure se présentera sous la forme d'un microdisque (**Figure I.8a**). Le microdisque est une cavité optique permettant d'obtenir un effet laser quand ses dimensions sont telles que l'onde lumineuse se propageant le long des bords du disque soit en phase après avoir effectué un nombre entier de tours [7]. Néanmoins, l'obtention d'une telle structure passe par la maîtrise de l'intégration de l'In(Ga)As sur silicium. C'est pourquoi ce travail de thèse s'est focalisé uniquement sur le système Si/In(Ga)As/Si. La structure type des échantillons analysés est également présentée en **Figure I.8b**.

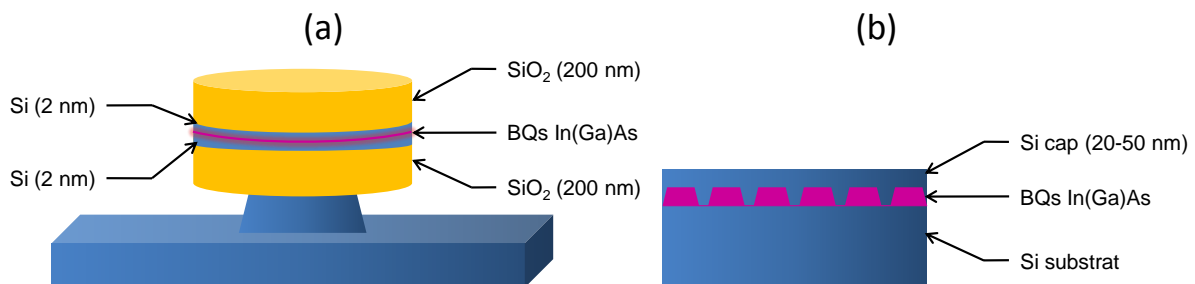


Figure I.8 : (a) Schéma du démonstrateur final du projet BIQUINIS et (b) structure type pour l'étude de l'intégration d'In(Ga)As sur silicium.

I.3 L'intégration d'In(Ga)As sur silicium

L'intégration monolithique d'In(Ga)As sur silicium soulève de nombreux défis que nous passerons en revue. Nous présentons d'abord les deux moyens principaux pour obtenir un tel système : par implantation ionique séquentielle et par épitaxie directe.

I.3.1 Implantation ionique

L'implantation ionique à forte dose (10^{16} - 10^{17} cm⁻²) peut être utilisée pour la synthèse de nanocristaux directement dans une matrice. Elle est généralement suivie d'un recuit permettant la recristallisation des espèces implantées et la guérison des défauts dans la

matrice. Si des démonstrateurs de dispositifs luminescents arrivaient à voir le jour, l'avantage qu'apporterait l'implantation serait une adaptation peut être plus facile à la production industrielle. Par exemple, elle est déjà couramment utilisée pour la fabrication des substrats SOI.

Quelques équipes ont travaillé sur la synthèse de nanocristaux d'InAs dans une matrice de silicium par implantation séquentielle des espèces. Tchegotareva et al. ont étudié l'impact de l'ordre des implantations sur la formation des cristaux et observent un signal de PL attribué à l'InAs sur l'échantillon où l'arsenic a été implanté en premier [8]. La bonne solubilité de As dans Si permet la nucléation directe de cristaux de taille homogène lors de l'ajout d'indium. Les cristaux formés sont en relation d'épitaxie avec la matrice de silicium. Dans le cas contraire, l'indium étant moins soluble dans Si, il y a formation de nanocristaux d'In pur avant l'ajout d'arsenic. Ceci conduit par la suite à une population bimodale des cristaux d'InAs : la première population provient de l'indium dissout dans la matrice alors que l'autre résulte de la conversion des cristaux d'indium en InAs [9].

Komarov et al. observent également un signal de PL à 1,3 μm qu'ils attribuent aux cristaux d'InAs formés par implantation [10]. En revanche le recuit post-implantation conduit à une forte exo-diffusion des espèces implantées [11]. Les recuits par laser (dits « flash ») permettraient d'éviter ce phénomène tout en obtenant des cristaux bien orientés avec la matrice [12].

I.3.2 Epitaxie directe

L'épitaxie directe présente plusieurs avantages par rapport à l'implantation ionique. Notamment elle ne génère pas de défauts dans le substrat. De plus, la maîtrise des conditions de croissance permet de jouer sur la morphologie des nanostructures obtenues : îlots 3D avec ou sans couche de mouillage, etc. En revanche, si des systèmes de couches ou de nanostructures d'InAs sur GaAs ou sur InP ont fait l'objet de très nombreuses publications depuis plusieurs décennies [13][14], seuls quelques groupes dans le monde se sont intéressés au système InAs/Si.

La première étude date de 1989 : des caractérisations par fluorescence et spectroscopie Auger ont montré d'une part la meilleure stabilité des liaisons Si-As par rapport aux liaisons Si-In et d'autre part la propension de l'indium à former des îlots 3D sur une surface d'arsenic [15]. La formation d'îlots d'indium est d'ailleurs observée de nouveau en 1998 par Mano et al. [16]. En 1990, C. H. Choi et al. ont publié sur la formation d'îlots d'InAs sur Si en assistant la croissance par faisceaux d'ions (Ar^+) de basse énergie (~10 à 30 eV) afin de réduire l'apparition de défauts et contrôler les mécanismes de croissance [17]. Vers la fin des années 90, plusieurs groupes ont alors étudié la croissance d'îlots 3D d'InAs sur silicium par EJM. Nous présenterons leurs résultats dans les parties **I.4.2** et **I.5**.

I.3.3 Défis de l'intégration

a Désaccord de paramètre de maille

L'épitaxie consiste à faire croître un matériau monocristallin sur un substrat lui-même monocristallin de sorte que l'ordre cristallin soit conservé. Si le matériau déposé est différent du substrat, on parle même d'hétéroépitaxie.

Une problématique majeure de l'hétéroépitaxie provient de la différence qui peut exister entre le paramètre de maille du matériau épitaxié et celui du matériau substrat. Ce désaccord paramétrique contraint le matériau déposé à adopter le paramètre de maille du substrat, ce qui se traduit par une mise en contrainte élastique en tension ou en compression du matériau épitaxié. On parle de croissance *pseudomorphique*. Si l'énergie élastique emmagasinée par le matériau devient trop importante, le système va libérer cette énergie par la création de défauts cristallins, typiquement des dislocations : c'est la relaxation plastique. Dans le cas présent de l'intégration d'In(Ga)As sur silicium, ces dislocations forment des centres de recombinaisons non radiatives qui détériorent les propriétés optoélectroniques du matériau. Néanmoins, le matériau a aussi la possibilité de relaxer élastiquement une partie de cette énergie en maximisant les surfaces : la matière se réorganise alors sous la forme d'îlots tridimensionnels de formes variables (boîtes, bâtonnets, fils, etc.). Il devient alors possible d'obtenir localement un matériau en parfaite relation d'épitaxie avec le substrat sans dislocation : on parle de croissance *tridimensionnelle* (**Figure I.9**). C'est l'objectif visé par le projet BIQUINIS.

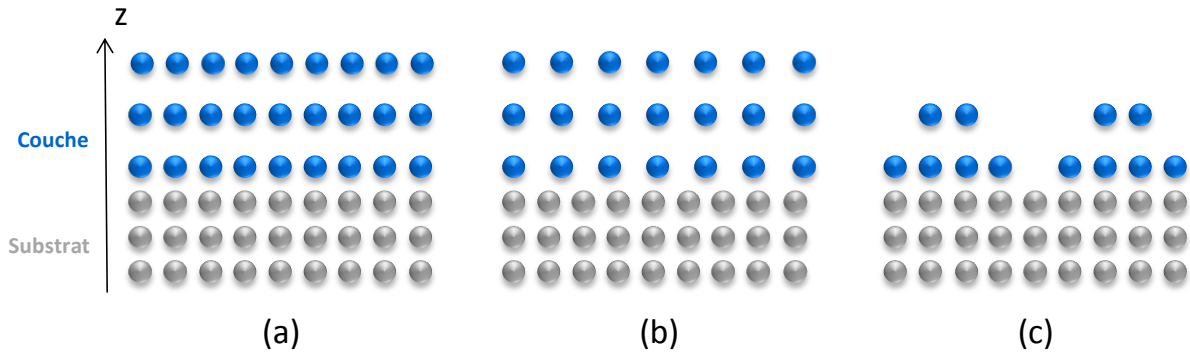


Figure I.9 : Représentation 2D d'une couche de matériau B épitaxiée sur un substrat de matériau A. (a) La couche, en parfaite relation d'épitaxie, est contrainte : c'est la croissance pseudomorphique. (b) Relaxation plastique par création de dislocations. (c) Croissance tridimensionnelle.

Dans le cas de l'In(Ga)As par rapport au silicium, le désaccord peut atteindre 11,5% (cf. **Figure I.3**) pour de l'InAs ce qui représente un défi majeur pour l'épitaxie. En effet, si des hétérosystèmes tels que InAs sur InP ou sur GaAs sont aujourd'hui réalisés sans la présence de dislocations, ils correspondent à des désaccords paramétriques de 3,24% et 7,0% respectivement. En revanche, très peu d'études ont été faites sur le système InAs/Si (voir **I.4.2**).

b Parois d'inversion

L'apparition de parois d'inversion est un phénomène classique de l'épitaxie directe d'un matériau sur silicium (001) en raison de la présence de marches monoatomiques à la surface de ce dernier. En effet, si la croissance du matériau III-V commence, par exemple, par un plan d'éléments V, de part et d'autre des marches, des plans d'éléments V vont se trouver adjacents à des plans d'élément III pour former ce que l'on appelle des parois d'inversion (ou d'antiphase). Ces parois d'inversion sont pénalisantes dans la mesure où elles piègent les porteurs et forment des centres de recombinaisons non radiatives. Une voie pour s'en prévenir est la croissance d'îlots 3D de taille inférieure à celle des terrasses présentes entre ces marches monoatomiques et qui vont nucléer sur ces terrasses sans être à cheval entre deux terrasses adjacentes.

c Incompatibilité thermique

Un dernier problème concerne la différence des coefficients de dilatation thermique du matériau épitaxié et du substrat. La croissance des semiconducteurs III-V comme l'InAs se fait dans une plage de température allant de 200°C à 600°C. Lorsque le système retourne à la température ambiante, la différence de coefficients de dilatation thermique entre matériau épitaxié et substrat peut induire des contraintes, voire des fissures. Cet effet a déjà été constaté dans des couches de GaAs épitaxiées sur silicium [18].

I.4 Croissance épitaxiale d'InAs

Nous présentons ici le principe de la croissance épitaxiale d'InAs sur silicium par EJM conjointement aux résultats existants dans la littérature.

I.4.1 L'épitaxie par jets moléculaires

a Principe

L'EJM est une technique d'épitaxie permettant un contrôle extrêmement précis des quantités de matière déposées.

Un substrat monocristallin est soumis à des flux atomiques. Ces flux sont générés par l'évaporation contrôlée d'éléments purs liquides (cas de In et Ga) ou la sublimation d'éléments solides (cas de As) placés dans des creusets : on parle de cellule à effusion. Un système de caches à ouverture et fermeture rapides devant chaque cellule permet d'interrompre ou d'initier le flux de l'élément considéré. Ceci mène à un bon contrôle de la matière déposée : les vitesses de dépôts peuvent être de l'ordre du dixième de monocouche par seconde. Le substrat est également chauffé afin d'être porté à la température de croissance voulue pour permettre les mécanismes de diffusion de surface des adatoms qui sont essentiels à la réalisation d'une épitaxie.

Notons enfin que la chambre d'épitaxie est sous ultravide (5.10^{-11} Torr), ce qui assure la propreté de la surface du substrat. Le vide permet également d'avoir un régime moléculaire

des flux issus des cellules : les atomes (ou molécules) ne réagissent pas entre eux (elles) avant d'atteindre le substrat. Enfin, l'ultravide permet d'utiliser la technique RHEED (voir **I.5.1**) pour la caractérisation in-situ de la croissance.

Dans le cas de la croissance d'In(Ga)As sur silicium, si les éléments III et V sont déposés à partir de cellules à effusion, leur encapsulation par du silicium se fait à l'aide d'un canon à électrons. En effet, le silicium nécessitant une température d'évaporation élevée, il est plus courant d'utiliser un faisceau d'électrons pour vaporiser des atomes de silicium avec des flux raisonnables.

b Modes de croissance

La croissance épitaxiale d'un matériau A sur un matériau B peut s'opérer suivant différents modes :

- le mode bidimensionnel ou Frank-Van der Merwe (FVdM) qui consiste en une croissance uniforme couche par couche [19].
- le mode tridimensionnel ou Volmer-Weber (VW) avec une croissance directement sous forme d'îlots sur le substrat [20].
- le mode mixte ou Stranski-Krastanow (SK) qui débute par la croissance d'une couche bidimensionnelle appelée couche de mouillage jusqu'à une épaisseur critique notée h_{3D} qui marque le début de la croissance 3D [21].

Ces modes sont illustrés sur la **Figure I.10**. Principalement, c'est l'énergie du système qui va déterminer le mode de croissance [22]. Par exemple, un système fortement contraint va avoir tendance à croître suivant un mode 3D pour libérer une partie de l'énergie de contrainte élastique comme nous l'avons déjà abordé en **I.3.3**.

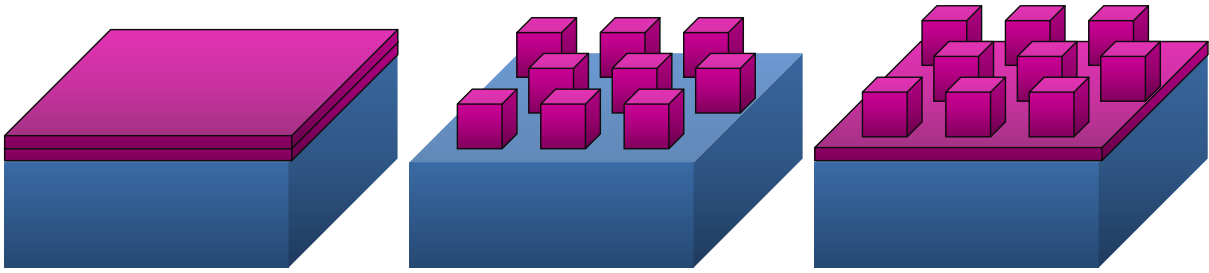


Figure I.10 : Schéma des différents modes de croissance épitaxiale. (a) Frank-Van der Merwe, (b) Volmer-Weber et (c) Stranski-Krastanow.

I.4.2 Cas de l'InAs sur silicium

Le très fort désaccord paramétrique du système InAs/Si prédit une réorganisation très rapide de la matière sous forme d'îlots 3D. De ce fait, le mode VW est privilégié.

A la fin des années 90, plusieurs groupes dans le monde se sont intéressés à la croissance épitaxiale d'InAs sur silicium. Cirlin et al. ont publié une étude détaillée du type de croissance en fonction de la température de croissance et pour différents rapports de flux d'élément V sur flux d'élément III [23][24]. Leurs résultats montrent une croissance parfois en mode VW ($h_{3D} < 1$ MC), parfois en mode SK ($h_{3D} > 1$ MC). De plus, h_{3D} évolue différemment avec la température suivant que la croissance s'opère à haut ou à bas rapport V/III. Les autres équipes qui ont publié sur la question ne trouvent pas des résultats exactement identiques et il est difficile de conclure en raison du manque d'informations (température de croissance, rapport V/III). Zhao et al. ainsi que Mano et al. observent uniquement de la croissance VW alors que Sharma et al. observent un mode SK [25][26][27].

Certaines convergences ressortent tout de même de l'ensemble de ces études. Un grand rapport V/III semble favoriser le mode de croissance VW bien que de leur côté, Hansen et al. trouvent que $h_{3D} = 1,7$ MC indépendamment du rapport de flux V/III [28]. Par ailleurs, l'InAs cristallise pour des températures de croissance supérieures à 300°C et les îlots formés contiennent des dislocations de misfit à 60°.

I.5 Caractérisation des boîtes quantiques d'InAs

Une multitude de techniques de caractérisation sont à la disposition du physicien pour étudier des systèmes tels que des boîtes quantiques déposées sur un substrat. Nous faisons ici un tour d'horizon des techniques utilisées dans le cadre du projet BIQUINIS et dans la littérature pour caractériser le système InAs/Si et les résultats associés.

I.5.1 Diffraction d'électrons rapides sous incidence rasante

La diffraction d'électrons rapides sous incidence rasante (ou RHEED de l'anglais *Reflection High-Energy Electron Diffraction*) est une technique d'analyse de surface utilisant la nature ondulatoire des électrons et leur forte interaction avec la matière.

Le principal avantage du RHEED est qu'il permet d'observer in-situ la croissance de films épitaxiés dans un réacteur d'EJM. En effet, il est possible d'installer à l'intérieur de la chambre de croissance un canon à électrons générant un faisceau de quelques dizaines de keV dont l'incidence avec la surface de l'échantillon est inférieure à 4°. Dans cette configuration, les électrons ayant diffracté en surface (typiquement sur environ 1 nm de profondeur) peuvent être détectés par un écran fluorescent placé en bout de trajectoire. La figure de diffraction obtenue renseigne sur les propriétés morphologiques et structurales de la surface: rugosité, reconstruction de surface, déformation, amorphisation, etc.

Du point de vue de l'épitaxie de l'InAs sur silicium, l'évolution du diagramme RHEED avec le temps est notamment utilisée pour observer la transition 2D/3D du mode de croissance, c'est-à-dire la réorganisation de la couche d'InAs déposée en îlots tridimensionnels. Cette transition se traduit sur le diagramme par la transformation des raies de diffraction en taches de diffraction dites « de Bragg » (**Figure I.11**). En connaissant la vitesse de croissance, on peut calculer l'épaisseur critique h_{3D} au dessus de laquelle il y a réorganisation de la matière sous forme d'îlots 3D.

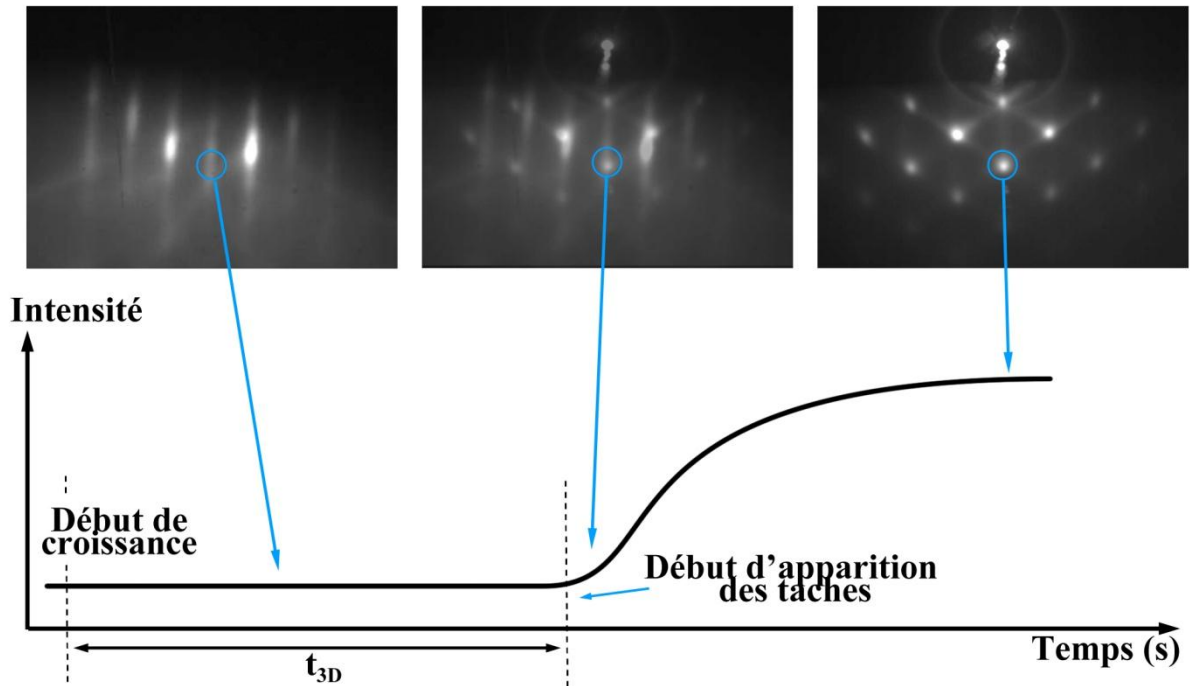


Figure I.11 : Principe de la méthode de mesure de h_{3D} grâce à l'apparition des taches de Bragg sur le diagramme RHEED [29].

I.5.2 Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (ou TEM de l'anglais *Transmission Electron Microscopy*) est un outil puissant pour la caractérisation structurale de nanostructures. Elle permet de visualiser directement les structures avec une résolution spatiale inférieure à l'Angström pour les microscopes de dernière génération, notamment grâce au développement de correcteurs d'aberration sphérique [30].

Il est possible de visualiser les colonnes atomiques d'un échantillon cristallin en les alignant parallèlement au faisceau électronique. Sur l'image apparaissent alors les interférences entre les différents faisceaux diffractés qui sont une représentation des colonnes atomiques de la cible : on parle alors de mode TEM haute résolution (ou HRTEM pour *High Resolution Transmission Electron Microscopy*). Cirlin et al. ont analysé de tels clichés par une transformée de Fourier pour montrer la mise en ordre partielle de l'InAs dans une matrice de silicium (**Figure I.12**) [31].

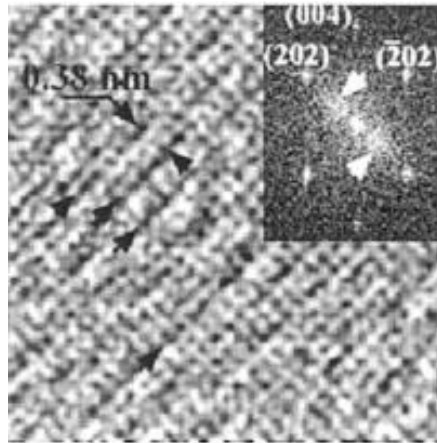


Figure I.12 : Cliché HRTEM d'une insertion d'InAs dans Si et transformée de Fourier correspondante. D'après Cirlin et al.

Couplé à l'analyse dispersive en énergie des rayons X (ou EDX de l'anglais *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) générés par le passage des électrons dans la cible, le TEM permet d'identifier les atomes observés sur le cliché (**Figure I.13**) et d'obtenir des profils de concentration.

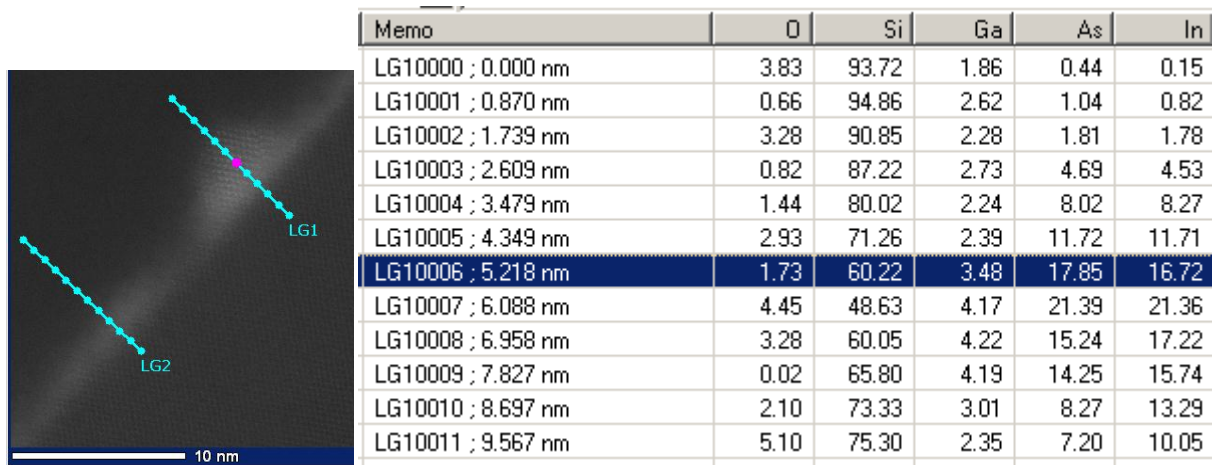


Figure I.13 : (en haut) Cliché HRTEM d'un échantillon de BQs d'In(Ga)As dans Si et (en bas) résultats de l'analyse EDX effectuée le long du segment LG1.

L'inconvénient de la microscopie est que l'information tirée d'un cliché n'est pas nécessairement représentative de l'échantillon. Notons par ailleurs que la lourde préparation des échantillons rend l'analyse destructrice.

I.5.3 Microscopie à force atomique

Les études par microscopie à force atomique (ou AFM de l'anglais *Atomic Force Microscopy*) apportent également de précieuses informations sur la morphologie des BQs : hauteur et diamètre moyens, densité, existence d'une distribution en taille ou non.

Sharma et al. ont observé par AFM que la densité de BQs d'InAs sur silicium décroît avec la température de croissance (sur une plage allant de 300°C à 500°C) alors que les dimensions des îlots augmentent. En revanche, à partir de 500°C la taille des îlots décroît de nouveau : au dessus de cette température il n'y a plus de croissance (**Figure I.14**) [32].

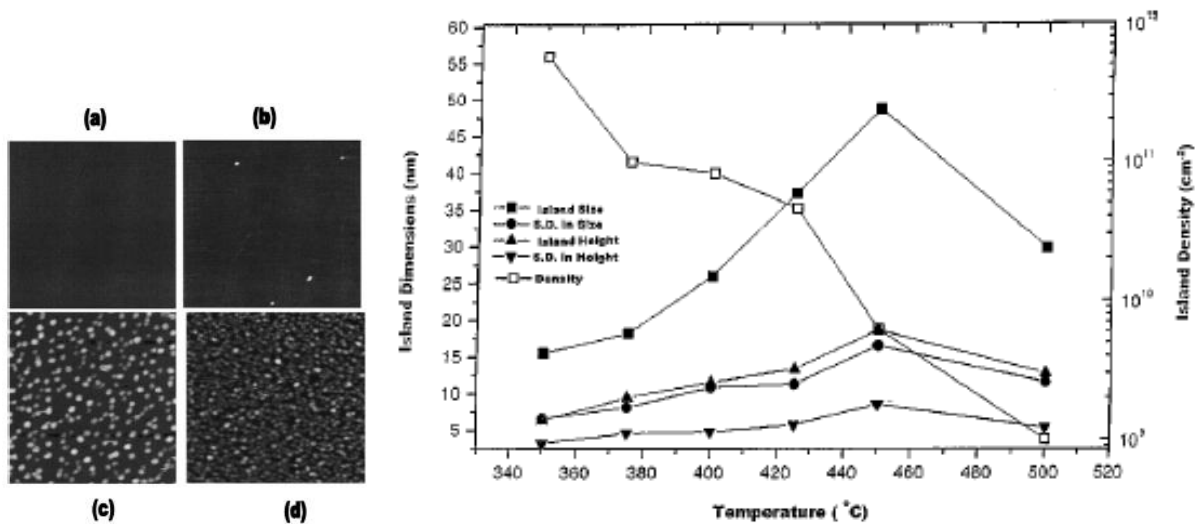


Figure I.14 : (à gauche) Images AFM de BQs d'InAs sur Si pour différentes températures de croissance : (a) (b) (c) (d). (à droite) Evolution en fonction de la température de croissance des dimensions des BQs avec notamment le diamètre (carrés noirs) et de leur densité (carrés blancs). D'après Sharma et al.

I.5.4 Photoluminescence

La caractérisation optique des BQs est, bien sûr, incontournable à la vue des applications visées pour le système In(Ga)As/Si. La photoluminescence (PL) consiste à exciter un semiconducteur avec des photons d'énergie plus grande que le gap du matériau analysé. Ces photons génèrent des paires électrons-trous qui relaxent vers les niveaux d'énergie les plus bas. Dans le cas d'une interface de type I, les paires se recombinent alors en

émettant des photons d'énergie égale à la bande interdite du matériau à petit gap (l'InAs dans notre cas).

Plusieurs groupes qui se sont intéressés au système InAs/Si ont observé un signal de photoluminescence autour de 1,3 μm , principalement dans le cas d'une synthèse par implantation ionique (voir **I.3.1**) [33]. Bien que les auteurs attribuent cette luminescence aux BQs, ils restent en général assez prudents. En effet, c'est aussi dans cette gamme de longueurs d'ondes que peut être observée la luminescence due aux dislocations du silicium [34][35].

L'équipe de Cirlin s'est d'ailleurs rendue compte que le signal de PL dépendait fortement des conditions d'encapsulation [36]. Elle a notamment mis en évidence qu'une solution solide Si-InAs se formait dans la couche cap. Certaines zones suffisamment grandes et suffisamment concentrées en InAs peuvent confiner des porteurs et émettre de la lumière suivant des recombinaisons de type II.

I.5.5 Faisceaux d'ions

Les faisceaux d'ions ont déjà été utilisés pour l'étude de nanostructures, en particulier pour des systèmes plus courants comme des BQs d'InAs sur un substrat de GaAs. L'analyse RBS couplée à la canalisation a été largement utilisée pour mettre en évidence la déformation du plan de BQs en raison du désaccord paramétrique [37][38][39]. Alves et al. ont notamment étudié cette déformation à l'aide de balayages angulaires autour de plusieurs axes cristallographiques en comparant les signaux « substrat » et « indium » (**Figure I.15**) [40]. Niu et al. font remarquer la difficulté de quantifier cette déformation pour des BQs en surface en raison de la présence d'une couche de mouillage qui détériore les rendements de canalisation [41]. Une équipe anglaise a également étudié le profil de concentration d'indium dans le plan de boîtes par MEIS [42].

En revanche, extrêmement peu d'études par faisceaux d'ions ont été réalisées sur le système InAs/Si obtenu par EJM. La RBS a été cependant systématiquement utilisée pour étudier des nanocristaux d'InAs synthétisés par implantation ionique (cf. **I.3.1**). Il faut noter que le système se prête particulièrement bien à ce genre d'analyse : détection d'éléments lourds dans une matrice légère. Couplée à la canalisation elle permet en effet d'étudier la guérison et la mise en site des espèces lors des recuits post-implantation.

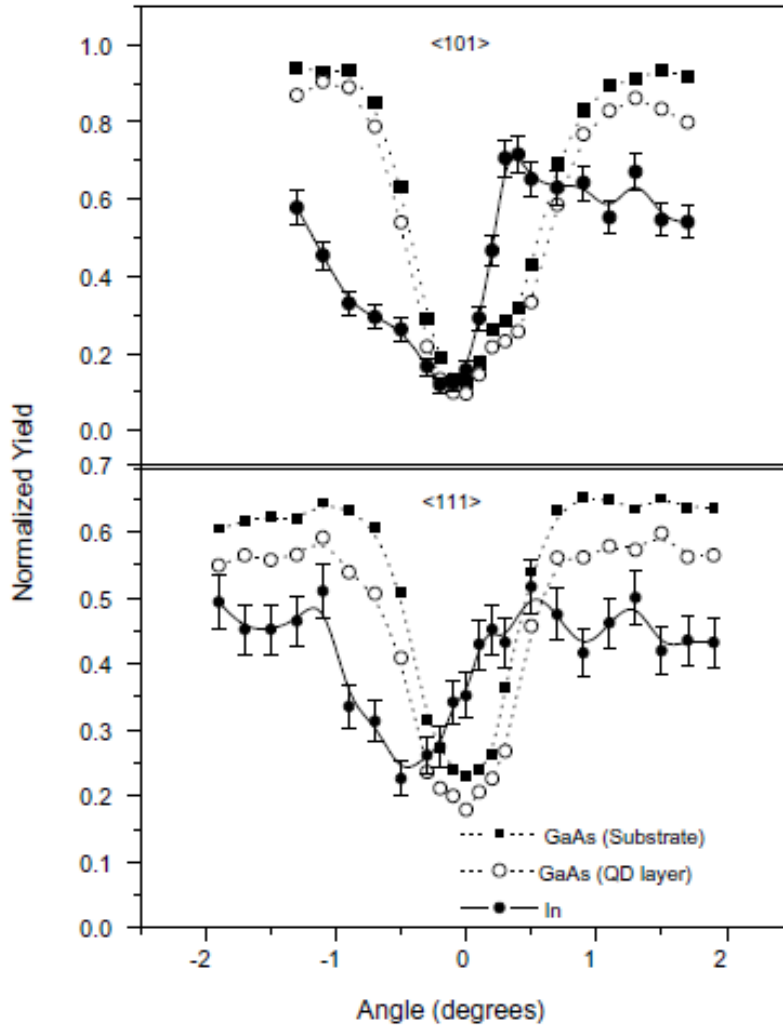


Figure I.15 : Balayages angulaires autour des directions (en haut) $\langle 101 \rangle$ et (en bas) $\langle 111 \rangle$ du substrat effectués dans des BQs d'InAs dans une matrice de GaAs. Le décalage du minimum sur le signal In est caractéristique d'une déformation du cristal d'InAs. D'après Alves et al.

Une étude très intéressante a été publiée en 2003 par Denisov et al. sur de l'InAs déposé par EJM sur silicium et analysé par MEIS [43]. Un spectre MEIS acquis en géométrie aléatoire et son pendant en géométrie de canalisation mettent en évidence la présence d'arsenic en excès formant une couche amorphe en surface au-dessus du plan de boîtes (**Figure I.16**). Si les auteurs passent sous silence l'éventuelle présence de cet arsenic dans les échantillons de BQs encapsulées par du silicium, ils détectent de nouveau cet arsenic dans l'encapsulant quand le silicium a été déposé sans croissance de BQs mais dans des conditions similaires en terme d'ambiance arsenic (flux de 10^{-6} Torr).

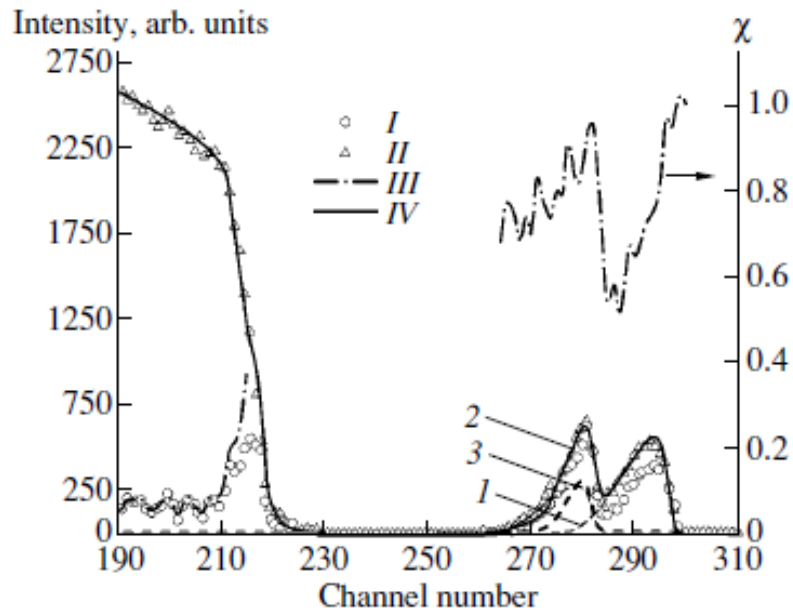


Figure I.16 : Spectre MEIS de BQs d'InAs sur Si avec notamment : (I) spectre en géométrie de canalisation, (II) spectre en géométrie aléatoire. D'après Denisov et al.

REFERENCES

- [1] Miya T. Terunuma Y. Hosaka T. et al. *Ultimate low-loss single-mode fibre at 1.55 μm* Electron. Lett. **15** pp106 (1979)
- [2] Branicio P. S. Rino J. P. Shimojo F. et al. *Molecular dynamics study of structural, mechanical, and vibrational properties of crystalline and amorphous Ga $_{1-x}$ In $_x$ As alloy* J. Appl. Phys. **94** pp3840 (2003)
- [3] Ioffe Institute [en ligne]. Disponible sur : <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/> (consulté le 21.08.2012)
- [4] Jancu J. M. Scholz R. Beltram F. et al. *Empirical sp 3 s* tight-binding calculations for cubic semiconductors: general method and material parameters* Phys. Rev. B **57** pp6493 (1998)
- [5] Lew Yan Voon L. C. Willatzen M. *The k•p method - electronic properties of semiconductors* Berlin : **Springer** (2009)
- [6] Bru-Chevallier C. El Akra A. Pelloux-Gervais D. et al. *InGaAs quantum dots grown by molecular beam epitaxy for light emission on Si substrates* J. Nanosci. Nanotechnol. **11** pp1 (2011)
- [7] Levi A. F. J. *Microdisk lasers* Solid State Electronics **37** pp1297 (1994)
- [8] Tchegotareva A. L. Brebner J. L. Roorda S. et al. *Properties of InAs nanocrystals in silicom formed by sequential ion implantation* Nucl. Instr. Meth. B **175-177** pp187 (2001)
- [9] Tchegotareva A. L. Brebner J. L. Roorda S. et al. *Structural properties of InAs nanocrystals formed by sequential implantation of In and As ions in the Si (100) matrix* J. Appl. Phys. **92** pp4664 (2002)

- [10] Komarov F. Vlasukova L. Wesch W. et al. *Formation of InAs nanocrystals in Si by high-fluence ion implantation* Nucl. Instr. Meth. B **266** pp3557 (2008)
- [11] Komarov F. Vlasukova L. Milchanin O. et al. *Effect of implantation and annealing regimes on ion-beam synthesis of InAs nanocrystals* Lithuanian J. Phys. **49** pp105 (2009)
- [12] Prucnal S. Turek M. Drozdziel A. et al. *Formation of InAs quantum dots in silicon by sequential ion implantation and flash lamp annealing* Appl. Phys. B **101** pp315 (2010)
- [13] Chang C. Serrano C. M. Chang L. L. et al. *Studies by cross-sectional transmission electron microscope of InAs grown by molecular beam epitaxy on GaAs substrates* Appl. Phys. Lett. **37** pp538 (1980)
- [14] Sobiesierski Z. Clark S. A. Williams R. H. et al. *Observation of photoluminescence from InAs surface quantum wells grown on InP(100) by molecular beam epitaxy* Appl. Phys. Lett. **58** pp1863 (1991)
- [15] Oostra D. J. Smilgys R. V. Leone S. R. *Initial stages of heteroepitaxial growth of InAs on Si(100)* Appl. Phys. Lett. **55** pp1333 (1989)
- [16] Mano T. Fujioka H. Ono K. et al. *InAs nanocrystal growth on Si (100)* Appl. Surf. Sci. **130-132** pp760 (1998)
- [17] Choi C. H. Hultman L. Ai R. et al. *Effect of nucleation mechanism on planar defects in InAs on Si(100)* Appl. Phys. Lett. **57** pp2931 (1990)
- [18] Yang V. K. Groenert M. Leitz C. W. et al. *Crack formation in GaAs heteroepitaxial films on Si or SiGe virtual substrates* J. Appl. Phys. **93** pp3859 (2003)
- [19] Franck F. C. Van der Merwe J. H. *One dimensional dislocation. I. Static theory and II. Misfitting monolayers and oriented overgrowth* Proc. Roy. Soc. London **A 198** pp205 (1949)

- [20] Weber A. Volmer M. *Keimbildung in übersättigten gebilden* Z. Phys. Chem. **119** pp277 (1926)
- [21] Stranski I. N. Krastanow V. L. Sitz. Akad. Wiss. Wien, Math.-Naturwiss. Kl. Iib **146** pp797 (1938)
- [22] Kubono A. Akiyama R. *Classical nucleation theory applied to molecular orientations in vapor-deposited organic thin films* J. Appl. Phys. **98** pp6 (2005)
- [23] Cirilin G. E. Dubrovskii V. G. Petrov V. N. et al. *Formation of InAs quantum dots on a silicon (100) surface* Semicond. Sci. Technol. **13** pp1262 (1998)
- [24] Cirilin G. E. Petrov V. N. Dubrovskii V. G. et al. *Heteroepitaxial growth of InAs on Si: a new type of quantum dot* Semiconductors **33** pp972 (1999)
- [25] Zhao Z. M. Hul'ko O. Kim H. J. et al. *Growth and characterization of InAs quantum dots on Si(001) substrates* J. Cryst. Growth **271** pp450 (2004)
- [26] Mano T. Fujioka H. Ono K. et al. *InAs nanocrystals growth on Si (100)* Appl. Surf. Sci. **130-132** pp760 (1998)
- [27] Sharma P. C. Alt K. W. Yeh D. Y. et al. *Formation of nanometer-scale InAs islands on silicon* J. Electron. Mater. **28** pp432 (1999)
- [28] Hansen L. Bensing F. Waag A. *InAs quantum dots embedded in silicon* Thin Solid Films **367** pp85 (2000)
- [29] El Akra A. *Boîtes quantiques d'InAs insérées dans une matrice de silicium : élaboration et spectroscopie optique* Thèse. Lyon : **Ecole Centrale de Lyon**, 2012, 156 pages.
- [30] Urban K. Kabius B. Haider M. et al. *A way to higher resolution: spherical-aberration correction in a 200 kV transmission electron microscope* J. Electron. Microsc. **48** pp821 (1999)

- [31] Cirilin G. E. Polyakov N. K. Petrov V. N. et al. *Incorporation of InAs nanostructures in a silicon matrix: growth, structure and optical properties* Mater. Sci. Eng. B **80** pp108 (2001)
- [32] Sharma P. C. Alt K. W. Yeh D. Y. et al. *Temperature-dependent morphology of three-dimensional InAs islands grown on silicon* Appl. Phys. Lett. **75** pp1273 (1999)
- [33] Heitz R. Ledentsov N. N. Bimberg D. et al. *Optical properties of InAs quantum dots in a Si matrix* Appl. Phys. Lett. **74** pp1701 (1999)
- [34] Sekiguchi T. Sumino K. *Cathodoluminescence study on dislocations in silicon* J. Appl. Phys. **79** pp3253 (1996)
- [35] Pizzini S. Acciarri M. Leoni E. et al. *About the D1 and D2 dislocation luminescence and its correlation with oxygen segregation* Phys. Stat. Sol. B **222** pp141 (2000)
- [36] Zakharov N. D. Werner P. Gösele U. et al. *Structure and optical properties of Si/InAs/Si layers grown by molecular beam epitaxy on Si substrate* Appl. Phys. Lett. **76** pp2677 (2000)
- [37] Wang H. Y. Lee C. P. Niu H. et al. *Strain study of self-assembled InAs quantum dots by ion channeling technique* J. Appl. Phys. **100** pp103502 (2006)
- [38] Niu H. Chen C. H. Wang H. Y. et al. *Ion beam studies of InAs/GaAs quantum dots after annealing* Nucl. Instr. Meth. B **266** pp1235 (2008)
- [39] Selen L. J. M. van IJendoorn L. J. de Voigt M. J. A. et al. *Evidence for strain in and around InAs quantum dots in GaAs from ion-channeling experiments* Phys. Rev. B **61** pp8270 (2000)
- [40] Alves E. Magalhães S. Barradas N. P. et al. *Ion beam studies of InAs/GaAs self-assembled quantum dots* Nucl. Instr. Meth. B **266** pp1439 (2008)

[41] Niu H. Chen C. H. Wang H. Y. et al. *Ion channeling studies of InAs/GaAs quantum dots* Nucl. Instr. Meth. B **241** pp470 (2005)

[42] Quinn P. D. Wilson N. R. Hatfield S. A. et al. *Composition profiles of InAs-GaAs quantum dots determined by medium-energy ion scattering* Appl. Phys. Lett. **87** pp153110 (2005)

[43] Denisov D. V. Serenkov I. T. Sakharov V. I. et al. *Molecular-beam epitaxy and properties of heterostructures with InAs nanoclusters in an Si matrix* Phys. of the Solid State **45** pp2194 (2003)

CHAPITRE II

L'analyse des matériaux par faisceaux d'ions

Ce chapitre a pour but de rappeler les principes fondamentaux de l'interaction ion-matière et de familiariser le lecteur avec des notions (telle l'énergie ou la dose) largement utilisées dans ce travail de thèse. Le discours est bien entendu plus axé sur les deux techniques au cœur du sujet : les analyses RBS et MEIS. Cependant, un bref rappel du panel de techniques estampillées « faisceaux d'ions » y est présenté à titre informatif.

II.1 Introduction

On peut placer la naissance de la physique des particules au début du vingtième siècle avec les travaux de Rutherford, Geiger et Marsden en 1909 [44]. Leur expérience consistait à bombarder une mince feuille d'or avec des particules α issues d'une source radioactive et d'observer la diffusion angulaire de ces particules sur un écran en sulfure de zinc. Ceci a permis à Rutherford de conclure sur l'existence d'un noyau atomique positivement chargé et d'établir l'expression théorique de la section efficace de diffusion basée sur un potentiel d'interaction coulombien. Il faut attendre ensuite les années trente et le développement des accélérateurs pour voir émerger la science des faisceaux d'ions, en particulier grâce au générateur électrostatique de haute-tension de Van de Graaff [45]. Fin des années cinquante, le premier article sur l'analyse RBS est publié [46]. Aujourd'hui la physique relevant des interactions ion-matière intéresse toujours de nombreux groupes à travers le monde [47][48][49][50]. La connaissance de ces mécanismes d'interaction a permis le large développement des techniques de caractérisation des matériaux par faisceaux d'ions ainsi que le développement d'outils de mise en forme des matériaux comme l'implantation ionique ou la sonde ionique focalisée. On peut avoir un bref aperçu de l'utilisation des faisceaux d'ions en classant les applications en fonction de la gamme d'énergie utilisée - cette liste n'est bien évidemment ni exhaustive, ni exclusive.

Pulvérisation ionique (de 0,1 à 1 keV)

Le bombardement d'une cible par des ions de faible énergie va permettre d'éjecter les atomes en surface. Cet effet de pulvérisation est à la base de la spectrométrie de masse à ionisation secondaire [51] (ou SIMS de l'anglais *Secondary Ion Mass Spectrometry*) qui donne accès à la composition chimique de la cible en fonction de la profondeur. La pulvérisation d'une cible solide pure est également utilisée pour le dépôt de couches minces : les atomes éjectés de la source vont alors se déposer sur un substrat [52][53]. Certaines techniques de polissage utilisent également la pulvérisation ionique comme la gravure ionique réactive (ou RIE de l'anglais *Reactive Ion Etching*) qui couple pulvérisation et réaction chimique [54].

Sonde ionique focalisée (de 1 à 50 keV)

Cette technique plus connue sous son acronyme anglais FIB (pour *Focused Ion Beam*) utilise des ions métalliques (le plus souvent du gallium) extraits d'une source liquide et accélérés par une colonne similaire à celle d'un microscope électronique à balayage. Le faisceau ainsi créé va permettre d'usiner avec une résolution spatiale de l'ordre du nanomètre des matériaux divers [55] de sorte à créer une grande variété de nanostructures. Le FIB est notamment utilisé pour la préparation d'échantillons en microscopie électronique en transmission.

Implantation ionique (de 10 à 500 keV)

Dans le régime d'implantation, les ions pénètrent plus ou moins profondément dans la matière en fonction de leur énergie. On peut ainsi modifier localement la composition de la cible en introduisant des atomes étrangers comme c'est le cas dans le dopage des semiconducteurs [56][57]. L'implantation va également générer l'apparition de défauts dans les matériaux cristallins, ce qui est à la base du procédé Smart Cut [58] très utilisé en microélectronique.

Analyse par faisceaux d'ions (de 1 à 10 MeV)

Le principe général commun à toutes les techniques d'analyse par faisceaux d'ions est d'utiliser les interactions d'ions légers (hydrogène et hélium principalement) avec la cible pour extraire des informations sur la masse des atomes cibles, la composition d'une couche, son épaisseur, la présence de défauts cristallins ou la localisation d'espèces dopantes. Suivant les informations désirées, on va détecter les ions rétrodiffusés (RBS), le recul d'atomes légers (ERDA pour *Elastic Recoil Detection Analysis*), le rayonnement émis suite à une réaction nucléaire (NRA pour *Nuclear Reaction Analysis*) ou encore des rayons X (PIXE pour *Particle Induced X-ray Emission*).

Irradiation (de 10 MeV à 1 GeV)

On peut aussi utiliser des ions lourds (Kr, Au, Pb, etc.) rapides pour nanostructurer des matériaux [59][60] ou pour réaliser des études plus fondamentales sur la création de défauts [61].

Irradiations aux très hautes énergies (supérieur à 10 GeV)

Ces énergies concernent plus des domaines d'études fondamentales en physique des particules : interactions des atomes avec des projectiles relativistes [62][63].

Afin d'optimiser les conditions de l'analyse, il est primordial de déterminer les paramètres optimaux pour l'expérience souhaitée.

Pour un matériau donné à analyser, la première chose à prendre en considération est bien sur la masse et l'énergie des particules incidentes. En effet ces paramètres vont conditionner le type d'interaction – les régimes collisionnels ou électroniques qui seront discutés plus bas - prépondérant entre les ions et la matière et la profondeur dans le matériau à laquelle les ions seront stoppés. L'énergie E exprimée en électron-volt (eV) dépend directement de la tension d'accélération V appliquée par l'accélérateur et de l'état de charge n de la particule à son entrée dans la cible suivant la relation :

$$E = n.V \quad \text{(II.1)}$$

La quantité d'ions que va recevoir la cible - plus couramment appelée *dose* - est également déterminante, en particulier pour toutes les expériences d'implantation : la dose détermine le taux local de dopage par exemple. En irradiation, l'expérimentateur veut pouvoir corrélérer la création de défauts dans la cible avec la dose reçue. En ce qui concerne l'analyse, il peut être nécessaire de connaître la dose pour pouvoir comparer des résultats (notamment dans les expériences de canalisation) et pour s'assurer du caractère non destructif de l'analyse. Expérimentalement, la dose est déterminée en mesurant le courant de faisceau I_f et en l'intégrant. Ceci peut être fait en prenant la mesure directement sur une cible électriquement isolée ou bien à l'aide d'un hacheur de faisceau constitué de secteurs ou tiges métalliques qui interceptent le faisceau à intervalles réguliers. En connaissant la section du faisceau S on peut calculer la densité de courant J :

$$J = I_f/S \quad [\text{A.cm}^{-2}] \quad \text{(II.2)}$$

On en déduit le flux F , c'est-à-dire le nombre d'ions arrivant sur la cible par unité de surface et par unité de temps :

$$F = J / (n \cdot q) \quad [\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (\text{II.3})$$

La dose Φ , exprimée en nombre de particules par unité de surface, est alors donnée par :

$$\Phi = F \cdot t \quad [\text{cm}^{-2}] \quad (\text{II.4})$$

où t est la durée d'irradiation de la cible.

La **Table II.1** donne à titre informatif des valeurs de dose pour différentes techniques.

Technique	Dose (cm^{-2})	Référence(s)
Irradiation haute énergie pour nanostructuration	$10^8 - 10^{10}$	[59]
Germination et croissance sous irradiation	$10^{13} - 10^{15}$	[60]
Dopage de semiconducteurs par implantation ionique	$10^{13} - 10^{16}$	[56][57]
Analyse RBS*	$10^{15} - 10^{16}$	
Analyse MEIS**	$10^{17} - 10^{18}$	
Synthèse de composés par implantation ionique	$10^{17} - 10^{18}$	[64][65][66][67]

Table II.1 : Ordres de grandeur de la dose utilisée pour différentes techniques. *dose calculée pour des ions $^4\text{He}^+$ avec une taille faisceau de 1 mm^2 et un courant de 25 nA. ** dose calculée pour des ions $^4\text{He}^+$ avec une taille faisceau de $0,5 \text{ mm}^2$ et un courant de 25 nA.

II.2 Généralités sur l'interaction ion-matière

Les phénomènes physiques relatifs à la pénétration d'un ion dans la matière sont restreints ici aux conditions (énergie, nature des ions et de la cible) usuelles d'utilisation de la RBS et du MEIS :

- les ions sont légers : protons ou $^4\text{He}^+$.
- énergie initiale comprise entre 100 keV et 2 MeV.
- les atomes cibles sont des éléments lourds - principalement Si, Ga, As ou In dans ce travail de thèse.

Ces trois constats permettent de faire les hypothèses suivantes :

- on peut négliger l'énergie de liaison des atomes de la cible (≈ 10 eV) et considérer les collisions atomiques comme des chocs élastiques entre particules chargées avec un potentiel d'interaction coulombien.

- les phénomènes d'excitation et d'ionisation des électrons n'interviennent pas dans la dynamique de la collision. Ils interviennent en revanche dans les pertes d'énergie avant et après choc.

- on reste dans le domaine de la dynamique classique : absence d'effets quantiques ou relativistes.

- les chocs sont considérés comme binaires, c'est-à-dire que l'influence des noyaux voisins est négligée.

- l'atome cible peut être vu comme inerte, sa vitesse d'agitation thermique étant petite devant la vitesse du projectile.

- il n'y a pas de réactions nucléaires ou résonnantes. Les réactions résonnantes sont des cas particuliers, vis-à-vis de l'énergie et de l'atome cible, où la section efficace de diffusion devient beaucoup plus importante que celle issue d'un potentiel coulombien.

II.2.1 Collision élastique entre charges ponctuelles

Une analogie courante pour décrire les collisions atomiques est celle du choc entre deux boules de billard. L'ion va percuter un noyau et lui transférer une partie de son énergie cinétique selon un modèle de collision élastique : il y a conservation de l'énergie cinétique totale du système ainsi que de la quantité de mouvement avant et après collision - on emploie également le terme de *diffusion*. Il y a toujours changement de direction de la particule incidente et déplacement de l'atome cible (**Figure II.1**).

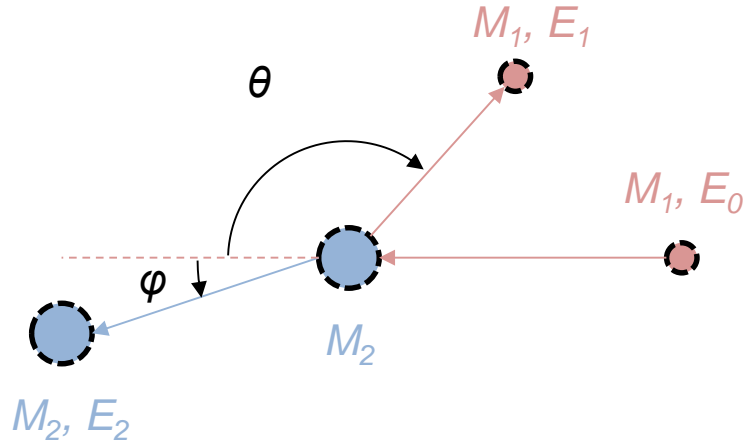


Figure II.1 : Schéma de principe d'une collision élastique entre une particule incidente de masse M_1 et d'énergie initiale E_0 et un atome de masse M_2 . Après le choc, le projectile est dévié d'un angle θ et repart avec une énergie E_1 alors que la cible subit un recul avec un angle φ et acquiert une énergie E_2 .

a Facteur cinématique

La conservation de l'énergie cinétique permet d'écrire l'égalité suivante :

$$\frac{1}{2}M_1v_0^2 = \frac{1}{2}M_1v_1^2 + \frac{1}{2}M_2v_2^2 \quad (\text{II.5})$$

et la conservation de la quantité de mouvement projetée sur les axes Ox et Oz du repère donne :

$$M_1v_0 = M_1v_1 \cos \theta + M_2v_2 \cos \varphi \quad (\text{II.6})$$

$$0 = M_1v_1 \sin \theta - M_2v_2 \sin \varphi \quad (\text{II.7})$$

En éliminant φ et v_2 on peut établir la relation suivante :

$$\frac{v_1}{v_0} = \pm \frac{\sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta + M_1 \cos \theta}}{M_1 + M_2} \quad (\text{II.8})$$

D'après nos hypothèses de départ, $M_1 < M_2$. On peut donc garder l'expression avec le signe positif. On définit le *facteur cinématique* K comme le rapport des énergies de l'ion avant et après diffusion :

$$K = \frac{E_1}{E_2} = \frac{v_1^2}{v_0^2} \quad (\text{II.9})$$

d'où :

$$K = \left[\frac{\sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (\text{II.10})$$

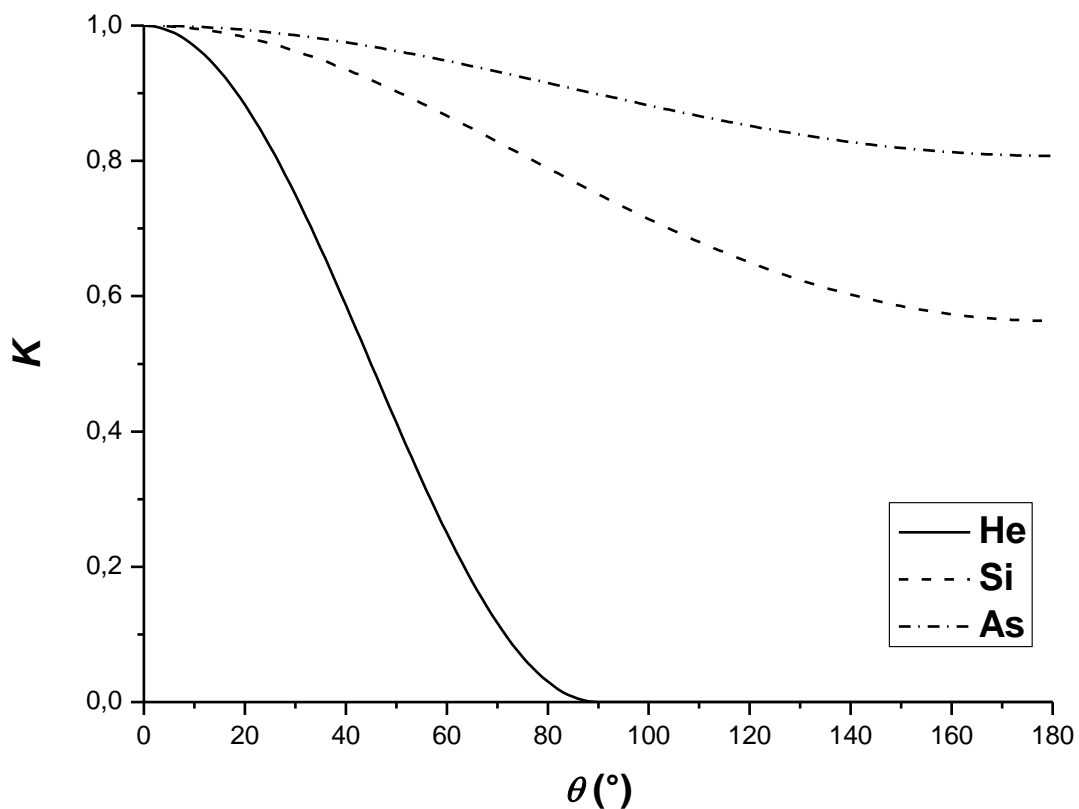


Figure II.2 : Représentation graphique du facteur cinématique K en fonction de l'angle de diffusion θ pour un atome d'hélium ($M_1=4,00$) interagissant avec un autre atome d'hélium ($M_2=4,00$), un atome de silicium ($M_2=28,09$) ou un atome d'arsenic ($M_2=74,92$).

Le facteur cinématique est donc défini pour un ion, un atome cible et un angle de diffusion donnés. K tend vers 1 quand θ diminue. Au contraire, plus l'angle de diffusion est grand et plus la particule aura perdu d'énergie après la collision (**Figure II.2**).

b Section efficace de diffusion

Afin de déterminer la probabilité pour qu'une collision ait lieu et provoque la diffusion du projectile selon un angle θ , on peut introduire le concept de *section efficace de diffusion* notée $\sigma(\theta)$. Pour une quantité Q de particules envoyées sur la cible, la quantité dQ de particules diffusées dans un angle solide $d\Omega$ centré en θ est reliée au nombre N_S d'atomes cibles irradiés par unité de surface :

$$dQ = \frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} \cdot d\Omega \cdot Q \cdot N_S \quad (\text{II.11})$$

où $d\sigma(\theta)/d\Omega$ est la section efficace différentielle de diffusion. La section efficace de diffusion s'exprime alors par :

$$\sigma(\theta) = \frac{1}{\Omega} \cdot \int_{\Omega} \frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} d\Omega \quad (\text{II.12})$$

si bien que pour de petits angle solides ($\Omega \rightarrow d\Omega$) on a $\sigma(\theta) \rightarrow d\sigma(\theta)/d\Omega$.

D'après la **Figure II.3**, les particules arrivant vers un noyau cible avec un paramètre d'impact compris entre b et $b + db$ sont diffusées avec un angle compris entre θ et $\theta + d\theta$. On en déduit la relation suivante :

$$2\pi b \cdot db = -\sigma(\theta) \cdot 2\pi \sin \theta \cdot d\theta \quad (\text{II.13})$$

ce qui permet d'exprimer $\sigma(\theta)$ en fonction de θ et b :

$$\sigma(\theta) = \frac{-b \cdot db}{\sin \theta \cdot d\theta} \quad (\text{II.14})$$

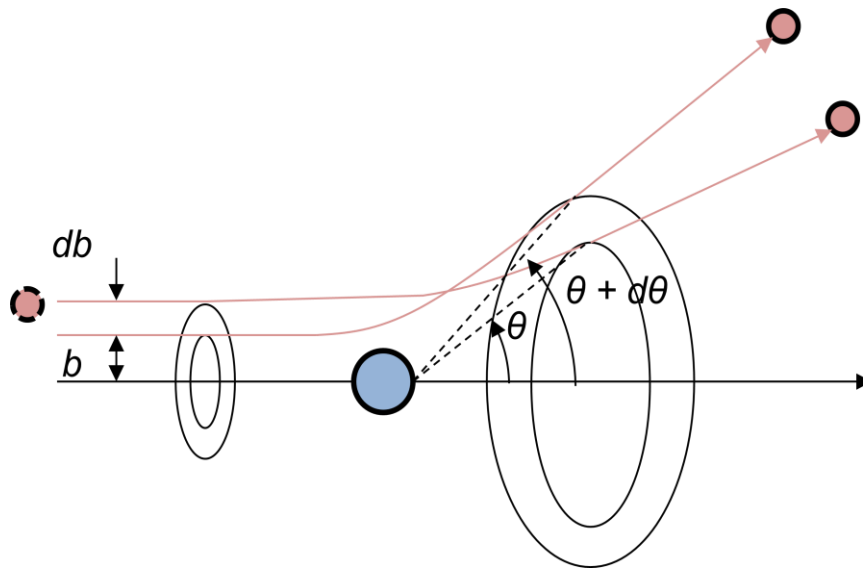


Figure II.3 : Schéma illustrant la diffusion d'une particule approchant un noyau avec un paramètre d'impact compris entre b et $b + db$.

L'expression analytique de la section efficace de diffusion est déterminée par la connaissance de la relation liant b à θ . Cette dernière peut être obtenue à partir de l'expression du potentiel d'interaction entre le projectile et le noyau cible. La force de répulsion coulombienne exercée par le noyau de charge Z_2q sur le projectile de charge Z_1q est de la forme :

$$F = \frac{Z_1 Z_2 q^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (\text{II.15})$$

où r est la distance projectile-noyau. En appliquant la relation fondamentale de la dynamique et la conservation du moment des forces au projectile, et en supposant dans un premier temps que le noyau reste fixe, on peut écrire que :

$$b = \frac{Z_1 Z_2 q^2}{8\pi\epsilon_0 E} \cot \frac{\theta}{2} \quad (\text{II.16})$$

d'où l'expression de $\sigma(\theta)$:

$$\sigma(\theta) = \left(\frac{Z_1 Z_2 q^2}{16\pi\epsilon_0 E} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \theta / 2} \quad (\text{II.17})$$

Des modèles plus raffinés de $\sigma(\theta)$ existent [68] : ils prennent en compte notamment le fait que le noyau subit un recul lors du choc et qu'en conséquence le projectile perd de l'énergie. Ceci est d'autant plus vrai pour de grands angles de diffusion et lorsque $M_1 \approx M_2$. On passe alors à un problème de mécanique à deux corps et les calculs doivent se faire dans le repère du centre de masse. L'utilisation d'un potentiel écranté permet également d'être plus proche de la réalité. Néanmoins, tous ces modèles s'accordent sur la dépendance en $\sin^{-4} \theta/2$ et en E^{-2} de la section efficace, comme l'illustre la **Figure II.4**. Ainsi, il est beaucoup plus probable d'avoir une diffusion vers un angle avant ($\theta < 90^\circ$) que vers un angle arrière ($\theta > 90^\circ$). De même, la section efficace est multipliée par un facteur 4 en passant de 2 MeV à 1 MeV.

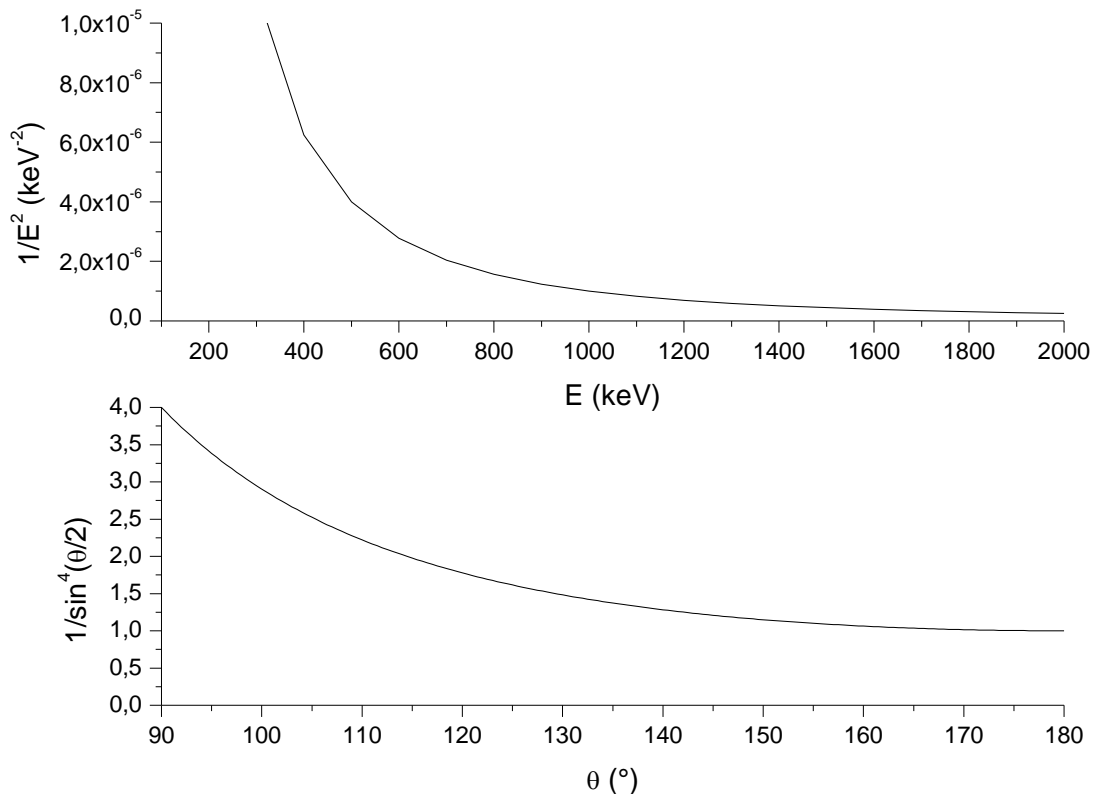


Figure II.4 : Représentations graphiques des fonctions (en haut) $f(E) = E^{-2}$ et (en bas) $f(\theta) = \sin^{-4}(\theta/2)$ illustrant la dépendance de la section efficace avec l'énergie et l'angle de diffusion.

II.2.2 Pertes d'énergie

La traversée d'un ion dans la matière s'accompagne toujours d'une perte progressive de l'énergie et donc d'un ralentissement. Deux types d'interactions sont à l'origine de ce ralentissement : d'une part les interactions de l'ion avec les noyaux des atomes cibles

(qualifiés de *processus nucléaires* ou *collisionnels*) et d'autre part les interactions de l'ion avec le nuage électronique des atomes cibles (*processus électroniques*). Ces deux processus peuvent être considérés comme indépendants et additifs.

a Pertes d'énergie par processus électroniques

Le processus électronique regroupe les phénomènes d'excitation des électrons de la cible et d'ionisations. Il s'agit de phénomènes inélastiques car l'énergie interne au système est modifiée lors de l'interaction. Des électrons secondaires et des photons X - la détection de ces derniers est d'ailleurs à la base de la technique PIXE - sont alors émis lors de la désexcitation mais la trajectoire du projectile n'est pas modifiée. A l'échelle atomique, la perte d'énergie par processus électronique est un phénomène discret. Cependant, il est pertinent de le considérer comme continu à l'échelle macroscopique. On définit ainsi un paramètre représentatif de la perte d'énergie moyenne par unité de longueur dans un matériau donné : c'est le *pouvoir d'arrêt électronique*. Des ions traversant un matériau donné sur une distance Δz vont perdre une quantité d'énergie ΔE due aux interactions électroniques. Le pouvoir d'arrêt électronique S_e se définit alors comme la limite quand Δz tend vers 0 du rapport entre la quantité ΔE et la distance Δz :

$$S_e = (dE/dz)_e = \lim_{\Delta z \rightarrow 0} \Delta E / \Delta z \quad [\text{eV} \cdot \text{\AA}^{-1}] \quad (\text{II.18})$$

et on définit la *section efficace d'arrêt électronique* ε_e par :

$$\varepsilon_e = (1/N) \cdot (dE/dz)_e \quad [\text{eV} \cdot \text{cm}^2] \quad (\text{II.19})$$

où N est la densité atomique du matériau exprimée en $\text{atomes} \cdot \text{cm}^{-3}$. L'utilisation de la section efficace est généralement préférée car elle est indépendante de la densité du matériau.

Il est maintenant nécessaire de donner une expression analytique du pouvoir d'arrêt. Nous nous contenterons ici du cas d'ions léger (protons ou particules α) ayant une énergie de l'ordre du MeV, cas correspondant aux conditions typiques d'utilisation de l'analyse RBS. Le transfert de moment cinétique du projectile à l'électron s'exprime donc :

$$\Delta p = \frac{Z_1 q^2}{4\pi\epsilon_0 b v} 2 \cos \frac{\theta}{2} \approx \frac{Z_1 q^2}{2\pi\epsilon_0 b v} \quad (\text{II.20})$$

dans l'approximation des petits angles. L'énergie transférée pendant la collision vaut donc :

$$T = \frac{\Delta p^2}{2m_e} = \frac{Z_1^2 q^4}{8\pi^2 \epsilon_0^2 b^2 m_e v^2} \quad (\text{II.21})$$

Il faut remarquer qu'à ce point du raisonnement, l'interaction ion-électron est considérée comme étant élastique. On définit la section efficace différentielle pour un transfert d'énergie entre T et $T + dT$:

$$d\sigma(T) = -2\pi b db \quad (\text{II.22})$$

Le pouvoir d'arrêt électronique $(dE/dx)_e$ peut donc s'écrire :

$$S_e = -n_e \int_{T_{min}}^{T_{max}} T d\sigma = -n_e \int_{b_{min}}^{b_{max}} 2\pi b db \quad (\text{II.23})$$

où n_e est le nombre d'électrons par unité de volume. Le signe moins rend compte du fait qu'il s'agit d'énergie cédée par l'ion à son milieu. Le paramètre d'impact b_{min} correspond au maximum d'énergie transférée T_{max} . La détermination de T_{min} (et donc de b_{max}) est plus complexe : on considère que la plus petite quantité d'énergie transférée que peut recevoir un électron doit au moins lui permettre de passer dans un état excité. Il faut alors faire intervenir l'énergie d'ionisation requise pour séparer un électron d'un atome, ce qui permet de rendre compte du caractère inélastique de l'interaction. La forme générale communément admise pour le pouvoir d'arrêt électronique devient alors :

$$S_e = -\frac{Z_1^2 q^4 n_e}{4\pi\epsilon_0^2 m_e v^2} \ln \frac{2m_e v^2}{I} \quad (\text{II.24})$$

Cette équation est connue sous le nom de *formule de Bethe-Bloch* d'après les calculs de mécanique quantique de Bethe en 1930 [69]. Le paramètre I représente une moyenne des

énergies d'excitation et d'ionisation des électrons de la cible. Une approximation de I a été donnée par Bloch en 1933 [70] : $I \approx 10Z_2$ [eV].

b Pertes d'énergie par processus nucléaires

Lorsqu'un ion percute un atome, il convient de distinguer deux cas : la collision peut se produire avec un angle de diffusion inférieur à 90° - c'est la diffusion à petit angle - ou bien supérieur à 90° (diffusion à grand angle). Dans le premier cas, la particule est déviée de sa trajectoire initiale mais continue cependant à pénétrer plus profondément dans le matériau, avec une énergie plus faible. D'après II.2.1, le second cas est un événement beaucoup plus rare : la particule est redirigée vers la surface et pourra éventuellement ressortir de la cible. La diffusion à grand angle est ainsi le principe de base de l'analyse RBS. Dans le cas de faibles déviations, on définit le pouvoir d'arrêt nucléaire par :

$$S_n = (dE/dz)_n = \lim_{\Delta z \rightarrow 0} \Delta E / \Delta z \quad (\text{II.25})$$

où ΔE est la quantité d'énergie perdue par un ion à cause des interactions nucléaires sur une distance Δz . La section efficace d'arrêt nucléaire correspondante est :

$$\varepsilon_n = (1/N) \cdot (dE/dz)_n \quad (\text{II.26})$$

Dans ce cas le transfert de moment cinétique de l'ion au noyau vaut :

$$\Delta p = \frac{Z_1 Z_2 q^2}{4\pi\epsilon_0 b v} 2 \cos \frac{\theta}{2} \approx \frac{Z_1 Z_2 q^2}{2\pi\epsilon_0 b v} \quad (\text{II.27})$$

Ce qui donne, en reprenant le même raisonnement que pour les processus électroniques, l'expression suivante pour le pouvoir d'arrêt nucléaire :

$$S_n = - \frac{Z_1^2 Z_2^2 q^4 N}{4\pi\epsilon_0^2 M_2 v^2} \ln \frac{b_{max}}{b_{min}} \quad (\text{II.28})$$

La principale différence avec le terme électronique réside dans les masses m_e de l'électron et M_2 du noyau au dénominateur et la charge Z_2 . En négligeant l'influence des termes logarithmiques, Feldman et al. [71] ont estimé le rapport des pouvoirs d'arrêt :

$$\frac{S_n}{S_e} \approx N \frac{Z_2^2 m_e}{M_2 n} \approx \frac{m_e}{2m_p} \approx 2,7 \cdot 10^{-4} \quad (\text{II.29})$$

en prenant $n \approx Z_2 N$ et $M_2 \approx 2Z_2 m_p$. Les pertes d'énergie par processus nucléaires sont donc largement négligeables devant les pertes électroniques, toujours dans l'hypothèse d'ions légers à des énergies de l'ordre du MeV. En fait, le ralentissement par chocs élastiques entre l'ion et les noyaux joue un rôle prépondérant uniquement en fin de parcours, quand l'énergie de l'ion est de l'ordre de quelques dizaines d'eV. La **Figure II.5** illustre bien la prédominance des phénomènes électroniques pour le ralentissement des ions à haute énergie.

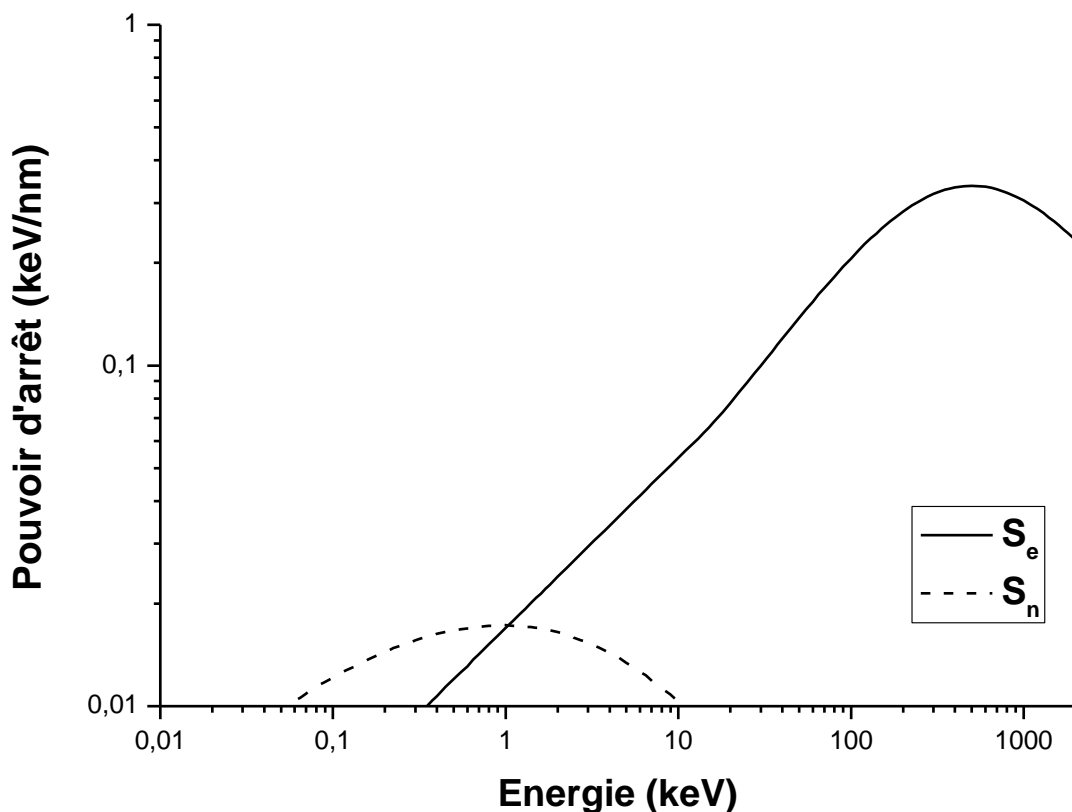


Figure II.5 : Représentation graphique des pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire en fonction de l'énergie pour des ions ${}^4\text{He}^+$ dans du Si massif. Les valeurs numériques sont obtenues par simulation SRIM [72][73].

II.2.3 Dispersion en énergie

Nous avons considéré dans un premier temps les phénomènes de pertes d'énergie comme des processus continus à l'échelle macroscopique. En réalité il se produit une série discrète de rencontres entre le projectile et les noyaux ou entre le projectile et les électrons de la matrice. Ces pertes d'énergie individuelles sont donc sujettes à des variations statistiques. C'est la *dispersion en énergie*, plus connue sous le terme anglais d'*energy straggling*. Ainsi, pour une population de projectiles ayant la même énergie initiale, on constate que tous les projectiles n'ont pas la même énergie après avoir traversé une épaisseur Δx de la cible : c'est la variation d'énergie ΔE qui est sujette aux fluctuations statistiques. Bohr a donné une première expression du straggling en supposant une distribution gaussienne des pertes d'énergie. D'après l'équation **II.23**, la perte d'énergie ΔE - principalement due aux interactions électroniques - à travers une épaisseur Δz est de la forme :

$$\Delta E = n_e \Delta z \int_{T_{min}}^{T_{max}} T d\sigma \quad (\text{II.30})$$

Le straggling selon Bohr s'écrit alors :

$$\Omega_B^2 = n_e \Delta z \int_{T_{min}}^{T_{max}} T^2 d\sigma \quad (\text{II.31})$$

Et d'après **II.21** et **II.22** :

$$d\sigma = \frac{Z_1^2 q^4}{8\pi \epsilon_0^2 m_e v^2 T^2} dT \quad (\text{II.32})$$

d'où :

$$\Omega_B^2 = n_e \Delta z \int_{T_{min}}^{T_{max}} \frac{Z_1^2 q^4}{8\pi \epsilon_0^2 m_e v^2} dT \quad (\text{II.33})$$

En reprenant $T_{max} = 2m_e v^2$, $T_{min} = I$, $n_e \approx Z_2 N$ et en considérant que pour des ions rapides $T_{max} \gg T_{min}$ on obtient :

$$\Omega_B^2 = \frac{Z_1^2 q^4 N Z_2 \Delta z}{4\pi\epsilon_0^2} \quad (\text{II.34})$$

Le straggling est donc principalement une fonction de la profondeur traversée. Cependant, le modèle de Bohr ne prévoit pas de dépendance du straggling avec l'énergie. En effet, le modèle est basé sur la rencontre d'un électron libre stationnaire et d'un projectile totalement ionisé. Pourtant, pour les énergies plus basses, l'hypothèse du projectile totalement ionisé n'est plus valable. De même il devient nécessaire de prendre en compte les énergies de liaisons des électrons aux atomes. D'autres modèles comme celui de Lindhard et Scharff [74] prennent justement en compte les variations du straggling avec l'énergie :

$$\Omega^2 = \begin{cases} \Omega_B^2 \cdot \frac{1}{2} L(u) & \text{pour } u \leq 3 \\ \Omega_B^2 & \text{pour } u \geq 3 \end{cases} \quad (\text{II.35})$$

où u est une énergie réduite :

$$u = \frac{4\pi^2 \epsilon_0^2 v^2 \hbar^2}{q^4 Z_2} \quad (\text{II.36})$$

et L le nombre d'arrêt :

$$L(u) = \ln \left(u \frac{m_e q^4 Z_2}{8\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \right) \quad (\text{II.37})$$

L étant une fonction croissante de u , le straggling augmente lui aussi avec l'énergie dans le domaine des petites et moyennes énergies jusqu'à atteindre la valeur de Bohr Ω_B . Un autre modèle plus poussé a été proposé par Bonderup et al. [75]. Du point de vue de l'expérimentateur, il est surtout intéressant de comparer le terme de straggling à la résolution en énergie du détecteur utilisé. Cette comparaison sera mentionnée dans les parties **III** et **IV**.

II.3 L'analyse par rétrodiffusion élastique d'ions (RBS)

L'expérience de Rutherford, Geiger et Marsden présentée plus haut peut être vue comme la première réalisation d'analyse par rétrodiffusion élastique de l'histoire : un faisceau de particules est envoyé sur une cible et un écran fluorescent placé à l'arrière détecte les particules rétrodiffusées.

II.3.1 Principe

L'analyse par rétrodiffusion élastique d'ions consiste à détecter les ions incidents envoyés sur la cible qui ont subi des collisions à grands angles de diffusion et sont ressortis de l'échantillon. Quatre paramètres physiques permettent de définir les possibilités et limitations de l'analyse RBS. Ces paramètres correspondent chacun à un phénomène physique lié au passage des ions dans la matière et ont déjà été présentés dans la section **II.2** :

- le facteur cinématique K qui correspond au transfert d'énergie du projectile vers le noyau cible. La connaissance de K permet d'identifier la *masse* des atomes cibles lorsque la rétrodiffusion a lieu en surface.

- la section efficace de diffusion $\sigma(\theta)$ qui correspond à la probabilité d'avoir un choc entre projectile et noyau. La connaissance de $\sigma(\theta)$ rend l'analyse RBS *quantitative*. Elle permet notamment de mesurer la composition d'une couche mince.

- les pouvoirs d'arrêts (dE/dx) qui rendent compte des pertes d'énergie moyennes au fur et à mesure que l'ion traverse la matière. Leur connaissance permet d'accéder à la *profondeur* sondée dans la cible, moyennant la connaissance de la densité atomique de cette dernière.

- enfin le straggling Ω^2 quantifie les fluctuations statistiques des pertes d'énergie. Il place une limite ultime à la *résolution en énergie* de l'analyse.

Les ions de masse M_1 servant à l'analyse arrivent sur l'échantillon sous la forme d'un faisceau collimaté avec une énergie initiale E_0 connue. La fraction d'ions ayant subi une diffusion à grand angle θ est comptée par le détecteur qui donne accès à leur énergie E_1 , K , M_1 et θ étant connus, on peut déterminer M_2 , c'est-à-dire la masse des atomes cibles au moyen des équations **II.9** et **II.10**. On obtient alors la distribution des particules rétrodiffusées en

fonction de l'énergie, et on peut ramener cette distribution à des concentrations surfaciques - et donc à des notions quantitatives (grâce aux sections efficaces). La connaissance des pouvoirs d'arrêt permettant de connaître l'énergie des particules incidentes avant diffusion à n'importe quelle profondeur dans la cible, on peut réutiliser les équations du facteur cinématique pour identifier les atomes cibles sous la surface de la cible. On détermine donc la composition et son évolution en fonction de la profondeur.

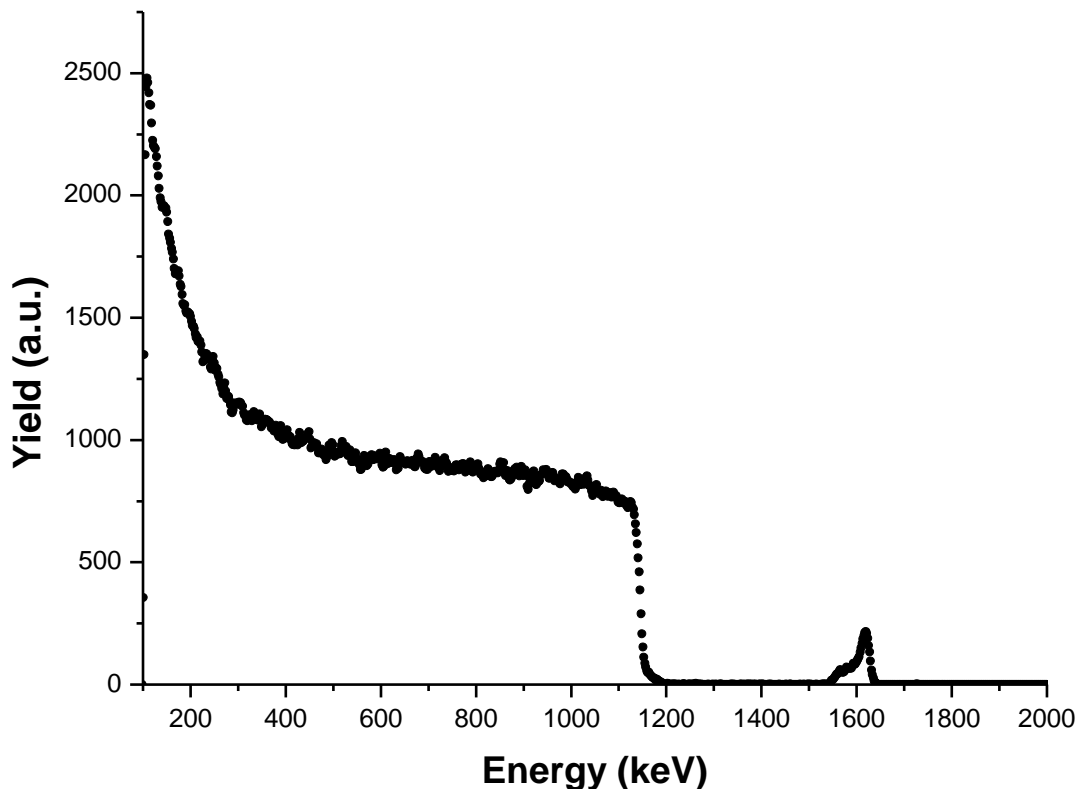


Figure II.6 : Spectre RBS obtenu sur du silicium implanté As (dose de $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ à 20 keV) suivi d'un recuit laser (projet ANR SUSI). Conditions d'analyse : ions $^4\text{He}^+$ de 2 MeV et détection à 160° .

La **Figure II.6** illustre bien le type d'informations apportées par la lecture d'un spectre RBS. Le pic centré à 1625 keV correspond aux rétrodiffusions sur les atomes d'arsenic. L'élargissement du pic vers les basses énergies est dû à la diffusion de l'espèce implantée en profondeur dans le substrat lors du recuit. Le signal correspondant aux rétrodiffusions sur les atomes de silicium apparaît à 1146 keV car ces atomes sont plus légers que As. Le signal n'apparaît pas sous la forme d'un pic car l'épaisseur du substrat (quelques centaines de μm)

peut être considérée comme infiniment grande devant la profondeur sondée par les ions (quelques μm). L'intensité du signal augmente pour les faibles énergies car la section efficace de rétrodiffusion varie en $1/E^2$ (cf. équation **II.17**).

II.3.2 Dispositif expérimental

L'installation nécessaire au déroulement d'une analyse RBS peut être décomposée en trois parties principales : la source d'ions, la ligne de focalisation et la chambre d'analyse. Les ions sont générés en créant un plasma à partir d'un gaz. Ils sont ensuite accélérés à l'aide de la haute tension délivrée par un générateur de Van de Graaff. Ce dernier accumule les charges électrostatiques générées par le frottement d'un peigne métallique relié à un générateur (25kV) le long d'une courroie isolante (**Figure II.7**). Une décharge par contact a lieu entre le peigne et la poulie. La courroie se charge alors positivement.

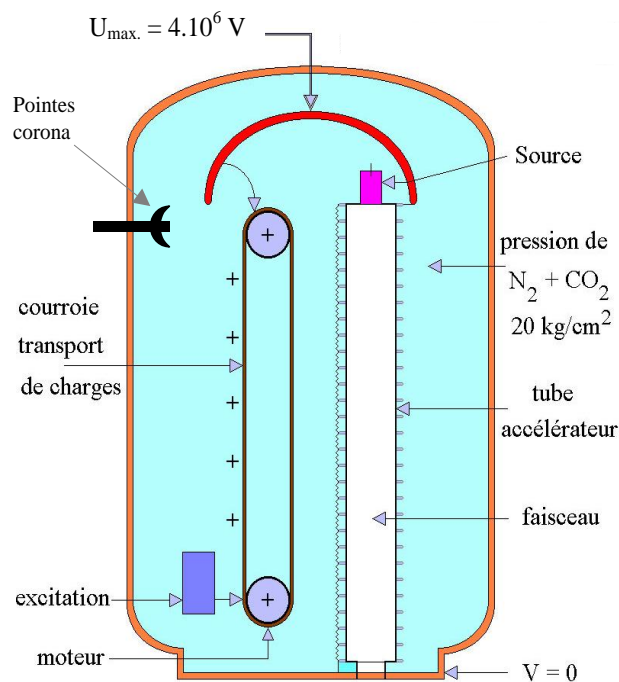


Figure II.7 : Schéma de principe d'un accélérateur électrostatique de type Van de Graaff.

Au niveau du terminal haute-tension où est située la source, un autre peigne métallique relié à un dôme métallique isolé permet par le même processus de collecter puis d'équilibrer les charges sur la courroie. Des réserves de gaz sont stockées près de la source pour permettre la formation des ions. Une pression de gaz de 10^{-3} à 10^{-5} mbar, contrôlée par une fuite thermomécanique, permet la formation d'un arc électrique entre une anode et une cathode. La

tension d'arc appliquée initie une ionisation des atomes de gaz et détermine par sa valeur le nombre de charge des particules majoritaires dans le plasma ainsi créé (${}^4\text{He}^+$ ou ${}^4\text{He}^{2+}$ par exemple). Un champ magnétique induit par une bobine permet ensuite d'optimiser ce processus d'ionisation et de faire varier son efficacité. Une différence de potentiel est appliquée entre la source et le haut du tube accélérateur permettant le transfert des ions formés.

Le tube est associé à une série de résistances permettant une chute de tension progressive. Pour éviter les claquages, la source et le tube sont placés dans une cuve remplie d'un mélange gazeux N_2/CO_2 à une pression de 20 bars. A la sortie du tube d'accélération les ions passent entre les pôles d'un électroaimant, ce qui va permettre d'effectuer un tri des particules en fonction du rapport masse sur charge : en contrôlant le champ magnétique de l'aimant, on peut sélectionner le type d'ions (${}^4\text{He}^+$, ${}^4\text{He}^{2+}$ ou ${}^3\text{He}^+$ par exemple) à envoyer dans la ligne de focalisation. Une combinaison de fentes et de diaphragmes le long de la ligne permet d'obtenir à l'entrée de la chambre d'analyse un faisceau bien collimaté ($\sim 1 \text{ mm}^2$).

Dans la chambre, le faisceau interagit avec la cible et une jonction à barrière de surface (jonction p-n en silicium polarisée en inverse) permet de détecter les ions rétrodiffusés. Chaque impact sur le détecteur génère des paires électrons-trous dont la quantité est pratiquement proportionnelle à l'énergie de la particule incidente. Les électrons et les trous sont chassés de part et d'autre de la zone de charge d'espace, ce qui donne lieu à un pic d'intensité entre les deux bornes du détecteur. Après amplification, le signal est envoyé vers un analyseur multicanal (**Figure II.8**). Chaque pic de courant sur le détecteur est mémorisé, suivant sont intensité, par un canal et petit à petit on reconstruit le spectre en énergie des ions rétrodiffusés.

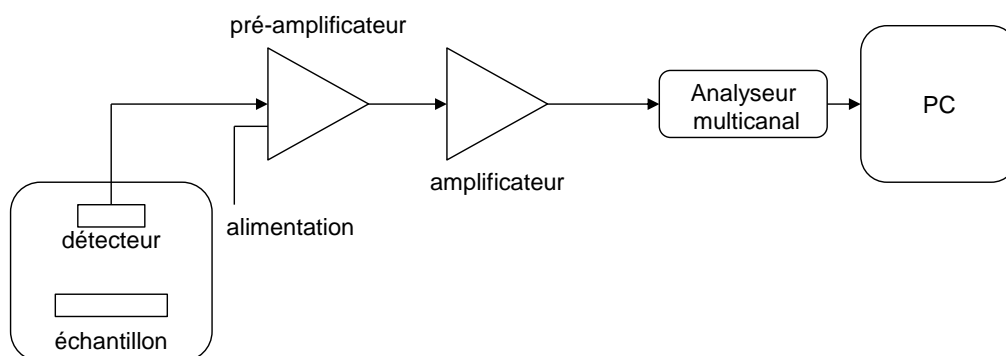


Figure II.8 : Schéma de la chaîne d'acquisition d'un spectre RBS.

II.4 L'analyse RBS en géométrie de canalisation (RBS-C)

La RBS-C est une variante de l'analyse RBS où on cherche à faire coïncider la direction du faisceau incident avec une famille de plans ou de rangées de bas indice d'une cible monocristalline. Elle ajoute un volet « analyse structurale » à la simple analyse RBS de part sa sensibilité à l'ordre atomique.

II.4.1 Principe

Lorsque le faisceau de particules incidentes est orienté parallèlement à une famille d'axes ou de plans cristallins de la cible, les projectiles ne peuvent approcher suffisamment près les atomes cibles pour subir une collision à grand angle de diffusion. Au contraire, ils sont *guidés* par les colonnes ou les plans atomiques suivant une trajectoire oscillante provoquée par des collisions à petits angles. Une conséquence directe de la canalisation est que le nombre d'ions rétrodiffusés diminue drastiquement : le taux de comptage sur le spectre RBS correspondant à un matériau massif et parfaitement cristallin diminue de deux ordres de grandeur. La trajectoire oscillante des ions est en revanche facilement perturbée par la présence de défauts cristallins. En effet un atome qui serait positionné en plein centre du *canal* formé par les colonnes atomiques - par exemple un atome étranger en site d'insertion ou une ligne de dislocation - pourrait interrompre la périodicité de la trajectoire voire renvoyer le projectile en arrière : c'est la *décanalisation*. La technique est ainsi utilisée pour l'étude des défauts cristallins, des déformations d'un cristal, ou la mesure d'épaisseur de couches endommagées, voire amorphes.

La comparaison des spectres acquis en géométrie « classique » et en géométrie de canalisation apporte donc un lot supplémentaires d'informations, ce que nous pouvons illustrer en reprenant l'exemple du silicium implanté As (**Figure II.9**).

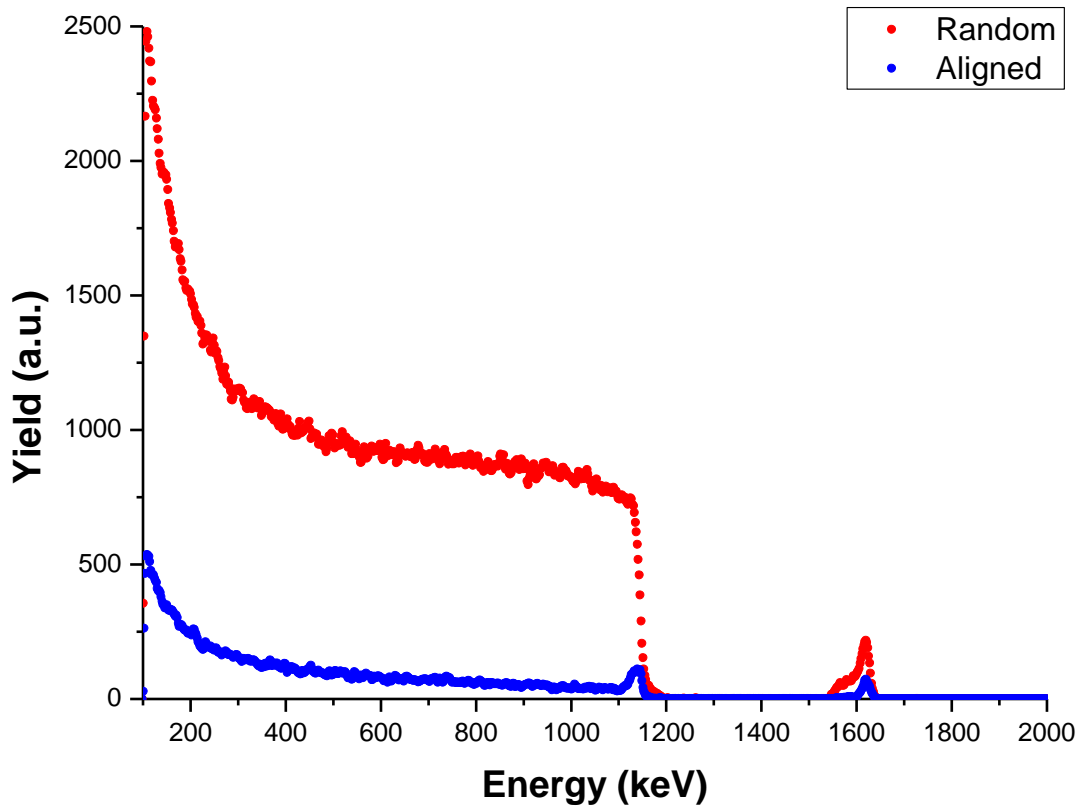


Figure II.9 : Spectres RBS en géométrie aléatoire (en rouge) et en géométrie de canalisation (en bleu) obtenus sur du silicium implanté As (dose de $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ à 20 keV) suivi d'un recuit laser (projet ANR SUSI). Conditions d'analyse : ions $^4\text{He}^+$ de 2 MeV et détection à 160° . Les ions sont canalisés suivant l'axe (001) du substrat.

La diminution du signal dans les gammes d'énergies correspondant au silicium et à l'arsenic témoigne de la bonne mise en substitution des atomes d'As dans la matrice et de la guérison des défauts d'implantation après recuit. Afin de quantifier l'effet de canalisation, on définit le rendement de canalisation χ_{min} comme le rapport de l'intensité du spectre en géométrie de canalisation Y_C sur l'intensité du spectre en géométrie aléatoire Y_A :

$$\chi_{min} = \frac{Y_C}{Y_A} \quad (\text{II.38})$$

a Angle critique de canalisation

Pour arriver à canaliser les ions dans le cristal, le faisceau doit arriver parallèlement à un axe de bas indice du cristal, ou plus exactement ne doit pas excéder une certaine inclinaison par rapport à l'axe de canalisation. Cet intervalle angulaire est appelé *angle critique* de canalisation et peut être calculé théoriquement en modélisant les colonnes atomiques comme une distribution continue des charges électriques. Le projectile oscille en « rebondissant » d'une colonne atomique à une autre avec une longueur d'onde de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Pour une canalisation suivant un axe z (**Figure II.10**), le projectile sera sous l'influence d'un potentiel axial $U(r)$ où r est la distance à la colonne atomique.

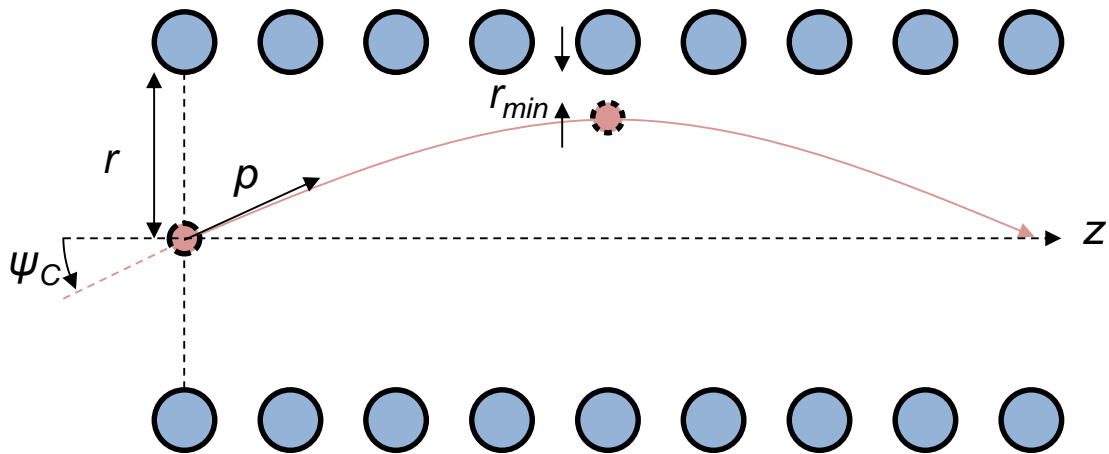


Figure II.10 : Schéma illustrant le principe de la canalisation d'un ion entre deux rangées atomiques.

En utilisant un potentiel coulombien écranté, $U(r)$ s'écrit :

$$U(r) = \frac{Z_1 Z_2 q^2}{4\pi\epsilon_0 d} \ln \left[\left(\frac{Ca}{r} \right)^2 + 1 \right] \quad (\text{II.39})$$

où d est la distance entre deux colonnes atomiques, C une constante telle que $C^2 = 3$ et a désigne ici la distance d'écrantage de Thomas-Fermi [76] :

$$a = \frac{0,885a_0}{(Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2})^{2/3}} \quad (\text{II.40})$$

L'énergie totale E du projectile est la somme des énergies potentielles et cinétiques, soit :

$$E = U(r) + \frac{p_{xy}^2}{2M_1} + \frac{p_z^2}{2M_1} \quad (\text{II.41})$$

où p_{xy} et p_z sont respectivement les quantités de mouvement transverse et longitudinale. Pour un angle d'incidence Ψ supposé suffisamment petit, on a :

$$\begin{cases} p_{xy} = p \sin \Psi \approx p\Psi \\ p_z = p \cos \Psi \approx p \end{cases} \quad (\text{II.42})$$

Par conservation de l'énergie E , en supposant que l'énergie longitudinale est constante et en négligeant les pertes d'énergie électroniques, la composante transverse de l'énergie totale est aussi constante et s'écrit :

$$E_{xy} = U(r) + \frac{p^2 \Psi^2}{2M_1} \quad (\text{II.43})$$

L'angle critique Ψ_c est l'angle pour lequel le projectile approchera au plus près la colonne atomique sans subir de rétrodiffusion. Initialement, le projectile arrive avec un angle $\Psi = \Psi_c$ au milieu du canal où par symétrie les potentiels axiaux de chaque colonne atomique s'annulent deux à deux. Il arrive ensuite au plus proche d'une colonne atomique à une distance r_{min} de façon tangente ($\Psi = 0$). La conservation de l'énergie transverse permet d'écrire :

$$E\Psi_c^2 = U(r_{min}) \quad (\text{II.44})$$

et donc en insérant l'équation **II.39** dans **II.44** on obtient :

$$\Psi_c = \sqrt{\frac{Z_1 Z_2 q^2}{4\pi\epsilon_0 E d} \ln \left[\left(\frac{Ca}{r_{min}} \right)^2 + 1 \right]} \quad (\text{II.45})$$

Cette formule qui découle de l'utilisation d'un potentiel écranté prédit la valeur de l'angle critique avec une erreur de 20% par rapport aux valeurs expérimentales. La **Table II.2** présente des valeurs théoriques de Ψ_c dans le cas d'ions hélium dans un cristal de silicium pour différentes orientations et différentes énergies.

	200 keV	2 MeV
Axe (001)	1,06°	0,34°
Axe (101)	1,26°	0,40°

Table II.2 : Angles critiques de canalisation pour des ions He incidents sur un cristal de silicium calculés via l'équation II.45 en prenant $r_{min} = 1.10^{-2}$ nm (ordre de grandeur de l'amplitude des vibrations thermiques).

b Rétrodiffusion en surface

Quelle que soit l'orientation du faisceau par rapport au cristal, il y aura forcément un nombre non nul de rétrodiffusions des ions incidents sur les premières couches atomiques de la cible. Dans le cas d'un faisceau en géométrie de canalisation, cette contribution est particulièrement visible sous la forme d'un pic (appelé *pic de surface*) dont l'intensité dépend fortement de l'état de surface de la cible. Pour un cristal parfait à 0 K, seule la première couche atomique occasionnera des diffusions à grand angle car les rangées d'atomes suivantes seront dans l'ombre de la première couche. Ceci n'est plus vrai à température ambiante car les vibrations thermiques permettent aux atomes des couches inférieures de sortir du cône d'ombre généré par les atomes en surface (**Figure II.11**).

De même, une reconstruction ou une relaxation changera le nombre d'atomes par rangée « vus » par les ions incidents. L'intensité du pic de surface peut être calculée théoriquement en faisant la convolution de la distribution du flux de particules incidentes avec la distribution de la position des atomes cibles. La probabilité P que le projectile interagisse avec le second atome de la rangée est de la forme :

$$P = e^{-R_C^2/2\rho^2} \left(1 + \frac{R_C^2}{2\rho^2} \right) = P\left(\frac{\rho}{R_C}\right) \quad (\text{II.46})$$

où ρ est l'amplitude des vibrations thermiques en deux dimensions des atomes du cristal.

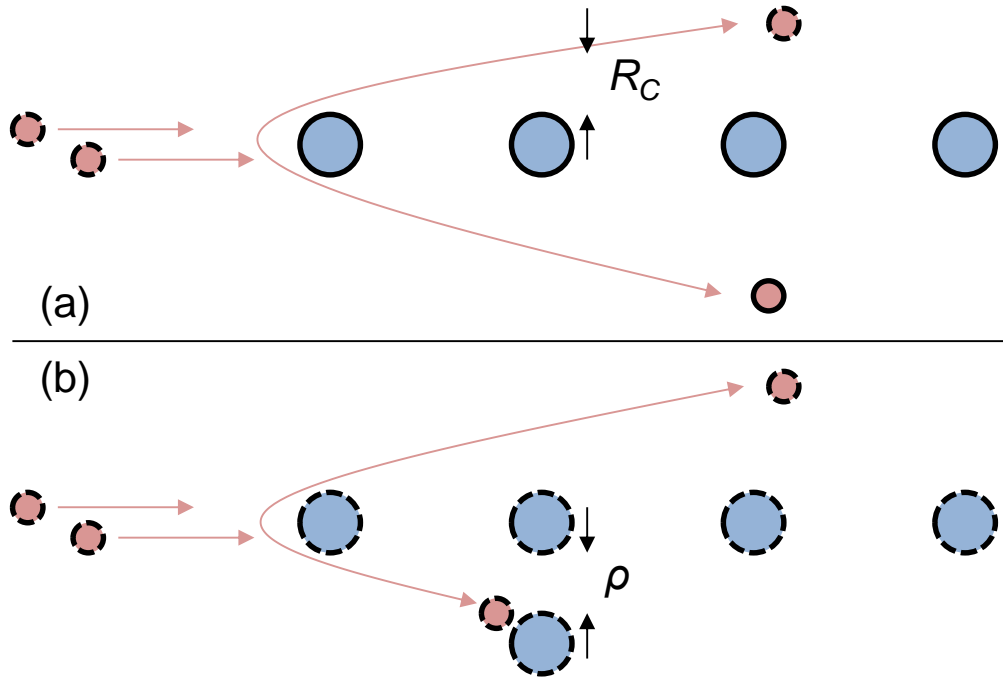


Figure II.11 : Schéma illustrant l'effet de cône d'ombre généré par les atomes en surface. (a) A 0 K, les particules incidentes ne voient que le premier atome de la rangée. (b) Le second atome de la rangée sort du cône d'ombre en raison des vibrations thermiques.

Ainsi :

$$\rho^2 = \langle u_x^2 \rangle + \langle u_y^2 \rangle \quad (\text{II.47})$$

où $\langle u_x^2 \rangle$ et $\langle u_y^2 \rangle$ sont les composantes unidimensionnelles de ces vibrations suivant les directions x et y , dans le cas d'une canalisation des ions suivant un axe z . R_C est le rayon du cône d'ombre. Son expression peut être calculée en réécrivant l'équation **II.16** et en considérant de petites déviations :

$$\tan \frac{\theta}{2} = \frac{Z_1 Z_2 q^2}{8\pi \epsilon_0 E b} \approx \frac{\theta}{2} \quad (\text{II.48})$$

Soit :

$$\theta = \frac{Z_1 Z_2 q^2}{4\pi\epsilon_0 E b} \quad (\text{II.49})$$

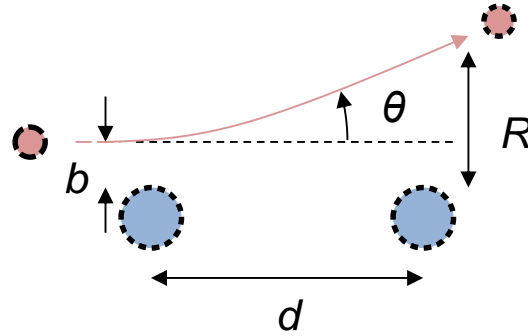


Figure II.12 : Schéma illustrant le calcul du rayon du cône d'ombre. Une particule incidente s'approche le premier atome avec un paramètre d'impact b et diffuse d'un angle θ . Elle s'approche alors le second atome distant de d avec une distance R .

En considérant la **Figure II.12** et en restant dans l'approximation des petites déviations, on peut écrire que :

$$R = b + \theta d \quad (\text{II.50})$$

ce qui permet d'exprimer R , le rayon du cône généré par les trajectoires des ions incidents ayant un paramètre d'impact b en fonction de b :

$$R(b) = b + \frac{Z_1 Z_2 e^2 d}{E b} \quad (\text{II.51})$$

Le rayon du cône d'ombre est par définition la plus petite valeur possible de R . Son expression se déduit de la condition suivante :

$$\frac{dR}{db} = 0 \quad (\text{II.52})$$

ce qui donne :

$$R_C = 2 \sqrt{\frac{Z_1 Z_2 q^2 d}{4\pi\epsilon_0 E}} \quad (\text{II.53})$$

Tous ces calculs utilisent à la base un simple potentiel coulombien et des modèles plus précis, notamment celui de Molière [77], existent. Néanmoins, le résultat principal de ces calculs est la dépendance en ρ/R_C de l'intensité du pic de surface. Cette intensité, exprimée en nombre d'atomes par rangée, a été calculée pour différents matériaux massifs et différents axes de canalisation. La représentation graphique ci-dessous de ces résultats montre bien la dépendance universelle du pic en fonction de ρ/R_C (**Figure II.13**).

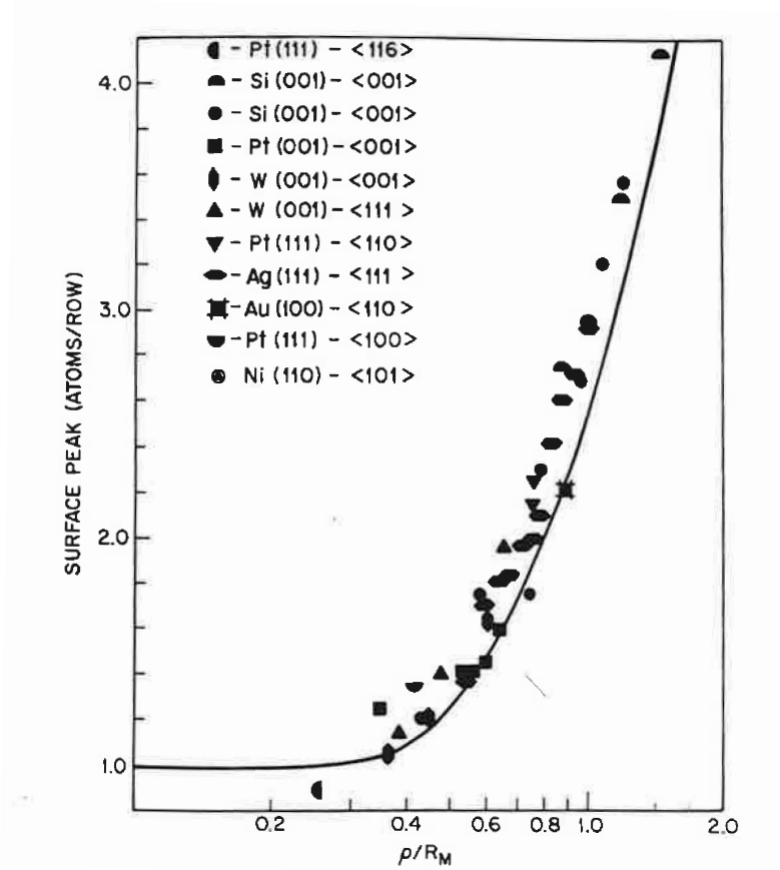


Figure II.13 : Valeurs expérimentales pour différents cristaux de l'intensité du pic de surface exprimé en nombre d'atomes par rangée en fonction du rapport entre amplitude des vibrations thermiques et rayon du cône d'ombre. La courbe continue a été générée à partir de simulations numériques [78].

c Canalisation dans des nano-objets en surface

Le pic de surface renseigne directement sur la structure de la surface du cristal étudié. En effet, la détermination expérimentale de l'aire sous ce pic donne accès au nombre d'atomes par rangée vus par les ions incidents, c'est-à-dire le nombre de plans atomiques contribuant aux diffusions en surface. Ce constat permettra de justifier de la pertinence des études en géométrie de canalisation pour des nano-objets comme les boîtes quantiques. Pour de tels objets comportant une faible quantité de matière (moins de $1 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$), il est raisonnable de s'interroger sur la possibilité de voir un effet de canalisation marqué. En effet, si le nombre de couches atomiques contribuant au signal de surface est comparable, voire égal, au nombre total de couches, l'aire du pic de surface observée en géométrie de canalisation sera comparable à l'aire du signal correspondant sur le spectre obtenu en géométrie aléatoire. C'est typiquement ce qui pourrait être le cas pour une couche ultramince d'un matériau en épitaxie sur un substrat : il serait alors difficile de mettre en évidence l'épitaxie d'une telle couche en comparant les spectres en géométries aléatoire et de canalisation, à moins de choisir une géométrie de détection plus rasante pour augmenter l'épaisseur de couche traversée par les ions sur le trajet retour. Dans le cas des boîtes, la quantité de matière est certes très faible (équivalente à un dépôt en film mince de quelques monocouches de cristal seulement) mais les atomes sont réarrangés sous forme de plots de plusieurs nanomètres de hauteur, typiquement de 5 à 10 nm pour nos boîtes d'In(Ga)As. Ainsi, même avec peu de matière, il est tout à fait envisageable d'observer un effet à la fois de surface (pic de surface) et de volume (extinction du signal derrière le pic de surface) en géométrie de canalisation, ce que nous allons démontrer par le calcul.

Calcul du pic de surface pour de l'InAs massif à 300 K

Dans le cas d'un cristal d'InAs, les amplitudes des vibrations thermiques ont pu être déterminées théoriquement, pour des atomes dans le volume et en surface (110), qu'il s'agisse de l'élément III ou de l'élément V, grâce aux travaux de Rahmani et al. [79]. Pour de l'InAs massif à 300 K, il a été trouvé que $\langle u_i^2 \rangle = 0,6 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^2$ avec $i = x$ ou y , ce qui conduit à une valeur de ρ de $1,1 \cdot 10^{-2} \text{ nm}$.

Considérons le pic de surface généré par les rétrodiffusions d'ions ${}^4\text{He}^+$ accélérés à une énergie E de 2 MeV sur une surface (001) parfaite d'InAs massif à 300 K. Ici, $Z_1 = 2$ et $Z_2 = 33$ ou 49 suivant qu'il s'agisse d'une rangée d'atomes d'arsenic ou d'indium. La distance d entre deux atomes d'une rangée est égale ici à la distance inter-réticulaire des plans (001), notée d_{001} et donnée par :

$$d_{001} = \frac{a_{\text{InAs}}}{\sqrt{0+0+1}} = a_{\text{InAs}} = 6,058 \cdot 10^{-1} \text{ nm} \quad (\text{II.54})$$

On obtient alors des valeurs de R_C de $1,1 \cdot 10^{-2}$ nm et $1,3 \cdot 10^{-2}$ nm respectivement pour As et In et donc des rapports ρ/R_C correspondants de 1,0 et 0,85. En reportant ces valeurs sur la **Figure II.12**, nous trouvons des intensités de pic de surface exprimées en atomes par rangée égales à 2,6 pour As et 2,2 pour In. Il y a donc entre 2 et 3 couches atomiques qui contribuent au signal de surface. Sachant qu'une monocouche d'InAs a une épaisseur d'environ 0,3 nm, la proportion d'atomes contribuant aux diffusions en surface reste petite devant le nombre total d'atomes d'une boîte : moins de 1 nm pour des boîtes faisant de 5 à 10 nm d'épaisseur.

Ce calcul se veut avant tout être une première approximation puisque on est en droit de penser que les vibrations atomiques dans une boîte diffèrent de celles du matériau massif. Nous nous proposons donc d'aller plus loin en calculant l'intensité du pic de surface cette fois avec des amplitudes de vibrations d'atomes positionnés en surface de plans (110). Les atomes ayant plus de degrés de liberté pour vibrer en surface, ce calcul permettra d'établir un « pire scénario possible » sur ce qui est envisageable d'observer en canalisation sur des boîtes d'InAs. Rhamani et al. ont déterminé les valeurs de $\langle u_i^2 \rangle$ pour In et As et pour différentes directions de polarisation : [001] et $[\bar{1}10]$ qui sont parallèles au plan (110), et [110] orthogonale à (110). Il est donc possible d'extraire la valeur de ρ puisque ici :

$$\rho^2 = \langle u_{[001]}^2 \rangle + \langle u_{[\bar{1}10]}^2 \rangle \quad (\text{II.55})$$

On trouve ainsi des valeurs de ρ de $1,33 \cdot 10^{-2}$ nm et $1,29 \cdot 10^{-2}$ nm pour respectivement As et In, ce qui conduit à des intensités de pic de surface de 3,3 atomes par rangée pour l'arsenic et 2,6 atomes par rangée pour l'indium. Même avec ces valeurs, il y a toujours moins du premier nanomètre d'InAs qui contribue au signal de surface.

Effet de la température sur le pic de surface

Il est néanmoins possible de réduire cette contribution en surface en refroidissant le cristal durant l'analyse RBS-C. Prenons le cas où la chambre d'analyse d'une voie de RBS-C serait équipée d'un cryostat fonctionnant à l'azote liquide : peut-on s'attendre à une réduction notable de la contribution en surface ?

Grâce aux travaux de Vetelino et al., les amplitudes des vibrations thermiques des atomes In et As dans de l'InAs massif ont été calculées pour toute une gamme de températures [80]. En réitérant le calcul fait précédemment, il est alors possible de tracer l'intensité du pic de surface du signal In ou As en fonction de la température (**Figure II.14**).

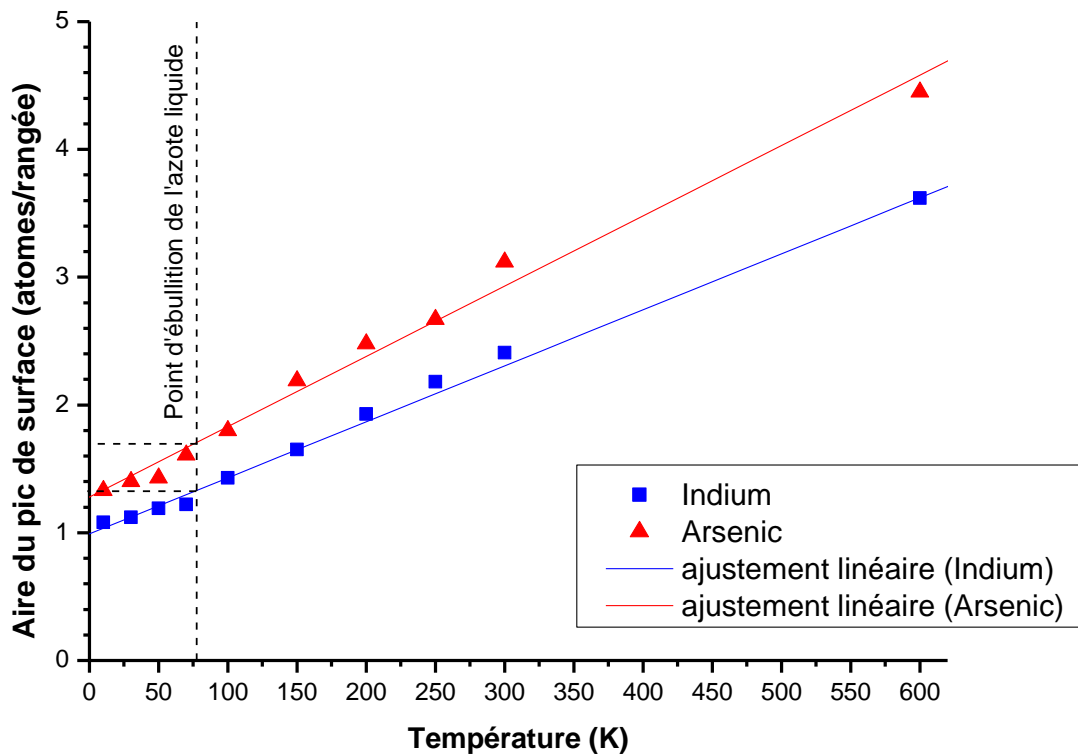


Figure II.14 : Représentation graphique de l'intensité des pics de surface pour un cristal d'InAs massif en fonction de la température.

On peut donc voir qu'un refroidissement à l'azote liquide diminuerait respectivement d'environ 35% et 32% le nombre d'atomes d'As et d'In qui contribuent aux pics de surface.

Notons que les valeurs à 300 K trouvées par Vetelino et al. sont plus importantes que celle calculée par Rahmani et al.

II.4.2 Dispositif expérimental

En plus d'une installation classique de RBS (cf. II.3.2.), la RBS en géométrie de canalisation nécessite de pouvoir orienter librement la cible par rapport au faisceau. Pour ce faire, le porte échantillon est monté sur une tête goniométrique équipée de 3 moteurs pas-à-pas permettant d'exécuter des rotations autour des 3 directions de l'espace (**Figure II.15**).

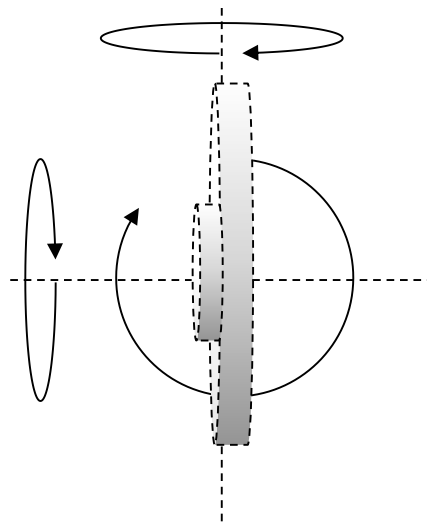


Figure II.15 : Schéma d'un porte-échantillon goniométrique utilisé pour une expérience de canalisation illustrant les 3 rotations disponibles pour aligner la cible par rapport au faisceau incident.

Suivant la géométrie recherchée, la nature de la cible ou l'énergie initiale des ions, l'angle critique de canalisation peut ne valoir que quelques dixièmes de degré. Le goniomètre doit donc avoir une précision sur les rotations de l'ordre du centième de degré pour permettre une canalisation optimale des ions. Dans les installations suffisamment récentes, le goniomètre est piloté directement par un PC, ce qui permet l'utilisation de procédures automatisées pour aligner la cible [81][82]. Dans ce travail de thèse, l'alignement est réalisé de façon semi-manuelle via l'utilisation de 3 boîtiers de commandes pilotant chacun une des rotations. Un mode d'acquisition particulier (mode « multiéchelles ») permet de visualiser en temps réel l'intégrale du signal venant du détecteur en fonction du temps. En faisant varier par petits

incréments successifs l'orientation de la cible, une baisse du signal intégré sera visible quand l'utilisateur s'approche d'une position de canalisation.

II.5 L'analyse haute-résolution à moyenne énergie

II.5.1 Principe

Le MEIS est une technique « voisine » de la RBS dans la mesure où le principe consiste toujours à détecter la distribution en énergie d'ions légers (H^+ ou $^4He^+$ principalement) ayant rétrodiffusé sur les atomes de la cible à analyser. La différence principale réside dans l'énergie initiale des ions incidents qui est d'un ordre de grandeur plus basse que pour une analyse RBS conventionnelle : la gamme de travail s'étend de 50 keV à 400 keV environ. Il en découle plusieurs aspects qui différencient le MEIS de la RBS.

a Détection

En raison de la plus faible énergie de travail, la détection des ions rétrodiffusés peut être réalisée ici à l'aide d'un analyseur électrostatique torique ou TEA (pour *Toroidal Electrostatic Analyser*) qui non seulement enregistre la distribution en énergie des particules mais également leur distribution angulaire [83]. Sa gamme de détection est typiquement de l'ordre de 25° avec une résolution en angle de $0,2^\circ$ et sa résolution en énergie vaut :

$$\frac{\Delta E}{E} \approx 2,5 \cdot 10^{-3}$$

A 200 keV, la résolution est de 0,5 keV alors qu'une jonction à barrière de surface a une résolution de l'ordre de la dizaine de keV. Traduit en termes de profondeur, un spectre MEIS permet d'obtenir le profil de la composition de la cible avec une résolution de l'ordre de la monocouche sur les premiers nanomètres. En revanche, cette résolution se dégrade très vite en raison du straggling qui augmente proportionnellement avec l'épaisseur traversée. Ces caractéristiques font du MEIS une technique d'analyse de surface - on sonde les premières dizaines de nanomètre de la cible - de haute résolution. La **Figure II.16** donne à titre comparatif une idée du parcours des ions dans le cas de la RBS et du MEIS. Au fur et à

mesure que les ions perdent de l'énergie, les processus collisionnels deviennent de plus en plus probables et modifient grandement la trajectoire des ions. En conséquence, la « zone utile » de la trajectoire qui sert à l'analyse (partie quasi-rectiligne de la trajectoire) est largement inférieure à la profondeur d'implantation. On se rend bien compte alors que si on peut sonder quelques centaines de nanomètres en travaillant à 2 MeV, ce n'est pas le cas à 200 keV.

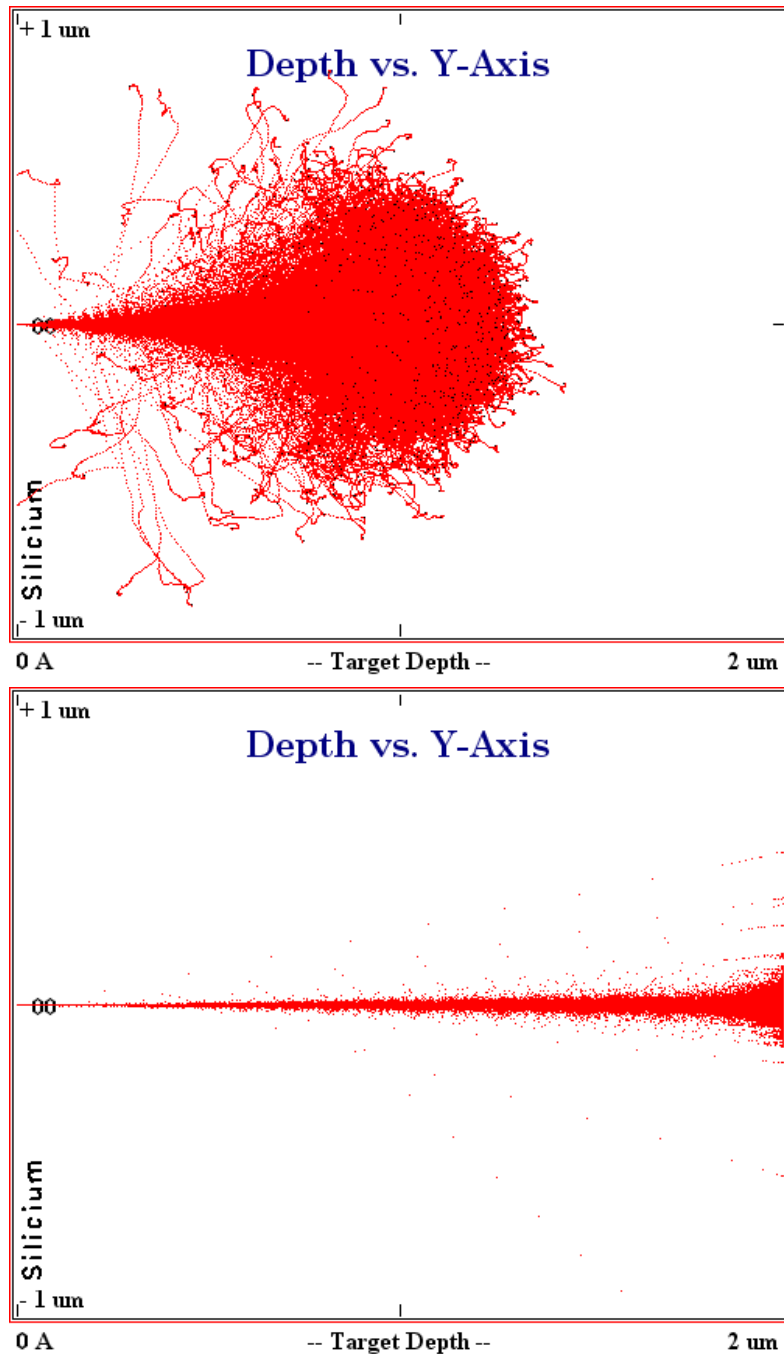


Figure II.16 : Trajectoires d'ions ${}^4\text{He}^+$ dans du silicium simulés par SRIM pour des énergies initiales de 200 keV (en haut) et de 2 MeV (en bas).

Un spectre MEIS représente l'intensité du signal collecté par le TEA en fonction de l'énergie et de l'angle (**Figure II.17**). Une coupe de ce spectre en 2 dimensions à un angle donné est donc similaire à un spectre RBS classique alors qu'une coupe à une énergie donnée représente la distribution angulaire des particules ayant diffusé sur un élément de la cible à une certaine profondeur. Cette dernière assertion n'est pas tout à fait exacte car il ne faut pas oublier la dépendance du facteur cinématique K avec l'angle de diffusion θ . Ce point sera rediscuté dans le chapitre **IV**. On parlera par la suite respectivement de *spectre en énergie* ou de *spectre angulaire* suivant que la coupe est faite à un angle donné ou à une énergie donnée.

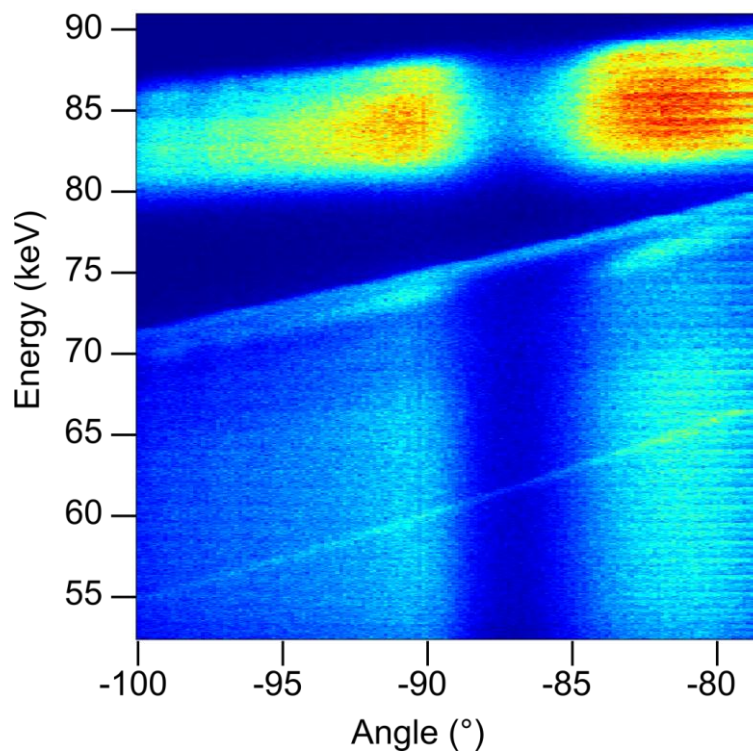


Figure II.17 : Spectre MEIS 2D d'une hétérostructure Si/SiGe/Si. Conditions d'analyse : faisceau d'ions ${}^4\text{He}^+$ de 100 keV [84].

b Blocage

La capacité du TEA à être sensible à l'angle de diffusion des particules qu'il détecte permet l'étude de la structure d'une cible monocristalline via le phénomène de blocage, plus connu sous le terme anglais de *blocking*. Ce phénomène physique peut être considéré comme l'effet réciproque de la canalisation. Si en canalisation l'expérimentateur cherche à aligner le faisceau incident avec le cristal, c'est le détecteur qu'on cherche à aligner dans une expérience de blocking. Quand ce dernier se trouve aligné sur une famille de plans ou d'axes de bas

indice du cristal, il collecte sensiblement moins de signal car les rangées atomiques « bloquent » le flux sortant de particules par un effet d'ombrage (**Figure II.18**). Ceci se traduit sur le spectre angulaire par l'apparition d'un minimum dont la position renseigne directement sur l'orientation de l'axe ou du plan cristallin considéré.

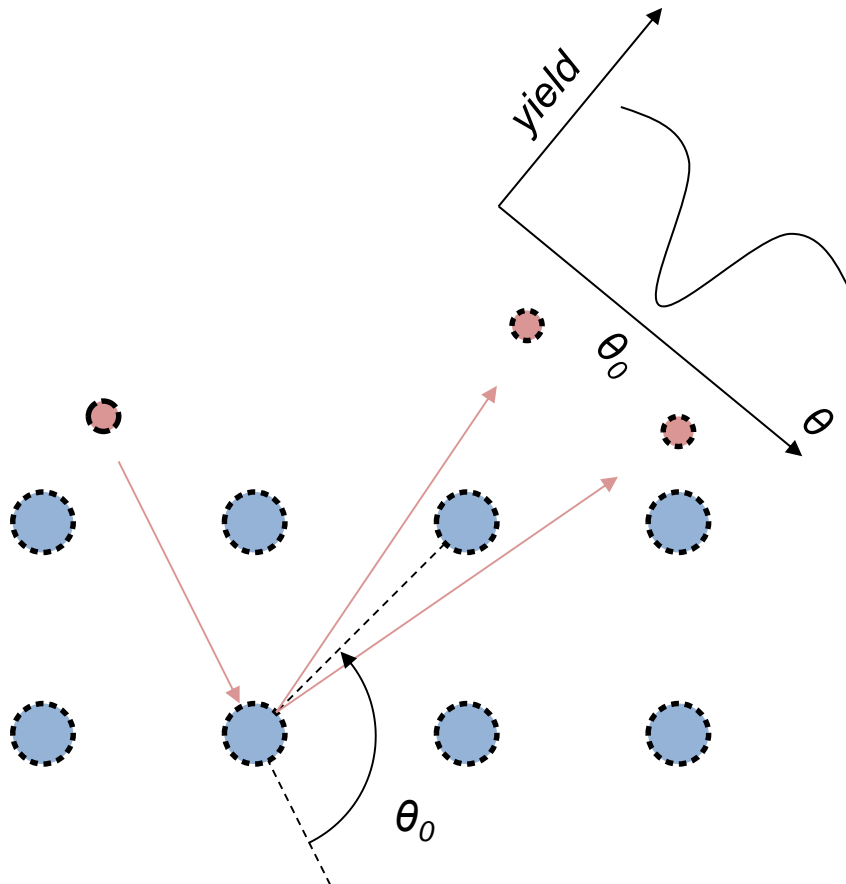


Figure II.18 : Schéma illustrant le phénomène de blocking. Un détecteur positionné avec un angle θ_0 « voit » l'ombre d'une colonne atomique, ce qui se traduit par un minimum de signal sur le spectre angulaire.

c Neutralisation

Contrairement à un détecteur à barrière de surface, le TEA ne détecte que les particules chargées. Pourtant, au cours de leur trajet dans la matière, les ions incidents perdent une partie de leur charge par ionisations et neutralisations successives en interagissant avec les électrons de la cible. Le MEIS n'est donc pas une technique d'analyse aussi rigoureusement quantitative que l'analyse RBS conventionnelle. Cependant, la proportion d'espèces électriquement neutres qui ressortent de la cible a été expérimentalement déterminée pour de

nombreux trio « énergie-ion-atome cible », si bien qu'il est possible de tenir compte de la neutralisation lors de l'analyse de données MEIS.

Une méthode simple pour obtenir ces données consiste à effectuer un tri en charge des particules à leur sortie de cibles étalons à l'aide d'un analyseur magnétique. Un détecteur amovible permet ensuite de récolter séparément le signal des particules positivement chargées, neutres ou négativement chargées [85].

Dans le domaine d'énergie du MEIS, les particules subissent des neutralisations et des ionisations successives avec les électrons de la cible ayant une énergie similaire. La probabilité pour un ion de rester chargé dépend principalement de son énergie. Comme les neutralisations et les ionisations ont lieu tout le long du trajet de la particule dans la cible, c'est seulement les événements en surface, lors de la sortie de la particule, qui contribuent à l'état de charge final [86]. En conséquence, l'état chimique de surface de la cible influe fortement sur la fraction chargée finale car la densité d'électrons peut différer. Ceci a notamment été mis en évidence pour des surfaces métalliques où l'oxydation réduit considérablement la fraction de particules chargées [87].

II.5.2 Dispositif expérimental

Le MEIS étant une technique voisine de la RBS, l'installation est également composée d'une source, d'une ligne de focalisation et d'une chambre d'analyse. Les parties source et ligne sont similaires à celles d'un implantateur ionique car la gamme d'énergies mises en jeu est la même. Cependant une attention toute particulière est donnée à l'optique (lentilles, steerers, etc.) pour rendre le faisceau quasi-parallèle et ponctuel quand il arrive dans la chambre.

Au niveau de la chambre d'analyse, la plupart des systèmes MEIS sont équipés d'un porte-échantillon monté sur une tête goniométrique. De même, le TEA qui collecte les particules sur une gamme angulaire d'une vingtaine de degrés est amovible. La grande liberté de mouvement sur le couple « échantillon-détecteur » permet de se positionner en géométrie de blocking ou de canalisation, voire de combiner les deux modes : on parle alors de *double alignement*.

II.6 Informations attendues

L'objectif de la thèse est la caractérisation de boîtes quantiques d'In(Ga)As épitaxiées sur silicium à l'aide de deux techniques d'analyse par faisceaux d'ions : la RBS et le MEIS. Ces analyses par rétrodiffusions d'ions légers s'adaptent particulièrement bien au système In(Ga)As/Si car nous cherchons des informations sur des éléments lourds insérés dans une matrice constituée d'un élément plus léger (croissance sur substrat silicium puis encapsulation ultérieure par du silicium). Les informations apportées par le biais de ces deux techniques doivent permettre l'optimisation de la croissance épitaxiale d'In(Ga)As par EJM.

La RBS est la technique idéale pour quantifier les espèces présentes dans la cible et détecter l'éventuelle présence d'impuretés. En couplant ces analyses à de la RBS-C, c'est l'ordre atomique de la cible qui peut être quantifié. La canalisation va permettre d'une part de qualifier la relation épitaxiale entre les BQs et le substrat et d'autre part de contrôler la cristallinité de l'encapsulant.

Les analyses MEIS vont quant à elles apporter un volet plus structural à l'étude. Grâce à la très haute résolution en énergie de l'analyse, il sera possible d'observer à la fois le profil de composition (par une acquisition en géométrie aléatoire) et le profil de défauts (géométrie de canalisation) du plan de boîtes. Enfin, l'effet de blocage sur le trajet retour des ions sera mis à profit pour étudier l'éventuelle déformation autour du plan de BQs.

Pour finir, les forces et faiblesses des deux techniques sont présentées dans la **Table II.3**:

	RBS / RBS-C		MEIS	
Résolution en profondeur	☹	Quelques dizaines de nm	☺	< 1 nm sur les premiers nanomètres
Quantitativité	☺	Excellente	☹	Prise en compte de la neutralisation nécessaire
Sélectivité	☺	Séparation des pics Ga et As à 2 MeV	☹	Chevauchement des pics Ga et As
Temps d'analyse	☺	Rapide (~20 min)	☹	Plusieurs heures
Utilisation du blocage	☹	Détecteur non adapté et/ou nécessite un second goniomètre	☺	Détection 2D permettant l'obtention de profils de déformation

Table II.3 : Forces et faiblesses des analyses RBS et MEIS pour l'analyse de nanostructures.

REFERENCES

- [44] Geiger H. Marsden E. *On a diffuse reflection of the alpha particles* Proc. R. Soc. Lon. A **80** pp435 (1909)
- [45] Van de Graaff R. J. *A 1,500,000 volt electrostatic generator* Phys. Rev. **38** pp1919 (1931)
- [46] Sylvan Rubin Passell T. O. Bailey L. E. *Chemical analysis of surfaces by nuclear methods* Anal. Chem. **29** pp736 (1957)
- [47] Basbas G. Ritchie R. H. *Vicinage effects in ion-cluster collisions with condensed matter and with single atoms* Phys. Rev. A **25** pp1943 (1982)
- [48] Faria N. V. D. Borges I. Coelho L. F. S. et al. *Destruction cross sections for fast hydrogen molecules incident on helium, neon, and argon* Phys. Rev. A **51** pp3831 (1995)
- [49] Grande P. L. Schiwietz G. *Impact parameter dependence of the electronic energy loss of fast ions* Phys. Rev. A **58** pp3796 (1998)
- [50] L'Hoir A. Ganem J. J. Trimaille I. et al. *Direct measurement of molecular breakup dynamics and vicinage effect of swift proton clusters using narrow nuclear resonance profiling* Nucl. Instr. and Meth. B **268** pp2850 (2010)
- [51] Herzog R. F. K. Viehböck F. *Ion source for mass spectrography* Phys. Rev. **76** pp855 (1949)
- [52] Jin C. G. Yu T. Wu Z. F. et al. *Room-temperature deposition of transparent conductive Al-doped ZnO thin films using low energy ion bombardment* Appl. Phys. A **106** pp961 (2012)
- [53] El Hajj A. Lucas B. Chakaroun M. *Optimization of ZnO/Ag/ZnO multilayer electrodes obtained by Ion Beam Sputtering for optoelectronic devices* Thin Solid Films **520** pp4666 (2012)

- [54] Bondur J. A. *Dry process technology (reactive ion etching)* J. of Vacuum Science and Technology **13** pp1023 (1976)
- [55] Kubena R. L. Lee J. Y. M. Jullens R. A. et al. *Si MOSFET fabrication using focused ion-beams* IEEE Transactions on Electron Devices **31** pp1186 (1984)
- [56] Lalita J. Keskitalo N. Hallén A. et al. *Defect evolution in MeV ion-implanted silicon* Nucl. Instr. and Meth. B **120** pp27 (1996)
- [57] Johnson B. C. Villis B. J. Burgess J. E. et al. *Dopant effects on the photoluminescence of interstitial related centers in ion implanted silicon* J. Appl. Phys. **111** pp094910 (2012)
- [58] Bruel M. *Silicon on insulator material technology* Electronic Lett. **31** pp1201 (1995)
- [59] Canut B. Blanchin M. G. Ramos-Canut S. et al. *Incorporation of sol-gel SnO₂:Sb into nanoporous SiO₂* Nucl. Instr. and Meth. B **345** pp327 (2006)
- [60] Rizza G. Attouchi F. Coulon P. E. et al. *Rayleigh-like instability in the ion-shaping of Au-Ag alloy nanoparticles embedded within a silica matrix* Nanotechnology **22** pp175305 (2011)
- [61] Mansouri S. Marie P. Dufour C. et al. *Swift heavy ions effects in III-V nitrides* Nucl. Instr. and Meth. B **266** pp2814 (2008)
- [62] Tahir N. A. Blanco Sancho J. Shutov A. et al. *Impact of high energy high intensity proton beams on targets: case studies for Super Proton Synchrotron and Large Hadron Collider* Phys. Rev. Special Topics **15** pp051003 (2012)
- [63] Schreiber C. Werner K. Aichelin J. *K and \bar{p} spectra for AuAu collisions at $\sqrt{s} = 200$ GeV from STAR, PHENIX, and BRAHMS in comparison to core-corona model predictions* Phys. Atom. Nucl. **75** pp640 (2011)

- [64] Madakson P. Ganin E. Karasinski J. *As⁺ and Ga⁺ implantation and the formation of buried GaAs layers in silicon* J. Appl. Phys. **67** pp4053 (1990)
- [65] Tchegotareva A. L. Brebner J. L. Roorda S. et al. *Properties of InAs nanocrystals in silicon formed by sequential ion implantation* Nucl. Instr. and Meth. B **175-177** pp187 (2001)
- [66] Komarov F. Vlasukova L. Wesch W. et al. *Formation of InAs nanocrystals in Si by high-fluence ion implantation* Nucl. Instr. and Meth. B **266** pp3557 (2008)
- [67] Prucnal S. Turek M. Drozdziel A. *Formation of InAs quantum dots in silicon by sequential ion implantation and flash lamp annealing* Appl. Phys. B **101** pp315 (2010)
- [68] Feldman L. C. Mayer J. W. *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis* New York : **North-Holland** pp26 (1986)
- [69] Bethe H. *Zur Theorie des Durchgangs schneller Korpuskularstrahlen durch Materie* Annalen der Physik **397** pp325 (1930)
- [70] Bloch F. *Bremsvermögen von Atomen mit mehreren Elektronen* Zeitschrift für Physik A **81** pp363 (1933)
- [71] Feldman L. C. Mayer J. W. *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis* New York : **North-Holland** pp46 (1986)
- [72] Ziegler J. F. Biersack J. P. Littmark U. *The stopping and ranges of ions in solids* New York : **Pergamon** (1985)
- [73] James Ziegler - SRIM & TRIM [en ligne]. Disponible sur : <http://www.srim.org/> (consulté le 22.06.2012)
- [74] Lindhard J. Scharff M. *Titre inconnu* K. Dans. Viden. Selsk. Mat.-Fys. Medd. **27** (1953)

- [75] Bonderup E. Hvelplund P. *Stopping power and energy straggling for swift protons* Phys. Rev. A **4** pp562 (1971)
- [76] Feldman L. C. Mayer J. W. *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis* New York : **North-Holland** pp100 (1986)
- [77] Molière G. *Theorie der Streuung schneller geladener Teilchen I. Einzelstreuung am abgeschirmten Coulomb-Feld* Z. Naturforsch A **2** pp133 (1947)
- [78] Feldman L. C. Mayer J. W. Picraux S. T. *Materials Analysis by Ion Channeling* New York : **Academic Press** pp24 (1982)
- [79] Rahmani M. D. Masri P. *Theoretical determination of the root mean square thermal vibration amplitude of bulk and (110) surface atoms of InAs* Surf. Sci. **247** pp69 (1991)
- [80] Vetelino J. F. Gaur S. P. Mitra S. S. *Debye-Waller factor for zinc-blende-type crystals* Phys. Rev. B **5** pp2360 (1972)
- [81] Suresh K. Sundaravel B. Panigrahi B. K. et al. *Virtual instrument automation of ion channeling setup for 1.7 MV tandemron accelerator* Rev. of Sci. Instr. **75** pp4891 (2004)
- [82] Wijesundera D. Ma K. Wang X. et al. *A geometric procedure for improved Rutherford backscattering channeling analysis of materials* Nucl. Instr. and Meth. B **267** pp1948 (2009)
- [83] Smeenk R.G. Tromp R. M. Kersten H. H. et al. *Angle resolved detection of charged-particles with a novel type toroidal electrostatic analyzer* Nucl. Instr. and Meth. **195** pp581 (1982)
- [84] Jalabert D. Pelloux-Gervais D. Béch e A. et al. *Depth strain profile with sub-nm resolution in a thin silicon film using medium energy ion scattering* Phys. Status Solidi A **209** pp262 (2012)

[85] Phillips J. A. *Charge equilibrium ratios for hydrogen ions from solids* Phys. Rev. **97** pp404 (1955)

[86] Haight R. Feldman L. C. Buck T. M. et al. *Neutralization of energetic He ions scattered from clean and Cs-covered Si(100) surfaces* Phys. Rev. B **30** pp734 (1984)

[87] O'Connor D. J. Wouters E. R. Denier van der Gon A. W. et al. *The initial stages of the oxidation of Al(111). I* Surf. Sci. **296** pp131 (1993)

CHAPITRE III

Caractérisation des boîtes quantiques d'In(Ga)As par analyses RBS et RBS-C

Comme cela a été présenté dans le chapitre précédent, l'analyse RBS permet de quantifier et de localiser des espèces en profondeur dans un substrat. Combinée à la canalisation des ions, on peut également sonder la qualité de couches épitaxiées. Le chapitre présent traite de l'étude des boîtes d'In(Ga)As dans silicium par analyses RBS et RBS-C pour l'optimisation de la procédure de croissance par EJM. L'influence du faisceau sur l'analyse est également traitée en fin de chapitre.

III.1 Développements instrumentaux

Les parties **II.3.2** et **II.4.2** traitaient déjà de l'instrumentation nécessaire pour ce type d'analyse. Nous nous proposons ici de présenter plus en détails l'installation utilisée dans ce travail de thèse. Les analyses RBS et RBS-C ont été réalisées à l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon (IPNL) dans le cadre du projet région qui finance cette thèse (cluster MicroNano de la région Rhône Alpes).

III.1.1 Accélérateur Van de Graaff 4 MV

L'accélérateur utilisé est de type Van de Graaff (cf. **II.3.2**) et permet d'accélérer des ions mono ou multichargés jusqu'à une tension maximale de 4 MV. Sa source de type Penning est utilisée pour générer des plasmas à partir des réserves de gaz suivantes : azote, argon, hydrogène, deutérium et deux isotopes de l'hélium : ^4He et ^3He . Cet accélérateur a la particularité d'avoir sa source et son tube positionnés verticalement alors que les différentes lignes de faisceau desservies sont horizontales. Le passage du tube aux lignes se fait via un électroaimant de déflexion à 90° qui est monté sur une tête rotative (**Figure III.1**). Il suffit donc aux utilisateurs de tourner l'aimant pour alimenter la voie désirée. Actuellement, les différentes voies de faisceau permettent de faire : de l'irradiation, des analyses NRA, ERDA, PIXE, PIGE, RBS et RBS-C [88].

III.1.2 Goniomètre

Notre voie de faisceau dédiée aux analyses RBS et RBS-C est équipée d'un goniomètre 3 axes (**Figure III.2**). Sa résolution angulaire sur chacune des rotations est de $0,05^\circ$, ce qui est suffisant pour réaliser une expérience de canalisation : l'angle critique est de quelques dixièmes de degrés pour les conditions typiques d'analyse (ions $^4\text{He}^+$ de 2 MeV, voir **Table II.2**). Initialement piloté de façon semi-manuelle par un ensemble de 3 indexeurs, une unité de contrôle interfaçable par un ordinateur (*TL78* de Micro-Contrôle) a été installée par la suite.



Figure III.1 : *Accélérateur électrostatique Van de Graaff 4 MV de l'IPNL avec de gauche à droite la cuve externe haute de 4 m, le tube accélérateur et l'électroaimant de déflexion à 90°.*

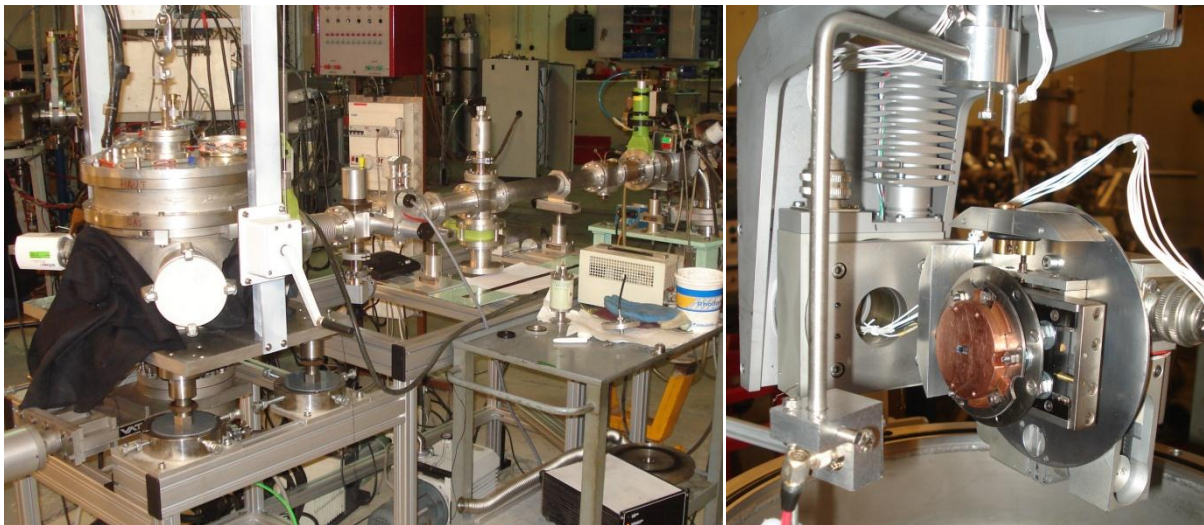


Figure III.2 : *(à gauche) Voie de RBS-C installée à l'IPNL. (à droite) Vue détaillée du goniomètre 3 axes avec son porte-échantillon et du détecteur à barrière de surface.*

III.1.3 Détecteur

La détection des particules rétrodiffusées est réalisée par un détecteur silicium à barrière de surface d'une résolution en énergie de 13 keV et d'une surface de $0,25 \text{ cm}^2$. Situé à 10 cm du porte-échantillon, l'angle solide de détection vaut donc 2,5 msr. Ce détecteur est

monté sur un bras amovible qui permet de régler manuellement l'angle de détection sur une plage allant de 90° à 180° .

Connaissant la résolution du détecteur, il peut être intéressant de déterminer ce qui va limiter la résolution de l'analyse : le détecteur ou la dispersion en énergie évoquée en **II.2.3**. L'équation **II.34** montre que le straggling évolue avec la racine carrée de l'épaisseur Δx traversée par les ions. Ainsi, pour des ions ${}^4\text{He}^+$ traversant un cristal de silicium (de densité atomique $N = 4,99 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) nous pouvons représenter l'évolution du straggling (**Figure III.3**).

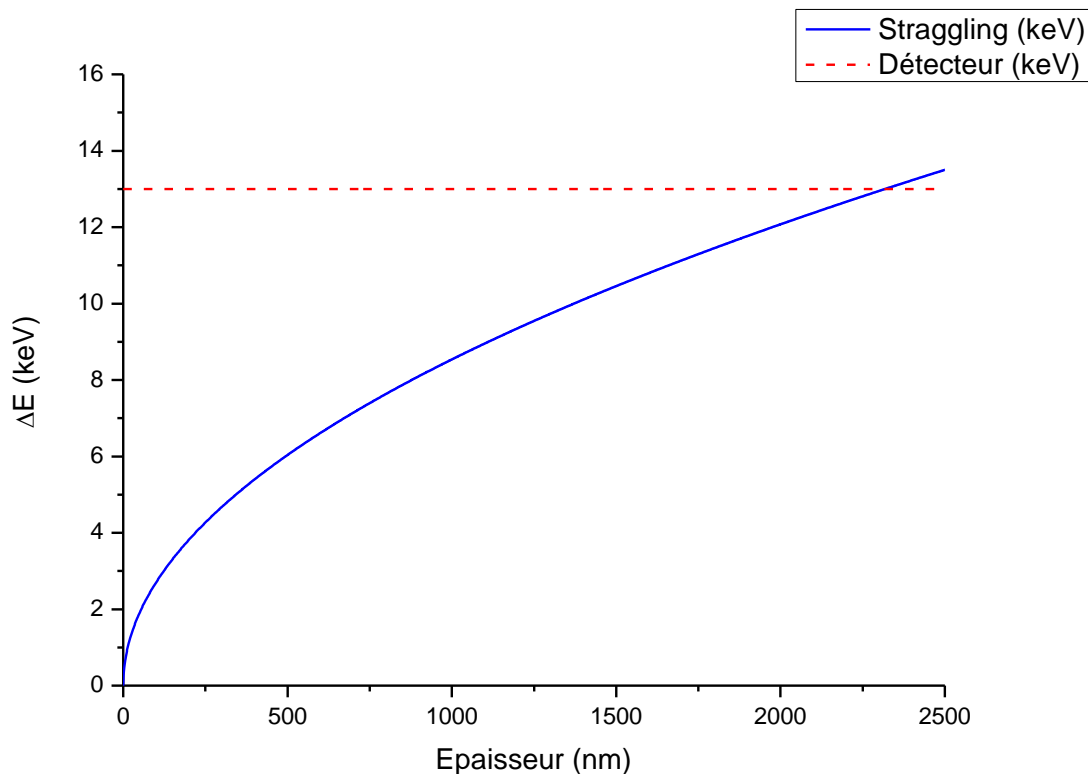


Figure III.3 : (courbe bleue) Evolution du straggling selon Bohr et (pointillés rouges) résolution du détecteur en fonction de l'épaisseur traversée par des ions ${}^4\text{He}^+$ dans un cristal de silicium.

Il apparaît clairement que la limite de résolution de l'analyse est majoritairement due au détecteur, et non au straggling qui est d'un ordre de grandeur plus faible sur la première

centaine de nanomètres. C'est seulement à plus de 2 μm sous la surface de la cible que le terme de stragglings devient prépondérant.

III.1.4 Mesure du courant de faisceau

La comparaison des spectres RBS en géométries aléatoire et de canalisation ne peut être pertinente que si l'échantillon analysé a reçu la même dose d'ions durant les deux acquisitions. Ceci est rendu possible grâce à l'utilisation d'un hacheur de faisceau (ou « chopper ») placé en amont de la chambre d'analyse. Ce chopper est composé d'un bras rotatif sur lequel sont montés deux balais métalliques qui interceptent régulièrement le faisceau et permettent ainsi la mesure d'une fraction du courant de faisceau et le comptage d'une charge intégrée. Cette charge intégrée étant théoriquement proportionnelle à la dose reçue par l'échantillon, elle est le paramètre clé permettant la comparaison de spectres obtenus suivant différentes géométries.

En principe, deux spectres correspondant à une même géométrie et à une même consigne de charge intégrée Q devraient être identiques, quel que soit le courant de faisceau I_f . Seul le temps d'acquisition t peut être différent entre les deux analyses, si le courant de faisceau a fluctué. Néanmoins nous avons constaté très rapidement que l'efficacité de comptage du chopper semble être dépendante du courant. Plus précisément, pour de faibles courants (inférieur à 10 nA), la fraction de courant mesurée par le chopper semble diminuer si bien que pour une même consigne de charge intégrée le spectre acquis à faible courant correspond en fait à une dose reçue par la cible plus importante (**Figure III.4**).

Ceci se vérifie simplement en comparant les intégrales des deux spectres (notées A) : celles-ci sont toujours proportionnelles à la dose reçue d'où la relation :

$$A = \alpha I_f t \quad \text{(III.1)}$$

où α est une constante propre à notre système d'acquisition.

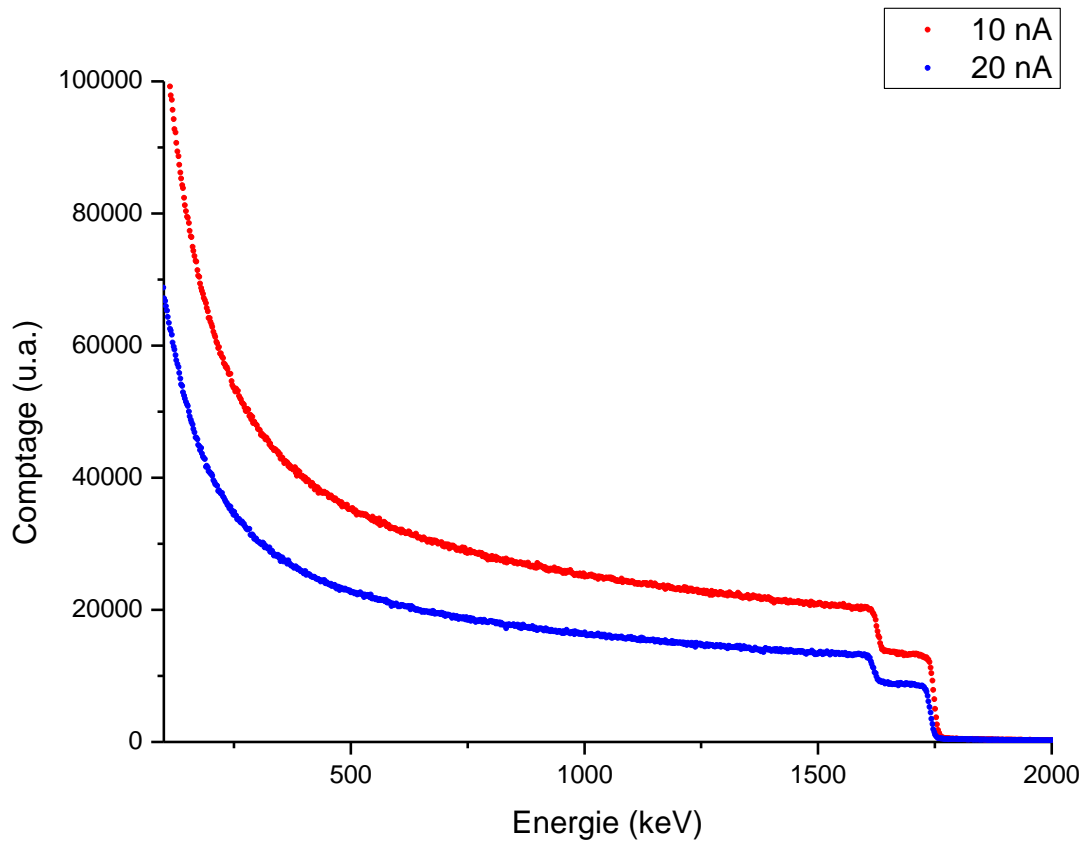


Figure III.4 : Spectres RBS d'un échantillon d'InAs massif acquis pour une même consigne de charge intégrée avec : (points rouges) un courant de faisceau de 10 nA et (points bleus) un courant de faisceau de 20 nA. Ions : ${}^4\text{He}^+$. Energie : 2 MeV. Détection : 160° .

A partir du comportement observé à faible courant, nous proposons de modéliser le comptage de Q par le chopper comme le produit du temps d'acquisition t par un courant virtuel plus faible que le courant réel :

$$Q_{\text{réel}} = (I_f - I_0)t \quad (\text{III.2})$$

où I_0 est une valeur de courant « critique » en dessous de laquelle le comptage de la charge intégrée n'a plus aucune signification physique en raison d'un seuil sur le pico-ampèremètre de mesure. En combinant **III.1** et **III.2**, on obtient la relation suivante :

$$A = \frac{\alpha Q I}{I - I_0} \quad (\text{III.3})$$

Afin de valider ce modèle, nous avons procédé à une série de mesures sur un échantillon témoin en géométrie aléatoire pour une même consigne de charge intégrée et pour des courants de faisceau différents. La **Figure III.5** représente les variations de l'intégrale du spectre en fonction du courant.

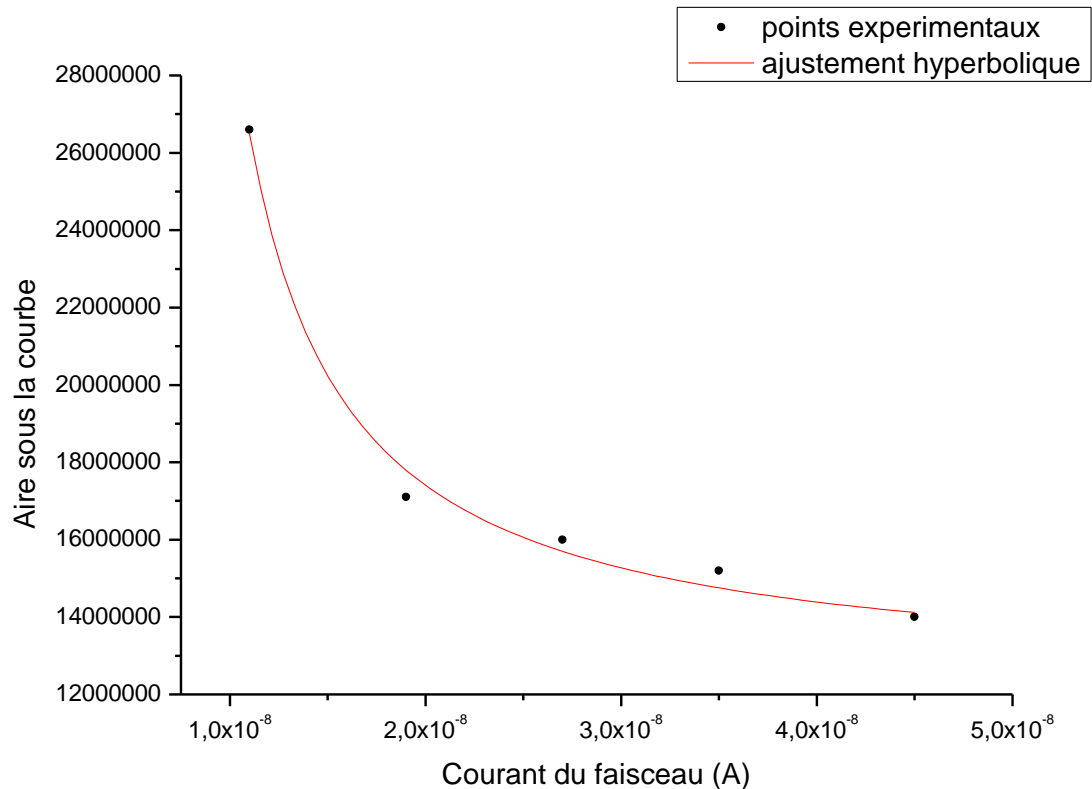


Figure III.5 : (points noirs) Intégrale du spectre RBS d'un morceau d'InAs massif pour différentes valeurs de courant de faisceau et une même consigne de charge intégrée. (courbe rouge) Ajustement des données par une loi hyperbolique.

Les données expérimentales ont été modélisées par une hyperbole de la forme :

$$y = \frac{P_1 x}{P_2 + x} \quad (\text{III.4})$$

avec comme valeurs de paramètres $P_1 = 1,23.10^7$ et $P_2 = -5,9.10^{-9}$. Par identification avec l'équation de notre modèle, nous obtenons $I_0 = 5,9$ nA. Ce modèle permet d'effectuer une correction de l'intensité des spectres dans le cas où le courant de faisceau a varié d'un spectre à l'autre.

Un dernier point notable concernant la mesure du courant de faisceau est la formation d'électrons secondaires par impact des ions avec les diaphragmes ou les balais rotatifs du chopper. Ces électrons sont comptabilisés dans le courant mesuré qui devient surestimé. La solution adoptée sur notre voie pour s'affranchir de ce courant secondaire a été de repousser les électrons ainsi formés à l'aide d'un champ électrique. Remarquons enfin qu'il existe différents types de hacheur de faisceau [89], certains étant combinés à l'utilisation d'une cage de Faraday [90]. Il est aussi possible de mesurer le courant en transmission à l'aide d'une grille ou d'une feuille métallique amincie [91].

III.1.5 Paramètres d'analyse

Le choix des paramètres d'analyse est déterminant suivant la nature des informations que l'expérimentateur souhaite obtenir. Il faut en général trouver le bon compromis entre résolution, sélectivité, et sensibilité, tout en prenant en compte les limitations dues à l'appareillage.

Dans notre cas d'étude de boîtes d'In(Ga)As, nous voulons une bonne sélectivité de l'analyse, c'est-à-dire pouvoir séparer sur le spectre les pics de l'indium, du gallium et de l'arsenic - en particulier ces deux derniers qui ont des numéros atomiques proches. Nous avons donc intérêt à privilégier les hautes énergies. Cependant, les sections efficaces de rétrodiffusions sont proportionnelles à l'inverse du carré de l'énergie (cf. équation II.17), ce qui engendre une perte de la sensibilité quand l'énergie augmente. De plus, le courant de faisceau délivré par l'accélérateur a tendance à décroître à haute énergie, ce qui rallongerait encore plus les temps d'analyse.

Toujours dans l'optique de privilégier la sélectivité, il est plus intéressant de détecter les diffusions à grand angle (cf. équation II.10). Certes, une géométrie en détection rasante augmente l'épaisseur des couches sondées (sur le trajet retour de l'ion) et pourrait permettre

d'obtenir des informations sur le profil du plan de boîtes d'In(Ga)As. Mais d'une part on perdrait en sélectivité et d'autre part ce n'est pas l'objectif de ces analyses RBS qui visent d'abord à qualifier la composition et la qualité de l'épitaxie. Dans le cadre de ce travail, ce seront les analyses en mode MEIS qui, en raison de leur très haute résolution en énergie, permettront d'accéder aux profils de composition ou de déformation des plans de boîtes.

Notre choix s'est donc porté sur les paramètres suivants : ions ${}^4\text{He}^+$ à 2 MeV et détection à $150\text{-}160^\circ$. La **Figure III.6** donne une idée de l'influence de certains de ces paramètres sur l'allure du spectre. Même si à 1 MeV ou en détection rasante à 100° on augmente clairement la sensibilité, seule la configuration à plus haute énergie et à grand angle de détection permet de séparer les pics gallium et arsenic.

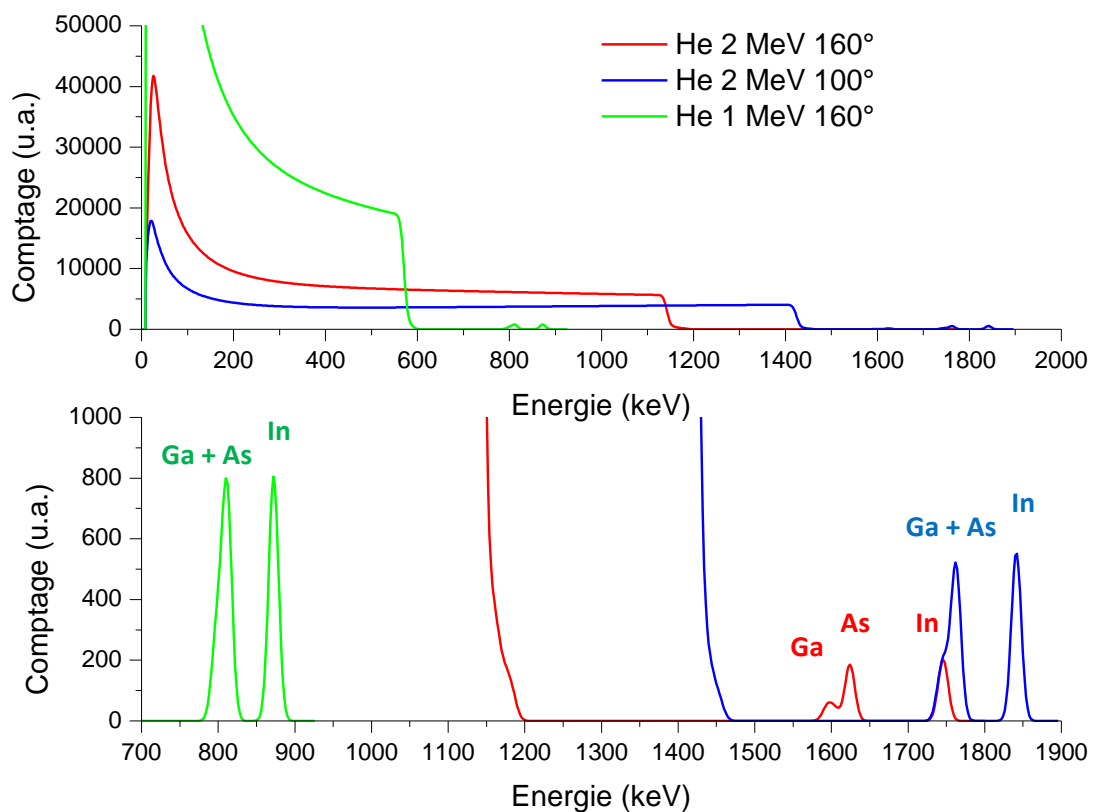


Figure III.6 : Simulations SIMNRA d'un plan de boîtes $\text{In}_{50}\text{Ga}_{50}\text{As}$ en surface sur du silicium pour différentes énergies des ions incidents (1-2 MeV) et différents angles de détection ($100\text{-}160^\circ$). (en haut) Spectre complet. (en bas) Signal des boîtes.

III.2 Analyse chimique quantitative

Les premières analyses RBS ont contribué à l'optimisation de la croissance des boîtes sur différents points. Nous baserons cette étude sur un échantillon de référence, élaboré suivant la première procédure de croissance : échantillon Ep3262 correspondant au dépôt à 350°C de 2 monocouches d'InAs (soit 0,6 nm ou $2,16 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) sur silicium (001) et encapsulé par 60 nm de silicium.

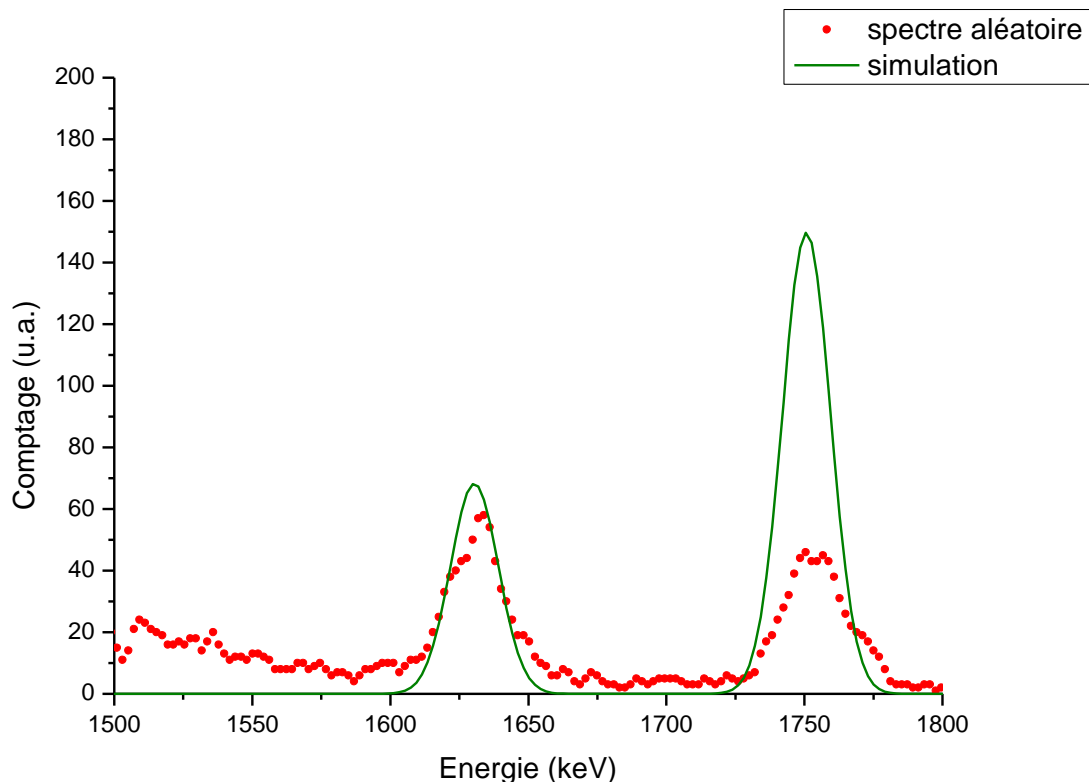


Figure III.7 : (points rouges) Spectre RBS en géométrie aléatoire de l'échantillon Ep3262. Ions : $^4\text{He}^+$. Energie : 2 MeV. Détection : 150°. (courbe verte) Simulation SIMNRA avec les paramètres de croissance nominaux.

La **Figure III.7** représente le spectre RBS de cet échantillon ainsi qu'une simulation obtenue avec les paramètres nominaux de la croissance. Notons que la largeur des pics n'est en aucun cas liée à la taille des îlots mais provient de la résolution du détecteur. La comparaison entre le spectre et la simulation met clairement en évidence un écart en termes de quantité d'InAs déposé et de proportion relative d'In et d'As par rapport aux conditions nominales de

croissance. L'analyse du spectre expérimental conduit en effet aux valeurs suivantes : $1,27 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ d'un composé $\text{In}_{30}\text{As}_{70}$. C'est-à-dire que l'échantillon aurait perdu environ 65% de sa quantité initiale d'indium et 20% de sa quantité initiale d'arsenic. Parallèlement à cette exo-diffusion massive de l'indium et de l'arsenic, une migration des îlots vers la surface a été observée par TEM (**Figure III.8**) : ces derniers se retrouvent à environ 30 nm du plan de croissance, dans la couche cap. Cette diffusion et cette migration sont toutes deux les conséquences de la procédure d'encapsulation. La procédure est inspirée des travaux de Cirlin et al. [92] et consiste en un premier dépôt de 20 nm de silicium à la température de croissance T_C des boîtes, suivi d'une montée graduelle de la température jusqu'à 600°C tout en continuant le dépôt pour atteindre une épaisseur totale de 50 nm de silicium. Enfin, un recuit de quelques secondes à 800°C est effectué in-situ. Ce décollement des îlots sera expliqué ultérieurement dans la partie **III.4**.

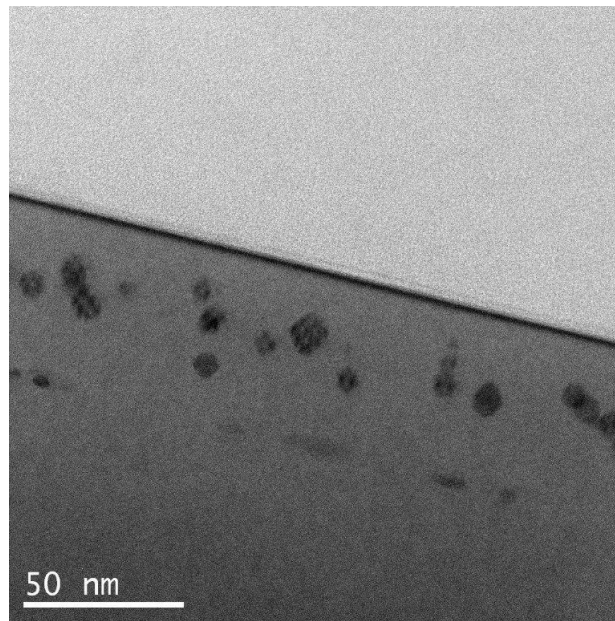


Figure III.8 : Cliché TEM de l'échantillon Ep3262. Les îlots d'InAs se sont décollés et se sont retrouvés au milieu de la couche cap. L'interface substrat/couche cap est toujours visible, à 50 nm de la surface.

L'étape suivante de la maîtrise des objets épitaxiés a été de les encapsuler à la température de croissance des BQs, afin de limiter les phénomènes d'exo-diffusion de l'arsenic et surtout de l'indium. L'encapsulation à la température de croissance des boîtes pose néanmoins la question de la cristallinité du silicium déposé et sera également traitée dans la partie **III.4**.

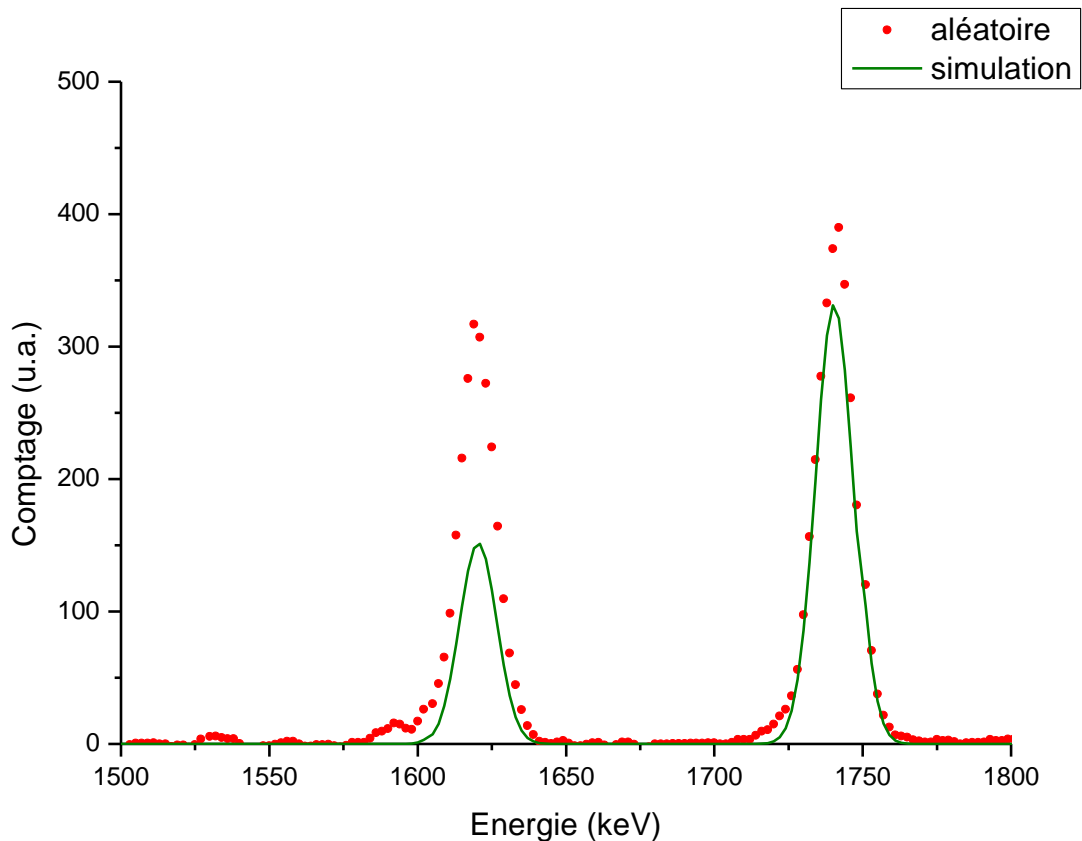


Figure III.9 : (points rouges) Spectre RBS de l'échantillon Ep3520. Ions : ${}^4\text{He}^+$. Energie : 2 MeV. Détection : 160° . (trait continu vert) Simulation SIMNRA avec les paramètres de croissance nominaux.

La **Figure III.9** présente le spectre RBS obtenu sur l'échantillon Ep3520 : dépôt à $T_C = 400^\circ\text{C}$ de 2 monocouches d'InAs sur silicium (001) et encapsulation dans 20 nm de silicium à T_C . Si la quantité d'indium effective ($1,33 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) est proche de celle visée ($1,08 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$), on détecte un large excès d'arsenic dans l'échantillon : $2,17 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ au lieu de $1,08 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ soit le double de la quantité attendue. Cet arsenic en excès est présent sur tous les échantillons où l'encapsulation a été faite à la température de croissance des boîtes, c'est-à-dire dans la gamme 300°C - 450°C . Nous avons directement suspecté la procédure d'encapsulation comme responsable et non un éventuel mauvais calibrage du flux d'arsenic dans la chambre d'EJM. En effet, la croissance des îlots est réalisée avec un flux d'élément V supérieur au flux d'élément III afin de passiver la surface de silicium et éviter l'apparition de parois d'inversion (cf. **I.3.3**). Ceci implique une forte ambiance arsenic à la fin de la croissance. Une pause de 90 secondes était déjà initialement observée pour réduire cette

ambiance en laissant l'arsenic se redéposer sur les parois de la chambre, néanmoins il est possible que ce temps ne soit pas suffisant. Pendant l'encapsulation, les atomes d'arsenic restants peuvent se déposer conjointement à ceux de silicium et s'incorporer dans la couche cap. L'excès d'élément V a déjà été observé par Denisov et al. [93] : un dépôt d'arsenic amorphe est observé par MEIS au dessus d'un plan de BQs d'InAs sur silicium. Ces auteurs retrouvent également de l'arsenic dans la couche cap en déposant du silicium sous ambiance arsenic mais sans croissance d'InAs.

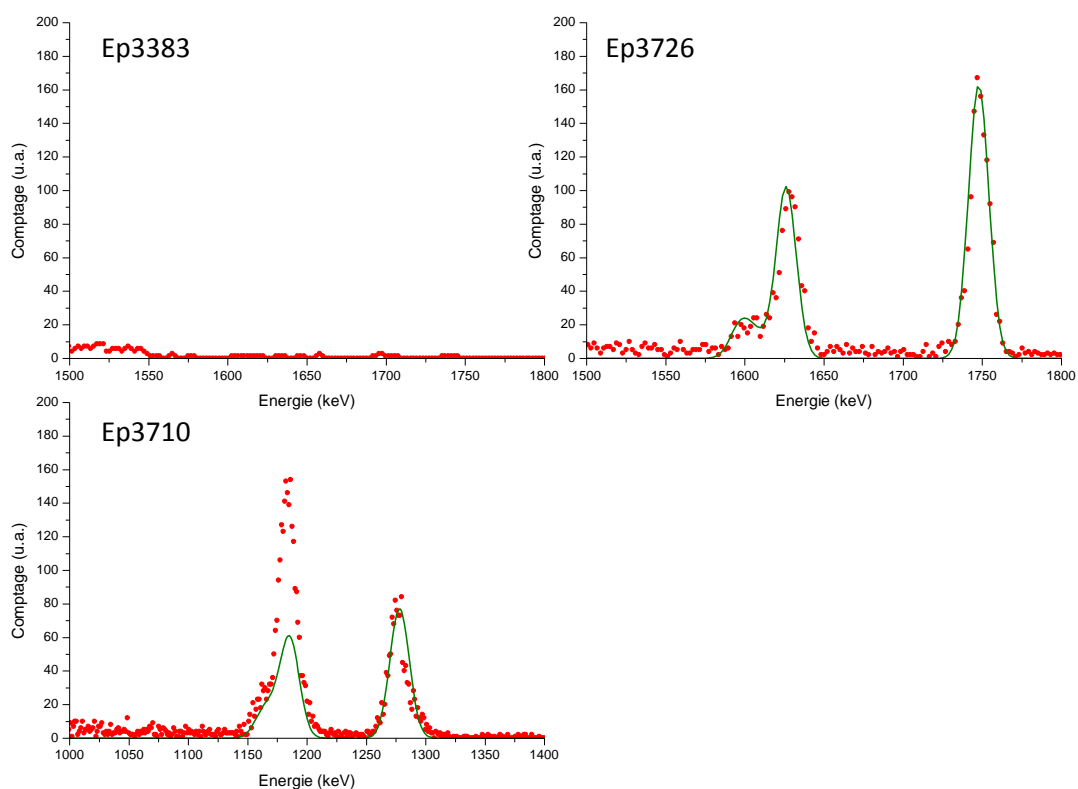


Figure III.10 : (points rouges) Spectres RBS des échantillons Ep3383, Ep3710, et Ep3726. Ions : ${}^4\text{He}^+$. Energie : 2 MeV (1,5 MeV pour Ep3710). Détection : 160° (172° pour Ep3710). (traits continus vert) Simulations SIMNRA avec les paramètres de croissance nominaux des échantillons Ep3710 et Ep3726.

Une étude similaire avait été préalablement effectuée en déposant directement du silicium sur le substrat sous ambiance arsenic : échantillon Ep3383. Son spectre RBS (**Figure III.10**) ne présente pas de traces d'atomes d'arsenic piégés dans la couche cap contrairement au résultat obtenu par Denisov et al. Néanmoins, dans notre cas, l'encapsulation ayant été réalisée à

600°C, la température était probablement trop haute pour observer une telle incorporation. Denisov et al. ont en effet réalisé leur encapsulation à 400°C.

Nous avons également étudié cet effet en augmentant le temps de réduction de l'ambiance arsenic au sein du réacteur d'épitaxie. C'est le cas de l'échantillon Ep3710 correspondant au dépôt de 1 MC d' $\text{In}_{60}\text{Ga}_{40}\text{As}$ à $T_C = 350^\circ\text{C}$ et encapsulé dans 50 nm de silicium. L'encapsulation a été effectuée à température ambiante, ce qui a nécessité un temps de refroidissement et de pompage d'une vingtaine de minutes. Pourtant, nous observons toujours une forte quantité d'arsenic dans l'encapsulant (**Figure III.10**), ce qui semble bien montrer la dépendance du phénomène avec la température d'encapsulation.

En fait, malgré la réduction de l'ambiance arsenic, nous pensons que le canon à électrons utilisé pour le dépôt de silicium est une source d'échauffement entraînant la re-désorption des atomes d'arsenic qui viennent alors s'incorporer dans la couche. Une solution consisterait bien sûr à déposer le silicium ailleurs que dans le réacteur d'épitaxie.

Enfin, nous avons analysé un échantillon de boîtes d' $\text{In}_{70}\text{Ga}_{30}\text{As}$ non encapsulées (**Figure III.10**). Dans ce cas, les quantités d'espèces déposées sont bien celles attendues. Cependant, d'autres échantillons de boîtes non encapsulées présentent de l'arsenic en excès en surface.

Tous ces exemples démontrent les potentialités de l'analyse RBS pour doser systématiquement les très faibles quantités de matière mises en jeu dans les couches d' $\text{In}(\text{Ga})\text{As}$ épitaxiées et, éventuellement, détecter la présence d'espèces indésirables. Pour illustrer ce dernier point dans un cas « extrême », nous avons représenté sur la **Figure III.11** le spectre RBS de l'échantillon Ep3312 pollué accidentellement par un morceau de SrTiO_3 tombé à proximité du creuset de silicium et du canon à électrons. L'exploitation quantitative de ce spectre a permis de détecter des traces d'éléments étrangers : $2,7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ de titane, $3,0 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ de nickel, et $9,0 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ de strontium.

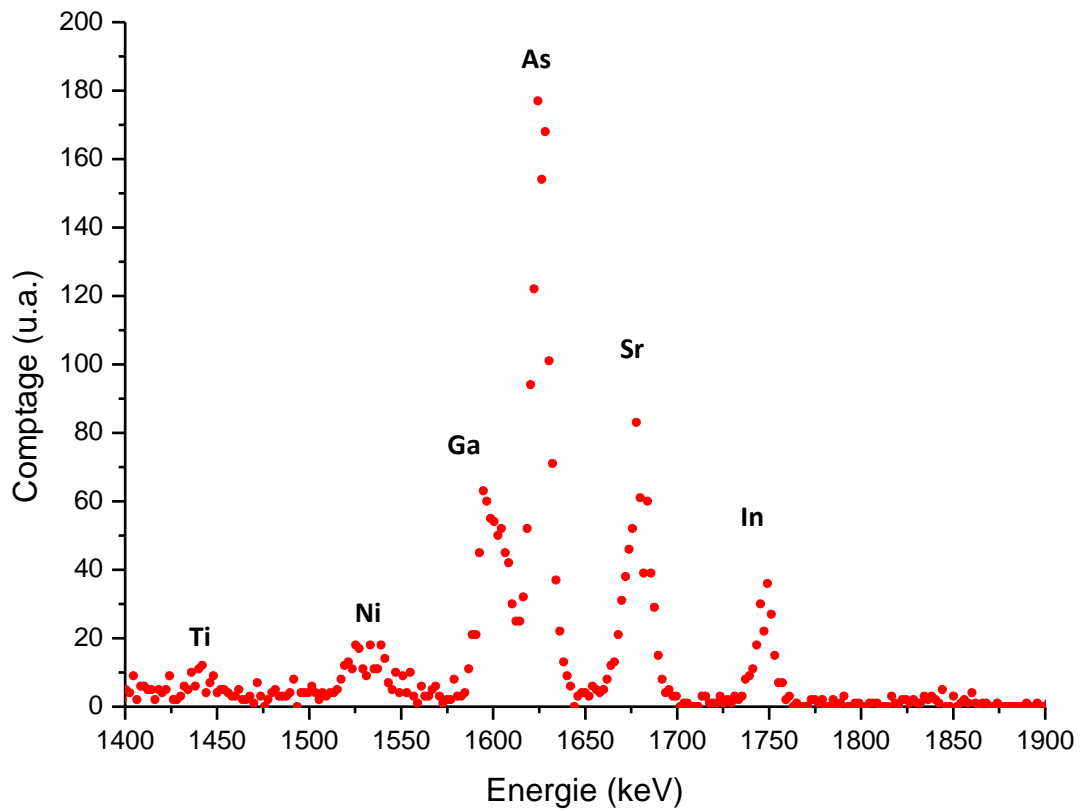


Figure III.11 : (points rouges) Spectre RBS de l'échantillon Ep3312. Ions : ${}^4\text{He}^+$. Energie : 2 MeV. Détection : 160° .

III.3 Effet d'ordre dans les boîtes quantiques

L'optimisation de la croissance des boîtes quantiques passe également par la qualification de l'épitaxie. Deux paramètres ont été étudiés pour préciser leur influence sur la relation épitaxiale entre les boîtes et le substrat : la présence de gallium pour l'obtention de composés $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ et le nombre de monocouches d' $\text{In}(\text{Ga})\text{As}$ déposées.

III.3.1 Ajout de gallium

Comme présenté dans la partie **I.2.1**, l'ajout de gallium permet de diminuer le paramètre de maille pour aller, en fonction de la proportion de gallium, du paramètre de maille d' InAs vers celui de GaAs . La présence de gallium dans les îlots doit donc faciliter leur épitaxie et prévenir la relaxation plastique de la contrainte.

La **Table III.1** récapitule les caractéristiques des échantillons utilisés dans cette étude. Les spectres RBS en géométrie aléatoire et en géométrie de canalisation suivant l'axe (001) du substrat sont présentés sur la **Figure III.12**.

Nom	Stoechiométrie	Nombre de monocouches	T_C	Épaisseur du cap	Température d'encapsulation
Ep3520	InAs	2	450°C	20 nm	450°C
Ep3521	$\text{In}_{90}\text{Ga}_{10}\text{As}$	2	450°C	20 nm	450°C
Ep3527	$\text{In}_{80}\text{Ga}_{20}\text{As}$	2	450°C	20 nm	450°C
Ep3526	$\text{In}_{50}\text{Ga}_{50}\text{As}$	2	450°C	20 nm	450°C
Ep3525	$\text{In}_{40}\text{Ga}_{60}\text{As}$	2	450°C	20 nm	450°C

Table III.1 : Données nominales des échantillons analysés en RBS pour l'étude de l'influence du gallium.

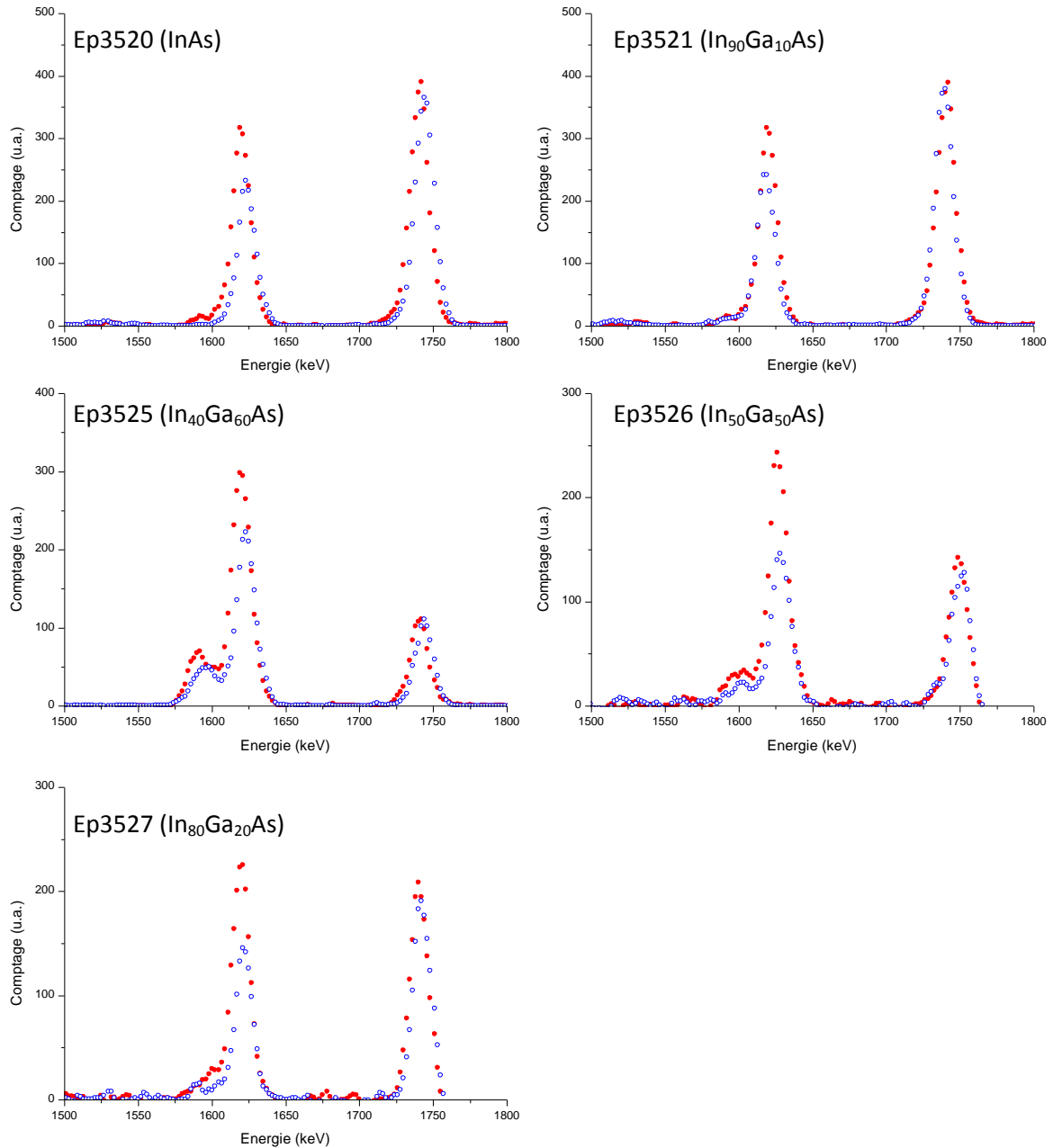


Figure III.12 : Spectres RBS des échantillons *Ep3520*, *Ep3521*, *Ep3525*, *Ep3526* et *Ep3527*. Ions : ${}^4\text{He}^+$. Energie : 2 MeV. Détection : 160° . (points rouges) Géométrie aléatoire. (cercles bleus) Géométrie de canalisation.

Ces échantillons n'étant pas réalisés avec la procédure où un temps suffisamment long de réduction de l'ambiance arsenic est appliqué avant l'encapsulation, toute la série présente de l'arsenic en excès. La **Table III.2** donne les valeurs effectives des quantités de matière déposées et des rapports gallium-indium déduits des analyses RBS.

Nom	Stœchiométrie		Nombre de monocouches		Quantité de matière ($\times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$)	
	Nominale	Réelle*	Nominal	Réel (BQs)*	BQs	Excès As dans le cap
Ep3520	InAs	InAs	2	2,3	2,7	0,8
Ep3521	In ₉₀ Ga ₁₀ As	In ₈₀ Ga ₂₀ As	2	2,5	3,0	0,7
Ep3527	In ₈₀ Ga ₂₀ As	In ₆₀ Ga ₄₀ As	2	2,3	2,8	0,5
Ep3526	In ₅₀ Ga ₅₀ As	In ₅₀ Ga ₅₀ As	2	2,3	2,9	1,1
Ep3525	In ₄₀ Ga ₆₀ As	In ₃₀ Ga ₇₀ As	2	2,2	2,9	1,3

Table III.2 : Données nominales et réelles des échantillons analysés en RBS pour l'étude de l'influence du gallium. *dans l'hypothèse de BQs où le ratio entre les éléments III et l'élément V est de 1 et avec des atomes d'arsenic en excès dans l'encapsulant silicium.

Les valeurs moyennes de χ_{\min} de chaque pic In, Ga, et As sont présentées dans la **Table III.3**.

Nom	Stœchiométrie*	χ_{\min} (In)	χ_{\min} (Ga)	χ_{\min} (As)
Ep3520	InAs	90%	N/A	76%
Ep3521	In ₈₀ Ga ₂₀ As	99%	63%	74%
Ep3527	In ₆₀ Ga ₄₀ As	93%	62%	57%
Ep3526	In ₅₀ Ga ₅₀ As	90%	59%	66%
Ep3525	In ₃₀ Ga ₇₀ As	100%	76%	76%

Table III.3 : Rendement de canalisation (χ_{\min}) des échantillons analysés en RBS pour l'étude de l'influence du gallium. *dans l'hypothèse de BQs où le ratio entre éléments III et élément V est de 1 et avec des atomes d'arsenic en excès dans l'encapsulant silicium.

L'évolution du χ_{\min} , quel que soit le pic analysé, ne semble pas être corrélée à la composition des îlots. Les atomes d'indium présents dans l'échantillon décanalisent fortement les ions

incidents. Le rendement est meilleur pour les atomes d'arsenic, mais en raison de l'excès d'arsenic, l'effet de canalisation n'est pas nécessairement représentatif des boîtes. Il apparaît donc difficile de conclure avec cette étude sur l'apport de gallium pour faciliter la croissance épitaxiale des boîtes.

Une étude TEM menée sur plusieurs échantillons ternaires montre l'existence d'une couche de mouillage insoupçonnée sous le plan de boîtes (**Figure III.13**). En effet, elle n'est pas détectée sur le RHEED pendant la croissance car son épaisseur est trop faible (< 1 MC). La présence de cette couche riche en gallium et d'îlots riches en indium et plastiquement relaxés grâce à la formation de dislocations, permet de réduire l'énergie du système. De plus, la formation de la couche de mouillage semble être dépendante du rapport de flux V/III et de la température de croissance.

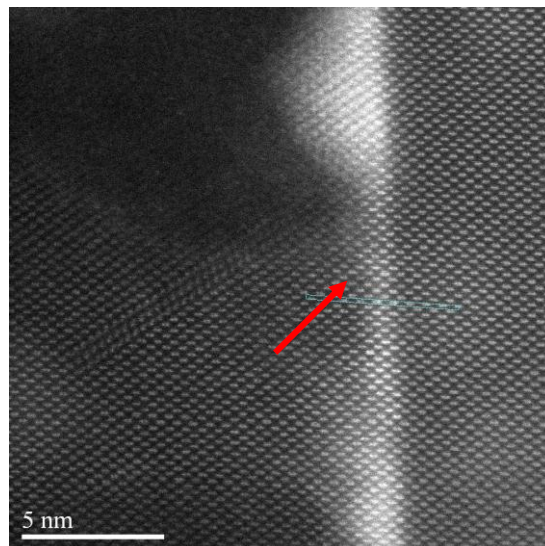


Figure III.13 : Cliché HRTEM de l'échantillon Ep3526 correspondant au dépôt de 1 MC d'InGaAs encapsulée dans 20 nm de silicium. Présence d'une couche 2D.

Ainsi, l'observation d'un échantillon de BQs riches en gallium et sans couche de mouillage montre l'existence d'îlots non disloqués en parfaite épitaxie avec le substrat (**Figure III.14**). Malheureusement la quantité de gallium (60%) ne permet pas d'obtenir le confinement électronique des paires électrons-trous dans les BQs et avoir une configuration favorable à l'émission de lumière.

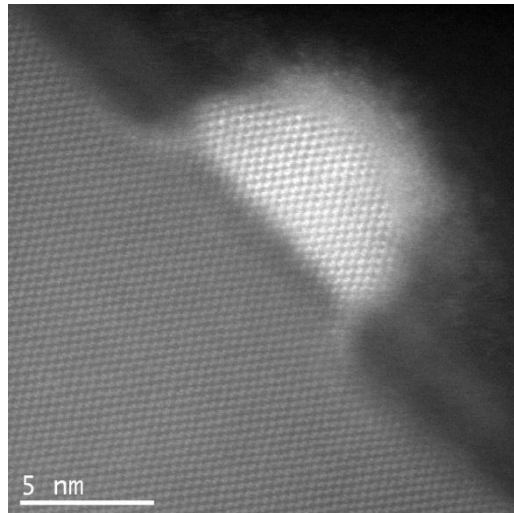


Figure III.14 : Cliché TEM de l'échantillon C525 correspondant au dépôt de 1 MC d'InGaAs encapsulée dans 20 nm de silicium.

III.3.2 Quantité de matière déposée

Il est connu que la quantité de matière déposée lors de la croissance influe sur la densité et la taille des BQs [94]. En augmentant la quantité d'In(Ga)As déposée, on remplit de plus en plus les sites de germination jusqu'à une certaine valeur de nombre de MC déposées où tous les sites sont remplis : on atteint alors la densité d'îlots maximale. La taille des îlots n'augmente pas significativement durant cette phase. En revanche, si on continue à déposer de la matière, tous les sites de germination étant occupés, on observe une augmentation de la taille des îlots, allant même jusqu'à la coalescence de certains d'entre eux et une chute de la densité est observée. Une étude AFM menée dans le cadre de la thèse de Ahiram El Akra a montré que les BQs d'InAs et d'In_{1-x}Ga_xAs suivaient ce comportement : jusqu'à environ 2 MC déposées la taille des boîtes n'augmente pas significativement et la densité d'îlots atteint un palier de quelques 10¹¹ îlots par cm² (Figure III.15 et Figure III.16).

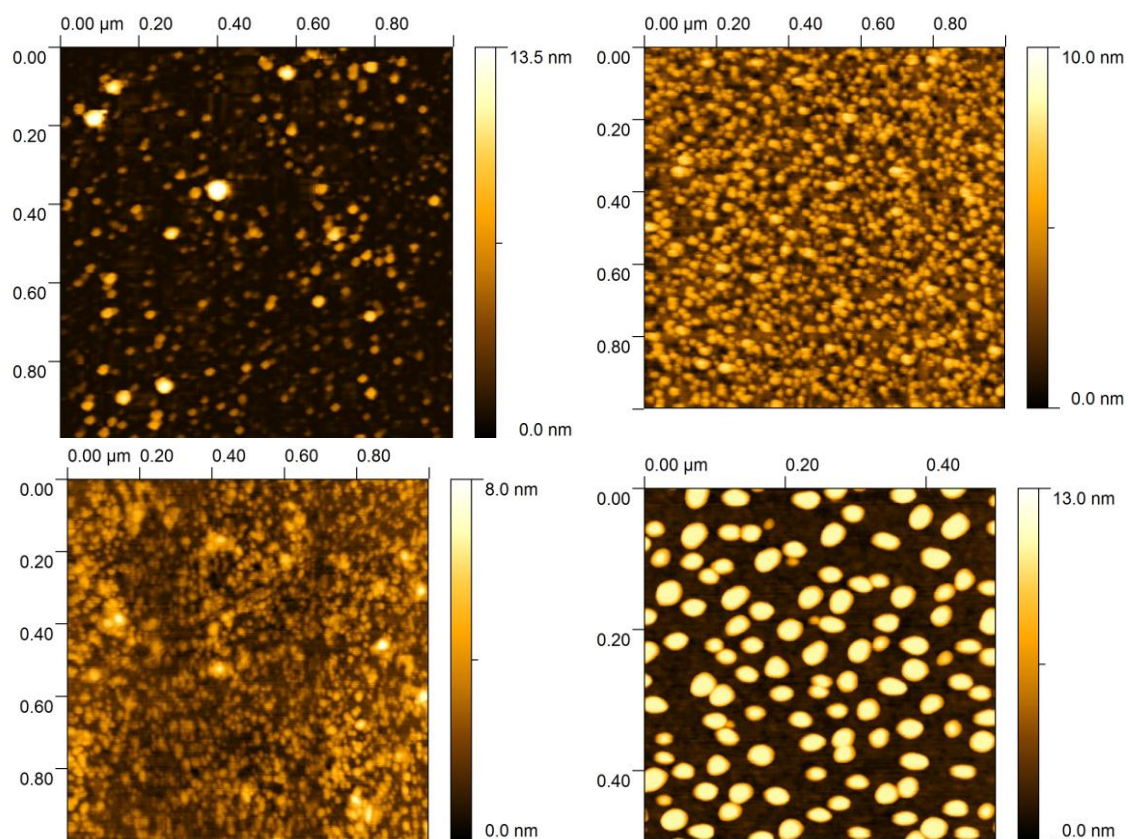


Figure III.15 : Images AFM de BQs d'InAs correspondant à différente quantité de matière déposée. De gauche à droite et de haut en bas : 0,2 MC, 1 MC, 3 MC et 5 MC.

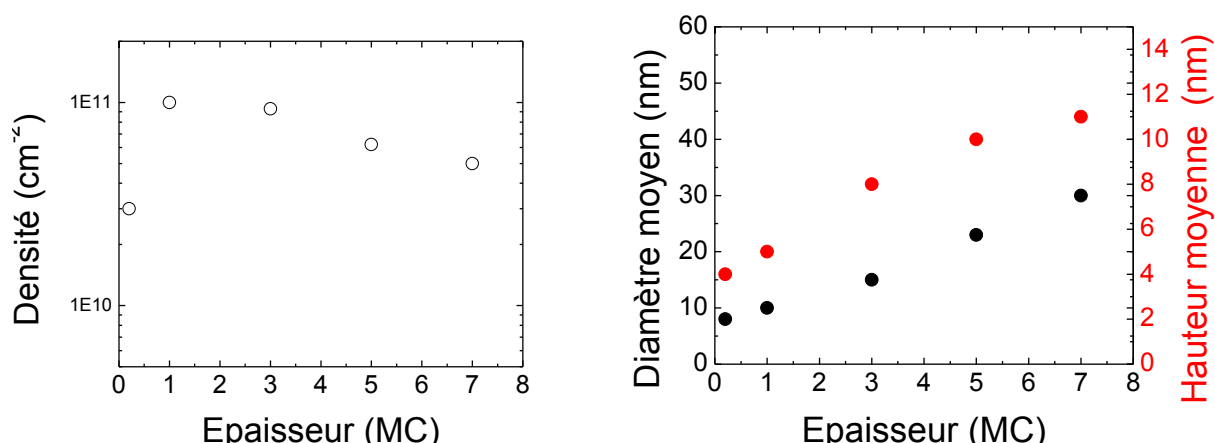


Figure III.16 : Evolution de la densité, du diamètre moyen et de la hauteur moyenne des BQs d'InAs en fonction du nombre de monocouches déposées.

Du point de vue des défauts cristallins, la formation de dislocations est plus attendue dans les grosses boîtes que dans les petites, notamment si elles ont été formées par coalescence. Nous nous proposons donc ici d'étudier en canalisation deux séries d'échantillons : la première, qui

correspond à un dépôt de 2 MC d'In(Ga)As avec différentes concentrations de gallium, a déjà été étudiée dans le paragraphe précédent. La seconde série correspond au dépôt d'une seule MC avec des concentrations en gallium nominale ment identiques (voir **Table III.4**).

Nom	Stœchiométrie	Nombre de monocouches	T_C	Epaisseur du cap	Température d'encapsulation
Ep3528	InAs	1	450°C	20 nm	450°C
Ep3545	In ₉₀ Ga ₁₀ As	1	450°C	20 nm	450°C
Ep3529	In ₈₀ Ga ₂₀ As	1	450°C	20 nm	450°C
Ep3546	In ₅₀ Ga ₅₀ As	1	450°C	20 nm	450°C
Ep3552	In ₄₀ Ga ₆₀ As	1	450°C	20 nm	450°C

Table III.4 : Données nominales des échantillons analysés en RBS afin d'étudier l'influence de la quantité de matière déposée.

La **Figure II.17** présente les spectres RBS et RBS-C correspondants. La canalisation des ions est effectuée selon la direction (001) du substrat.

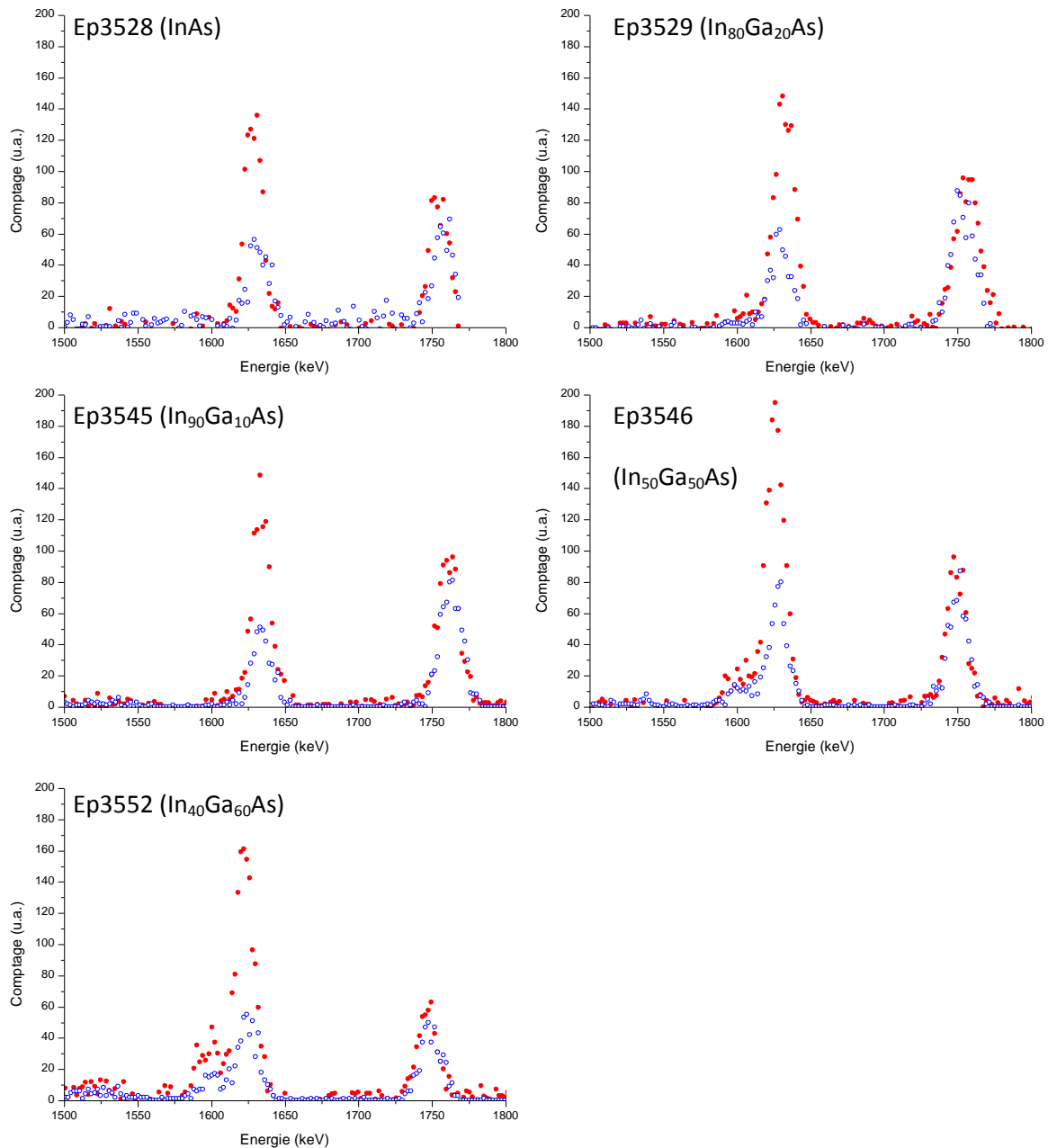


Figure III.17 : Spectres RBS des échantillons *Ep3528*, *Ep3529*, *Ep3545*, *Ep3546* et *Ep3552*. Ions : ${}^4\text{He}^+$. Energie : 2 MeV. Détection : 160° . (points rouges) Géométrie aléatoire. (cercles bleus) Géométrie de canalisation.

Comme dans la série précédente, la composition effective des îlots diffère de celle attendue en raison d'un excès d'arsenic. La **Table III.5** indique ainsi la composition réelle des BQs en supposant des proportions identiques entre les éléments III et l'élément V. De même, l'effet de canalisation observé sur les spectres au niveau du pic de l'arsenic n'est pas représentatif des boîtes. Les valeurs moyennes de χ_{\min} de chaque pic In, Ga, et As sont données dans la **Table III.6**.

Nom	Stœchiométrie		Nombre de monocouches		Quantité de matière (x10 ¹⁵ cm ⁻²)	
	Nominale	Réelle*	Nominal	Réel (BQs)*	BQs	Excès As dans le cap
Ep3528	InAs	InAs	1	0,7	0,7	0,9
Ep3545	In ₉₀ Ga ₁₀ As	In ₇₅ Ga ₂₅ As	1	0,8	1,0	0,5
Ep3529	In ₈₀ Ga ₂₀ As	In ₇₀ Ga ₃₀ As	1	0,7	1,1	0,5
Ep3546	In ₅₀ Ga ₅₀ As	In ₄₀ Ga ₆₀ As	1	1,0	1,2	0,6
Ep3552	In ₄₀ Ga ₆₀ As	In ₃₀ Ga ₇₀ As	1	0,8	1,1	0,6

Table III.5 : Données nominales et réelles des échantillons analysés en RBS pour étudier l'influence de la quantité de matière déposée.*dans l'hypothèse de BQs où le ratio entre éléments III et élément V est de 1 et avec des atomes d'arsenic en excès dans l'encapsulant silicium.

Nom	Stœchiométrie*	χ_{\min} (In)	χ_{\min} (Ga)	χ_{\min} (As)
Ep3528	InAs	76%	N/A	45%
Ep3545	In ₇₅ Ga ₂₅ As	87%	31%	39%
Ep3529	In ₇₀ Ga ₃₀ As	90%	74%	42%
Ep3546	In ₄₀ Ga ₆₀ As	86%	46%	41%
Ep3552	In ₃₀ Ga ₇₀ As	78%	65%	33%

Table III.6 : Rendement de canalisation (χ_{\min}) des échantillons analysés en RBS pour étudier l'influence de la quantité de matière déposée.*dans l'hypothèse de BQs où le ratio entre éléments III et élément V est de 1 et avec des atomes d'arsenic en excès dans l'encapsulant silicium.

Nous pouvons déjà remarquer qu'ici aussi, il apparaît difficile de corréler les valeurs de χ_{\min} à la concentration en gallium des BQs. En revanche, le χ_{\min} correspondant aux rétrodiffusions sur les atomes d'indium est plus faible (environ 10% de moins) que dans les cas des échantillons à 2 MC. De même, le χ_{\min} pour l'arsenic est nettement amélioré : il passe d'une valeur moyenne de 70% sur la série à 2 MC à une valeur moyenne de 39%. Il faut toutefois rester prudent quant à savoir s'il s'agit d'atomes d'arsenic présents dans les îlots ou dans la couche d'encapsulation. Concernant le gallium, bien qu'un χ_{\min} ait été calculé, les quantités mises en jeu sont extrêmement faibles (quelques 10^{14} cm⁻²). Le signal sur le spectre est comparable au niveau de bruit et en raison de l'encapsulation dans une vingtaine de nanomètres de silicium, les pics des éléments Ga et As ne sont pas entièrement séparés sur le spectre RBS. L'incertitude sur le calcul de l'aire du pic de gallium n'est donc pas négligeable, ce qui explique les fortes variations de χ_{\min} observées d'un échantillon à l'autre.

III.4 Caractérisation de l'encapsulation

La canalisation se prête bien à l'étude de l'encapsulation des îlots par une couche de silicium. Cette couche doit être cristalline et en bonne relation d'épitaxie avec les boîtes afin de ne pas dégrader les propriétés de luminescence. La question de la cristallinité de cette couche se pose d'autant plus que différentes procédures d'encapsulation avec différentes températures de dépôt du silicium ont été testées. Il est attendu que la morphologie des BQs influence aussi la qualité de l'encapsulation : taux de recouvrement, présence d'une couche de mouillage ou de dislocations etc.

L'étude du pic de surface présent sur le spectre RBS-C et correspondant aux rétrodiffusions sur les atomes de silicium en surface de l'échantillon permet d'estimer la qualité cristalline de la couche. Il est possible de calculer l'aire du pic de surface A_{pic} (exprimée en nombre d'atomes par unité de surface) pour un cristal parfait :

$$A_{pic} = \frac{n_{rangée} n_{maille}}{S_{maille}} \quad \text{(III.5)}$$

où $n_{rangée}$ désigne le nombre d'atomes par rangée atomique visibles depuis la surface, n_{maille} le nombre d'atomes par maille du cristal visibles depuis la surface et S_{maille} la surface de la maille exposée.

La canalisation étant réalisée suivant l'axe (001) du substrat, il y a 8 atomes en surface par face supérieure de la maille cfc du silicium : $n_{maille} = 8$.

D'après Feldman et al. [95], à une énergie de 1 MeV et à 300 K, $\rho/R_C = 1,13$. D'après l'équation II.53, on a donc à 2 MeV : $\rho/R_C = 1,60$. En reportant cette valeur sur la Figure II.12, on trouve que 4,2 atomes de silicium par rangée atomique sont visibles depuis la surface : $n_{rangée} = 4,2$.

D'où :

$$A_{pic} = \frac{4,2 \times 8}{a_{Si}^2} = \frac{33,6}{(5,4307 \cdot 10^{-8})^2} = 1,1 \cdot 10^{16} \text{at. cm}^{-2}$$

En comparant cette valeur théorique avec celle du pic de surface expérimental, on peut en déduire une épaisseur équivalente de silicium « désordonné », voire amorphe, présent dans la couche cap.

La première procédure d'encapsulation (que nous noterons 1.0) a déjà été décrite dans la partie III.2 : elle consiste en une montée progressive de la température de T_C à 600°C et d'un recuit in-situ de quelques secondes à 800°C. Le bilan thermique est tel que normalement, tout le silicium devrait avoir cristallisé. La Figure III.18 montre le spectre RBS de l'échantillon Ep3262 centré sur le signal de surface du silicium.

La simulation du spectre a été réalisée avec SIMNRA, bien que le programme soit incapable de prendre en compte la canalisation. Cependant, il est possible de diminuer artificiellement le nombre d'atomes détectés par les ions lors d'une configuration en géométrie de canalisation en incorporant dans la couche simulée des atomes plus légers que les particules incidentes, par exemple des atomes d'hydrogène dans le cas d'ions $^4\text{He}^+$.

Nous avons donc modélisé l'encapsulant comme la superposition de deux couches. La couche inférieure permet de simuler l'abaissement du signal tel qu'on l'observe sur le spectre expérimental : il s'agit d'un mélange d'atomes de silicium (0,6%) et d'hydrogène (99,4%). La couche supérieure correspond ainsi au signal de surface : il s'agit d'une couche de $1,2 \cdot 10^{16}$

cm^{-2} de silicium. Cette valeur est très proche de celle attendue pour un cristal parfait. La différence nous donne l'épaisseur équivalente de silicium désordonné : $1,2 \cdot 10^{16} - 1,1 \cdot 10^{16} = 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ soit 0,2 nm, négligeable devant l'épaisseur totale du cap qui est de 50 nm.

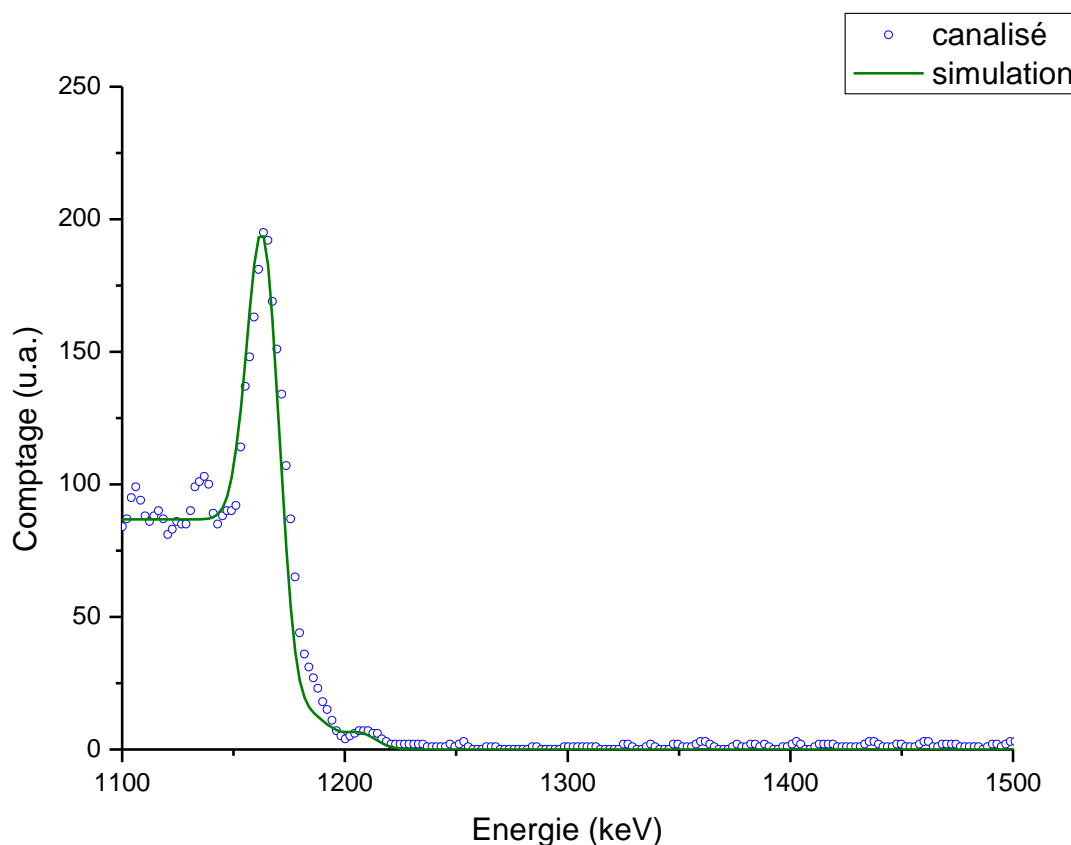


Figure III.18 : (cercles bleus) Spectre RBS-C de l'échantillon Ep3262. Ions : ${}^4\text{He}^+$. Energie : 2 MeV. Détection : 160° . (courbe verte) Simulation SIMNRA.

Le même calcul a été effectué à partir des spectres RBS en géométrie de canalisation obtenus sur les échantillons élaborés avec les autres procédures d'encapsulation :

- procédure **2.0** : encapsulation dans 20 nm de silicium à la température T_C .
- procédure **2.1** : encapsulation dans 20 nm de silicium à la température T_C suivie d'un recuit rapide à 600°C pendant 30 secondes sous atmosphère N_2 .

La **Table III.7** présente l'ensemble des résultats obtenus sur les différents échantillons.

Nom	Stoechiométrie*	MC	Procédure	T_C	Epaisseur du cap	
					Totale	« Désordonnée »
Ep3262	InAs	2	1.0	350°C	50 nm	0,2 nm
Ep3520	InAs	2	2.0	400°C	20 nm	9,0 nm
Ep3521	In ₈₀ Ga ₂₀ As	2	2.0	400°C	20 nm	8,6 nm
Ep3527	In ₆₀ Ga ₄₀ As	2	2.0	400°C	20 nm	4,9 nm
Ep3526	In ₅₀ Ga ₅₀ As	2	2.0	400°C	20 nm	20,0 nm
Ep3525	In ₃₀ Ga ₇₀ As	2	2.0	400°C	20 nm	15,2 nm
Ep3528	InAs	1	2.0	400°C	20 nm	1,5 nm
Ep3545	In ₇₅ Ga ₂₅ As	1	2.0	400°C	20 nm	1,9 nm
Ep3529	In ₇₀ Ga ₃₀ As	1	2.0	400°C	20 nm	2,5 nm
Ep3546	In ₄₀ Ga ₆₀ As	1	2.0	400°C	20 nm	2,1 nm
Ep3552	In ₃₀ Ga ₇₀ As	1	2.0	400°C	20 nm	2,1 nm
Ep3520	InAs	2	2.1	400°C	20 nm	6,8 nm
Ep3521	In ₈₀ Ga ₂₀ As	2	2.1	400°C	20 nm	5,9 nm
Ep3527	In ₆₀ Ga ₄₀ As	2	2.1	400°C	20 nm	3,7 nm
Ep3526	In ₅₀ Ga ₅₀ As	2	2.1	400°C	20 nm	8,5 nm
Ep3525	In ₃₀ Ga ₇₀ As	2	2.1	400°C	20 nm	10,2 nm

Table III.7 : *Données des échantillons analysés en RBS-C pour l'étude de l'encapsulation. *dans l'hypothèse de BQs où le ratio entre éléments III et élément V est de 1 et avec des atomes d'arsenic en excès dans la matrice de silicium.*

La procédure **1.0** apparaît valide du point de vue de la cristallinité de la couche cap. En revanche, nous avons déjà mentionné qu'avec cette procédure on pouvait observer une migration des îlots dans l'encapsulant. Un mécanisme expliquant ce décollement des îlots a été proposé dans la thèse d'Ahiram El Akra [96] : le silicium déposé à T_C est amorphe au dessus des îlots. Au fur et à mesure que la température augmente, le silicium amorphe diffuse

aux joints de grains pour atteindre l'interface avec le substrat et cristalliser, ce qui déforme la base des îlots puis provoque le décollement des BQs. Ces dernières sont donc progressivement entraînées vers la surface jusqu'à ce que la température atteigne 600°C, où tout le silicium amorphe restant recristallise et fige les BQs à plusieurs dizaines de nanomètres de l'interface (**Figure III.19**).

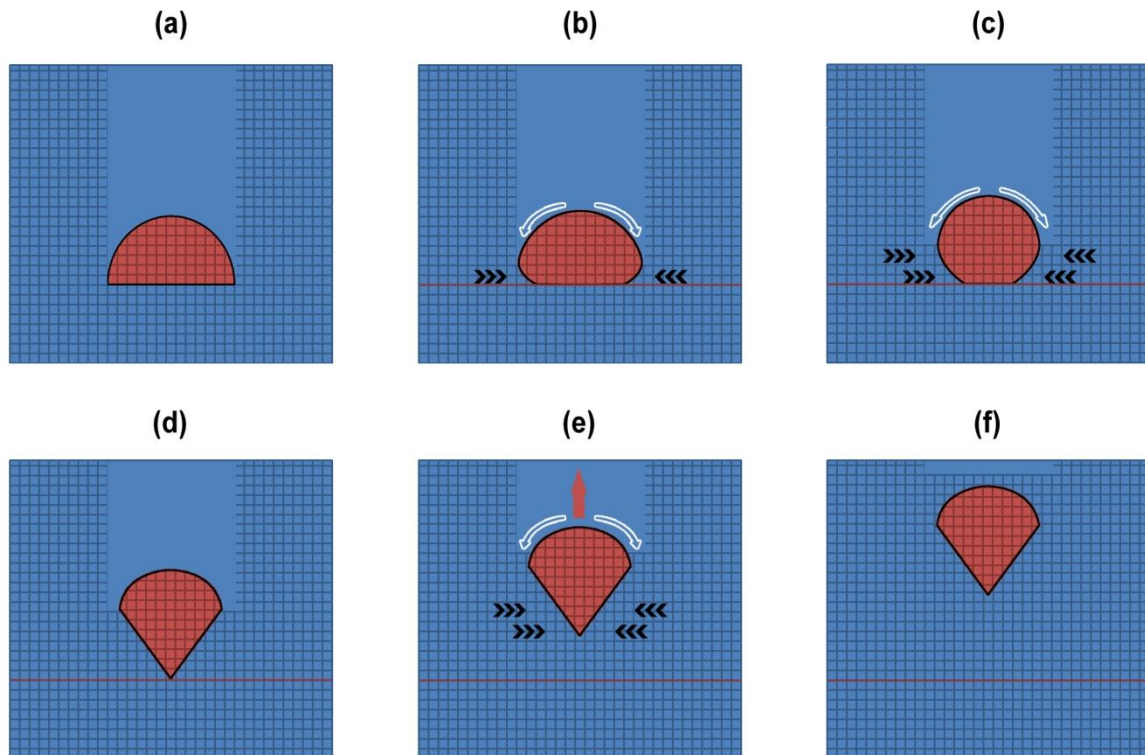


Figure III.19 : Schéma du mécanisme proposé expliquant le décollement du plan de BQs pendant l'encapsulation.

La procédure **2.0** présente l'avantage de rester à T_C et d'éviter ainsi les phénomènes d'exodiffusion. La température de croissance étant comprise entre 300°C et 500°C, les atomes de silicium devraient normalement avoir suffisamment d'énergie pour cristalliser lors du dépôt. Les résultats RBS montrent que ce n'est pas tout à fait le cas. La série d'échantillons comportant 2 MC d'In(Ga)As présente une couche cap mal, voire pas du tout épitaxiée. La série d'échantillons à 1 MC présente en revanche de bien meilleurs résultats avec une épaisseur équivalente de moins de 3 nm de silicium désordonné. Les atomes de silicium ont en fait du mal à cristalliser sur une surface d'In(Ga)As plastiquement relaxée et comportant des dislocations. Ceci est confirmé par les images TEM (**Figure III.20**) où l'on peut

clairement voir du silicium amorphe directement au-dessus des îlots. Au contraire, le silicium présent entre les BQs s'est déposé suivant les cas directement sur une surface de silicium ou bien sur une couche de mouillage contrainte et est en parfaite relation d'épitaxie avec le substrat. Dans la couche d'encapsulation, les interfaces Si/Si_a et Si/In(Ga)As génèrent de nombreuses macles dans le silicium cristallin.

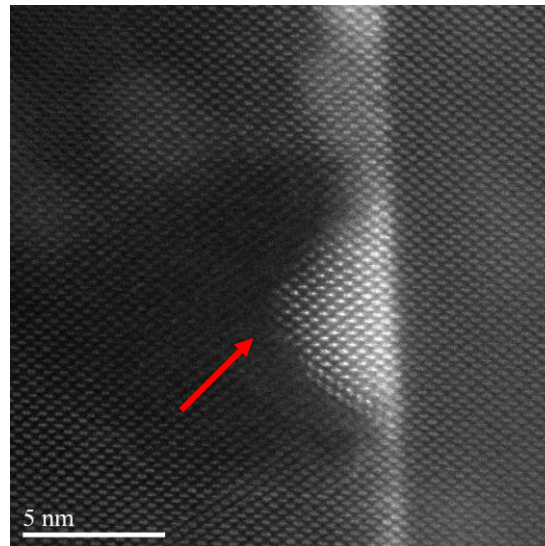


Figure III.20 : Cliché TEM de l'échantillon Ep3526 correspondant au dépôt de 1 MC d'InGaAs encapsulée dans 20 nm de silicium. Présence de Si amorphe à l'aplomb des BQs.

Le silicium n'étant pas totalement cristallin en encapsulant à T_C , nous avons voulu tester l'efficacité d'un recuit rapide. Ce recuit rapide à 600°C sous atmosphère d'azote (procédure 2.1) opéré sur la série à 2 MC a permis de recristalliser une partie du silicium amorphe, bien que la couche cap reste de moins bonne cristallinité que pour la série à 1 MC. Aucune exodiffusion n'a été détectée lors du recuit (et aucun décollement du plan de BQs), ce qui constitue un net avantage par rapport au recuit in-situ de la procédure 1.0.

III.5 Influence du faisceau d'analyse

Avant de clore cette étude des BQs d'In(Ga)As par RBS et RBS-C, nous nous proposons d'étudier l'effet du faisceau d'ions sur la cible analysée et nous assurer du caractère non-destructif de la technique.

III.5.1 Déplacements atomiques dans la cible

Il est pertinent de s'interroger sur le caractère destructif ou non de l'analyse RBS. Une réponse est apportée ici grâce à une étude expérimentale et des considérations théoriques.

a Etude expérimentale

Pour étudier l'influence du faisceau d'analyse, nous avons suivi l'évolution du spectre RBS en géométrie de canalisation en fonction de la dose d'ions reçus. Un échantillon d'InAs massif (100) (fourni par MTI Corporation) a été irradié en continu par un faisceau d'ions $^4\text{He}^+$ de 2 MeV, et des spectres RBS-C ont été enregistrés à intervalles réguliers.

Nous avons mené l'expérience deux fois, en faisant varier le mode d'irradiation : dans la première expérience, l'échantillon est désorienté par rapport au faisceau lors des phases d'irradiation puis réaligné pour acquérir le spectre RBS-C. Dans la seconde, l'échantillon est simplement laissé en configuration de canalisation entre deux acquisitions de spectres. Pour chaque cas nous avons tracé l'intégrale d'une partie du spectre (correspondant à une zone allant de la surface à 100 nm en profondeur) en fonction de la dose reçue au moment de l'acquisition. Le courant de faisceau ayant beaucoup fluctué durant toute la durée des expériences (environ 5 heures chacune) nous avons effectué une correction en utilisant notre modèle présenté en **III.3**.

La **Figure III.21** correspond au cas où l'échantillon est irradié en géométrie aléatoire. Malgré les variations du courant de faisceau qui induisent une erreur de mesure conséquente, une légère augmentation du signal en géométrie de canalisation est observée au cours du temps. Il y a donc décanalisation des ions en raison de l'apparition progressive de défauts générés par

le passage des ions dans la cible. Un spectre RBS en géométrie aléatoire a été enregistré afin de calculer un χ_{min} . Ainsi, en termes de rendement de canalisation, le premier spectre acquis présente un χ_{min} d'environ 20%. Cette valeur est anormalement élevée pour un cristal d'InAs : nous l'interprétons par la mauvaise qualité du substrat d'InAs commercial que nous nous sommes procuré. Après avoir reçu une dose de $2,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, le χ_{min} atteint la valeur de 30%.

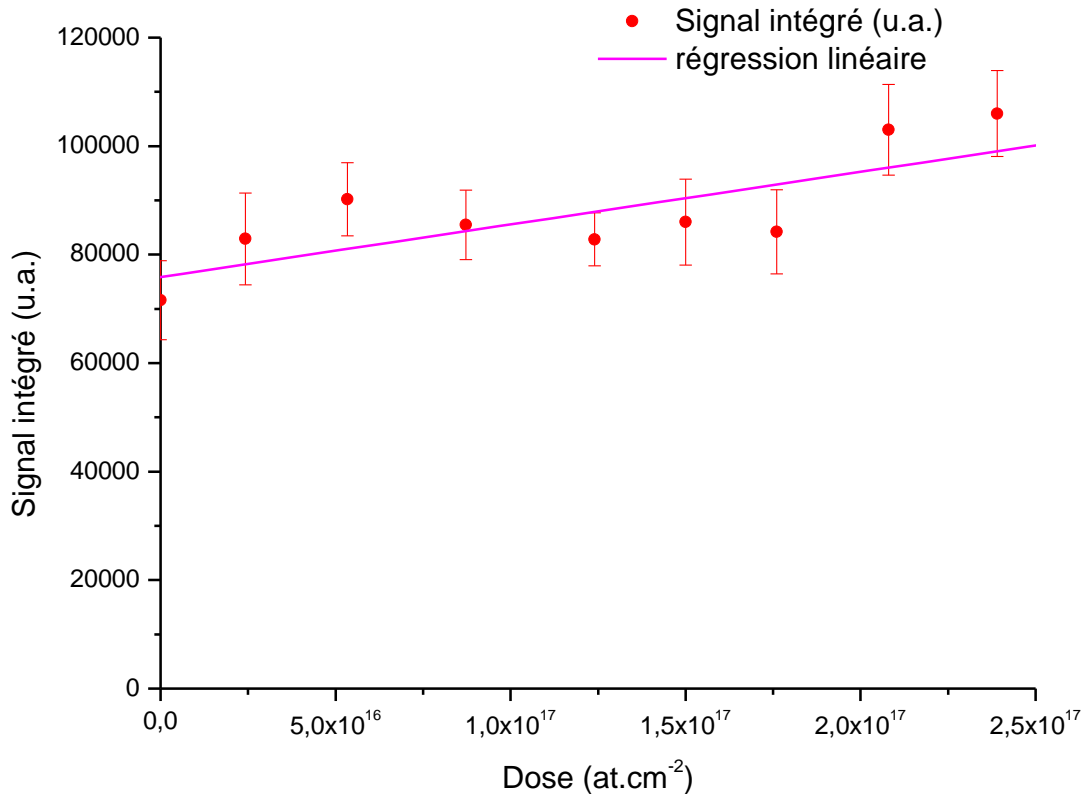


Figure III.21 : (points rouges) Evolution du signal intégré de spectres RBS-C d'un échantillon d'InAs massif en fonction de la dose d'ions reçus après irradiation en géométrie aléatoire. (courbe rose) Régression linéaire. Ions : $^4\text{He}^+$. Energie : 2 MeV. Détection : 160° .

Dans le cas où l'irradiation est faite en géométrie de canalisation (**Figure III.22**), aucune variation notable du signal d'ions rétrodiffusés n'est observée, et ce pour des doses équivalentes au cas précédent.

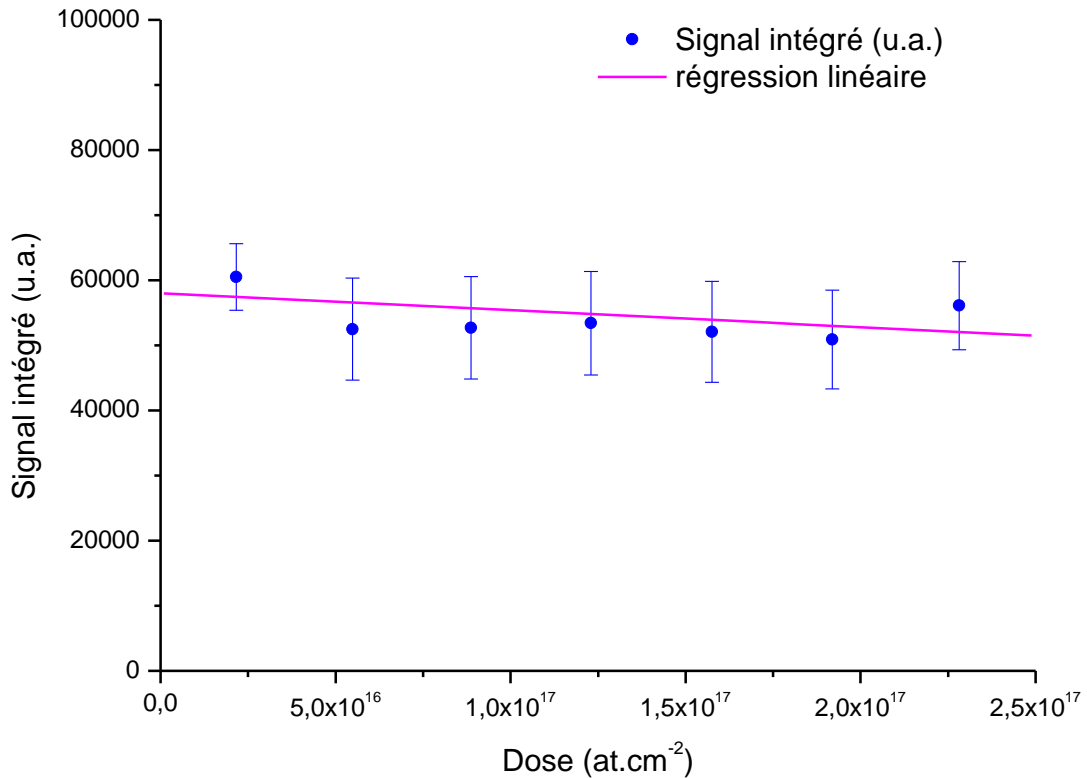


Figure III.22 : (points bleus) Evolution du signal intégré de spectres RBS-C d'un échantillon d'InAs massif en fonction de la dose d'ions reçus après irradiation en géométrie de canalisation. (courbe rose) Régression linéaire. Ions : ${}^4\text{He}^+$. Energie : 2 MeV. Détection : 160° .

En considérant qu'une analyse RBS typique avec un faisceau de 1 mm^2 et un courant de 25 nA dure environ 1200 s, la dose Φ_{RBS} reçue par l'échantillon vaut d'après l'équation II.4 :

$$\Phi_{RBS} = \frac{2,5 \cdot 10^{-8} \times 1200}{1 \times 1,602 \cdot 10^{-19} \times 10^{-2}} = 1,87 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$$

Cette dose est d'un ordre de grandeur plus faible que les doses pour lesquelles nous commençons à observer une variation du χ_{min} . L'analyse a donc un effet extrêmement limité sur la dégradation des propriétés cristallines de la cible.

b Etude théorique

Il est possible de calculer le nombre de déplacements atomiques avec le code SRIM. Nous avons simulé l'implantation d'ions ${}^4\text{He}^+$ d'énergie initiale 2 MeV dans du silicium et dans de l'InAs massif, en spécifiant des énergies de déplacement par atome de 21 eV pour le silicium et de 6,5 eV et 8,5 eV respectivement pour In et As dans l'InAs [97]. La **Figure III.23** représente le nombre de collisions par ion et par unité de longueur en fonction de la profondeur dans la cible.

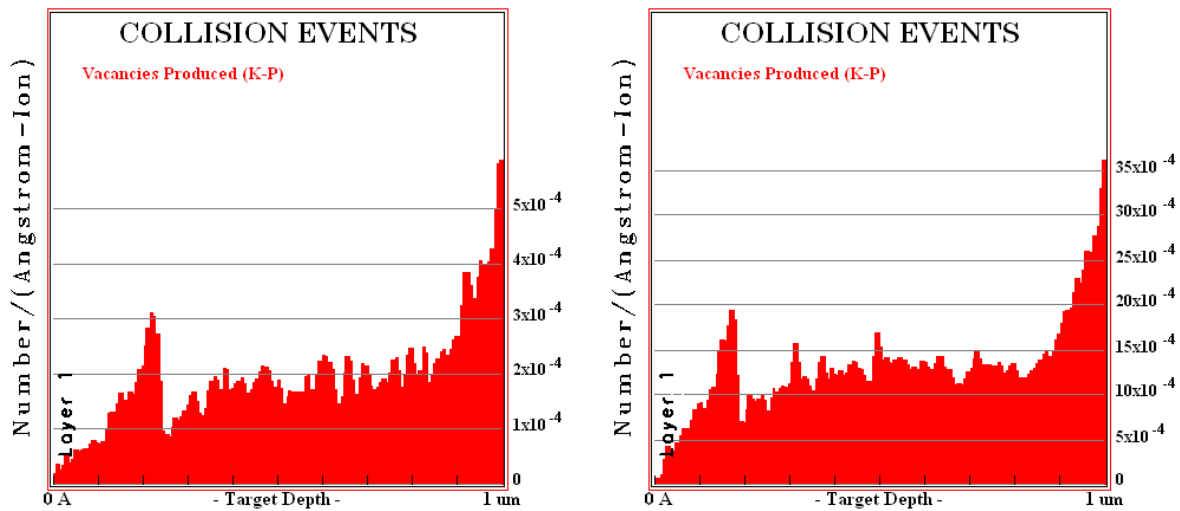


Figure III.23 : Distribution du nombre de collisions par ion ${}^4\text{He}^+$ et par Ångstrom en fonction de la profondeur dans (à gauche) silicium et (à droite) dans l'InAs. Calcul SRIM pour 10^6 ions avec une énergie initiale de 2 MeV.

D'après la distribution de collisions pour le silicium, il y a environ $n_{col} = 5 \cdot 10^3$ collisions par ion et par centimètre en surface. On peut en déduire une section efficace d'endommagement σ_α en surface en utilisant la formule suivante :

$$\sigma_\alpha = \frac{n_{col}}{N} \quad (\text{III.6})$$

Ceci conduit à une section efficace $\sigma_\alpha = 10^{-19} \text{ cm}^2$. On en déduit facilement le taux d'endommagement α d'une analyse RBS typique ($\Phi_{RBS} = 1,87 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) avec :

$$\alpha = \sigma_\alpha \Phi_{RBS} \quad (\text{III.7})$$

Le taux d'endommagement calculé grâce au code SRIM vaut donc $\alpha = 2.10^{-3}$. C'est-à-dire que 0,2% des atomes de silicium ne sont pas en site. En réitérant le calcul pour l'InAs, on trouve que 0,3% des atomes d'In ou d'As ne sont pas en site après une analyse RBS typique.

Il faut néanmoins voir que le calcul SRIM repose sur plusieurs hypothèses simplificatrices. Tout d'abord, le matériau est considéré comme amorphe, même si la distance moyenne entre les atomes correspond à la distance interatomique du matériau cristallin. SRIM est donc incapable de prendre en compte un quelconque effet de canalisation qui, nous le savons, réduit de deux ordres de grandeur la probabilité d'avoir des chocs atomiques. De plus, les atomes sont considérés comme immobiles (le matériau est à 0 K) ce qui met de côté les phénomènes de recombinaison entre, par exemple, un atome déplacé et une lacune. Le taux calculé doit donc être vu comme une borne supérieure de l'endommagement possible causé par le faisceau d'analyse.

III.5.2 Echauffement de la cible

L'endommagement causé par le passage des ions dans un matériau reste néanmoins une problématique complexe. Par exemple, il est également nécessaire de tenir compte de l'élévation en température de la cible sous le faisceau. En effet, cette augmentation de la température est responsable du recuit partiel des défauts générés par les collisions atomiques, comme l'ont remarqué Hua et al. [98].

Lors d'une analyse RBS-C, la montée en température de la cible a deux effets sur le rendement de canalisation. D'une part les vibrations thermiques sont amplifiées, ce qui augmente les chances pour un ion d'être décanalisé. L'effet est similaire à ce que nous avons décrit en II.4.1 sur la dépendance en température du pic de surface : en raison des vibrations, certains atomes ne sont plus cachés par les atomes de devant et provoquent une diffusion à grand angle de la particule incidente. L'autre effet, déjà évoqué plus haut, concerne la recombinaison des défauts ponctuels par l'énergie thermique apportée au système. La guérison des défauts est un phénomène qui, au contraire, ne va pas détériorer le rendement de canalisation.

L'échauffement de la cible est lié aux deux processus de perte d'énergie des ions. En début de parcours où le régime électronique domine, les électrons de la cible sont excités au passage des ions. Cette excitation est couplée au réseau du cristal via des interactions électrons-phonons, produisant ainsi un échauffement macroscopique de la cible. L'effet est plus direct en fin de parcours avec le régime nucléaire où l'apport de chaleur est la conséquence directe des chocs entre atomes.

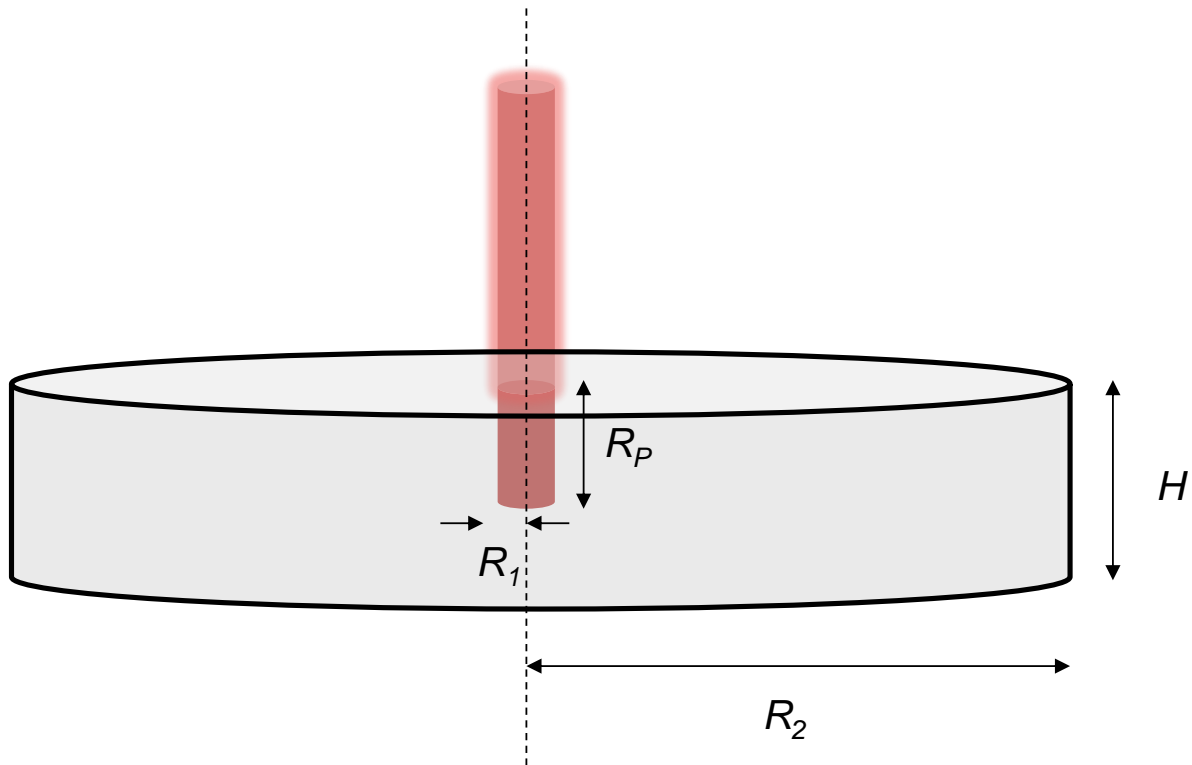


Figure III.24 : Schéma d'une cible cylindrique de rayon $R_2 = 0,5 \text{ cm}$ et d'épaisseur $H = 500 \text{ }\mu\text{m}$ irradiée par un faisceau de rayon $R_1 = 0,56 \text{ mm}$ qui pénètre jusqu'à $R_P = 7,27 \text{ }\mu\text{m}$ sous la surface.

Considérons le schéma représenté sur la **Figure III.24**. Nous allons évaluer la température d'une cible en silicium irradiée par un faisceau d'ions ${}^4\text{He}^+$ accélérés par une tension $V = 2 \text{ MV}$ et avec un courant $I_f = 25 \text{ nA}$, en nous plaçant dans le cas du régime permanent. En effet, les ions incidents voient essentiellement des atomes de silicium pendant leur trajet dans la cible (il y a seulement quelques 10^{15} cm^{-2} d'InAs) et ce sont donc les propriétés du silicium massif qui vont gouverner le devenir thermique de la cible.

Si la cible a une bonne conductivité thermique, il est raisonnable de faire l'hypothèse de l'absence de gradient de température. Pour vérifier cela, appliquons une « loi d'Ohm » thermique reliant la différence de température ΔT à la puissance P déposée par le faisceau :

$$\Delta T = PR_{th} \quad (\text{III.8})$$

où R_{th} désigne la résistance thermique de la cible. Pour simplifier, nous allons traiter indépendamment les phénomènes de diffusions radiaux et longitudinaux. Dans le cas radial, la résistance thermique est donnée par :

$$R_{th}^{rad} = \frac{\ln(R_2/R_1)}{2\pi\lambda R_p} \quad (\text{III.9})$$

où λ désigne la conductivité thermique de la cible. Pour du silicium, $\lambda = 130 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$. D'où :

$$R_{th}^{rad} = \frac{\ln(5 \cdot 10^{-3}/5,6 \cdot 10^{-4})}{2\pi \times 130 \times 7,27 \cdot 10^{-6}} = 369 \text{ K}\cdot\text{W}^{-1}$$

La puissance déposée est donnée directement par :

$$P = VI_f \quad (\text{III.10})$$

soit :

$$P = 2,0 \cdot 10^6 \times 2,5 \cdot 10^{-8} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ W}$$

et donc :

$$\Delta T = 5,0 \cdot 10^{-2} \times 369 = 18 \text{ K}$$

Dans le cas de la diffusion longitudinale, la résistance thermique est donnée par :

$$R_{th}^{lon} = \frac{H}{\lambda\pi R_1^2} \quad (\text{III.11})$$

ce qui donne :

$$R_{th}^{lon} = \frac{5.10^{-4}}{130 \times \pi \times (5,6.10^{-4})^2} = 3,90 \text{ K} \cdot \text{W}^{-1}$$

et :

$$\Delta T = 5,0.10^{-2} \times 4,94.10^{-2} = 2,0.10^{-1} \text{ K}$$

La cible étant montée sur le porte-échantillon au moyen d'un petit morceau de carbone adhésif, sa face arrière n'est pas directement en contact avec la partie métallique massive du goniomètre et on peut considérer que la cible est principalement entourée par le vide à l'intérieur de la chambre d'analyse (soit quelques 10^{-7} mbar). Il est donc raisonnable dans cette approche de ne prendre en compte que les échanges radiatifs pour le refroidissement de l'échantillon. En régime permanent, la température T de la cible à l'équilibre thermique peut alors être calculée à partir de la formule suivante :

$$P = \varepsilon S \sigma_S (T^4 - T_0^4) \quad (\text{III.12})$$

où ε désigne ici l'émissivité de la cible (0,7 pour du silicium), S la surface totale de radiation, T_0 la température initiale de la cible et σ_S la constante de Stephan : $\sigma_S = 5,67.10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$. En considérant le schéma de la **Figure III.24** :

$$S = 2\pi R_2^2 + 2\pi R_2 H \quad (\text{III.13})$$

soit :

$$S = 2 \times \pi \times (5.10^{-3})^2 + 2 \times \pi \times 5.10^{-3} \times 5.10^{-4} = 1,73.10^{-4} \text{ m}^2$$

En extrayant T de l'équation **III.12**, nous avons l'expression suivante :

$$T = \left(T_0^4 + \frac{P}{\varepsilon S \sigma_S} \right)^{1/4} \quad \text{(III.14)}$$

Pour une température initiale $T_0 = 300$ K, nous obtenons donc :

$$T = \left(300^4 + \frac{5,0 \cdot 10^{-2}}{0,7 \times 1,73 \cdot 10^{-4} \times 5,67 \cdot 10^{-8}} \right)^{1/4} = 339 \text{ K}$$

L'élévation de température n'est que d'une quarantaine de degré avec cette approche. Bien sûr, ce calcul a nécessité de fortes hypothèses simplificatrices mais il donne tout de même un ordre de grandeur macroscopique sur la température de la cible. Cette température est néanmoins un paramètre déterminant dans la formation de couches amorphes sous irradiation, comme cela a été vu par Schultz et al. [99] sur du silicium implanté silicium.

Enfin nous pouvons estimer l'impact de l'élévation de la température de la cible sur le rendement de canalisation. D'après Feldman et al. [95], la dépendance du χ_{min} avec la température peut être modélisée par la loi suivante :

$$\chi_{min} = 3Nd\pi\rho^2 \sqrt{1 + \left(\frac{\Psi_{cd}}{1.55\rho} \right)^2} \quad \text{(III.15)}$$

Nous avons donc représenté en **Figure III.25** l'évolution du χ_{min} pour notre cas d'étude en utilisant les valeurs de ρ calculées par Showalter et al. [100] pour différentes températures. L'équation **III.15** estime le χ_{min} de façon un peu optimiste puisqu'à température ambiante on trouve une valeur inférieure à 2% alors que les valeurs mesurées usuellement sont plutôt dans l'intervalle 3-5%. Néanmoins, ceci nous permet de donner un ordre de grandeur à la variation du χ_{min} lorsque la température augmente : pour un incrément de 50° (correspondant environ à l'échauffement sous le faisceau) le χ_{min} varie de moins de 0,5%.

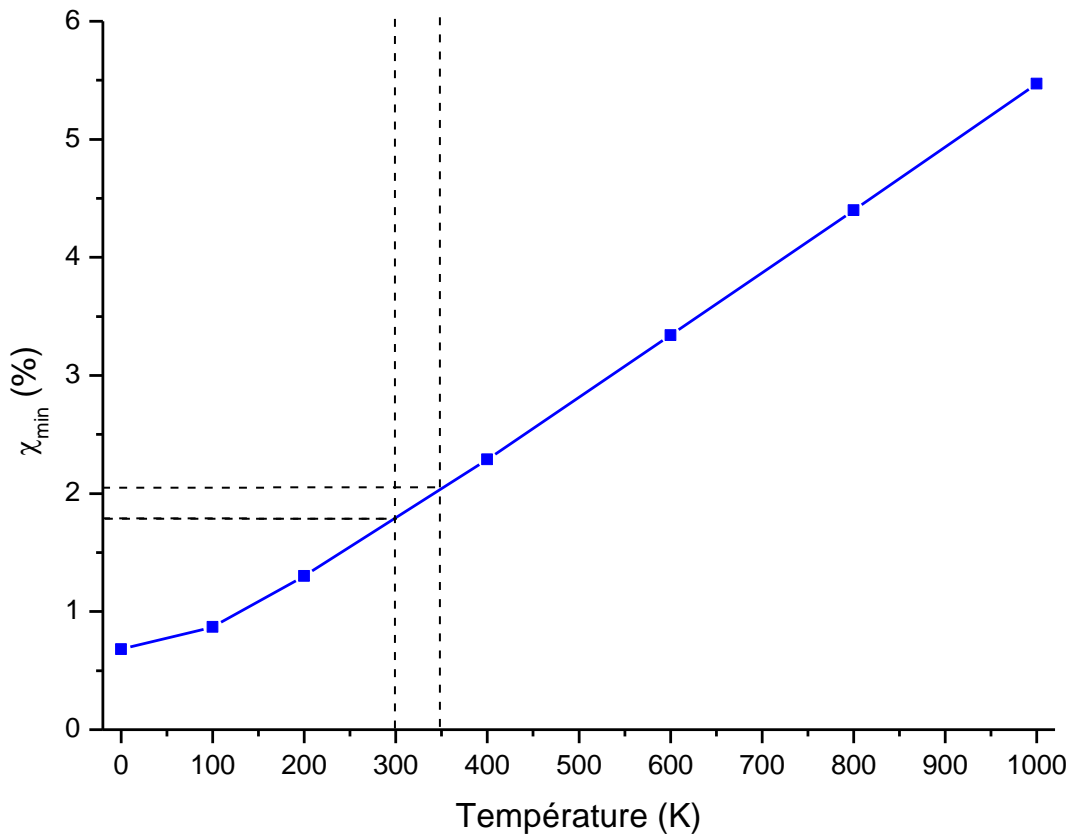


Figure III.25 : Evolution du χ_{\min} avec la température dans un monocristal de silicium suivant la direction $[001]$ pour des ions ${}^4\text{He}^+$ de 2 MeV.

III.5.3 Influence du faisceau d'analyse sur les propriétés optiques de la cible

Nous avons montré que le faisceau d'analyse ne dégradait pas les propriétés structurales de la cible, ou plus exactement de la zone d'intérêt qui, dans notre cas, est située dans la première centaine de nanomètres sous la surface. Néanmoins, les ions finissent leur course dans la cible via des processus nucléaires qui induisent des déplacements atomiques et donc la création de défauts dans l'échantillon. Ces phénomènes ont lieu à plusieurs microns sous la surface - un peu plus de $7\ \mu\text{m}$ pour des ions ${}^4\text{He}^+$ de 2 MeV - et donc bien loin de la zone d'intérêt située dans la première centaine de nanomètres. Cette zone fortement endommagée peut perturber l'analyse de l'échantillon par d'autres techniques de caractérisation qui vont sonder une grande épaisseur sans qu'il ne soit possible d'avoir une

information en fonction de la profondeur. C'est notamment le cas avec la diffraction des rayons X ou la photoluminescence.

Une expérience de photoluminescence (**Figure III.26**) menée sur l'échantillon Ep3521 (cf. **Table III.2**) a montré un signal caractéristique de silicium recuit après une implantation d'hélium bien que la gamme d'énergie diffère [101]. Il s'est avéré que cet échantillon avait été préalablement analysé en RBS puis recuit dans un four RTA afin de recristalliser la couche cap en partie amorphe (cf. **III.4**). Les défauts d'implantation ne sont normalement pas détectés avec le laser utilisé pour la PL (laser argon 518 nm qui sonde jusqu'à 0,7-0,8 μm sous la surface dans du silicium) mais en raison du recuit, la migration des défauts vers la surface vient fortement parasiter le signal de PL.

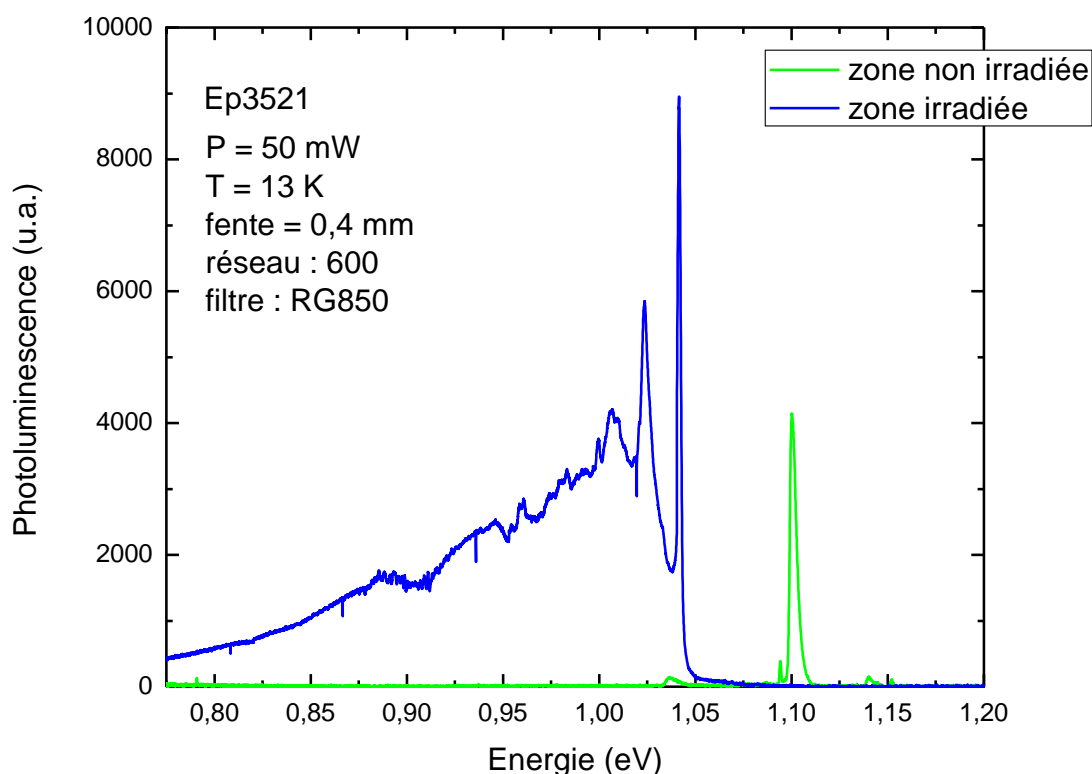


Figure III.26 : Spectres PL de l'échantillon Ep3521 enregistré sur (courbe verte) une zone non irradiée et (courbe bleue) sur une zone irradiée par le faisceau d'analyse RBS. Conditions d'analyse : laser argon 518 nm, puissance de 50 mW et température de 13 K.

III.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats obtenus par RBS et RBS-C sur des boîtes d'In(Ga)As épitaxiées et encapsulée dans du silicium. Ces analyses ont permis de participer à l'optimisation des conditions de croissance, et en particulier de la phase d'encapsulation. La RBS a rendu possible l'observation des phénomènes d'exo-diffusion des espèces In et As causés par la haute température de dépôt de l'encapsulant. Nous avons aussi montré l'inclusion d'arsenic dans la couche cap.

La canalisation des ions a été utilisée pour étudier l'influence de l'ajout de gallium sensé diminuer la différence de paramètre de maille entre les boîtes et le substrat et favoriser la croissance épitaxiale sans relaxation plastique de ces dernières. Cette étude n'a malheureusement pas montré d'effet marqué, hormis pour de très fortes concentrations en gallium où des clichés TEM montrent l'existence de boîtes exemptes de défauts. Des résultats plus probants en termes de rendement de canalisation ont été montrés en diminuant la quantité d'In(Ga)As déposée. De plus, l'épitaxie de l'encapsulant est également favorisée par la diminution de cette quantité.

Néanmoins, des informations plus précises et plus locales comme le profil chimique ou le profil de déformation du plan de boîtes ne peuvent être obtenues car nous sommes limités par la résolution de la technique. Ce point fait justement l'objet de la seconde partie de ce travail de thèse, centré autour de l'analyse par rétrodiffusion élastique en mode MEIS.

REFERENCES

- [88] IPNL IN2P3/CNRS - UCB [en ligne]. Disponible sur : <http://www.ipnl.in2p3.fr> (consulté le 29.05.2012)
- [89] Piel N. Berheide M. Polaczyk C. et al. *Ion dose determination using beam chopper techniques* Nucl. Instr. and Meth. A **349** pp18 (1994)
- [90] Pászti F. Manuaba. A. Hajdu C. et al. *Current measurement on MeV energy ion beams* Nucl. Instr. and Meth. B **47** pp187 (1990)
- [91] El Bouanani M. Pelicon P. Razpet A. et al. *Simple and accurate spectra normalization in ion beam analysis using a transmission mesh-based charge integration* Nucl. Instr. and Meth. B **243** pp392 (2006)
- [92] Polyakov N. K. Cirilin G. E. Petrov V. N. et al. *Heteroepitaxial growth of InAs on Si: the new type of quantum dots* Mater. Phys. Mech. **1** pp15 (2000)
- [93] Denisov D. V. Serenkov I. T. Sakharov V. I. et al. *Molecular-beam epitaxy and properties of heterostructures with InAs nanoclusters in an Si matrix* Phys. of the Solid State **45** pp2194 (2003)
- [94] Sharma P. C. Alt K. W. Yeh D. Y. et al. *Formation of nanometer-scale InAs islands on silicon* J. Electron. Mater. **28** pp432 (1999)
- [95] Feldman L. C. Mayer J. W. Picraux S. T. *Materials Analysis by Ion Channeling*. New York: **Academic Press** (1982)
- [96] El Akra A. *Boîtes quantiques d'InAs insérées dans une matrice de silicium : élaboration et spectroscopie optique* Thèse. Lyon : **Ecole Centrale de Lyon**, 2012, 156 pages.
- [97] Bourgoin J. Lannoo M. *Point defects in semiconductors I*. Berlin: **Springer-Verlag** (1983)

[98] Hua W. Yao S. Wijesundera D. *Modeling of ion beam induced damage in Si during Rutherford backscattering spectrometry analysis* Nucl. Instr. and Meth. B **267** pp813 (2009)

[99] Schultz P. J. Jagadish C. Ridgway M. C. et al. *Crystallin-to-amorphous transition for Si-ion irradiation of Si(100)* Phys. Rev. B **44** pp9118 (1991)

[100] Showalter M. Rosenauer A. Titantah J. T. et al. *Computation and parametrization of the temperature dependence of Debye-Waller factors for group IV, III-V, and II-VI semiconductors* Acta Cryst. A **65** pp5 (2009)

[101] Mudryi A. V. Korshunov F. P. Patuk A. I. et al. *Low-temperature photoluminescence characterization of defects formation in hydrogen and helium implanted silicon at post-implantation annealing* Physica B **308-310** pp181 (2001)

CHAPITRE IV

Caractérisation des boîtes quantiques d'In(Ga)As par analyse MEIS

L'objectif de cette partie est de tirer profit de la très haute résolution de l'analyse MEIS et de la possibilité de se mettre en configuration de blocage pour obtenir des informations plus fines sur les plans de boîtes. Dans un premier temps, nous nous intéresserons au profil de composition chimique qui nous renseignera sur l'existence éventuelle d'un gradient de composition à l'intérieur des îlots. Parallèlement à cela, nous présenterons les simulations de spectres MEIS menées dans le cadre d'une collaboration avec l'Universidade Federale Rio Grande do Sul (UFRGS), Brésil, qui ont permis de préciser la géométrie des îlots, notamment le rapport d'aspect. La deuxième partie concerne les résultats sur la structure des BQs avec des expériences de canalisation pour accéder au profil de défauts, et de blocage pour avoir le profil de déformation du plan de boîtes. Nous terminerons, comme dans le chapitre **III**, sur une étude de l'influence du faisceau d'analyse.

IV.1 Présentation du MEIS à Grenoble MINATEC

Les analyses MEIS ont été réalisées sur le MEIS de Grenoble MINATEC dans le cadre du projet région qui finance ce travail de thèse.

IV.1.1 Equipement

Le MEIS de Grenoble MINATEC est un appareil commercialisé par HVEE qui a rejoint la plateforme de nanocaractérisation (PFNC) en 2005 (**Figure IV.1**). Plusieurs développements instrumentaux ont été réalisés depuis, notamment le remplacement du détecteur original par un détecteur sensible en position permettant l'obtention de données 2D (détection en énergie et en angle).

L'appareil est capable de produire des faisceaux d'ions H^+ et $^4He^+$ à des énergies allant de 50 à 400 keV avec une divergence de faisceau inférieure à $0,1^\circ$. Les échantillons sont transférés à l'aide d'une canne du sas d'entrée à la chambre d'analyse pour être montés sur le goniomètre (résolution angulaire de $0,02^\circ$). Le vide à l'intérieur de la chambre est inférieur à 10^{-10} mbars. La détection se fait à l'aide de l'analyseur électrostatique torique (TEA) de résolution angulaire $0,1^\circ$ sur 22° pouvant tourner de 120° autour du goniomètre. Sa résolution en énergie $\Delta E/E$ est de 3.10^{-3} .

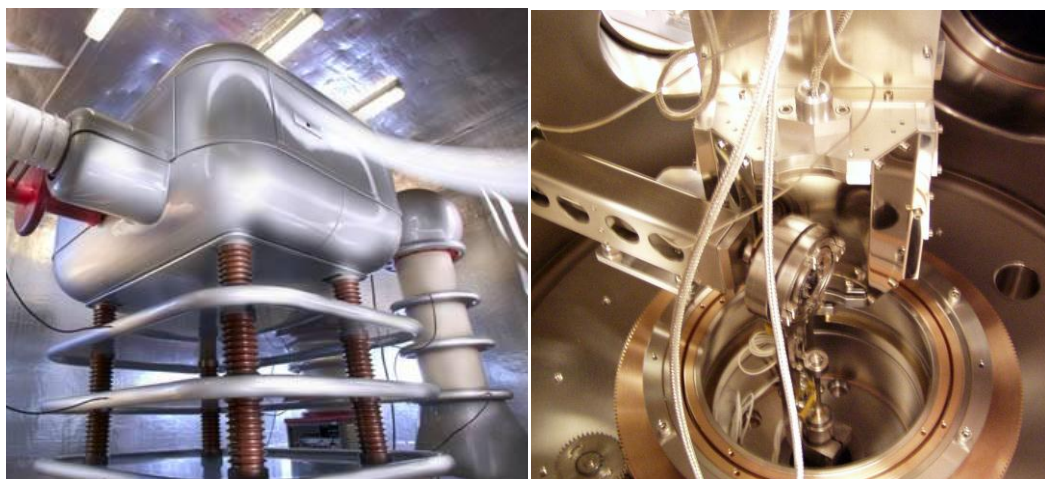


Figure IV.1 : MEIS à Grenoble MINATEC: (à gauche) étage de haute-tension comprenant la source ionique et (à droite) goniomètre et TEA.

IV.1.2 Résolution

La grande force de l'analyse MEIS est sa résolution en énergie permettant l'obtention de profils sub-nanométriques sur les premières monocouches de matière analysée. En revanche, en raison de l'énergie incidente environ dix fois plus faible que dans les analyses RBS, la résolution ultime de l'analyse est plus vite dégradée par la dispersion en énergie du flux de particules incidentes (**Figure IV.2**).

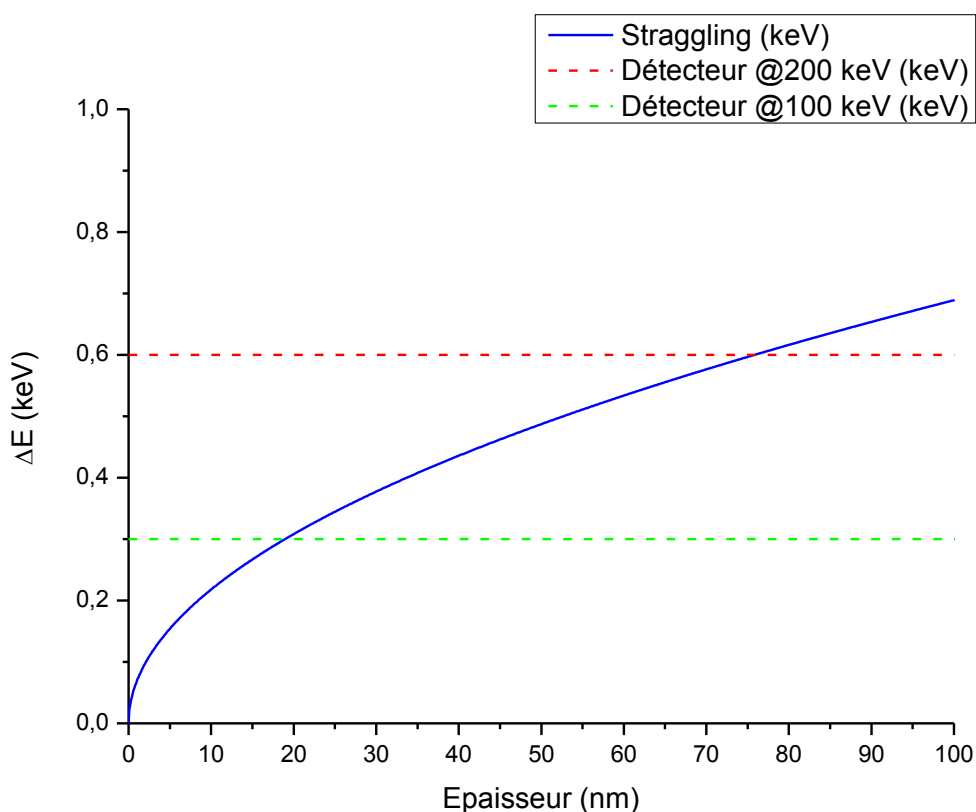


Figure IV.2 : (courbe bleue) Evolution du stragglings (calculé d'après Bonderup et al. [102]) et (pointillés) résolution du détecteur en fonction de l'épaisseur traversée par des ions $^4\text{He}^+$ de 200 keV ou 100 keV dans un cristal de silicium.

Le stragglings devient le terme prépondérant de la résolution après seulement quelques dizaines de nanomètres de matière traversée par les ions. C'est pourquoi nous pouvons considérer le MEIS comme une technique d'analyse de surface.

IV.1.3 Calibration de la mesure du courant de faisceau

La mesure du courant se fait ici directement sur l'échantillon. En revanche, le système n'est pas équipé de cage de Faraday. Cela veut dire que les électrons secondaires générés par l'arrivée des ions sur la cible sont également comptabilisés dans le courant électrique : le courant de faisceau est surestimé. Nous avons donc mesuré le courant sur l'échantillon en polarisant ce dernier à différentes tensions pour repousser plus ou moins fortement les électrons secondaires. Au-delà d'une certaine polarisation, tous les électrons sont repoussés et nous mesurons le courant de faisceau effectif. En comparant cette valeur de courant à celui mesuré sans polarisation, nous pouvons en déduire un facteur correctif que nous pourrions utiliser par la suite dans d'autres expériences.

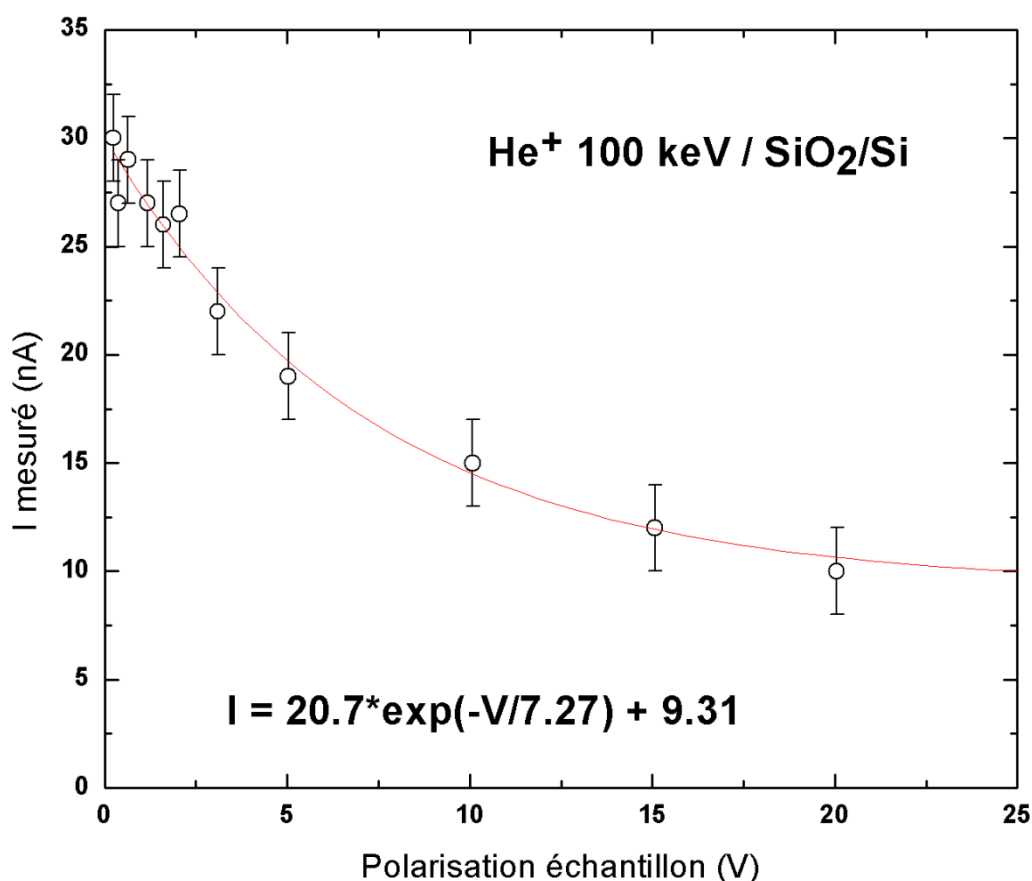


Figure IV.3 : Variation du courant mesuré en fonction de la polarisation de l'échantillon dans le cas d'ions ${}^4\text{He}^+$ de 100 keV incident sur une surface de silicium (avec une couche d'oxyde natif).

L'expérience a été réalisée sur un échantillon de silicium massif recouvert d'une couche d'oxyde avec des ions $^4\text{He}^+$ de 100 keV (**Figure IV.3**). Ce cas est proche des conditions d'analyse sur nos échantillons qui sont pour la majorité, encapsulé dans du silicium. Sans polarisation, nous trouvons un courant de 30 nA. A partir de 20 V, le courant mesuré tend vers une valeur de 10 nA. Le courant est donc surestimé d'un facteur 3. La connaissance de ce facteur sera particulièrement utile quand nous étudierons le devenir de nos échantillons en fonction de la dose d'ions reçus.

IV.1.4 Stratégie expérimentale

Avant de présenter les principaux résultats, il est important de souligner que très peu d'échantillons ont été analysés par MEIS. Le mode d'acquisition du spectre MEIS 2D consiste à collecter la distribution angulaire de particules pour une petite tranche d'énergie donnée et à réitérer le processus pour reconstruire petit à petit le spectre en énergie. En ajoutant à cela le faible taux de collecte du détecteur, les temps d'acquisition sont bien plus importants que dans le cas d'une analyse RBS : typiquement la durée d'une analyse peut prendre quelques heures à plusieurs dizaine d'heures. Notre stratégie a donc été la suivante : seuls quelques échantillons préalablement analysés par RBS ont été ensuite étudiés en MEIS. La sélection s'est faite sur plusieurs critères et en particulier sur les propriétés structurales dans la mesure où la plupart des objectifs de l'analyse MEIS sont d'ordre structural (profil de défauts, profil de déformations, etc.). Un autre critère concerne la sélectivité de la méthode : aux énergies de travail du MEIS (100 à 400 keV) il sera très difficile de distinguer les signaux correspondants au gallium et à l'arsenic. Nous avons donc privilégié l'étude des BQs d'InAs plutôt que celles d'In(Ga)As.

IV.2 Profil de composition des boîtes quantiques d'InAs

L'obtention du profil de composition du plan de boîtes est d'un intérêt tout particulier pour l'optimisation des conditions de croissances dans la mesure où les études TEM menées sur les BQs ont montré à plusieurs reprises des phénomènes de diffusion ou de ségrégation. Le TEM apportant une information extrêmement localisée, nos analyses MEIS permettront de confirmer sur l'ensemble de l'échantillon la tendance affichée par la microscopie: présence

d'indium sur les flancs et en surface des BQs et diffusion d'arsenic aux joints de grains dans la couche cap (**Figure IV.4**).

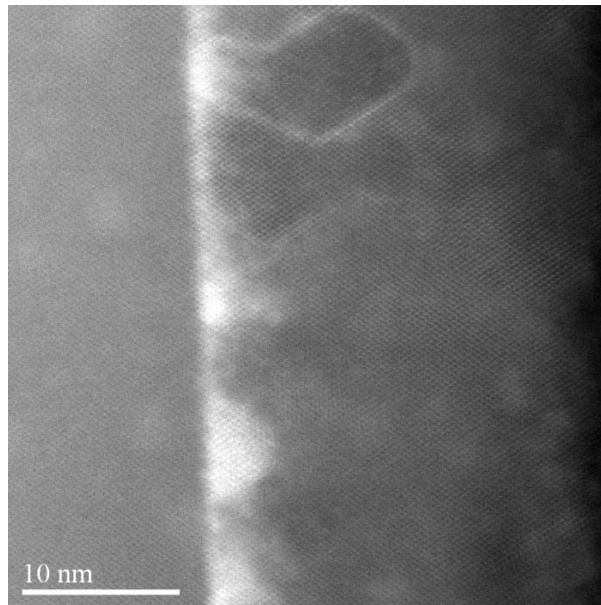


Figure IV.4 : Cliché TEM de l'échantillon Ep3526. Mise en évidence de la diffusion et de la ségrégation de l'arsenic aux joints de grains dans la couche cap.

Un spectre MEIS 2D de l'échantillon Ep3528 (1 MC d'InAs encapsulée dans 20 nm de silicium) a été acquis avec un faisceau d'ions $^4\text{He}^+$ de 200 keV. L'angle d'incidence entre le faisceau et la surface de l'échantillon était de 45° environ (en prenant garde à ne pas canaliser dans l'axe [011]) et la détection était centrée à 109° . Une coupe à 103° de ces données est représentée sur la **Figure IV.5**.

Une première lecture du spectre indique la présence d'arsenic et d'indium à la surface de l'échantillon (pics à 176 et 183 keV). Pour approfondir cet effet, nous avons simulé un spectre à l'aide d'un code développé par Denis Jalabert. Il s'agit d'un code similaire à celui utilisé par le logiciel SIMNRA : calcul de collisions binaires indépendantes dans une cible virtuelle construite couche par couche. Les quantités de matière totale d'indium et d'arsenic ont été normalisées avec les résultats obtenus par RBS (cf. **III.3**). Une des principales constatations est qu'il est nécessaire d'inclure une quantité notable d'arsenic dans la couche cap jusqu'en surface de l'échantillon comme nous l'avons presupposé. La présence d'indium en surface ne pouvait être prédite par l'analyse RBS, néanmoins l'indium est connu pour ségréger en

surface dans les nitrures et dans l'In(Ga)As [103][104]. De plus, certains échantillons étudiés en TEM présentaient de l'indium surnageant au dessus des îlots.

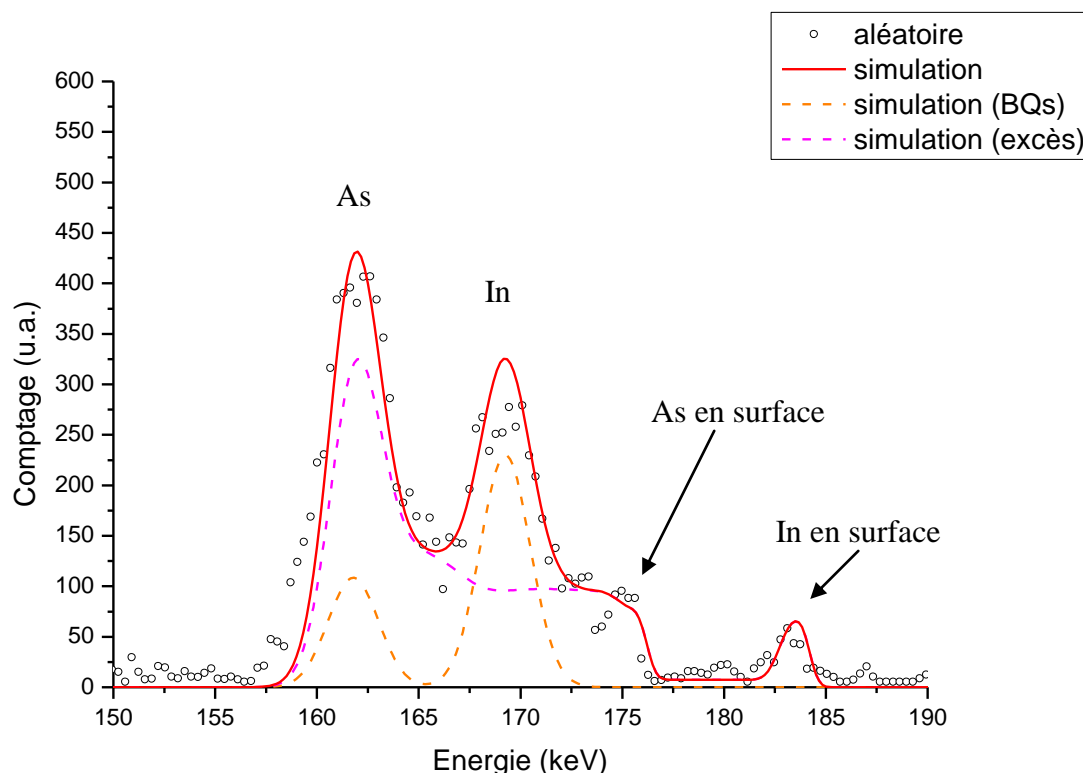


Figure IV.5 : (cercles noirs) Spectre MEIS en géométrie aléatoire de l'échantillon Ep3528. Conditions d'analyse : ions $^4\text{He}^+$ à 200 keV, incidence à 44° et détection à 103° . (courbe rouge) Simulation du spectre expérimental et décomposition du signal en (pointillés oranges) une contribution « BQs » et (pointillés roses) une contribution « espèces en excès ».

En reprenant notre hypothèse d'un plan de boîtes d'InAs stœchiométriques et d'espèces indium et surtout d'arsenic en excès dans la couche cap, nous pouvons décomposer par simulation le signal en deux contributions : celles des BQs et celles des espèces en excès (**Table IV.1**). On s'aperçoit alors que l'arsenic est en large excès au niveau du plan de BQs (c'est-à-dire entre les îlots) mais qu'il est aussi présent dans toute la couche d'encapsulation jusqu'à la surface.

	BQs	As excès (inter îlots)	As excès (haut du cap)	In surface
Quantité ($\times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$)	$0,5 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,1$	$< 0,1$

Table IV.1 : Répartition des espèces indium et arsenic dans l'échantillon Ep3528 d'après les données MEIS et une normalisation par les quantités calculées en RBS.

IV.3 Simulations PowerMeis

IV.3.1 Principe

L'analyse MEIS jouissant d'une extrême résolution en profondeur, elle est sensible à la géométrie des structures traversées par les ions. En d'autres termes le spectre MEIS va différer en fonction de la nature des objets étudiés (couche mince 2D ou nanostructures 3D) et de leurs paramètres correspondants tels la densité des nanostructures, leur forme (hémisphères, pyramides, plots, etc) ou encore l'existence d'une distribution en taille.

Si nous observons de nouveau la **Figure IV.5**, nous pouvons remarquer que la simulation ne s'ajuste pas parfaitement au spectre expérimental à l'arrière du pic arsenic. En effet, les programmes de simulations de type SIMNRA ne tiennent pas compte de ces effets propres aux nanostructures car ils simulent des collisions binaires indépendantes au travers de couches 2D aux dimensions latérales infinies. L'asymétrie des pertes d'énergie en particulier n'est pas prise en compte dans de tels programmes. Cet effet est pourtant prépondérant quand le nombre de collisions est faible, comme dans le cas de structures en surface.

Pour répondre à ce manque, l'équipe de P. L. Grande à l'UFRGS (Brésil) a développé un outil de calcul basé sur un code Monte-Carlo qui permet de simuler le passage des ions à travers n'importe quelle nanostructure: PowerMeis [105][106]. Dans PowerMeis, les nanostructures sont modélisées par une matrice 3D dont chaque élément représente une certaine composition chimique avec une densité, un pouvoir d'arrêt ou encore une valeur de straggling déterminés. Dans le cas de BQs, leur forme influe grandement sur l'allure du spectre MEIS (**Figure IV.6**).

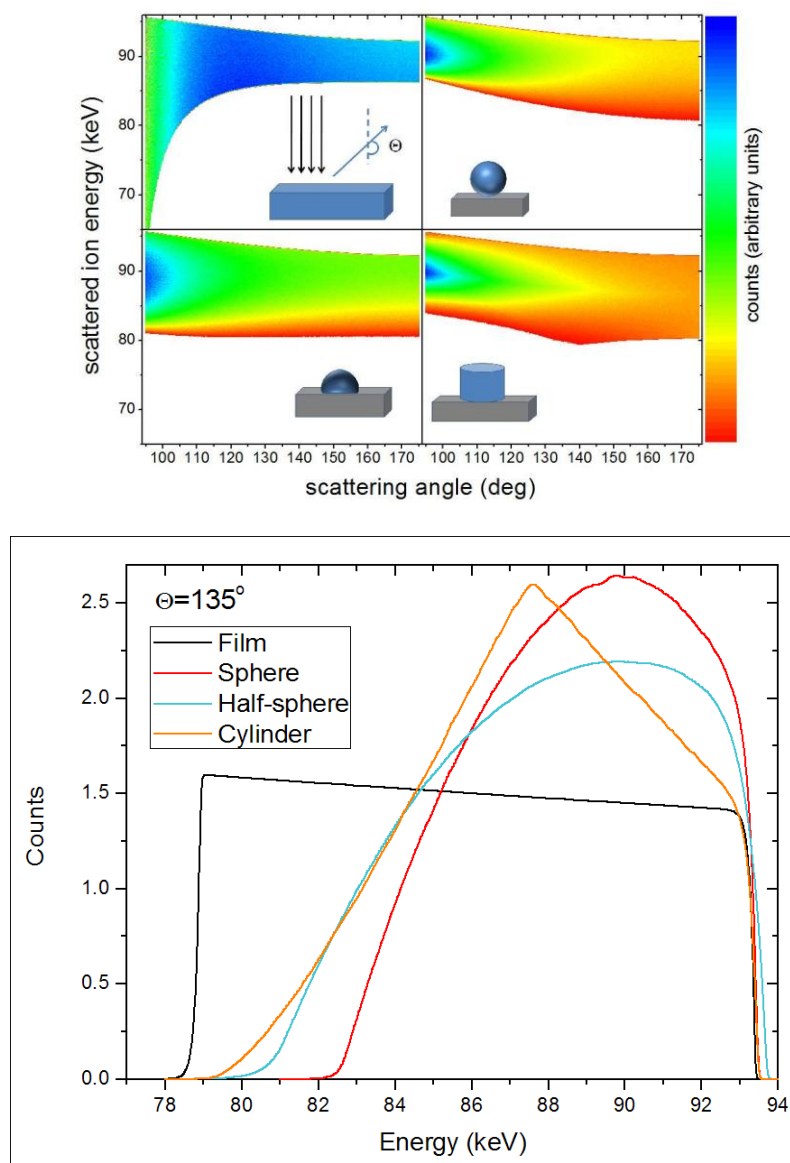


Figure IV.6 : Simulations *PowerMeis* pour différentes formes de nanoparticules d'or analysées par un faisceau d'ions $^4\text{He}^+$ de 100 keV. (en haut) Spectre 2D et (en bas) coupes à 135° . D'après Sortica et al. [105].

IV.3.2 Application aux BQs d'In(Ga)As

Nous avons utilisé *PowerMeis* pour obtenir une simulation satisfaisante d'un spectre MEIS obtenu sur l'échantillon Ep3655 correspondant au dépôt de 1 MC d'In(Ga)As sur un substrat de silicium (001). Bien que cet échantillon ne soit pas encapsulé, une analyse RBS préalable a démontré la présence d'arsenic en excès qu'il sera nécessaire de prendre en

compte dans la modélisation. La simulation PowerMeis permettant de jouer sur un grand nombre de variables (taille, densité, forme et composition chimique des nanostructures) il est nécessaire de réunir un maximum d'informations sur l'échantillon afin d'optimiser et de crédibiliser le modèle simulé.

Sur la **Figure IV.7** est représenté le spectre MEIS de l'échantillon Ep3655 ainsi qu'une simulation issue de notre code usuel sans prise en compte des paramètres de la nanostructure. Les quantités de matière et la composition du plan de BQs sont connues par l'analyse RBS. On peut s'apercevoir en effet que les formes des pics simulés correspondant aux rétrodiffusions sur les atomes de gallium, d'arsenic et d'indium ne coïncident pas exactement avec les données expérimentales. En particulier, les bases arrière (basse énergie) des pics sont plus larges sur le spectre expérimental. Cette forme peut être la signature de l'asymétrie des pertes d'énergie ou d'une rugosité de surface dans le cas d'une couche mince ou encore d'une distribution en taille pour des nano-objets en surface.

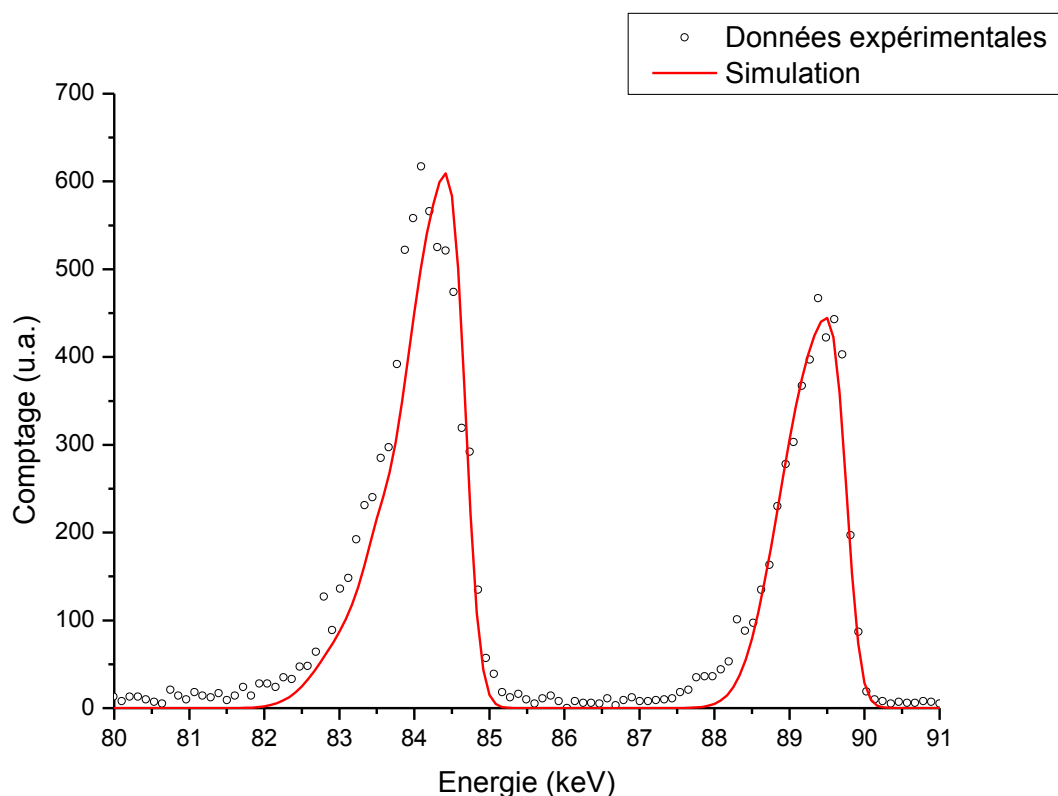


Figure IV.7 : (cercles noirs) Spectre MEIS de l'échantillon Ep3655. Conditions d'analyse : ions ${}^4\text{He}^+$ à 100 keV, incidence à 20° et détection à 124° . (courbe rouge) Simulation de spectre sans prise en compte des caractéristiques géométriques des îlots.

A partir des données AFM (voir **Figure III.16**), nous avons donc modélisé les îlots de l'échantillon Ep3655 par des hémisphères, ou plutôt des sphères tronquées avec pour dimensions une hauteur de 5 nm et un diamètre apparent de 10 nm. La composition moyenne des BQs donnée par la RBS était la suivante : $\text{In}_{23}\text{Ga}_{12}\text{As}_{65}$. Il s'agit bien d'une composition moyenne en raison de la présence d'un peu d'arsenic en excès.

L'utilisation de PowerMeis nécessite de rentrer les pouvoirs d'arrêts et le straggling à travers toutes les compositions sur les trajets aller et retour après rétrodiffusions des ions sur chaque type d'atomes présent dans la cible. La première simulation effectuée est présentée en **Figure IV.8**.

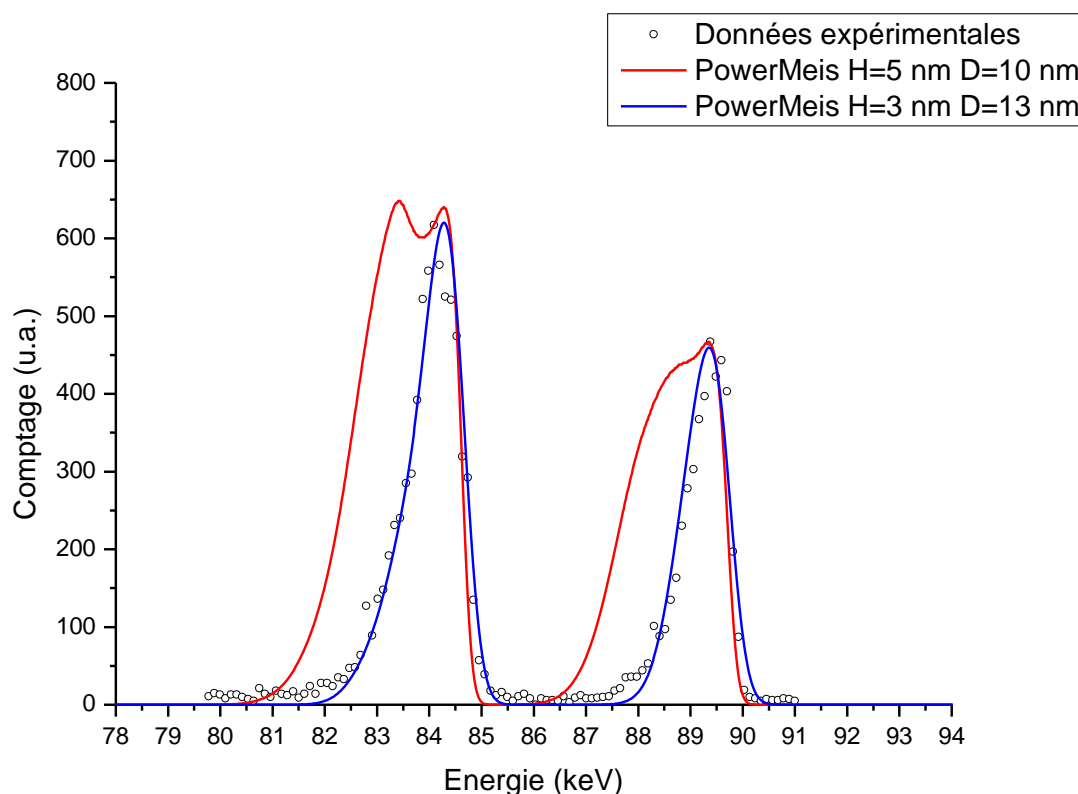


Figure IV.8 : (cercles noirs) Spectre MEIS de l'échantillon Ep3655. Conditions d'analyse : ions $^4\text{He}^+$ à 100 keV, incidence à 20° et détection à 124° . (courbe rouge) Simulation PowerMeis pour une hauteur de boîte de 5 nm et un diamètre apparent de 10 nm. (courbe bleue) Simulation PowerMeis pour une hauteur de boîte de 3 nm et un diamètre apparent de 13 nm.

Il est clair que cette première modélisation ne retranscrit pas l'observation expérimentale. Bien que nous nous soyons basé sur les dimensions données par l'AFM pour 1 MC d'In(Ga)As, la largeur des pics sur la simulation indique clairement que la hauteur des îlots est surestimée.

Afin d'obtenir une simulation plus fidèle au spectre expérimental, nous avons donc modifié les dimensions des îlots dans la simulation. Notons que l'AFM n'a pas été réalisé sur cet échantillon précisément. De plus, certains échantillons passés en AFM présentaient des rapports hauteur/rayon plus faibles que ceux déduits de la courbe présentée en **Figure III.16**. Ainsi, la simulation la plus fidèle a été obtenue pour une hauteur de 3 nm et un diamètre apparent de 13 nm (cf. **Figure IV.8**).

En définitive, le code PowerMeis permet d'obtenir des simulations fidèles à l'observation expérimentale grâce au très grand nombre de paramètres pris en compte. Il permet d'approfondir les informations qui peuvent être tirées d'un spectre MEIS. Mais ceci implique pour l'utilisateur de disposer d'une importante collection d'informations sur l'échantillon pour s'assurer que le modèle simulé décrit bien la réalité : par exemple, deux formes de nanostructures avec des compositions différentes pourraient mener à des simulations identiques. Du fait du grand nombre de degrés de libertés offert par PowerMeis, il convient donc de lever ces ambiguïtés, d'où l'importance de caractérisations complémentaires comme le TEM et l'AFM.

IV.4 Profil de défauts dans les boîtes quantiques d'InAs

IV.4.1 Profil du χ_{min}

Parallèlement à l'étude de la composition du plan de BQs et de l'encapsulant menée sur le spectre MEIS en géométrie aléatoire de l'échantillon Ep3528, nous avons enregistré dans des conditions similaires un spectre en géométrie de canalisation en alignant le faisceau avec la direction [011] du substrat (soit une incidence à 45° environ). Une coupe de ce spectre correspondant à un angle de détection de 103° est présentée en **Figure IV.9**, ainsi que le χ_{min} correspondant.

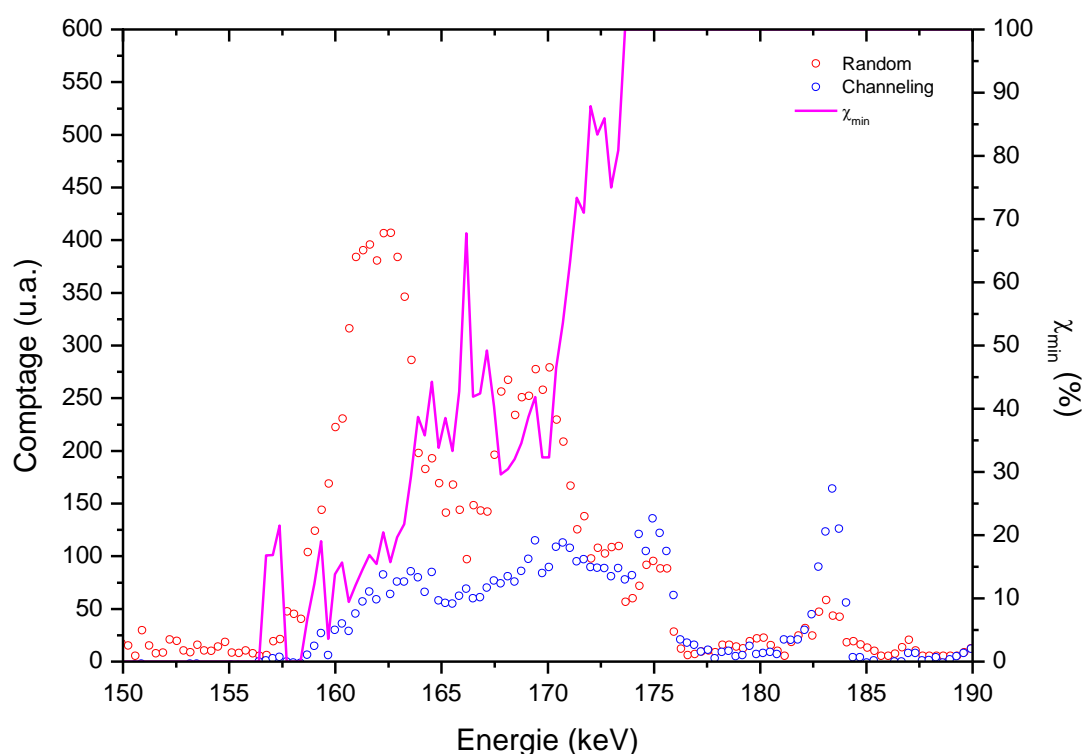


Figure IV.9 : Spectres MEIS (cercles rouges) en géométrie aléatoire et (cercles bleus) en géométrie de canalisation de l'échantillon Ep3528. Conditions d'analyse : ions $^4\text{He}^+$ à 200 keV, incidence à 45° et détection à 103° . (courbe rose) Rendement de canalisation extrait des données expérimentales.

La comparaison des spectres en géométries aléatoire et de canalisation montre une variation du χ_{min} au sein du plan de BQs, et donc l'existence d'un gradient de défauts dans le cristal. Il est en revanche plus difficile d'avoir une interprétation catégorique sur le profil de défauts en raison de la superposition sur les spectres de deux contributions : celle des BQs et celle des espèces en excès. Nous pouvons néanmoins proposer notre propre modèle.

En moyenne, le χ_{min} est plus bas dans la zone du pic arsenic des BQs (de 158 à 166 keV) qu'au niveau du pic indium des BQs (de 158 à 173 keV). Pourtant, en considérant la symétrie du rôle des atomes d'indium et d'arsenic dans un cristal d'InAs, nous sommes en droit d'attendre une variation du χ_{min} identique dans ces deux pics. Nous savons également qu'une forte quantité d'arsenic (près de 10^{15} cm^{-2}) est présente dans l'intégralité de l'encapsulant. Une partie de cet arsenic est localisée entre les îlots et se superpose au signal correspondant à

l'arsenic des BQs. L'autre partie correspond à de l'arsenic au dessus du plan de BQs jusqu'à la surface et se superpose en partie à l'indium des BQs. Ainsi, au regard de la différence du χ_{min} moyen entre ces deux zones de la cible, il apparaît que les atomes d'arsenic présents entre les îlots sont plus nombreux à être en site de substitution dans le cristal de silicium que ceux présents dans la partie supérieure de l'encapsulant. En outre, le χ_{min} atteint 100% entre 173 et 176 keV, zone correspondant uniquement à de l'arsenic proche de la surface.

Cette interprétation s'accorde bien avec ce qui peut être observé sur les images TEM. Ces dernières montrent un encapsulant bien cristallisé entre les îlots, ce qui expliquerait l'effet de canalisation observé sur l'arsenic présent entre les îlots. Le silicium encapsulant est en revanche amorphe directement au dessus des BQs et il y a de nombreux joints de grains dans la partie supérieure de la couche. De plus, les analyses EDX indiquent une ségrégation de l'arsenic à ces joints de grains d'où la quasi absence de canalisation observée sur les spectres MEIS.

Ce constat explique le décalage de χ_{min} entre les régions des pics arsenic et indium. On peut remarquer que malgré ce décalage, l'allure du χ_{min} est similaire dans ces deux régions du spectre : le χ_{min} décroît depuis le haut des BQs jusqu'à leur base. Ceci va dans le sens de notre hypothèse d'un profil de défaut identique pour les atomes d'indium et d'arsenic dans les BQs. Deux raisons peuvent expliquer une telle allure. La première serait la présence de défauts cristallins dans la partie supérieure des îlots permettant leur relaxation plastique alors que la base conserverait de bonnes qualités cristallines. La seconde hypothèse serait l'existence d'au moins deux populations de BQs : une première correspond à de petites boîtes en parfaite relation d'épitaxie avec le substrat et une population de plus grosses boîtes relaxées.

Nous pouvons résumer notre interprétation du profil de défauts par les schémas suivant (**Figure IV.10** et **Figure IV.11**).

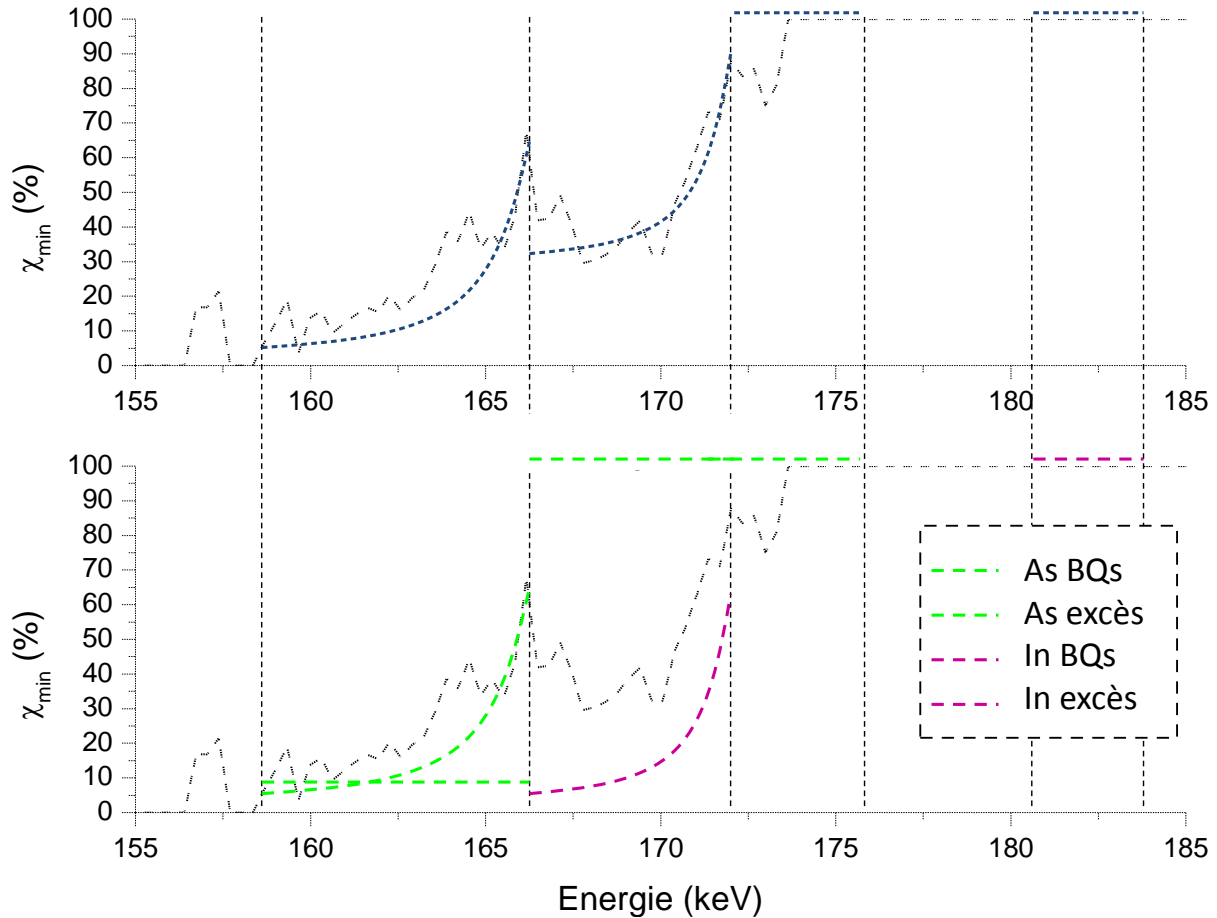


Figure IV.10 : (en haut) Schéma du profil de défauts dans le plan de boîtes et dans la couche cap. (en bas) Décomposition schématique en différentes contributions : arsenic et indium des BQs et espèces en excès.

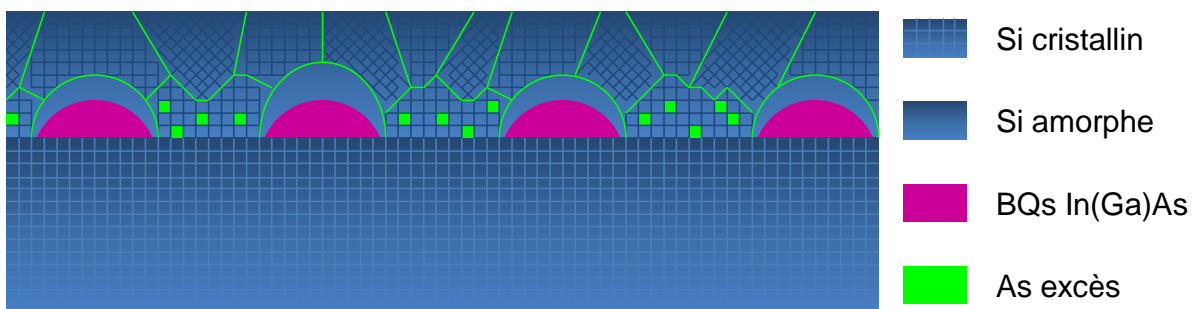


Figure IV.11 : Schéma de la morphologie de l'échantillon Ep3528 analysé par MEIS : la couche cap est composée de silicium bien épitaxié entre les îlots et contenant de l'arsenic substitutionnel. Le silicium est amorphe directement à l'aplomb des îlots puis cristallise plus haut en différents grains. De l'arsenic ségrège aux joints de grains.

IV.4.2 Comparaison avec la RBS-C

D'après notre profil expérimental, le χ_{min} dans les BQs varie autour d'une valeur de 20% pour l'arsenic et de 45% pour l'indium. Cette valeur est bien plus faible que ce qui a été mesuré en RBS-C : 45% pour l'arsenic et 76% pour l'indium (cf. **Table III.6**).

Un effet physique explique une telle différence. Nous savons que au-dessus des BQs se trouve une zone de silicium amorphe et que de façon globale, la couche cap comporte des joints de grains. En d'autres termes, nous sommes en droit de nous attendre à un effet d'interface cristal-amorphe lors de l'entrée des ions incidents dans le plan de BQs. Ainsi, les premiers atomes dans le haut des BQs vont entraîner plus de rétrodiffusions que les atomes sous-jacents, de façon analogue à ce qu'il se passe en surface avec la formation du cône d'ombre. Or, comme pour les atomes en surface, le nombre d'atomes à l'interface qui engendrent des rétrodiffusions dépend du rapport ρ/R_C (cf. **Figure II.13**) et donc de l'énergie des ions incidents.

Dans la partie **II.4**, nous avons calculé le nombre d'atomes par rangée qui contribuaient à la formation du pic de surface dans le cas d'ions $^4\text{He}^+$ de 2 MeV : 2,6 pour l'arsenic et 2,2 pour l'indium. En réitérant ce calcul pour une énergie initiale des ions de 200 keV, nous trouvons des rapports ρ/R_C de 0,26 (As) et 0,3 (In) et donc qu'un seul atome par rangée est impliqué dans le signal de surface. A plus basse énergie, il y a moins d'atomes des BQs qui génèrent des rétrodiffusions. Le χ_{min} moyen des BQs peut être vu comme la somme pondérée d'une contribution d'interface ($\chi_{min} = 100\%$) et d'une contribution « volumique » avec un χ_{min} dépendant de la quantité de défauts présents dans les îlots. La contribution de l'interface InAs/Si amorphe étant plus importante à haute énergie, il n'est pas étonnant que le χ_{min} moyen mesuré en RBS-C soit plus grand. Notons enfin que si en RBS-C la résolution ne permet pas de distinguer les contributions, la remontée du χ_{min} dans les BQs vue en MEIS est probablement en partie due au pic d'interface.

En reprenant les résultats PowerMeis sur les dimensions des îlots (cf. **IV.3**), les valeurs moyennes de χ_{min} en RBS-C et en MEIS, et le nombre d'atomes par rangée contribuant au signal d'interface, nous pouvons estimer le χ_{min} provenant de la contribution « volumique » qui devrait être similaire en RBS-C et en MEIS.

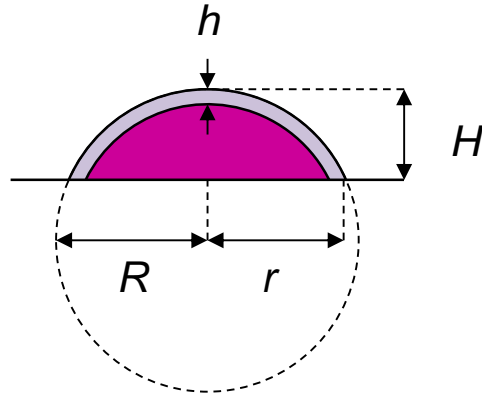


Figure IV.12 : Schéma d'une sphère tronquée de hauteur H et de rayon apparent r modélisant les BQs. La zone claire d'épaisseur h représente les atomes participant au signal de surface/interface.

Le nombre d'atomes par rangée contribuant au signal d'interface peut être exprimé en épaisseur équivalente sachant qu'une monocouche d'InAs fait 0,3 nm d'épaisseur. En calculant le volume total d'une BQ et le volume interne correspondant à une BQ privée des atomes contribuant au signal d'interface, nous pouvons remonter à la proportion x qui pondère les deux contributions (interface et volumique) dans l'expression du χ_{min} moyen :

$$(\chi_{min})_{moyen} = x \cdot (\chi_{min})_{vol} + (1 - x) \quad (\text{IV.1})$$

Le volume V_{ST} d'une sphère tronquée de hauteur H et de rayon R est donné par :

$$V_{ST} = \pi R^3 \left[\frac{2}{3} + \frac{H-R}{R} - \frac{1}{3} \left(\frac{H-R}{R} \right)^3 \right] \quad (\text{IV.2})$$

Connaissant le rayon apparent r de la sphère, on peut en déduire le rayon R avec :

$$R = \frac{r^2 + H^2}{2H} \quad (\text{IV.3})$$

Nous avons résumé nos calculs dans la **Table IV.2** :

2 MeV (RBS-C)							
h (nm)	Volume total				x	χ_{min} « moyen »	χ_{min} « volumique »
0,7	H (nm)	r (nm)	R (nm)	V_{ST} (nm ³)	0,54	76%	56%
	3	6,5	8,5	213			
	Volume interne						
	H (nm)	r (nm)	R (nm)	V_{ST} (nm ³)			
	2,3		7,8	115			
200 keV (MEIS)							
h (nm)	Volume total				x	χ_{min} « moyen »	χ_{min} « volumique »
0,3	H (nm)	r (nm)	R (nm)	V_{ST} (nm ³)	0,79	45%	30%
	3	6,5	8,5	213			
	Volume interne						
	H (nm)	r (nm)	R (nm)	V_{ST} (nm ³)			
	2,7		8,2	168			

Table IV.2 : Calcul du χ_{min} caractéristique du volume des BQs (pour l'indium) en soustrayant la contribution des atomes à l'interface avec le silicium amorphe au sommet des îlots.

Nous ne retrouvons pas de valeur identique pour le χ_{min} « volumique » dans le cas de la RBS-C et du MEIS. Mais ce calcul, certes approximatif, a le mérite de montrer l'importance de l'effet d'interface sur les χ_{min} mesurés, en particulier lorsque nous travaillons à haute énergie. Notons que nous n'avons pas pris en compte que le χ_{min} de l'indium en MEIS se superpose à celui de l'arsenic du cap. De même, en RBS, le χ_{min} intègre aussi le contribution de l'indium de surface qui ne canalise pas. Dans les deux cas, les χ_{min} sont donc plus faibles en réalité.

IV.4.3 Intensité du signal en surface

Un dernier point qui n'a pas encore été évoqué à la lecture de la **Figure IV.9** est que le signal correspondant aux rétrodiffusions sur les atomes d'arsenic et d'indium en surface est plus important sur le spectre en géométrie de canalisation que sur le spectre en géométrie aléatoire. Il est bien sûr physiquement impossible que le χ_{min} soit supérieur à 100% : cet artefact peut être interprété par un effet de pulvérisation par le faisceau des atomes d'arsenic et d'indium en surface. L'expérience de canalisation ayant été effectuée la première dans le temps, il restait moins de matière en surface lorsque nous avons enregistré le spectre en géométrie aléatoire. Cet effet de pulvérisation sera discuté plus en détail dans la partie **IV.7**.

IV.5 Profil de déformation : étude d'un cas modèle Si/SiGe/Si

Nous proposons ici de présenter la capacité du MEIS à obtenir le profil de déformation de la cible analysée dans un cas modèle. Il s'agit d'une hétérostructure Si/SiGe/Si qui a donné lieu à une publication [107].

IV.5.1 Principe

Il est possible d'utiliser l'effet de blocage pour accéder à la déformation d'un cristal. Comme cela a été présenté en **II.5**, il s'agit d'aligner le détecteur avec une famille d'axes ou de plans cristallographiques de bas indice pour observer l'ombre des rangées atomiques. Le TEA, qui présente l'avantage de collecter les particules rétrodiffusées sur une gamme angulaire étendue (une vingtaine de degrés) en discernant les différents angles de diffusion, se couple extrêmement bien aux expériences de blocage.

La position d'un axe du cristal, et donc l'ombre correspondante observée dans la distribution de particules collectées par le TEA, est directement reliée à des rapports de paramètres de maille. Ainsi, si ce rapport varie (à cause d'une mise en tension ou en compression du matériau) la position de l'axe varie également (**Figure IV.13**).

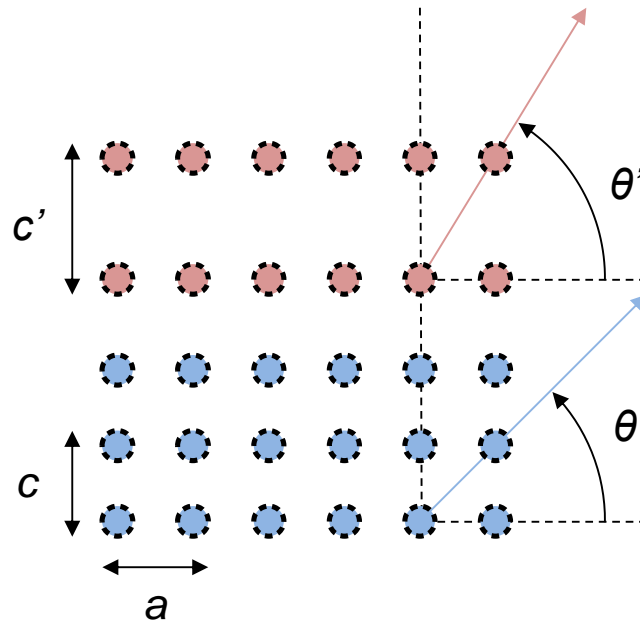


Figure IV.13 : Schéma illustrant la variation de la position angulaire d'un axe cristallographique entre (en rouge) une couche élastiquement contrainte et (en bleu) un matériau de référence.

Dans le cas d'un cristal de géométrie cubique, si nous notons a le paramètre de maille dans le plan, c le paramètre de maille dans la direction de croissance - direction $[001]$ - et θ_{min} l'angle correspondant à la direction de blocage de l'axe $[011]$, nous pouvons écrire la relation suivante :

$$\tan \theta_{min} = \frac{c}{a} \quad (\text{IV.4})$$

Il est alors facile de calculer la déformation ε du cristal définie par :

$$\varepsilon = \frac{c-a}{a} \quad (\text{IV.5})$$

En combinant **IV.4** et **IV.5**, on obtient donc :

$$\varepsilon = \tan \theta_{min} - 1 \quad (\text{IV.6})$$

Du point de vue expérimental, nous allons centrer le TEA en face d'un axe de la famille [011] et enregistrer le spectre MEIS 2D. Le profil de déformation sera alors obtenu en extrayant la position angulaire du minimum de signal - c'est-à-dire θ_{min} - en fonction de l'énergie, et donc de la profondeur dans la cible.

IV.5.2 Application à une hétérostructure Si/SiGe/Si

Notre échantillon modèle est composé d'une couche de $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$ de 12 nm d'épaisseur sur un substrat de silicium (001) et recouverte d'une couche mince de 3 nm d'épaisseur de silicium (**Figure IV.14**). Les deux couches ont été déposées à 650 °C par dépôt chimique en phase vapeur sous pression réduite (ou RP-CVD pour *Reduced Pressure Chemical Vapor Deposition*).

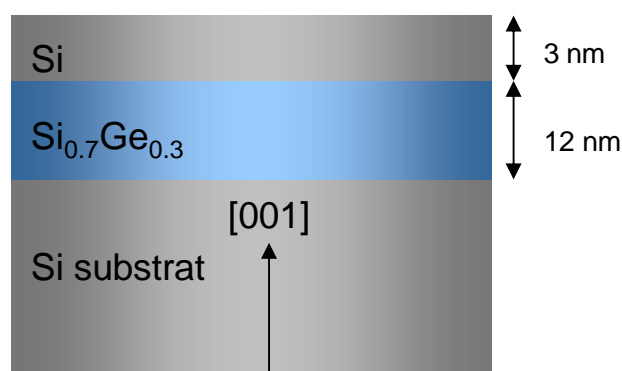


Figure IV.14 : Schéma de l'hétérostructure Si/SiGe/Si réalisée en RP-CVD et analysée par MEIS.

Le paramètre de maille du SiGe dépend de la stœchiométrie entre silicium et germanium. Pour du $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$, la différence de paramètre de maille avec le silicium est de 1,26 %, ce qui implique que la couche de SiGe doit être contrainte en compression. La possibilité que cette couche soit plastiquement relaxée est écartée car l'épaisseur critique au-delà de laquelle il y a relaxation est d'environ 120 nm [108]. En conséquence, la fine couche de silicium superficiel ne devrait pas être contrainte.

a Procédure expérimentale

Une analyse préalable en double alignement a été effectuée à 200 keV avec des ions $^4\text{He}^+$ en alignant le faisceau suivant la direction [011] et le détecteur suivant la direction [0-11] (**Figure IV.15**). Le double alignement est en effet une configuration idéale pour l'étude de couches amorphes (comme l'oxyde natif du silicium) puisque le signal provenant des parties ordonnées de la cible est atténué d'un facteur de l'ordre de $1/\chi_{min}^2$ soit environ 6.10^2 dans le silicium. La couche de SiO_2 est donc mise en exergue et sa reproduction par une simulation permet la détermination de son épaisseur : nous trouvons 2 nm de SiO_2 . Ainsi, sur les 3 nm initiaux de silicium, 1 nm a été oxydé, laissant 2 nm de silicium épitaxié.

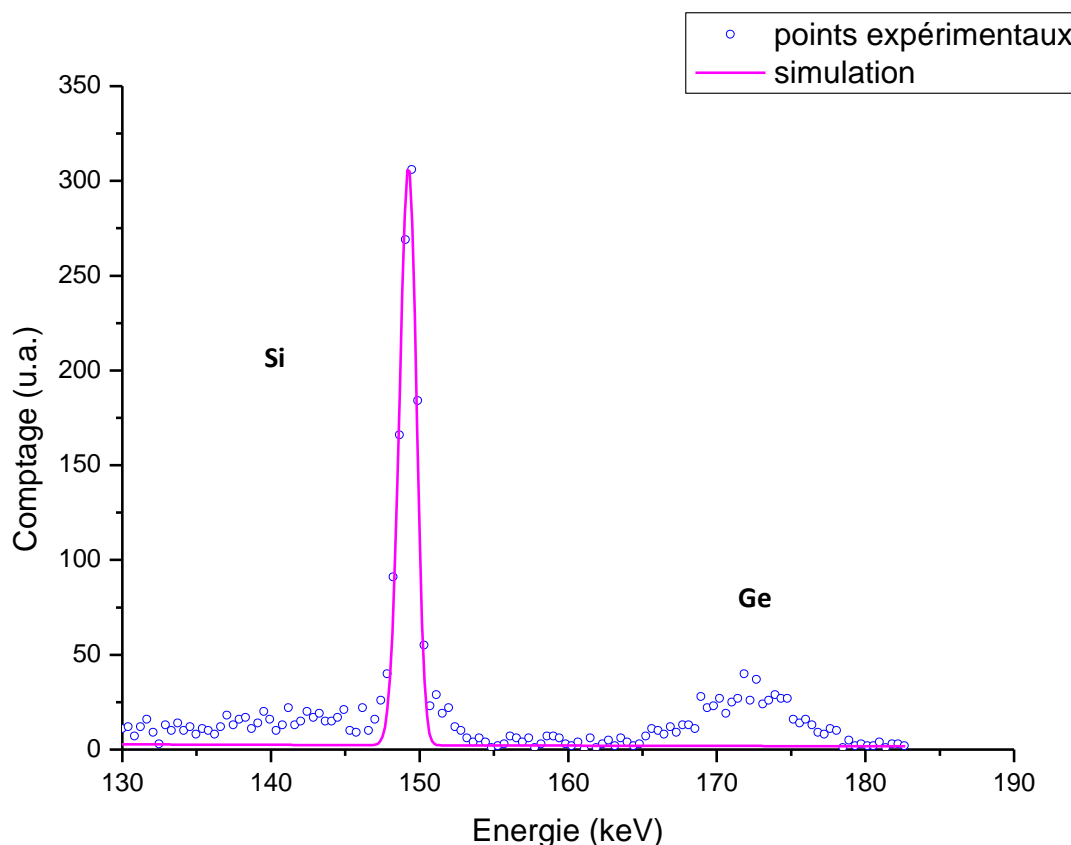


Figure IV.15 : (cercles bleus) Spectre MEIS en énergie d'une hétérostructure Si/SiGe/Si en configuration de double alignement et (courbe rose) simulation d'une couche de $4,64.10^{15} \text{ cm}^{-2}$ de SiO_2 . Conditions d'analyse : ions $^4\text{He}^+$ à 200 keV, incidence à -45° et détection à 90° .

Le spectre MEIS 2D présenté en **Figure IV.16** a été enregistré en désalignant le faisceau d'ions $^4\text{He}^+$ à 100 keV de $3,5^\circ$ par rapport à l'axe [011] pour éviter les phénomènes de canalisation et en centrant le détecteur à environ 90° pour être face à la direction [0-11] du substrat.

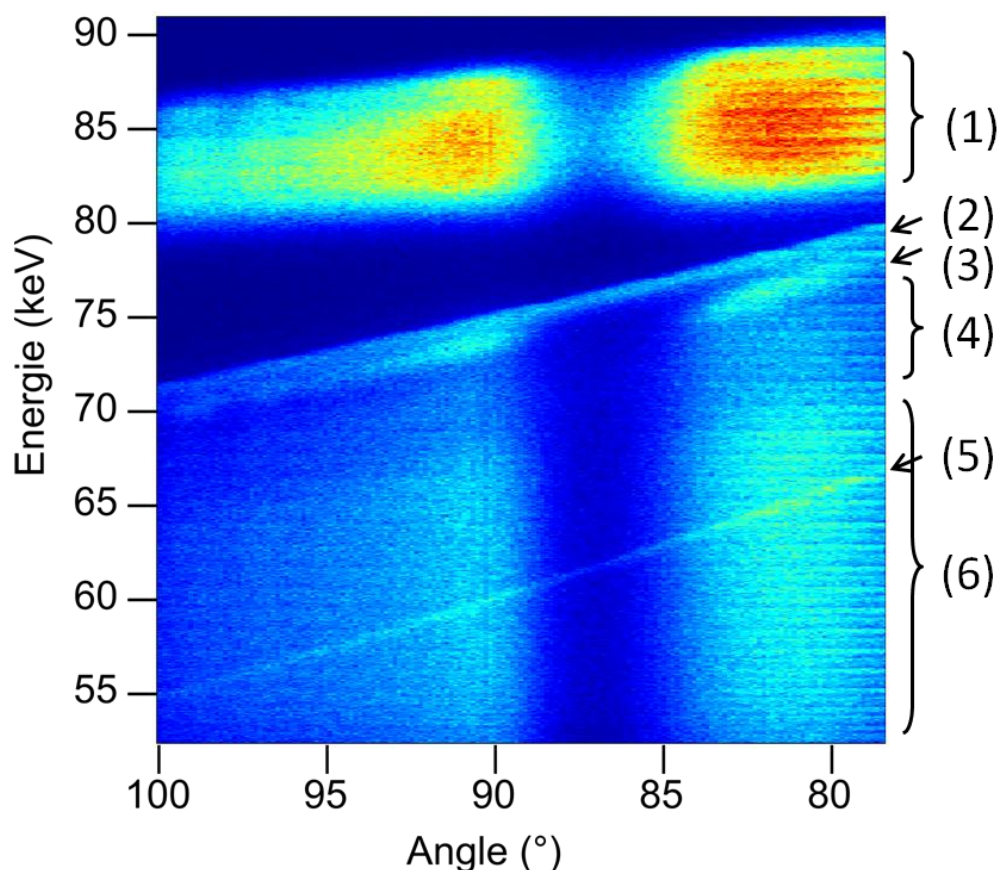


Figure IV.16 : Spectre MEIS 2D d'une hétérostructure Si/SiGe/Si. Le signal se décompose de la sorte : (1) Ge de la couche SiGe, (2) Si de l'oxyde natif, (3) Si de la couche Si, (4) Si de la couche SiGe, (5) O de l'oxyde natif et (6) Si du substrat. Conditions d'analyse : ions $^4\text{He}^+$ de 100 keV, incidence à $48,5^\circ$ et détection à 89° .

Le signal correspondant aux rétrodiffusions sur les différents éléments de la cible apparaît sous la forme de bandes inclinées. Cette inclinaison est la conséquence directe de la dépendance du facteur cinématique K avec l'angle de diffusion (cf. équation **II.10**). On visualise très bien sur tout le spectre la direction de blocage entre 85° et 90° correspondant à l'ombre de l'axe [0-11], hormis pour les bandes correspondant à l'oxyde natif amorphe. On peut également remarquer que le minimum de signal se décale vers les petits angles au niveau de la couche de silicium supérieure, ce qui indique clairement un changement de l'état de contrainte entre le SiGe et la couche de silicium.

Afin d'avoir des informations plus quantitatives, nous avons tracé le profil de déformation de la structure pour le silicium à partir de ces données. Il a été nécessaire d'appliquer une transformée géométrique au spectre 2D pour obtenir des coupes angulaires à profondeur constante. Effectivement, du fait de la dépendance de K avec l'angle de diffusion, l'échelle en énergie ne peut être directement reliée à une échelle en profondeur. Connaître l'expression de $K(\theta)$ revient à connaître l'évolution de l'énergie après rétrodiffusion en surface en fonction de l'angle de diffusion que nous noterons $E_1(\theta)$. Sur les 22° correspondants à la plage de détection du TEA, il est raisonnable d'assimiler $E_1(\theta)$ à l'équation d'une droite affine $E_2(\theta)$ car K varie quasi linéairement avec θ (**Figure IV.17**).

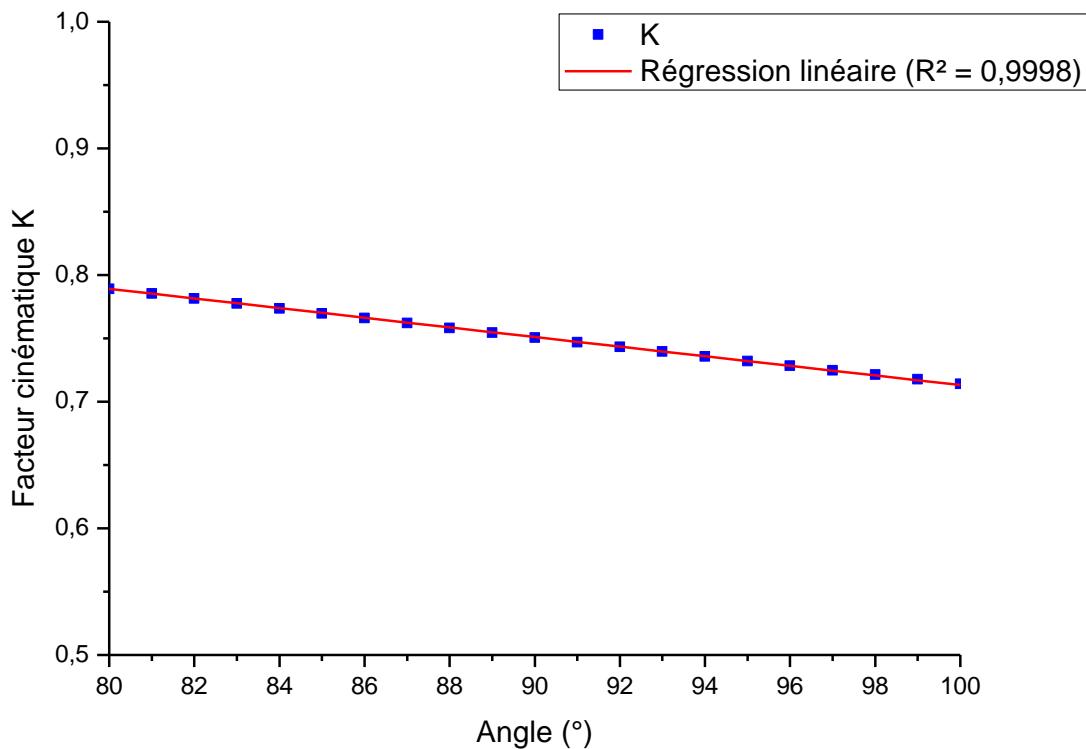


Figure IV.17 : (points bleus) Variations du facteur cinématique K pour un ion hélium diffusant sur un atome de silicium et (courbe rouge) ajustement des données par une droite affine avec un coefficient de corrélation de 0,9998.

Les données 2D, qui peuvent être vues comme une matrice de dimension (m,n) , ont alors été interpolées avec un maillage serré afin de connaître les valeurs du signal le long de la droite $E_2(\theta)$. Ces valeurs ont ensuite été reportées sur la ligne d'une matrice vierge. L'opération a été

répétée en repiquant les valeurs du signal le long d'une nouvelle droite décalée à l'origine d'une quantité ΔE fixée par l'utilisateur. La nouvelle matrice est donc remplie ligne par ligne en réitérant le processus (**Figure IV.18**).

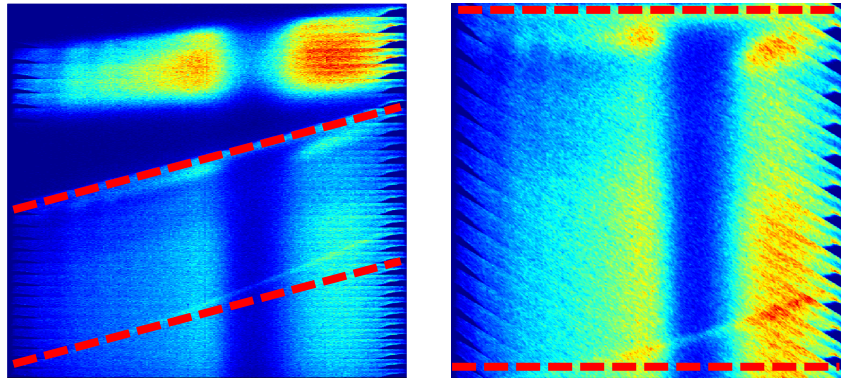


Figure IV.18 : *Illustration de la transformation géométrique appliquée à la partie « silicium » du spectre MEIS 2D. (à gauche) Spectre MEIS 2D original et (à droite) image redressée.*

La démarche a ensuite été la suivante : nous avons extrait des coupes angulaires à profondeur constante à partir du spectre « redressé » et avons déterminé pour chaque coupe l'angle correspondant au minimum de signal. Cet angle est déterminé grâce à un ajustement des données par un polynôme du second degré. Il suffit ensuite d'appliquer l'équation **IV.6** pour obtenir le profil de déformation (**Figure IV.19**). Notons que nous avons pris comme référence la couche de SiGe contrainte, où la déformation attendue est de 2,03 % par rapport au silicium substrat.

b Résultats

Nous observons bien une diminution de la déformation dans la couche supérieure de silicium. Cependant, même dans sa partie supérieure, la déformation n'est pas nulle. Le SiGe étant contraint, il devrait présenter un paramètre de maille dans le plan identique à celui du silicium substrat et donc la couche supérieure de silicium ne devrait pas être déformée (comme l'indique la simulation de la **Figure IV.19**). Ceci s'explique en fait par l'inter-diffusion de Ge dans la couche cap qui peut être mise en évidence par le profil chimique issu d'un spectre MEIS enregistré en géométrie aléatoire.

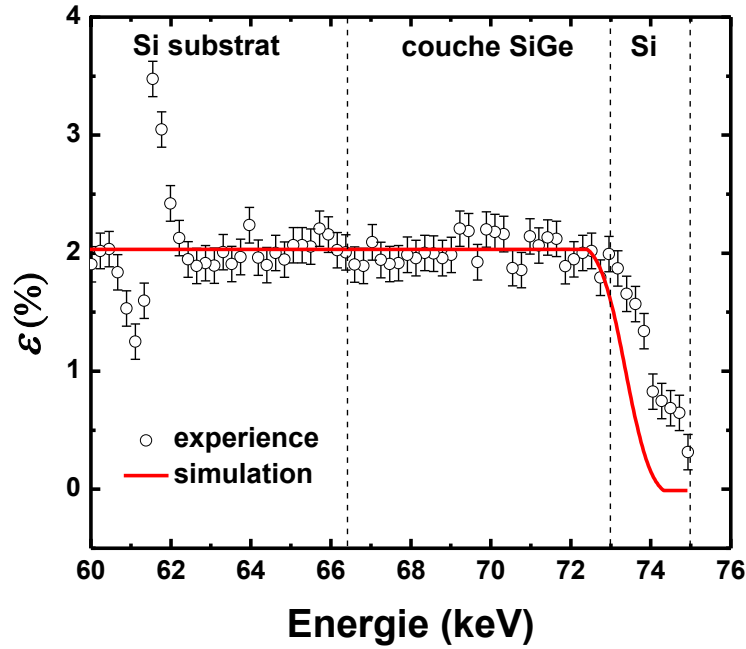


Figure IV.19 : (cercles) Profil de déformation du silicium depuis le substrat jusqu'à la couche en surface et (courbe rouge) simulation de la déformation issue de la théorie élastique par éléments finis.

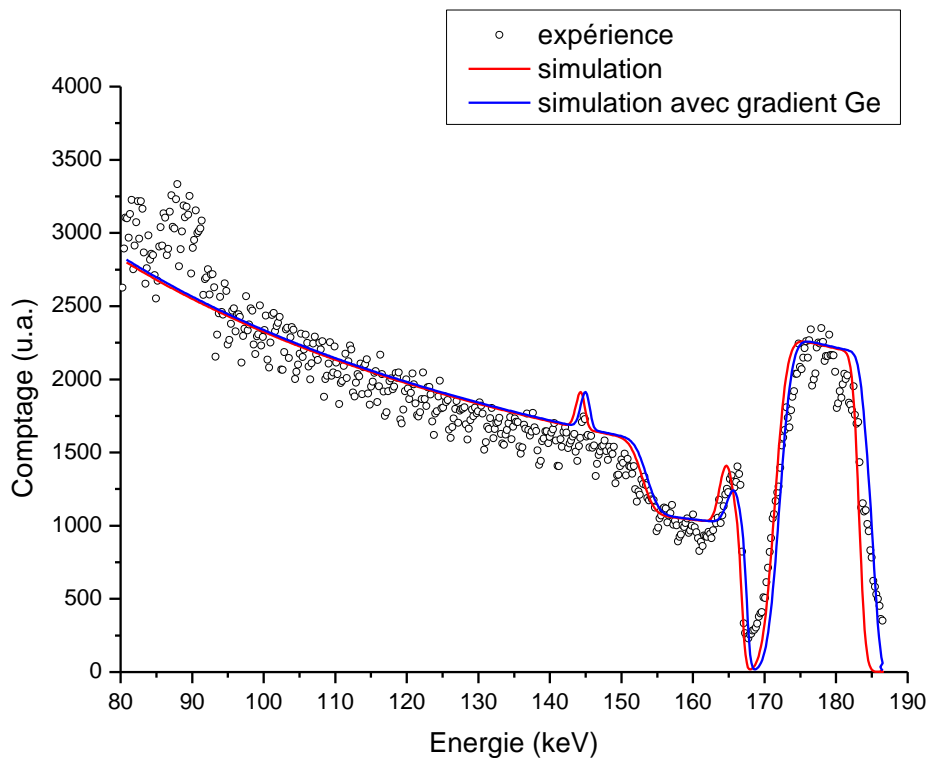


Figure IV.20 : (cercles) Spectre MEIS en énergie dans une configuration aléatoire et simulations (courbe bleue) avec ou (courbe rouge) sans gradient de Ge dans la couche de Si supérieure.

En effet, l'étude du spectre aléatoire (**Figure IV.20**) met en évidence la présence de Ge plus proche de la surface que prévu. En réinjectant ce gradient dans notre simulation, nous obtenons un modèle qui s'ajuste bien aux données expérimentales (**Figure IV.21**). En fait, il faut voir la couche de silicium supérieure comme une couche de SiGe avec une concentration en Ge décroissante. Ce résultat, bien qu'inattendu, montre la puissance de l'analyse MEIS pour coupler informations chimiques et structurales.

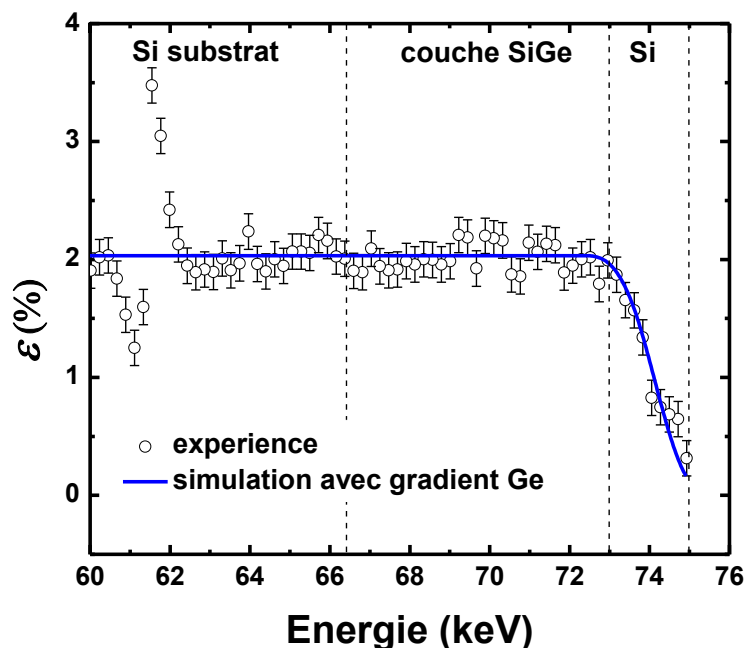


Figure IV.21 : (cercles) Profil de déformation du silicium depuis le substrat jusqu'à la couche en surface et (courbe bleue) simulation de la déformation issue de la théorie élastique par éléments finis prenant en compte la diffusion de Ge dans la couche de silicium supérieure.

D'autres points importants peuvent être discutés à la vue du profil et concernent la déformation dans la partie du substrat sondée par l'analyse MEIS. Une variation forte et brusque de la déformation est visible autour de 61,5 keV. Il s'agit en fait d'un artefact causé par le signal correspondant à l'oxygène présent dans l'oxyde natif qui se superpose au signal du silicium. Mis à part cet artefact, la déformation dans le substrat est identique à celle de la couche de SiGe, ce qui est au premier abord assez surprenant. Nous avons donc mesuré la déformation dans le substrat et dans la couche de SiGe par d'autres techniques : par XRD, par HRTEM et par diffraction d'électrons par faisceau nanométrique (ou NBED pour *Nanobeam Electron Diffraction*) (**Figure IV.22**) [109]. Les trois techniques parviennent au même

constat : le substrat n'est pas déformé. De plus, elles confirment que la couche de SiGe est déformée à un peu plus de 2 %. Remarquons au passage que ni les rayons X, ni le NBED n'ont été capable d'aller sonder la déformation dans la couche de silicium supérieure. Cette couche est trop fine pour donner des pics de diffraction détectables en XRD. Elle est également trop fine devant la taille de la sonde en NBED qui fait 6 nm de diamètre.

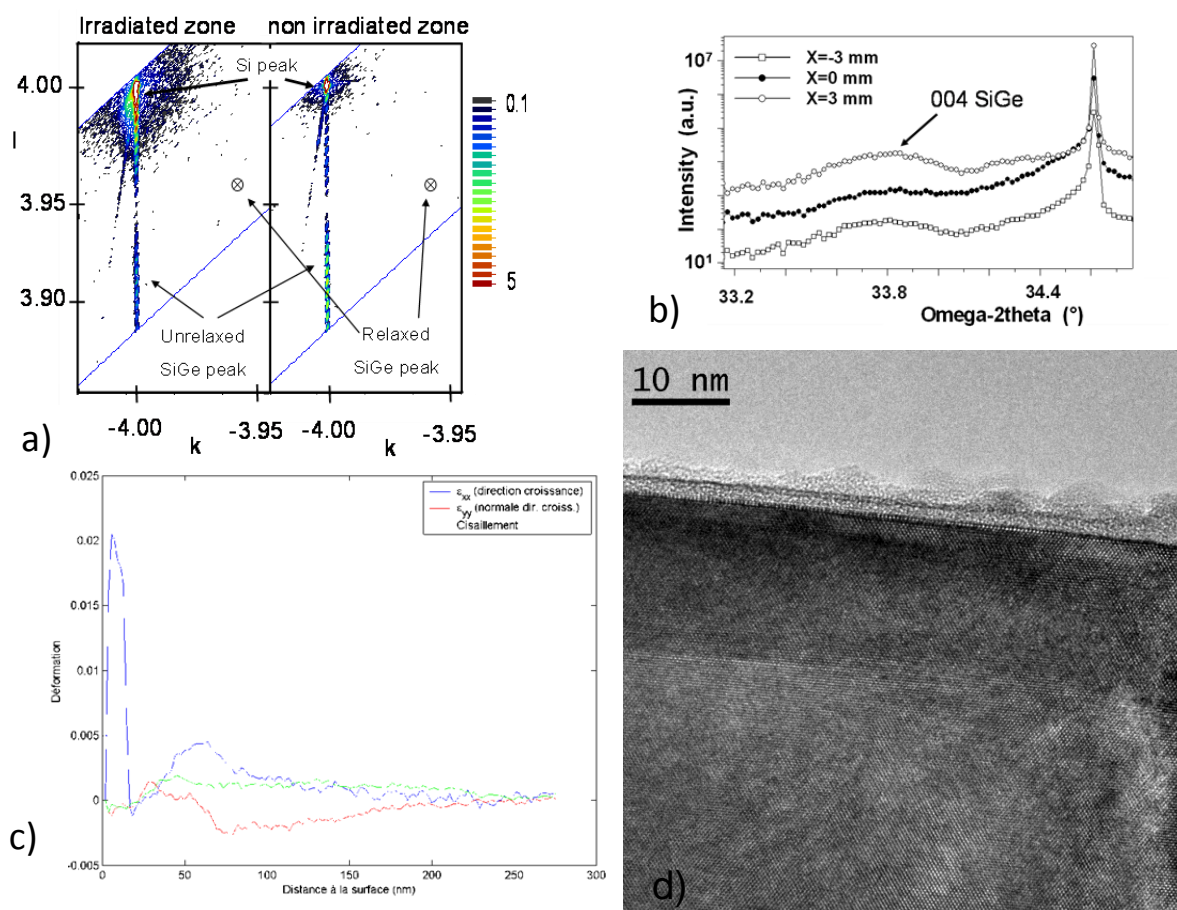


Figure IV.22 : Résultats XRD, NBED et HRTEM obtenus sur une hétérostructure Si/SiGe/Si. (a) Cartographies XRD de l'espace réciproque. (b) Scan ω - 2θ à différentes positions de l'échantillon : zone irradiée ($x=0$ nm) ou non irradiée par le faisceau MEIS ($x=\pm 3$ mm). (c) Profil de déformation extrait de l'analyse NBED. (d) Cliché HRTEM de la zone irradiée par le faisceau.

La déformation du substrat à l'interface avec la couche de SiGe n'est donc pas une déformation physique mais un autre artefact propre à l'analyse MEIS. Nous l'expliquons par un effet de canalisation des ions sur le trajet retour après rétrodiffusion sur les atomes de silicium du substrat. Il est probable que ces ions soient canalisés par la suite dans la couche de

SiGe et ressortent alors avec une distribution similaire aux ions ayant rétrodiffusé dans la couche de SiGe.

Cet effet est a priori possible si l'épaisseur de la couche est plus grande que la demi-longueur d'onde de canalisation $\lambda_{1/2}$ [110] :

$$\lambda_{1/2} = \frac{d}{\Psi_C} \quad (\text{IV.7})$$

où d est la distance moyenne entre les rangées atomiques et Ψ_C l'angle critique de canalisation (cf. équation II.45). Pour des ions $^4\text{He}^+$ d'environ 70 keV, soit l'énergie des ions après rétrodiffusion sur un atome de silicium du substrat, $\Psi_C = 2,41^\circ$ dans le $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$ suivant la direction [0-11]. Ceci conduit à une demi-longueur d'onde $\lambda_{1/2} = 9,3$ nm. Cette longueur caractéristique étant inférieure à l'épaisseur de SiGe, il y a possibilité pour les ions de canaliser dans cette couche.

Pour valider cette hypothèse, il faudrait par la suite répéter l'expérience en faisant varier l'énergie des ions ou en faisant varier l'épaisseur de la couche de SiGe pour montrer que l'alignement de la direction de blocage du substrat sur celle du SiGe est liée à la valeur de $\lambda_{1/2}$. Cet effet de déviation du faisceau par canalisation est notamment abordé par Allen et al. [111] dans le cas de super-réseaux GaAsP/GaAs où une résonance de canalisation est observée pour des épaisseurs de couches égales à $\lambda_{1/2}$.

IV.6 Etude de la déformation dans les boîtes quantiques d'InAs

L'état de déformation des îlots est une question cruciale du point de vue des propriétés optiques des BQs. Le fort désaccord de paramètre de maille entre InAs et Si tend à provoquer la relaxation plastique des îlots par la génération de dislocations. Dans cette partie nous étudions la déformation de BQs d' InAs par la méthode présentée en IV.5 ainsi qu'à l'aide de cartographies de l'espace direct du cristal. Les deux méthodes tirent parti de l'effet de blocage des ions en sortie de l'échantillon.

IV.6.1 Profil de déformation

Afin d'obtenir le profil de déformation, un spectre MEIS 2D en géométrie de blocage a été enregistré à l'aide d'un faisceau d'ions ${}^4\text{He}^+$ de 200 keV sur l'échantillon Ep3528 (**Figure IV.23**). Le faisceau arrivait avec une incidence de 15° par rapport à la normale de l'échantillon et le TEA a été placé à 125° , de sorte à être face à la direction [0-11] du substrat.

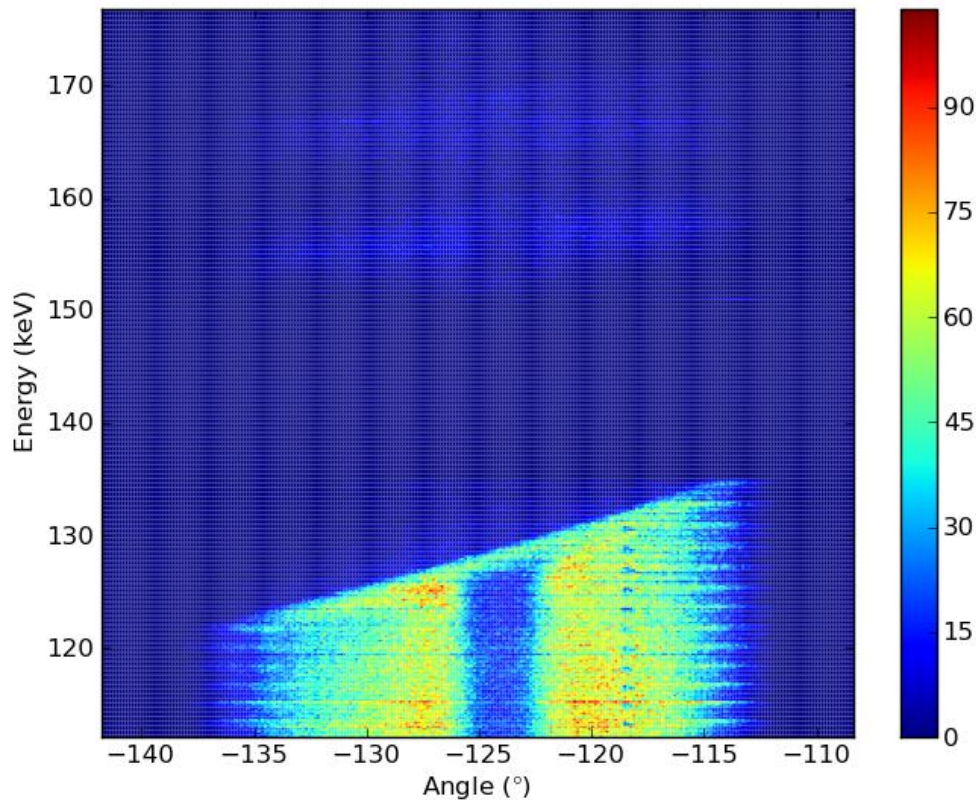


Figure IV.23 : Spectre MEIS 2D de l'échantillon Ep3528. Conditions d'analyse : ions ${}^4\text{He}^+$ de 200 keV, incidence à 15° et détection à 125° .

On observe très bien l'ombre de l'axe [0-11] aux alentours de 124° dans le bas du spectre correspondant aux rétrodiffusions sur les atomes de silicium. Afin d'étudier la variation de la déformation en fonction de la profondeur dans les BQs et dans la couche cap, il a été nécessaire de redresser l'image séparément pour les signaux silicium, arsenic et indium. En effet $K(\theta)$ dépend également de M_2 (cf. équation **II.10**).

Malheureusement, l'utilisation de l'algorithme permettant de déterminer précisément la position angulaire du minimum de signal sur les parties arsenic et indium ne donne pas de résultats satisfaisants. En effet, le peu de signal collecté provenant des BQs est suffisamment bruité pour biaiser l'algorithme dans sa recherche de minimum local. Afin d'extraire malgré tout une information sur l'état de déformation des BQs, nous avons intégré les signaux arsenic et indium sur l'intégralité de leur pics respectifs. Cette procédure apporte donc une information générale sur l'état de déformation des îlots, mais ne permet évidemment pas de profiler cette déformation. Ces spectres ou coupes angulaires sont présentés en **Figure IV.24** et accompagnés de coupes prises à différentes profondeurs dans le silicium. La plus profonde de ces coupes, correspondant à du silicium substrat supposé non contraint, nous a servi de référence pour le calcul de ε .

On peut d'ores et déjà remarquer que le spectre angulaire correspondant à l'indium reste très bruité et l'effet de blocage moins marqué malgré l'intégration du signal sur une plus large gamme d'énergie. Ceci est en partie dû à la présence d'atomes d'arsenic dans la matrice de silicium qui ne sont pas en site (cf. **IV.3**) et dont le signal correspondant s'ajoute à celui de l'indium. Les déformations calculées à partir de ces coupes sont présentées en **Table IV.3**.

Coupe	θ_{min} (°)	ε (%)
Silicium z = 26 nm	124,0 ± 0,1	0,0 ± 0,3
Silicium z = 23 nm	124,0 ± 0,1	0,0 ± 0,3
Silicium z = 22 nm	124,0 ± 0,1	0,0 ± 0,3
Silicium z = 20 nm	124,0 ± 0,1	0,0 ± 0,3
Arsenic (BQs)	124,1 ± 0,1	0,3 ± 0,3
Indium (BQs)	124,0 ± 0,1	0,0 ± 0,3

Table IV.3 : Déformation du cristal calculée d'après le spectre MEIS en configuration de blocage pour différentes profondeurs et différents éléments de l'échantillon Ep3528.

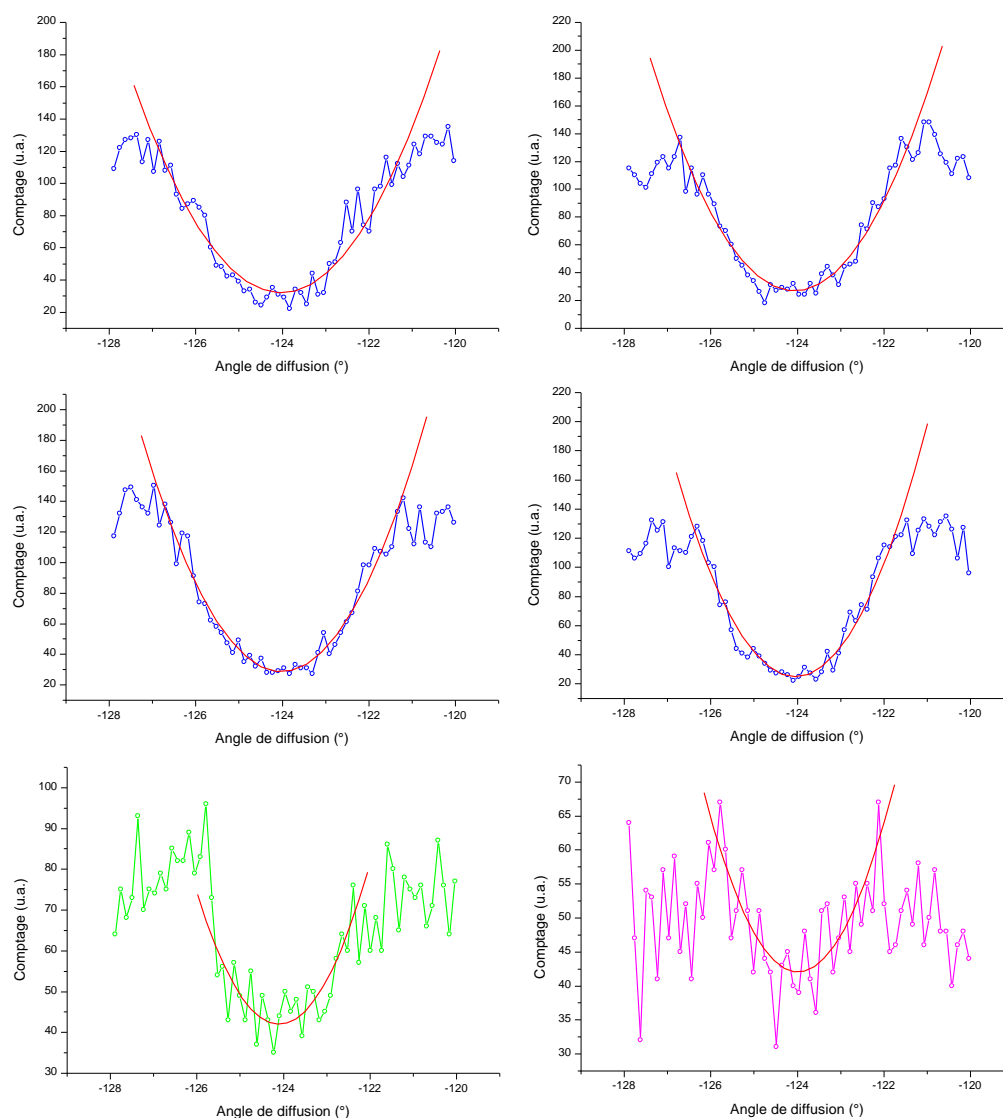


Figure IV.24 : Coupes angulaires correspondant à différentes profondeurs et à différents éléments de la cible avec les ajustements polynomiaux correspondants. De bas en haut et de gauche à droite : silicium à des profondeurs $z = 26 \text{ nm}$, $z = 23 \text{ nm}$, $z = 22 \text{ nm}$, $z = 20 \text{ nm}$, arsenic du plan de BQs, et indium du plan de BQs.

Le silicium est entièrement relaxé, ce qui était prévisible. Au contraire, une déformation résiduelle de 0,3% est mesurée pour l'arsenic au niveau du plan de BQs, bien que cette valeur soit égale à la limite de résolution théorique évaluée à 3.10^{-3} . Nous sommes bien loin des 11,6% attendu pour de l'InAs en parfaite relation d'épitaxie avec le silicium, mais nous avons déjà constaté, grâce aux analyses en canalisation et au TEM, la présence de défauts dans les

îlots entraînant leur relaxation plastique. De plus, aucune déformation n'est mesurée pour les atomes d'indium : les îlots sont relaxés à la précision expérimentale près.

IV.6.2 Figures de pôles cristallographiques

Nous proposons dans cette partie d'étudier la déformation des BQs de façon plus générale. Il est en effet possible d'obtenir une vue d'ensemble de la position des axes et des plans cristallographiques en combinant l'effet de blocage à l'utilisation d'un détecteur 2D [112]. Outre des informations sur la déformation du plan de BQs, cette méthode donne aussi accès à la rotation du cristal.

a Principe

De telles figures sont obtenues en fixant l'énergie de passage du TEA de sorte à ce que seuls les ions ayant rétrodiffusé sur un certain élément à une certaine profondeur dans la cible puisse être collectés. La distribution angulaire correspondante est enregistrée, puis la cible est tournée d'un petit incrément angulaire autour de sa normale et l'opération est répétée (**Figure IV.25**).

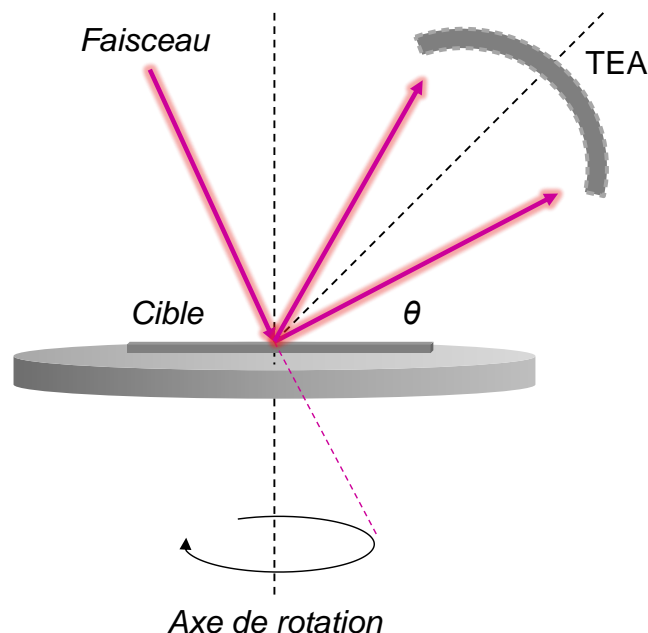


Figure IV.25 : Schéma de principe pour l'acquisition de figures de pôles cristallographiques : le TEA collecte la distribution angulaire des particules à une énergie fixée pour chaque position de la cible autour de son axe de rotation.

En tournant la cible, des familles de plans ou d'axes cristallographiques se retrouvent face au détecteur. Leurs ombres apparaissent par effet de blocage en fonction des deux coordonnées angulaires - angle de diffusion et angle de rotation - et on reconstruit ainsi, petit à petit, une partie de la projection stéréographique du cristal. Un exemple est donné en **Figure IV.26** sur un monocristal de silicium. En connaissant l'orientation originale de la cible, on est donc capable d'indexer les ombres observées. Certaines lignes horizontales proviennent en revanche d'un effet de canalisation : en effet, pour certaines positions de la cible, le faisceau devient parallèle à une famille de plans et on observe une baisse du signal collecté quel que soit l'angle de détection.

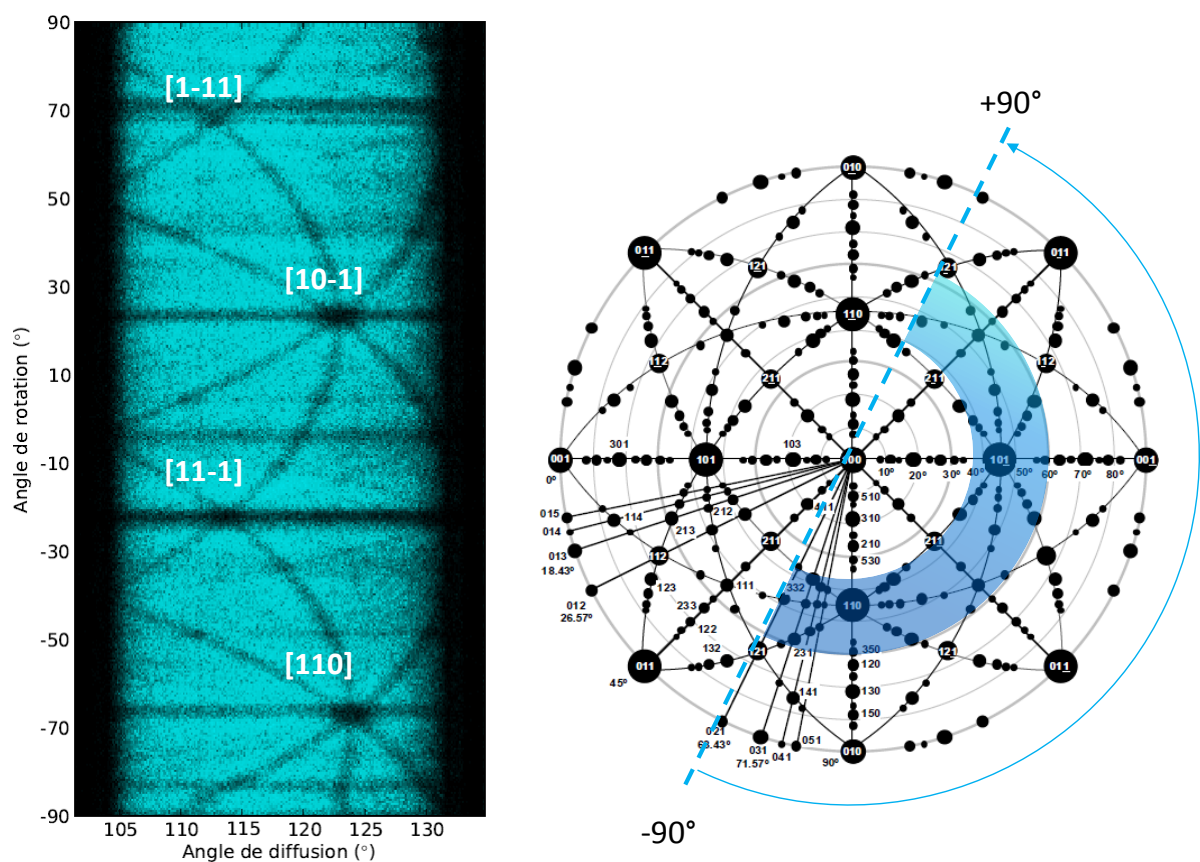


Figure IV.26 : (à gauche) Figure de pôles cristallographique obtenue par MEIS du substrat silicium de l'échantillon Ep3528. Conditions d'analyse : ions $^4\text{He}^+$ à 200 keV, énergie passante du TEA de 111 keV, incidence à 15° et détection à 118° . (à droite) Projection stéréographique d'un cristal cfc (100) [113] avec en surgras la zone correspondante scannée par l'analyse.

La technique est sensible aux éléments et à la profondeur en changeant l'énergie de passage du TEA pour obtenir la « photographie » d'une autre couche de la cible ou d'un autre type

d'atome. De plus, la position des axes sur l'échelle horizontale (c'est-à-dire l'angle de diffusion) étant directement reliée à des rapports entre paramètres de maille dans le plan et dans la direction de croissance, ces figures de pôles permettent de visualiser la déformation du cristal. Il suffit de comparer les positions des ombres avec une figure de référence prise dans une zone non contrainte de la cible. Cette technique permet aussi de visualiser l'éventuel effet de torsion d'une couche par rapport à une autre qui se traduira sur la figure par un décalage vertical des ombres (c'est-à-dire suivant l'angle de rotation).

b Application aux BQs

Trois figures de pôles ont ainsi été enregistrées sur l'échantillon Ep3528 (1 MC d'InAs encapsulé dans 20 nm de silicium) avec un faisceau d'ions $^4\text{He}^+$ de 200 keV. L'énergie passante du TEA était de 111 keV, 157 keV, et 166 keV de sorte à obtenir respectivement les figures de pôles correspondant aux atomes de silicium du substrat, aux atomes d'arsenic et aux atomes d'indium du plan de BQs. Le faisceau était incident de 15° par rapport à la normale et le TEA était placé à 118° . La cible a été tournée à chaque fois sur 180° par pas de $0,5^\circ$. Les images obtenues sont présentées en **Figure IV.27**.

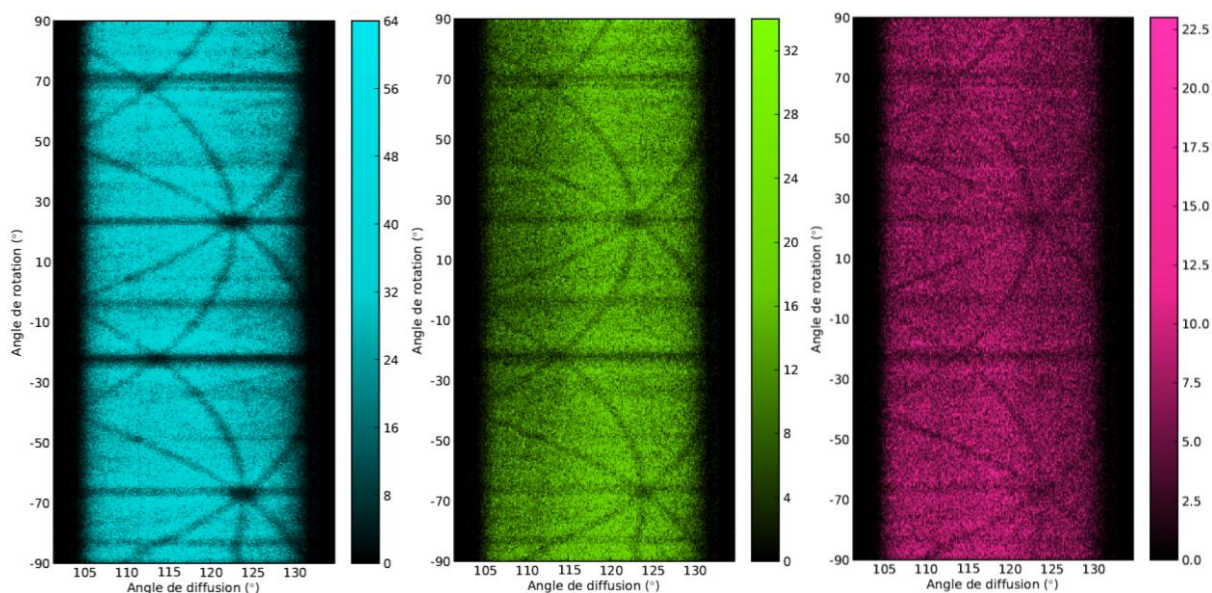


Figure IV.27 : Figures de pôles cristallographiques obtenues par MEIS sur l'échantillon Ep3528. De gauche à droite : silicium substrat, arsenic des BQs et indium des BQs. Conditions d'analyse : ions $^4\text{He}^+$ à 200 keV, énergies passantes du TEA de 111 keV (Si), 157 keV (As), et 166 keV (In), incidence à 15° et détection à 118° .

La structure cfc est bien visible sur l'image de gauche correspondant au silicium du substrat. Les deux figures pour le plan de BQs montrent également la contribution d'atomes bien ordonnés dans la structure cfc. Les intensités n'ont pas été normalisées mais le contraste reste moins marqué, notamment dans le cas de l'indium. Là encore, l'énergie passante choisie correspond aussi à des ions ayant rétrodiffusé sur des atomes d'arsenic présents plus haut dans l'encapsulant et dont la canalisation a montré qu'ils ne sont pas en site substitutionnels.

Les quatre axes principaux visibles sur chacune des figures ont été indexés par comparaison avec la projection stéréographique correspondante : de bas en haut il s'agit des directions [1-11], [10-1], [11-1], et [110]. Leur positionnement horizontal est identique d'une image à l'autre, ce qui confirme les résultats obtenus en **IV.6.1** : les îlots ne sont a priori pas contraints.

En plus de la déformation, cette analyse nous apporte une information sur l'orientation dans le plan du cristal. En effet, on pourrait imaginer que les îlots d'InAs aient pivoté autour de la direction de croissance, formant une macule de rotation. Ce pivotement du cristal d'InAs par rapport au cristal de silicium se traduirait par un déplacement vertical des ombres des axes sur les figures de pôles correspondantes. Cependant, aucun décalage vertical des ombres des axes n'est observé entre les figures de pôles des BQs et celle du substrat : la croissance des îlots s'effectue dans une relation épitaxiale de plan (001) à plan (001).

IV.7 Influence du faisceau d'analyse

De façon analogue à l'étude RBS, il est pertinent de considérer les éventuels effets secondaires liés au passage des ions dans la cible. La question est d'ailleurs d'une plus grande importance avec les analyses MEIS car nous savons que les processus collisionnels sont plus marqués à moyenne ou à basse énergie.

IV.7.1 Déplacements atomiques dans la cible

a Etude expérimentale

Pour étudier l'influence du faisceau d'analyse sur le devenir de l'échantillon, nous nous proposons de revenir sur la comparaison des spectres MEIS en géométries aléatoire et canalisée de l'échantillon Ep3528. Nous avons constaté que le signal correspondant à l'arsenic et à l'indium de surface était plus intense dans le cas « canalisé » que dans le cas « aléatoire ». Cet effet étant physiquement impossible pour une cible et des conditions d'analyse identiques, la seule explication est que la quantité de matière des espèces en surface a varié entre les deux acquisitions de spectres (l'expérience de canalisation a été effectuée avant celle en alignement aléatoire).

Un spectre MEIS 2D complet résulte de l'addition de plusieurs scans en énergie et en angle correspondant chacun à une dose identique. Il est donc possible de suivre l'évolution du signal avec la dose. Notre démarche a été la suivante : pour chaque scan nous avons intégré le signal sur différents intervalles d'énergie correspondant à des rétrodiffusions sur le silicium du substrat, l'indium des îlots et l'indium de surface. La **Figure IV.28** représente l'évolution de ces signaux avec la dose d'ions reçus par la cible. Durant les deux expériences, la cible a été irrégulièrement tradatée de quelques millimètres pour se prévenir d'un éventuel échauffement sous l'effet du faisceau. Ces translations sont représentées sur les graphes par des traits pointillés verticaux.

On remarque très vite que le signal correspondant aux rétrodiffusions sur des atomes d'indium de surface décroît régulièrement après chaque translation de la cible. Il est donc clair que la quantité d'atomes d'indium en surface diminue au cours du temps sous l'effet du faisceau. Ce phénomène n'est pas observé pour l'indium des boîtes où le comptage reste constant aux variations statistiques près. La forte hausse du signal à une dose de $2,75 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ correspond au passage à l'expérience en mode aléatoire où les probabilités de collisions à grand angle de diffusion sont plus importantes. Une première conclusion de cette étude est que le faisceau pulvérise certaines espèces en surfaces (un comportement similaire mais moins marqué a été observé sur l'arsenic de surface). En revanche, aucune dégradation structurale n'est observée

pour les espèces enterrées qui, dans notre cas, constitue la zone d'intérêt. Enfin, le χ_{min} général du silicium, de l'ordre de 3 à 5%, reste celui d'un monocristal exempt de défauts.

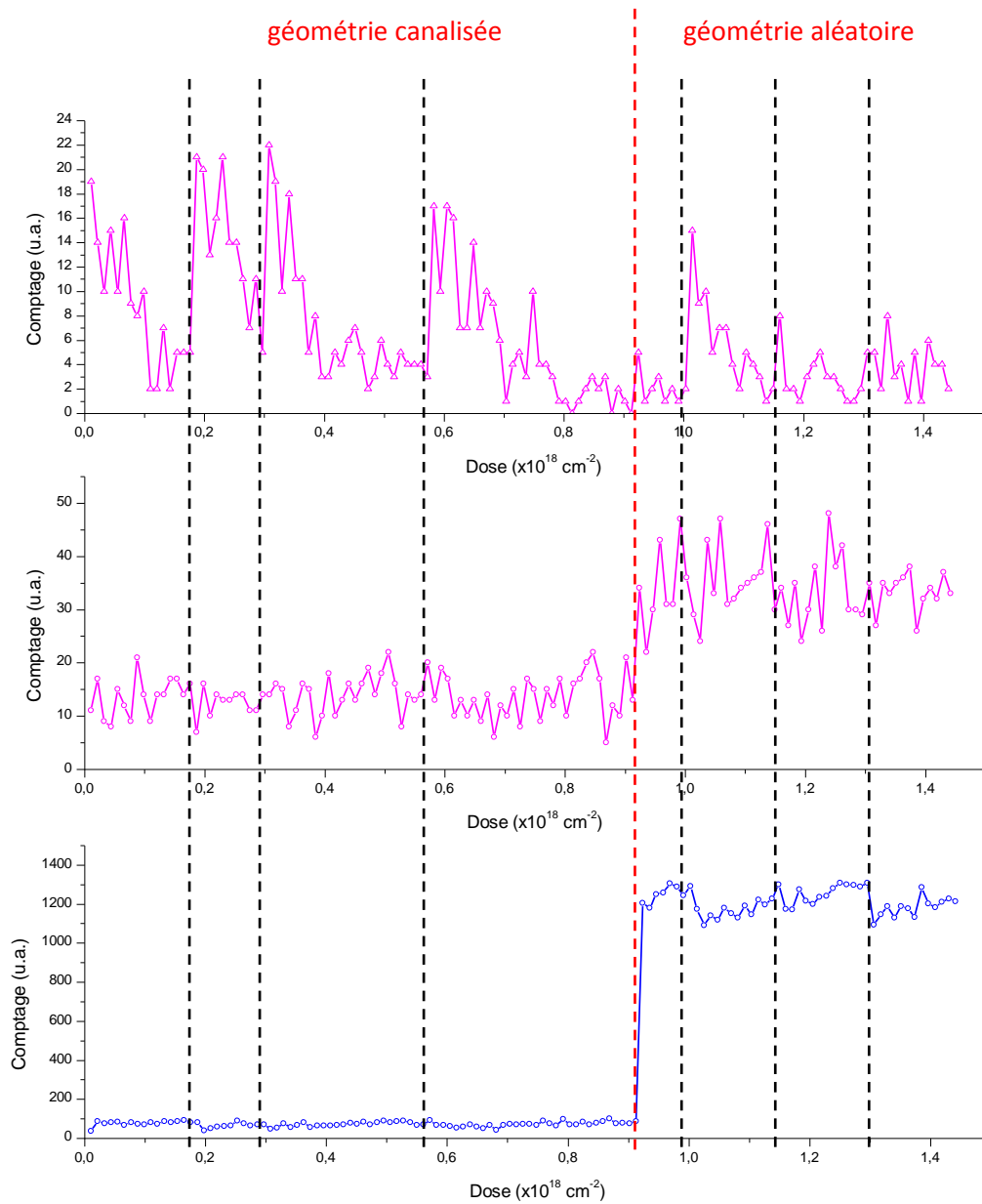


Figure IV.28 : Evolution du signal avec la dose d'ions reçue par la cible : (en haut) indium en surface et (en bas) indium dans les BQs. De 0 à $9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, la configuration était en géométrie de canalisation et de $9 \cdot 10^{17}$ à $1,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, en mode aléatoire. Les traits verticaux noirs indiquent une translation de la cible sous le faisceau par l'opérateur.

b Etude théorique

Nous allons ici estimer par le calcul un taux d'endommagement dans le silicium et l'InAs par les ions ainsi qu'un taux de pulvérisation d'indium en surface et confronter ces résultats aux données expérimentales.

Nous avons simulé avec le logiciel SRIM l'implantation d'ions ${}^4\text{He}^+$ de 200 keV dans du silicium massif et dans de l'InAs massif (**Figure IV.29**).

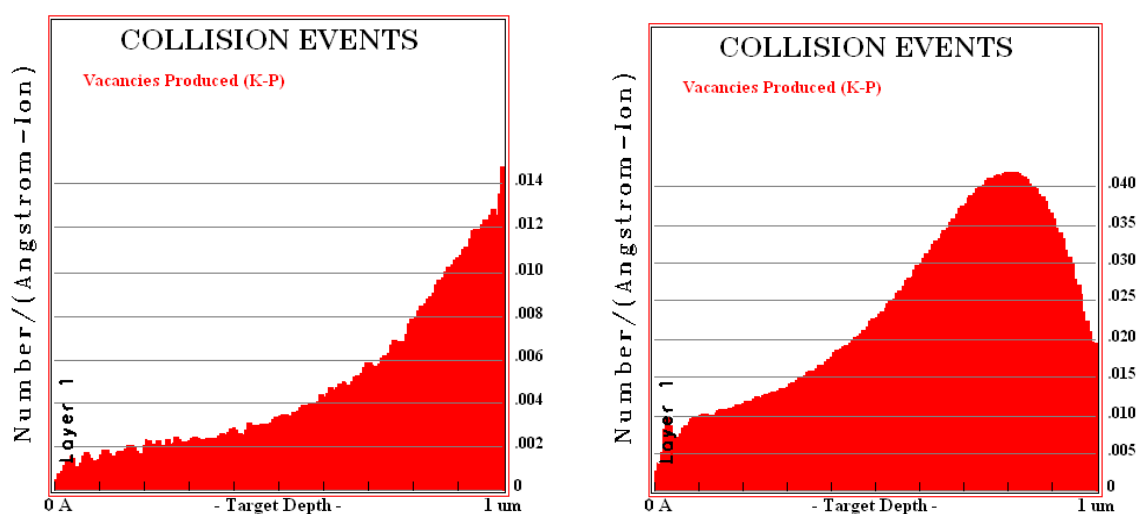


Figure IV.29 : Distribution du nombre de collisions par ion ${}^4\text{He}^+$ et par Ångstrom en fonction de la profondeur dans (à gauche) silicium et (à droite) dans l'InAs. Calcul SRIM pour 10^6 ions avec une énergie initiale de 200 keV.

En reprenant les calculs de la partie **III.5**, nous trouvons pour le silicium une section efficace d'endommagement $\sigma_\alpha = 2.10^{-18} \text{ cm}^{-2}$, ce qui conduit à un taux d'endommagement d'une analyse MEIS typique $\alpha = 54\%$ (en prenant une dose $\Phi_{\text{MEIS}} = 2.69.10^{17} \text{ cm}^{-2}$). Pour l'InAs nous obtenons $\sigma_\alpha = 8,3.10^{-18} \text{ cm}^{-2}$ et un endommagement saturant à 100%.

Bien sur, le calcul SRIM surestime l'endommagement mais il apparaît que ce dernier est extrêmement plus important que dans le cas de la RBS. Les deux raisons principales sont, d'une part l'énergie de travail plus basse qui favorise les processus nucléaires, et d'autre part les temps d'acquisitions très longs : quelques heures contre une dizaine de minutes pour la RBS. Translater l'échantillon à plusieurs reprises (si sa taille le permet) durant l'acquisition d'un spectre MEIS est un bon moyen de limiter l'impact de l'endommagement sur les

résultats de l'analyse. Ce calcul montre aussi l'importance des effets d'auto-guérison des défauts sous irradiation : il est clair qu'il existe une telle dynamique lors de l'analyse MEIS sinon nous ne pourrions observer un effet d'ordre dans les BQs d'InAs. De plus, nous avons vu que le χ_{min} dans le silicium est parfaitement stable et ce pour des doses supérieures à $1,7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

Nous avons aussi utilisé SRIM pour calculer le taux de pulvérisation d'atomes d'indium par des ions $^4\text{He}^+$ de 200 keV. Pour affiner la simulation, l'enthalpie de sublimation de l'indium utilisée pour le calcul est celle calculée par Seah et al. : 2,495 eV [114]. Nous trouvons un taux de pulvérisation de 4,28% (**Figure IV.30**).

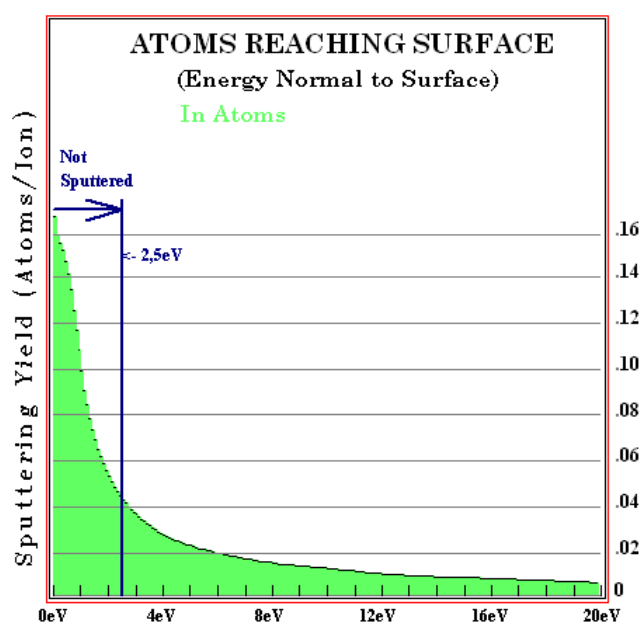


Figure IV.30 : Taux de pulvérisation pour des atomes d'indium bombardés par des ions $^4\text{He}^+$ de 200 keV. Calcul SRIM pour $3 \cdot 10^4$ ions.

Expérimentalement, nous avons vu que la majorité de l'indium de surface disparaissait entre deux déplacements de la cible sous le faisceau, soit pour une dose de l'ordre de $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Ainsi d'après SRIM, il serait possible de pulvériser $4,28 \cdot 10^{-2} \times 2 \cdot 10^{17} = 8,56 \cdot 10^{15}$ d'indium. Or d'après les simulations de spectres présentées en **Figure IV.5**, l'indium en surface représente une quantité de quelques 10^{13} cm^{-2} . Il est donc possible d'expliquer la disparition progressive de l'indium en surface par un effet de pulvérisation induit par les ions incidents.

IV.7.2 Echauffement de la cible

Nous allons évaluer ici l'échauffement que peut causer un faisceau d'ions ${}^4\text{He}^+$ de 200 keV dans une cible principalement constituée de silicium. L'échauffement devrait être moins important ici car la puissance déposée par le faisceau est plus faible que dans le cas de la RBS. En reprenant exactement les calculs de la partie **III.5.2** dans la configuration de la **Figure III.23** avec cette fois ci $R_I = 0,4$ mm, $R_P = 1,06$ μm , $V = 200$ kV et $I_f = 15$ nA nous pouvons calculer les résistances thermiques et les écarts de température entre le centre et les bords de la cible.

Dans la direction radiale nous avons ainsi :

$$R_{th}^{rad} = \frac{\ln(5 \cdot 10^{-3} / 4 \cdot 10^{-4})}{2\pi \times 130 \times 1,06 \cdot 10^{-6}} = 2917 \text{ K} \cdot \text{W}^{-1}$$

et :

$$P = 2,0 \cdot 10^5 \times 1,5 \cdot 10^{-8} = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ W}$$

d'où :

$$\Delta T = 3,0 \cdot 10^{-3} \times 2917 = 8,8 \text{ K}$$

Et dans la direction longitudinale :

$$R_{th}^{lon} = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{130 \times \pi \times (4 \cdot 10^{-4})^2} = 7,7 \text{ K} \cdot \text{W}^{-1}$$

soit :

$$\Delta T = 3,0 \cdot 10^{-3} \times 7,7 = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ K}$$

Les différences de températures sont encore moins importantes donc nous pouvons calculer une température d'équilibre en régime permanent :

$$T = \left(300^4 + \frac{3,0 \cdot 10^{-3}}{0,7 \times 1,73 \cdot 10^{-4} \times 5,67 \cdot 10^{-8}} \right)^{1/4} = 303 \text{ K}$$

D'après nos calculs, certes assez simplistes, l'échantillon ne chauffe pas sous le faisceau. Cependant, dans le cas du MEIS, l'échantillon est plaqué contre le goniomètre et maintenu par deux pattes métalliques, si bien que les échanges thermiques ne sont pas uniquement radiatifs. Notons que de façon préventive, une pause de quelques minutes a été effectuée entre l'enregistrement de chaque scan pour laisser le temps à la cible de refroidir.

IV.8 Conclusion

Dans cette partie nous avons étudié plus en détail la composition et la structure du plan de boîtes quantiques et de son encapsulant grâce aux analyses MEIS. La très haute résolution du MEIS nous a permis d'observer le gradient de concentration de l'arsenic en excès présent dans toute la couche cap. En couplant l'étude en géométrie de canalisation avec des clichés TEM nous pouvons voir que cet arsenic est en site au bas de la couche cap et qu'il a tendance à ségréger aux joints de grains plus haut dans la couche. Ceci est directement lié à la qualité de l'encapsulant : ce dernier est bien épitaxié là où il « voit » une surface de silicium exempte de boîtes, c'est-à-dire entre les îlots. Au contraire, le silicium est plutôt amorphe au dessus des îlots et sa recristallisation partielle forme des grains entre lesquels s'insère l'arsenic en excès.

L'étude en canalisation a aussi mis en avant la bonne cristallinité des BQs. Malgré une superposition de différentes contributions (BQs et espèces en excès) nous observons une remontée du χ_{min} , signe de la présence de défauts dans le haut des îlots. Une conséquence est que les îlots sont plastiquement relaxés comme le confirme l'étude en géométrie de blocage. Enfin, nous avons pu vérifier grâce à l'obtention de figures de pôles cristallographiques que la relation d'épitaxie entre les îlots et le substrat se fait bien de plan (001) à plan (001).

Nous avons terminé l'étude par analyse MEIS en nous intéressant aux éventuels effets destructeurs du faisceau d'ions. Si nous constatons clairement un effet de pulvérisation de

surface pour des espèces « mobiles » comme l'indium, l'endommagement observé empiriquement dans la cible est mineur. Ce constat va à l'encontre du calcul théorique par SRIM et montre l'importance des effets de recuits dynamiques et d'auto-guérison sous irradiation (non pris en compte par le logiciel).

REFERENCES

- [102] Bonderup E. Hvelplund P. *Stopping power and energy straggling for swift protons* Phys. Rev. A **4** pp562 (1971)
- [103] Dussaigne A. Damilano B. Grandjean N. et al. *In surface segregation in InGaN/GaN quantum wells* J. Cryst. Growth **251** pp471 (2003)
- [104] Bosacchi A. Colonna F. Franchi S. et al. *Indium surface segregation in InGaAs-based structures prepared by molecular beam epitaxy and atomic layer molecular beam epitaxy* J. Cryst. Growth **150** pp185 (1995)
- [105] Sortica M. A. Grande P. L. Machado G. et al. *Characterization of nanoparticles through medium-energy ion scattering* J. Appl. Phys. **106** pp114320 (2009)
- [106] Sanchez D. F. Luce F. P. Fabrim Z. E. et al. *Structural characterization of Pb nanoislands in SiO₂/Si interface synthesized by ion implantation through MEIS analysis* Surf. Science **605** pp654 (2011)
- [107] Jalabert D. Pelloux-Gervais D. Béch  A. et al. *Depth strain profile with sub-nm resolution in a thin silicon film using medium energy ion scattering* Phys. Status Solidi A **209** pp262 (2012)
- [108] Huang J. Ye Z. Lu H. *Calculation of critical layer thickness considering thermal strain in Si_{1-x}Ge_x/Si strained layer heterostructures* J. Appl. Phys. **83** pp171 (1998)
- [109] B ch  A. Rouvi re J. L. Clément L. et al *Improved precision in strain measurement using nanobeam electron diffraction* Appl. Phys. Lett. **95** pp123114 (2009)
- [110] Davis J. A. *Material Characterization using ion beams* London: **Plenum Press** (1978)
- [111] Allen W. R. Chu W. K. Picraux S. T. et al. *Planar channeling in superlattices: Resonance channeling* Phys. Rev. B **39** pp3954 (1989)

[112] Jalabert D. *Real space structural analysis using 3D MEIS spectra from toroidal electrostatic analyser with 2D detector* Nucl. Instr. and Meth. B **270** pp19 (2012)

[113] Daresbury Laboratory [en ligne]. Disponible sur : <http://www.dl.ac.uk/MEIS/> (consulté le 12.07.2012)

[114] Seah M. P. Clifford C. A. Green F. M. et al. *An accurate semi-empirical equation for sputtering yields I: for argon ions* Surf. Interface Anal. **37** pp444 (2005)

Conclusion générale

Dans ce travail de thèse des techniques d'analyses par faisceaux d'ions ont été mises en œuvre pour étudier un système de matériaux nanostructurés d'intérêt pour l'optoélectronique : des boîtes quantiques d'In(Ga)As insérées dans une matrice de silicium. L'intégration de l'In(Ga)As sur silicium fait face à une difficulté majeure en raison du fort désaccord paramétrique qui peut conduire à la relaxation plastique de l'In(Ga)As. Ceci en fait un objet d'étude structurale particulièrement intéressant. Les deux techniques au cœur de cette étude reposent sur le même principe : l'analyse des rétrodiffusions élastiques d'ions légers sur les atomes de la cible. Les phénomènes de canalisation des ions sur le trajet aller dans la cible et le blocage du flux d'ions sortant ont été mis à contribution pour étudier les caractéristiques structurales du système Si/In(Ga)As/Si.

La RBS est une technique reine pour quantifier des espèces lourdes dans une matrice plus légère. Son application au système Si/In(Ga)As/Si a permis de mesurer les quantités d'In(Ga)As déposées et la composition stœchiométrique. Nous avons aussi mis en évidence toute une problématique liée à l'encapsulation des îlots d'In(Ga)As par du silicium. Lorsque l'encapsulant est déposé à haute température ($\sim 800^\circ\text{C}$), une exo-diffusion massive des éléments III et V est observée. A l'inverse, un large excès d'arsenic est détecté quand le silicium est déposé à plus basse température, aux alentours de la température de croissance des îlots ($\sim 400^\circ\text{C}$). La croissance des îlots étant réalisée sous un flux majoritaire d'arsenic, une partie des atomes qui ne sont pas impliqués dans la formation de l'In(Ga)As se déposent sur les parois de la chambre d'épitaxie. Lors de la phase d'encapsulation, nous pensons que le

canon à électrons utilisé pour évaporer le silicium agit comme une source de chaleur qui entraîne la re-désorption de cet arsenic et son incorporation dans l'encapsulant.

Nous avons également mis en place et utilisé un équipement dédié à l'analyse RBS en géométrie de canalisation (RBS-C). Ce mode consiste à aligner le faisceau incident avec des axes cristallographiques majeurs de la cible. Les ions incidents étant confinés dans ces canaux de colonnes atomiques, les probabilités de rétrodiffusions sont grandement réduites et rendent l'analyse particulièrement sensible à la présence de défauts cristallins qui entraînent au contraire une décanalisation des ions. La cible est orientée de sorte à ce que les ions canalisent dans le substrat de silicium monocristallin. Un effet de canalisation est observé sur le signal correspondant aux BQs pour l'intégralité des échantillons, de façon plus ou moins marquée. L'étude de la canalisation en fonction de la fraction de gallium, dont l'ajout est censé diminuer le désaccord paramétrique et limiter la formation de dislocations, n'a pas permis de dégager une tendance de comportement. En revanche, la canalisation, et donc la relation d'épitaxie entre BQs et substrat, est meilleure lorsque le nombre de monocouches d'In(Ga)As déposées est réduit.

La RBS-C a aussi été utilisée pour caractériser l'encapsulant en mesurant l'intensité du pic de surface du silicium visible sur les spectres. L'étude a permis la comparaison entre différentes procédures d'encapsulation, différents types d'échantillons (en terme de MC déposées), et de jauger l'impact d'un recuit rapide post-croissance. Les résultats montrent que l'encapsulation à haute température permet, en dépit de l'exo-diffusion d'In(Ga)As, l'obtention d'une couche de silicium bien cristallisée et en parfaite relation d'épitaxie avec le substrat. La procédure d'encapsulation à température de croissance des BQs ne permet pas de cristalliser entièrement la couche de silicium. Ceci est confirmé par des clichés TEM qui montrent l'existence d'une zone de silicium amorphe directement à l'aplomb des îlots. L'ajout d'un recuit rapide sous azote ne permet pas non plus de finaliser la cristallisation du cap. Cependant, le silicium encapsulant est mieux épitaxié dans le cas du dépôt d'une seule MC d'In(Ga)As par rapport aux échantillons à 2 MC.

Le MEIS peut être vu comme la version « moyenne énergie » de la RBS et permet d'accéder à de très hautes résolutions en profondeur (sur les premières dizaines de nanomètres) par l'emploi d'un détecteur électrostatique. Cette résolution a été exploitée pour obtenir le profil

de composition dans la couche cap et le plan de boîtes sur un échantillon d'InAs. L'excès d'arsenic a ainsi pu être localisé : la majeure partie est située au niveau du plan de BQs (entre les îlots) mais il est présent dans l'intégralité de l'encapsulant jusqu'en surface de l'échantillon. Des traces d'indium surnageant sont également détectées en surface. Un profil en canalisation a été conjointement enregistré pour corréler composition et profil de défauts. Nous avons proposé un modèle pour interpréter les données : plusieurs populations d'atomes contribuent au profil de défauts. Tout d'abord, l'indium et l'arsenic formant les BQs sont bien ordonnés mais la présence de dislocations dans la partie supérieure des îlots est responsable de la remontée du χ_{min} vue sur le profil de défaut. L'arsenic présent entre les îlots se superpose à la contribution de l'arsenic des BQs. Ce dernier est bien incorporé à la matrice de silicium, comme en témoigne la valeur moyenne du χ_{min} dans cette partie du spectre. Ce n'est pas le cas au niveau du signal de l'indium des BQs où se superpose le signal venant de l'arsenic piégé plus haut dans la couche cap. Cette population d'arsenic n'est pas ordonnée avec le silicium environnant, ce qui a été confirmé par des clichés TEM où l'on observe des ségrégations d'arsenic aux joints de grains du silicium et aux interfaces silicium cristallin/amorphe.

La dernière partie de cette étude a consisté à utiliser l'effet de blocage du flux sortant d'ions pour mesurer la déformation du plan de boîtes. Dans la première expérience, nous avons mis le détecteur face à un axe de la famille (110) du cristal pour observer son ombre dans la distribution des particules rétrodiffusées et nous avons mesuré la position angulaire de cette ombre en fonction de la profondeur dans la cible. Il apparaît que les îlots sont relaxés, ce qui était prévisible à la vue du fort désaccord paramétrique InAs/Si et de la présence avérée de défauts cristallins dans les boîtes. Dans la seconde expérience, nous avons littéralement cartographié le réseau direct du cristal par effet de blocage en tournant l'échantillon sur lui-même. Ceci a permis d'observer directement plusieurs axes et plans cristallographiques majeurs dans des zones correspondant au silicium substrat (pris comme référence) et à l'arsenic et l'indium des BQs. La position identique de ces axes et de ces plans sur toutes les cartographies confirme l'absence de déformation (à la précision expérimentale près) dans les îlots. De plus, aucune rotation perpendiculaire au plan de croissance du cristal d'InAs par rapport au monocristal de silicium n'est observée.

Ce travail de thèse a permis d'approfondir les connaissances sur l'intégration épitaxiale de l'In(Ga)As sur silicium en parallèle de ce qui a été fait en RHEED, AFM, TEM et PL dans le

cadre du projet BIQUINIS. Nous avons démontré la pertinence de l'utilisation des analyses par faisceaux d'ions pour la caractérisation de nanostructures. La RBS est une technique systématique et non destructrice qui permet d'obtenir des informations quantitatives avec une sensibilité qui s'adapte bien à l'étude de nanostructures et aux faibles quantités de matière correspondantes. Le MEIS quant à lui donne accès à des informations très fines en termes de composition et de structure même si les temps d'analyses s'avèrent plus longs. Il n'est pas non plus destructif, en revanche nous avons vu qu'il était possible de pulvériser en surface des espèces assez volatiles comme l'indium. Enfin, les deux techniques se combinent bien avec le TEM. Si ce dernier apporte de précieuses informations en termes de morphologie et de structure des espèces épitaxiées, il reste très local. Les faisceaux d'ions permettent au contraire d'obtenir une information plus représentative de l'échantillon, les surfaces analysées étant de l'ordre du millimètre carré.

FOLIO ADMINISTRATIFTHESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES
DE LYON**NOM :** PELLOUX-GERVAIS**DATE de SOUTENANCE :** 12/11/2012**Prénoms :** David**TITRE :** Caractérisation par méthodes nucléaires avancées de boîtes quantiques d'In(Ga)As épitaxiées sur silicium.**NATURE :** Doctorat**Numéro d'ordre :** 2012ISALXXXX**Ecole doctorale :** Ecole doctorale matériaux de Lyon

RESUME : L'intégration de semiconducteurs III-V à gap direct sur silicium est un enjeu de taille pour le développement de l'optoélectronique. En effet, si le silicium est aujourd'hui à la base de la microélectronique, la nature indirecte de son gap en fait un très mauvais émetteur de lumière. Parmi les matériaux candidats à l'intégration, l'In(Ga)As présente l'avantage d'un gap direct plus faible que le silicium, favorisant un comportement de puits de potentiel pour les paires électrons-trous. En revanche, le fort désaccord paramétrique entre les deux matériaux fait de la croissance épitaxiale d'In(Ga)As sur silicium un sérieux défi pour le physicien.

Cette thèse est focalisée sur l'étude par faisceaux d'ions de boîtes quantiques (BQs) d'In(Ga)As épitaxiées sur silicium et de leur encapsulation ultérieure par du silicium. L'analyse par rétrodiffusion élastique à haute énergie (RBS) a permis de quantifier la composition des îlots d'In(Ga)As et de la couche cap de Si. Des phénomènes d'exo-diffusion d'indium et la présence d'arsenic en excès ont été mis en évidence. En pratiquant l'analyse en géométrie de canalisation (RBS-C), nous avons pu caractériser l'épitaxie des BQs sur le substrat ainsi que celle de la couche cap. La deuxième technique utilisée dans ce travail est l'analyse par rétrodiffusion élastique à moyenne énergie (MEIS), qui permet de profiler composition, défauts cristallins, et déformation avec une résolution sub-nanométrique au voisinage de la surface de la cible. Les spectres MEIS en modes aléatoire et canalisé ont permis d'obtenir le profil de composition et de défauts du plan de BQs. Enfin, la déformation du cristal d'In(Ga)As par rapport au monocristal de silicium du substrat a été étudiée grâce à l'effet de blocage du flux d'ions rétrodiffusés qui permet d'observer les ombres des axes et des plans cristallographiques.

MOTS-CLES : Faisceaux d'ions, In(Ga)As, épitaxie, silicium, RBS, MEIS, canalisation.**Laboratoire (s) de recherche :** Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL)**Directeur de thèse:** Bruno Canut**Président de jury :****Composition du jury :**

Catherine BRU-CHEVALLIER	Directrice de Recherches (CNRS) (INSA Lyon)	
Bruno CANUT	Maître de Conférences (Université Lyon 1)	
Michel GENDRY	Directeur de Recherches (CNRS)	
Denis JALABERT	Docteur (CEA)	
Daniel MATHIOT	Professeur (Université de Strasbourg)	Rapporteur
Nathalie MONCOFFRE	Directrice de Recherches (CNRS)	
Sergio TEIXEIRA	Professeur (Université Fédérale de Rio Grande do Sul)	
Ian VICKRIDGE	Directeur de Recherches (CNRS)	Rapporteur