

Titre: Ingénierie de contrainte et stabilité des hétérostructures épitaxiales de Ge_{1-x}Sn_x
Title: de Ge_{1-x}Sn_x

Auteur: Jérôme Nicolas
Author:

Date: 2022

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Nicolas, J. (2022). Ingénierie de contrainte et stabilité des hétérostructures épitaxiales de Ge_{1-x}Sn_x [Ph.D. thesis, Polytechnique Montréal]. PolyPublie.
Citation: <https://publications.polymtl.ca/10349/>

Document en libre accès dans PolyPublie

Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/10349/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Oussama Moutanabbir
Advisors:

Programme: Génie physique
Program:

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l’Université de Montréal

**Ingénierie de contrainte et stabilité des hétérostructures
épitaxiales de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$**

JÉRÔME NICOLAS

Département de génie physique

Thèse présentée en vue de l’obtention du diplôme de *Philosophiæ Doctor*

Génie physique

Mai 2022

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Cette thèse intitulée :

**Ingénierie de contrainte et stabilité des hétérostructures
épitaxiales de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$**

présentée par **Jérôme NICOLAS**

en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiae Doctor*

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

Sébastien FRANCOEUR, président

Oussama MOUTANABBIR, membre et directeur de recherche

Pere ROCA I CABARROCAS, membre

Raynald GAUVIN, membre externe

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je souhaiterais remercier le Prof. Oussama Moutanabbir pour m'avoir accueilli au Nano and Quantum Semiconductors Laboratory à Polytechnique Montréal. Il m'a offert l'opportunité unique d'effectuer mon projet de thèse de ce côté de l'Atlantique, au sein d'un écosystème et d'une équipe dynamiques. Je le remercie d'insuffler autant d'énergie à notre groupe et de nous transmettre avec ferveur sa passion pour la recherche. Son encadrement et ses conseils m'ont été d'une aide précieuse lors de mes recherches et m'ont permis de développer des compétences qui me seront utiles pour la suite de ma carrière.

Je souhaiterais remercier le Dr. Simone Assali avec qui j'ai travaillé en étroite collaboration pendant la majeur partie de mon projet de recherche. Grâce à son expertise en épitaxie, il a pu rapidement rendre notre équipement de CVD opérationnel. Ainsi, j'ai pu expérimenter dès le début de ma thèse et me familiariser au développement de couches minces par dépôt chimique en phase vapeur en profitant de ses connaissances. Nos discussions à propos de nos expérimentations et de la littérature scientifique ont été très enrichissantes. Je remercie également Joël Bouchard pour sa contribution majeure au bon fonctionnement du CVD et son support technique. Merci à Aashish Kumar, qui a grandement aidé à la caractérisation de nos échantillons, en particulier pour les mesures de diffraction des rayons X. Je souhaiterais remercier Samik Mukherjee pour m'avoir fait connaître la technique de l'APT et pour avoir réalisé la caractérisation de mes échantillons. J'adresse des remerciements à Anissa Hamzaoui, qui a également participé au développement des couches de GeSn lors de son stage dans notre groupe.

Je remercie tous mes collègues déjà cités et les suivants : Étienne Bouthillier, Dr. Matthieu Fortin Deschênes, Patrick Del Vecchio, Lu Luo, Salim Abdi, Dr. Olga Waller, Dr. Duy-Thach Phan, Dr. Sirine Bayram, Zeinab Abboud, Anis Attiaoui, Gérard Daligou, Léonor Groell, Cédric Lemieux-Leduc ainsi que je n'ai pas cités pour tous ces moments passés ensemble à faire avancer les connaissances scientifiques ou à engloutir de la *smoked meat* !

Un grand merci à Jean-Hughes Fournier-Lupien, ancien membre de notre groupe de recherche, que je n'ai jamais rencontré en personne mais dont les travaux ont nourri ma réflexion et mes propres recherches. Je remercie Beatriz Diaz Moreno pour l'aide qu'elle m'a apporté pour les mesures de diffraction par rayonnement synchrotron au Canadian Light Source (CLS). Elle m'a appris à utiliser

l'instrument, m'a assisté pendant mes sessions de mesures et l'interprétation des résultats. Merci à Patrick Daoust pour son précieux support technique au niveau de l'instrument de diffraction des rayons X. Je souhaiterais remercier Marie-Hélène Bernier qui m'a appris à utiliser le SEM et Patricia Moraille qui m'a formé à l'utilisation de l'AFM.

Je remercie tout particulièrement ma famille qui m'a apporté tout leur soutien lors de mon séjour au Québec. Merci à mes amis de France pour leurs messages réconfortant et à mes amis du Québec qui m'ont permis de profiter de Montréal et du Canada.

Pour finir, je remercie de tout mon cœur mon épouse Naoko pour sa patience et son soutien sans failles. Sa présence et ses encouragements m'ont donné de la force pour avancer dans mon projet et m'a permis de passer de merveilleuses années à Montréal.

RÉSUMÉ

Les alliages des éléments du groupe IV du tableau périodique ont connu un fort regain d'intérêt dans le contexte de la croissance exponentielle du volume de données par les systèmes d'information et de communications. En effet, les alliages de SiGeSn incorporant plus de ~9 at.% de Sn possèdent une bande d'énergie directe qui faisait défaut aux semiconducteurs Si and Ge – les matériaux de base dans les technologies d'information. Cette nouvelle classe de matériaux pourrait se révéler être un élément clé de la cointégration de la photonique et de l'électronique sur une même plateforme de Si ainsi que du développement de photodétecteurs capables de servir les technologies de la communication optique et de l'imagerie infrarouge à bas coût. Cependant, les couches épitaxiales des alliages du groupe IV déposées sur Si et possédant une concentration de Sn élevée sont soumise à une importante contrainte mécanique résultant du fort désaccord de maille et sont sujets à la séparation de phase engendrée par la supersaturation en Sn, au-delà de la limite de miscibilité de 1 at.% dans le Ge pur. Cette thèse porte sur l'investigation des mécanismes responsables de la séparation de phase des couches de GeSn lors de la croissance épitaxiale, ainsi que des facteurs qui influencent la stabilité du matériau et la dynamique de la séparation de phase. De plus, nous évaluons les propriétés microstructurales des empilements de couches de GeSn et leur potentiel pour l'ingénierie de contraintes. Les couches épitaxiales de GeSn fabriquées par CVD sont analysés par microscopie électronique à transmission et par sonde atomique tomographique pour étudier la structure et la composition chimique des couches de GeSn. Il est révélé que les dislocations jouent un rôle dans l'initiation de la ségrégation du Sn et de sa migration accélérée vers la surface par diffusion via le cœur des dislocations. Ce phénomène rend la séparation de phase possible et relativement rapide à des températures aussi basses que celles utilisées lors de la croissance du GeSn (<400°C). De plus, l'apparition de la séparation de phase à la surface pendant un recuit thermique est étudiée en temps réel à l'aide de la microscopie de photoémission des électrons. Il est confirmé que la séparation de phase dans les couches dont la contrainte est relaxée via la nucléation d'un réseau dense de dislocations a lieu à une température plus basse que les couches peu relaxées. La stabilité est également réduite lorsque la concentration de Sn dans les alliages augmente. La microstructure des empilements de couches épaisses de GeSn est étudiée par microscopie électronique à transmission et par diffraction des rayons X. Le traitement des données expérimentales est réalisé par le biais de modèles préexistants adaptés aux spécificités des couches épitaxiales de GeSn. Les couches sont formées de domaines mesurant entre 300 et 900 nm, pivotées

d'un angle compris entre $0,04^\circ$ et $0,1^\circ$ dans le plan et hors du plan du substrat. Ces couches tampons ont permis la fabrication d'hétérostructures comprenant des puits quantiques de Ge présentant des contraintes de tension élevées jusqu'à 1,65%. Dans ce travail, nous mettons en lumière l'impact de la microstructure sur la séparation de phase des couches épitaxiales de GeSn et démontrons le potentiel des couches de GeSn relaxées pour l'ingénierie de contraintes en réalisant des couches nanométriques de Ge en tension offrant des opportunités nouvelles dans les domaines innovants des technologies de l'information et de la communication quantiques.

ABSTRACT

Alloys based on group IV elements of t have been attracting a great deal of interest to address both the staggering growth in information and telecommunications systems and the need for monolithic infrared detectors for Si-integrated sensing and imaging technologies. Indeed, unlike SiGe alloys, SiGeSn alloys incorporating more than ~9 at.% of Sn have a direct energy band gap. This new class of materials could prove to be a key element in the cointegration of photonics and electronics on a single Si platform as well as in the development of scalable and cost-effective infrared photodetectors and imagers. However, the epitaxial layers of group IV alloys on Si incorporating a high Sn concentration show a high level of mechanical strain resulting from the large lattice mismatch as well as phase separation caused by the Sn supersaturation, when exceeding the miscibility limit of 1 at.% of Sn in pure Ge. This work investigates the mechanisms responsible for phase separation in GeSn layers during the epitaxial growth, as well as the factors shaping the stability and dynamics of phase separation. Furthermore, we evaluate the microstructural properties of GeSn layers stackings and their potential for strain engineering toward innovative low-dimensional systems. CVD-grown GeSn epitaxial layers were studies using transmission electron microscopy and atom probe tomography to investigate the structure and chemistry of the GeSn layers. It was found that the dislocations play a role to trigger Sn segregation and its accelerated migration toward the surface by diffusion via the dislocations' core. This phenomenon makes phase separation possible and quite fast at temperatures as low as the ones used for the growth (<400°C). In addition, the onset of phase separation observed at the surface during post-growth thermal annealing was investigated in real time using photoemission electron microscopy. It is confirmed that phase separation in layers whose strain has been relaxed via the nucleation of a dense network of dislocations takes place at a lower temperature compared to highly strained samples. The stability is also reduced as the concentration of Sn in the alloys increases. The microstructure of thick strain-engineered GeSn layers is investigated by transmission electron microscopy and X-ray diffraction. The experimental data treatment is carried out using pre-existing models adapted to the specificities of GeSn epitaxial layers. The layers are found to be composed of crystallites measuring between 300 and 900 nm, rotated by an angle between 0.04° and 0.1° in-plane and out-of-plane relative to the substrate. These buffer layers enabled the fabrication of heterostructures comprising Ge quantum wells exhibiting high tensile strains up to 1.65%. In this work, we shed light on the impact of microstructure on the phase separation of GeSn epitaxial layers and demonstrate the

potential of relaxed GeSn layers for strain engineering by fabricating tensile Ge nanometric layers, offering new opportunities in innovative fields such as quantum information and communication technologies.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	III
RÉSUMÉ	V
ABSTRACT	VII
TABLE DES MATIÈRES	IX
LISTE DES TABLEAUX	XII
LISTE DES FIGURES	XIII
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XIX
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
1.1 Les défis technologiques et environnementaux des technologies de l'information et de la communication	1
1.2 La photonique sur silicium et l'essor des alliages de germanium-étain.....	5
1.3 Les défis des alliages de GeSn	7
1.4 Organisation de la thèse	7
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE.....	10
1. Propriétés fondamentales et défis scientifiques	10
2.1 Conséquences de la supersaturation et de la métastabilité associée.....	13
2.2 Conséquences de la contrainte épitaxiale de compression.....	16
2.3 Croissance des alliages de GeSn	17
2.4 Propriétés physiques des couches épitaxiales de GeSn.....	20
CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE.....	25
3.1 Dépôt chimique en phase vapeur	25
3.2 Diffractométrie de rayons X.....	27
3.3 Microscopie électronique en transmission	36

3.4	Sonde atomique tomographique.....	39
3.5	Microscopie de photoémission d'électrons.....	41
CHAPITRE 4 DIFFUSION DANS LE CANAL DES DISLOCATIONS ET SÉGRÉGATION PENDANT LA CROISSANCE D'ALLIAGES MÉTASTABLES DE GESN		45
4.1	Introduction	45
4.2	Section expérimentale	46
4.3	Résultats et discussion.....	47
4.4	Conclusion.....	57
CHAPITRE 5 DYNAMIQUE DE LA SEPARATION DE PHASE DES COUCHES EPITAXIALES DE GESN.....		59
5.1	Introduction	59
5.2	Détails expérimentaux.....	60
5.3	Stabilité thermique des couches de GeSn	64
5.4	Morphologie de la séparation de phase	65
5.4.1	Effet de la concentration en étain.....	65
5.4.2	Effet de la température	68
5.5	Dynamique de la séparation de phase	69
5.6	Discussion	74
5.6.1	Stabilité des couches de GeSn.....	74
5.6.2	Comportement des gouttelettes d'étain	75
5.7	Conclusion.....	78
CHAPITRE 6 INVESTIGATION DE LA MICROSTRUCTURE DES COUCHES TAMPONS DE GESN FORTEMENT RELAXEES POUR LA FABRICATION DE PUITS QUANTIQUES DE GE EN TENSION		80
6.1	Introduction	80

6.2	Détails expérimentaux.....	82
6.3	Résultats	84
6.3.1	Analyse de la microstructure par MET	84
6.3.2	Caractérisation des réflexions symétriques.....	85
6.3.3	Caractérisation des réflexions asymétriques	89
6.3.4	Caractérisation des réflexions dans le plan du substrat.....	93
6.4	Discussion	96
6.4.1	Défauts cristallins et rotations des cristallites	96
6.4.2	Densité de dislocations.....	97
6.5	Conclusion.....	99
CHAPITRE 7	CONCLUSION.....	101
RÉFÉRENCES	105

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1. Énergie consommée par les opération d'acheminement et de calcul des technologies de l'information.....	4
Tableau 5.1 Récapitulatif des propriétés des échantillons et des données expérimentales issues des observations à l'aide du PEEM	63
Tableau 6.1 Propriétés cristallines extraites des RSM (224) des échantillons 1 et 2.....	90
Tableau 6.2 Densité de dislocations dans les couches de GeSn composants l'échantillon 2, calculées à l'aide de différentes méthodes	98

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1. Croissance du volume moyen de données échangées chaque seconde par Internet selon l'année.	1
Figure 1.2. Nombre de connections actives en milliards existant entre les appareils électroniques au niveau mondial.	3
Figure 1.3. Comparaison des atténuations cuivre/fibre optique en fonction de la fréquence de modulation.....	5
Figure 2.1. Structure de bande électronique d'alliages de GeSn contenant (a) 5% Sn, (b) 11% Sn, et (c) 20% de Sn mettant en évidence la transition d'une bande d'énergie indirecte à une bande directe.	11
Figure 2.2. Diagramme de phase du système Ge-Sn.	12
Figure 2.3. Diagramme de phase calculé du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$. Les courbes rouge et bleu sont les lignes binodale et spinodale, respectivement. L'encadré met en évidence une large zone du côté gauche de la ligne spinodale où un alliage aléatoire existe, théoriquement exempt de décomposition spontanée.	14
Figure 2.4 Images de la surface d'un échantillon de GeSn pendant un recuit thermique post-croissance, réalisées par microscopie de photoémission d'électrons. Les images a1, a2, a3 et a4 correspondent à la surface d'un même échantillon dont la température passe de 461 à 640°C en ~10 minutes	15
Figure 2.5. Évolution des points de symétrie L, Γ et X des bandes d'énergie d'un alliage de $\text{Ge}_{0.75}\text{Si}_{0.1}\text{Sn}_{0.15}$	17
Figure 2.6 a) Schéma représentant la déformation de la maille cristalline d'une couche épitaxiale (en vert) déposée sur un substrat (en rouge) possédant une constante de maille a_s plus petite. b) Schéma illustrant une couche épitaxiale dont la déformation est accommodée par la nucléation d'une dislocation indiquée par le symbole \perp . c) Image TEM mettant en évidence l'absence de dislocations dans le Ge VS et leur accumulation à ses interfaces.	21
Figure 2.7. (a) Concentration d'étain dans les alliages de GeSn en fonction de la température de croissance, (b) en fonction du débit de SnCl_4	22

Figure 2.8. Plusieurs images prises au microscope électronique à transmission (TEM) montrent les dislocations concentrées dans les couches profondes du tampon par paliers, indiquées par les flèches jaunes. Le panneau e indique la taille de la zone défective en fonction de l'épaisseur de l'empilement de couches de GeSn.	23
Figure 2.9. (a) Concentration d'étain dans la couche supérieure « TL » du tampon par palier en fonction du paramètre de maille dans le plan de la couche située en dessous.	24
Figure 3.1 Schéma de la chambre de dépôt d'un CVD équipé d'une entrée de gaz de type <i>showerhead</i> qui permet une répartition homogène des précurseurs sur la surface du wafer.	27
Figure 3.2 Schéma illustrant la loi de Bragg. Lorsque la différence de chemin optique, représentée par les segments verts, est égale à un nombre entier de longueurs d'onde, des interférences constructives produisent un faisceau réfléchi.....	28
Figure 3.3 Schéma d'un diffractomètre à rayons X dans une configuration (parfois appelée aussi triple axis) permettant des mesures de haute résolution grâce à la combinaison d'un monochromateur et d'un analyseur.....	29
Figure 3.4 Exemple représentatif de l'espace réciproque des matériaux de type diamant.	31
Figure 3.5 a) Cartographie du réseau réciproque autour de la réflexion (004), montrant trois pics associés à des couches de GeSn ainsi que celui du Ge VS. b) Schéma représentant l'empilement de couches associés au RSM présenté en a).	32
Figure 3.6 Cartographie du réseau réciproque autour de la réflexion (224), montrant trois pics associés à des couches de GeSn ainsi que celui du Ge VS.	34
Figure 3.7 Schéma représentant les éléments composants un MET ainsi que le trajet des électrons dans l'instrument.....	37
Figure 3.8 (a) Image MET montrant clairement l'accumulation des dislocations entre les couches de GeSn nommées BL et ML. (b) Image HRTEM révélant l'ordre à l'échelle atomique. (c) Figure de pôles obtenue par transformée de Fourier de (b). Les plans cristallins principaux sont indiqués au-dessus de leur pic de diffraction respectif.....	38
Figure 3.9 Schéma illustrant le fonctionnement d'un APT assisté par impulsion laser.....	40

Figure 3.10 (a) Reconstruction en 3D d'un alliage de GeSn avec 18 at.% de Sn ainsi que le cube de 10x10x10 nm ³ utilisé pour les analyses statistiques suivantes. (b) Distribution de la fréquence des atomes de Ge et Sn, caractérise les variations locales de la concentration en Ge et Sn. (c) Fonction de distribution radiale partielle autour d'un atome central de Sn, elle permet de détecter des alliages inhomogènes, lorsque p-RFD≠1. (d) Analyse de la distance avec les n-ièmes plus proches voisins comparée avec un alliage homogène simulé (ligne de tirets noirs). (e) Reconstruction en 3 dimensions montrant (en jaune) les surfaces d'isoconcentration à 7 at.% de Sn. Les surfaces ne sont pas fermées, ils ne s'agit donc pas d'aggrégats mais de fluctuations stastiques.	41
Figure 3.11. Schéma du principe de fonctionnement du PEEM. Dans cet exemple, une source de rayons X vient exciter la surface d'un matériau magnétique.	42
Figure 3.12 Image PEEM montrant les gouttelettes d'étain (en clair) se former et se propager sur la surface du GeSn (en foncé).	43
Figure 4.1 (a) Image MET en coupe transversale selon l'axe [110] de l'empilement des couches TL, ML et BL de GeSn et du Ge VS. Les lignes pointillées mettent en évidence les interfaces entre les différentes couches. (b) RSM réalisé autour de la réflexion de Bragg (224). (c) Image MEB montrant la surface du GeSn au bord de la tâche de ségrégation. Les lignes pointillées vertes indiquent le front de propagation des plus petites gouttelettes formant un angle de ~40° avec la traînée de la large gouttelette. En encadré : photographie de la tâche de ségrégation.	49
Figure 4.2 (a) Image MET en coupe transversale selon l'axe [110] montrant l'empilement de GeSn ségrégué et les gouttelettes de Sn de surface. (b) Cartographie EDX autour d'une gouttelette incrustée dans la couche de GeSn ségréguée, le Sn apparaît en vert. (c) De haut en bas : image HRTEM révélant l'interface entre une gouttelette de Sn, une fine couche défectueuse de GeSn et l'empilement de couches de GeSn ségrégué, avec leurs images FFT indexées correspondantes.	51
Figure 4.3 (a) Courbes DRX 2θ–ω autour de la réflexion (004) montrant les pics de diffraction du Ge VS et des couches de GeSn avec une faible concentration de Sn, réalisées entre le bord (7 mm) et le milieu (0 mm) de la zone ségréguée. (b) Deux RSM réalisés autour de la réflexion	

(224). En haut : Au bord de la zone ségrégée. En bas : Au centre de la zone ségrégée. La ligne blanche en pointillés représente la ligne de relaxation.....	53
Figure 4.4 (a) Image SEM de la surface de la tâche de ségrégation, à ~3 mm du centre de la tâche. Une couche métallique a été déposée localement pour la préparation de l'échantillon APT. (b) Reconstruction en 3D atome par atome de l'échantillon APT montrant l'interface entre la couche de GeSn (partie inférieure en bleu) et une gouttelette (partie supérieure en rouge) dans la région indiquée par la flèche violette sur la Figure 4.4(a). (c) Profil de concentration de la concentration de Sn le long de l'axe de la reconstruction en 3D de la Figure 4.4(b).	54
Figure 4.5 (a) Reconstruction atome par atome en 3D de l'échantillon APT extrait dans la région indiquée par la flèche violette sur la Figure 4.4(a). (b) Profil de concentration vertical de la concentration de Sn réalisé à partir de la reconstruction en 3D de la Figure 4.5(a). Un profil d'une zone non ségrégée est également tracé à des fins de comparaison. (c) Profils de concentration radiaux de Sn à travers une ligne enrichie en Sn, extraits des cylindres vert et bleu de 15 nm de diamètre sur la Figure 4.5(a).....	55
Figure 5.1 Image PEEM de l'échantillon R13.3 après le début de la séparation de phase. Les zones enrichies en étain en gris se démarquent de la surface de la couche de GeSn en noir.....	61
Figure 5.2 Schémas représentant respectivement les échantillons a) C, b) R et c) T. Les symboles rouges \perp correspondent à des défauts cristallins se formant lors de la relaxation des contraintes mécaniques. Les lignes rouges sont des dislocations traversantes parvenant jusqu'à la surface.	62
Figure 5.3 Graphique illustrant la contrainte mécanique dans la couche de GeSn supérieure des échantillons C, R et T en fonction de la concentration d'étain.	64
Figure 5.4 Température de ségrégation du Sn en fonction de la concentration de Sn dans la couche de GeSn supérieure.....	65
Figure 5.5 Images PEEM correspondant aux échantillons a) C8.8, b) C12.6, et c) C13. d) Images PEEM prises à 2 secondes d'intervalles montrant le déplacement des fronts de gouttelettes de Sn sur la surface.	66
Figure 5.6 Images PEEM correspondant aux échantillons a) R8.8 et b) R 13.3.....	67
Figure 5.7 Images PEEM correspondant aux échantillons a) T13.9, b) T15.1 et c) T17.3.....	68

Figure 5.8 Images PEEM correspondant aux échantillons a) R8.8* et b) T15.1* recuits à basses températures.....	69
Figure 5.9 Vitesse des gouttelettes de Sn en fonction de la concentration de Sn dans la couche de GeSn supérieure.....	70
Figure 5.10 Vitesse des gouttelettes de Sn en fonction de la température de ségrégation du Sn... 71	
Figure 5.11 Variation de la vitesse de propagation des gouttelettes de Sn avec la température de recuit pour les couples d'échantillons R8.8-R8.8* et T15.1-T15.1*	72
Figure 5.12 Vitesse des gouttelettes d'étain en fonction de la contrainte mécanique biaxiale dans la couche de GeSn de surface. Les lignes ne sont que des guides pour l'œil, mettant en valeur les tendances évoquées dans le paragraphe.....	74
Figure 5.13 Schéma illustrant la dissolution par une gouttelette de Sn de la couche épitaxiale de GeSn en amont de sa trajectoire et le dépôt par précipitation d'une phase très riche en Ge, en aval, formant une trainée distincte sur la surface de la couche de GeSn.	77
Figure 6.1 Schéma présentant les couches épitaxiales composant respectivement les échantillons a) S1 et b) S2.....	83
Figure 6.2 a) Image MET de l'échantillon 2 montrant les couches déposées sur le substrat de Si. b) Image de la distribution des atomes de Ge et de Sn réalisée par XPS à partir de la zone indiquée par le rectangle dans le panneau a. c) Agrandissement de la cartographie XPS de la distribution de Ge au niveau de l'hétérostructure 2 de sGe-GeSn. d) Image HRTEM de l'hétérostructure 2. e) Profil de concentration de Ge dans l'hétérostructure 2, réalisé à partir des données APT. f) Profil de concentration de Ge dans l'hétérostructure 1. L'encadré montre la cartographie XPS dont est tiré le profil.....	85
Figure 6.3 a)-b) RSM (004) des échantillons 1 et 2, respectivement. c) Graphique reportant la largeur des pics de diffraction (FWHM) des 2 précédents RSM. d)-e) Tracés de Williamson-Hall pour les échantillons 1 et 2, respectivement. Les lignes correspondent aux courbes ajustées en utilisant l'équation (6.6).....	86
Figure 6.4 a)-b) RSM (224) réalisés sur les échantillons 1 et 2, respectivement. Les lignes blanches indiquent les coordonnées q_x de TL et BR. Les lignes jaunes correspondent à la position	

attendue du pic de diffraction d'une couche de germanium sous contrainte mécanique. c)	
Profils d'intensité extraits de la zone indiquée par le rectangle rouge du panneau b.	93
Figure 6.5 a) RSM (220) réalisé sur l'échantillon 1. b) Graphique regroupant les largeurs des pics de diffraction des différentes couches de l'échantillon 1 mesurées selon les directions cristallines (004), (228), (224) et (220). Les courbes correspondent aux données ajustées par l'équation (6.7).	94

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

3D	Trois dimensions
APT	Atom probe tomography (sonde atomique tomographique)
BL	Bottom layer (couche inférieure)
BR	Couche barrière supérieure
CEA-Leti	Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives-Laboratoire d'électronique des technologies de l'information
CMOS	Complementary metal-oxide-semiconductor
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur (chemical vapor deposition)
DRX	Diffraction des rayons X
EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy (spectroscopie à rayons X à dispersion)
FET	Field effect transistor (transistor à effet de champs)
FIB	Focused ion beam (faisceau d'ions focalisés)
FFT	Fast Fourier transform (transformée de Fourier rapide)
FWHM	Full width at half maximum (largeur à mi-hauteur)
HRTEM	MET à haute résolution
IoT	The Internet of things (internet des objets)
LIDAR	Laser/light detection and ranging (télédétection par laser)
M2M	Machine to-machine (connexions de machine à machine)
MBE	Molecular beam epitaxy (épitaxie par jet moléculaire)
MET	Microscope électronique à transmission
MIR	Gamme des moyens infrarouges
ML	Middle layer (couche intermédiaire)
PEEM	Photoemission electron microscopy (microscopie de photoémission des électrons)

PECVD	Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma)
QW	Quantum well (puit quantique)
RPECVD	Remote plasma-enhanced chemical vapor deposition (dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma délocalisé)
RSM	Reciprocal space mapping (cartographie de l'espace réciproque)
SIMS	Secondary ion mass spectrometry (spectrométrie de masse des ions secondaires)
TEM	voir MET
TL	Top layer (couche supérieure)
UHV-CVD	CVD fonctionnant à très basse pression
UV	Ultraviolet
VS	Substrat virtuel (virtual substrate)
W-H	Williamson-Hall

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Les défis technologiques et environnementaux des technologies de l'information et de la communication

Depuis l'ouverture du World Wide Web au public en 1993 et l'essor des technologies numériques dans les années 2000, la quantité de données échangée via les systèmes d'information et de télécommunications a connu une croissance exponentielle. La Figure 1.1 montre que le débit de données échangées chaque seconde est multiplié par 10 tous les 10 ans depuis 2002. En 2020, la quantité de données échangée au niveau mondial est estimé à plus de 3 zettaoctets soit 3×10^{12} gigaoctets ou 3×10^{21} octets, ou encore l'équivalent d'environ 1 gigaoctet par personne et par jour.[1] En effet, dans le contexte de la transformation digitale de l'économie, les consommateurs ont accès à de plus en plus de biens et de services en ligne : banque, commerce en ligne, santé, télétravail, films et vidéos à la demande, etc.

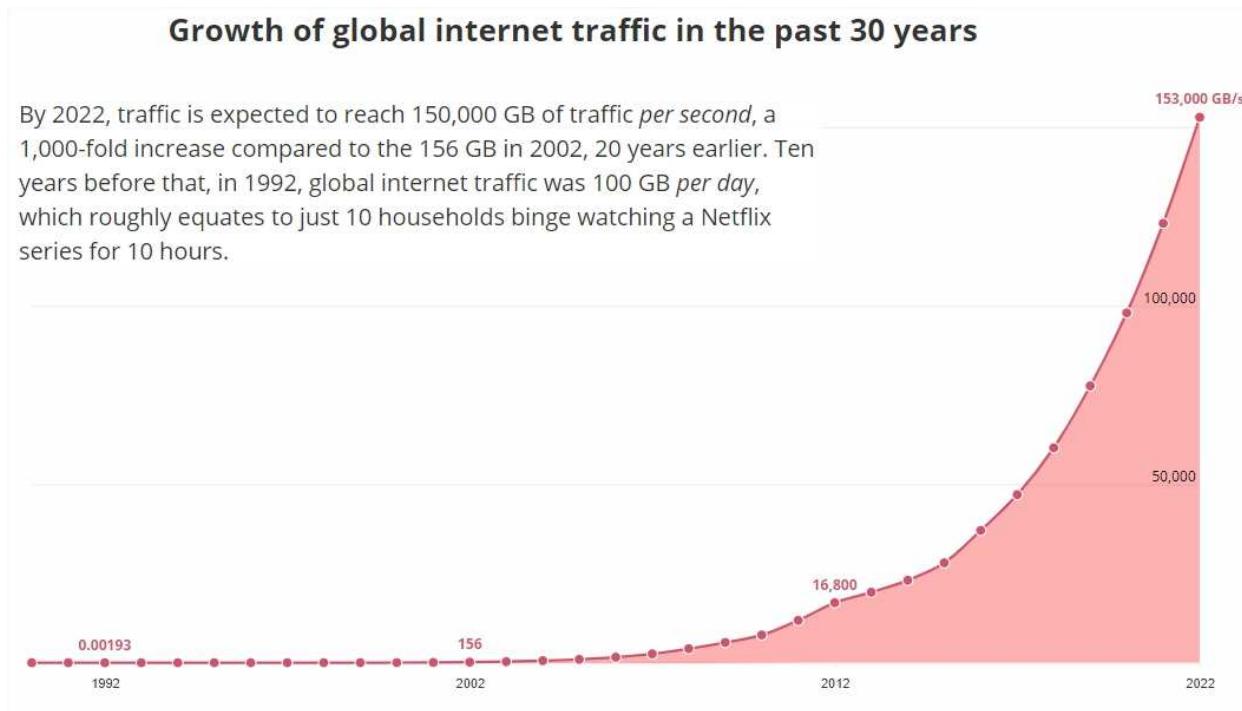


Figure 1.1. Croissance du volume moyen de données échangées chaque seconde par Internet selon l'année.[1]

De plus, le nombre d'appareils électroniques en circulation augmente très rapidement de même que le nombre de connexions machine-machine (M2M). Ces appareils sont des téléphones, des ordinateurs mais aussi des électroménagers, des appareils médicaux, des caméras de surveillances, des appareils de production industrielle et autres capteurs divers. Ils forment ensemble un réseau d'appareils connectés qui communiquent entre eux et qui constituent l'internet des objets (ou IoT pour *the Internet of Things*), dont le nombre est indiqué en bleu sur la Figure 1.2. Ces nouveaux usages des technologies numériques génèrent de très importantes quantités de données qui peuvent être utilisées pour améliorer la qualité des services et les interactions humain-machine et machine-machine. La récolte, le traitement et l'analyse de ces données massives (big data) est également un levier important de la transformation de nos sociétés à l'ère du numérique. Non seulement les services mais aussi l'industrie peut tirer parti des données récoltées dans les usines par des capteurs afin d'automatiser, d'optimiser, de rationaliser la production. Le développement de tous ces usages requiert une augmentation continue et importante de la bande passante tout en augmentant la vitesse de transfert des données.[2]–[4]

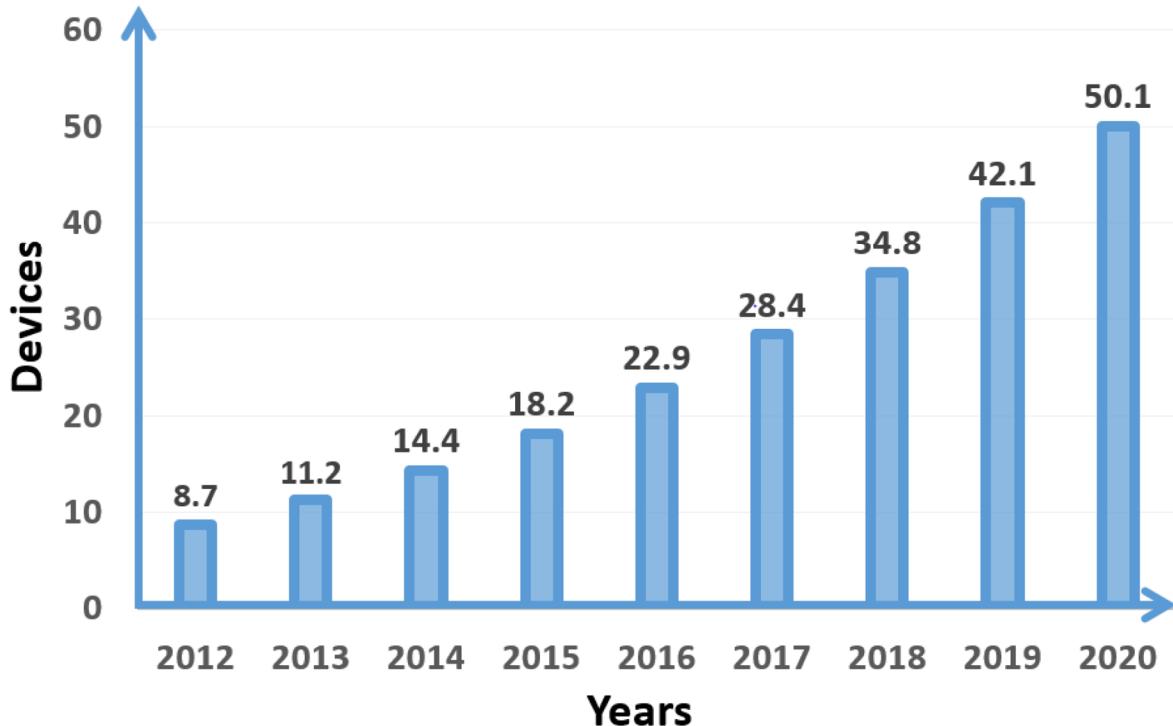


Figure 1.2. Nombre de connections actives en milliards existant entre les appareils électroniques au niveau mondial.[5]

De ce premier défi technologique en découle un deuxième : la consommation énergétique de tous ces appareils et réseaux. De manière assez surprenante, les opérations logiques réalisées par les transistors ne sont pas la première source de consommation d'énergie dans nos appareils électroniques actuels.[2] En effet, la réduction d'échelle des composants microélectroniques a permis de diminuer drastiquement la dissipation d'énergie liée à leur fonctionnement. Ce sont en fait les interconnexions, autrement dit les fils de cuivre, qui transportent le signal électrique entre les divers éléments d'une même puce et entre les puces qui sont responsables de la majeure partie des pertes énergétiques, comme le montre le Tableau 1.1. Leur impact est au moins un ordre de grandeur supérieur aux pertes dues au fonctionnement des transistors. Les pertes par effet Joule ainsi que le phénomène de charge et de décharge capacitive des interconnexions et surtout la présence d'amplificateurs de signal sur les longues interconnexions sont à l'origine de la dissipation d'énergie.

Pour finir, le dégagement de chaleur lié au transport des charge électriques dans les interconnexions est un des principaux facteurs limitant le fonctionnement des appareils à quelques gigahertz.[2] La réduction de la taille des transistors et l'augmentation de leur nombre par unité de surface ne permet pas de d'atténuer ce problème de surchauffe. En effet, lors de la réduction d'échelle, la résistance des interconnexions augmente à mesure que leur diamètre diminue. La distance entre les interconnexions induit également des interférences qui peuvent engendrer des délais de transmission et des défaillances (*crosstalk*) par la création d'une tension aux bornes du diélectrique séparant les interconnexions, tel un condensateur. Ces deux problématiques sont connues sous le nom de goulet d'étranglement d'interconnexion (interconnect bottleneck).

Tableau 1.1. Énergie consommée par les opération d'acheminement et de calcul des technologies de l'information.[2]

Energies for communications and computations	
Operation	Energy per bit
Wireless data	10 – 30 μ J
Internet: access	40 – 80 nJ
Internet: routing	20 nJ
Internet: optical WDM links	3 nJ
Reading DRAM	5 pJ
Communicating off chip	1 – 20 pJ
Data link multiplexing and timing circuits	~ 2 pJ
Communicating across chip	600 fJ
Floating point operation	100fJ
Energy in DRAM cell	10fJ
Switching CMOS gate	~50aJ
<u>1 electron at 1V or 1 photon @1eV</u>	<u>0.16aJ</u>

1.2 La photonique sur silicium et l'essor des alliages de germanium-étain

Afin de relever les défis technologiques et environnementaux évoquées précédemment ainsi que le goulet d'étranglement d'interconnexion auxquels la microélectronique et les technologies de communication et de détection font face, le transport de l'information par voie optique présente de nombreux avantages. Les fibres optiques tapissent déjà, à l'heure actuelle, les fonds marins afin de connecter les continents et les pays entre eux par Internet. En effet, comme illustré sur la Figure 1.3, les signaux optiques modulés à haute fréquence sont très peu atténués lors de leur propagation dans les fibres et peuvent voyager sur plusieurs kilomètres avant d'être amplifiés de nouveau. De plus, la bande passante de ces dernières est de l'ordre de 1000 fois supérieure à celle des lignes de cuivre.

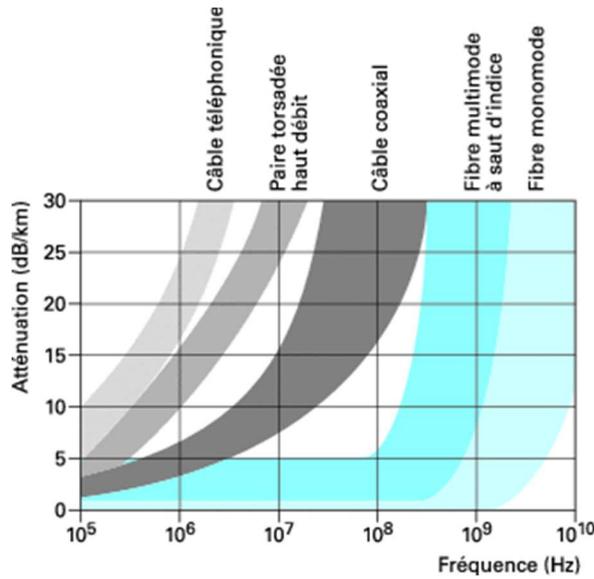


Figure 1.3. Comparaison des atténuations cuivre/fibre optique en fonction de la fréquence de modulation.[6]

Outre le fait que les fibres optiques transportent des signaux de plus haute fréquence sur de plus longues distances, il est notable qu'elles ne subissent pas de pertes significatives et donc de surchauffe par effet Joule puisque le signal transmis n'est pas de nature électrique. Les fibres optiques ont aussi l'avantage de ne pas être sensibles aux interférences électromagnétiques et de ne pas être parasités par d'autres fibres grâce au confinement optique dans le cœur des fibres.

Ainsi, il semblerait que la photonique permette de dépasser les limites du goulet d'étranglement d'interconnexion de l'électronique classique. L'intégration conjointe de la photonique et de l'électronique sur une même plateforme est un sujet d'étude majeur qui occupe la communauté scientifique depuis plusieurs décennies et qui prend toute son importance au regard des enjeux actuels de l'industrie microélectronique. Le principe est de remplacer les signaux électriques qui circulent entre les éléments d'une puce et entre les différentes puces par des signaux optiques guidés. Les économies d'énergies attendues par bit d'information traité et/ou transmis seraient de 2 ou 3 ordres de grandeurs.[2] En raison de la maturité de la technologie *complementary metal-oxide-semiconductor* (CMOS), le silicium semble être le candidat idéal pour développer à grande échelle et à bas coût cette intégration opto-électronique hybride. À l'heure actuelle, la plupart des composants clefs de l'opto-électronique comme les photodétecteurs, les modulateurs, les guides d'onde ont déjà été fabriqués selon des méthodes compatibles avec la technologie CMOS sur silicium.[2] Le plus important défi restant à relever est la réalisation d'une source laser performante.[7] Cependant, les deux semiconducteurs les plus répandus et les plus étudiés sur silicium que sont le silicium lui-même et le germanium sont dépourvus d'une bande d'énergie interdite directe, en d'autres mots ils sont de piètres émetteurs de lumière.

En pratique, les composants optiques de nos technologies actuelles sont réalisés en majeure partie à l'aide d'alliages de semiconducteurs des groupes III-V ou II-VI du tableau périodique. La croissance de ces matériaux s'effectue sur des gaufres plus petites et à l'aide d'instruments dédiés, qui n'accueillent pas la gaufre de silicium comportant les transistors. Une étape d'assemblage est donc nécessaire pour connecter les fonctions optiques avec le circuit de lecture CMOS. L'impact en termes de temps, de coûts et de performance est significatif. Le développement de la photonique monolithique sur silicium est stimulée tout d'abord par le besoin d'alternatives à bas coût d'applications existantes impliquant des alliages III-V. Le développement de photodétecteurs sur silicium opérant dans l'infrarouge est essentiel au déploiement de nombreuses applications telles que le photovoltaïque[8], la télédétection par laser (LIDAR), la spectroscopie résolue en temps réel pour la détection de gaz, la médecine et des applications de nouvelles générations en télécommunication.[9]

1.3 Les défis des alliages de GeSn

C'est dans ce contexte que les alliages de silicium-germanium-étain (SiGeSn), dont les propriétés optiques sont fortement améliorées par l'incorporation d'étain, ont de nouveau attiré l'attention sur le silicium et le germanium. Les deux degrés de liberté offerts par un alliage ternaire permettent d'ajuster le paramètre de maille ainsi que l'énergie de la bande interdite, de la même manière que les alliages III-V et II-VI. De fait que ces trois éléments appartiennent tous à la colonne IV du tableau périodique, ils partagent certaines caractéristiques. Ils peuvent notamment tous les trois former une maille cristalline de type diamant et sont isovalents d'où l'absence de dopage croisé. La croissance monolithique d'alliages de SiGeSn sur des gaufres de silicium ne requiert ni instruments dédiés ni étapes d'assemblage et bénéficient donc pleinement des larges capacités d'intégration et du faible coût de production de la filière CMOS.

Au-delà du concept théorique, la fabrication des alliages du groupe IV présente de nombreux défis techniques. Premièrement, la solubilité de l'étain à l'équilibre thermodynamique dans le germanium est de 1 at.% et de seulement 0.1 at.% dans le silicium. Par conséquent, les alliages dont la concentration d'étain est au-dessus de ces seuils sont métastables et sujets à des instabilités thermodynamiques menant à la séparation de l'alliage en phases distinctes. Deuxièmement, la croissance épitaxiale d'alliages de SiGeSn riches en étain sur un substrat avec un plus petit paramètre de maille comme le silicium ou le germanium pur induit une contrainte mécanique compressive qui diminue le caractère direct du gap du SiGeSn. De plus, la relaxation de cette contrainte produit des dislocations qui sont autant de défauts servant de centres de recombinaison pour les porteurs de charges, détériorant les propriétés électriques et optiques.

1.4 Organisation de la thèse

Ce projet de thèse se concentre uniquement sur les alliages de GeSn, ce sont les alliages binaires les plus stables du groupe IV après le SiGe. Une meilleure compréhension du GeSn permettrait de mieux appréhender les alliages de SiSn ainsi que les alliages ternaires plus complexes. Dans un premier temps, nous tenterons d'identifier les mécanismes responsables de la séparation de phase des couches de GeSn lors de la croissance épitaxiale, ainsi que les facteurs influencent la stabilité du matériaux et la dynamique de la séparation de phase. Dans un second temps, nous évaluerons

les propriétés microstructurales des empilements de couches de GeSn et leur potentiel pour l'ingénierie de contraintes et le développement de systèmes de faibles dimensions novateurs.

Le Chapitre 1 introduit les défis technologiques et environnementaux de nos sociétés auxquels les alliages de GeSn pourraient apporter des solutions techniques. Les propriétés optiques des alliages de GeSn riches en Sn ainsi que les possibilités d'intégration sur substrat de Si offrent l'opportunité de diminuer l'empreinte énergétique des systèmes d'information via le développement de puces électro-photoniques intégrées. Cependant, les alliages de GeSn déposés sur Si présentent de nombreux défis, parmi lesquels la métastabilité et un important désaccord de maille avec le substrat de Si.

Le Chapitre 2 présente une revue de la littérature concernant les propriétés fondamentales des alliages de GeSn ainsi que les problématiques concrètes rencontrées pendant la croissance des couches épitaxiales. Atteindre le seuil de concentration de 9 at.% de Sn pour obtenir un alliage de GeSn ayant des performances optiques intéressantes tout en maintenant une qualité cristalline élevée est un défi de taille. En premier lieu, la supersaturation en Sn des alliages de GeSn engendre une métastabilité qui mène généralement à la séparation de phase. Deuxièmement, l'incorporation de Sn dans la maille de Ge accroît fortement le paramètre de maille et la contrainte mécanique des couches épitaxiales de GeSn, provoquant éventuellement à la nucléation de nombreuses dislocations. Partant de ce constat, l'objectif de cette thèse est donc d'investiguer les deux principales caractéristiques physiques qui semblent façonner les propriétés des couches épitaxiales de GeSn.

Dans le Chapitre 3, nous introduisons le principe du dépôt chimique en phase vapeur ainsi que les conditions choisies pour la croissance des couches épitaxiales de GeSn. Ensuite, les différentes techniques de caractérisation utilisées pour investiguer les alliages de GeSn aux échelles macro, micro et nanoscopiques sont présentées. Le traitement des données issues de la diffraction des rayons X (DRX) y est également détaillé.

Dans le Chapitre 4, nous mettons en évidence le rôle des dislocations dans le déclenchement de la ségrégation du Sn et de sa migration rapide et facilitée vers la surface par diffusion via le canal des dislocations. Pour ce faire, nous nous appuyons sur la caractérisation de la microstructure et de la

composition à l'échelle atomique d'un alliage de $\text{Ge}_{0.82}\text{Sn}_{0.18}$. La microstructure et la métastabilité des couches de GeSn sont donc des éléments indissociables.

Le Chapitre 5 détaille l'impact de la microstructure et de la supersaturation de Sn sur la stabilité des alliages de GeSn et la dynamique de la séparation de phase. L'observation en temps réel de la surface des échantillons de GeSn pendant un recuit thermique permet d'estimer la température de séparation de phase et d'investiguer la dynamique des gouttelettes alors formées. La concentration de Sn et la température sont les facteurs les plus influents en particulier pour les alliages incorporant moins de 13 at.% de Sn.

Le Chapitre 6 complète les deux chapitres précédents en présentant une caractérisation poussée des couches de GeSn en l'absence de séparation de phase. Une gestion optimale des dislocations et du budget thermique a permis d'aboutir à ce résultat. Au-dessus des empilements de GeSn sont fabriquées des hétérostructures de GeSn-Ge comprenant des couches épitaxiales de Ge d'épaisseur nanométrique soumises à de fortes contraintes de tension. La caractérisation par DRX permet de mettre en évidence la haute qualité cristalline des couches de GeSn ainsi que la cohérence cristalline dans les hétérostructures quantiques. Dans ce chapitre, nous démontrons le potentiel des couches de GeSn sur substrat de Si pour le développement d'une plateforme d'ingénierie de la contrainte et des bandes d'énergie.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

Du fait de leur performances optiques et leur capacité d'intégration dans l'écosystème industriel de la microélectronique, les alliages de GeSn attirent beaucoup d'attention. Tout d'abord, nous présenterons les propriétés fondamentales de ces matériaux sur lesquelles reposent ces performances optiques. Cependant, les alliages les plus performants sont soumis à des problématiques d'instabilité et de contraintes mécaniques fortes. Ainsi, la croissance de couches de GeSn présentant un intérêt pour la photonique nécessite des précautions et la mise en place de techniques de croissance spécifiques.

1. Propriétés fondamentales et défis scientifiques

Le $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ est un alliage qui se compose d'atomes de germanium et d'étain et dont la maille est cubique à faces centrées de type diamant. L'étain pur sous sa forme α -Sn, surnommé étain gris, qui existe seulement en dessous de 13°C est également de type diamant. L'allotrope métallique β -Sn, ou étain blanc, que l'on trouve à température ambiante est de structure tétragonale. L'alliage de GeSn et ses propriétés ont été tout d'abord imaginées par Goodman en 1982 qui a proposé l'existence d'une structure de bande d'énergie interdite directe.[10] À l'époque, la structure de bande de l'étain sous sa forme α -Sn ne faisait pas consensus mais les modèles qui le présentaient comme un semi-métal avec une énergie de bande interdite négative semblaient prédominer.[11], [12] Goodman en conclut qu'il pourrait exister une gamme de compositions pour laquelle l'alliage présenterait une bande interdite directe. Les premières études théoriques estimèrent que la transition indirecte-directe de la bande d'énergie se produit aux environs de 20 at.% d'étain, avec une forte variabilité concernant l'énergie de bande interdite à la transition.[13]–[15] Dans les années qui suivirent et jusqu'aux années 2010, de nombreux travaux permirent d'affiner la compréhension de la structure de bandes des alliages de GeSn et également de déterminer avec plus de précision la concentration d'étain nécessaire à la transition, estimée alors entre 6,5 et 11 at.% pour une couche exempte de contraintes mécaniques.[16]–[25]

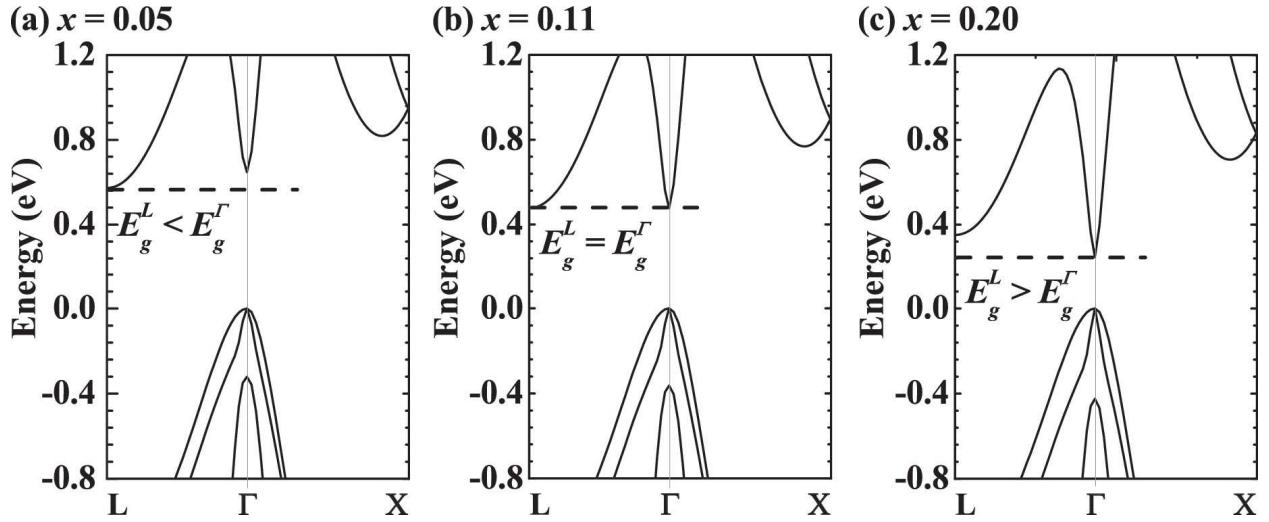


Figure 2.1. Structure de bande électronique d'alliages de GeSn contenant (a) 5% Sn, (b) 11% Sn, et (c) 20% de Sn mettant en évidence la transition d'une bande d'énergie indirecte à une bande directe.[26]

À partir de cette concentration et au-delà, la bande interdite devient directe et le minimum de la bande de conduction se trouve alors aligné verticalement avec le maximum de la bande de valence au point Γ , centre de la zone de Brillouin. Au contraire, dans un semiconducteur à bande d'énergie interdite indirecte comme le germanium pur mais aussi le Ge₉₅Sn₅, le minimum de la bande de conduction ne se trouve pas au point Γ mais au niveau de la vallée L comme le montre la Figure 2.1. Dans ce cas, une transition électronique nécessite l'intervention de phonons, ce qui diminue fortement la probabilité d'occurrence de la transition et donc la quantité de photons absorbés ou émis. La même situation se retrouve dans le silicium dont le minimum de la bande de conduction se trouve près de la vallée X.[18] De ce fait, le silicium et le germanium ne sont pas de bons émetteurs de lumière. Plus la concentration d'étain dans l'alliage de GeSn augmente, plus l'énergie de la bande de conduction aux points Γ et L diminuent comme illustré sur les graphiques (b) et (c) de la Figure 2.1 pour les alliages Ge₈₅Sn₁₅ et Ge₇₅Sn₂₅, respectivement. Cependant, on peut remarquer que la diminution est plus importante au point Γ ce qui mène ultimement à la transition indirecte-directe tant recherchée de la bande interdite.

À l'époque de la publication des premiers travaux de Goodman, le GeSn est encore un matériau purement spéculatif et la faisabilité, même théorique, d'un tel matériau n'est pas encore établie. En 1984, Olesinski et Abbaschian publient le diagramme de phase du système Ge-Sn, présenté en

Figure 2.2, faisant alors état de l'immiscibilité des deux éléments sur plus de 98% de la gamme de composition.[27] La solubilité de l'étain dans le germanium apparait limitée à environ 1 at.% alors qu'à l'autre extrémité du diagramme, l'étain, sous sa forme stable β -Sn ne tolère qu'un maximum de 0,26 at.% de Ge juste avant de se liquéfier à 230°C. Par conséquent, la gamme de solutions solides accessibles à l'équilibre thermodynamique est très réduite. De plus, une fraction liquide apparait à une température qui est considérée comme très basse au regard des températures usuelles de croissance et de process des semiconducteurs. À noter que l'étain est encore moins miscible dans le silicium, en effet l'alliage de SiSn ne tolère qu'un maximum de 0,1 at.% d'étain dans la matrice de Si pour une température d'environ 1000°C.[28] Ainsi, les alliages de GeSn incorporant plus de 1 at.% d'étain ne semblent pas accessibles par les méthodes de croissance des cristaux massiques. La liquéfaction de la phase riche en étain à basse température est également problématique. Dans la revue de littérature dédiée à la croissance du GeSn, nous verrons quelles sont les techniques qui permettent de surmonter ces apparentes limites physiques et de fabriquer des alliages incorporant plus de 10 fois la concentration d'étain à l'équilibre, de manière à obtenir une bande interdite directe.

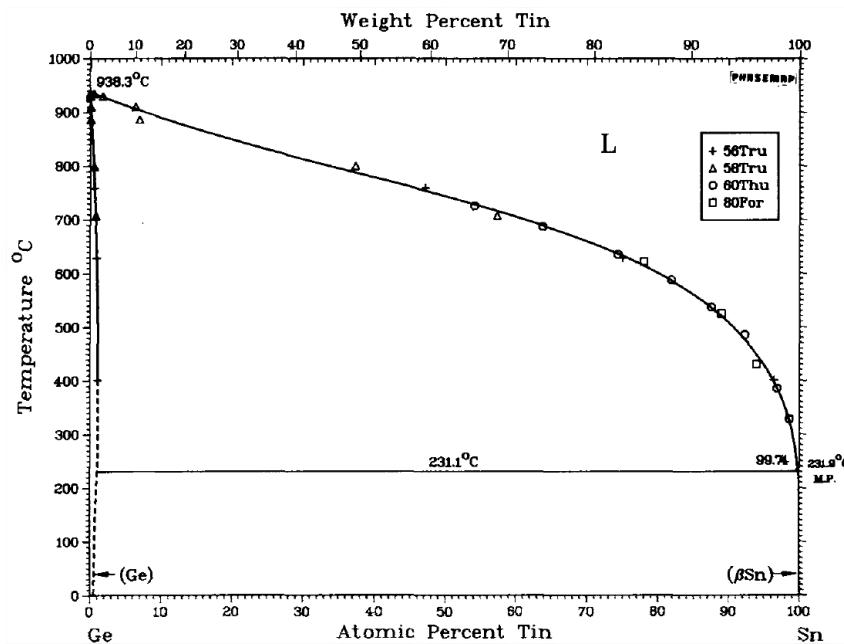


Figure 2.2. Diagramme de phase du système Ge-Sn. [27]

2.1 Conséquences de la supersaturation et de la métastabilité associée

Dans cette partie, voyons quelles sont les conséquences d'une telle supersaturation sur les propriétés du matériau. Le diagramme de phase à l'équilibre présenté en Figure 2.2 se concentre uniquement sur les phases à l'équilibre et ne représente pas les états de plus haute énergie comme les alliages supersaturés qui nous intéressent. Il est aussi pertinent de rappeler que ce diagramme ne prend pas en compte les contraintes mécaniques, qui sont le sujet de la sous-partie suivante 2.2, ni des effets de surface. L'équilibre est une situation idéale dans laquelle, après une durée infinie, le système complet a atteint sa configuration d'énergie libre minimale. Le tracé du diagramme à l'équilibre se base sur le calcul de l'énergie libre du système Ge-Sn en fonction de la concentration de chaque composant, pour chaque phase et à une température donnée. Dans le diagramme de la Figure 2.3, le domaine de stabilité de la solution solide de type diamant est représenté par la ligne rouge sur toute la gamme de composition, les phases liquide et β -Sn étant omises. Cette ligne est la ligne binodale, également présente en partie dans le coin inférieur gauche de la Figure 2.2 sous la forme de tirets, et qui sépare le GeSn du mélange biphasique existant sous 230°C. La ligne de tirets bleue de la Figure 2.3 est appelée ligne spinodale et correspond aux points remarquables où la courbure de la courbe d'énergie libre s'inverse. Entre ces deux lignes, c'est-à-dire pour une légère supersaturation de Ge ou Sn et dans une certaine gamme de températures, le matériau est métastable, il n'est pas dans sa configuration d'énergie la plus basse et dans le même temps une barrière cinétique l'empêche de retourner à l'équilibre. Il s'agit ici de métastabilité liée à la supersaturation, mais cela s'applique à tout type de transformations physiques énergétiquement/thermodynamiquement favorables : la solidification, la précipitation, le changement de phase cristalline, la nucléation de dislocations, etc. Cette barrière est plus ou moins importante selon la nature de la métastabilité et les conditions expérimentales. Dans la zone centrale du graphique, délimitée par la ligne spinodale, le matériau est totalement instable et peut subir une transformation spontanée caractérisée par l'absence de barrière cinétique. La décomposition spinodale est une problématique courante dans certains alliages ternaires III-V mais n'a pas été constatée dans le GeSn.[29]–[31]

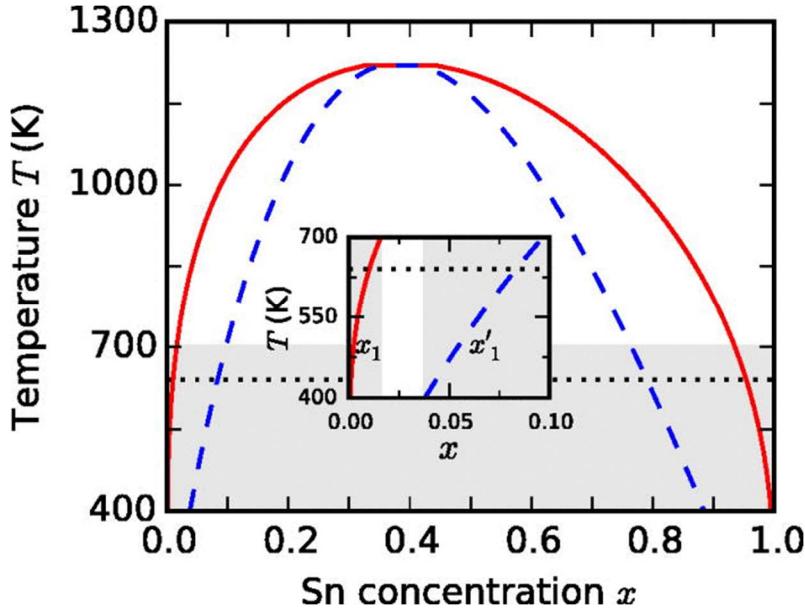


Figure 2.3. Diagramme de phase calculé du $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$. Les courbes rouge et bleu sont les lignes binodale et spinodale, respectivement. L’encadré met en évidence une large zone du côté gauche de la ligne spinodale où un alliage aléatoire existe, théoriquement exempt de décomposition spontanée.[25]

Les alliages de GeSn supersaturés en étain sont donc des systèmes physiques métastables et à ce titre ils sont susceptibles de subir une transformation spontanée afin de minimiser l’énergie totale et éventuellement atteindre l’équilibre thermodynamique. Dans le cas du GeSn, cela se traduit concrètement par la séparation de phase qui est la décomposition de l’alliage en produits de plus faible énergie libre. Tout d’abord, les atomes d’étain dans une matrice de germanium ont une tendance naturelle à ségréguer de la subsurface vers la surface, de par leur faible énergie de surface et la contrainte locale qu’ils imposent au cristal.[32]–[34] Lors de la croissance de GeSn, l’étain présent à la surface dû à la ségrégation du Sn vers la surface et à la décomposition des précurseurs doit être incorporé dans l’alliage. En cas d’accumulation d’étain sur la surface, la croissance est interrompue par la formation d’agrégats d’étain.[35]–[37] Le matériau déposé se caractérise par une concentration d’étain très inférieure à la valeur cible ainsi qu’une qualité cristalline faible et une rugosité de surface élevée.[38]

Le même phénomène se produit lors d’un recuit thermique effectué après la croissance du GeSn. Des observations en temps réel ont montré que les gouttelettes se forment sur la surface puis se

déplacent sur la surface du matériau. Sur une surface de normale [001], le déplacement se fait principalement selon la direction cristalline <100> pour des films très minces et selon <110> pour les films plus épais.[39]–[41] Par conséquent, les zones touchées par la formation de gouttelettes d'étain sont amenées à s'agrandir et recouvrir la surface.[42] Il semblerait que les gouttelettes dissolvent la couche de GeSn à son contact et redépose dans son trajet un alliage de GeSn avec moins de 1 at.% d'étain.[42] Lorsque la température de recuit est supérieure à environ 600°C, des inclusions riches en étain peuvent se former dans la masse du matériau.[43]–[45] De plus, la séparation de phase du GeSn semble être liée à la présence de dislocations traversantes (threading dislocations). En l'absence de dislocations, l'étain diffuse progressivement dans les couches environnantes et la surface libre. L'abondance de dislocations provoque le déclenchement très soudain et rapide de la séparation de phase.[46]–[48] Nous verrons dans le Chapitre 4 que la migration accélérée de l'étain hors de l'alliage est permise par la diffusion dans le canal des dislocations.[49]

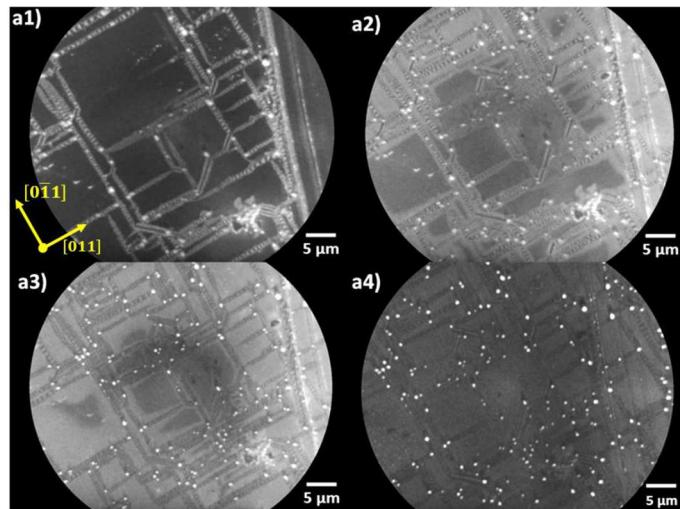


Figure 2.4 Images de la surface d'un échantillon de GeSn pendant un recuit thermique post-croissance, réalisées par microscopie de photoémission d'électrons. Les images a1, a2, a3 et a4 correspondent à la surface d'un même échantillon dont la température passe de 461 à 640°C en ~10 minutes .[41]

2.2 Conséquences de la contrainte épitaxiale de compression

Un deuxième aspect important des couches épitaxiales de GeSn sur substrat de Ge ou Si est la présence d'une contrainte mécanique compressive. En effet, l'atome d'étain (numéro atomique Z=50) possède un rayon covalent qui est 14,7% plus grand que celui du germanium (Z=32) et l'insertion d'un plus large atome augmente le paramètre de maille moyen de l'alliage suivant la loi de Vegard :

$$a_{GeSn} = a_{Sn} \cdot x + a_{Ge} \cdot (1 - x) + b_{GeSn} \cdot x \cdot (1 - x)$$

Dans cette équation, le paramètre de maille est une fonction linéaire de la fraction atomique d'étain x , des paramètres de maille du germanium $a_{Ge} = 5,6578 \text{ \AA}$ et de l'étain $a_{Sn} = 6,4892 \text{ \AA}$, corrigée par un terme d'ordre 2 dont la valeur dépend du paramètre de courbure b_{GeSn} . Dans la littérature, la valeur de ce paramètre diverge.[50] Des études plus récentes affirme que b_{GeSn} a une valeur positive très faible, plus faible encore que la marge d'erreur expérimentale et peut donc être considéré nul en première approximation.[50], [51] La loi de Vegard montre que le désaccord de maille de près de 14,7% entre le germanium et l'étain conduit à une augmentation rapide du paramètre de maille de l'alliage de GeSn à mesure qu'il incorpore de l'étain.

Une différence de paramètre de maille entre une couche mince épitaxiale et son substrat entraîne dans un premier temps une déformation élastique de la couche mince, lequel est contraint mécaniquement d'adopter un paramètre de maille dans le plan $a_{//}$ (ou seulement a) identique au substrat. La croissance se poursuit et l'énergie élastique issue de la déformation s'accumule jusqu'à ce qu'il soit énergétiquement plus favorable de relaxer la contrainte par glissement et nucléation de dislocations. Dans le cas du GeSn, l'épaisseur critique à laquelle se produit cette transition est relativement bien décrite par le modèle de People and Bean.[52], [53] À titre d'exemple, sur un substrat de germanium, l'épaisseur critique du GeSn est de l'ordre de 40 nm pour une concentration de 9 at.% d'étain. La formation de dislocations et la minimisation de l'impact sur la qualité cristalline est une problématique courante de l'hétéroépitaxie qui sera évoquée lors de la revue de l'état de l'art de la croissance.

Par ailleurs, de la même manière que la contrainte en tension permet d'augmenter le caractère direct de la bande interdite dans le Ge pur,[54] la compression biaxiale a pour effet de diminuer le caractère direct du gap et de le décaler vers les plus faibles longueurs d'onde. La Figure 2.5 en

montre l'effet sur les bandes d'énergie d'un alliage de $\text{Ge}_{0.75}\text{Si}_{0.1}\text{Sn}_{0.15}$. Pour cet alliage, lorsque la contrainte de compression est supérieure à 0.81%, l'énergie de la bande interdite directe (représentée par les points noirs) devient plus élevée que l'énergie de la bande interdite indirecte (points rouges) et c'est alors la transition de bande indirecte qui devient favorable. Il est donc capitale de relaxer la contrainte des couches épitaxiales de GeSn afin de pouvoir exploiter leurs propriétés optiques.

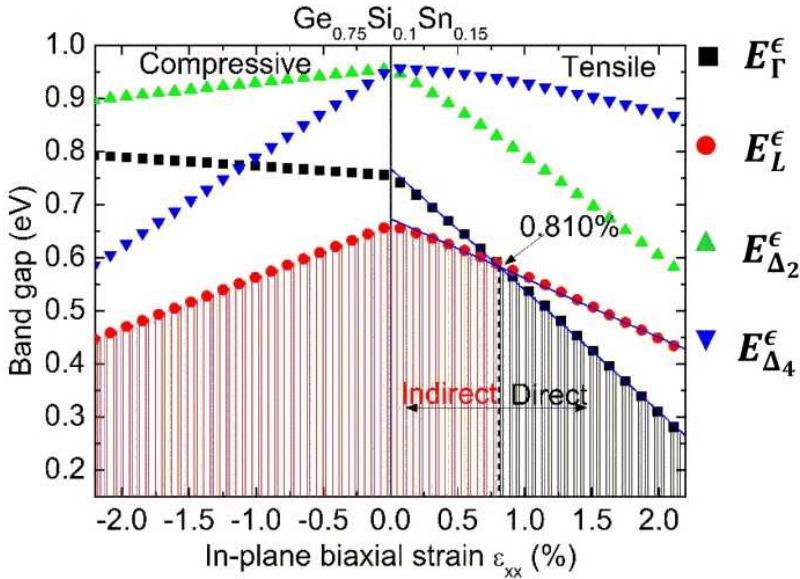


Figure 2.5. Évolution des points de symétrie L, Γ et X des bandes d'énergie d'un alliage de $\text{Ge}_{0.75}\text{Si}_{0.1}\text{Sn}_{0.15}$.[18]

2.3 Croissance des alliages de GeSn

En 1983, un an après la première mention du GeSn dans la littérature, le premier film de GeSn est fabriqué par recristallisation d'une couche de Ge amorphe en présence d'étain. Un laser pulsé permet de chauffer le système très rapidement et d'interrompre l'opération tout aussi brutalement, de la même manière qu'une trempe. Cette méthode permet ainsi de figer le système et d'éviter la formation des phases à l'équilibre. Le matériau est composé de microcristaux de $\text{Ge}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}$ dans une matrice amorphe de $\text{Ge}_{0.70}\text{Sn}_{0.30}$.[55] Le premier véritable dépôt d'un alliage supersaturé de GeSn à hauteur de 8 at.% d'étain est réalisé en 1987 par pulvérisation cathodique. Dans cette étude,

c'est la faible température dans la chambre de dépôt entre 150 et 90°C ainsi que le bombardement de la surface de l'échantillon qui permettent la croissance du monocristal.[56] Par la suite, c'est l'épitaxie par jet moléculaire (ou MBE pour molecular beam epitaxy), une autre méthode de dépôt physique qui sera la technique privilégiée pour le développement des films de GeSn. En effet, le MBE possède un avantage non négligeable : il ne nécessite pas le développement de précurseurs de croissances spécifiques puisque son fonctionnement ne repose pas sur des réactions chimiques ou la décomposition thermique de molécules. De ce fait, le débit des différents précurseurs et la température du substrat sont des paramètres indépendants qui permettent un contrôle précis des conditions de croissance. Le dépôt peut alors s'effectuer à basse température ce qui est idéal pour limiter la diffusion des atomes et éviter la formation de phases non voulues. En revanche, le recours à un vide poussé et la faible vitesse de dépôt rendent cette technique moins intéressante pour la mise à l'échelle industrielle par exemple. De plus, la ségrégation apparaissant au-dessus de 140°C, la faible qualité cristalline voire l'amorphisation partielle ainsi que le phénomène de rupture de l'épitaxie (*epitaxy breakdown*) résultant de la croissance à très basse température sont des problématiques récurrentes.[57]–[59]

Parmi la variété des techniques de dépôts, le CVD devient rapidement la plus utilisée. Il a l'avantage d'être un standard de l'industrie des semiconducteurs et de proposer un dépôt rapide et uniforme sur de larges gaufres, ce qui permet un coût plus bas et une capacité de production plus élevée. Au début des années 2000, Kouvettakis et Menéndez mènent les premiers travaux dans le domaine de la croissance CVD des alliages de GeSn. Ils proposent de palier aux problèmes de stabilité des précurseurs de croissance de l'étain, dus à la faiblesse de la liaison entre l'étain et l'hydrogène, en remplaçant ce dernier par du deutérium. Ainsi, au moyen des précurseurs Ge_2H_6 (digermane), SnD_4 (deutérostannane, qui possède une meilleure conservation sur de longues durées grâce à une meilleur stabilité que SnH_4) et $\text{C}_6\text{H}_5\text{SnD}_3$, ils parviennent à fabriquer des couches de GeSn de 2 à 15 at.% d'étain à 250–350 °C directement sur le substrat de silicium à l'aide d'un CVD fonctionnant à très basse pression (UHV-CVD).[60], [61] Bien plus tard en 2019, ces mêmes auteurs réussissent la croissance d'alliages incorporant entre 14 et 33 at.% d'étain à 240–290 °C grâce à l'utilisation d'un précurseur à chaîne plus longue : le Ge_3H_8 (trigermane) tout en conservant le SnD_4 .[62] Les films sont majoritairement relaxés de leur contrainte, comportant de nombreux défauts d'empilement (stacking faults) et des macles (twins) et une absorption optique jusque dans

la gamme des moyens infrarouge (MIR) à hauteur de 8 µm. La qualité de ces matériaux n'était pas suffisante pour les intégrer dans des dispositifs.

Par la suite, Vincent et Gencarelli proposent d'utiliser le SnCl₄ (tétrachlorure d'étain) à la place du SnD₄ ainsi que le Ge₂H₆ pour l'apport en germanium.[63] SnCl₄ est un précurseur liquide à température ambiante et chimiquement très stable. Ces auteurs parviennent à fabriquer des couches de GeSn jusqu'à 8 at.% en étain à 320°C dans un CVD fonctionnant à pression atmosphérique et font la démonstration que l'utilisation d'une très basse pression n'est pas le paramètre clé quand les paramètres de croissances sont adéquats.[63] De plus, ils montrent que l'augmentation du débit de SnCl₄ dans une certaine mesure permet d'augmenter la composition jusqu'à 12,6 at.% sans induire de contaminations ou de de gravure liées à la présence des chlorures dans la chambre de dépôt.[64], [65] La croissance à l'aide de ces mêmes précurseurs est aussi réalisée à pression réduite de quelques dizaines de Torr par une équipe française au CEA-Leti (Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives- Laboratoire d'électronique et de technologie de l'information). Ils parviennent à déposer des couches minces de GeSn incorporant jusqu'à 15 at.% d'étain présentant une rugosité de surface inférieure à 0,5 nm RMS.[66], [67] A partir de 2012, l'utilisation du GeH₄ (germane), le plus simple des hydrures de germanium, comme précurseur du germanium dans la croissance d'alliages de GeSn commence à être investigué et sa chimie est étudiée.[68]–[70] Ce précurseur à l'avantage d'être un standard de l'industrie et donc adapté pour la manufacture de grands volumes. L'appareil utilisé pour le dépôt fonctionne à pression réduite (quelques Torr). Le GeH₄ ne se décompose pas à des températures aussi basses que le Ge₂H₆, la température minimum de croissance semble être de ~285°C, soit 15°C plus haut que le Ge₂H₆ selon ces auteurs. La croissance à l'aide du GeH₄ est aussi plus lente.[69] De plus, la quantité d'étain incorporée à la même température est d'environ 1 at.% inférieur.[71], [72] Néanmoins, notre groupe est parvenu à fabriquer en 2018 des couches de GeSn de plus de 150 nm d'épaisseur, incorporant uniformément 18 at.% d'étain et démontrant l'émission de lumière à température ambiante.[73]

En 2019, des premier travaux concernant le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma délocalisé (ou RPECVD pour remote plasma-enhanced chemical vapor deposition) des couches minces d'alliages de GeSn voient le jour.[74] Contrairement au dépôt CVD classique pendant lequel les précurseurs réagissent chimiquement stimulés par la température de la chambre et du substrat, les espèces réactives sont produites par un plasma de gaz inerte dans un réacteur désignée,

lui-même relié à la chambre de dépôt. De la même manière que le MBE, le RPECVD permet un contrôle indépendant du flux de précurseurs et de la température du substrat. Par cette méthode, des couches de GeSn incorporant jusqu'à 9,6 at.% d'étain ont pu être fabriquées entre 295 et 340°C directement sur substrat de silicium, présentant une rugosité de 1,2 nm.[75], [76] Dans une publication de 2019, un plasma de H₂ est utilisé non pas dans le but de décomposer les précurseurs gazeux mais pour réduire des particules d'oxyde d'étain à leur état métallique et déclencher une croissance solide-liquide-solide dans le plan (*IPSLS, in-plane solid–liquid–solid*).[77]

De manière générale, les dépôts par CVD de GeSn, que ce soit dans des conditions de vide poussé, de pression atmosphérique ou de pression réduite, sont rendus possibles par la très faible température de croissance qui permet d'éviter la diffusion et la ségrégation de l'étain sur la surface.[78] Dans ces conditions, la croissance se déroule généralement dans un régime cinétique, contrôlé par la décomposition des précurseurs de croissance mais aussi par la désorption de l'hydrogène et des chlorures.[79] En effet, la forte adsorption de l'hydrogène à basse température est un paramètre supplémentaire qui permet de limiter la diffusion de surface, en occupant les liaisons chimiques de la surface.[80] Finalement, un large ratio Ge/Sn dans la phase gazeuse est requis, en partie pour compenser la faible décomposition du GeH₄ ou Ge₂H₆ à basse température.[73]

2.4 Propriétés physiques des couches épitaxiales de GeSn

L'intérêt premier des alliages de GeSn est sa compatibilité avec les procédés de fabrication CMOS sur silicium et donc son coût moindre grâce à la mise à l'échelle. Dans ce contexte, le silicium est donc le substrat de choix. Cependant, il est nécessaire de minimiser le désaccord de maille entre le GeSn et le silicium. Le désaccord de maille est illustré en Figure 2.6(a) par la déformation de la maille de couleur verte lors de l'épitaxie sur le substrat, en rouge, de constante de maille a_s plus faible. La Figure 2.6(b) montre la relaxation de la déformation et de la contrainte mécanique par la nucléation d'une dislocation indiquée par le symbole \perp . Le désaccord de maille est légèrement réduit par l'ajout d'un substrat virtuel (ou VS pour virtual substrate) de germanium sur le substrat de silicium, c'est-à-dire une couche de germanium de haute qualité, dont la contrainte est relaxée, telle que présenté en Figure 2.6(c).

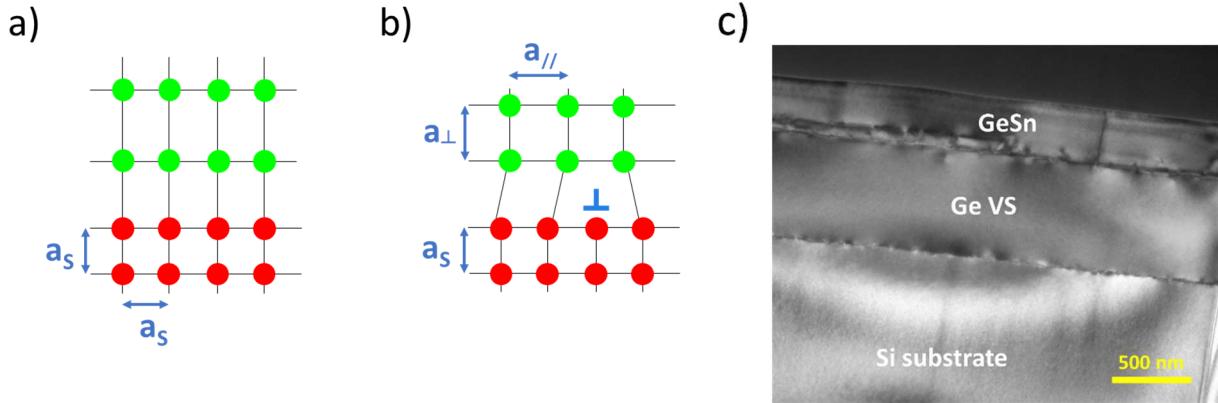


Figure 2.6 a) Schéma représentant la déformation de la maille cristalline d'une couche épitaxiale (en vert) déposée sur un substrat (en rouge) possédant une constante de maille a_s plus petite. b) Schéma illustrant une couche épitaxiale dont la déformation est accommodée par la nucléation d'une dislocation indiquée par le symbole \perp . c) Image TEM mettant en évidence l'absence de dislocations dans le Ge VS et leur accumulation à ses interfaces.

Le Ge VS est déposé en 2 étapes : une couche à basse température pour favoriser la croissance bidimensionnelle suivie par une couche à plus haute température pour favoriser la qualité cristalline.[81] Il est ensuite recuit, dans une atmosphère riche en hydrogène, selon un cycle répété plusieurs fois qui comprend un passage à haute température suivi d'une température plus basse.[81]–[83] À la suite de ce traitement thermique, le Ge VS est en général légèrement en tension à cause de la différence entre les coefficients de dilatation thermique du silicium et du germanium.[84] A ce stade, les couches de GeSn peuvent être déposées sur le Ge VS. En ce qui concerne la croissance du GeSn à l'aide de SnCl_4 et de $\text{GeH}_4/\text{Ge}_2\text{H}_6$, la diminution de la température de croissance permet non seulement d'éviter la séparation de phase du GeSn mais également de contrôler l'incorporation de l'étain dans l'alliage, comme le montre la Figure 2.7. En effet, la concentration en étain augmente linéairement à mesure que la température diminue.[66]–[69], [71] Le débit du précurseur d'étain, soit SnD_4 (bien qu'instable) ou SnCl_4 , permet également de contrôler l'incorporation de l'étain.[67]–[69], [85]

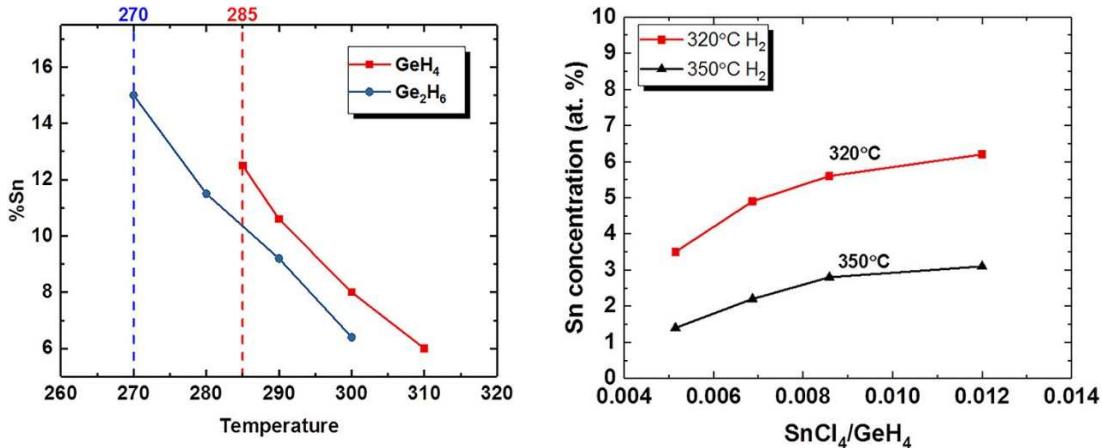


Figure 2.7. (a) Concentration d'étain dans les alliages de GeSn en fonction de la température de croissance, (b) en fonction du débit de SnCl_4 .[68]

Ensuite, il apparaît que la cohabitation de la contrainte et de la supersaturation dans le GeSn donne lieu à un étonnant comportement comme l'incorporation accrue d'étain au fur et à mesure que la contrainte est relaxée.[65], [86] La relaxation se caractérise par la création spontanée d'une zone défectueuse très relaxée suivie d'une zone avec moins de défauts et comportant une augmentation graduelle de la concentration d'étain. Cependant, cette méthode semble limitée par la formation de gouttelettes d'étain si la croissance est prolongée.[87], [88] Une solution consiste à relaxer progressivement la contrainte à l'aide de plusieurs couches de concentration en étain croissante et plus faible que la concentration cible. Un tel empilement est appelé tampon par paliers (en anglais : *step-graded buffer*). Ce type de structure permet de contrôler le processus de relaxation grâce au choix de la concentration d'étain et de l'épaisseur de chaque couche du tampon comme mes collègues et moi-même avons pu le montrer.[73], [89], [90] De plus, les dislocations résultant de la relaxation se trouve en grand nombre dans les couches inférieures du tampon, comme le montre la Figure 2.8, sous l'effet de l'accumulation d'énergie élastique et principalement à l'interface des couches du tampon sur lesquelles les dislocations « glissent » pour diminuer la contrainte.[43], [87] Ces régions permettent aux dislocations d'interagir et limiter leur propagation vers les couches de surface. Les couches tampons offrent également l'opportunité d'étudier de manière systématique l'effet de la contrainte sur l'incorporation d'étain pour des paramètres de croissance fixes. Mes collègues et moi-même avons montré une relation quasi linéaire entre le paramètre de maille dans

le plan a// et la concentration d'étain incorporée toutes choses égales par ailleurs, présentée dans le graphique de la Figure 2.9.[89]

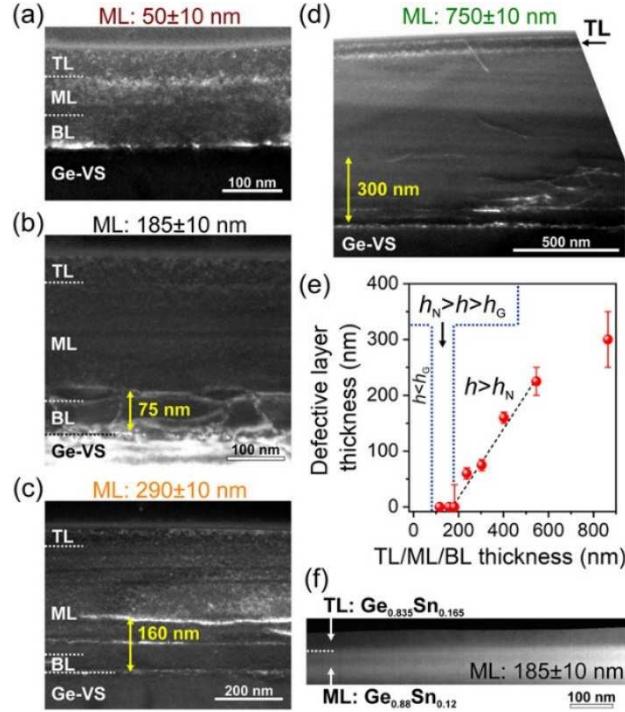


Figure 2.8. Plusieurs images prises au microscope électronique à transmission (TEM) montrent les dislocations concentrées dans les couches profondes du tampon par paliers, indiquées par les flèches jaunes. Le panneau e indique la taille de la sone défectueuse en fonction de l'épaisseur de l'empilement de couches de GeSn.[89]

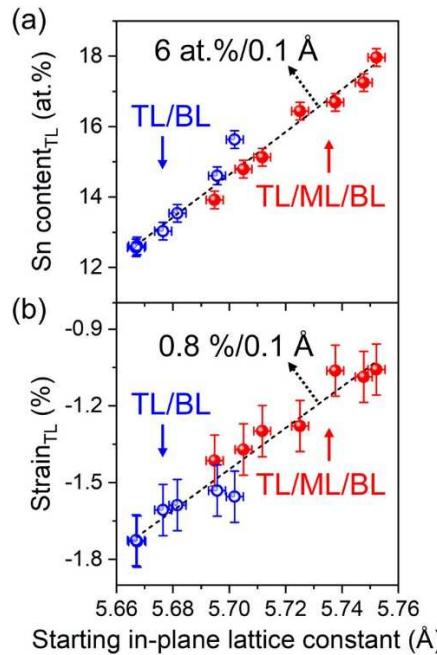


Figure 2.9. (a) Concentration d'étain dans la couche supérieure « TL » du tampon par palier en fonction du paramètre de maille dans le plan de la couche située en dessous.[89]

Nous avons précédemment évoqué les spécificités du GeSn et les défis concernant le développement de ces alliages. Par la suite, nous verrons quels équipements et techniques permettent de mener à bien la croissance et la caractérisation des couches épitaxiales de GeSn.

CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

Dans ce chapitre, les instruments utilisés pour fabriquer et caractériser les alliages de GeSn sont présentés. D'abord, nous détaillons le principe de fonctionnement de la méthode de dépôt de couches minces employée pour la fabrication de nos alliages de GeSn ainsi que les paramètres de croissance retenus. Ensuite, pour chacune des 4 principales méthodes de caractérisation utilisées dans cette thèse, nous expliquerons leur principe de fonctionnement, illustré par des résultats expérimentaux.

3.1 Dépôt chimique en phase vapeur

Afin d'obtenir de bonnes propriétés électrique et optique, les couches de GeSn doivent conserver autant que possible l'ordre cristallin à l'échelle atomique qui existe dans le substrat de Si. Ce type de croissance est appelé épitaxial et signifie que les atomes de la couche « s'alignent » verticalement sur ceux de la surface du substrat. De plus, même si les paramètres de maille sont différents, la croissance peut avoir lieu. La couche se déforme et conserve sa déformation jusqu'à une épaisseur critique. La déformation engendre une contrainte mécanique épitaxiale qui est une contrainte biaxiale de compression ou de tension selon le désaccord de maille. C'est typiquement le cas rencontré lors de l'hétéroépitaxie qui est l'épitaxie impliquant deux matériaux différents, par opposition à l'homoépitaxie. Un environnement sans poussières ni contaminations, avec un contrôle précis de la pression, de la température et de la concentration des espèces chimiques font partie des conditions requises parmi d'autres pour un dépôt épitaxial uniforme. Le dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD pour *chemical vapor deposition*) est une des méthodes permettant d'y parvenir.

La croissance des couches minces s'effectue dans une chambre de dépôt dont la pression va de l'ultra vide dans le cas de l'UHV-CVD jusqu'à la pression ambiante dans le cas de l'AP-CVD, et dans laquelle des précurseurs gazeux sont mis en contact avec le substrat. Les précurseurs gazeux sont des espèces chimiques sélectionnées ou développées spécifiquement pour réagir sous l'effet d'autres précurseurs, de la température ou d'un plasma et ainsi fournir les éléments nécessaires à la croissance des couches minces. Des quantités très précises en sont acheminées dans la chambre

à l'aide de débitmètres. Les précurseurs sont transportés par un gaz porteur (carrier gas) qui peuvent être par exemple de l'hydrogène (H_2), de l'azote (N_2) ou de l'argon (Ar). Lorsqu'un précurseur est liquide à la température ambiante, une configuration appelée « bubbler » est mise en place afin de saturer le gaz porteur en vapeur du précurseur pour l'acheminer vers la chambre de dépôt. Le schéma de la Figure 3.1 représente notre instrument. Les gaz arrivent par le sommet de la chambre et sont répartis sur toute la surface à l'aide d'une entrée de gaz en forme de pommeau de douche désignée par *showerhead* sur le schéma. De plus, le suscepteur chauffé sur lequel repose le substrat peut être mis en rotation dans le but de mieux répartir les gaz sur la surface du substrat.

Les précurseurs réagissent en phase gazeuse dans l'environnement chauffé de la chambre et au contact direct avec la surface du substrat. Il s'agit souvent d'une cascade de réactions chimiques dont certaines vont mener à la formation d'espèces et de radicaux capables d'être adsorbés sur la surface du substrat et de déposer les atomes voulus. De manière schématique, on considère que les molécules sont successivement adsorbées puis migrent sur la surface et sont incorporées dans la couche épitaxiale ou désorbées. Toutes ces étapes dépendent entre autres de la température, de la pression totale, de la pression partielle des précurseurs, de la présence d'hydrogène et de sous-produits ce qui rend l'optimisation de la croissance relativement complexe. Concernant les échantillons de GeSn investigués dans cette thèse, leur croissance suit les principes énoncés dans la sous-partie 2.4 qui permettent la croissance hors équilibre d'alliages de GeSn au-delà du seuil de miscibilité. Pendant le dépôt des alliages de GeSn, la chambre de dépôt est maintenue à une pression entre 50 et 120 Torr selon les séries d'échantillons et à une température entre 280 et 340°C suivant la composition en étain requise. Le débit d'hydrogène est de 1 litre par minute et le ratio des précurseurs est de l'ordre de $\frac{\text{débit}_{GeH_4}}{\text{débit}_{SnCl_4}} = \sim 1500$. La vitesse de dépôt obtenue est faible, environ 1-2 nm par minute, néanmoins des couches incorporant jusqu'à 18 at.% d'étain ont pu être fabriquées.[73] La vitesse de dépôt varie avec les paramètres expérimentaux choisis tels que la pression et le débit d'introduction des précurseurs et possiblement avec la géométrie du réacteur.[91]

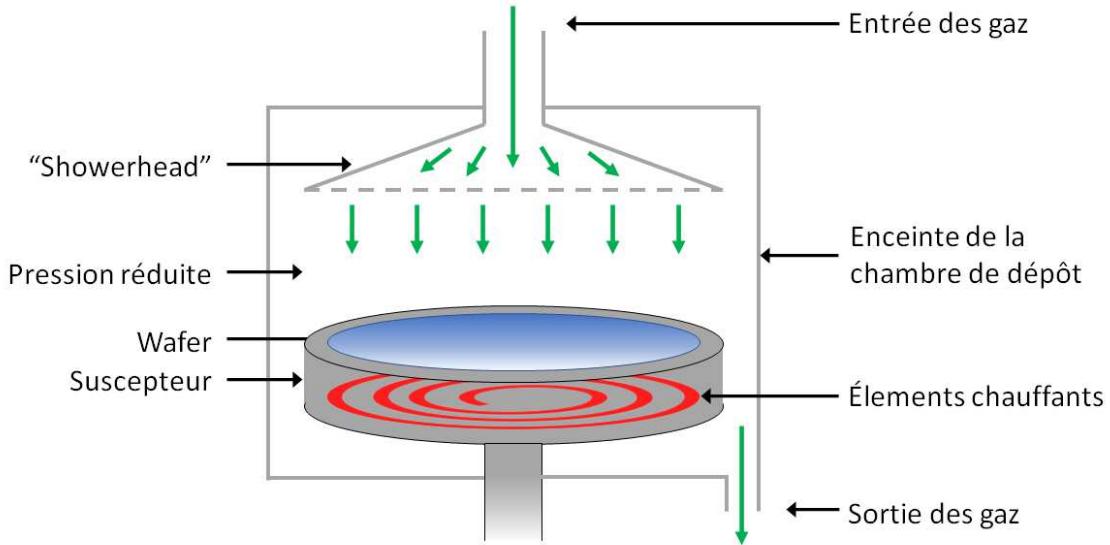


Figure 3.1 Schéma de la chambre de dépôt d'un CVD équipé d'une entrée de gaz de type *showerhead* qui permet une répartition homogène des précurseurs sur la surface du wafer.

3.2 Diffractométrie de rayons X

La diffractométrie de rayons X (DRX ou XRD pour X-ray diffraction) est une méthode très répandue de caractérisation de matériaux cristallins. En effet, les mesures sont relativement rapides, ne nécessitent pas de préparation des échantillons dans le cas de couches minces (à la différence des poudres) et ne sont donc pas destructives. Elles permettent de mesurer la distance interréticulaire des plans cristallins et d'en déduire les paramètres de maille. Nous verrons aussi qu'il est possible d'estimer les contraintes mécaniques et la composition d'alliages binaires à partir de l'analyse des données de diffraction. La portion de la surface caractérisée en d'environ quelques mm^2 et s'étend généralement jusqu'au substrat. La DRX repose sur l'interaction entre un faisceau monochromatique de rayons X et le réseau périodique d'un cristal. La source de rayons X la plus répandue est un tube à rayons X dont l'anode est faite de cuivre. Le rayonnement émis correspond majoritairement à la raie K- $\alpha 1$ (ainsi que K- $\alpha 2$ dans une moindre mesure) de l'atome de cuivre de longueur d'onde 1.5406 Å. Les rayonnements X sont diffusés par tout le volume irradié du matériau investigué et ils se forment des interférences constructives à certains angles définis par le type et les paramètres de maille. Pour chaque plan cristallin, la diffraction ne prend place seulement si les conditions de Bragg sont réunies, exprimées par l'équation suivante :

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

où d correspond à la distance interréticulaire de la famille de plans observée. θ est l'angle de Bragg pour lequel la diffraction à lieu. n est l'ordre de la réflexion (typiquement 1) et λ est la longueur d'onde du rayonnement X. Il existe une interprétation purement géométrique de cette loi, illustrée par la Figure 3.2. On remarque que 2θ est défini par l'angle entre le rayon incident issu de la source de rayons X et le rayon réfléchi atteignant le détecteur. Dans un diffractomètre dont la source est fixe, l'angle 2θ correspond à la position angulaire du détecteur.

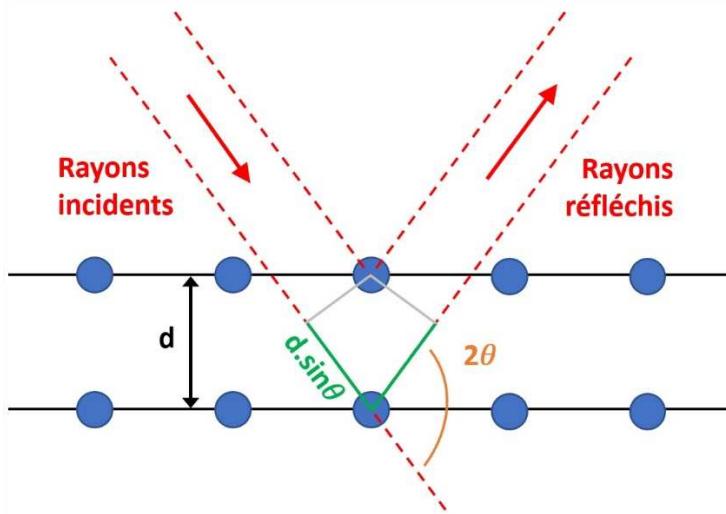


Figure 3.2 Schéma illustrant la loi de Bragg. Lorsque la différence de chemin optique, représentée par les segments verts, est égale à un nombre entier de longueurs d'onde, des interférences constructives produisent un faisceau réfléchi.

D'après la loi de Bragg (formule (3.1)), la valeur de l'angle $\theta = \frac{2\theta}{2}$ est une mesure directe de la distance interréticulaire du plan en condition de diffraction. La seule connaissance des différents angles de diffraction 2θ du matériau étudié est généralement suffisante pour caractériser des matériaux réduits en poudre. Ces derniers sont composés d'une multitude de cristaux orientés dans toutes les directions de l'espace et si l'échantillon contient suffisamment de cristaux, il y a toujours

un nombre très élevé de cristaux qui sont en condition de Bragg pour une orientation donnée de l'échantillon. Cependant, ce n'est pas le cas pour des couches épitaxiales parfaites ou même texturées qui sont au contraire orientées selon une direction privilégiée. L'échantillon est alors orienté selon un angle d'incidence ω afin de se placer en condition de diffraction. ω est défini par l'angle formé entre le faisceau incident et la surface du substrat comme illustré sur la Figure 3.3. Pour $\omega=0^\circ$, le rayon incidence est parallèle à la surface de l'échantillon. De plus, étant donné que la diffraction par des couches épitaxiales est sensible à l'angle d'incidence, un miroir de Göbel est installé après la source de rayons X afin de transformer le faisceau initial divergent en un faisceau de rayons X parallèles qui viennent irradier l'échantillon précisément selon l'angle d'incidence sélectionné. De la même manière, un analyseur inséré entre l'échantillon et le détecteur permet de sélectionner uniquement les rayons réfléchis précisément à l'angle 2θ . Enfin, comme l'angle de Bragg θ est aussi fonction de la longueur d'onde, il est nécessaire de placer un monochromateur entre la source de rayons X et l'échantillon afin de réduire le plus possible la gamme spectrale du rayonnement.

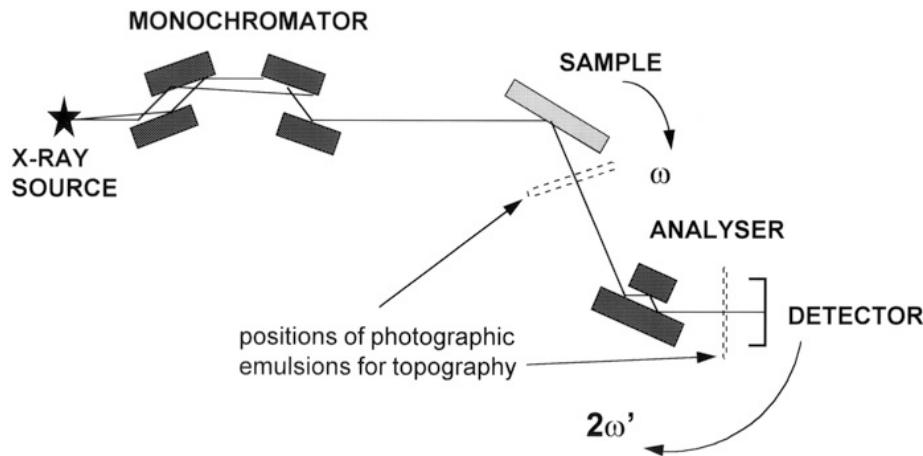


Figure 3.3 Schéma d'un diffractomètre à rayons X dans une configuration (parfois appelée aussi triple axis) permettant des mesures de haute résolution grâce à la combinaison d'un monochromateur et d'un analyseur.[92]

Nous avons vu que dans le cas des couches épitaxiales, les conditions de diffractions imposent des angles bien spécifiques entre la source X, l'échantillon étudié et le détecteur, ce qui se traduit par un couple $\omega-2\theta$ unique pour chaque plan cristallin dans chaque couche épitaxiale. De la même

manière, il correspond à ces dernières une position unique dans l'espace réciproque. L'espace réciproque est un espace qui permet d'étudier les structures périodiques plus aisément par le moyen d'un changement de coordonnées adéquat. Nous verrons plus tard quels sont les avantages à manipuler les données de diffraction dans cet espace. La conversion entre les coordonnées de l'espace direct ($\omega, 2\theta$) et celles de l'espace réciproque s'effectue en utilisant les formules suivantes :

$$q_x = \frac{1}{\lambda} [\cos(2\theta - \omega) - \cos \omega] \quad (3.2)$$

$$q_z = \frac{1}{\lambda} [\sin(2\theta - \omega) + \sin \omega] \quad (3.3)$$

où q_x et q_z sont les coordonnées du pic de diffraction dans l'espace réciproque. La coordonnée q_x correspond à la distance interréticulaire en unités de l'espace réciproque (l'inverse d'une distance) dans la direction perpendiculaire à la normale de la surface du substrat de Si, dans le plan du substrat. q_z correspond à la distance interréticulaire dans la direction colinéaire à la normale de la surface du substrat de Si (sauf s'il s'agit d'un substrat vicinal), hors du plan du substrat. Ensuite, ces coordonnées sont utilisées pour calculer les dimensions de la maille cristalline du matériau observé selon les formules suivantes (pour une maille cubique) :

$$a_{\parallel} = \frac{\sqrt{h^2 + k^2}}{q_x} \quad (3.4)$$

$$a_{\perp} = \frac{l}{q_z} \quad (3.5)$$

où a_{\parallel} et a_{\perp} sont respectivement les paramètres dans le plan et hors du plan du substrat. h, k et l sont les indices de Miller du plan cristallin étudié. Au vu de la simplicité de la relation existante

entre les coordonnées de l'espace réciproque et les paramètres de maille, l'intérêt de travailler dans l'espace réciproque devient évident. Un exemple représentatif de l'espace réciproque des matériaux possédant une maille diamant (Si, Ge) et orientés selon (001) est représenté en Figure 3.4. Il est courant de faire ce choix d'axes pour ce type de matériaux, qui permet de visualiser les plans cristallins fréquemment utilisés, représentés ici chacun par un point. L'intensité de la couleur de chaque point correspond à l'intensité du rayon diffracté par cette famille de plans. Les points les plus clairs montrent des familles de plans qui ne peuvent pas diffracter pour des raisons de symétrie cristalline propre à la maille diamant. La zone accessible de l'espace réciproque est délimitée par la sphère d'Ewald représentée par la courbe bleu ciel et dépend de la longueur d'onde utilisée. La taille de la sphère d'Euler s'agrandit quand l'énergie des rayons X augmente. Les deux plus petits demi-disques correspondent à $2\theta < \omega$, il s'agit alors d'une mesure en transmission et non d'une réflexion (bien que les mesures en transmission soient possibles si l'instrument et l'échantillon sont préparés pour cette tâche spécifique).

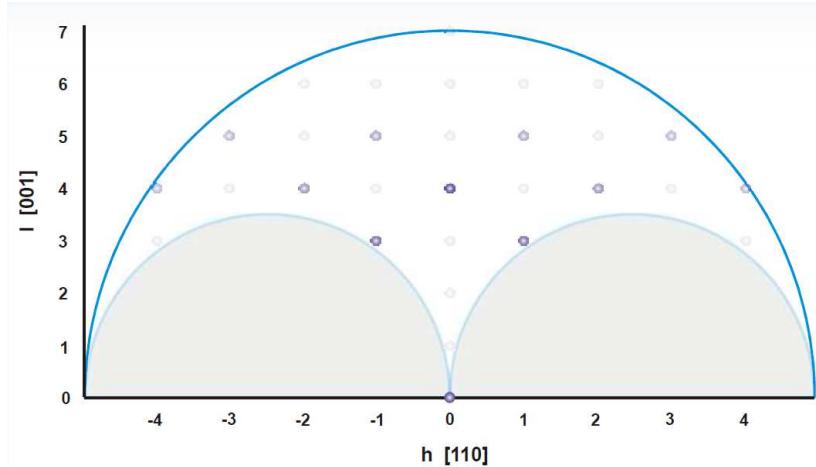


Figure 3.4 Exemple représentatif de l'espace réciproque des matériaux de type diamant.

On distingue habituellement deux types de plans cristallins : symétriques et asymétriques. Les plans dits symétriques notés (00l) dont les coordonnées h et k sont nulles contiennent uniquement des informations concernant les dimensions de la maille cristalline dans la direction colinéaire à la normale de la surface du substrat. Ils sont dits symétriques car les rayons incidents et réfléchis sont disposés de manière symétrique autour de la normale du substrat, on a alors $\omega = \frac{2\theta}{2} = \theta$. Une représentation schématique de ce cas de figure est présentée en Figure 3.2. La Figure 3.5 montre

un exemple de cartographie du réseau réciproque (ou RSM pour reciprocal space mapping) autour des réflexions des plans (004) des couches épitaxiales qui permet de parcourir l'espace réciproque sur deux dimensions et de révéler les coordonnées q_x et q_z et la morphologie des pics de diffraction. L'empilement correspondant à ce RSM est schématiser dans le panneau b) de la Figure 3.5.

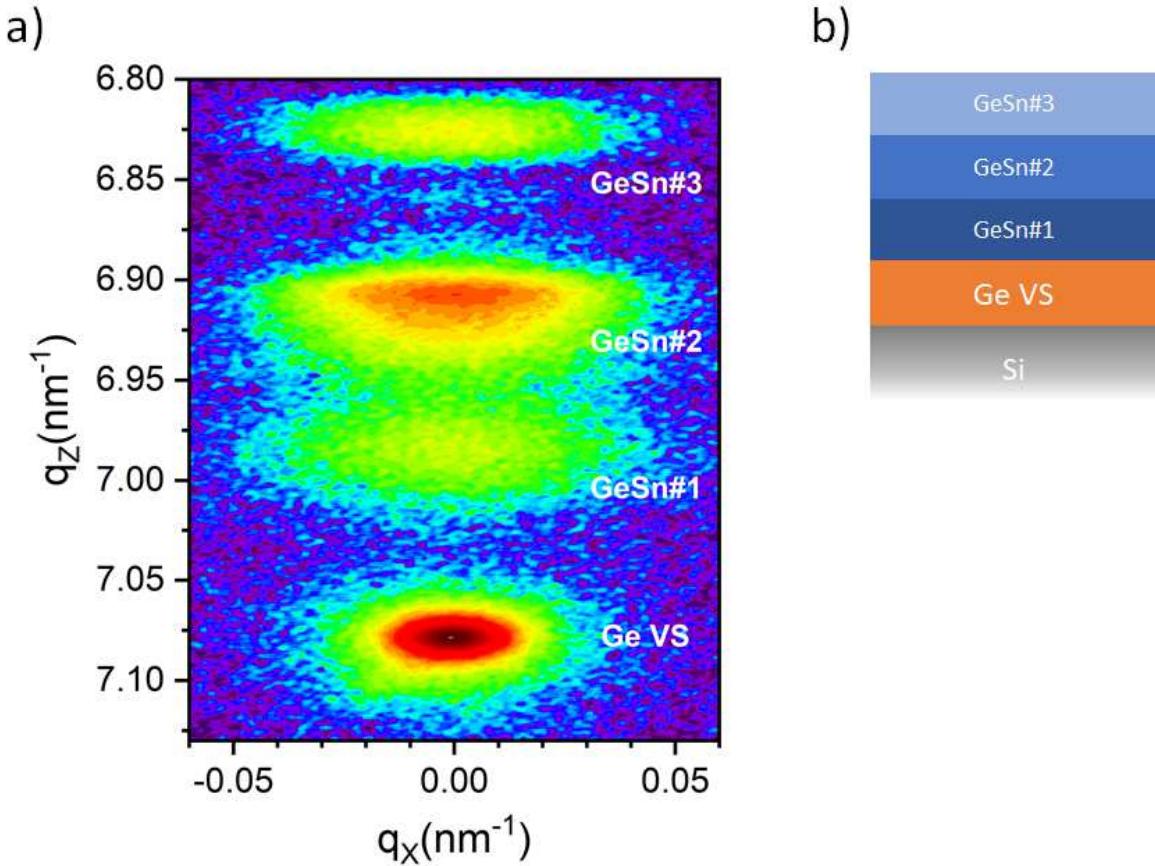


Figure 3.5 a) Cartographie du réseau réciproque autour de la réflexion (004), montrant trois pics associés à des couches de GeSn ainsi que celui du Ge VS. b) Schéma représentant l'empilement de couches associés au RSM présenté en a).

Une propriété remarquable des plans symétriques est que les pics de diffraction des couches épitaxiales sous contrainte mécanique restent sur l'axe vertical (00l). De ce fait, une simple mesure couplée $2\theta-\omega$, matérialisée par l'axe vertical $q_x=0$, permet en général d'avoir aperçu complet des couches épitaxiales présentes sur l'échantillon. Cela signifie aussi que ce type de RSM ne contient pas d'information sur la dimension a_{\parallel} de la maille cristalline. La caractérisation d'un plan asymétrique, dont un des indices h ou k est non nul permet de recueillir cette information

manquante. Dans ce cas, les rayons incident et réfléchi sont disposés de manière asymétrique autour de la normale à la surface du substrat. La Figure 3.6 montre le résultat d'une cartographie du réseau réciproque réalisé autour des réflexions des plans (224) des couches épitaxiales de GeSn et du Ge VS. La ligne blanche est appelée ligne de relaxation, c'est la position attendue des pics de diffraction en l'absence de contraintes mécaniques. C'est une droite qui passe par l'origine de l'espace réciproque et le pic de diffraction du substrat (s'il est parfaitement exempt de contraintes). C'est aussi la trajectoire dessinée par une mesure couplée $2\theta-\omega$ autour de la réflexion (224) dans l'espace réciproque. Si deux pics sont alignés verticalement (q_x identiques), ils partagent le même paramètre de maille a_{\parallel} dans le plan (voir les formules (3.4) et (3.5)). Cela veut dire que l'empilement est parfaitement épitaxial (plus exactement sous la limite de détection propre à cette méthode expérimentale) et conserve la cohérence cristalline à l'interface des couches. Entre les deux configurations de contrainte maximale et d'absence de contrainte, il existe une multitude de situations intermédiaires que l'on peut investiguer à l'aide de cartographies du réseau réciproque de plans asymétriques.

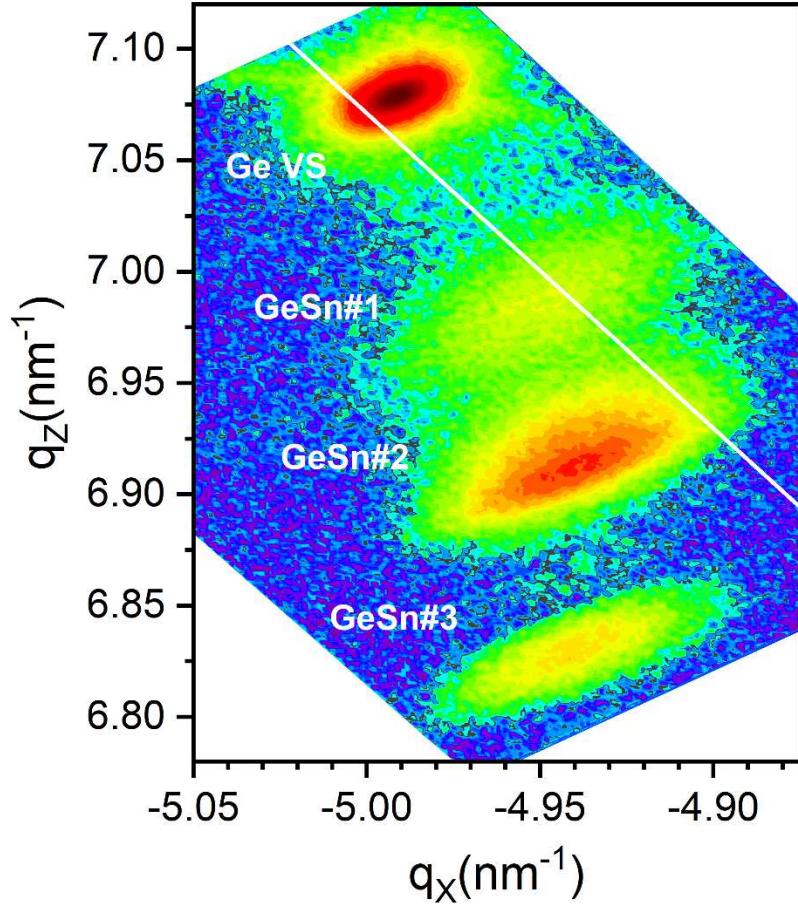


Figure 3.6 Cartographie du réseau réciproque autour de la réflexion (224), montrant trois pics associés à des couches de GeSn ainsi que celui du Ge VS.

Les formules précédentes (3.2), (3.3), (3.4) et (3.5) consistent seulement en un changement de système de représentation des données afin de mieux appréhender les données brutes issues des mesures, sans altérations ni approximations. La grandeur la plus intéressante que l'on peut estimer à partir de ces données est le paramètre de maille en l'absence de contrainte, selon les formules suivantes :

$$a_0 = \frac{a_{\perp} + \frac{2C_{12}}{C_{11}}a_{\parallel}}{1 + \frac{2C_{12}}{C_{11}}} \quad (3.6)$$

$$\frac{C_{12}}{C_{11}} = 0.37492 - 3.69 \cdot 10^{-6} T + 0.1676x - 0.0296x^2 \quad (3.7)$$

où a_0 est le paramètre de maille en l'absence de contrainte. a_{\parallel} et a_{\perp} sont respectivement les paramètres de maille dans le plan et hors du plan du substrat. C_{11} et C_{12} sont les modules élastiques du second ordre du matériau. Cette formule est une approximation dans le sens où les coefficients d'ordre supérieur ne sont pas pris en compte. La valeur du ratio C_{12}/C_{11} est estimée en utilisant la formule (3.7) proposée par Xu et Menéndez.[50], [93], [94] La valeur estimée de a_0 peut ensuite servir de point de comparaison pour évaluer la contrainte mécanique et la relaxation de la couche épitaxiale. Ces deux grandeurs sont définies comme suit :

$$contrainte (\%) : \varepsilon = 100 \cdot \frac{a_{\parallel} - a_0}{a_0} \quad (3.8)$$

$$Relaxation : R\% = 100 \cdot \frac{a_{\parallel} - a_s}{a_0 - a_s} \quad (3.9)$$

où a_s est le paramètre de maille du substrat sur lequel repose la couche épitaxiale étudiée. On peut également choisir de définir la relaxation par rapport au paramètre de maille a_{\parallel} de la couche épitaxiale située sous la couche étudiée dans le cas d'un empilement de couches afin de caractériser la cohérence cristalline à leur interface. Enfin, la formule appelée « loi de Vegard » permet de retrouver la composition d'un alliage binaire dont l'évolution du paramètre en fonction de la composition est connue. Concernant les alliages ternaires, quaternaires, etc. d'autres méthodes de caractérisation, telles que la spectrométrie de masse des ions secondaires (abrégé SIMS à partir de l'anglais *secondary ion mass spectrometry*), EDX (abordé dans la sous-partie 3.3) ou APT (détailé dans la sous-partie 3.4), sont requises pour parvenir à extraire la composition des alliages. La loi de Vegard dans le cas des alliages de GeSn s'écrit comme suit :

$$a_{Ge(1-x)Sn(x)} = x \cdot a_{Sn} + (1 - x) \cdot a_{Ge} + x \cdot (1 - x) \cdot b_{GeSn} \quad (3.10)$$

où $a_{Ge(1-x)Sn(x)}$, a_{Sn} et a_{Ge} sont respectivement les paramètres de mailles du $Ge_{(1-x)}Sn_{(x)}$, de l'étain et du germanium. La constante b_{GeSn} est le paramètre de courbure (en anglais : *bowing parameter*) qui permet d'introduire une correction du second ordre. La valeur de ce paramètre est très proche de 0 et il est possible de le négliger.[50]

3.3 Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET ou TEM pour *transmission electron microscopy*) est une technique d'imagerie qui permet de visualiser très localement la microstructure d'un échantillon et d'identifier des phases cristallines. Pour ce faire, un faisceau d'électrons est accéléré, conditionné par des lentilles magnétiques et envoyé sur une fine lamelle d'un échantillon comme illustré par la Figure 3.7. Il s'agit d'une lamelle extrêmement fine (<100 nm), afin que les électrons puissent interagir avec le matériau et s'en échapper pour frapper le détecteur. Les électrons transmis sont diffractés et leur trajectoire est modifiée. Il se forme alors sur le détecteur une image comme celle présentée en Figure 3.8 qui révèle les variations de densité et de composition chimique (et également de l'épaisseur de la lamelle) et renseigne sur la microstructure de l'échantillon. De plus, il est également possible d'obtenir des données de diffraction en éloignant le détecteur du plan image de la lentille magnétique.

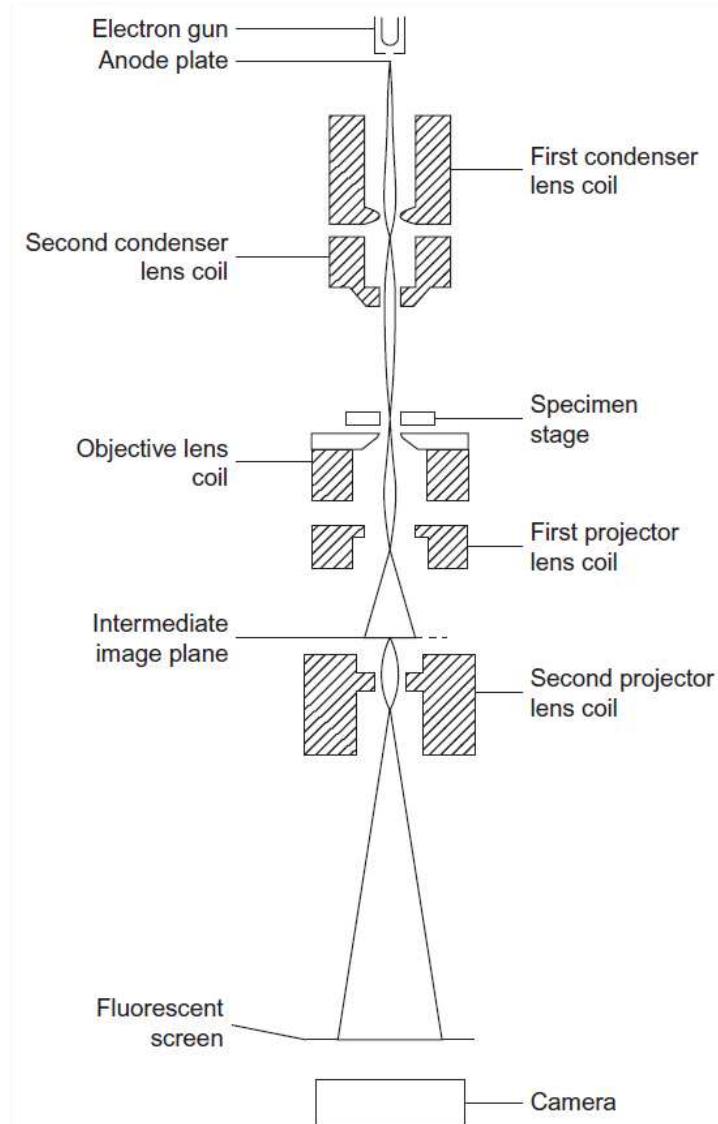


Figure 3.7 Schéma représentant les éléments composants un MET ainsi que le trajets des électrons dans l'instrument.[95]

Il existe deux modes d'imagerie supplémentaires en champ clair et en champ sombre qui correspondent aux images formées par les électrons les moins déviés et les plus déviés respectivement. Ces images sont réalisées à l'aide d'un diaphragme d'objectif de taille variable capable de bloquer une partie du faisceau transmis par l'échantillon. La probabilité de diffraction augmentant avec le numéro atomique Z , les atomes lourds dévient les électrons de leur trajectoire de manière plus importante. De ce fait, les zones riches en éléments légers apparaissent plus claires

en champ clair et plus sombres en champ sombre. De plus, les zones déformées telles que le voisinage des dislocations vont également dévier les électrons et seront mises en évidence par les images en champ sombre. Dans les couches de GeSn, le MET permet d'évaluer la qualité cristalline en estimant la densité des dislocations et en observant leur distribution dans le matériau. Comme le grossissement de l'appareil est connu, l'épaisseur totale de l'empilements des couches peut être mesurée. De plus, si le contraste est suffisant, l'épaisseur de chaque couche de l'empilement peut être déterminée. Dans le cas contraire, il est possible de réaliser des mesures de spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (ou EDX pour *energy-dispersive X-ray spectroscopy*) ou de spectroscopie de perte d'énergie des électrons (ou EELS pour *electron energy loss spectroscopy*) afin d'identifier et de délimiter chaque couche par la proportion des éléments chimiques qui les constituent et le changement de contraste sur les images. Il existe aussi un mode haute résolution (HRTEM pour *high resolution transmission electron microscopy*) capable de révéler la position des atomes, légèrement visibles dans la Figure 3.8(b). La transformée de Fourier de cette image, présentée en Figure 3.8(c), génère une figure de pôles qui permet de déterminer l'orientation cristalline de l'échantillon après indexation des plans cristallins associés aux pics de diffraction.

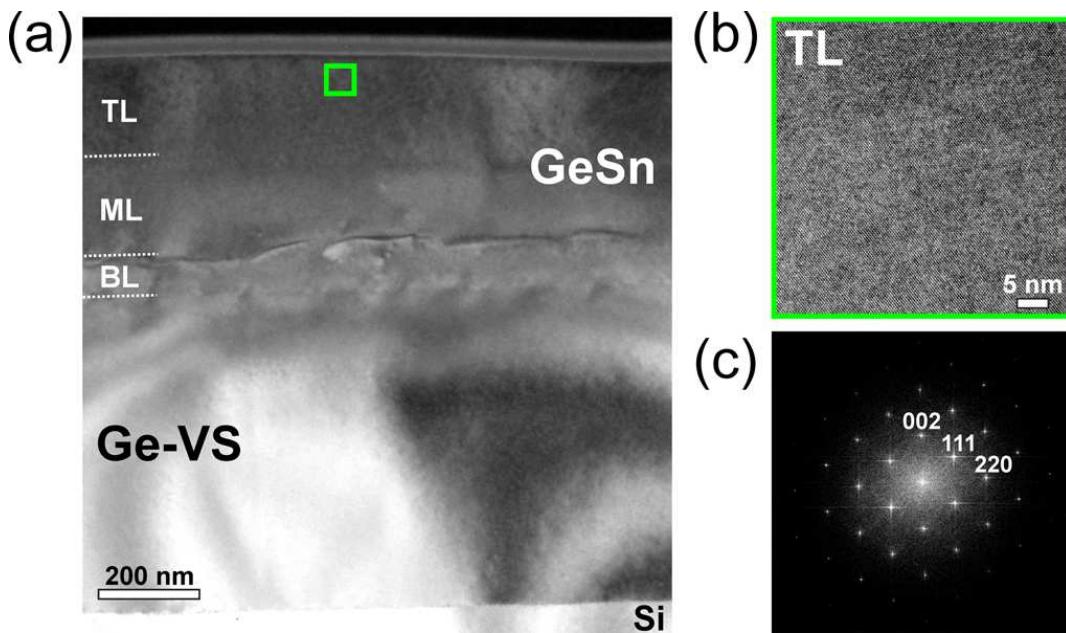


Figure 3.8 (a) Image MET montrant clairement l'accumulation des dislocations entre les couches de GeSn nommées BL et ML. (b) Image HRTEM révélant l'ordre à l'échelle atomique. (c) Figure de pôles obtenue par transformée de Fourier de (b). Les plans cristallins principaux sont indiqués au-dessus de leur pic de diffraction respectif.[73]

3.4 Sonde atomique tomographique

La méthode de la sonde atomique tomographique (ou APT pour *atomic probe tomography*) permet une analyse de la composition chimique à l'échelle atomique très précise et en trois dimensions (3D), dans un volume très réduit de l'échantillon. Cette extrême précision est rendue possible par la caractérisation atome par atome du matériau. Pour ce faire, un échantillon en forme de pointe de taille nanométrique est gravé et extrait des couches épitaxiales à l'aide d'un instrument tel que la sonde ionique focalisée (ou FIB pour *focused ion beam*). Le haut rapport de forme résultant de la forme élancée de la pointe permet de tirer parti de l'effet de champ généré par l'importante différence de potentiel entre l'échantillon et l'électrode locale comme le montre la Figure 3.9. Les atomes sont alors évaporés sous la forme de cations et accélérés vers l'écran de détection. Le champ électrique est appliqué de manière périodique et synchronisée avec la détection des cations ce qui permet de mesurer le temps de vol et en déduire leurs rapports masse/charge et donc leur nature. Leur position sur l'écran et le temps de la mesure contient l'information de leur position dans l'échantillon. La force du champ électrique appliqué est ajusté pendant l'évaporation à mesure que la nanopointe se raccourcit et son diamètre augmente. Dans certaines configurations, comme celle que nous utilisons dans le Chapitre 4 et qui est représenté en Figure 3.9, l'évaporation prend place uniquement lorsqu'un supplément d'énergie est apporté à l'aide d'une impulsion laser sur l'extrémité de la nanopointe.

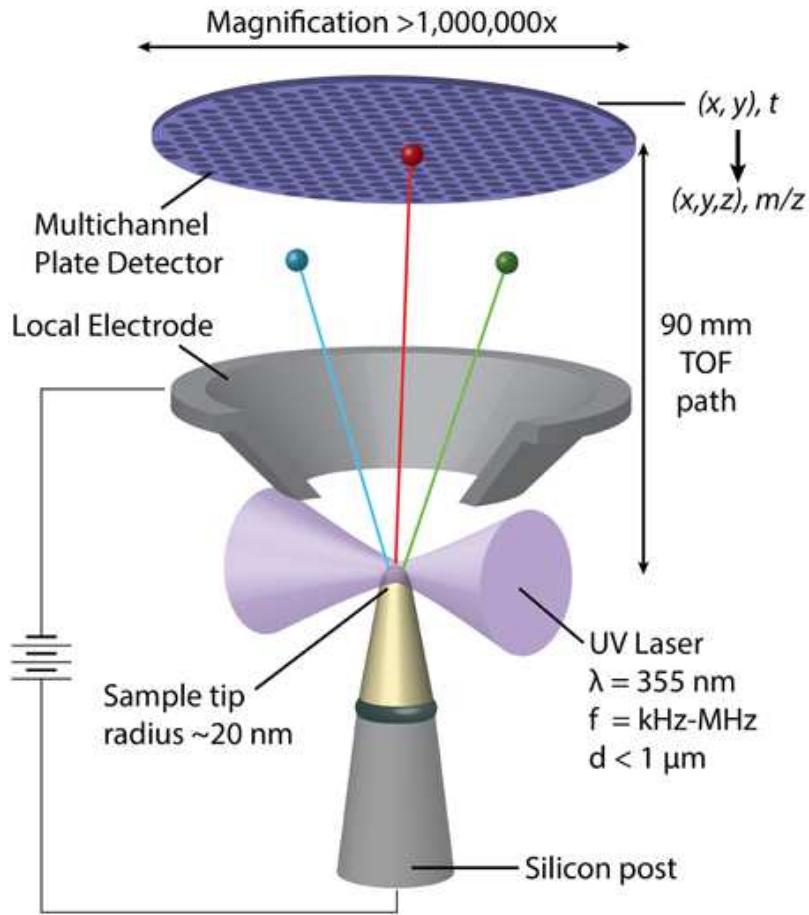


Figure 3.9 Schéma illustrant le fonctionnement d'un APT assisté par impulsion laser.[96]

La caractérisation par APT d'un échantillon produit une quantité importante de données qui ne seront exploitables qu'après la reconstruction en 3D de la nanopointe évaporée à l'aide d'un logiciel spécialisé. C'est une étape capitale et non triviale qui demande d'ajuster de nombreux paramètres afin d'obtenir une reconstruction fidèle. Le résultat final ressemble à un nuage de points en trois dimensions qui reprend la forme de la pointe évaporée. Le nombre d'atomes de chaque type dans un volume défini permet d'estimer localement la composition et de tracer des profils de concentration. Il est également possible d'extraire de nombreuses informations à partir de la position des différents atomes dans le volume reconstruit à l'aide d'analyses statistiques telles que la distance entre les atomes voisins, la formation d'agrégats et le caractère homogène d'un alliage dont certaines sont présentées en Figure 3.10. La caractérisation atome par atome, et non sur un volume défini par la section efficace d'une onde électromagnétique par exemple, permet d'observer des structures à l'échelle atomique. Du fait de sa très haute résolution en profondeur (selon l'axe

principal de la nanopointe), de l'ordre de la distance interatomique, c'est une technique adaptée à la caractérisation des interfaces et des couches extrêmement fines de quelques nanomètres.

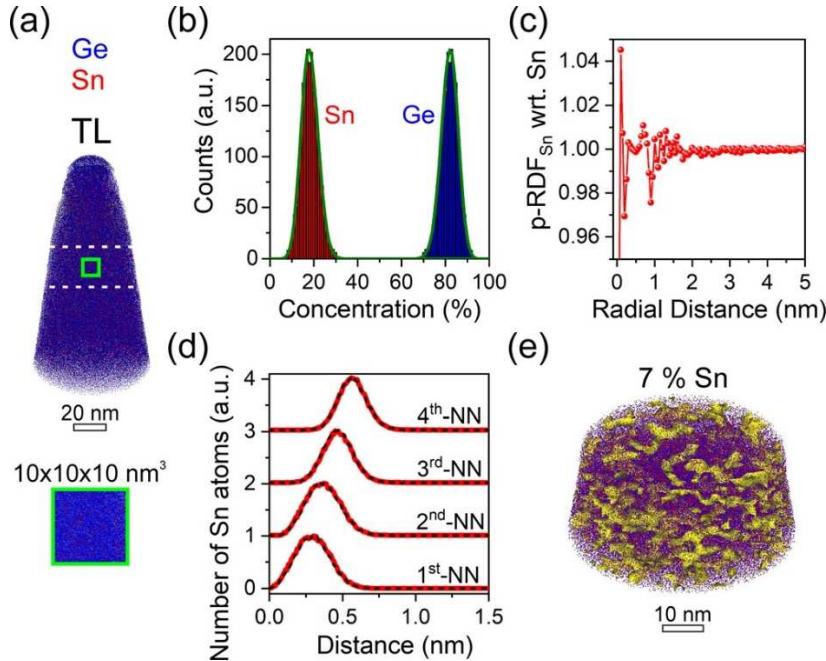


Figure 3.10 (a) Reconstruction en 3D d'un alliage de GeSn avec 18 at.% de Sn ainsi que le cube de $10 \times 10 \times 10 \text{ nm}^3$ utilisé pour les analyses statistiques suivantes. (b) Distribution de la fréquence des atomes de Ge et Sn, caractérise les variations locales de la concentration en Ge et Sn. (c) Fonction de distribution radiale partielle autour d'un atome central de Sn, elle permet de détecter des alliages inhomogènes, lorsque $p\text{-RFD} \neq 1$. (d) Analyse de la distance avec les n-ièmes plus proches voisins comparée avec un alliage homogène simulé (ligne de tirets noirs). (e) Reconstruction en 3 dimensions montrant (en jaune) les surfaces d'isoconcentration à 7 at.% de Sn. Les surfaces ne sont pas fermées, ils ne s'agit donc pas d'aggrégats mais de fluctuations statistiques.[73]

3.5 Microscopie de photoémission d'électrons

La microscopie de photoémission d'électrons (ou PEEM pour *photoemission electron microscopy*) est une technique d'imagerie de la surface d'un échantillon. Sa sensibilité à la composition chimique en fait une méthode de choix pour investiguer la dynamique de certains phénomènes.

Comme illustré par la Figure 3.11, l'image de la surface est formée par les électrons émis après illumination par une source de lumière dans la gamme des ultraviolets ou des rayons X provenant d'un tube à rayons X ou d'un rayonnement synchrotron. Par effet photoélectrique, des électrons de cœur sont arrachés aux atomes dont les niveaux électroniques correspondent environ à l'énergie du rayonnement. Ce trou dans la couche électronique est comblé par des électrons des couches externes. Pour ce faire, ils doivent réduire leur énergie en la transmettant aux électrons voisins qui vont alors être éjectés. Ces électrons dits secondaires frappent un écran fluorescent, les photons émis par l'écran sont alors captés par un détecteur formé d'un scintillateur et d'un photomultiplificateur.

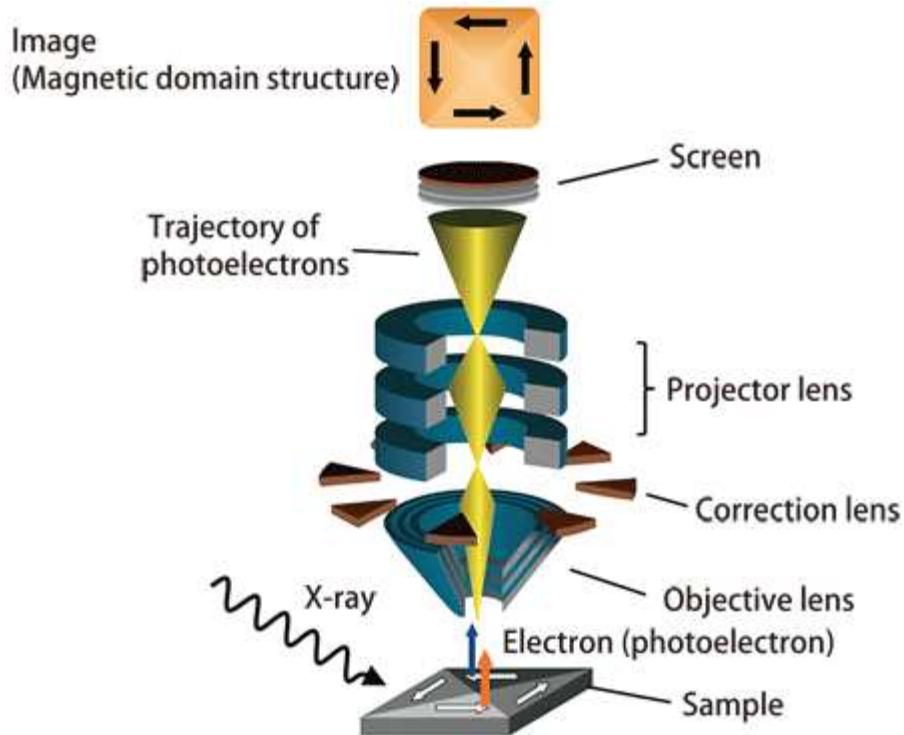


Figure 3.11. Schéma du principe de fonctionnement du PEEM. Dans cet exemple, une source de rayons X vient exciter la surface d'un matériau magnétique.[97]

Seuls les électrons provenant d'une très fine couche de surface, à partir de laquelle les électrons peuvent physiquement s'échapper du matériau sont collectés. Le contraste de l'image vient des variations locales de l'émission d'électrons, majoritairement dues aux variations de composition chimique. L'instrument utilisé dans le Chapitre 5 est équipé d'une source de mercure

qui émet un rayonnement à 4.9 eV, proche d'une raie d'absorption du Sn qui apparaît donc très brillant (blanc) sur l'image présentée en Figure 3.12, et se démarque très nettement des alliages de GeSn qui incorporent généralement moins de 20 at.% de Sn. Pour finir, des images réalisées à intervalle régulier, jusqu'à plusieurs fois par seconde, permettent d'investiguer la dynamique de phénomènes physiques tels que la croissance épitaxiale, la diffusion ou la ségrégation de composés ou des réactions chimiques.

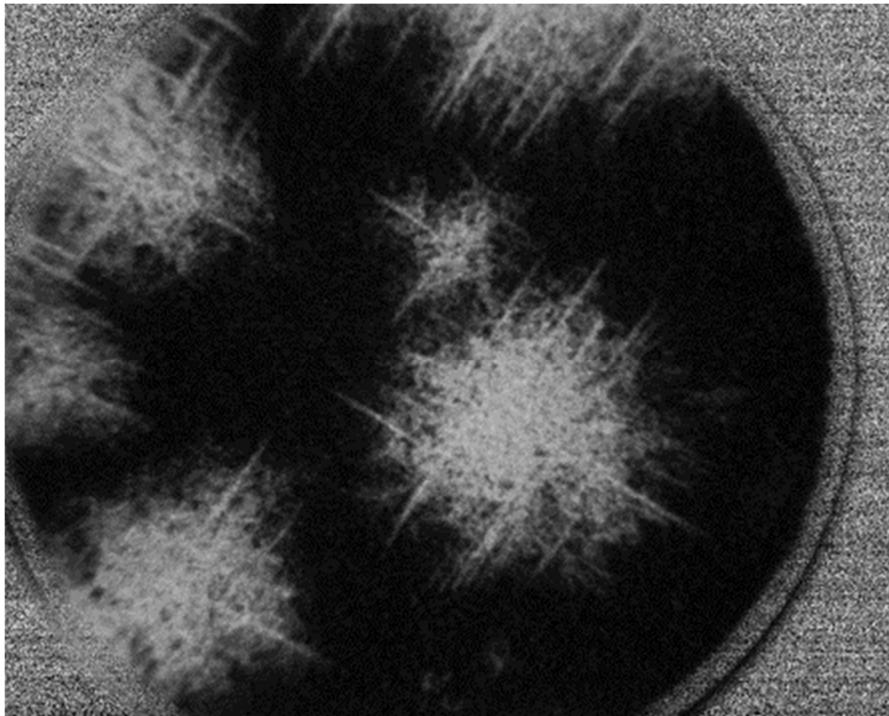


Figure 3.12 Image PEEM montrant les gouttelettes d'étain (en clair) se former et se propager sur la surface du GeSn (en foncé).

Nous avons présenté des méthodes de caractérisation variées, permettant d'investiguer les matériaux aux échelles macro, micro et nano à l'aide de la DRX, du MET et de l'APT, respectivement. Enfin, le PEEM permet d'observer la surface des échantillons et ainsi caractériser la manifestation la plus évidente de l'instabilité du GeSn qui est la ségrégation du Sn à la surface. Cette multitude de techniques permet de décrire les différents processus à l'œuvre lors de la séparation de phase du GeSn. Dans le chapitre suivant, c'est précisément la caractérisation du

matériau à plusieurs échelles qui permet d'identifier le rôle important de la diffusion dans le canal des dislocations dans la séparation de phase des alliages de GeSn.

CHAPITRE 4 DIFFUSION DANS LE CANAL DES DISLOCATIONS ET SÉGRÉGATION PENDANT LA CROISSANCE D'ALLIAGES MÉTASTABLES DE GESN

Les alliages de GeSn riches en Sn déposés sur substrat de Si ont la particularité d'être à la fois métastables et mécaniquement contraints. Dans ce chapitre, nous montrons que ces propriétés façonnent les mécanismes de ségrégation de l'étain hors des alliages de GeSn lors de la croissance épitaxiale. La caractérisation de la microstructure et de la composition à l'échelle atomique d'un alliage de $\text{Ge}_{0.82}\text{Sn}_{0.18}$ a mis en évidence le rôle des dislocations dans le déclenchement de la ségrégation du Sn et de sa migration rapide et facilitée par diffusion via le canal des dislocations (*pipe diffusion*).

4.1 Introduction

Les semiconducteurs du groupe IV contenant du Sn sont une classe émergente de matériaux visant l'intégration monolithique de dispositifs optoélectroniques sur silicium. Récemment, des efforts considérables ont été déployés pour optimiser leurs propriétés structurelles et optiques.[73], [86], [98], [99] Il est maintenant établi que l'un des principaux obstacles à leur croissance épitaxiale est lié à la solubilité limitée du Sn dans le SiGe à moins de ~1 at. %,[100] soit environ un ordre de grandeur inférieur au seuil nécessaire pour atteindre une bande interdite directe dans le GeSn.[18], [101] Ceci est en partie attribué à la grande différence (~14,7%) de rayon covalent entre les atomes de Ge (1.225 Å) et de Sn (1.405 Å), également à l'origine des fortes contraintes de compression dans les couches de GeSn déposées sur Ge ou Si.[4], [102] La croissance de GeSn supersaturé incorporant plus de 1 at.% de Sn est obtenue dans des conditions de croissance loin de l'équilibre,[36], [37], [103], [104] qui empêchent la formation, au début de la croissance, d'un système composé de deux phases distinctes respectivement riches en Ge et en Sn.[27], [105] Cependant, à mesure que l'épaisseur des couches déposées augmente, l'alliage peut subir une séparation de phase se manifestant généralement par la nucléation de gouttelettes de Sn en surface et la dégradation de la qualité du matériau.[87], [88], [106] La ségrégation de l'étain sur la surface et la séparation de phase peuvent être retardées par l'utilisation d'un empilement de couches tampons dont la contrainte est progressivement relaxée. [87] Toutefois, les mécanismes sous-jacents restent à élucider, en particulier lorsque la relaxation plastique n'est que partielle.

Comprendre les mécanismes clés de ces phénomènes à l'échelle atomique est non seulement crucial pour l'optimisation de la qualité des matériaux et la fabrication des dispositifs, c'est également d'une importance primordiale pour déterminer la stabilité structurelle de ce système particulier qui est intrinsèquement métastable et soumis à de fortes contraintes mécaniques. Dans ce contexte, cette étude révèle les particularités atomistiques du matériau au début de la séparation de phase prenant place au cours de la croissance de GeSn métastable, et aborde les mécanismes associés ainsi que leurs propriétés structurelles. Le rôle joué par les dislocations concernant l'instabilité de la composition des couches de GeSn a été identifié. Leur interaction avec les atomes de soluté et leur contribution à la séparation de phase ont été mises en évidence et analysées.

4.2 Section expérimentale

Les couches de GeSn investiguées dans cette étude ont été déposées sur des gaufres de Si(100) par CVD à basse pression utilisant du dihydrogène ultrapur (H_2) comme gaz porteur, et du monogermane (GeH_4) dilué à 10% dans du H_2 et du tétrachlorure d'étain ($SnCl_4$) comme précurseurs. Tout d'abord, une couche de Ge d'environ 650 nm d'épaisseur a été déposée sur la gaufre de Si et soumise à un recuit thermique cyclique afin d'améliorer sa qualité cristalline et sa rugosité de surface.[107] Ensuite, au-dessus de ce substrat virtuel de Ge (Ge VS), trois couches successives de GeSn nommées couche inférieure (BL pour *bottom layer*), couche intermédiaire (ML pour *middle layer*) et couche supérieure (TL pour *top layer*) ont été déposées à 320, 300 et 280° C, respectivement.[89] Les épaisseurs des couches TL/ML/BL ont été estimées respectivement à 220/160/60 nm à l'aide de la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX pour *energy-dispersive X-ray spectroscopy*) réalisée dans un microscope électronique à transmission (MET), qui fournit également des informations détaillées sur la microstructure. Les valeurs de composition chimique et de contrainte mécanique pour toutes les couches ont été estimées à partir de la cartographie de l'espace réciproque (RSM) par diffraction des rayons X à haute résolution en utilisant un paramètre de courbure $b = 0.041$, reporté expérimentalement par Gencarelli, bien que l'incertitude sur cette valeur reste grande.[65] La caractérisation des couches de GeSn à l'échelle atomique a été réalisée à l'aide d'une sonde atomique tomographique (APT) assistée par laser. Ensuite, le profil de composition extrait à partir des données de l'APT a été comparé aux mesures EDX et RSM, mettant en évidence une forte concordance des valeurs d'épaisseur et de composition estimées pour chaque couche. La préparation des échantillons en

forme de pointe pour l'APT a été réalisée dans un microscope à faisceau d'ions focalisés (Dual-FIB) Helios Nanolab 650 dual-channel (avec une colonne d'ions Ga⁺ pour la gravure et une colonne SEM pour l'imagerie) utilisant la technique standard de soulèvement des lamelles (*lamella lift-out*). Avant la fabrication de la pointe APT dans le Dual-FIB, une couche protectrice (*capping layer*) de Ni de 50 nm d'épaisseur a été déposée sur tous les échantillons à l'aide d'un évaporateur à faisceau d'électrons afin de protéger la partie supérieure des échantillons des dommages liés à l'implantation des ions pendant le processus de fabrication de la pointe qui sera caractérisée. L'APT fonctionne par évaporation des atomes sous forme de cations, couche par couche, induite par le champ électrique présent à la surface d'un échantillon en forme d'aiguille. Dans cette étude, l'évaporation d'atomes individuels par l'APT sous l'effet du champ électrique a été assistée par un laser UV pulsé picoseconde ($\lambda = 355$ nm), avec une largeur de faisceau $< 5 \mu\text{m}$, focalisé sur l'apex de l'échantillon en forme d'aiguille. Le taux de répétition des impulsions laser a été maintenu à 500 kHz. Le taux d'évaporation (ion/impulsion) et l'énergie des impulsions ont été modifiés au cours de l'évaporation. Une mesure APT typique commence avec le début de l'évaporation des atomes de Ni de la couche protectrice. Pendant ce temps, le taux d'évaporation est compris entre 0.8 et 1.0 et l'énergie des impulsions laser est maintenue à 30.0 pJ. Dès que les atomes des couches à investiguer sont apparus sur le bord extérieur du détecteur d'ions, le taux d'évaporation a été réduit subitement à 0.2 et l'énergie laser a été abaissée à une valeur de 4.0-5.0 pJ par pas de 1.0 pJ. L'évaporation a été ralentie pour s'assurer que la pointe effectue une transition progressive et en douceur de la couche de Ni vers le GeSn sans se fracturer. Lorsque tous les atomes de Ni ont été évaporés et que la transition vers le GeSn était terminée, le taux d'évaporation a été lentement augmenté par pas de 0.20 pour atteindre 1.0, en s'assurant à chaque étape que la rampe de tension automatique n'était pas trop abrupte. Il s'agit d'une problématique bien connue qui conduit fréquemment à la rupture de la pointe dans l'APT. La température et la pression de base dans la chambre APT ont été maintenues à 30 K et 3.2×10^{-11} Torr, respectivement.

4.3 Résultats et discussion

La Figure 4.1(a) montre une image MET représentative de la section transversale d'un empilement de couches TL/ML/BL avec une épaisseur de 220/160/60 nm, respectivement, en mettant en évidence les dislocations situées principalement à proximité de l'interface avec le Ge VS.[73], [89] Le RSM de la Figure 4.1(b) réalisé autour des pics de diffraction (224) révèle une faible contrainte

de tension d'une valeur de +0.16% dans le Ge VS, résultant du recuit thermique et de la différence entre les coefficients de dilatation thermique du Ge et du Si, tandis que les couches de GeSn subissent une contrainte de compression. Les pics de diffraction de BL/ML sont proches de la ligne de relaxation (ligne en pointillés), mettant en évidence une faible contrainte résiduelle de -0.10 et -0.56%, respectivement. Au contraire, le pic de diffraction de TL est aligné verticalement avec celui de ML, ce qui témoigne de la parfaite cohérence cristalline entre ces deux couches, entraînant une contrainte de -1.26 % dans la TL. De plus, les paramètres de maille expérimentaux sont utilisés pour calculer les paramètres de mailles relaxés en utilisant les constantes élastiques, pour ensuite extraire la composition de l'alliage par le biais de la loi de Vegard.[89] La concentration de Sn dans les couches est de 18/13/8 at.% dans les couches TL/ML/BL, respectivement. Le procédé de croissance décrit précédemment rend possible la fabrication d'alliages de GeSn de haute qualité, homogènes à l'échelle atomique et a permis de faire la démonstration de la photoluminescence du GeSn à des longueurs d'onde comprises dans la gamme de l'infrarouge moyen, à température ambiante.[73] Cependant, quelques taches de ségrégation apparaissent occasionnellement sur la surface de la couche de GeSn supérieure lorsque l'épaisseur d'empilement dépasse 400 nm. L'encadré de la Figure 4.1(c) montre une image optique d'une tache de ségrégation particulièrement importante, s'étendant sur 7 mm de son centre géométrique (point blanc) à son bord (point rouge).

L'image de la Figure 4.1(c) obtenue par MEB révèle la présence de gouttelettes de Sn dans la région de transition entre les régions ségréguées et non ségréguées (point rouge sur l'encadré de la Figure 4.1(c)). De larges gouttelettes de Sn, d'un diamètre de 5 à 15 μm (flèche verte) se propagent dans la direction $\langle 110 \rangle$, laissant derrière elles une traînée rectiligne de matière redéposée (en gris clair), tel que rapporté par de précédentes observations.[36], [108], [109] Ces traînées agissent comme des sites de nucléation pour des gouttelettes plus petites (diamètre très inférieur à 1 μm), qui se propagent le long des directions perpendiculaires à la traînée principale, conduisant à la formation de zones ségréguées triangulaires (lignes pointillées sur la Figure 4.1(c)).

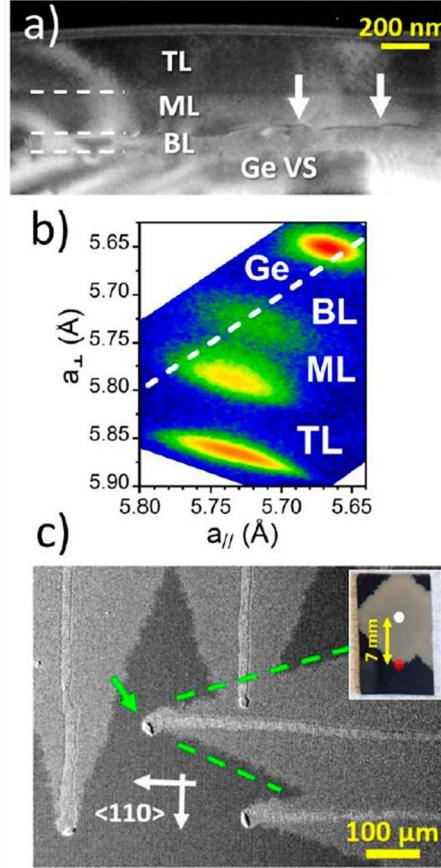


Figure 4.1 (a) Image MET en coupe transversale selon l’axe [110] de l’empilement des couches TL, ML et BL de GeSn et du Ge VS. Les lignes pointillées mettent en évidence les interfaces entre les différentes couches. (b) RSM réalisé autour de la réflexion de Bragg (224). (c) Image MEB montrant la surface du GeSn au bord de la tâche de ségrégation. Les lignes pointillées vertes indiquent le front de propagation des plus petites gouttelettes formant un angle de $\sim 40^\circ$ avec la traînée de la large gouttelette. En encadré : photographie de la tâche de ségrégation. [49]

Des observations MET ont été réalisées dans la zone ségréguée afin d’étudier les propriétés microstructurales du matériau au début de la séparation de phase. La coupe transversale montre plusieurs gouttelettes de Sn dans la région de surface, partiellement incrustées dans la couche de GeSn (Figure 4.2(a)). Un dense réseau de dislocations étendues est visible à travers toute la couche de GeSn, et est en contraste frappant avec l’empilement de couches de GeSn initial (Figure 4.1(a)). À titre indicatif, les lignes pointillées indiquent les positions des interfaces dans l’empilement GeSn avant la séparation de phase. De plus, le changement de contraste dans les gouttelettes suggère la

présence de deux régions avec des compositions ou des microstructures différentes. Tout d'abord, la cartographie EDX (Figure 4.2(b)) réalisée autour d'une large gouttelette de Sn révèle la distribution de Sn dans la direction de croissance épitaxiale. La région de ~40 nm d'épaisseur à l'interface gouttelette–couche présente une concentration de Sn très différente de celle attendue pour les phases de Sn et de Ge obtenues à l'équilibre. En effet, la concentration estimée à l'aide de l'EDX est de ~25 at.% de Sn dans cette région interfaciale, située au-dessus d'une couche appauvrie beaucoup plus épaisse incorporant en moyenne 1 at.% de Sn. Cette dernière valeur doit être considérée avec précaution car il n'est pas établi à ce stade si le matériau est bien un alliage aléatoire et homogène. Ensuite, les images MET à haute résolution (HRTEM) et leurs transformées de Fourier rapide (FFT) correspondantes, acquises sur la gouttelette de Sn, la couche défectueuse riche en Sn et la couche de GeSn appauvrie sont présentées en Figure 4.2(c). Un grand nombre de défauts d'empilement sont visibles dans la couche interfaciale défectueuse. Néanmoins, les positions des pics de diffraction (002) et (220) dans cette couche et dans la couche plus épaisse située en dessous suggèrent que la cohérence cristalline est maintenue à l'interface.

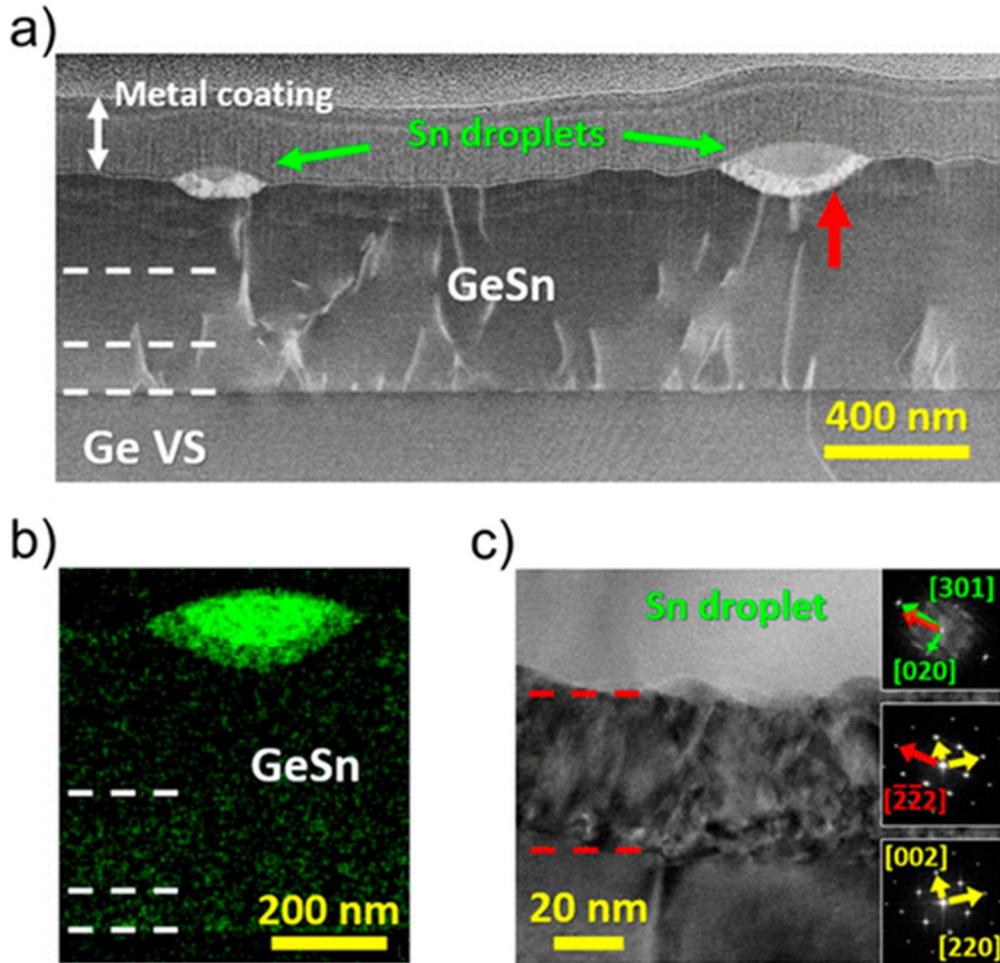


Figure 4.2 (a) Image MET en coupe transversale selon l’axe [110] montrant l’empilement de GeSn ségrégué et les gouttelettes de Sn de surface. (b) Cartographie EDX autour d’une gouttelette incrustée dans la couche de GeSn ségréguée, le Sn apparaît en vert. (c) De haut en bas : image HRTEM révélant l’interface entre une gouttelette de Sn, une fine couche défectueuse de GeSn et l’empilement de couches de GeSn ségrégué, avec leurs images FFT indexées correspondantes. [49]

Pour mieux comprendre les propriétés structurelles de l’alliage ségrégué, des mesures DRX $2\theta-\omega$ autour du pic de diffraction (004) ont été effectuées à plusieurs emplacements de la zone ségréguée (encadré de la Figure 4.1©) en utilisant un faisceau de rayons X possédant une empreinte de 1 mm \times 1.8 mm (Figure 4.3(a)). Le centre de la tâche de ségrégation est désigné par « 0 mm » (point blanc sur la Figure 4.1(c), en encadré), et la limite avec la région non ségréguée est nommée « 7 mm » (point rouge sur la Figure 4.1(c), en encadré). L’idée derrière cette cartographie spatiale est de sonder les différentes régions de la tâche de ségrégation pour élucider les propriétés du matériau

pendant les premiers et derniers stades de la séparation de phase, supposés prendre place aux bords et au centre de la zone ségrégée, respectivement. La courbe DRX de référence (en noir) a été acquise dans une zone non ségrégée de l'échantillon. Le pic du Ge VS est mesuré à 66.08° , tandis que les pics aux angles inférieurs sont attribués aux couches de GeSn. Un premier pic supplémentaire apparaît à 65.82° (flèche violette), et son intensité augmente d'un facteur ~ 3 à mesure que l'on se rapproche du centre de la zone ségrégée. Puis un deuxième pic se manifeste à 65.90° (flèche rouge) et devient progressivement plus intense que le premier pic. Selon les données extraites de deux RSM, présentés en Figure 4.3(b), les premier et deuxième pics peuvent être attribués à des alliages de GeSn incorporant respectivement 1.5 et 1.1 at.%. D'après les positions des pics de diffraction par rapport à la ligne de relaxation (ligne blanche en pointillés), ces alliages sont soumis à une faible contrainte de tension, tout comme le Ge VS. Cependant, une contrainte de compression était attendue car le paramètre de maille relaxé des alliages de GeSn incorporant 1.1 et 1.5 at.% de Sn est légèrement supérieur au paramètre de maille dans le plan du Ge VS (5.6666 \AA). Ce phénomène est possiblement dû à l'influence de l'interface épitaxiale avec le Ge VS pendant la diffusion du Sn vers la surface et à la différence de coefficient de dilatation thermique entre le GeSn et le Si.[46]

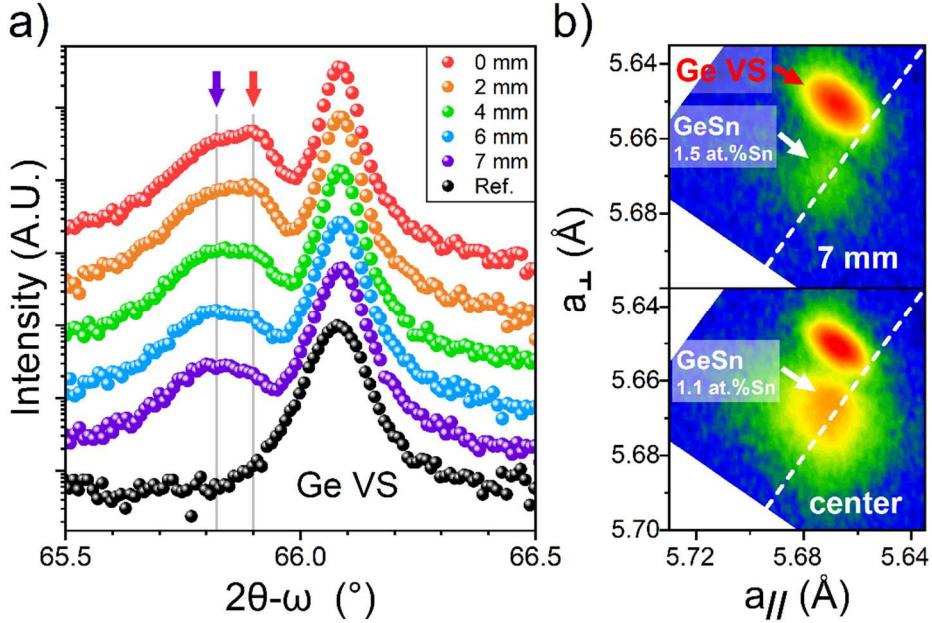


Figure 4.3 (a) Courbes DRX $2\theta-\omega$ autour de la réflexion (004) montrant les pics de diffraction du Ge VS et des couches de GeSn avec une faible concentration de Sn, réalisées entre le bord (7 mm) et le milieu (0 mm) de la zone ségrégée. (b) Deux RSM réalisés autour de la réflexion (224). En haut : Au bord de la zone ségrégée. En bas : Au centre de la zone ségrégée. La ligne blanche en pointillés représente la ligne de relaxation. [49]

Pour faire la lumière sur les détails atomistiques de la séparation de phase au cours de la croissance des couches de GeSn, des mesures APT ont été réalisées dans des zones avec de larges gouttelettes ($>1 \mu\text{m}$ de diamètre) et dans des zones entre ces gouttelettes, peuplées de gouttelettes plus petites et éparses. Les régions en question sont respectivement indiquées par les flèches violette et orange sur la Figure 4.4(a). Les profils de concentration de ces régions sont présentés dans les Figure 4.4(b) et (c) ainsi que dans la Figure 4.5. La reconstruction de l'échantillon APT situé à l'interface entre une large gouttelette et la couche de GeSn (Figure 4.4(b)) révèle la présence de trois régions distinctes (Figure 4.4(c)). Premièrement, on observe la gouttelette de Sn présentant une composition uniforme de 99.8 ± 0.2 at.-% (région I). Ensuite, une couche d'environ 30 nm d'épaisseur avec une composition de Sn variant graduellement de 20 à 24 at.-% est identifiée (région II). Il s'agit probablement la couche mince et défectueuse située sous les gouttelettes de Sn et mise en évidence par les observations MET (Figure 4.2). Enfin, les régions I et II reposent sur une couche de 1.0 ± 0.4 at.-% de Sn (région III), une concentration proche de la solubilité maximale du Sn dans

une matrice de Ge,[27], [105] ce qui correspond à une concentration fortement réduite par rapport aux 18 at.% initiaux estimés dans la région non ségrégée (courbe grise sur la Figure 4.5(b)).

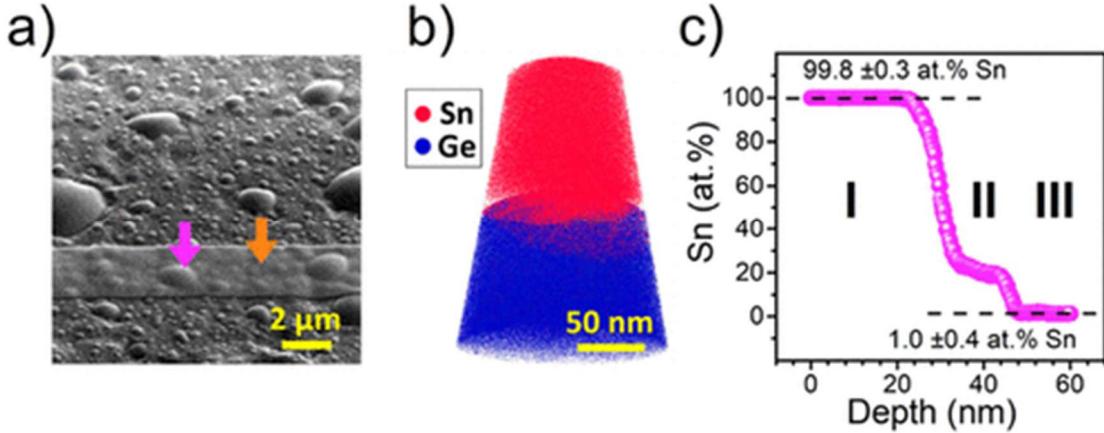


Figure 4.4 (a) Image SEM de la surface de la tâche de ségrégation, à ~ 3 mm du centre de la tâche. Une couche métallique a été déposée localement pour la préparation de l'échantillon APT.

(b) Reconstruction en 3D atome par atome de l'échantillon APT montrant l'interface entre la couche de GeSn (partie inférieure en bleu) et une gouttelette (partie supérieure en rouge) dans la région indiquée par la flèche violette sur la Figure 4.4(a). (c) Profil de concentration de la concentration de Sn le long de l'axe de la reconstruction en 3D de la Figure 4.4(b). [49]

La reconstruction 3D du deuxième échantillon APT, réalisé dans une région éloignée des gouttelettes les plus larges (flèche orange dans la Figure 4.4(a)), est présentée en Figure 4.5(a). Les surfaces d'isoconcentration fixées à 4 at.% de Sn (en rouge) sont ajoutées à la reconstruction pour mettre en évidence la distribution non uniforme des atomes de Sn. Ce manque d'uniformité est également visible dans le profil de composition de la Figure 4.5(b) (sphères orange). La concentration de Sn s'élève à un maximum de 10 at.% dans les parties supérieure et inférieure de la TL, alors qu'une concentration beaucoup plus faible de 1 à 2 at.% est observée dans le reste du volume. De manière surprenante, les atomes de Sn semblent s'accumuler le long de filaments verticaux. Les profils de concentration radiaux, acquis le long de deux directions orthogonales à un filament (cylindres vert et bleu clair sur la Figure 4.5(a)) révèlent en Figure 4.5(c) une distribution non uniforme de Sn variant entre 0.7 et 3.2 at.%. Pour finir, dans les deux régions observées (indiquées par les flèches violette et orange sur la Figure 4.5(a)), la séparation de phase

du GeSn diffère fortement de l'image d'une transition immédiate et complète des alliages pour former les deux seules phases thermodynamiquement stables incorporant respectivement ~99.9 et 1.0 at.% de Sn.

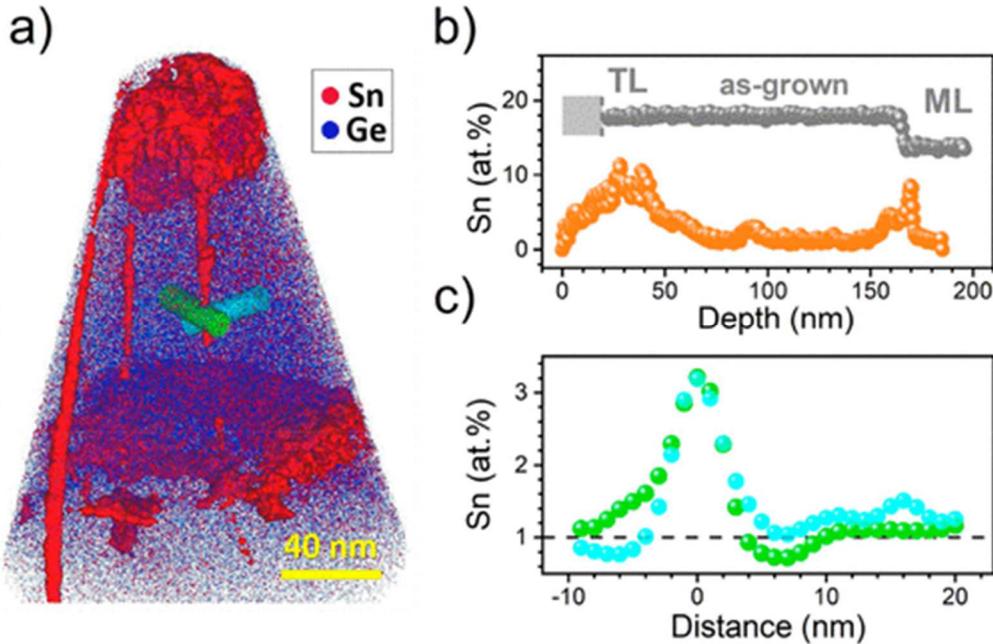


Figure 4.5 (a) Reconstruction atome par atome en 3D de l'échantillon APT extrait dans la région indiquée par la flèche violette sur la Figure 4.4(a). (b) Profil de concentration vertical de la concentration de Sn réalisé à partir de la reconstruction en 3D de la Figure 4.5(a). Un profil d'une zone non ségréguée est également tracé à des fins de comparaison. (c) Profils de concentration radiaux de Sn à travers une ligne enrichie en Sn, extraits des cylindres vert et bleu de 15 nm de diamètre sur la Figure 4.5(a). [49]

Étonnamment, les filaments enrichis en Sn, révélés par les observations APT de la Figure 4.5(a), sont séparés d'une distance de ~100 nm, et leur morphologie correspond à celle des dislocations identifiées sur la Figure 4.2(a). Des études comparatives basées sur les données détaillées issues des caractérisations APT et MET corroborent le fait que ces filaments sont des dislocations décorées de Sn, un phénomène connut sous le nom de nuages de Cottrell.[110] De plus, l'asymétrie observée dans le profil radial du Sn de part et d'autre de chaque filament (Figure 4.5(c)) reflète la distribution particulière des atomes de soluté autour d'une dislocation, où les côtés en tension et en compression présentent différentes concentrations de soluté.[110] Ces observations suggèrent que

la formation de dislocations est non seulement un moyen efficace pour relaxer la contrainte épitaxiale à mesure que l'épaisseur des couches s'accroît, mais aussi que ces dernières déclenchent la séparation de phase en favorisant la ségrégation de Sn vers la surface via la diffusion dans le canal des dislocations. Ce concept fait référence à une diffusivité accrue à proximité du cœur des dislocations. Parmi le nombre très réduit de publications qui s'intéressent à ce phénomène dans les matériaux semiconducteurs, il est généralement mention d'une augmentation du coefficient de diffusion d'un facteur $\sim 10^4$.[111]–[113] La diffusion dans le canal des dislocations est également tenue pour responsable de la diffusion à basse température dans les matériaux défectueux tels que les métaux écrouis.[114]–[117] Dans le cas des alliages de GeSn, ce phénomène témoigne d'une interaction évidente entre la microstructure et la stabilité du matériau. Il est à noter que dans la première étape de la croissance des couches tampons, la ségrégation vers la surface via la diffusion dans le canal des dislocations est peu importante car les dislocations sont confinées aux couches situées loin de la surface libre (dans les couches BL/ML sur la Figure 4.2(a)). Cette habile ingénierie des défauts permet à la TL de croître bien au-delà de son épaisseur critique théorique, estimée autour de 20 nm lors d'une croissance directement sur le Ge VS.[65], [118]–[120] Cependant, lorsque l'épaisseur totale de l'empilement de GeSn excède 400 nm, la zone défectueuse s'étend et les dislocations se propagent vers la surface.[73], [89] Alors que la diffusion classique est très lente,[121] la nucléation des dislocations traversantes et leur propagation à travers la TL pour atteindre la surface confèrent une mobilité beaucoup plus élevée aux atomes de Sn et une voie préférentielle pour diffuser et ségrégner sur la surface.[112], [122]–[124] Il est à noter que des processus atomiques et microstructuraux similaires semblent également être observés lorsque la séparation de phase est provoquée par un recuit thermique des couches monocristallines de GeSn au-delà de la température de croissance. En effet, lors d'expériences récentes de recuit réalisées sur des couches de GeSn, les auteurs ont attribué la ségrégation rapide et brutale du Sn observée à la surface de couches relaxées à la présence de dislocations, alors que dans les couches pseudomorphiques, c'est principalement la diffusion classique qui intervient dans le transport de masse.[46], [47]

Le transport du Sn des couches vers la surface conduit à la formation de gouttelettes de Sn autopropulsées. Le mouvement de ces gouttelettes est probablement le résultat d'un gradient de concentration de Sn sur la surface, alors que la directionnalité de leur mouvement pourrait être une conséquence de la symétrie de la surface, ou des marches atomiques qui sont caractéristiques de la

croissance épitaxiale de couches contraintes. Une fois la croissance terminée et le substrat refroidi, les gouttelettes se solidifient et une couche interfaciale défectueuse semble se former du fait de cette solidification. Comme la solubilité du Ge dans le Sn diminue de ~2 at.% lorsque l'échantillon passe de la température de croissance (280°C) à la température eutectique (231°C), il est plausible que la couche défectueuse présente sous chaque gouttelette solidifiée (Figure 4.2(a)) se forme à partir de l'excès de Ge expulsé des gouttelettes lors de leur refroidissement.[27], [105] Il en résulte une couche très mince possédant un gradient de concentration de Sn et incorporant en moyenne 22 at.% de Sn (Figure 4.4(c)). Cette concentration de Sn relativement élevée pourrait être une stratégie de minimisation de la contrainte due au désaccord de maille à l'interface gouttelette-GeSn pendant la solidification. En effet, l'orientation cristallographique préférentielle entre les directions cristallines (222) du GeSn et (301) du β -Sn (Figure 4.2(c)) également observée lors de recuits post-croissances semble confirmer cette hypothèse.[42]

4.4 Conclusion

En résumé, le comportement complexe des atomes de Sn au début de la séparation de phase a été révélé en combinant des techniques de caractérisation avancée permettant l'investigation du matériau aux échelles microscopique et atomique. En plus de la prévisible ségrégation de Sn à la surface et de la formation de régions à la composition d'équilibre de 1.0 at.%, la diffusion du Sn dans les couches de GeSn métastables produit également des filaments enrichis en Sn et des régions possédant une concentration de Sn non uniforme allant de ~1 à 11 at.%. Ces dernières sont attribuées à la formation et à la propagation de dislocations qui semblent faciliter le transport du Sn vers la surface par diffusion dans le canal des dislocations. La cartographie atomique en 3D a révélé l'asymétrie du profil de concentration radial de Sn de part et d'autre de ces lignes de dislocation, en plus de la formation d'une couche défectueuse avec une concentration de Sn de ~22 at.% à l'interface entre la gouttelette de Sn et le GeSn. La minimisation de la contrainte entre les phases d'équilibre tétragonale riche en Sn et cubique riche en Ge est le mécanisme supposément responsable de la formation de cette couche. Ces investigations mettent en évidence les processus clés impliqués dans la séparation de phase spontanée lors de la croissance hors équilibre de couches sous contraintes mécaniques et soulignent l'importance des dislocations sur les mécanismes de diffusion des atomes de soluté et la formation consécutive des phases d'équilibre. Ces observations sont non seulement importantes pour comprendre et optimiser la croissance des couches

métastables, mais aussi pour développer des modèles à l'échelle atomique, capables de décrire et prédire leur comportement et leur stabilité.

La diffusion dans le canal des dislocation à l'œuvre dans les couches épitaxiales de GeSn a été identifiée par la caractérisation du matériau à l'échelle d'une dislocation. Ce processus conduit à la ségrégation accélérée du Sn vers la surface et à la formation de gouttelettes de Sn. Dans le chapitre suivant, nous investiguons la surface des alliages de GeSn à l'aide du PEEM afin d'observer les premiers instants de la séparation de phase via la formation de ces gouttelettes, et nous cherchons à déterminer les facteurs qui influencent la stabilité des alliages ainsi que la dynamique de la séparation de phase.

CHAPITRE 5 DYNAMIQUE DE LA SEPARATION DE PHASE DES COUCHES EPITAXIALES DE GESN

Ce chapitre poursuit l'investigation des effets conjoints des contraintes mécaniques et de la métastabilité sur les propriétés des couches épitaxiales de GeSn. L'observation en temps réel de la surface des échantillons de GeSn pendant un recuit thermique permet d'estimer la température de séparation de phase et d'investiguer la dynamique des gouttelettes alors formées. Nous avons montré que la concentration de Sn est le facteur principale déterminant la stabilité des couches de GeSn incorporant moins de 13 at.% de Sn. De plus, la température et la concentration de Sn sont les principaux facteurs influençant la dynamique de la séparation de phase, en particulier la vitesse de propagation des gouttelettes de Sn ainsi que leur directionnalité. La contrainte mécanique résiduelle semble également avoir un impact sur la vitesse des gouttelettes.

5.1 Introduction

Les couches de GeSn épitaxiales déposées sur un substrat de Ge ou de Si forment un système remarquable, à la fois métastable et soumis à de fortes contraintes mécaniques. La métastabilité découle de la supersaturation en Sn des alliages de GeSn et de leur éventuelle séparation de phase pour former une solution solide Ge(Sn) avec < 1 at.% de Sn et une solution de Sn(Ge) liquide au-dessus de $\sim 230^{\circ}\text{C}$, telles que décrites par le diagramme de phases (Figure 2.2). La séparation de phase des alliages de GeSn est un obstacle majeur au développement de technologies basées sur les alliages de GeSn. Elle impose des contraintes drastiques sur les paramètres de croissance et sur le budget thermique des étapes de microfabrication subséquentes. Il est également d'intérêt fondamental de mieux comprendre l'influence de la supersaturation, des défauts microstructuraux et de l'énergie élastique due à la contrainte mécanique sur la stabilité des alliages et la dynamique de la séparation de phase. Dans ce chapitre, nous investiguons une multitude d'échantillons de GeSn regroupés en 3 familles : des couches minces dont la contrainte épitaxiale est peu relaxée, des couches épaisses fortement relaxées et des échantillons plus riches en étain dont la contrainte est relaxée à l'aide d'un empilement de couches dites tampons. Les échantillons sont observés en temps réel par microscopie de photoémission des électrons (*PEEM, photoemission electron microscopy*). Cette méthode d'observation de la surface est sensible à la composition chimique et permet d'observer l'évolution dynamique de la surface des échantillons pendant le recuit. Nous

avons déterminé que la stabilité thermique des couches de GeSn incorporant moins de 13 at.% d'étain diminue quand la concentration d'étain augmente puis se stabilise à une température de ségrégation de 415°C. La vitesse de propagation des gouttelettes de Sn de surface est fortement corrélée à la concentration d'étain dans les couches de GeSn. La température de recuit ainsi que la contrainte épitaxiale exercent également une influence sur la mobilité des gouttelettes de Sn.

5.2 Détails expérimentaux

Les recuits sont réalisés dans une enceinte où règne un vide poussé afin d'augmenter le temps de libre parcours des électrons pour qu'ils atteignent le détecteur. Les échantillons sont amenés à haute température suivant une rampe de ~30°C/min. Dans la configuration que nous utilisons pour cette étude, le PEEM capture une portion circulaire de la surface des échantillons, de diamètre égal à 150 µm, illustrée en Figure 5.1. Ce champ d'observation relativement large ne permet pas d'observer clairement les gouttelettes individuellement mais il est idéal pour visualiser une portion importante et plus représentative de l'échantillon. De plus, l'observation d'une zone large donne un délai supplémentaire à l'expérimentateur pour ajuster le focus et le contraste de l'image et ainsi caractériser correctement les gouttelettes les plus rapides. Comme évoqué dans la sous-partie 3.5, la lampe au mercure utilisée est particulièrement adaptée à l'observation de la séparation de phase du GeSn. En effet, le rayonnement émis à 4.9 eV est proche d'une raie d'absorption des atomes de Sn qui apparaissent alors d'une couleur claire sur les images PEEM comme le montre la Figure 5.1. Les phases incorporant différentes quantités de Sn peuvent donc être distinguées à l'aide du contraste qui en résulte.

Pour chaque échantillon, la température de ségrégation indiquée dans cette étude est la température à laquelle la première gouttelette d'étain est visible sur la surface de l'échantillon. Dans le cas d'une faible densité de gouttelettes peu rapides devant se déplacer jusque dans le champ d'observation du PEEM pour être détectées, la température reportée est probablement légèrement surestimée. De plus, l'écart entre la température cible et celle réellement atteinte est de l'ordre de 20°C, dû aux conditions expérimentales, ce qui ne change pas les conclusions de cette étude, basée sur la comparaison entre échantillons. La vitesse des gouttelettes est extraite à partir de l'avancée

du front de propagation des gouttelettes, et représente donc une valeur moyenne de la vitesse d'un nombre important de gouttelettes.

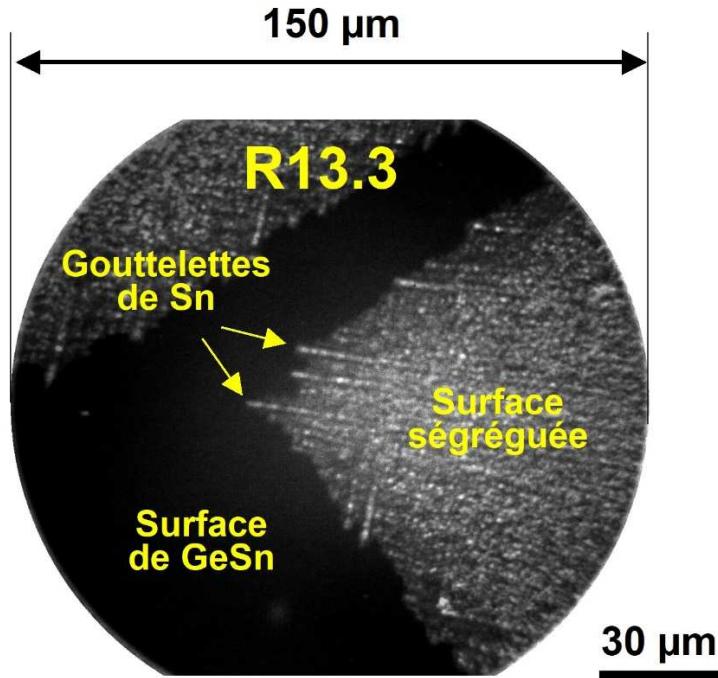


Figure 5.1 Image PEEM de l'échantillon R13.3 après le début de la séparation de phase. Les zones enrichies en étain en gris se démarquent de la surface de la couche de GeSn en noir.

La croissance des couches de GeSn est effectuée sur un substrat virtuel de Ge (Ge VS) de haute qualité, déposé sur la gaufre de Si comme l'illustre la Figure 5.2. Les échantillons étudiés se divisent en 3 groupes : les échantillons C, R et T. Les échantillons C sont composés d'une couche mince de GeSn dont la croissance cohérente sur le Ge VS conserve les contraintes mécaniques épitaxiales (Figure 5.2(a)). Les échantillons R possèdent des couches plus épaisses dont les contraintes sont relaxées par la nucléation de dislocations (Figure 5.2(b)). Enfin, les échantillons T sont des empilements de plusieurs couches dites « tampon par paliers » (en anglais : *step-graded-buffer*, voir sous-partie 2.4) de GeSn de concentration en Sn croissante (Figure 5.2(c)). Cette configuration permet de maîtriser la relaxation des contraintes et d'augmenter l'incorporation de Sn.[87], [89]

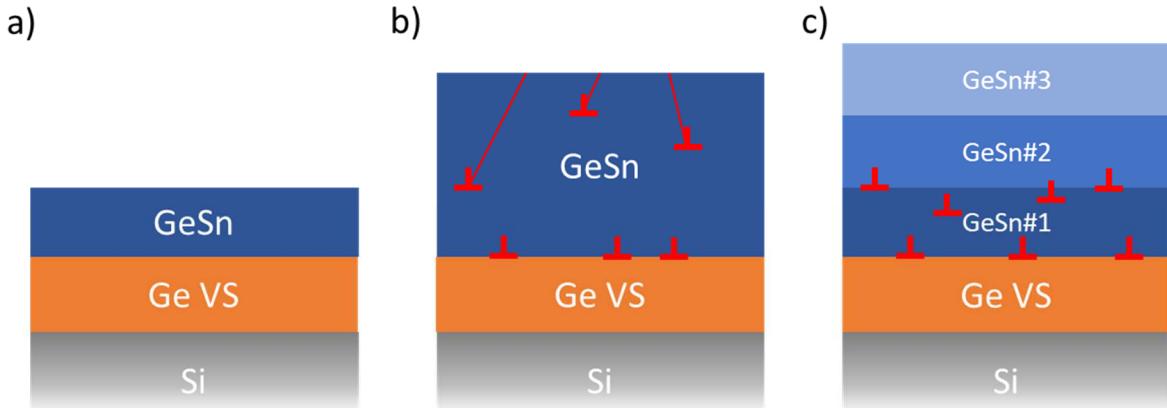


Figure 5.2 Schémas représentant respectivement les échantillons a) C, b) R et c) T. Les symboles rouges \perp correspondent à des défauts cristallins se formant lors de la relaxation des contraintes mécaniques. Les lignes rouges sont des dislocations traversantes parvenant jusqu'à la surface.

Le Tableau 5.1 présente les propriétés physiques des 11 échantillons investigués dans cette étude. Lorsque l'échantillon est un empilement de plusieurs couches (3 au maximum), la température de croissance, la concentration d'étain et la contrainte dans la couche en question sont présentées chacune dans des colonnes distinctes. Les couches de GeSn inférieure, supérieure et intermédiaire correspondent respectivement aux couches en contact avec le Ge VS, la couche située à la surface de l'échantillon et la couche située entre ces deux dernières quand elle existe.

Tableau 5.1 Récapitulatif des propriétés des échantillons et des données expérimentales issues des observations à l'aide du PEEM

Couche de GeSn inférieure			Couche de GeSn intermédiaire			Couche de GeSn supérieure			Échantillon	Température de ségrégation (°C)	Vitesse des gouttelettes (μm/s)
Température de croissance (°C)	Sn (at.%)	Contrainte (%)	Température de croissance (°C)	Sn (at.%)	Contrainte (%)	Température de croissance (°C)	Sn (at.%)	Contrainte (%)			
350	2.88	-0.42				310	8.82	-1.17	C8.8	521	2.37
320	6.49	-0.83				280	12.59	-1.76	C12.6	443	7.29
350	3.85	-0.41				280	13.00	-1.79	C13	436	13.47
						320	8.8	-0.25	R8.8	471	1.40
320	7.25	-0.15				300	13.3	-0.32	R13.3	411	5.56
						280	13	-1.61	T13	403	11.65
320	6.76	-0.698	300	9.89	-0.85	280	13.9	-1.41	T13.9	415	10.35
320	6.8	-0.43	300	10.7	-0.67	280	15.1	-1.30	T15.1	426	16.50
320	7.01	-0.18	300	13	-0.39	280	17.3	-1.09	T17.3	417	13.49
			300	10.7	-0.67	320	8.8	-0.25	R8.8*	432	0.69
320	7.01	-0.18				280	15.1	-1.30	T15.1*	351	1.47

La Figure 5.3 permet de visualiser la relation entre la concentration de Sn et la contrainte mécanique présente dans la couche de GeSn supérieure. Les points correspondant aux échantillons des séries C, R et T sont affichées respectivement en bleu, vert et rouge (ce code couleur s'applique à tous les graphiques par la suite). La contrainte est proportionnelle à la concentration d'étain dans les échantillons C et R. Ce n'est plus le cas dans les échantillons T bien qu'il existe toujours une relation quasi linéaire entre ces deux grandeurs.

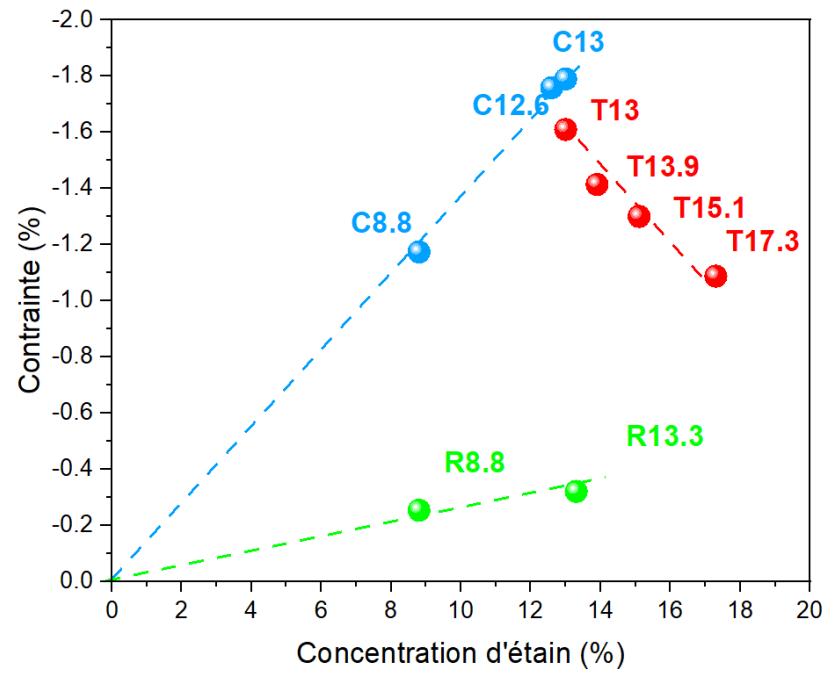


Figure 5.3 Graphique illustrant la contrainte mécanique dans la couche de GeSn supérieure des échantillons C, R et T en fonction de la concentration d'étain.

5.3 Stabilité thermique des couches de GeSn

La Figure 5.4 présente la température de ségrégation des échantillons recuits mise en évidence par les observations PEEM en temps réel. L'axe des abscisses correspond à la concentration maximale en étain dans la couche supérieure de chaque échantillon. Les deux échantillons R8.8 et C8.8 qui comportent des couches avec 8.8 at.% d'étain ségrègent respectivement à 470°C et 520°C, des températures bien supérieures aux autres échantillons, plus riches en étain. Le reste des échantillons, toutes séries confondues, ségrègent dans la gamme de température située entre 400°C et 440°C. Au sein des séries d'échantillons cohérents et relaxés, représentés respectivement par les points bleus et verts, la température de ségrégation semble diminuer à mesure que la concentration d'étain augmente. Dans le même temps, pour des concentrations similaires, les échantillons cohérents semblent posséder une meilleure stabilité face au traitement thermique, au regard de l'écart de 20-50°C qui existe entre les températures de ségrégation des échantillons des deux séries. Cependant, la diminution de la température de ségrégation avec la concentration en étain ne se retrouve pas dans les échantillons T, qui incorporent de 13 à 17.3 at.% d'étain,

représentés par les points rouges sur la Figure 5.4. En effet, la température de ségrégation semble vaguement se stabiliser autour d'une valeur moyenne de $415 \pm 12^\circ\text{C}$. Il est difficile de fabriquer des échantillons de type C ou R atteignant 15 ou 17 at.% car c'est le principe même de l'empilement de couches relaxées des échantillons T qui permet l'incorporation accrue d'étain par la réduction de la contrainte. De ce fait, il n'est pas possible d'affirmer si la stabilisation de la température de ségrégation se produit systématiquement vers 13-14 at.% de Sn ou si c'est un effet lié à l'empilement des couches tampons des échantillons T.

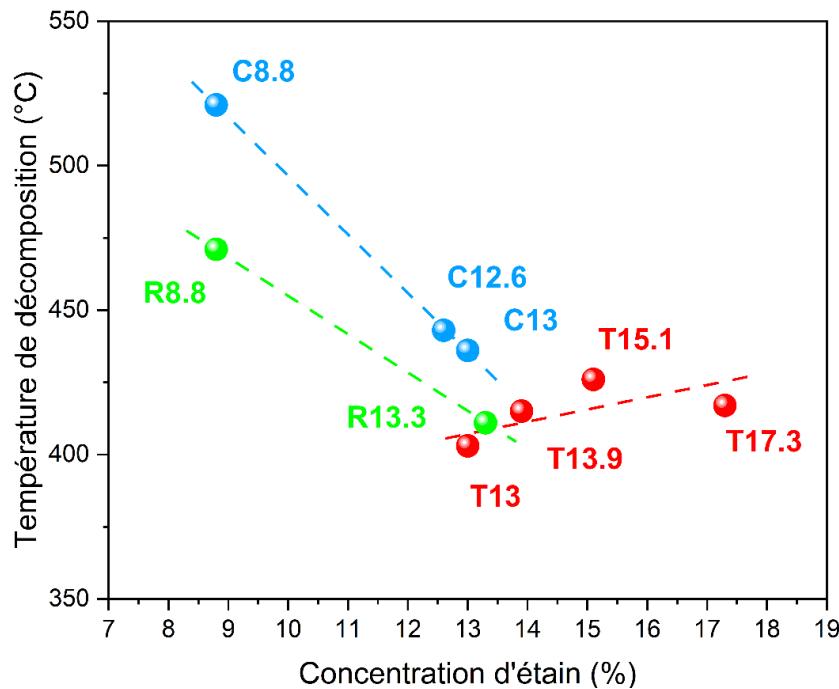


Figure 5.4 Température de ségrégation du Sn en fonction de la concentration de Sn dans la couche de GeSn supérieure.

5.4 Morphologie de la séparation de phase

5.4.1 Effet de la concentration en étain

La Figure 5.5 présente des images représentatives des observations PEEM extraites des 3 échantillons de la série C. Les gouttelettes sont très petites et difficiles à observer à cette échelle

(champ d'observation fixé à 150 µm pour tous les échantillons). En considérant une épaisseur des couches de GeSn à environ 50 nm et incorporant approximativement 10 at.% d'étain, on arrive à la conclusion que la quantité d'étain susceptible de ségréguer par unité de surface est très faible. En effet, la ségrégation de tous les atomes d'étain sur la surface ne formerait qu'une fine couche de 5 nm, d'où la petite taille des gouttelettes observées. La Figure 5.5(a) montre la surface de C8.8 sur laquelle la ségrégation du Sn et la formation de gouttelettes mobiles vient de commencer, à l'endroit indiqué par la flèche. Le fait d'observer en direct la formation des premières gouttelettes réduit fortement l'incertitude sur la température de ségrégation due aux conditions expérimentales (voir sous-partie 5.3). Respectivement deux et trois fronts de propagation de gouttelettes, formés hors du champ d'observation du PEEM, sont visibles dans les échantillons C12.6 et C13 présentés en Figure 5.5(b) et (c). Les gouttelettes se déplacent suivant les directions cristallines <110> (identifiées par diffraction) comme le montre la Figure 5.5.

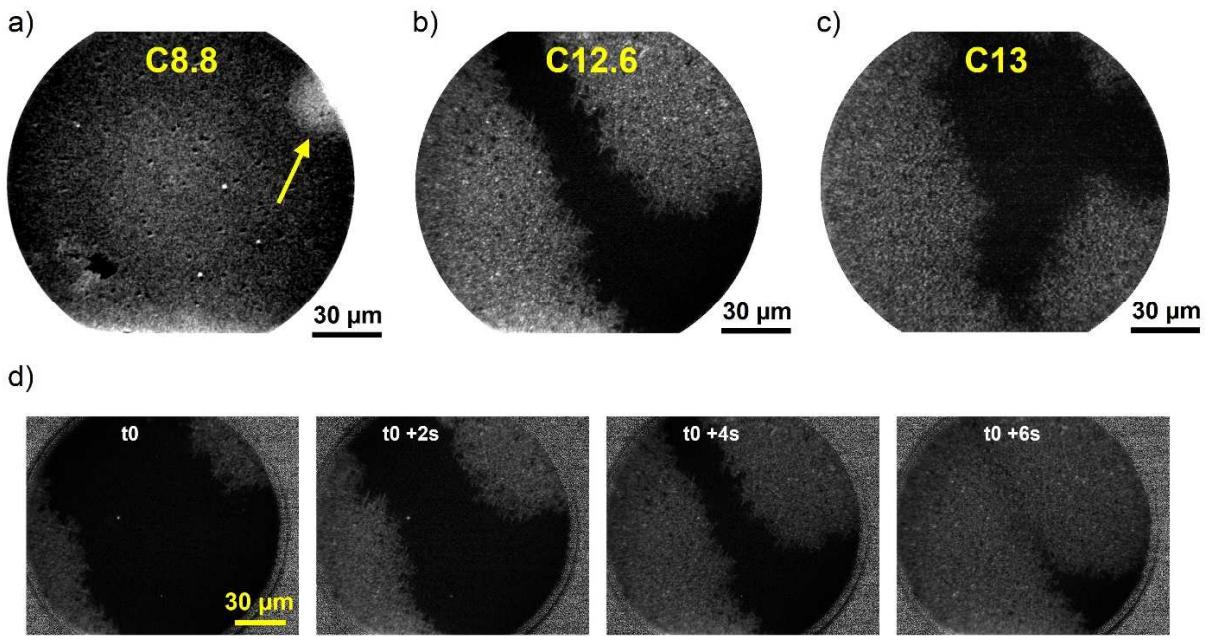


Figure 5.5 Images PEEM correspondant aux échantillons a) C8.8, b) C12.6, et c) C13. d) Images PEEM prises à 2 secondes d'intervalle montrant le déplacement des fronts de gouttelettes de Sn sur la surface.

Des images issues des observations PEEM des échantillons R sont affichées en Figure 5.6(a)-(b). Les gouttelettes sont de l'ordre du micron, plus grandes que celles des échantillons C. On peut

raisonnablement penser que les couches épaisses de GeSn des échantillons R jouent le rôle d'un réservoir d'étain de grand volume, menant à la formation de larges gouttelettes. Avant l'apparition de gouttelettes dans le champ d'observation du PEEM, on observe pendant la montée en température de l'échantillon R8.8 un important changement de contraste de la surface de l'échantillon, visible dans l'encadré de la Figure 5.6(a). La surface devient globalement plus claire, c'est-à-dire plus riche en Sn, et laisse apparaître de nombreux points blancs. En comparant les images des échantillons R8.8 et R13.3 présentées dans les panneaux (a) et (b) de la Figure 5.6, on remarque une augmentation de la directionnalité, du caractère rectiligne de la trajectoire de la propagation des gouttelettes avec l'augmentation de la quantité d'étain dans l'alliage de GeSn. Ce phénomène est clairement mis en évidence par la régularité du front de propagation et les trainées rectilignes des gouttelettes visibles sur plusieurs dizaines de micromètres sur la surface de l'échantillon R13.3 (Figure 5.6 (b)). Un deuxième front de propagation est également visible sur la surface de ce dernier. La propagation des gouttelettes prend toujours place suivant les directions $<110>$, même à la surface de l'échantillon R8.8 dont les gouttelettes suivent une trajectoire plus sinuose. Nous aborderons ce sujet plus en détails lors de la discussion.

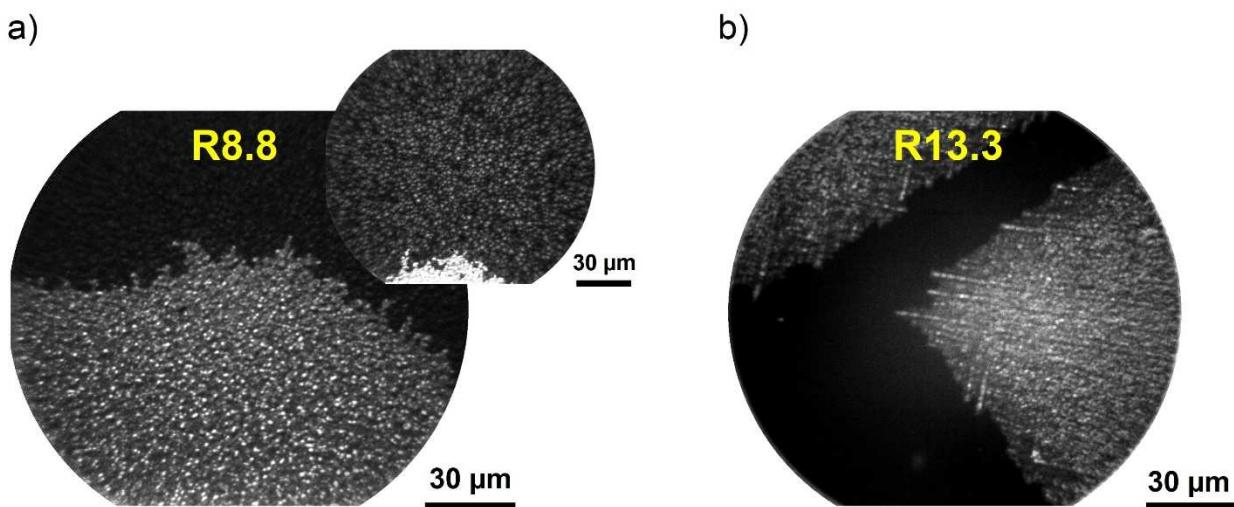


Figure 5.6 Images PEEM correspondant aux échantillons a) R8.8 et b) R 13.3.

Les panneaux (a) à (c) de la Figure 5.7 présentent des images issues des observations PEEM des échantillons T13.9, T15.1 et T17.3, respectivement. L'échantillon T13.9 ressemble aux

échantillons C dans la mesure où les gouttelettes sont relativement petites, assez peu directionnelles et ne forment qu'un seul et large front de propagation. Au contraire, les échantillons T15.1 et T17.3 montrent un nombre important de centres de nucléation ainsi que des gouttelettes à la propagation très directionnelle. Ces observations et celles issues des échantillons R (Figure 5.6) suggèrent que la directionnalité des gouttelettes augmente avec la concentration d'étain.

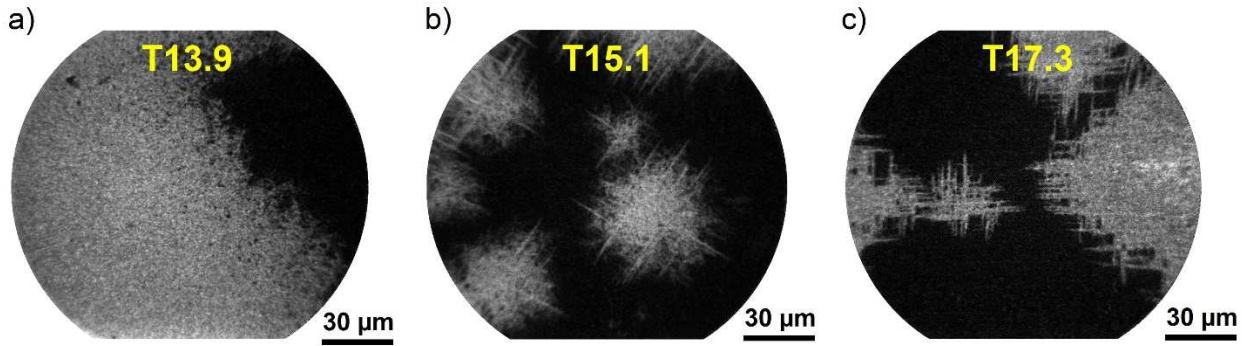


Figure 5.7 Images PEEM correspondant aux échantillons a) T13.9, b) T15.1 et c) T17.3.

5.4.2 Effet de la température de recuit

Des échantillons issus des même gaufres que R8.8 et T15.1 sont recuits à des températures plus basses afin d'investiguer l'impact de la température sur la dynamique des gouttelettes. L'échantillon R8.8* est recuit à 431°C. Une image représentative de la surface pendant le recuit est présentée en Figure 5.8(a). La densité de noyaux de ségrégation peut sembler plus importante puisqu'on peut distinguer au moins deux fronts de propagation de gouttelettes, peu directionnelles. On peut supposer qu'un recuit prolongé permet dans ce cas à plus d'étain de s'accumuler sur la surface et de former de plus nombreux noyaux de ségrégation. Il peut également s'agir d'un biais causé par le caractère supposément aléatoire de la formation de ces derniers, qui peut conduire à l'accumulation de noyaux à un endroit précis sans être représentatif du reste de l'échantillon. L'échantillon T15.1* présenté en Figure 5.8(b) a été soumis à un recuit à une température de 351°C. L'image révèle un unique front de propagation, composé de gouttelettes assez peu directionnelles. Le comportement observé à basse température est très différent de celui décrit lors du recuit rapide (voir Figure 5.7 (b)). La directionnalité des gouttelettes mais aussi la densité de noyaux de

ségrégation ont fortement chuté avec la baisse de la température de recuit. L'effet de la température sur la directionnalité des gouttelettes d'étain à la surface des alliages de GeSn a déjà été signalé dans la littérature.[125] Bien que les mécanismes derrière ce changement de comportement demeurent inconnus, on peut donc affirmer que la dynamique de la séparation de phase prenant place à la surface des couches de GeSn dépend également de facteurs extrinsèques tels que la température.

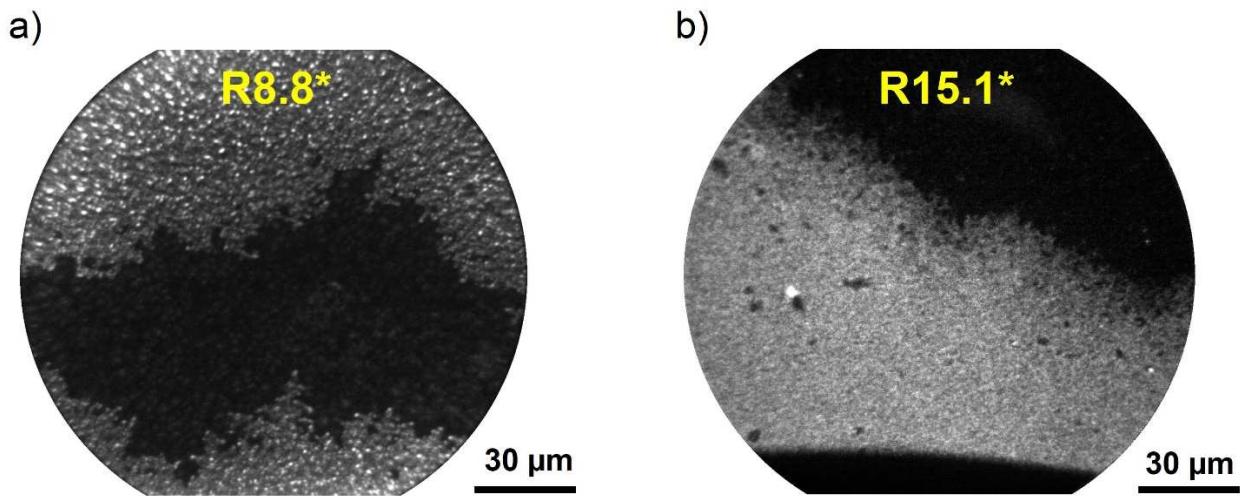


Figure 5.8 Images PEEM correspondant aux échantillons a) R8.8* et b) T15.1* recuits à basses températures.

5.5 Dynamique de la séparation de phase

La Figure 5.9 montre l'évolution de la vitesse de propagation du front des gouttelettes en fonction de la quantité d'étain contenu dans la couche de GeSn supérieure de chaque échantillon. Le code couleur reste identique à celui utilisé dans la Figure 5.3. Le graphique met en évidence une très forte corrélation entre l'augmentation de la vitesse moyenne de propagation des gouttelettes et celle de la concentration d'étain, illustrée par la droite noire possédant une pente de $2.15 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \%^{-1}$. La dispersion des points autour de cette ligne de tendance, égale à $2.08 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, correspond à l'influence de toutes les autres propriétés du matériau, des facteurs environnementaux et aux incertitudes expérimentales. Selon la ligne de tendance, la vitesse des gouttelettes s'annulerait pour les alliages

incorporant environ 8.5 at.% d'étain, une concentration bien supérieure à la concentration à l'équilibre de 1 at.%. Néanmoins, aucun élément ne permet de justifier que la relation entre la concentration d'étain et la vitesse est effectivement linéaire. Néanmoins, certains auteurs décrivent des gouttelettes immobiles dans des couches de GeSn incorporant de faibles quantités d'étain.[125]

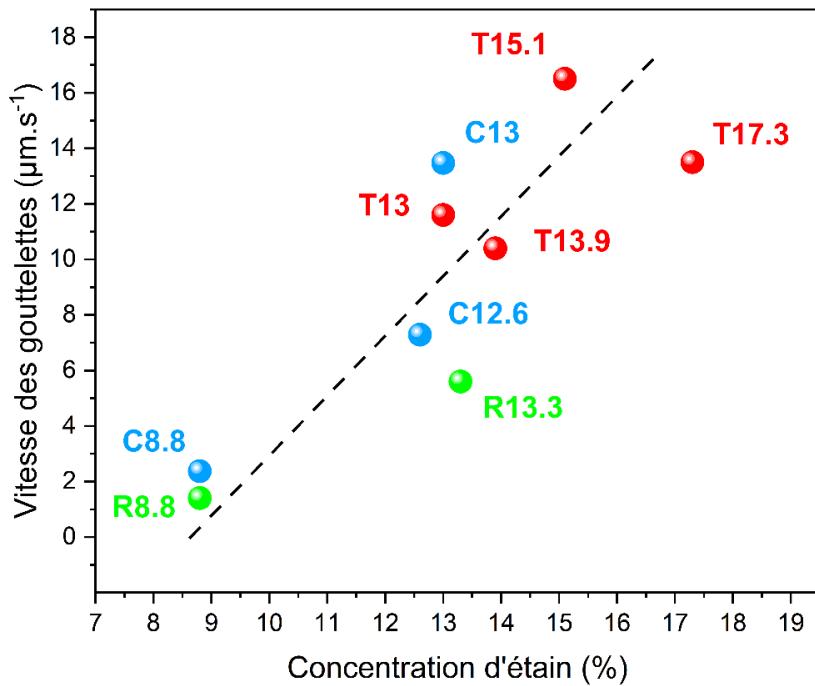


Figure 5.9 Vitesse des gouttelettes de Sn en fonction de la concentration de Sn dans la couche de GeSn supérieure.

Dans la Figure 5.10, nous nous intéressons à l'influence de la température de ségrégation sur la vitesse de propagation des gouttelettes. À première vue, il semblerait que leur vitesse baisse quand la température augmente. Cependant, il est important de rappeler que la température de ségrégation est elle-même étroitement liée à la concentration d'étain dans les alliages de GeSn, en particulier pour les échantillons des séries R et C, beaucoup moins dans le cas des échantillons T, comme illustré par la Figure 5.4. De ce fait, les points correspondant aux échantillons T sont amassés dans une même gamme de température, entre 403 et 426°C, sur le graphique de la Figure 5.10. Au sein des échantillons de cette série, la vitesse des gouttelettes semble augmenter très rapidement avec la température. Cependant, cette observation n'est appuyée que par un nombre limité de points de

données sur une gamme de température peu étendue. Ainsi, le lien entre la température de ségrégation et la vitesse des gouttelettes dans les échantillons T ne peut pas être établi avec certitude. Concernant les échantillons R et C, la vitesse des gouttelettes chute quand la température augmente et ce, malgré l'importante différence de température de 60°C existant, par exemple, entre les échantillons R8.8 et R13.3. En réalité, ce comportement reflète une fois de plus que la concentration d'étain est le principal facteur déterminant la vitesse des gouttelettes (voir Figure 5.9). Enfin, la vitesse des gouttelettes est plus élevée dans les échantillons de la série C que dans ceux de la série R. On peut y voir un effet de la température de ségrégation plus élevée entre R8.8 et C8.8 et aussi entre R13.3 et C13 mise en évidence dans la Figure 5.4 ou l'influence de nombreux facteurs qui pourraient également entrer en jeu tels que la contrainte mécanique compressive, la densité de dislocations ou encore l'épaisseur entre autres.

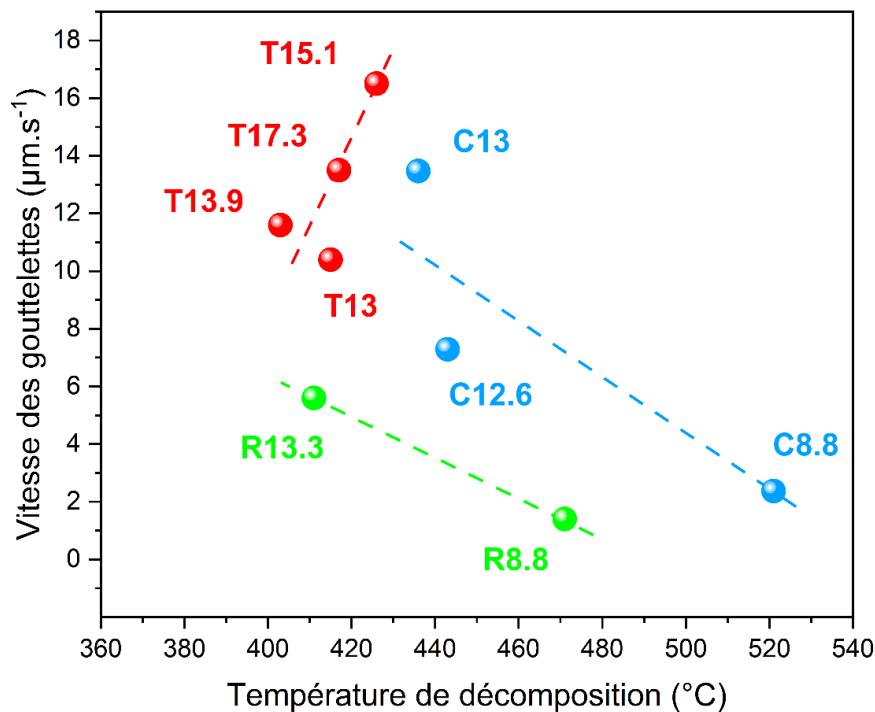


Figure 5.10 Vitesse des gouttelettes de Sn en fonction de la température de ségrégation du Sn.

Les échantillons R8.8* et R15.1* sont deux échantillons, issus des mêmes gaufres que R8.8 et R15.1, recuits à des températures plus basses afin d'investiguer la contribution de la température seule, toutes choses égales par ailleurs. Les vitesses de propagation des gouttelettes de ces

échantillons sont reportées en Figure 5.11. Lors du recuit de l'échantillon R8.8* à 431°C, soit 40°C plus bas que R8.8, la vitesse des gouttelettes passe de 1.4 à 0.69 $\mu\text{m.s}^{-1}$ soit une variation de +20%/10°C. La chute est plus spectaculaire pour l'échantillon T15.1* recuit à 351°C, soit 75°C plus bas que T15.1, pour lequel la vitesse des gouttelettes passe de 16.5 à 1.47 $\mu\text{m.s}^{-1}$ soit une variation de +38%/10°C. À titre de comparaison, la variation de la vitesse des gouttelettes en fonction de la température de ségrégation dans les échantillons T (voir Figure 5.10) est égale à +27%/10°C, soit une valeur intermédiaire aux valeurs estimées précédemment. Les énergies d'activation pour R8.8-R8.8* et T15.1-T15.1* sont respectivement de 0.81 et 1.2 eV. C'est plus faible que l'énergie d'activation de 1.1 eV reportée dans la littérature pour une couche de Ge₉₂Sn₈ sur Ge.[126] Enfin, il est remarquable qu'avec une différence de 120°C entre les températures de ségrégation de T15.1* et R8.8, la vitesse de propagation des gouttelettes à la surface de ces échantillons est du même ordre de grandeur, soulignant la forte mobilité des gouttelettes sur la surface des couches de GeSn incorporant une grande quantité d'étain.

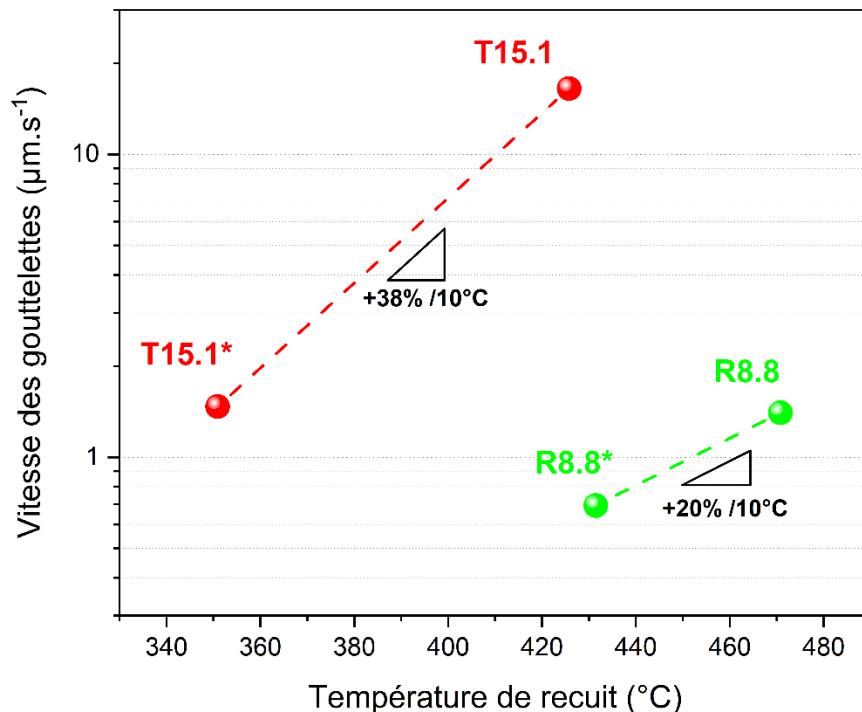


Figure 5.11 Variation de la vitesse de propagation des gouttelettes de Sn avec la température de recuit pour les couples d'échantillons R8.8-R8.8* et T15.1-T15.1*

Dans le graphique de la Figure 5.12, nous nous intéressons à la vitesse des gouttelettes en fonction de la contrainte mécanique compressive mesurée dans la couche située à la surface des échantillons. Premièrement, la vitesse des gouttelettes dans les échantillons de la série T ne semble pas suivre de tendance claire et sont fortement dispersées autour d'une vitesse d'environ $13 \text{ } \mu\text{m.s}^{-1}$. Concernant les échantillons des séries C et R, la vitesse des gouttelettes semble augmenter avec la contrainte. Cependant, comme la contrainte est fonction de la concentration d'étain et de l'épaisseur des couches épitaxiales, le graphique ne fait que reproduire une fois de plus l'augmentation de la vitesse des gouttelettes avec la concentration d'étain observée dans la Figure 5.9. De ce fait, il est difficile de déterminer la contribution de la contrainte seule sur la vitesse des gouttelettes. Néanmoins, en sélectionnant des échantillons possédant des compositions proches et qui ségréguent à des températures similaires, soit les paramètres dont on a montré qu'ils influent le plus sur la vitesse des gouttelettes, on peut tenter d'isoler la contribution de la contrainte. Ainsi, en se basant sur les échantillons R13.3, T13.9, T13 et C13 incorporant 13.3 at.% d'étain en moyenne, il est possible d'observer une tendance à l'accroissement de la vitesse des gouttelettes quand la contrainte compressive augmente, illustrée par la ligne noire sur la Figure 5.12 dont la pente est de $-5.1 \text{ } \mu\text{m.s}^{-1}.\%^{-1}$.

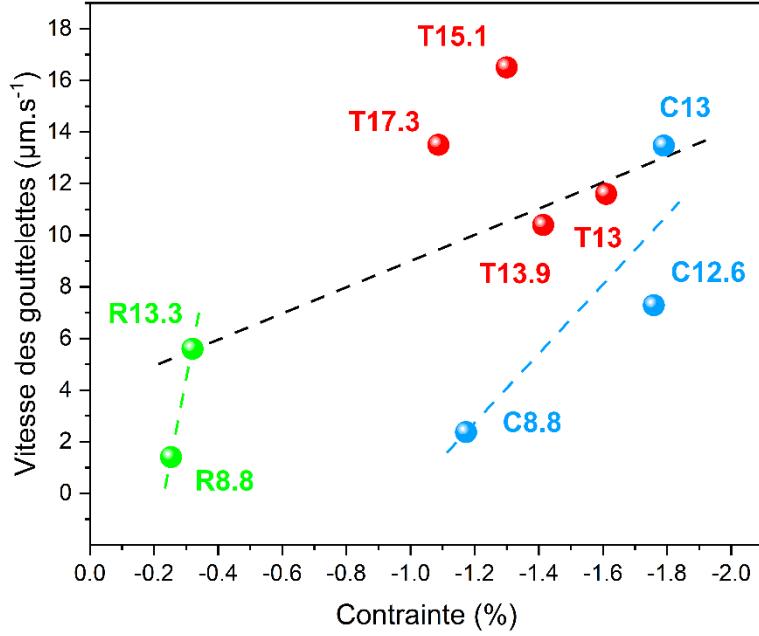


Figure 5.12 Vitesse des gouttelettes d'étain en fonction de la contrainte mécanique biaxiale dans la couche de GeSn de surface. Les lignes ne sont que des guides pour l'œil, mettant en valeur les tendances évoquées dans le paragraphe.

5.6 Discussion

5.6.1 Stabilité des couches de GeSn

La Figure 5.4 met en évidence la diminution de la stabilité thermique des couches de GeSn à mesure que la concentration en Sn dans l'alliage de GeSn augmente dans les échantillons C et R. La température de ségrégation cesse de diminuer dans les échantillons T, pourtant plus riches en Sn. De plus, les échantillons C ségrègent systématiquement à une température de 20 à 50°C supérieure à celle des échantillons R. Ces observations sont à remettre en contexte avec les travaux récents détaillant les mécanismes de diffusion de l'étain au sein des couches de GeSn contraintes et recouvertes d'une couche de Ge, qui montrent que l'énergie d'activation qui gouverne la diffusion des atomes de Sn dans la matrice de Ge est très faible aux environ de 450°C.[47] Dans le cas de couches de GeSn très denses en dislocations, ces dernières deviennent des sites privilégiés de la ségrégation de l'étain ainsi que de sa migration accélérée vers la surface par le biais de la diffusion dans le canal des dislocations prenant place lors de la croissance, comme évoqué dans le 0.

Mukherjee et al. ont montré que cette dynamique existe également dans les alliages recuits et en ont détaillé les aspects atomistiques.[127] Le coefficient de diffusion dans le canal des dislocations est d'environ 4 ordres de grandeur supérieur à celui de la diffusion « classique », ce qui représente une distance moyenne parcourue, dans la même période de temps, 100 fois plus grande.[112] Les différents mécanismes de diffusion à l'œuvre dans les séries C et R permettraient d'expliquer les écarts de température de ségrégation pour une même concentration d'étain. De plus, la dépendance de la température de ségrégation avec la composition (voir Figure 5.4) suggère que l'alimentation de la surface en étain, afin de former les gouttelettes, dépend de la quantité d'étain disponible. On peut supposer que l'étain disponible pour initier la ségrégation se trouve au voisinage de la surface libre et des dislocations. Ainsi, la diffusion d'un nombre suffisant d'atomes d'étain à partir de ces zones nécessiterait un budget thermique qui dépend de leur concentration en étain. Cependant, il apparaît que ce budget thermique ne peut pas diminuer indéfiniment, comme le montrent les échantillons T (voir Figure 5.4), qui ségrègent tous aux environ de 415°C. Il y aurait alors un budget thermique minimum pour provoquer la ségrégation de l'étain, qui correspondrait alors approximativement à une augmentation de température de 230°C à 415°C en 5 minutes. Cependant, les mécanismes responsables de ce comportement sont encore inconnus. Néanmoins, le point commun de tous les échantillons T est l'empilement de multiples couches formant le tampon par paliers. En particulier, la couche de GeSn supérieure déposée à 280°C pendant 24 minutes et cohérente avec la couche située en dessous est commune à tous ces échantillons. Cette couche de surface sépare les couches relaxées et denses en dislocations de la surface libre et pourrait hypothétiquement retarder la migration de l'étain.

5.6.2 Comportement des gouttelettes d'étain

Les observations PEEM en temps réel révèlent la complexité du processus de séparation de phases et du comportement des gouttelettes d'étain sur la surface de GeSn. Nos précédentes observations lors du Chapitre 4 ainsi que différents travaux mettent en évidence que la formation de Sn liquide sur la surface provoque la dissolution des couches de GeSn et la propagation des gouttelettes suivi du dépôt de Ge dans leur traînée. Cependant, les mécanismes en jeu restent encore largement incompris.

Les calculs menés par Groiss montrent que les deux forces thermodynamiques opposées qui dominent la réaction de dissolution du GeSn par le Sn liquide sont issues de la réduction d'énergie libre apportée par la libération de l'enthalpie en excès dans le GeSn supersaturé et de l'augmentation d'énergie résultant de la dissolution du Ge en excès à basse température dans une gouttelette de Sn.[42] La différence d'énergie libre ΔG , négative ou positive, détermine si la dissolution du GeSn par les gouttelettes d'étain est favorable ou non du point de vue thermodynamique. Ainsi, plus la concentration d'étain dans l'alliage est élevée, plus le gain d'énergie libre ΔG est important et plus la force thermodynamique menant à la dissolution des couches de GeSn devient forte. Cet effet pourrait se traduire par l'augmentation de la vitesse des gouttelettes avec la concentration en étain mise en évidence en Figure 5.9. Les recuits supplémentaires réalisés sur les échantillons R8.8* et T15.1* à des températures plus basses mettent en évidence une réduction de la vitesse de propagation des gouttelettes, comme le montre la Figure 5.11. Il s'agit probablement en tout premier lieu d'un ralentissement de la cinétique de la dissolution. De plus, cette baisse peut aussi s'expliquer par le coût énergétique de la dissolution du Ge à basse température évoquée dans le paragraphe précédent, qui réduit la force motrice thermodynamique responsable de la dissolution.[42] Par ailleurs, la Figure 5.11 révèle que l'énergie d'activation qui gouverne la vitesse des gouttelettes est plus élevée pour les échantillons T15.1-T15.1* que pour R8.8-R8.8*. Cependant, ces seules données ne sont pas suffisantes pour décrire entièrement cette interaction entre la température et la composition et de généraliser ce comportement à tous les types d'échantillons. Enfin, une propriété importante des couches de GeSn demeure absente des calculs, il s'agit de la contrainte mécanique, également responsable de l'augmentation de l'énergie interne du matériau par le biais de la déformation élastique de la maille cristalline. De ce fait, la diminution de cette contrainte est énergétiquement favorable et il en résulte une force thermodynamique qui mène également vers la séparation de phase du GeSn.[128] En pratique, la contribution de la contrainte seule est difficile à mesurer car elle est fonction de la concentration en étain et de la densité de dislocations. Néanmoins, on peut s'appuyer sur les échantillons R13.3, T13.9, T13 et C13 qui possèdent une composition et une température de ségrégation similaires pour extraire une tendance. D'après la Figure 5.12, l'augmentation de la contrainte mécanique compressive semble provoquer une augmentation de la dissolution des couches et de la vitesse des gouttelettes.

La dissolution des couches de GeSn composées d'environ 10 at.% de Sn et 90 at.% de Ge résulte, au moins localement, en une solution liquide de Sn contenant une quantité de Ge excédant la solubilité maximale (voir Figure 2.2 pour le diagramme de phase du système Ge-Sn). Il en résulte une situation dans laquelle la partie antérieure de la gouttelette très riche en Ge alimente la partie postérieure moins riche en Ge par diffusion comme illustré par la Figure 5.13. Le Ge dissous en excès se précipite à l'interface avec la surface solide et forme une sorte de nanofil de Ge.[42] La propagation des gouttelettes laissent sur la surface des nanofils de Ge des marques périodiques qui reproduisent la forme de la partie postérieure des gouttelettes. Cette caractéristique suggère un déplacement saccadé (en anglais : *stick-slip*) de la ligne de contact postérieure entre le solide, le liquide et le fluide (ligne triple) causé par l'épinglage (en anglais : *pining*) sur la surface du substrat, confirmé par des observations MEB *in situ*.[42], [129], [130]

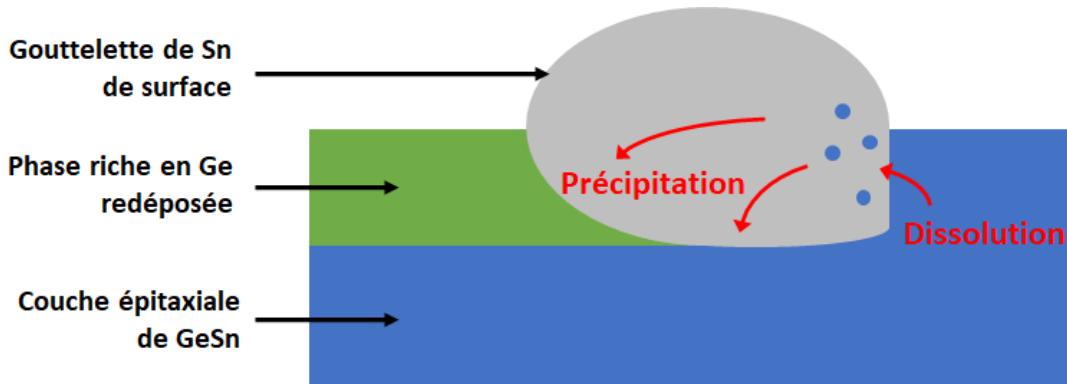


Figure 5.13 Schéma illustrant la dissolution par une gouttelette de Sn de la couche épitaxiale de GeSn en amont de sa trajectoire et le dépôt par précipitation d'une phase très riche en Ge, en aval, formant une trainée distincte sur la surface de la couche de GeSn.

De plus, la présence de GeSn supersaturé et de Ge quasi pur respectivement sur les parties antérieure et postérieure des gouttelettes engendre un gradient d'énergie sur la surface qui pourrait exercer une influence sur les propriétés des gouttelettes, notamment sur leur propagation. En effet, bien que les 4 directions (110) soient énergétiquement équivalentes, nous n'observons pas de changements de direction soudains. À l'exception de quelques sinuosités la trajectoire globale est relativement inchangée sur tout le trajet des gouttelettes. On peut alors émettre l'hypothèse que le gradient d'énergie formé est orienté selon le sens de propagation déjà établi et s'oppose donc aux

changements de directions, ce qui promeut la propagation rectiligne. La directionnalité des gouttelettes est effectivement particulièrement visible dans les échantillons T15.1 et T17.3, les plus riches en Sn, présentés en Figure 5.6 et Figure 5.7, pour lesquels le gradient entre les couches de GeSn épitaxiales et le dépôt de Ge est le plus important et les gouttelettes très rapides. De plus, nous avons montré dans la Figure 5.8 et la Figure 5.11 que la température est aussi un facteur capable de modifier à la fois la vitesse et la directionnalité des gouttelettes. Cependant, les mécanismes qui lient éventuellement ces deux propriétés physiques ne sont pas connus.

5.7 Conclusion

L'observation en temps réel de la surface des couches de GeSn à l'aide du PEEM permet de capturer les tous premiers instants de la séparation de phase et ainsi estimer la stabilité des alliages face au recuit thermique. Nous avons montré que l'augmentation de la concentration de Sn et une forte densité de dislocations sont des facteurs qui provoquent une diminution de la température à laquelle la séparation de phase débute et le Sn ségrégue sur la surface. Cependant, la température de ségrégation cesse de décroître pour les échantillons basés sur des couches tampons et incorporant plus de 13 at.% de Sn. La séparation de phase se poursuit par la propagation des gouttelettes selon les 4 directions cristallines $\langle 110 \rangle$, dissolvant les couches de GeSn sur le passage. Nous avons montré que plusieurs paramètres physiques gouvernent la dynamique de cette réaction et influence la vitesse de propagation des gouttelettes. L'augmentation de la concentration de Sn et de la température provoque une accélération claire et mesurable de la vitesse des gouttelettes. De plus, une forte contrainte mécanique épitaxiale semble également accroître leur vitesse. Ces observations sont analysées par le prisme d'une formule thermodynamique simplifiée qui comprend deux principales contributions : l'enthalpie en excès dans le GeSn supersaturé et l'énergie libre de fusion du Ge. Un troisième terme prend également en compte la présence de la contrainte épitaxiale via l'ajout de l'énergie élastique de déformation. Cette approche permet de décrire qualitativement le comportement des gouttelettes observé à l'aide du PEEM. Pour finir, il semble exister sous la barre des 400°C, une fenêtre de traitement thermique rapide de quelques minutes permettant d'améliorer la qualité cristalline, d'activer les dopants ou de recuire des contacts métalliques entre autres. Ces résultats sont encourageants pour le développement de technologies basées sur les alliages de GeSn. Par ailleurs, la compréhension des principes qui

gouvernent la dissolution des couches de GeSn par les gouttelettes de Sn donne les clés du développement de procédés visant à minimiser le phénomène ou au contraire à l'utiliser pour structurer et fonctionnaliser la surface de couches minces.

Nous avons évalué la stabilité de différentes couches GeSn et identifié les facteurs qui influent sur la dynamique de la séparation de phase. Ces résultats ainsi que ceux du chapitre précédent concernant les mécanismes de ségrégation du Sn permettent d'envisager des solutions techniques pour relever les défis de la contrainte et de la métastabilité des alliages de GeSn via l'amélioration de la technique des couches tampons et l'ingénierie de la contrainte entre autres. Cependant, un tout autre défi qui reste à relever est de maintenir une qualité cristalline élevée à des fins d'applications technologiques. Dans ce but, nous poursuivons, dans le chapitre suivant, la caractérisation de la microstructure des couches de GeSn dont la contrainte est relaxée par les dislocations.

CHAPITRE 6 INVESTIGATION DE LA MICROSTRUCTURE DES COUCHES TAMPONS DE GESN FORTEMENT RELAXEES POUR LA FABRICATION DE PUITS QUANTIQUES DE GE EN TENSION

L'impact des dislocations, des propriétés des matériaux et des facteurs environnementaux sur les mécanismes et la dynamique de la séparation de phase dans les couches de GeSn a été investigué précédemment. La compréhension de la stabilité des alliages de GeSn nous a amené à développer des protocoles de croissance pour obtenir à la fois une forte incorporation de Sn et une relaxation significative de la contrainte, tout en évitant la séparation de phase. Dans ce chapitre, nous investiguons la qualité cristalline des couches de GeSn riches en Sn et fortement relaxées et nous établissons des techniques pour caractériser finement ces couches épitaxiales. Les échantillons analysés sont deux empilements de couches tampons de GeSn sur lesquels sont déposés des hétérostructures de Ge-GeSn dont la couche de Ge nanométrique est soumise à une forte contrainte de tension. Nous démontrons le potentiel des couches de GeSn sur substrat de Si pour le développement d'une plateforme d'ingénierie de la contrainte permettant la fabrication de nouveaux systèmes contraints de faibles dimensions.

6.1 Introduction

Les empilements de couches tampons sont communément utilisés pour la croissances d'alliages de silicium-germanium (SiGe) et déjà exploités pour mettre en tension ou en compression mécanique des systèmes de faibles dimensions de Si et de Ge, respectivement, dans lesquels les porteurs de charges sont confinés.[131]–[134] En fait, les alliages de SiGe ont été jusqu'à récemment la principale plateforme d'ingénierie des contraintes des matériaux du groupe IV. Seuls le Si en tension et le Ge en compression ont été investigués, principalement dans le but de fabriquer des matériaux possédant une forte mobilité ou de développer des applications en spintronique.[131], [133]–[135] Par ailleurs, au-delà d'une contrainte biaxiale de tension supérieure à 2%, les couches de Ge subissent une transition de bande d'énergie interdite indirecte vers une bande directe. Cependant, cette transition ne peut pas être obtenue pour des films déposés directement sur des

substrats de Si ou de Ge. Néanmoins, de fortes contraintes de tensions biaxiales ou uniaxiales ont pu être démontrées dans des couches de Ge très fortement dopées, des nanomembranes de Ge, des microponts ainsi que d'autres couches structurées et contraintes à l'aide de nitrures, mais l'intégration à grande échelle de telles nanostructures reste difficile.[136]–[140] Des couches minces de Ge et des nanocomposites présentant une photoluminescence démontrant une bande interdite directe ont été fabriqués à l'aide de matériaux III-V.[141], [142] Ces derniers servent de matériaux barrières dans ces structures de faibles dimensions et peuvent également être utilisés pour modifier les propriétés du Ge.[142], [143] L'idée de réaliser des couches minces de Ge soumises à une forte tension par le biais de couches de GeSn fut suggérée en 1993.[144] La motivation principale était de développer des sources de lumière, des photodéTECTeurs et des modulateurs électro-optiques efficaces basés sur des matériaux du groupe IV afin de rendre la fabrication de ces dispositifs photoniques compatible avec les procédés CMOS pour permettre l'intégration sur des gaufres de Si et ainsi bénéficier de la maturité des infrastructures actuelles de l'industrie des semi-conducteurs. La démonstration d'une bande interdite directe dans une couche de Ge sur GeSn n'a pas encore été rapportée. Néanmoins, quelques travaux récents rapportent la fabrication de couches de Ge de 20 à 70 nm d'épaisseur sur GeSn, possédant une contrainte de tension entre 0,68 et 1,4 %, qui jouent le rôle de canal à haute mobilité dans des structures FET.[145]–[147] Les couches de Ge en tension ont non seulement d'excellentes propriétés optiques et électroniques, mais aussi un fort potentiel pour des applications en information et communication quantiques. À ce jour, des puits quantiques de Si en tension et de Ge en compression ont été investigués, dans le but de développer des qubits de spin d'électrons[148]–[150] et de trous,[151], [152] respectivement. Dans ce dernier cas, les trous ont l'avantage d'offrir un couplage spin-orbite plus fort. Enfin, le Ge en tension possède la propriété unique de confiner uniquement les trous légers qui présentent une mobilité plus élevée par rapport au mélange de trous légers et de trous lourds que l'on retrouve dans le Ge en compression.[137], [153]–[155] De plus, les trous légers peuvent être couplés plus efficacement avec des photons optiques grâce à leur spin de $\frac{1}{2}$. Par conséquent, il est capital de débuter la caractérisation expérimentale des systèmes de faibles dimensions basés sur des couches de Ge en tension déposées sur GeSn et d'explorer les opportunités offertes par ce nouveau type d'hétérostructure.

Dans ce chapitre, en exploitant l'ingénierie de contrainte dans les couches GeSn, nous faisons la démonstration de la croissance de puits quantiques de Ge soumis respectivement à des contraintes de tension de 1,48 % et 1,65 %. La cartographie de l'espace réciproque par DRX a confirmé que la cohérence cristalline est maintenue dans l'hétérostructure composée des couches barrières de GeSn et de la couche de Ge formant le puit quantique. L'observation directe de couches de Ge de cette épaisseur par DRX est le signe de leur haute qualité cristalline. Ce succès est rendu possible par l'utilisation des couches tampons de GeSn, qui permettent d'ajuster le paramètre de maille de la surface sur laquelle est déposée l'hétérostructure de Ge-GeSn tout en limitant la propagation des dislocations. Les propriétés microstructurales de ces couches de GeSn ont été investiguées de manière approfondie en utilisant la MET et en examinant différentes directions cristallines au moyen de la DRX. Les données de diffraction ont été analysées à l'aide d'une version modifiée du tracé de Williamson-Hall (W-H) ainsi que différents modèles adaptés aux particularités des couches de GeSn. Les analyses ont révélé que les couches de GeSn sont formées de domaines d'une taille moyenne de 500 nm, inclinées en moyenne d'un angle compris entre 0,04 et 0,1° sous l'effet des dislocations. Pour finir, la densité des dislocations et leur distribution dans les couches tampons de GeSn sont également discutées.

6.2 Détails expérimentaux

L'étude se concentre sur deux types d'hétérostructures déposées sur des couches tampons de GeSn. L'échantillon 1 (nommé S1 sur les figures) possède une couche de Ge contrainte (sGe) déposée sur la dernière couche de l'empilement de GeSn (TL), jouant le rôle de couche barrière. L'échantillon 2 (S2) est composé d'une couche sGe située entre la TL et une couche barrière supérieure (BR), formant ensemble la structure d'un puit quantique (abrégé QW pour quantum well en anglais). Les couches de sGe de ces hétérostructures ont une épaisseur inférieure à 10 nm. Elles sont déposées sur des couches tampons relaxées[89] composées respectivement de 5 et 4 couches de GeSn pour les échantillons 1 et 2. La concentration de Sn dans les alliages de GeSn est accrue à chaque nouvelle couche successive par le biais de la diminution de la température de croissance, par pas de 10°C, de 340°C jusqu'à un minimum de 290°C.[68] Les données microstructurales détaillées des couches épitaxiales sont extraites des images réalisées à l'aide d'un MET. L'épaisseur de chaque couche est déterminée par le changement de contraste observé sur les images acquises par

EDX. Cependant, en raison de la très faible épaisseur des couches de sGe, bien en deçà de la résolution de l'EDX, la caractérisation par APT est mise en œuvre pour estimer précisément l'épaisseur du sGe. La composition et la contrainte mécanique de toutes les couches de Ge et GeSn ont été estimées à partir des RSM issus des mesures de DRX à haute résolution. De plus, la morphologie des pics renseigne sur la nature et le nombre de défauts cristallins. Afin de pouvoir caractériser précisément des couches de sGe d'épaisseur inférieure à 10 nm, les mesures de diffraction sont effectuées à l'aide d'un rayonnement synchrotron du laboratoire Brockhouse situé au Centre canadien de rayonnement synchrotron de Saskatoon au Canada. L'énergie du faisceau de rayons X varie de 8,37 à 9,94 keV afin d'accéder à un nombre suffisant de réflexions. L'empreinte du faisceau sur la surface de l'échantillon est de 120 µm suivant l'axe vertical et de 450 µm suivant l'axe horizontal. La caractérisation par diffraction X de réflexions symétriques, asymétriques et de réflexions dans le plan du substrat permet de constituer un portrait détaillé de la microstructure de chaque couche.

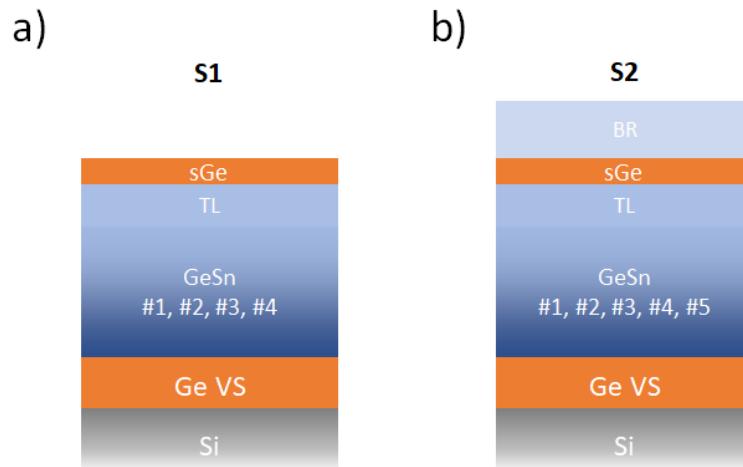


Figure 6.1 Schéma présentant les couches épitaxiales composant respectivement les échantillons a) S1 et b) S2.

6.3 Résultats

6.3.1 Analyse de la microstructure par MET

La Figure 6.2(a) présente une image MET en champ sombre de l'échantillon 2. Le Ge VS est visible en bas de l'image en gris foncé. Au-dessus de cette dernière, les couches de GeSn affichent des tons de gris plus clairs bien qu'il soit difficile de distinguer chaque couche composant l'empilement. Malgré son épaisseur très réduite, le Ge QW, indiqué par des flèches rouges, est visible entre les TL et BS. L'épaisseur totale de l'empilement déposé sur le Ge VS est de 1130 nm. Dans la zone délimitée par le rectangle dessiné d'une ligne pointillée, des cartographies EDX de la distribution de Sn et de Ge sont réalisées et présentées sur la Figure 6.2 (b). Cette méthode étant très sensible à la composition chimique du matériau, elle permet d'identifier toutes les couches de GeSn et d'en mesurer l'épaisseur. En effet, les changements soudains de contraste révèlent les interfaces entre les couches GeSn, indiquées par des lignes noires pointillées. Ces couches sont numérotées de #1 à #5 sur la Figure 6.2 (a) à l'exception de la TL qui fait partie de l'hétérostructure. De plus, il est à noter que les dislocations sont principalement localisées aux interfaces, glissant horizontalement et interagissant dans le plan de ces dernières. Cependant, les dislocations ne sont observées ni à l'interface entre GeSn #5 et la TL ni dans l'hétérostructure. Les Figure 6.2 (c), 1(d) et 1(e) se concentrent sur l'estimation de l'épaisseur des sGe dans les 2 hétérostructures à l'aide de plusieurs techniques de caractérisation. La Figure 6.2 (c) présente un agrandissement de la cartographie EDX du Ge dans l'échantillon 2. Les épaisseurs des couches sGe et BR sont estimées à 3.56 nm et ~18 nm, respectivement. Sur la Figure 6.2 (d), une image HRTEM révèle la haute qualité cristalline de l'hétérostructure et permet d'estimer l'épaisseur de la sGe à un peu plus de 3 nm. La caractérisation par l'APT est de cette même hétérostructure permet d'extraire le profil de concentration de Ge présenté en Figure 6.2 (e). Le profil est de forme triangulaire avec une largeur à mi-hauteur de 3.5 nm. Étant donné que la résolution spatiale de l'APT est inférieure au nanomètre, ce profil correspond vraisemblablement au gradient réel de la concentration aux interfaces de l'hétérostructure 2. Les observations au MET de l'échantillon 1 ont mis en évidence une microstructure très similaire à celle décrite précédemment. Dans ce cas, l'empilement d'une épaisseur totale de 1030 nm est composé de 4 couches de GeSn. Sur la Figure 6.2 (f) est présenté le profil de concentration du Ge dans l'hétérostructure 1 obtenu à partir des données EDX. L'épaisseur de la sGe est estimée à 6,5 nm. La cartographie EDX complète est affichée dans

l'encadré dans la partie supérieure droite de la Figure 6.2 (f) et révèle la distribution du Ge dans les couches sGe et TL.

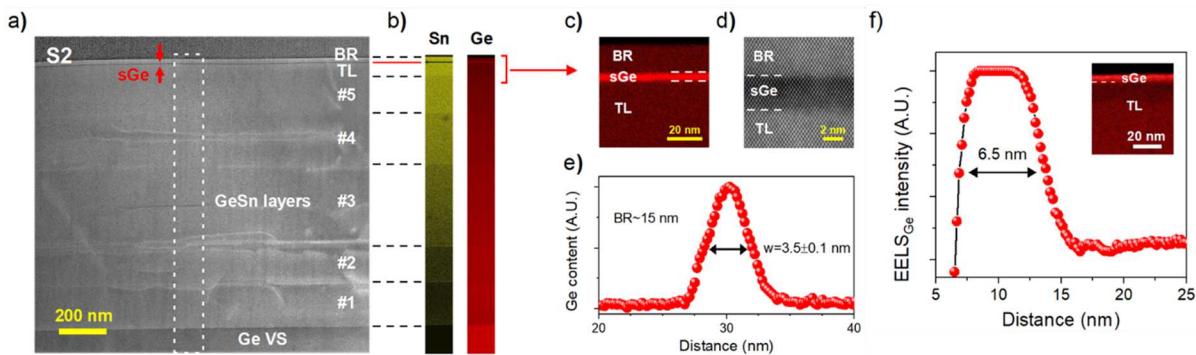


Figure 6.2 a) Image MET de l'échantillon 2 montrant les couches déposées sur le substrat de Si.

b) Image de la distribution des atomes de Ge et de Sn réalisée par XPS à partir de la zone indiquée par le rectangle dans le panneau a. c) agrandissement de la cartographie XPS de la distribution de Ge au niveau de l'hétérostructure 2 de sGe-GeSn. d) Image HRTEM de l'hétérostructure 2. e) Profil de concentration de Ge dans l'hétérostructure 2, réalisé à partir des données APT. f) Profil de concentration de Ge dans l'hétérostructure 1. L'encadré montre la cartographie XPS dont est tiré le profil.

6.3.2 Caractérisation des réflexions symétriques

Ce premier ensemble de mesures de diffraction se concentre sur les réflexions symétriques, qui permettent de caractériser les plans cristallins dont la normale est colinéaire à la normale de la surface de l'échantillon. Dans les Figures 6.3(a) et (b) sont présentés les RSM en coordonnées angulaires réalisés autour de la réflexion (004) échantillons 1 et 2, respectivement. Sur l'axe horizontal, l'angle oméga relatif $\Delta\omega$ renvoie à l'inclinaison des échantillons par rapport à la condition de Bragg pour un cristal parfait, ce qui correspond à $\omega = 2\theta/2$ (et $\Delta\omega = 0^\circ$), donc $\Delta\omega = 2\theta/2 - \omega$. Dans cette configuration, 2θ est une mesure de la distance interréticulaire dans la direction hors du plan et $\Delta\omega$ permet de détecter les inclinaisons cristallographiques d'ordre micro/macroskopiques. Le pic le plus intense, situé à 63.19° , correspond à l'épaisse couche formant le Ge VS sur Si. Les pics avec des coordonnées 2θ plus petites sont associés aux couches de GeSn, pour lesquelles le paramètre de maille hors du plan a_{\perp} est plus élevé. Dans les deux échantillons

investiguer, tous les pics sont correctement centrés sur l'axe vertical $\omega = 0^\circ$ ce qui indique qu'aucune inclinaison macroscopique significative des domaines formant les couches déposées n'est détectée.

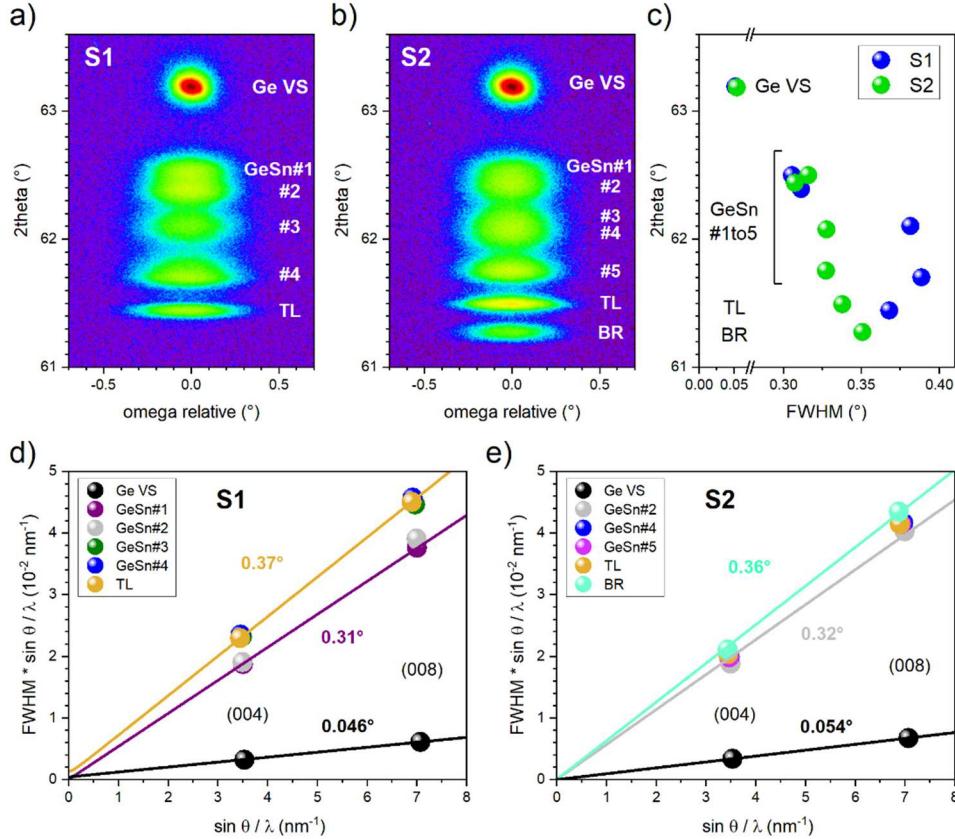


Figure 6.3 a)-b) RSM (004) des échantillons 1 et 2, respectivement. c) Graphique reportant la largeur des pics de diffraction (FWHM) des 2 précédents RSM. d)-e) Tracés de Williamson-Hall pour les échantillons 1 et 2, respectivement. Les lignes correspondent aux courbes ajustées en utilisant l'équation (6.6).

Le pic de diffraction de sGe n'apparaît pas sur ces RSM car il est très difficile de le distinguer le signal de la diffraction de couches nanométriques au voisinage d'un pic aussi intense que celui du Ge VS. En revanche, il est relativement aisé de distinguer le pic de diffraction de chaque couche composant le tampon relaxé et donc de les caractériser séparément. L'élargissement des pics suivant l'axe $\Delta\omega$ est ajusté par une fonction pseudo-Voigt qui est la somme des fonctions

gaussienne et lorentzienne de largeur W , pondérées par le facteur lorentzien f comme le montre l'équation ci-dessous :

$$F_{pseudo-Voigt}(x, W) = f \cdot L(x, W) + (1 - f) \cdot G(x, W) \text{ with } 0 < f < 1 \quad (6.1)$$

L'ajustement révèle que les pics de GeSn sont principalement gaussiens avec un facteur lorentzien généralement autour de 0,1. Pour les 2 échantillons, la largeur à mi-hauteur (abrégé en FWHM pour *full width at half maximum* en anglais) de chaque pic est extraite et présentée sur la Figure 6.3(c). Le Ge VS, une couche épaisse et recuite de haute qualité cristalline, possède une FWHM de $\sim 0,05^\circ$ et une composante lorentzienne prédominante avec $f \sim 0,81$ dans les deux échantillons. Les pics de diffraction des couches de GeSn sont comparativement 6 à 8 fois plus larges, indiquant la nucléation d'un nombre important de défauts cristallins. De plus, la FWHM augmente progressivement des couches inférieures jusqu'aux couches supérieures près de la surface libre. Dans les couches GeSn#1 et #2, les FWHM sont d'environ $0,31^\circ$ dans les deux échantillons. Dans l'hétérostructure 1, la FWHM augmente progressivement jusqu'à atteindre $0,35^\circ$ dans la BI. Cependant, dans l'hétérostructure 2, elle augmente soudainement à $\sim 0,37^\circ$ et oscille autour de cette valeur. Il existe de nombreuses sources d'élargissement des pics de diffraction,[156] on peut néanmoins exclure la courbure du substrat et l'élargissement d'origine instrumentale lorsque l'on compare des couches épitaxiales déposées sur le même substrat. Dans les couches de GeSn fortement relaxées investiguées dans ce chapitre, les propriétés des matériaux telles que la taille latérale des domaines (effet de taille finie ou concept de longueur latérale de corrélation), le *microtilt*, le *microtwist*, c'est-à-dire la formation d'une mosaïque de blocs et leur rotation dans les couches, sont les propriétés cristallines qui déterminent l'élargissement des pics de diffraction. Il est possible de distinguer les contributions respectives du microtilt et de la taille des domaines en étudiant l'évolution de la FWHM selon l'axe $\Delta\omega$ pour plusieurs réflexions symétriques. En pratique, seules les réflexions symétriques (004) et (008) sont accessibles en raison des contraintes expérimentales, c'est suffisant mais la précision s'en trouve réduite. L'étude du microtwist nécessite une configuration expérimentale spécifique et sera abordée ultérieurement. Comme l'élargissement des pics de diffraction est correctement décrit (R^2 proche de 1) par une fonction pseudo-Voigt, on émet l'hypothèse que c'est également le cas de ses 2 principales constituants de ce pic et qui sont le microtilt et la taille des domaines. L'équation suivante fournit une méthode

simple pour approximer numériquement la FWHM de la convolution de 2 fonctions pseudo-Voigt (termes de droite) :

$$FWHM_{total}^n = FWHM_{tilt}^n + \left(\frac{0,9\lambda}{2L_{//}\sin(\theta)} \right)^n \text{ with } n = 1 + (1 - f)^2 \quad (6.2)$$

$$\Leftrightarrow \left(\frac{FWHM_{total}\sin(\theta)}{\lambda} \right)^n = \left(\frac{FWHM_{tilt}\sin(\theta)}{\lambda} \right)^n + \left(\frac{0,9}{2L_{//}} \right)^n \quad (6.3)$$

Dans ces deux équations équivalentes, λ est la longueur d'onde, $L_{//}$ correspond à la dimension latérale des domaines (ou longueur latérale de corrélation) et θ est l'angle de Bragg. $FWHM_{total}$ correspond tout simplement à la largeur des pics et $FWHM_{tilt}$ seulement à la contribution du microtilt à l'élargissement. L'élargissement est donc le résultat de la convolution des composantes de microtilt et de taille des domaines, contenues respectivement dans les termes de gauche et de droite dans les équations (6.2) et (6.3). Par ailleurs, la réorganisation des termes dans l'équation (6.3) vise uniquement à simplifier l'ajustement des données. L'exposant $n=1+(1-f)^2$ prend en compte le facteur lorentzien f , lié à la proportion de lorentzien dans le pseudo-Voigt. Cette approximation numérique développée par Srikant reste valide lorsque les 2 profils ont le même facteur f .[157] Cependant, il est généralement admis que l'élargissement des pics lié au microtilt et à la taille des domaines sont respectivement de nature gaussienne ($f=0$) et lorentzienne ($f=1$). En effet, on peut remarquer les profils des pics de GeSn sont majoritairement gaussiens alors que le pic du Ge VS, de plus haute qualité cristalline, est majoritairement lorentzien. Pour ce dernier, l'équation originale devrait fournir des résultats satisfaisants pour $f=1$ et $n=1$. Quant aux pics de GeSn, nous proposons ici une modification de la méthode d'ajustement en supposant que leurs pics sont entièrement gaussiens. De plus, la convolution d'une gaussienne (effet du microtilt) et d'une lorentzienne (effet de la longueur latérale de corrélation) correspond à la « vraie » fonction de Voigt :

$$F_{true-Voigt}(x, W_G, W_L) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(x', W_G) \cdot L(x - x', W_L) dx' \quad (6.4)$$

G et L sont respectivement les fonctions gaussienne et lorentzienne. Bien que l'utilisation d'une fonction Voigt soit généralement plus coûteuse en termes de calculs qu'une fonction pseudo-Voigt

par exemple, il est également possible d'estimer numériquement sa FWHM à partir de la FWHM de ses composantes gaussienne et lorentzienne avec une très faible erreur[158] (<0,02%) :

$$FWHM_{Voigt} \approx 0,5346W_L + \sqrt{0,2166W_L^2 + W_G^2} \quad (6.5)$$

D'après nos précédentes hypothèses, l'élargissement gaussien W_G correspond à l'élargissement $FWHM_{tilt}$ induit par le microtilt et l'élargissement lorentzien W_L est l'élargissement lié à la taille des domaines (second terme de droite de l'équation (6.2)). Enfin, en réarrangeant les termes comme dans l'équation (6.3), nous obtenons l'équation d'ajustement finale :

$$FWHM_{Voigt} \cdot \frac{\sin\theta}{\lambda} \approx \frac{0,5346}{2L_{//}} + \frac{0,9\sqrt{0,2166}}{2L_{//}} \sqrt{1 + \frac{\sin\theta^2}{\lambda^2} \cdot \frac{4(FWHM_{tilt} \cdot L_{//})^2}{0,2166 \cdot (0,9)^2}} \quad (6.6)$$

La dépendance du terme de droite à la variable $x = \sin\theta / \lambda$ rend l'équation parfaitement adaptée au traitement des données à l'aide d'un tracé de WH présentés dans les Figure 6.3 (d)-(e) pour les hétérostructures 1 et 2, respectivement.[159], [160] L'ajustement de cette équation aux données expérimentales permet d'estimer les valeurs de $FWHM_{tilt}$ et $L_{//}$. Cependant, pour la plupart des couches des deux échantillons, les valeurs de $L_{//}$ sont très dispersées, entre 200 et 300 nm bien qu'elles puissent augmenter jusqu'à 10^7 nm, probablement en raison du faible nombre de points de données utilisé pour l'ajustement. D'après les Figure 6.3 (d)-(e), les termes constants de l'équation (6.6), pour $\sin\theta / \lambda = 0$, sont très faibles devant l'augmentation de la FWHM lié au microtilt pour $\sin\theta / \lambda \neq 0$. Ainsi, les valeurs de FWHM extraites lors du processus d'ajustement, comprises entre 0,31 et 0,37°, sont principalement le résultat du microtilt présent dans les couches de GeSn. De plus, ces valeurs sont en très bon accord avec les données de la Figure 6.3(c).

6.3.3 Caractérisation des réflexions asymétriques

Dans ce qui suit, les réflexions asymétriques (224) sont étudiées. Les RSM résultants sont représentés dans les Figure 6.4(a)-(b) pour les échantillons 1 et 2, respectivement. La position des pics et leur FWHM sont extraits afin d'estimer les propriétés des couches de GeSn et du Ge VS. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 6.1. Les constantes de mailles dans le plan $a_{||}$ et hors du plan a_{\perp} , la concentration de Sn et le taux de relaxation R sont calculées à l'aide des formules introduites dans la partie 3.2. Il est à noter que la relaxation dans une couche donnée est calculée

par rapport à la couche située immédiatement en-dessous, et devient ainsi un indicateur de la cohérence cristalline et de la nucléation des défauts à l'interface entre 2 couches.

D'après le Tableau 6.1, on peut voir que a_{\parallel} augmente progressivement à chaque couche successive des empilements car la contrainte épitaxiale de compression est graduellement relâchée. Ce processus résulte de l'accumulation progressive d'énergie élastique due à la déformation lors de l'augmentation de l'épaisseur et de la concentration de Sn dans les couches. Dans les deux échantillons, une optimisation minutieuse de la croissance a permis d'obtenir une augmentation similaire de la concentration de Sn dans l'empilement : 5/6/9/12,1/13,6 % at. de Sn ainsi qu'une couche incorporant 14,9 % at. dans l'échantillon 2. Ainsi, la valeur de a_{\parallel} atteinte dans les hétérostructures 1 et 2 est de 5,7417 et 5,7509 Å et les valeurs de contraintes de tension attendues dans leur couche de sGe sont de 1,484% et 1,645%, respectivement. La relaxation dans les couches inférieures des tampons prend des valeurs comprises entre 60 % et 90 %. Ces valeurs élevées signifient que la contrainte a été efficacement relâchée, grâce à la nucléation d'un nombre suffisant de dislocations. Les couches supérieures des tampons possèdent un taux de relaxation plus faible, afin de ne pas générer de défauts supplémentaires au voisinage des hétérostructures. De plus, dans l'hétérostructure 2, le fait que TL et BR partagent le même a_{\parallel} démontre que la cohérence cristalline est maintenue dans toute l'hétérostructure TL/sGe/BR. Dans l'échantillon 1, TL et GeSn#4 possèdent également une interface cohérente.

Tableau 6.1 Propriétés cristallines extraites des RSM (224) des échantillons 1 et 2.

S1	a_{\parallel} (Å)	a_{\perp} (Å)	Sn (%)	R (%)	FWHM (nm ⁻¹)	L_{\parallel} (nm)	S2	a_{\parallel} (Å)	a_{\perp} (Å)	Sn (%)	R (%)	FWHM (nm ⁻¹)	L_{\parallel} (nm)
Ge VS	5.6650	5.6493	0	-	0.0077	2996	Ge VS	5.6647	5.6495	0	-	0.0074	3365
GeSn #1	5.6933	5.7035	5.0	83%	0.0519	322	GeSn #1	5.6963	5.7035	5.1	89%	(0.1110)	(307)
GeSn #2	5.7042	5.7155	6.3	63%	0.0516	969	GeSn #2	5.7039	5.7111	6.0	65%	0.0551	349
GeSn #3	5.7250	5.7385	9.0	73%	0.0574	923	GeSn #3-4	5.7310	5.7395	9.4	85%	0.0487	689
GeSn #4	5.7416	5.7721	12.1	49%	0.0574	723	GeSn #5	5.7487	5.7658	12.1	65%	0.0510	(1609)
TL	5.7417	5.7938	13.6	0.4%	0.0701	775	TL	5.7507	5.7876	13.6	9.1%	0.0437	568
-	-	-	-	-	-	-	BR	5.7509	5.8063	14.9	0.5%	0.0415	613

Le Tableau 6.1 regroupe aussi les valeurs de FWHM en unités de l'espace réciproque ainsi qu'une nouvelle estimation de L_{\parallel} . La particularité de l'élargissement dû à L_{\parallel} dans le cas des réflexions asymétriques vient du fait qu'il est, par définition, orienté selon la direction q_x de l'espace

réciproque, quelle que soit la réflexion choisie. Or, l'élargissement lié au microtilt est systématiquement orienté selon la direction perpendiculaire à la ligne passant par le centre du pic de diffraction et l'origine de l'espace réciproque. Par conséquent, l'effet de la longueur latérale de corrélation est perçu comme une rotation des pics autour de leur position centrale. Sur la base de la méthode développée par Fewster, la largeur et la position des pics sont utilisées pour calculer $L_{//}$.[92] Dans les deux échantillons, la valeur de $L_{//}$ est de l'ordre de 3 μm dans le cas du Ge VS, et seulement ~ 300 nm pour GeSn#1. Dans l'échantillon 1, $L_{//}$ augmente drastiquement jusqu'à ~ 950 nm dans GeSn#2 et GeSn#3 puis diminue pour atteindre ~ 750 nm dans GeSn#4 et BI. Dans l'échantillon 2, $L_{//}$ reste autour de 320 nm dans GeSn#2 puis atteint une valeur stable de ~ 600 nm de GeSn#3-4 à BS. Curieusement, la valeur de $L_{//}$ calculée pour GeSn#5 est très élevée, culminant à ~ 1600 nm.

Les RSM réalisés sur les échantillons 1 et 2 sont présentés dans les Figure 6.4(a) et (b), respectivement. La ligne jaune correspond aux différentes positions possibles d'une couche de Ge pur en fonction de la contrainte appliquée. Ainsi, le pic de diffraction du Ge VS et celui de sGe se situent sur cette ligne. Quant à la ligne blanche, elle indique les coordonnées q_x de TL et BS. Par conséquent, l'intersection de ces deux lignes est la position attendue du pic de diffraction d'une couche de sGe qui serait cohérente avec TL et BR. Dans les deux échantillons, la couche de sGe semble cohérente avec les autres couches de l'hétérostructure, bien que l'importante largeur du pic de diffraction et le chevauchement avec les autres pics ne permettent pas de localiser très précisément le centre du pic de sGe. Sur le RSM réalisé sur l'échantillon (Figure 6.4(b)), le pic du sGe subit une légère modulation de son intensité selon une période indiquée par la barre magenta verticale et de valeur similaire aux franges d'interférences issues de BR dans le coin inférieur gauche de la Figure 6.4(b). En fait, la couche BR de 18 nm d'épaisseur se trouve directement au-dessus du sGe de l'hétérostructure 2 et la modulation de l'intensité de diffraction par les interférences issues d'une couche mince est un phénomène commun. Afin d'investiguer plus en détail la morphologie du pic de sGe, plusieurs profils sont extraits du RSM de la Figure 6.4(b) dans la zone indiquée par le rectangle rouge et sont regroupés dans la Figure 6.4(c). Chaque courbe correspond à un profil horizontal réalisé à q_z constant, dont la valeur est indiquée dans la légende. Proche de l'extrémité du pic de sGe pour $q_z = 7,27 \text{ \AA}^{-1}$, le profil gaussien est centré sur $q_x = 4,9111 \text{ \AA}^{-1}$ indiqué par la ligne grise.

L'intersection des lignes blanche et jaune sur la Figure 6.4(b) se produit à $q_z = 7,16 \text{ \AA}^{-1}$. Le profil extrait à cette coordonnée montre un pic centré sur $q_x = 4,9183 \text{ \AA}^{-1}$, indiqué par la ligne orange, qui correspond très précisément aux coordonnées de TL et BS, signalées par la ligne verte. C'est un élément de preuve supplémentaire qui tend à montrer que la couche de sGe est cohérente avec autres couches TL et BR formant l'hétérostructure 2. Concernant les profils extraits entre $q_z = 7,27 \text{ \AA}^{-1}$ et $q_z = 7,16 \text{ \AA}^{-1}$, la position du pic varie progressivement. En-dessous de $q_z = 7,14 \text{ \AA}^{-1}$, les franges d'interférences provenant de BR et le signal diffus issu du très intense pic de Ge VS se superposent au pic de sGe, ce qui rend l'analyse approfondie plus difficile. L'élargissement significatif du pic de sGe suivant l'axe des ordonnées q_z est le résultat de sa très faible épaisseur. Cependant, le pic n'est pas parfaitement allongé suivant la direction q_z mais possède une composante selon q_x , similaire à une rotation du pic autour de son centre. Ce phénomène a été observé dans des couches cohérentes déposées sur des substrats vicinaux où les marches atomiques à la surface induisent une très faible inclinaison macroscopique de l'ordre de $0,004^\circ$.[161] Dans notre cas, il est possible que la structure des marches atomiques due à l'ondulation de la surface donne lieu à des effets similaires. Il pourrait également s'agir de l'effet de la longueur latérale de corrélation de la couche de sGe, tout comme pour les couches de GeSn. Enfin, il est à noter que l'effet est relativement faible et devient perceptible en raison de l'élargissement considérable du pic de diffraction provenant d'une couche nanométrique telle que sGe.

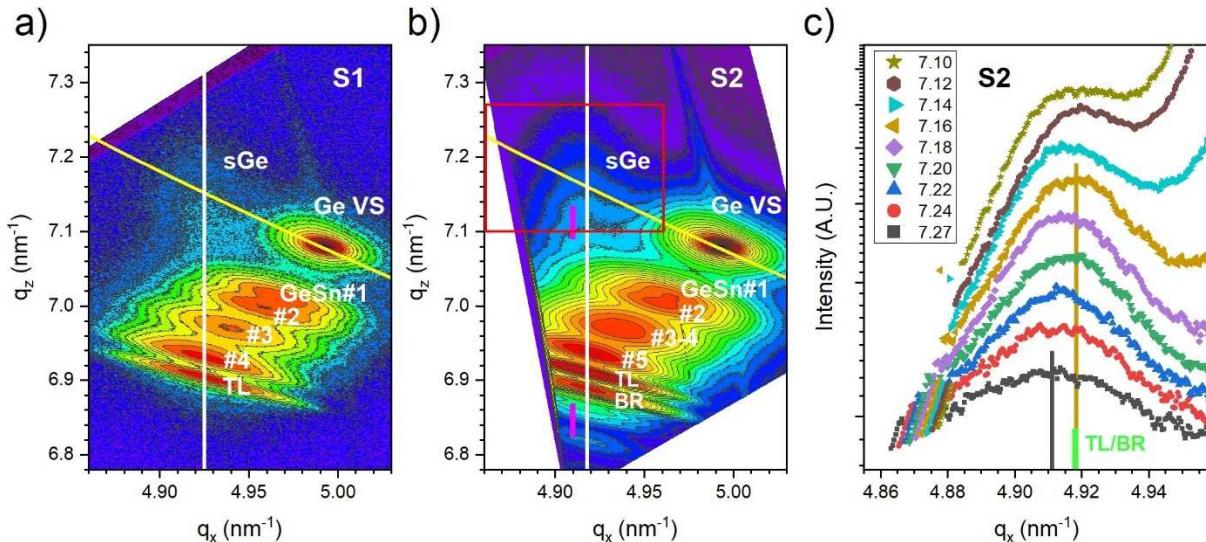


Figure 6.4 a)-b) RSM (224) réalisés sur les échantillons 1 et 2, respectivement. Les lignes blanches indiquent les coordonnées q_x de TL et BR. Les lignes jaunes correspondent à la position attendue du pic de diffraction d'une couche de germanium sous contrainte mécanique. c) Profils d'intensité extraits de la zone indiquée par le rectangle rouge du panneau b.

6.3.4 Caractérisation des réflexions dans le plan du substrat

De la même manière que les réflexions symétriques ne fournissent uniquement des informations concernant une seule composante de la rotation des cristallites, dans ce cas le microtilt, les réflexions « dans le plan du substrat » selon l'axe (220) permettent d'isoler la composante de microtwist. Le microtwist est caractérisé par la rotation azimutale des blocs mosaïques, autour de la normale à la surface de la gaufre. La direction de diffraction (220) est colinéaire à la surface de la gaufre et orthogonal aux plans (004) et (008). Le RSM résultant est représenté en coordonnées angulaires sur la Figure 6.5(a). Les axes suivent la même convention que pour les Figure 6.3(a)-(b). Toutefois, dans cette configuration, 2θ est une mesure de la distance interréticulaire dans le plan et $\Delta\omega$ est associé au twist micro et macroscopique. Le pic intense situé à $36,305^\circ$ provient du Ge VS. Les pics présents à des angles 2θ de plus en plus petits correspondent aux couches de GeSn dont le paramètre de maille $a_{||}$ augmente progressivement. Les pics de GeSn#4, TL et sGe se superposent parfaitement car ils partagent le même $a_{||}$ (voir Tableau 6.1) car la cohérence cristalline est maintenue à leurs interfaces. Le centre des pics de diffraction des couches de GeSn

est indiqué par des croix rouges. Leurs positions ne suivent pas parfaitement la ligne verticale $\Delta\omega = 0^\circ$, suggérant la présence possible d'un léger twist macroscopique allant de $-0,007^\circ$ à $+0,007^\circ$ selon les couches, entourée d'une large incertitude provenant de la difficulté d'ajuster des pics de très faible intensité. De plus, un pic supplémentaire inattendu semble être présent, présentant un twist macroscopique mesurable de $-0,05^\circ$.

Chaque pic de la Figure 6.5(a) est ajusté à l'aide d'une fonction pseudo-Voigt. Les valeurs de FWHM sont extraites et présentées dans le graphique de la Figure 6.5(b) au côté des FWHM extraites des réflexions (004), (228) et (224). L'axe des abscisses correspond à l'inclinaison du plan cristallin investigué par rapport à la normale à la surface. Ainsi, les données issues de la réflexion (220) sont situées à l'abscisse 90° . À l'abscisse 0° sont regroupées les données de la réflexion (004) de la Figure 6.2. Les autres points de données proviennent du RSM (224) de la Figure 6.4(a) ainsi que de la caractérisation de la réflexion (228) qui n'est pas abordée dans ce chapitre. La FWHM des pics de diffraction (220) des couches de GeSn varie de $0,127^\circ$ à $0,178^\circ$, ce qui est bien inférieur aux FWHM des autres réflexions. De plus, les pics de diffraction (220) issus des couches situées dans la partie inférieure de l'empilement ont tendance à être plus larges, contrairement aux autres réflexions. Enfin, le pic associé au Ge VS est le moins large avec un FWHM de $0,051^\circ$ et sa valeur dépend peu de la réflexion observée.

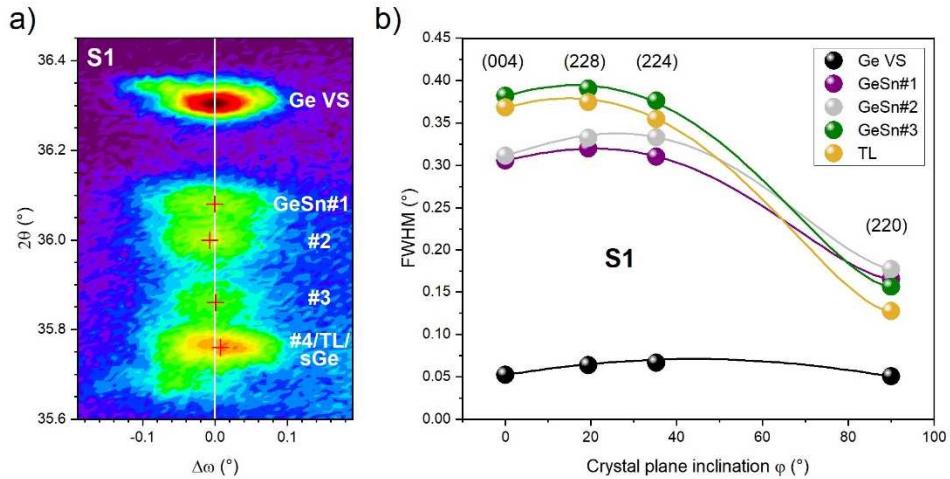


Figure 6.5 a) RSM (220) réalisé sur l'échantillon 1. b) Graphique regroupant les largeurs des pics de diffraction des différentes couches de l'échantillon 1 mesurées selon les directions cristallines (004), (228), (224) et (220). Les courbes correspondent aux données ajustées par l'équation (6.7).

Précédemment, les composantes de microtilt et microtwist ont été analysés séparément par l'observation respective des plans cristallins orthogonaux (004) et (220). Entre ces deux configurations expérimentales, comme dans le cas de la diffraction des plans cristallins (228) et (224), la forme et la largeur des pics sont le résultat de la convolution des composantes de microtilt et de microtwist. L'impact de la longueur latérale de corrélation est délibérément négligé pour éviter une complexification excessive de l'analyse des données. Comme évoqué précédemment, la FWHM d'un produit de convolution de fonctions pseudo-Voigt peut être approximer à l'aide de l'équation (6.2). Malheureusement, le processus d'ajustement n'est pas en mesure de faire la distinction entre un profil gaussien et un profil lorentzien en raison de la faible intensité et du faible rapport signal sur bruit des réflexions (220). L'élargissement des pics dû à la longueur latérale de corrélation $L_{//} = 300$ nm à l'angle de Bragg $2\theta=36^\circ$ est de $\sim 0,02^\circ$. Par conséquent, le profil des pics de diffraction (220) des couches de GeSn seraient essentiellement gaussien comme leurs homologues (004). Le pic Ge VS a été correctement ajusté et révèle une composante lorentzienne très forte, tout comme sa réflexion (004). Partant de l'hypothèse que le facteur lorentzien f de chaque couche est une constante, sa valeur étant fixée à $f=0,1$ pour toutes les couches de GeSn et à $f=0,81$ pour le Ge VS, l'approximation numérique des produits de convolution des fonctions pseudo-Voigt proposée par Srikant[157] peut être utilisée :

$$(FWHM_{totale}[\varphi])^n = (FWHM_{tilt}[\varphi])^n + (FWHM_{twist}[\varphi])^n \text{ with } n = 1 + (1 - f)^2 \quad (6.7)$$

Cette équation reprend la structure de l'équation (6.2). Elle décrit la FWHM totale $FWHM_{totale}$ d'une couche donnée pour une réflexion donnée à partir de l'élargissement lié au microtilt $FWHM_{tilt}$ et au microtwist $FWHM_{twist}$. Ces 2 derniers termes sont des fonctions du plan cristallin investigué. En effet, pour la réflexion (220), l'intégralité de la FWHM (sans compter $L_{//}$) provient du microtwist sans aucune contribution du microtilt, car il correspond à la rotation des blocs mosaïques selon un axe orthogonal. La situation opposée se produit pour la réflexion (004). Dans le cas des réflexions (228) et (224), les deux composantes contribuent à la $FWHM_{totale}$ décrite par l'équation (6.7). La mécanique des corps rigides fournit les outils appropriés pour décrire l'évolution de l'élargissement induit par le microtilt et le microtwist en fonction de l'orientation du plan de diffraction :

$$FWHM_{tilt}[\varphi] = \cos^{-1}(\cos^2(\varphi) \cdot \cos(FWHM_{tilt}[\varphi = 0^\circ]) + \sin^2(\varphi)) \quad (6.8)$$

$$FHMW_{twist}[\varphi] = \cos^{-1}(\sin^2(\varphi) \cdot \cos(FWHM_{twist}[\varphi = 90^\circ]) + \cos^2(\varphi)) \quad (6.9)$$

Une dernière correction doit être apportée aux termes $FWHM_{tilt}[\varphi]$ et $FWHM_{twist}[\varphi]$ avant de les sommer. Pour l'instant, nous avons considéré que les cristallites composant les couches peuvent pivoter librement aussi bien dans le plan que hors du plan du substrat et sans interaction entre le microtilt et le microtwist. En d'autres termes, la probabilité qu'une cristallite ait une valeur donnée de microtwist est la même quel que soit la valeur de microtilt. Or, on pourrait imaginer que la présence de microtilt est liée à la présence de microtwist. Cette interaction est modélisée par une dépendance fonctionnelle entre l'élargissement dû au microtilt et au microtwist, et vice-versa, via un facteur de dépendance m compris entre -1 et 1. Les FWHM effectives sont calculés à l'aide des formules empiriques suivantes :[157]

$$FWHM_{tilt}^{eff}[\varphi] = FWHM_{tilt}[\varphi] \cdot \exp\left(-m \frac{FWHM_{twist}[\varphi]}{FWHM_{twist}[\varphi=90^\circ]}\right) \quad (6.10)$$

$$FWHM_{twist}^{eff}[\varphi] = FWHM_{twist}[\varphi] \cdot \exp\left(-m \frac{FWHM_{tilt}[\varphi]}{FWHM_{tilt}[\varphi=0^\circ]}\right) \quad (6.11)$$

Ces expressions couplées aux équations (6.7), (6.8) et (6.9) sont utilisées pour prédire l'évolution des FWHM sur toute la gamme 0-90° et pour toutes les couches. Les courbes ajustées aux données sont représentées par les traits pleins sur la Figure 6.5(b). Le seul paramètre d'ajustement est le facteur de dépendance m . Sa valeur est de -0,21 pour toutes les couches de GeSn sauf pour GeSn#2 où elle est égale à -0,28. Concernant le Ge VS, le meilleur ajustement est obtenu pour $m=0$. Cette dernière n'est pas une couche épitaxiale « normale » dans le sens où elle a subi un recuit thermique cyclique qui a induit d'importantes modifications de la densité et de la distribution des dislocations.

6.4 Discussion

6.4.1 Défauts cristallins et rotations des cristallites

Les principaux défauts cristallins que l'on trouve dans les couches épitaxiales de GeSn sur substrat de Si(001) sont des dislocations mixtes dites « 60° » composées d'un segment de « *misfit* » (portion minimisant le désaccord de maille à une interface) orienté selon l'une des quatre directions équivalentes dans le plan <110> ainsi que des dislocations traversantes (*threading arms*) à chaque

extrémité du segment.[162] Les plans de glissement sont {111} et le vecteur de Burgers est orienté à 60° du segment de *misfit* le long des directions <101>. Les segments de *misfit* possèdent un caractère mixte de coin et de vis qui conduit à du microtilt et du microtwist. Les dislocations traversantes ont tendance à suivre le vecteur de Burgers pour maximiser leur composante de vis, provoquant à la fois du microtilt et du microtwist.[163] De plus, des dislocations coins à 90° fixes sont créées lors de la formation de jonctions Lomer-Cottrell par recombinaison de dislocations partielles de Shockley. Ils induisent du microtilt mais comme ils sont principalement le produit de dislocations préexistantes, leur nombre est au moins un ordre de grandeur inférieur. Ainsi, puisque les mêmes défauts cristallins sont à l'origine à la fois du tilt et du twist, on peut en effet s'attendre à une certaine dépendance entre ces 2 types de rotations des cristallites. Le signe négatif du facteur de dépendance m du tracé de W-H de la Figure 6.5(b) correspond au fait que l'augmentation de la composante de tilt va de pair avec l'augmentation de la composante de twist et vice-versa.

Le faible facteur lorentzien f des couches de GeSn (Figure 6.3), l'investigation des tracés de W=H (Figure 6.3) et des RSM (224) (Figure 6.4) ont permis de montrer que l'élargissement des pics de diffraction dû à la longueur latérale de corrélation est très faible. Par conséquent, la FWHM reflète la densité de dislocations présente dans les couches de GeSn. Selon Gay, pour une distribution angulaire gaussienne de l'orientation des cristallites, l'angle moyen réel de rotation des cristallites est défini par $FHWM/0,36$.[164] Cette approche conduit à une valeur d'environ 0,1° dans les couches de GeSn. En appliquant la même formule aux pics de diffraction (220), la rotation moyenne des cristallites dans le plan est de ~0,04°. En ce qui concerne les réflexions des plans inclinés tels que (228) et (224), la deuxième contribution la plus importante à l'élargissement des pics est le microtwist. La proportion de microtilt et de microtwist dépend de l'inclinaison du plan, par le biais des équations (6.8) et (6.9). Nous avons trouvé que dans (228), le microtwist compte pour 10-15% de la FWHM tandis que dans (224) le microtwist représente jusqu'à 20-25% de la FWHM des pics de diffraction des couches de GeSn.

6.4.2 Densité de dislocations

La caractérisation approfondie des couches épitaxiales de GeSn par diffraction des rayons X a permis d'extraire les grandeurs $L_{//}$ et FWHM qui sont des mesures indirectes de la densité des dislocations. L'interprétation de ces données nécessite des modèles appropriés. Il existe plusieurs méthodes disponibles dans la littérature pour l'estimer à partir de la FWHM des pics. La méthode

due à Kaganer qui repose sur un processus d'ajustement complexe, avait été appliquée avec succès au GeSn[165] mais ne sera pas abordée ici car elle nécessiterait sa propre étude dédiée.[166] La première méthode, basée sur les travaux de Gay sur la désorientation angulaire entre les grains, utilise une formule simple pour estimer la densité de dislocations à partir de la seule valeur de la FWHM.[164] Les résultats des calculs pour l'échantillon 1 sont présentés dans la deuxième colonne des résultats du Tableau 6.2. La deuxième méthode, développée par Ayers,[167] découple l'élargissement dû au microtilt et la contribution dépendante de θ_{eta} due aux champs de déformation induits par les dislocations en ajustant la FWHM à partir de plusieurs réflexions. Les deux termes de l'ajustement linéaire fournissent des informations concernant la densité de dislocations et les résultats sont affichés dans les colonnes 3 et 4 du Tableau 6.2, respectivement. Dans la colonne 5, nous estimons également la densité de dislocations $(L_{//})^{-2}$ à partir des longueurs latérales de corrélation $L_{//}$ extraites du (224) RSM de l'échantillon 1 (Figure 6.5(a)). Enfin, en comptant le nombre total de dislocations présentes sur les 5 couches de GeSn relaxées de l'image MET de l'échantillon 2 (Figure 6.2(a)), nous estimons la densité moyenne de dislocations pour chaque couche à environ $5.2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$. Il est à noter que les valeurs trouvées par les méthodes de Gay et d'Ayers 1 sont d'environ un ordre de grandeur au-dessus des valeurs d'Ayers 2, de la méthode basée sur $L_{//}$ et sur les observations directes par TEM. En ce qui concerne le Ge VS cependant, la différence est minime. La dernière colonne du Tableau 6.2 correspond à la densité moyenne calculée à l'aide de toutes les méthodes précédentes. Elle se situe autour de $1.3 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ pour les couches de GeSn et $1.3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ pour le Ge VS.

Tableau 6.2 Densité de dislocations dans les couches de GeSn composants l'échantillon 2, calculées à l'aide de différentes méthodes

Layers	Dislocations density (cm^{-2})					
	Gay	Ayers 1	Ayers 2	$L_{//}$	TEM	Average all methods
Ge VS	5.8E+07	5.0E+07	3.5E+07	1.1E+07	5.2E+08	1.3E+08
GeSn#1	1.9E+09	2.0E+09	2.6E+08	9.7E+08	5.2E+08	1.1E+09
GeSn#2	2.0E+09	2.2E+09	2.8E+08	1.1E+08	5.2E+08	1.0E+09
GeSn#3	2.9E+09	2.9E+09	4.1E+08	1.2E+08	5.2E+08	1.4E+09
GeSn#4	3.0E+09	2.9E+09	4.1E+08	1.9E+08	5.2E+08	1.4E+09
TL	2.9E+09	2.9E+09	2.0E+08	1.7E+08	5.2E+08	1.3E+09

D'après le Tableau 6.1, construit avec les données de diffraction des plans (224), la FWHM est plus faible dans les couches inférieures du tampon, proche du Ge VS, et plus importante dans les couches supérieures, proches de la surface libre. De manière plus étonnante encore, les valeurs de FWHM, de relaxation de la contrainte et $L_{//}$ pour une même couche de GeSn ne sont pas corrélées. La relaxation à 80-90% de l'important désaccord de maille entre le Ge VS et le GeSn#1 dans les 2 échantillons devrait résulter d'une grande densité de dislocations. Pourtant, la FWHM est la plus faible de toutes les couches de GeSn. Cette grande densité de défauts dans les couches inférieures du tampon est révélée par les valeurs plus faibles de $L_{//}$ qui découle de la rotation prononcée du pic de diffraction dans l'espace réciproque due à la réduction de taille des cristallites. Dans les matériaux très relaxés, les dislocations peuvent être très proches les unes des autres, interagir entre elles et devenir corrélées, ce qui a pour effet de diminuer la FWHM effectivement mesurée.[166] Puisque l'augmentation de la FWHM dans les couches de GeSn supérieures n'est pas en lien direct avec la relaxation de la contrainte mesurée dans ces mêmes couches, elle pourrait s'expliquer par un phénomène d'accumulation des défauts. En effet, les couches supérieures reprennent, par épitaxie, les caractéristiques microstructurales des couches inférieures, dont le microtilt et le microtwist, auxquels se rajoutent le microtilt et le microtwist issus de la nucléation de nouvelles dislocations. Dans la Figure 6.3(c), la FWHM des couches de GeSn de l'échantillon 1 montre une augmentation progressive et régulière qui semble en accord avec l'hypothèse de l'additivité des défauts et de leur effet sur le FWHM. Cependant, dans l'échantillon 2, la FWHM se stabilise après une augmentation rapide et montre une légère tendance à la baisse. Ces observations laissent penser qu'un empilement approprié de couches tampons permet de contrôler l'augmentation de la FWHM et la densité de défauts dans les couches de GeSn supérieures. La caractérisation DRX, à l'aide des outils présentés dans cette étude, reste une méthode de choix pour parvenir à développer des couches tampons optimales.

6.5 Conclusion

Nous avons réalisé pour la première fois la croissance et la caractérisation d'hétérostructure de GeSn/Ge/GeSn incluant des puits quantiques de Ge présentant des contraintes de tension d'une valeur de 1,48 % et 1,65 %, respectivement. Les observations directes des couches de Ge de cette épaisseur par DRX et par MET témoignent de leur haute qualité cristalline. Les couches tampons

de GeSn, comme plateforme d'ingénierie des contraintes, permettent un contrôle poussé de la relaxation de la contrainte compressive inhérente au GeSn déposé sur Si, tout en maintenant une haute qualité cristalline en limitant la propagation des dislocations traversantes. Il en résulte un large paramètre de maille permettant d'appliquer une contrainte de tension dans un matériau possédant une constante de maille plus petite comme le Ge. La caractérisation de différents plans cristallins par diffraction des rayons X a mis en lumière les propriétés microstructurales des couches tampons de GeSn. L'analyse des données montre que les couches de GeSn sont formées de cristallites d'une taille allant de 300 à 900 nm. Ces dernières sont, en moyenne, pivotées d'un angle de 0,04° autour de la normale du substrat (microtwist) et inclinées de 0,1° par rapport à la normale du substrat (microtilt) sous l'effet des dislocations. La distribution des dislocations semble sensible à la structure de l'empilement tampon et il reste encore à identifier la configuration optimale qui maximisera la qualité cristalline dans les hétérostructures de Ge-GeSn. Quant aux couches nanométriques de Ge en tension, la caractérisation de leurs propriétés électriques, optiques et quantiques repose sur le développement à venir de modèles théoriques adaptés à ce nouveau type de système de matériaux. La perspective d'une communication quantique compatible avec les procédés CMOS sur Si et d'un nouveau type de qubits basé sur le spin des trous légers possédant une plus grande rapidité et un couplage avec la lumière amélioré fait du Ge en tension un système prometteur pour le développement de nouvelles applications hybrides photonique-électronique et de l'informatique quantique.

Nous avons développé une méthodologie pour caractériser la qualité cristalline des empilements de couches de GeSn. Elle se base sur des mesures DRX non destructives, représentatives de la zone d'observation de quelques mm² et donc peu sensibles aux variations locales des propriétés des couches. La qualité cristalline obtenue a permis de fabriquer des hétérostructures innovantes comprenant des couches épitaxiales de Ge d'épaisseur nanométrique soumises à de fortes contraintes de tension. Ces structures sont d'un intérêt majeur pour la spintronique et nécessite des investigations théoriques plus poussées. Les alliages de GeSn en tant que tels mais aussi en tant que plateforme d'ingénierie des contraintes et des bandes d'énergie réservent encore de nombreuses opportunités qui restent à explorer.

CHAPITRE 7 CONCLUSION

Les couches de GeSn épitaxiales déposées sur des substrats de Si possèdent la particularité d'être à la fois thermodynamiquement métastables et soumises à une contrainte mécanique compressive significative. Ces deux propriétés mènent respectivement à la séparation de phase et à la formation de dislocations, qui dégradent la qualité cristalline ainsi que les performances optoélectroniques. Lors de la fabrication et de la caractérisation de nos premiers alliages de GeSn, il nous a semblé que ces deux aspects étaient indissociables. Dans ce contexte, nous nous sommes fixés l'objectif d'élucider la stabilité et la microstructure des alliages et des hétérostructures de GeSn.

Dans un premier temps, nous avons pu déterminer une origine microstructurale à la séparation de phase lors de la croissance à basse température dans le Chapitre 4. Dans ce cas, les dislocations résultantes de la relaxation de la contrainte épitaxiale servent de déclencheur et d'accélérateur de la séparation de phase. Le mécanisme en jeu est celui de la diffusion des atomes de Sn en excès dans le canal des dislocations traversantes (communément nommée *pipe diffusion* en anglais) jusqu'à la surface libre. Ce phénomène permet à la séparation de phase de se produire pendant la croissance, soit à des températures relativement basses (<400°C de manière générale pour le GeSn et à environ 300°C pour nos échantillons).

Dans le Chapitre 5, l'influence des dislocations sur la séparation de phase est confirmée à l'aide d'observations en temps réel lors d'un recuit thermique. En effet, nous avons montré que la séparation de phase des échantillons dont la contrainte est fortement relaxée, possédant une densité importante de dislocations, a lieu à plus basse température par rapport aux échantillons très peu relaxés. La stabilité diminue également lorsque la concentration de Sn dans les alliages augmente. Cependant au-delà d'une concentration de 13-14 at.% de Sn, la température de ségrégation du Sn semble se stabiliser autour de 415°C, indépendamment des autres propriétés des couches épitaxiales. Ces résultats suggèrent l'existence d'un budget thermique minimum requis pour activer la séparation de phase dans les couches épitaxiales de GeSn. Ce phénomène de stabilisation, d'origine encore inconnue, est encourageant pour l'intégration des alliages de GeSn aux procédés de fabrication CMOS. Concernant la dynamique de la séparation de phase, la concentration de Sn et la température sont les facteurs qui exercent le plus d'influence sur la vitesse et le comportement des gouttelettes de Sn liquide qui forment et se propagent sur la surface du GeSn. Un modèle thermodynamique simplifié permet d'expliquer qualitativement ces observations. Les deux forces

thermodynamiques opposées qui dominent la réaction de dissolution du GeSn par le Sn liquide sont issues de la réduction d'énergie libre apportée par la libération de l'enthalpie en excès dans le GeSn supersaturé et de l'augmentation d'énergie résultant de la dissolution du Ge en excès à basse température dans une gouttelette de Sn. Le premier terme expliquerait l'augmentation de la vitesse des gouttelettes avec la concentration de Sn. Le second terme pourrait expliquer l'augmentation de la vitesse avec la température, avec une contribution importante de l'accélération de la cinétique par la température. Enfin, la contrainte résiduelle présente dans les couches de GeSn, qui n'est pas relaxée par les dislocations semble également fournir une force motrice pour la propagation de ces gouttelettes.

La compréhension des mécanismes et de la dynamique de la ségrégation du Sn acquise lors des travaux résumés dans les Chapitre 4 et 5 peut être mise à contribution dans le but de relever les deux principaux défis posés par la croissance des alliages de GeSn : la contrainte et la métastabilité. En effet, une gestion adaptée des dislocations et du budget thermique sont des facteurs clés permettant d'éviter la séparation de phase et de préserver la qualité cristalline. Dans le Chapitre 6, nous faisons la démonstration d'un empilement de couches tampons de GeSn fortement relaxées dans lesquelles la séparation de phase est maîtrisée, formant des alliages homogènes supersaturés en Sn. De plus, nous avons investigué en profondeur la détérioration du matériau engendrée par les dislocations aux couches épitaxiales. L'analyse des données DRX a montré que les couches de GeSn sont formées de domaines d'une taille allant de 300 à 900 nm, en moyenne, pivotées d'un angle de 0,04°-0,1°. La qualité cristalline des couches tampons de GeSn a permis de fabriquer deux hétérostructures comprenant des puits quantiques de Ge présentant respectivement des contraintes de tension d'une valeur de 1,48 % et 1,65 %, également observables par DRX.

La maîtrise de la relaxation des couches épitaxiales de GeSn et de sa qualité cristalline tout en évitant la séparation de phase est une étape clé vers l'exploitation du plein potentiel du GeSn comme plateforme d'ingénierie des contraintes et pour ses performances optiques. La fabrication de détecteurs infrarouges basés sur des alliages de (Si)GeSn, produit en masse et à bas coût sur substrat de Si permettrait de développer de nombreuses solutions technologiques encore trop onéreuses. Si des sources laser efficaces en GeSn venaient à être développées, elles rendraient également possible l'intégration conjointe et monolithique de la photonique et de l'électronique,

ainsi qu'une baisse significative de la consommation d'énergie de nos systèmes d'information. Les hétérostructures de Ge en tension sur substrat de Si sont un nouveau type de structure rendu possible par le développement des alliages de GeSn et les applications dans les domaines photonique et spintronique sont prometteuses. De manière générale, les alliages de GeSn complémentent ceux de SiGe et permettent d'envisager une ingénierie des contraintes et des bandes d'énergie visant à la fabrication d'autres hétérostructures comme des super réseaux, des lasers à cascade quantique, entre autres.

Pour finir et afin de pousser toujours plus loin la compréhension fondamentale des alliages de GeSn, nous souhaitons proposer quelques pistes de réflexions. La diffusion dans le canal des dislocations réduit fortement la stabilité des alliages de GeSn. Il serait intéressant d'étudier ces mêmes mécanismes dans des alliages ternaires de SiGeSn ou des GeSn dopés (B, P, C, etc.) et d'évaluer leur stabilité. Il est possible d'envisager de réduire la densité de dislocations par le développement de couches tampons optimisées, par la croissance sur un substrat présentant des motifs gravés ou une couche ultramince de silicium sur isolant (*SOI, Silicon-On-Insulator*). Par ailleurs, la présence d'une couche supérieure protectrice de « capping » pourrait également permettre de stabiliser le GeSn en passivant sa surface et en limitant la ségrégation du Sn. Ainsi, les choix de conception des dispositifs incorporant des couches de GeSn permettraient également d'influer sur la stabilité de ce dernier. Ces potentielles solutions techniques sont à mettre en place au niveau du matériau et du substrat. Une approche différente serait de chercher à ne pas excéder le budget thermique en ayant recours à une autre technique de croissance de type dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (*PECVD, plasma-enhanced chemical vapor deposition*). L'énergie apportée par les radicaux à la phase gazeuse et à la surface du substrat dans la chambre de dépôt permet une dissociation plus efficace des précurseurs, sans augmenter la température de croissance. Le dépôt dure alors moins longtemps et peut même s'effectuer à plus basse température. Enfin, la croissance de nanofils de GeSn horizontaux ou verticaux est un moyen d'éviter en partie la problématique du désaccord de maille et également de déposer rapidement un matériau structuré sans étapes de microfabrication. Enfin, les solutions techniques visant à éviter la séparation de phase ne doivent pas ralentir les efforts de modélisation et d'investigation fondamentale du phénomène physique en lui-même. La conception de modèles qui reproduisent et expliquent les résultats expérimentaux est également une étape clé du développement d'alliages aux propriétés

maitrisées et reproductibles permettant l'adoption des semiconducteurs GeSn dans applications technologiques.

RÉFÉRENCES

- [1] “World Development Report 2021: Data for Better Lives | Crossing borders,” 2021. [Online]. Available: <https://wdr2021.worldbank.org/stories/crossing-borders/>. [Accessed: 01-Jun-2021].
- [2] D. A. B. Miller, “Attojoule Optoelectronics for Low-Energy Information Processing and Communications,” *J. Light. Technol.*, vol. 35, no. 3, pp. 346–396, Feb. 2017.
- [3] L. Pavesi and D. J. Lockwood, Eds., *Silicon Photonics III*, vol. 122. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2016.
- [4] S. Wirths, D. Buca, and S. Mantl, “Si–Ge–Sn alloys: From growth to applications,” *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, vol. 62, no. 1, pp. 1–39, Mar. 2016.
- [5] M. Burhan, R. A. Rehman, B. Khan, and B. S. Kim, “IoT Elements, Layered Architectures and Security Issues: A Comprehensive Survey,” *Sensors 2018, Vol. 18, Page 2796*, vol. 18, no. 9, p. 2796, Aug. 2018.
- [6] M. Pez, “Comparaison des liaisons optiques et électriques : Supports de transmission | Techniques de l’Ingénieur,” 10-Oct-2015. [Online]. Available: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/electronique-photonique-th13/telecommunications-optiques-42454210/comparaison-des-liaisons-optiques-et-electriques-e3680/supports-de-transmission-e3680v2niv10001.html>. [Accessed: 03-Jun-2021].
- [7] Y. Kim *et al.*, “Enhanced GeSn Microdisk Lasers Directly Released on Si,” Jun. 2021.
- [8] R. T. Beeler, D. J. Smith, J. Kouvetsakis, and J. Menéndez, “GeSiSn Photodiodes With 1 eV Optical Gaps Grown on Si(100) and Ge(100) Platforms,” *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 2, no. 4, pp. 434–440, Oct. 2012.
- [9] M. R. M. Atalla, S. Assali, S. Koelling, A. Attiaoui, and O. Moutanabbir, “High-Bandwidth Extended-SWIR GeSn Photodetectors on Silicon Achieving Ultrafast Broadband Spectroscopic Response,” Nov. 2021.
- [10] C. H. L. Goodman, “Direct-gap group IV semiconductors based on tin,” *IEE Proc. I Solid State Electron Devices*, vol. 129, no. 5, pp. 189–192, 1982.

- [11] T. S. Moss, “The interpretation of the properties of indium antimonide,” *Proc. Phys. Soc. Sect. B*, vol. 67, no. 10, pp. 775–782, Oct. 1954.
- [12] B. J. Roman and A. W. Ewald, “Stress-Induced Band Gap and Related Phenomena in Gray Tin,” *Phys. Rev. B*, vol. 5, no. 10, pp. 3914–3932, May 1972.
- [13] D. W. Jenkins and J. D. Dow, “Electronic properties of metastable $\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x}$ alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 36, no. 15, pp. 7994–8000, Nov. 1987.
- [14] K. A. Mäder, A. Baldereschi, and H. von Känel, “Band structure and instability of $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ alloys,” *Solid State Commun.*, vol. 69, no. 12, pp. 1123–1126, Mar. 1989.
- [15] P. Moontragoon, Z. Ikonić, and P. Harrison, “Band structure calculations of Si-Ge-Sn alloys: Achieving direct band gap materials,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 22, no. 7, pp. 742–748, Jul. 2007.
- [16] K. Lu Low, Y. Yang, G. Han, W. Fan, and Y. C. Yeo, “Electronic band structure and effective mass parameters of $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ alloys,” *J. Appl. Phys.*, vol. 112, no. 10, p. 103715, Nov. 2012.
- [17] B. Dutt *et al.*, “Theoretical analysis of GeSn alloys as a gain medium for a Si-compatible laser,” *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 19, no. 5, 2013.
- [18] A. Attiaoui and O. Moutanabbir, “Indirect-to-direct band gap transition in relaxed and strained $\text{Ge}_{1-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ ternary alloys,” *J. Appl. Phys.*, vol. 116, no. 6, p. 063712, Aug. 2014.
- [19] C. Eckhardt, K. Hummer, and G. Kresse, “Indirect-to-direct gap transition in strained and unstrained $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}$ alloys,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 89, no. 16, p. 165201, Apr. 2014.
- [20] S. Gupta, B. Magyari-Köpe, Y. Nishi, and K. C. Saraswat, “Achieving direct band gap in germanium through integration of Sn alloying and external strain,” *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 7, p. 073707, Feb. 2013.
- [21] W. J. Yin, X. G. Gong, and S. H. Wei, “Origin of the unusually large band-gap bowing and the breakdown of the band-edge distribution rule in the $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}$ alloys,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 78, no. 16, p. 161203, Oct. 2008.
- [22] K. Alberi *et al.*, “Band anticrossing in highly mismatched $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}$ semiconducting alloys,”

Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys., vol. 77, no. 7, p. 073202, Feb. 2008.

- [23] M. P. Polak, P. Scharoch, and R. Kudrawiec, “The electronic band structure of $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ in the full composition range: Indirect, direct, and inverted gaps regimes, band offsets, and the Burstein-Moss effect,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 19, p. 195103, Apr. 2017.
- [24] W. Huang, B. Cheng, C. Xue, and Z. Liu, “Comparative studies of band structures for biaxial (100)-, (110)-, and (111)-strained GeSn: A first-principles calculation with GGA+U approach,” *J. Appl. Phys.*, vol. 118, no. 16, p. 165704, Oct. 2015.
- [25] F. L. Freitas, J. Furthmüller, F. Bechstedt, M. Marques, and L. K. Teles, “Influence of the composition fluctuations and decomposition on the tunable direct gap and oscillator strength of $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ alloys,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 108, no. 9, p. 092101, Feb. 2016.
- [26] G. T. E. G. Daligou, “Silicon-Integrated GeSn Mid-Infrared Emitters : Theoretical Modeling and Device Demonstration,” Polytechnique Montréal, 2021.
- [27] R. W. Olesinski and G. J. Abbaschian, “The Ge-Sn (Germanium-Tin) system,” *Bull. Alloy Phase Diagrams*, vol. 5, no. 3, pp. 265–271, Jun. 1984.
- [28] R. W. Olesinski and G. J. Abbaschian, “The Si-Sn (Silicon-Tin) system,” *Bull. Alloy Phase Diagrams*, vol. 5, no. 3, pp. 273–276, Jun. 1984.
- [29] G. Grenet *et al.*, “Surface spinodal decomposition in low temperature $\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$ grown on InP(001) by molecular beam epitaxy,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 123–124, pp. 324–328, Jan. 1998.
- [30] N. A. El-Masry, E. L. Piner, S. X. Liu, and S. M. Bedair, “Phase separation in InGaN grown by metalorganic chemical vapor deposition,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, no. 1, pp. 40–42, Jun. 1998.
- [31] M. Müller, G. D. W. Smith, B. Gault, and C. R. M. Grovenor, “Phase separation in thick InGaN layers - A quantitative, nanoscale study by pulsed laser atom probe tomography,” *Acta Mater.*, vol. 60, no. 10, pp. 4277–4285, Jun. 2012.
- [32] P. Wynblatt and R. C. Ku, “Surface energy and solute strain energy effects in surface segregation,” *Surf. Sci.*, vol. 65, no. 2, pp. 511–531, Jul. 1977.
- [33] R. J. Jaccodine, “Surface Energy of Germanium and Silicon,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 110,

no. 6, p. 524, Jun. 1963.

- [34] L. Vitos, A. V. Ruban, H. L. Skriver, and J. Kollár, “The surface energy of metals,” *Surf. Sci.*, vol. 411, no. 1–2, pp. 186–202, Aug. 1998.
- [35] Y. Shimura *et al.*, “(Invited) $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ Optical Devices: Growth and Applications,” *ECS Trans.*, vol. 64, no. 6, pp. 677–687, Aug. 2014.
- [36] T. Tsukamoto, N. Hirose, A. Kasamatsu, T. Mimura, T. Matsui, and Y. Suda, “Investigation of Sn surface segregation during GeSn epitaxial growth by Auger electron spectroscopy and energy dispersive x-ray spectroscopy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 5, p. 052103, Feb. 2015.
- [37] P. C. Grant *et al.*, “UHV-CVD growth of high quality GeSn using SnCl_4 : from material growth development to prototype devices,” *Opt. Mater. Express*, vol. 9, no. 8, p. 3277, Aug. 2019.
- [38] D. Weisshaupt, P. Jahandar, G. Colston, P. Allred, J. Schulze, and M. Myronov, “Impact of Sn segregation on $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ epi-layers growth by RP-CVD,” in *2017 40th International Convention on Information and Communication Technology, Electronics and Microelectronics, MIPRO 2017 - Proceedings*, 2017, pp. 43–47.
- [39] J.-H. Fournier-Lupien *et al.*, “In Situ Studies of Germanium-Tin and Silicon-Germanium-Tin Thermal Stability,” *ECS Trans.*, vol. 64, no. 6, pp. 903–911, Aug. 2014.
- [40] R. Chen *et al.*, “Material characterization of high Sn-content, compressively-strained GeSn epitaxial films after rapid thermal processing,” *J. Cryst. Growth*, vol. 365, pp. 29–34, Feb. 2013.
- [41] “Fournier-Lupien, J.-H. (2015). Les alliages germanium-étain et silicium-germanium-étain: croissance, propriétés structurales et stabilité thermique (Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal). Tiré de <https://publications.polymtl.ca/1894/>.”
- [42] H. Groiss *et al.*, “Free-running Sn precipitates: an efficient phase separation mechanism for metastable $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ epilayers,” *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, p. 16114, Dec. 2017.
- [43] S. Takeuchi, A. Sakai, O. Nakatsuka, M. Ogawa, and S. Zaima, “Tensile strained Ge layers on strain-relaxed $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ /virtual Ge substrates,” *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 1, pp. 159–

162, Nov. 2008.

- [44] H. Li, Y. X. Cui, K. Y. Wu, W. K. Tseng, H. H. Cheng, and H. Chen, “Strain relaxation and Sn segregation in GeSn epilayers under thermal treatment,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 25, p. 251907, Jun. 2013.
- [45] R. Takase *et al.*, “Behavior of Sn atoms in GeSn thin films during thermal annealing: *Ex-situ* and *in-situ* observations,” *J. Appl. Phys.*, vol. 120, no. 24, p. 245304, Dec. 2016.
- [46] P. Zaumseil *et al.*, “The thermal stability of epitaxial GeSn layers,” *APL Mater.*, vol. 6, no. 7, p. 076108, Jul. 2018.
- [47] N. Von Den Driesch *et al.*, “Thermally activated diffusion and lattice relaxation in (Si)GeSn materials,” *Phys. Rev. Mater.*, vol. 4, no. 3, p. 033604, Mar. 2020.
- [48] H. V. Stanchu *et al.*, “Quantitative Correlation Study of Dislocation Generation, Strain Relief, and Sn Outdiffusion in Thermally Annealed GeSn Epilayers,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 21, no. 3, pp. 1666–1673, Mar. 2021.
- [49] J. Nicolas, S. Assali, S. Mukherjee, A. Lotnyk, and O. Moutanabbir, “Dislocation Pipe Diffusion and Solute Segregation during the Growth of Metastable GeSn,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 20, no. 5, pp. 3493–3498, May 2020.
- [50] C. Xu, C. L. Senaratne, R. J. Culbertson, J. Kouvettakis, and J. Menéndez, “Deviations from Vegard’s law in semiconductor thin films measured with X-ray diffraction and Rutherford backscattering: The $\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y$ and $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ cases,” *J. Appl. Phys.*, vol. 122, no. 12, p. 125702, Sep. 2017.
- [51] C. Xu *et al.*, “Mid-infrared (3–8 μm) $\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y$ alloys ($0.15 < y < 0.30$): Synthesis, structural, and optical properties,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 114, no. 21, p. 212104, May 2019.
- [52] R. People and J. C. Bean, “Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x/\text{Si}$ strained-layer heterostructures,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 47, no. 3, pp. 322–324, Jun. 1985.
- [53] R. People and J. C. Bean, “Erratum: Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ strained-layer heterostructures (Appl. Phys. Lett.(1986) 47 322 (229)),” *Applied Physics Letters*, vol. 49, no. 4. American Institute of PhysicsAIP, p. 229,

04-Aug-1986.

- [54] R. E. Camacho-Aguilera *et al.*, “An electrically pumped germanium laser,” *Opt. Express*, vol. 20, no. 10, p. 11316, May 2012.
- [55] S. Oguz, W. Paul, T. F. Deutsch, B. Y. Tsaur, and D. V. Murphy, “Synthesis of metastable, semiconducting Ge-Sn alloys by pulsed UV laser crystallization,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 43, no. 9, pp. 848–850, Aug. 1983.
- [56] S. I. Shah, J. E. Greene, L. L. Abels, Q. Yao, and P. M. Raccah, “Growth of single-crystal metastable $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ alloys on Ge(100) and GaAs(100) substrates,” *J. Cryst. Growth*, vol. 83, no. 1, pp. 3–10, May 1987.
- [57] K. A. Bratland *et al.*, “Sn-mediated Ge/Ge(001) growth by low-temperature molecular-beam epitaxy: Surface smoothening and enhanced epitaxial thickness,” *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 4, p. 44904, Feb. 2005.
- [58] E. Kasper, J. Werner, M. Oehme, S. Escoubas, N. Burle, and J. Schulze, “Growth of silicon based germanium tin alloys,” in *Thin Solid Films*, 2012, vol. 520, no. 8, pp. 3195–3200.
- [59] M. Oehme *et al.*, “Epitaxial growth of highly compressively strained GeSn alloys up to 12.5% Sn,” *J. Cryst. Growth*, vol. 384, pp. 71–76, Dec. 2013.
- [60] J. Taraci *et al.*, “Optical vibrational and structural properties of $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ alloys by UHV-CVD,” in *Materials Research Society Symposium - Proceedings*, 2002, vol. 692, no. 1, pp. 631–636.
- [61] M. R. Bauer, J. Tolle, A. V. G. Chizmeshya, S. Zollner, J. Menendez, and J. Kouvetakis, “New Ge-Sn materials with adjustable bandgaps and lattice constants,” in *Materials Research Society Symposium - Proceedings*, 2002, vol. 744, no. 1, pp. 49–54.
- [62] C. Xu *et al.*, “Synthesis and Fundamental Studies of Si-Compatible (Si)GeSn and GeSn Mid-IR Systems with Ultrahigh Sn Contents,” *Chem. Mater.*, vol. 31, no. 23, pp. 9831–9842, Dec. 2019.
- [63] B. Vincent *et al.*, “Undoped and in-situ B doped GeSn epitaxial growth on Ge by atmospheric pressure-chemical vapor deposition,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 15, p. 152103, Oct. 2011.

- [64] F. Gencarelli *et al.*, “Low-temperature Ge and GeSn chemical vapor deposition using Ge_2H_6 ,” in *Thin Solid Films*, 2012, vol. 520, no. 8, pp. 3211–3215.
- [65] F. Gencarelli *et al.*, “Crystalline Properties and Strain Relaxation Mechanism of CVD Grown GeSn,” *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 2, no. 4, pp. P134–P137, Jan. 2013.
- [66] J. Aubin, J. M. Hartmann, J. P. Barnes, J. B. Pin, and M. Bauer, “Very Low Temperature Epitaxy of Heavily In Situ Phosphorous Doped Ge Layers and High Sn Content GeSn Layers,” *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 6, no. 1, pp. P21–P26, Dec. 2017.
- [67] J. Aubin and J. M. Hartmann, “GeSn growth kinetics in reduced pressure chemical vapor deposition from Ge_2H_6 and SnCl_4 ,” *J. Cryst. Growth*, vol. 482, pp. 30–35, Jan. 2018.
- [68] J. Margetis, S.-Q. Yu, B. Li, and J. Tolle, “Chemistry and kinetics governing hydride/chloride chemical vapor deposition of epitaxial $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$,” *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 37, no. 2, p. 021508, Mar. 2019.
- [69] S. Wirths *et al.*, “Epitaxial Growth of $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ by Reduced Pressure CVD Using SnCl_4 and Ge_2H_6 ,” *ECS Trans.*, vol. 50, no. 9, pp. 885–893, Mar. 2013.
- [70] S. Wirths *et al.*, “Reduced Pressure CVD Growth of Ge and $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ Alloys,” *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 2, no. 5, pp. N99–N102, Mar. 2013.
- [71] J. Margetis *et al.*, “Growth and Characterization of Epitaxial $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ Alloys and Heterostructures Using a Commercial CVD System,” *ECS Trans.*, vol. 64, no. 6, pp. 711–720, Aug. 2014.
- [72] J. Margetis *et al.*, “Fundamentals of $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ and $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x$ RPCVD epitaxy,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 70, pp. 38–43, Nov. 2017.
- [73] S. Assali, J. Nicolas, S. Mukherjee, A. Dijkstra, and O. Moutanabbir, “Atomically uniform Sn-rich GeSn semiconductors with 3.0–3.5 μm room-temperature optical emission,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 112, no. 25, p. 251903, Jun. 2018.
- [74] B. Claflin, G. Grzybowski, and A. Kiefer, “Growth of GeSn/Ge superlattices by remote plasma-enhanced chemical vapor deposition,” in *IEEE Photonics Society Summer Topical Meeting Series 2019, SUM 2019*, 2019.
- [75] G. Grzybowski, M. E. Ware, A. Kiefer, and B. Claflin, “Design of a remote plasma-

- enhanced chemical vapor deposition system for growth of tin containing group-IV alloys,” *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 38, no. 6, p. 062209, Nov. 2020.
- [76] B. Claflin, G. J. Grzybowski, M. E. Ware, S. Zollner, and A. M. Kiefer, “Process for Growth of Group-IV Alloys Containing Tin by Remote Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition,” *Front. Mater.*, vol. 7, p. 44, Mar. 2020.
- [77] E. Azrak *et al.*, “Growth of In-Plane $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ Nanowires with 22 at. % Sn Using a Solid–Liquid–Solid Mechanism,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 45, pp. 26236–26242, Nov. 2018.
- [78] J. Nützel and G. Abstreiter, “Segregation and diffusion on semiconductor surfaces,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 53, no. 20, pp. 13551–13558, May 1996.
- [79] S. Wirths and Z. Forschungszentrum Jülich GmbH Verlag, *Group IV Epitaxy for Advanced Nano- and Optoelectronic Applications*. Forschungszentrum Jülich GmbH Zentralbibliothek, Verlag, 2016.
- [80] H. Johll, M. Samuel, R. Y. Koo, H. C. Kang, Y. C. Yeo, and E. S. Tok, “Influence of hydrogen surface passivation on Sn segregation, aggregation, and distribution in $\text{GeSn}/\text{Ge}(001)$ materials,” *J. Appl. Phys.*, vol. 117, no. 20, p. 205302, May 2015.
- [81] J. M. Hartmann *et al.*, “Reduced pressure-chemical vapor deposition of Ge thick layers on $\text{Si}(001)$ for 1.3-1.55- μm photodetection,” *J. Appl. Phys.*, vol. 95, no. 10, pp. 5905–5913, May 2004.
- [82] A. Nayfeh, C. O. Chui, K. C. Saraswat, and T. Yonehara, “Effects of hydrogen annealing on heteroepitaxial-Ge layers on Si: Surface roughness and electrical quality,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 14, pp. 2815–2817, Oct. 2004.
- [83] H.-C. Luan *et al.*, “High-quality Ge epilayers on Si with low threading-dislocation densities,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, no. 19, pp. 2909–2911, Nov. 1999.
- [84] R. R. Reeber and K. Wang, “Thermal expansion and lattice parameters of group IV semiconductors,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 46, no. 2–3, pp. 259–264, Nov. 1996.
- [85] G. Grzybowski, R. T. Beeler, L. Jiang, D. J. Smith, J. Kouvetsakis, and J. Menéndez, “Next generation of $\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y$ ($y = 0.01\text{--}0.09$) alloys grown on $\text{Si}(100)$ via Ge_3H_8 and SnD_4 : Reaction kinetics and tunable emission,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 7, p. 72105, Aug.

2012.

- [86] J. Margetis, S.-Q. Yu, N. Bhargava, B. Li, W. Du, and J. Tolle, “Strain engineering in epitaxial $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$: a path towards low-defect and high Sn-content layers,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 32, no. 12, p. 124006, Dec. 2017.
- [87] J. Aubin *et al.*, “Growth and structural properties of step-graded, high Sn content GeSn layers on Ge,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 32, no. 9, p. 094006, Sep. 2017.
- [88] J. Aubin *et al.*, “Impact of thickness on the structural properties of high tin content GeSn layers,” *J. Cryst. Growth*, vol. 473, pp. 20–27, Sep. 2017.
- [89] S. Assali, J. Nicolas, and O. Moutanabbir, “Enhanced Sn incorporation in GeSn epitaxial semiconductors via strain relaxation,” *J. Appl. Phys.*, vol. 125, no. 2, p. 025304, 2019.
- [90] O. Moutanabbir *et al.*, “Monolithic infrared silicon photonics: The rise of (Si)GeSn semiconductors,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 118, no. 11, p. 110502, Mar. 2021.
- [91] J.-M. Hartmann, M. Frauenrath, and J. Richy, “Epitaxy of Pseudomorphic GeSn Layers with Germane (GeH_4) or Digermane (Ge_2H_6) as Ge Precursors and Tin Tetrachloride (SnCl_4) as the Sn Precursor,” *ECS Trans.*, vol. 98, no. 5, p. 225, Sep. 2020.
- [92] P. F. Fewster, “X-ray analysis of thin films and multilayers,” *Reports Prog. Phys.*, vol. 59, no. 11, pp. 1339–1407, Nov. 1996.
- [93] H. J. McSkimin, “Measurement of Elastic Constants at Low Temperatures by Means of Ultrasonic Waves—Data for Silicon and Germanium Single Crystals, and for Fused Silica,” *J. Appl. Phys.*, vol. 24, no. 8, p. 988, Jun. 2004.
- [94] J. Kouvettakis, J. Menendez, and A. V. G. Chizmeshya, “TIN-BASED GROUP IV SEMICONDUCTORS: New Platforms for Opto- and Microelectronics on Silicon,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 36, no. 1, pp. 497–554, Aug. 2006.
- [95] R. E. Smallman and A. H. W. Ngan, “Modern Physical Metallurgy: Eighth Edition,” *Mod. Phys. Metall. Eighth Ed.*, pp. 1–697, 2013.
- [96] L. M. Gordon and D. Joester, “Mapping residual organics and carbonate at grain boundaries and the amorphous interphase in mouse incisor enamel,” *Front. Physiol.*, vol. 6, no. MAR, p. 57, Mar. 2015.

- [97] “Novel Magnetic Material Discovered in Meteorite - SPring-8 Web Site.” [Online]. Available: http://www.spring8.or.jp/en/news_publications/research_highlights/no_51/. [Accessed: 13-Jul-2021].
- [98] V. Reboud *et al.*, “Optically pumped GeSn micro-disks with 16% Sn lasing at 3.1 μm up to 180 K,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 111, no. 9, p. 092101, Aug. 2017.
- [99] C. L. Senaratne, J. D. Gallagher, T. Aoki, J. Kouvetakis, and J. Menéndez, “Advances in Light Emission from Group-IV Alloys via Lattice Engineering and n-Type Doping Based on Custom-Designed Chemistries,” *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 20, pp. 6033–6041, Oct. 2014.
- [100] J. P. Fleurial, “Si-Ge-Metal Ternary Phase Diagram Calculations,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, no. 9, p. 2928, 1990.
- [101] H.-S. Lan, S. T. Chang, and C. W. Liu, “Semiconductor, topological semimetal, indirect semimetal, and topological Dirac semimetal phases of $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 95, no. 20, p. 201201, May 2017.
- [102] J. A. Van Vechten and J. C. Phillips, “New Set of Tetrahedral Covalent Radii,” *Phys. Rev. B*, vol. 2, no. 6, pp. 2160–2167, Sep. 1970.
- [103] R. Loo *et al.*, “Epitaxial GeSn: impact of process conditions on material quality,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 33, no. 11, p. 114010, Nov. 2018.
- [104] D. Weisshaupt, P. Jahandar, G. Colston, P. Allred, J. Schulze, and M. Myronov, “Impact of Sn segregation on $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ epi-layers growth by RP-CVD,” in *2017 40th International Convention on Information and Communication Technology, Electronics and Microelectronics (MIPRO)*, 2017, pp. 43–47.
- [105] Y. Feutelais, B. Legendre, and S. G. Fries, “Thermodynamic evaluation of the system germanium-tin,” *Calphad*, vol. 20, no. 1, pp. 109–123, Mar. 1996.
- [106] J. Piao, R. Beresford, T. Licata, W. I. Wang, and H. Homma, “Molecular-beam epitaxial growth of metastable $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ alloys,” *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 8, no. 2, p. 221, Mar. 1990.
- [107] J. M. Hartmann, A. Abbadie, J. P. Barnes, J. M. Fédéli, T. Billon, and L. Vivien, “Impact of

the H₂ anneal on the structural and optical properties of thin and thick Ge layers on Si; Low temperature surface passivation of Ge by Si,” *J. Cryst. Growth*, vol. 312, no. 4, pp. 532–541, Feb. 2010.

- [108] J. Zhang, X. Deng, D. Swenson, S. A. Hackney, and M. Krishnamurthy, “Formation of nanoscale trenches and wires as a pathway to phase-separation in strained epitaxial Ge-Sn alloys,” *Thin Solid Films*, vol. 357, no. 1, pp. 85–89, Dec. 1999.
- [109] X. Deng, B.-K. Yang, S. A. Hackney, M. Krishnamurthy, and D. R. M. Williams, “Formation of Self-Assembled Quantum Wires during Epitaxial Growth of Strained GeSn Alloys on Ge(100): Trench Excavation by Migrating Sn Islands,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, no. 5, pp. 1022–1025, Feb. 1998.
- [110] A. H. Cottrell, “Theory of dislocations,” *Prog. Met. Phys.*, vol. 1, no. 1, pp. 77–96, 1949.
- [111] M. Legros, G. Dehm, E. Arzt, and T. J. Balk, “Observation of giant diffusivity along dislocation cores.,” *Science*, vol. 319, no. 5870, pp. 1646–9, Mar. 2008.
- [112] M. Garbrecht, B. Saha, J. L. Schroeder, L. Hultman, and T. D. Sands, “Dislocation-pipe diffusion in nitride superlattices observed in direct atomic resolution,” *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, p. 46092, Aug. 2017.
- [113] T. E. Volin, K. H. Lie, and R. W. Balluffi, “Measurement of rapid mass transport along individual dislocations in aluminum,” *Acta Metall.*, vol. 19, no. 4, pp. 263–274, Apr. 1971.
- [114] N. K. Balliger and R. W. K. Honeycombe, “Coarsening of vanadium carbide, carbonitride, and nitride in low-alloy steels,” *Met. Sci.*, vol. 14, no. 4, pp. 121–133, Apr. 1980.
- [115] R. J. Gaboriaud, “Dislocation core and pipe diffusion in Y₂O₃,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 13, p. 135410, Jul. 2009.
- [116] T. Watanabe and S. Karashima, “On the strain-enhanced diffusion of α-iron,” *Phys. status solidi*, vol. 42, no. 2, pp. 749–756, Jan. 1970.
- [117] A. Varschavsky and E. Donoso, “Modelling the kinetics of solute segregation to partial dislocations in cold-rolled copper alloys,” *Mater. Lett.*, vol. 31, no. 3–6, pp. 239–245, Jun. 1997.
- [118] R. People and J. C. Bean, “Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for

- Ge GexSi_{1-x}/Si strained-layer heterostructures," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 47, no. 3, pp. 322–324, Aug. 1985.
- [119] R. People and J. C. Bean, "Erratum: Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for Ge_xSi_{1-x}/Si strained-layer heterostructures [Appl. Phys. Lett. 47, 322 (1985)]," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 49, no. 4, pp. 229–229, Jul. 1986.
- [120] W. Wang, Q. Zhou, Y. Dong, E. S. Tok, and Y.-C. Yeo, "Critical thickness for strain relaxation of Ge_{1-x}Sn_x ($x \leq 0.17$) grown by molecular beam epitaxy on Ge(001)," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 23, p. 232106, Jun. 2015.
- [121] W. Wang, Y. Dong, Q. Zhou, E. S. Tok, and Y.-C. Yeo, "Germanium–tin interdiffusion in strained Ge/GeSn multiple-quantum-well structure," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 49, no. 22, p. 225102, Jun. 2016.
- [122] A. H. Cottrell and B. A. Bilby, "Dislocation Theory of Yielding and Strain Ageing of Iron," *Proc. Phys. Soc. Sect. A*, vol. 62, no. 1, pp. 49–62, Jan. 1949.
- [123] B. Bonef, R. D. Shah, and K. Mukherjee, "Fast Diffusion and Segregation along Threading Dislocations in Semiconductor Heterostructures," *Nano Lett.*, vol. 19, no. 3, pp. 1428–1436, Mar. 2019.
- [124] É. V. Dobrokhotov, "Diffusion in dislocation germanium and the model of a liquid dislocation core," *Phys. Solid State*, vol. 47, no. 12, pp. 2257–2261, 2005.
- [125] S. Wu, L. Zhang, B. Son, Q. Chen, H. Zhou, and C. S. Tan, "Insights into the Origins of Guided Microtrenches and Microholes/rings from Sn Segregation in Germanium–Tin Epilayers," *J. Phys. Chem. C*, vol. 124, no. 37, pp. 20035–20045, Sep. 2020.
- [126] S. W. Ong, B. L. Ong, H. C. Kang, and E. S. Tok, "In-situ real-time observation of sn-rich dots and wires during annealing of GeSn epitaxial films," *2019 IEEE 9th Int. Nanoelectron. Conf. INEC 2019*, Jul. 2019.
- [127] S. Mukherjee, S. Assali, and O. Moutanabbir, "Atomic Pathways of Solute Segregation in the Vicinity of Nanoscale Defects," *Nano Lett.*, vol. 21, no. 23, pp. 9882–9888, Dec. 2021.
- [128] W. Wang, L. Li, E. S. Tok, and Y.-C. Yeo, "Self-assembly of tin wires via phase transformation of heteroepitaxial germanium-tin on germanium substrate," *J. Appl. Phys.*,

vol. 117, no. 22, p. 225304, Jun. 2015.

- [129] M. E. R. Shanahan, “Simple Theory of ‘Stick-Slip’ Wetting Hysteresis,” *Langmuir*, vol. 11, no. 3, pp. 1041–1043, Mar. 2002.
- [130] S. Curiotto, F. Leroy, F. Cheynis, and P. Müller, “Self-propelled motion of Au–Si droplets on Si(111) mediated by monoatomic step dissolution,” *Surf. Sci.*, vol. 632, pp. 1–8, Feb. 2015.
- [131] A. Dobbie *et al.*, “Ultra-high hole mobility exceeding one million in a strained germanium quantum well,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 17, p. 172108, Oct. 2012.
- [132] C. Morrison and M. Myronov, “Electronic transport anisotropy of 2D carriers in biaxial compressive strained germanium,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 111, no. 19, p. 192103, Nov. 2017.
- [133] A. Sammak *et al.*, “Shallow and Undoped Germanium Quantum Wells: A Playground for Spin and Hybrid Quantum Technology,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 29, no. 14, p. 1807613, Apr. 2019.
- [134] M. A. Eriksson *et al.*, “Spin-based quantum dot quantum computing in silicon,” *Quantum Inf. Process.*, vol. 3, no. 1–5, pp. 133–146, Oct. 2004.
- [135] L. Witters *et al.*, “Strained Germanium Gate-All-Around pMOS Device Demonstration Using Selective Wire Release Etch Prior to Replacement Metal Gate Deposition,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 64, no. 11, pp. 4587–4593, Nov. 2017.
- [136] Y. Hoshina, K. Iwasaki, A. Yamada, and M. Konagai, “First-principles analysis of indirect-to-direct band gap transition of ge under tensile strain,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 48, no. 4 PART 2, pp. 4–125, Apr. 2009.
- [137] K. Guilloy *et al.*, “Germanium under High Tensile Stress: Nonlinear Dependence of Direct Band Gap vs Strain,” *ACS Photonics*, vol. 3, no. 10, pp. 1907–1911, Oct. 2016.
- [138] X. Sun, J. Liu, L. C. Kimerling, and J. Michel, “Direct gap photoluminescence of n-type tensile-strained Ge-on-Si,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 1, p. 11911, Jul. 2009.
- [139] J. R. Sánchez-Pérez *et al.*, “Direct-bandgap light-emitting germanium in tensilely strained nanomembranes,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 108, no. 47, pp. 18893–18898, Nov. 2011.

- [140] A. Ghrib *et al.*, “Tensile-strained germanium microdisks,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 22, p. 221112, Jun. 2013.
- [141] D. Jung *et al.*, “Highly tensile-strained Ge/InAlAs nanocomposites,” *Nat. Commun.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–7, Jan. 2017.
- [142] N. Pavarelli *et al.*, “Optical emission of a strained direct-band-gap ge quantum well embedded inside InGaAs alloy layers,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, no. 17, p. 177404, Apr. 2013.
- [143] D. Zhang, W. Lou, M. Miao, S. C. Zhang, and K. Chang, “Interface-induced topological insulator transition in GaAs/Ge/GaAs quantum wells,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 111, no. 15, p. 156402, Oct. 2013.
- [144] R. A. Soref and L. Friedman, “Direct-gap Ge/GeSn/Si and GeSn/Ge/Si heterostructures,” *Superlattices Microstruct.*, vol. 14, no. 2–3, pp. 189–193, Sep. 1993.
- [145] S. Takeuchi, A. Sakai, O. Nakatsuka, M. Ogawa, and S. Zaima, “Tensile strained Ge layers on strain-relaxed $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ /virtual Ge substrates,” *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 1, pp. 159–162, Nov. 2008.
- [146] S. Wirths *et al.*, “Band engineering and growth of tensile strained Ge/(Si)GeSn heterostructures for tunnel field effect transistors,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 19, p. 192103, May 2013.
- [147] S. Wirths *et al.*, “High- k gate stacks on low bandgap tensile strained ge and gesn alloys for field-effect transistors,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 1, pp. 62–67, Jan. 2015.
- [148] J. J. L. Morton, D. R. McCamey, M. A. Eriksson, and S. A. Lyon, “Embracing the quantum limit in silicon computing,” *Nature*, vol. 479, no. 7373. Nature Publishing Group, pp. 345–353, 17-Nov-2011.
- [149] J. J. Pla *et al.*, “A single-atom electron spin qubit in silicon,” *Nature*, vol. 489, no. 7417, pp. 541–544, Sep. 2012.
- [150] R. Maurand *et al.*, “A CMOS silicon spin qubit,” *Nat. Commun.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–6, Nov. 2016.
- [151] H. Watzinger *et al.*, “A germanium hole spin qubit,” *Nat. Commun.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–6,

Dec. 2018.

- [152] G. Scappucci *et al.*, “The germanium quantum information route,” *Nature Reviews Materials*. Nature Research, pp. 1–18, 21-Dec-2020.
- [153] O. Moutanabbir, S. Assali, A. Attiaoui, and P. Del Vecchio, “WO2020243831A1 - Quantum heterostructures, related devices and methods for manufacturing the same,” 2019.
- [154] S. Assali *et al.*, “(Invited) (Si)GeSn Semiconductors for Integrated Optoelectronics, Quantum Electronics, and More,” *ECS Meet. Abstr.*, vol. MA2019-02, no. 25, p. 1162, Sep. 2019.
- [155] S. Assali, A. Attiaoui, P. Del Vecchio, S. Mukherjee, J. Nicolas, and O. Moutanabbir, “A Light-Hole Quantum Well on Silicon,” Dec. 2021.
- [156] T. Ungár, “Microstructural parameters from X-ray diffraction peak broadening,” *Scr. Mater.*, vol. 51, no. 8 SPEC. ISS., pp. 777–781, Oct. 2004.
- [157] V. Srikant, J. S. Speck, and D. R. Clarke, “Mosaic structure in epitaxial thin films having large lattice mismatch,” *J. Appl. Phys.*, vol. 82, no. 9, pp. 4286–4295, Nov. 1997.
- [158] J. J. Olivero and R. L. Longbothum, “Empirical fits to the Voigt line width: A brief review,” *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 17, no. 2, pp. 233–236, Feb. 1977.
- [159] G. K. Williamson and W. H. Hall, “X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram,” *Acta Metall.*, vol. 1, no. 1, pp. 22–31, Jan. 1953.
- [160] T. Metzger *et al.*, “Defect structure of epitaxial GaN films determined by transmission electron microscopy and triple-axis X-ray diffractometry,” *Philos. Mag. A Phys. Condens. Matter, Struct. Defects Mech. Prop.*, vol. 77, no. 4, pp. 1013–1025, 1998.
- [161] M. R. Bobea, “High Resolution X-ray Diffraction Characterization of III-Nitride Semiconductors: Bulk Crystals and Thin Films,” North Carolina State University, Ann Arbor, 2015.
- [162] C. Claeys and E. Simoen, *Extended Defects in Germanium. Fundamental and Technological Aspects*. Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- [163] Y. B. Bolkhovityanov and L. V. Sokolov, “Ge-on-Si films obtained by epitaxial growing: Edge dislocations and their participation in plastic relaxation,” *Semiconductor Science and*

Technology, vol. 27, no. 4. IOP Publishing, p. 043001, 04-Apr-2012.

- [164] P. Gay, P. B. Hirsch, and A. Kelly, “The estimation of dislocation densities in metals from X-ray data,” *Acta Metall.*, vol. 1, no. 3, pp. 315–319, May 1953.
- [165] K. R. Khiangte *et al.*, “Dislocation density and strain-relaxation in $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ layers grown on Ge/Si (0 0 1) by low-temperature molecular beam epitaxy,” *J. Cryst. Growth*, vol. 470, pp. 135–142, Jul. 2017.
- [166] V. M. Kaganer, O. Brandt, A. Trampert, and K. H. Ploog, “X-ray diffraction peak profiles from threading dislocations in GaN epitaxial films,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 72, no. 4, p. 045423, Jul. 2005.
- [167] J. E. Ayers, “The measurement of threading dislocation densities in semiconductor crystals by X-ray diffraction,” *J. Cryst. Growth*, vol. 135, no. 1–2, 1994.