

**Titre:** Caractérisation et modélisation de la croissance épitaxiale et de la relaxation des contraintes dans les hétérostructures semi-conductrices  
**Title:**

**Auteur:** Patrick Desjardins  
**Author:**

**Date:** 1996

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Desjardins, P. (1996). Caractérisation et modélisation de la croissance épitaxiale et de la relaxation des contraintes dans les hétérostructures semi-conductrices  
**Citation:** [Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.  
<https://publications.polymtl.ca/8958/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**  
Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:**  
PolyPublie URL: <https://publications.polymtl.ca/8958/>

**Directeurs de recherche:** Rémo A. Masut, & Gilles L'Espérance  
**Advisors:**

**Programme:** Non spécifié  
**Program:**

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

CARACTÉRISATION ET MODÉLISATION DE LA CROISSANCE ÉPITAXIALE  
ET DE LA RELAXATION DES CONTRAINTES DANS LES  
HÉTÉROSTRUCTURES SEMI-CONDUCTRICES

PATRICK DESJARDINS  
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIAE DOCTOR (PH.D.)  
(GÉNIE PHYSIQUE)  
DÉCEMBRE 1996

© Patrick Desjardins, 1996.



National Library  
of Canada

Bibliothèque nationale  
du Canada

Acquisitions and  
Bibliographic Services

Acquisitions et  
services bibliographiques

395 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

395, rue Wellington  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

*Your file Votre référence*

*Our file Notre référence*

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-26418-1

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée :

CARACTÉRISATION ET MODÉLISATION DE LA CROISSANCE ÉPITAXIALE  
ET DE LA RELAXATION DES CONTRAINTES DANS LES  
HÉTÉROSTRUCTURES SEMI-CONDUCTRICES

présentée par : DESJARDINS, Patrick

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

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

M. WERTHEIMER, Michel R., D.Sc.A., président

M. MASUT, Remo A., Ph.D., membre et directeur de recherche

M. L'ESPÉRANCE, Gilles, Ph.D., membre et co-directeur de recherche

M. ROORDA, Sjoerd, Ph.D., membre

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



## Résumé

L'objectif général de cette thèse était de contribuer à la caractérisation et à la modélisation des processus microscopiques de la croissance épitaxiale et des phénomènes de relaxation élastique et plastique dans les structures semi-conductrices. Ces objectifs ont été remplis en étudiant trois aspects particuliers de la croissance épitaxiale : la relaxation des contraintes par la génération de dislocations de désaccord paramétrique dans les multicouches InAsP/InP sur InP(001), la modélisation de la croissance épitaxiale dans un mode de propagation des marches sur les surfaces double-domaines, et la caractérisation de la microstructure et de la relaxation dans les multicouches à contraintes compensées GaInP/InAsP déposées sur InP(001).

Une combinaison d'analyses de microscopie électronique en transmission et de diffraction de rayons x à haute résolution a été utilisée pour déterminer les déformations exactes de la maille cristalline dans des hétérostructures à puits quantiques multiples InAsP/InP fabriquées par épitaxie en phase vapeur aux organo-métalliques sur InP(001) en utilisant le triméthylindium, le terbutylarsine et la phosphine comme précurseurs. Les structures relaxées plastiquement sont caractérisées par des dislocations de désaccord paramétrique localisées exclusivement (i) à l'interface entre la couche tampon et la multicouche et (ii) à l'interface entre la multicouche et la couche d'encapsulation. Les spectres d'absorption optique mesurés à basse température montrent des transitions excitoniques bien résolues qui sont décalées en énergie sous l'effet de la relaxation. Ces spectres sont analysés à l'aide d'une solution à l'équation de Schrödinger dans le formalisme de la fonction enveloppe dans le cadre du modèle de Bastard-Marzin. Les énergies des principales transitions impliquant des trous lourds et des trous légers sont prédites correctement

pour tous les échantillons permettant ainsi de déterminer la discontinuité de la bande de conduction. Les énergies de liaison des excitons de trous lourds et légers sont respectivement de 5-7 meV et de 2-5 meV. La valeur absolue de la discontinuité de la bande de conduction (exprimée en meV) est en accord avec les prédictions du modèle des dipôles quantiques de Tersoff lorsque l'énergie du milieu de la bande interdite de l'InAsP est calculée par une interpolation linéaire entre les valeurs pour les composés binaires InAs et InP. La valeur absolue de la discontinuité de la bande de conduction (en meV), donnée par la composition de la couche ternaire, ne varie pas significativement avec le degré de relaxation plastique de la multicouche. Cependant, l'effet de la relaxation des contraintes sur les bandes interdites de InP et InAsP provoque une augmentation apparente de la discontinuité de la bande de conduction qui passe de 72 à 82% de la différence des bandes interdites partiellement relaxées lorsque la relaxation passe de 0 à 17%.

D'autre part, un modèle analytique général est présenté pour la simulation de la croissance épitaxiale par propagation des marches sur des surfaces double-domaines composées de terrasses de type *A* et de terrasses de type *B* en alternance. Des termes distincts sont utilisés pour les probabilités d'attachement et de saut des adatoms aux marches ascendantes et descendantes sur chacun des deux types de terrasses. Le modèle est utilisé pour suivre l'évolution des distributions de largeurs des terrasses lors du dépôt de couches minces, en se concentrant principalement sur le cas où la migration des adatoms est limitée aux terrasses adjacentes. Des asymétries d'attachement positives  $\Delta a$  (i.e., une plus grande probabilité d'attachement aux marches ascendantes) mènent, comme dans le cas des surfaces mono-domaines, à une lente égalisation des distributions de largeurs de terrasses. Cependant, même de très petites valeurs négatives de  $\Delta a$  provoquent une rapide augmentation des fluctuations

de largeurs de terrasses avec une tendance à former des agglomérats de marches et des marches de hauteur di-atomique. Les deux distributions de largeurs de terrasses divergent essentiellement après l'initiation de la croissance étant donné que chaque terrasse est bordée par deux terrasses du type opposé et que des migrations à faible portée sont suffisantes pour stabiliser les largeurs moyennes des deux distributions. La fraction de la surface  $f_{A(B)}$  couverte par des terrasses de type  $A$  ( $B$ ) augmente aux dépens des terrasses  $B$  ( $A$ ) lorsque  $\Delta a_{B(A)} > \Delta a_{A(B)}$ . Les largeurs moyennes des terrasses en régime permanent sont atteintes rapidement, en quelques monocouches seulement. Cependant, l'écart-type  $\sigma$  de la distribution de largeurs des terrasses évolue lentement vers le régime permanent selon  $\sigma_{A(B)} \propto \exp(-\Delta a_{A(B)} \theta / \lambda^2)$  pour  $\Delta a_{A,B} > 0$  où  $\theta$  est le nombre de monocouches déposées et  $\lambda$  est la longueur (période) de la fluctuation des largeurs des terrasses. L'introduction de la migration multi-terrasses décroît, dans certaines conditions, le rythme auquel les distributions de largeurs divergent et introduit des oscillations de  $\sigma_{A,B}(\theta)$ . Les résultats de la simulation sont comparés avec les données expérimentales disponibles.

Finalement, les différents mécanismes responsables de la relaxation des multicouches à contraintes compensées GaInP/InAsP déposées par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (OMVPE) ont été étudiés par une combinaison d'analyses de microscopie électronique en transmission (MET), de diffraction de rayons x à haute résolution (DRXHR) et de cartographie de l'espace réciproque (RLM). Les effets du désaccord paramétrique  $|f|$  et de l'énergie totale de contrainte  $\varepsilon_T$  sur les mécanismes de relaxation ont été examinés séparément. De plus, l'effet de la température de croissance  $T_s$  sur le développement d'instabilités morphologiques a été étudié. Pour les structures composées d'un petit nombre de périodes de super-réseau,  $N=10$ , MET et DRXHR indiquent que la relaxation des contraintes a principalement

lieu via la formation d'inhogénéités aux interfaces lorsque le désaccord de maille  $|f|$  augmente (au moins jusqu'à  $|f| = 1\%$ , le plus grand désaccord de maille utilisé dans ces expériences). D'autre part, lorsque la grandeur du désaccord de maille est maintenue constante, augmenter le nombre de périodes mène éventuellement à la génération massive de dislocations dans la multicouche. Ainsi, pour  $|f| = 0,75\%$ , la fin de la croissance cohérente est observée autour de la 14-15<sup>e</sup> période pour un échantillon de 50 périodes. Cependant, les structures à contraintes compensées peuvent être dans un état métastable car, pour un échantillon de 20 périodes de même composition, toutes les couches sont planes et aucune dislocation n'est visible. Finalement, nous avons observé que la température de croissance  $T_s$  a un effet draconien sur la morphologie des couches : une augmentation de  $T_s$  de 620 à 680°C en gardant tous les autres paramètres constants mène à de fortes modulations latérales ainsi qu'à la génération de dislocations dans les structures. L'analyse du contraste de diffraction en MET sur les vues planes montre une anisotropie significative de la densité de dislocations et des structures allongées dans la direction  $[1\bar{1}0]$ . Ces résultats peuvent être utilisés comme lignes directrices pour la croissance OMVPE de structures de haute qualité pour la fabrication de dispositifs.

## Abstract

The primary objective of this thesis is to contribute to the characterization and to the modeling of the microscopic processes of epitaxial growth and strain relaxation in semiconductor heterostructures. These objectives were achieved by studying three specific aspects of epitaxial growth: the strain relaxation of InAsP/InP heterostructures deposited on InP(001); the modeling of step-flow epitaxial growth on two-domain surfaces; and characterization of the microstructure and the strain relaxation of strain-compensated GaInP/InAsP multilayers deposited on InP(001).

A combination of transmission electron microscopy and high-resolution x-ray diffraction analyses has been used to determine the exact strain in each layer of InAsP/InP multiple-quantum-well structures grown by metalorganic vapor phase epitaxy on InP(001) using trimethylindium, tertiarybutylarsine, and phosphine as precursors. The strain-relaxed structures are characterized by misfit dislocations located exclusively (i) at the interface between the buffer layer and the multilayer, and (ii) at the interface between the multilayer and the cap layer. The low-temperature optical absorption spectra show well-resolved excitonic transitions that are significantly shifted by strain relaxation. The spectra are analyzed with a solution to the Schrödinger equation in the envelope function formalism using the Bastard-Marzin model. The energies for the major transitions involving light- and heavy-holes are predicted accurately for all samples, allowing the determination of the heterojunction band offset. The heavy- and light-hole exciton binding energies deduced from that analysis range from 5 to 7 meV and 2 to 5 meV, respectively. The absolute values of the conduction band offset (expressed in meV) are consistent with the predictions of the quantum dipole model when calculating the midgap energy using a linear

interpolation for the InAsP ternary composition between the values for the binaries InAs and InP. The absolute value of conduction band offset (in meV), which is dictated by the composition of the ternary layer, does not significantly depend on the degree of strain relaxation of the multilayer. However, the effect of this strain-relaxation on the InP and InAsP band gaps causes the conduction band offset to apparently increase from 72 to 82% of the partially-strained band gap difference when the strain-relaxation increases from 0 to 17%.

Furthermore, a general analytical model is presented for the simulation of step-flow epitaxial growth on two-domain surfaces composed of alternating type-*A* and type-*B* terraces. Separate terms are included for adatom attachment and crossing probabilities at ascending and descending steps on each of the two terrace types. The model is used to follow the evolution of terrace size distributions during deposition, focusing primarily on the case of single-terrace adatom migration. Positive attachment asymmetries  $\Delta a$  (i.e., a larger attachment probability at ascending steps) were found, as in the case for one-domain surfaces, to lead to a slow smoothing of size distribution fluctuations. However, even very small negative  $\Delta a$  values result in a rapid increase in fluctuation amplitudes with a tendency toward step bunching and the formation of double-height steps. The two terrace size distributions diverge essentially upon initiating growth since each terrace is bordered by two terraces of the opposite type and only short-range migration is required to stabilize the average widths of the two distributions. Fractional surface coverages  $f_{A(B)}$  of *A* (*B*) terraces increase at the expense of *B* (*A*) terraces when  $\Delta a_{B(A)} > \Delta a_{A(B)}$ . Steady-state average terrace widths are achieved rapidly, within a few monolayers; however, size-distribution standard deviations  $\sigma$  evolve toward steady state slowly (for  $\Delta a_{A,B} > 0$ ) with  $\sigma_{A(B)} \propto \exp(-\Delta a_{A(B)} \theta / \lambda^2)$  where  $\theta$  is the number of deposited monolayers and  $\lambda$  is the fluctuation width. Allowing multi-

terrace migration decreases, under some growth conditions, the rate at which terrace size distributions diverge and introduces oscillations in  $\sigma_{A,B}(\theta)$ . Simulation results are compared with available experimental data.

Finally, the various mechanisms responsible for the strain relaxation of strain-compensated GaInP/InAsP multilayers grown on InP(001) using low-pressure organometallic vapor-phase epitaxy were investigated using a combination of transmission electron microscopy (TEM), high-resolution x-ray diffraction (HRXRD), and reciprocal lattice mapping (RLM). We examined separately the effect of misfit strain  $|f|$  as well as the total strain energy  $\varepsilon_T$  on the strain relaxation mechanisms. We also investigated the effect of the growth temperature  $T_s$  on roughening. For the structures composed of a small number of superlattice periods,  $N = 10$ , TEM and HRXRD indicate that strain relaxation occurs essentially through non-homogeneities at the interfaces for increasing misfit strain  $|f|$  values (at least up to  $|f| = 1\%$ , the largest strain used in these experiments). In comparison, when the magnitude of the misfit strain is kept constant, increasing the number of periods eventually leads to a massive generation of dislocations in the multilayer. For  $|f| = 0.75\%$ , coherency breakdown was observed around the 14 to 15<sup>th</sup> period in a 50-period sample. However, the strain-compensated multilayer structures can be in a metastable state since all layers are perfectly flat and no dislocations are visible in a 20-periods sample with the same misfit strain in the layers. Finally, we observed that the growth temperature  $T_s$  had a drastic effect on the morphology of the layers : increasing  $T_s$  from 620°C to 680°C while keeping all other growth parameters constant introduced large periodic lateral thickness modulations as well as dislocation clusters in the structures. Diffraction contrast analysis in plan-view TEM indicates significant anisotropy with

the features elongated in the  $[1\bar{1}0]$  direction. These results could be used as guidelines for the design of highly perfect and reliable device structures grown by LP-OMVPE.



## Remerciements

La fin des études de doctorat marque une étape importante dans la formation d'un jeune chercheur. Je voudrais donc profiter de cette occasion pour remercier plusieurs personnes qui ont eu un impact majeur sur ma formation à la recherche.

Mon expérience en recherche est très jeune et ce doctorat est certainement très imprégné de la totalité de mes expériences antérieures. Je remercie donc d'abord le professeur Michel Meunier de m'avoir accueilli dans son laboratoire pour un stage d'été pendant mes études de baccalauréat. Cette expérience a été des plus enrichissantes. De plus, elle m'a permis de travailler avec le Dr. Christian Lavoie, à l'époque étudiant de maîtrise. Christian m'a réellement fait découvrir la recherche. Il m'a appris à bien travailler au laboratoire, à questionner la validité des résultats, à chercher à comprendre. Surtout, il m'a transmis son goût pour la recherche.

J'ai ensuite eu la chance de réaliser un projet de fin d'études et un projet de maîtrise sous la direction du professeur Michel Meunier. Nous avons fait beaucoup de science ensemble et nous avons eu beaucoup de plaisir. Je retiendrai aussi les innombrables discussions sur la formation à la recherche et sur le monde de la recherche universitaire. Michel m'aura aussi fait connaître le milieu vers lequel je me dirige en m'impliquant dans la préparation de demandes de subventions, dans l'achat de l'équipement pour le laboratoire; il m'a fait réaliser les coûts de la recherche ainsi que les difficultés liées à son financement. Il m'a aussi fait découvrir l'immense somme de travail qui est réalisée en parallèle avec les travaux de recherche afin que nous, étudiants, puissions bénéficier des meilleures conditions de travail possibles.

Pendant ces mêmes années, j'ai côtoyé M. Ricardo Izquierdo, à l'époque associé de recherche dans le groupe de recherche du professeur Meunier. Tant pour le travail de laboratoire que pour la rédaction d'un article, les conseils et les remarques de Ricardo sont toujours pertinentes. Son aide et ses conseils de tous les jours ont été inestimables.

Mes études de doctorat se sont déroulées au Department of Materials Science de l'University of Illinois at Urbana-Champaign (UIUC), à l'Institut des Sciences des Microstructures (ISM) du Conseil National de Recherches du Canada (CNRC), et au département de génie physique de l'École Polytechnique de Montréal. Il a été très enrichissant de découvrir de nouveaux laboratoires et de nouvelles façons de faire.

Je remercie très sincèrement le professeur Joseph E. Greene (UIUC) de m'avoir accueilli dans son groupe de recherche. Cela m'a permis de découvrir les défis de la recherche sur la croissance épitaxiale. Joe est rapidement devenu un ami et j'ai beaucoup de plaisir à faire de la recherche avec lui. Je le remercie aussi pour son enthousiasme sans borne pour tout projet scientifique et pour son apport scientifique continu tout au long de mes études de doctorat.

Toujours à l'University of Illinois, j'ai eu la chance de faire connaissance avec les professeurs Gert Ehrlich et David Cahill. Les enseignements du professeur Ehrlich sur la thermodynamique et la physique des surfaces resteront toujours gravés dans ma mémoire. Je me considère privilégié d'avoir pu côtoyer un aussi grand scientifique. Les discussions sur la diffusion des atomes sur les surfaces cristallines m'ont été d'un plus grand secours et continuent de m'inspirer dans mes travaux de recherche sur la croissance cristalline. Je remercie également le professeur David Cahill pour les nombreuses discussions sur les surfaces semi-conductrices, sur le développement des

instabilités morphologiques, sur la microscopie à effet tunnel et sur la microscopie à force atomique.

J'ai beaucoup appris en évoluant dans le groupe de recherche du professeur Greene. Dès mon arrivée, le Dr. Ivan Petrov m'a expliqué, entre autres, les rudiments et le potentiel de la microscopie électronique en transmission pour la caractérisation des couches minces. Par ailleurs, le Dr. Mauro Sardela m'a initié à la diffraction de rayons x à triple axe lors d'une courte visite à l'hiver 1996. Je remercie aussi le Dr. Johan Carlsson, mon nouveau collègue de bureau depuis le mois d'août, pour les discussions très enrichissantes. Son expertise sur les transformations de phase nous permet d'aborder les problèmes de croissance cristalline sous un nouveau jour. Finalement, je remercie toutes les autres personnes avec qui j'ai eu l'occasion d'interagir au cours de mes séjours à UTUC.

Lors de mon court passage à l'Institut des sciences des microstructures, j'ai travaillé sous la direction du Dr. Jim Webb et du professeur Michel Meunier. Je les remercie de m'avoir fait confiance pour ce projet. Il est cependant malheureux que des contraintes techniques et financières n'aient jamais permis de réellement démarrer le projet de croissance du silicium par épitaxie par jets moléculaires à partir de précurseurs gazeux.

L'essentiel des travaux présentés dans la thèse a été réalisé à Polytechnique sous la direction des professeurs Remo A. Masut et Gilles L'Espérance. Je les remercie de m'avoir permis de travailler sur ce projet ambitieux qui nécessitait une étroite collaboration entre leurs laboratoires. Je remercie également le professeur Masut pour sa disponibilité et pour les nombreuses discussions scientifiques. J'ai aussi grandement apprécié qu'il me permette de participer à l'enseignement des laboratoires de son cours

de physique et technologie des semi-conducteurs. Mes remerciements s'adressent aussi au professeur Gilles L'Espérance, directeur du Centre de caractérisation microscopique des matériaux (CM)<sup>2</sup>, pour m'avoir donné accès à son laboratoire. Les travaux de microscopie électronique en transmission réalisés au (CM)<sup>2</sup> ont été déterminants, non seulement pour mon projet de doctorat, mais aussi pour de nombreux autres projets de recherche sur la croissance épitaxiale.

Pendant toutes ces années, le professeur Arthur Yelon est demeuré une source constante d'inspiration et de motivation. Je le remercie très chaleureusement pour les nombreuses discussions. Il faut également reconnaître que le professeur Yelon a mis en place le Groupe de recherche en physique et technologie des couches minces (GCM) à l'intérieur duquel ont été effectuées toutes mes activités de recherche à l'École Polytechnique. L'infrastructure du GCM nous donne accès à d'importantes ressources humaines et matérielles. Je suis convaincu que le GCM a une influence extrêmement positive sur la formation de ses jeunes chercheurs. Je remercie aussi le professeur Yelon de m'avoir permis de participer à l'enseignement du cours de cristallographie.

Je remercie très sincèrement le professeur Michel R. Wertheimer d'avoir accepté de présider le jury d'examen de cette thèse. Mes remerciements s'adressent tout aussi au professeur Sjoerd Roorda et au Dr. Jean-Marc Baribeau pour leur participation au jury. La présence du professeur Bruce Ramsay à titre de représentant du doyen est aussi appréciée.

La recherche expérimentale est avant tout un travail d'équipe. Je partage donc la réalisation de ces travaux avec ceux avec qui j'ai eu l'occasion de collaborer au cours des dernières années au laboratoire MOCVD du professeur Masut : Dr. Yahya

Ababou, Dr. Ahmed Bensaada, Dr. Mario Beaudoin, Dr. Zahia Bougrioua, Mme Julie D'Arcy, M. Laurent Isnard, M. Hugues Marchand, M. Jacques-Edmond Paultre, M. Marc Suys et M. Raymond Yip; au département de génie physique : professeur John F. Currie, professeur Arthur Yelon; à l'Université de Montréal : Dr. Abderrahmane Aït-Ouali, professeur John L. Brebner, M. Abderrahim Chennouf, professeur Robert W. Cochrane, Dr. Don Hetherington et professeur Richard Leonelli. Je veux aussi mentionner particulièrement ici que la croissance des échantillons présentés dans la thèse a été réalisée par Dr. Mario Beaudoin, M. Laurent Isnard et M. Hugues Marchand alors que les mesures des propriétés optiques des échantillons InAsP/InP ont été effectuées par le Dr. Mario Beaudoin et par le professeur Richard Leonelli.

J'ai également eu le privilège de participer activement à l'encadrement des stages de recherche de Mme Julie D'Arcy et de M. Jacques-Edmond Paultre lors de leurs études de baccalauréat. Ils auront sans doute souffert de mon emploi du temps trop chargé, en particulier Jacques-Edmond qui a subi les inquiétudes d'un étudiant de doctorat terminant ses travaux expérimentaux avant de quitter pour l'étranger. Je pense toutefois que nous avons réussi à créer un climat propice à l'apprentissage de la recherche et qu'ils auront tout de même apprécié leur séjour parmi nous. Plus que tout, j'espère avoir réussi à leur communiquer mon enthousiasme pour la recherche sur la croissance épitaxiale. Il était très stimulant de les voir évoluer au laboratoire et je dois avouer que leurs nombreuses questions m'ont beaucoup fait apprendre.

Au cours de ces années, j'ai eu la chance de travailler et de faire de la recherche avec des amis. Il s'agit sans doute de l'un des grands avantages de la recherche universitaire. Bien que nous soyons maintenant dispersés, je suis convaincu

que nous aurons un jour l'occasion de collaborer à nouveau. De peur d'en oublier : "Merci à tous".

Merci aussi à Julie D'Arcy, Hugues Marchand et Marie-France Pépin pour la relecture du manuscrit. J'adresse un merci tout particulier à Marie-France pour son aide précieuse lors de la mise en forme du manuscrit et la préparation des figures.

Je remercie également les techniciens du département de génie physique et du Centre de caractérisation microscopique des matériaux. Mes remerciements s'adressent tout particulièrement à M. René Veillette, M. René Lacoursière et M. Joël Bouchard. De plus, je remercie M. Daniel Bardier et M. Michel Roy de Philips Electronique du Canada pour leur support technique tout au long des mes études de doctorat.

Faire de la recherche est dispendieux. Je remercie chaleureusement mes directeurs de recherche, professeur Remo A. Masut et professeur Gilles L'Espérance, pour leur support financier tout au long de mes études de doctorat. Je savais que je pourrais compléter toutes les expériences nécessaires pour mes travaux de doctorat, malgré les coûts élevés de la recherche

Je remercie le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie (CRSNG) du Canada et le Fonds pour la formation de chercheurs et l'aide à la recherche (FCAR) du Québec pour des bourses d'études supérieures. J'ai également bénéficié d'une bourse de stage dans le cadre du programme d'Action concertée pour la coopération scientifique internationale du FCAR pour un séjour à l'University of Illinois à la fin de mes études de doctorat. Ce même programme de subvention m'a aussi permis de visiter le Center for Microanalysis of Materials de l'University of

Illinois pour apprendre les rudiments des mesures de diffraction de rayons x à triple axe. Les travaux réalisés à l'University of Illinois ont été financés par le U.S. Department of Energy (Materials Science Division), le Semiconductor Research Corporation, le Joint Services Electronics program et le Office of Naval Research. Les recherches effectuées à l'École Polytechnique ont été financées par le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie (CRSNG) du Canada et le Fonds pour la formation de chercheurs et l'aide à la recherche (FCAR) du Québec.

Merci aussi à Marie-France et Sarah pour leur présence et leur support au cours des dernières années.

# Table des matières

<b>RÉSUMÉ .....</b>	<b>IV</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>VIII</b>
<b>REMERCIEMENTS .....</b>	<b>XII</b>
<b>TABLE DES MATIÈRES.....</b>	<b>XIX</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX.....</b>	<b>XXIV</b>
<b>LISTE DES FIGURES .....</b>	<b>XXV</b>
<b>LISTE DES SYMBOLES ET ACRONYMES .....</b>	<b>XXXI</b>
 <b>CHAPITRE 1</b>	
<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>1</b>
 <b>CHAPITRE 2</b>	
<b>OBJECTIFS ET ORGANISATION DE LA THÈSE.....</b>	<b>6</b>
2.1 Contexte de travail et problématique.....	6
2.2 Objectifs .....	9
2.3 Organisation de la thèse .....	11
2.4 Autres publications et communications reliées aux travaux présentés dans la thèse.....	15
 <b>CHAPITRE 3</b>	
<b>INTRODUCTION AUX MODES DE CROISSANCE ÉPITAXIALE ET À LA</b>	
<b>RELAXATION DES CONTRAINTES .....</b>	<b>19</b>
3.1 Modes de croissance épitaxiale .....	20
3.1.1 Modèle de la capillarité hétérogène de la germination .....	22
3.1.2 Morphologie de la surface et modes de croissance .....	25
3.1.3 Croissance par propagation des marches .....	30
3.1.4 Croissance bidimensionnelle et croissance bidimensionnelle multicouches .....	35



3.1.5 Croissance Stranski-Krastanov, îlots relaxés .....	42
3.1.6 Synthèse : diagramme de phase des modes de croissance .....	45
3.2 Relaxation des contraintes en hétéroépitaxie .....	47
3.2.1 Relaxation par la génération de dislocations de désaccord de maille .....	49
3.2.1.1 Modèle d'épaisseur critique de Matthews-Blakeslee .....	52
3.2.1.2 Relaxation des multicouches .....	55
3.2.1.3 Couches métastables.....	59
3.2.2 Instabilités morphologiques .....	61

## CHAPITRE 4

### TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES ..... 69

4.1 Croissance des hétérostructures .....	70
4.2 Diffraction de rayons x.....	71
4.2.1 Diffraction de rayons x à haute résolution à double-axe .....	72
4.2.1.1 Analyse des déformations de la maille cristalline et de la relaxation à partir des courbes de diffraction des réflexions asymétriques .....	75
4.2.1.2 Relaxation d'une couche simple.....	77
4.2.1.3 Relaxation d'une multicouche .....	77
4.2.2 Diffraction de rayons x à triple-axe .....	78
4.3 Microscopie électronique en transmission (MET) .....	85
4.3.1 Préparation des échantillons pour l'observation en MET .....	85
4.3.1.1 Montage des échantillons et polissage mécanique .....	86
4.3.1.2 Amincissage ionique .....	88
4.3.2 Principe de fonctionnement et modes d'observation .....	91
4.4 Comparaison DRXHR - MET .....	95

## CHAPITRE 5

### RELAXATION DES CONTRAINTES PAR LA GÉNÉRATION DE DISLOCATIONS DE DÉSACCORD PARAMÉTRIQUE..... 97

5.1 Épaisseur critique pour la génération de dislocations de désaccord paramétrique et calculs de relaxation des contraintes .....	98
5.2 Propriétés structurales et optiques d'hétérostructures InAsP/InP relaxées plastiquement.....	104
5.2.1 Résumé de l'article.....	107

5.2.2 Abstract .....	109
5.2.3 Introduction .....	110
5.2.2 Experimental .....	112
5.2.3 Results .....	114
5.2.3.1 Transmission electron microscopy (TEM) .....	114
5.2.3.2 High-resolution x-ray diffraction (HRXRD) .....	119
5.2.3.3 Low-temperature optical absorption .....	123
5.2.4 Discussion .....	124
5.2.5 Conclusion .....	128
5.2.6 Acknowledgments .....	128
5.3 Analyse de la relaxation des contraintes par diffraction de rayons x à triple-axe .....	129

## CHAPITRE 6

### CROISSANCE PAR PROPAGATION DES MARCHES .....

6.1 Résumé de l'article .....	141
6.2 Abstract .....	142
6.3 Introduction .....	143
6.4 Model Description and Simulation Procedure .....	146
6.5 Results .....	152
6.5.1 Step-Flow Growth on a Single-Domain Surface ( $\Delta a_A = \Delta a_B = \Delta a$ ) .....	152
6.5.2 Step-Flow Growth on a Double-Domain Surface ( $\Delta a_A \neq \Delta a_B$ ) .....	158
6.6 Discussion .....	170
6.7 Acknowledgments .....	175
Appendix 6.A .....	176
Appendix 6.B .....	176
Appendix 6.C .....	177

## CHAPITRE 7

### CARACTÉRISATION DE LA MICROSTRUCTURE ET DE LA RELAXATION DES CONTRAINTES DANS LES HÉTÉROSTRUCTURES À CONTRAINTES

### COMPENSÉES GAINP/INASP DÉPOSÉES SUR INP(001) .....

7.1 Résumé de l'article .....	180
7.2 Abstract .....	181
7.3 Introduction .....	182

7.4	Experimental.....	186
7.5	Results .....	190
7.5.1	Effect of the magnitude of the misfit strain $ f $ on the microstructure and the crystalline quality of the multilayers.....	191
7.5.2	Effect of the areal strain energy ( $\varepsilon_T$ ) on the microstructure and the crystalline quality of the multilayers .....	196
7.5.3	Effect of the growth temperature $T_g$ on the microstructure and the crystalline quality of the multilayers .....	204
7.6	Discussion.....	214
7.7	Conclusion.....	217
7.8	Acknowledgments .....	218
<b>CHAPITRE 8</b>		
<b>SYNTHÈSE ET CONCLUSIONS .....</b>		<b>219</b>
8.1	Relaxation des contraintes par la génération de dislocations de désaccord paramétrique .....	221
8.2	Modélisation de la croissance épitaxiale.....	222
8.3	Instabilités morphologiques et relaxation des contraintes.....	225
8.4	Perspectives .....	228
8.5	Recommandations .....	230
8.5.1	Approche expérimentale pour l'étude de la croissance .....	230
8.5.2	Relaxation des contraintes par la génération de dislocations de désaccord paramétrique.....	231
8.5.3	Modélisation de la croissance .....	232
8.5.4	Instabilités morphologiques .....	233
<b>RÉFÉRENCES.....</b>		<b>234</b>

**ANNEXE 1****ANALYSE DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES HÉTÉROSTRUCTURES****CONTRAINTES (InAsP/InP)/InP(001) ..... 268**

- a. Effet des déformations de la maille cristalline sur la structure de bande des semi-conducteurs ..... 268
- b. Résolution de l'équation de Schrödinger ..... 271

## Liste des tableaux

Tableau 3.1 : Mode de croissance épitaxiale en fonction de la grandeur du nombre de Péclet .....	29
Tableau 4.1 : Comparaison entre la diffraction des rayons-x à haute résolution et la microscopie électronique en transmission.....	96
Table 5.1 : Structural and optical properties of the heterostructures .....	113
Table 7.1 : Structural characteristics of the $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}/\text{InAs}_y\text{P}_{1-y}$ multilayer samples. $T_g$ is the growth temperature. ....	188

## Liste des figures

Figure 2.1 : Résumé des travaux présentés dans la thèse.....	12
Figure 3.1 : Principaux modes de croissance des couches minces. ....	21
Figure 3.2 : Processus impliqués dans la croissance et la germination des couches minces. ....	23
Figure 3.3 : Modèle de la capillarité hétérogène de la germination.....	24
Figure 3.4 : Image de microscopie à effet tunnel de la surface de Si(001)2×1. ....	27
Figure 3.5 : Vue en coupe d'une surface vicinale.....	27
Figure 3.6 : Nomenclature utilisée pour la modélisation de la croissance par propagation des marches. ....	32
Figure 3.7 : Distributions initiale ( $\theta = 0$ ) et finale ( $\theta = 200$ MC) de largeurs des terrasses lors de la croissance par propagation des marches. ....	34
Figure 3.8 : Modèle de la croissance bidimensionnelle multicouches.....	36
Figure 3.9 : Croissance bidimensionnelle multicouches.....	40
Figure 3.11 : Modèle de la croissance Stranski-Krastanov.....	44
Figure 3.12 : Diagramme de phase des modes de croissance en fonction de l'angle de coupe du substrat ( $\xi$ ) et de la température de croissance. ....	46
Figure 3.13 : Diagramme du paramètre de maille et de l'énergie de bande interdite pour les semi-conducteurs élémentaires et composés III-V. ....	48
Figure 3.15 : Modèle d'épaisseur critique de Matthews-Blakeslee. ....	53
Figure 3.16 : Relaxation des multicouches par l'introduction de dislocations de désaccord paramétrique. ....	56
Figure 3.17 : Déformation de la maille cristalline pour une multicouche cohérente et pour une multicouche semi-cohérente. ....	58
Figure 4.1 : Schéma d'un diffractomètre rayons x à haute résolution. ....	73
Figure 4.2 : Courbe HRXRD $\omega$ -2 $\theta$ au voisinage de la réflexion de Bragg 004 pour une couche de GaInAs déposée sur un substrat de InP(001).....	74

Figure 4.3 :	Schéma illustrant les positions angulaires des pics de diffraction pour la couche épitaxiale et le substrat dans le cas des réflexions asymétriques.....	76
Figure 4.4 :	Schéma d'un diffractomètre rayons x à haute résolution muni d'un cristal d'analyse (géométrie triple-axe).....	79
Figure 4.5 :	Courbes HRXRD $\omega$ - $2\theta$ d'une multicouche InAsP/InP pour la réflexion 004. (a) Acquisition à l'aide d'un détecteur à large angle d'acceptance et (b) acquisition en utilisant un cristal d'analyse (géométrie triple axe).....	81
Figure 4.6 :	Représentation schématique du réseau réciproque dans le cas (a) d'une couche parfaitement cohérente et (b) d'une couche relaxée. La couche épitaxiale est représentée par un ovale pour refléter l'épaisseur finie de la couche dans la direction de croissance.....	82
Figure 4.7 :	Cartographie de l'espace réciproque au voisinage de la réflexion de Bragg $\overline{2}24$ pour une couche mince de InAsP sur InP.....	84
Figure 4.8 :	Étapes de la préparation des échantillons pour l'observation en MET en section transversale.....	87
Figure 4.9 :	Images MET en champ clair ( $g = 002$ ) illustrant l'effet de l'amincissage ionique sur la morphologie des échantillons. (a) Amincisseur IonTech, (b) Precision Ion Polishing System, Gatan.....	90
Figure 4.10 :	Schéma de la formation d'une image à l'aide d'une lentille convergente pour illustrer le principe d'imagerie en MET des matériaux cristallins.....	92
Figure 4.11 :	Micrographie de MET en champ clair ( $g = \overline{2}0\overline{2}$ , près de $[\overline{1}2\overline{1}]$ ) d'une couche de InP sur Si(111).....	94
Figure 5.1 :	Représentation schématique de la relaxation d'une couche contrainte.....	103
Figure 5.2 :	(a) Cross section transmission electron micrograph (bright field, $g = 00\overline{2}$ ) of a 50 period (11.9 nm InAs <sub>0.135</sub> P <sub>0.865</sub> / 11.9 nm InP) / InP(001) heterostructure for an optical modulator (sample Modul02);. (b) Bright-field ( $g = \overline{2}20$ ) image of the same structure that shows the dislocation network at the interface between (i) the buffer layer and the multilayer and (ii) the multilayer and the cap layer. (c) Higher magnification (bright field, $g = 00\overline{2}$ ) image of the center region of the heterostructure.....	118

Figure 5.3 :	Symmetric (004) and asymmetric (115+/115-) high-resolution x-ray diffraction rocking curves (intensity logarithmic scale) for the same sample as Figure 5.2. ....	120
Figure 5.4 :	Low temperature (8 K) Fourier transform infrared optical absorption spectra for the samples of Table 5.1.....	123
Figure 5.5 :	Schematic diagram (not to scale) of the band structure of unstrained and strained $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{InP}$ heterostructures.....	125
Figure 5.6 :	Courbes HRXRD $\omega$ - $2\theta$ d'une multicouche $\text{InAsP}/\text{InP}$ pour la réflexion 004. (a) Acquisition à l'aide d'un détecteur à large angle d'acceptance et (b) acquisition en utilisant un cristal d'analyse (géométrie triple axe). ....	131
Figure 5.7 :	Cartographies de l'espace réciproque pour l'échantillon $\text{InAsP53}$ . (a) au voisinage de la réflexion pic de Bragg 004, (b) au voisinage de la réflexion de Bragg $\bar{2}\bar{2}4$ .....	134
Figure 5.8 :	Cartographies de l'espace réciproque pour l'échantillon Mod02. (a) au voisinage de la réflexion pic de Bragg $\bar{1}\bar{1}5$ , (b) au voisinage de la réflexion de Bragg $\bar{2}\bar{2}4$ .....	135
Figure 6.1 :	Schematic diagram showing the two-domain surface structure used in the present simulations. <i>A</i> and <i>B</i> terraces are separated by single-atom-height steps. ....	148
Figure 6.2 :	Schematic diagram showing the terrace labeling and the probabilities of an adatom, which initially lands on terrace <i>n</i> of type <i>x</i> , crossing to any other terrace $n+\alpha+\beta$ separated from terrace <i>n</i> by $\alpha$ terraces of type <i>y</i> and $\beta$ terraces of type <i>x</i> . ....	149
Figure 6.3 :	The initial and final terrace width <i>w</i> distributions following 200 ML of deposition on a single-domain surface with an adatom step attachment asymmetry $\Delta a = 0.8$ .....	153
Figure 6.4 :	(a) The initial and final terrace width <i>w</i> distributions following 200 ML of deposition on a single-domain surface with an adatom step attachment asymmetry $\Delta a = -0.08$ .....	154



- Figure 6.5 : (a) The standard deviation  $\sigma$  in the terrace size distribution on a single-domain surface as a function of the amount of material  $\theta$  deposited for various adatom step attachment asymmetries  $\Delta a$ . ..... 156
- Figure 6.6 : (a) The initial and final terrace width  $w$  distributions following 200 ML of deposition on a double-domain surface with adatom step attachment asymmetries  $\Delta a_A = 0.8$  and  $\Delta a_B = 0.6$ . ..... 159
- Figure 6.7 : Schematic diagrams illustrating the effect of film growth on the relative terrace widths  $w$  as a function of the amount of material  $\theta$  deposited on a double-domain surface with attachment asymmetries  $\Delta a_A = 0.8$  and  $\Delta a_B = 0.6$ . In the initial terrace size distribution,  $w_A = w_B = 20$  atoms. .... 160
- Figure 6.8 : The steady-state fractional surface area  $f$  covered by each set of terraces,  $A$  and  $B$ , during growth on a double-domain surface as a function of step attachment asymmetries  $\Delta a_A$  and  $\Delta a_B$ . ..... 162
- Figure 6.9 : (a) Standard deviations  $\sigma$  in  $A$  and  $B$  terrace size distributions on a double-domain surface as a function of the amount of material  $\theta$  deposited for several adatom attachment asymmetries  $\Delta a_B$  at  $B$  steps with  $\Delta a_A$  held constant. The initial terrace size distribution was sinusoidal with an amplitude of 10 atoms and a period  $\lambda = 48$  terraces.  
(b)  $\sigma_A$  and  $\sigma_B$  as a function of  $\theta$  with  $\Delta a_A = 1$  and  $\Delta a_B = 0.6$  for several values of  $\lambda$ . ..... 164
- Figure 6.10 : The initial and final terrace width  $w$  distributions following 200 ML of deposition on a double-domain surface with adatom step-attachment asymmetries of  $\Delta a_A = 0.8$  and  $\Delta a_B = 0.6$ . ..... 165
- Figure 6.11 : (a) The initial and final terrace width  $w$  distributions following 200 ML of deposition on a double-domain surface with adatom step attachment asymmetries  $\Delta a_A = 0.067$  and  $\Delta a_B = 0.04$  with no step crossing asymmetries ( $\Delta c_A = \Delta c_B$ ). ..... 168
- Figure 6.12 : The steady-state fractional surface area  $f$  covered by each set of terraces,  $A$  and  $B$ , during growth on a double-domain surface as a function of step-attachment asymmetries  $\Delta a_A$  and  $\Delta a_B$  with symmetric step-crossing probabilities (i.e.,  $\Delta c_A = \Delta c_B$ ) ..... 169

- Figure 7.1 : High-resolution x-ray diffraction 004  $\omega$ -2 $\theta$  scans of 10-period GaInP/InAsP multilayers for misfit values of 0.5, 0.75, and 1.0% along azimuthal  $\langle 110 \rangle$  directions. .... 192
- Figure 7.2 : Cross section transmission electron micrograph (bright field,  $g = 00\bar{2}$ ) of sample IGAP20..... 194
- Figure 7.3 : High resolution reciprocal lattice maps around the  $\bar{2}24$  Bragg peak. (a) Large area map for sample IGAP17. Expanded view of the scattering distribution of the substrate and zero-order peak regions are also shown for (b) sample IGAP17 and (c) sample IGAP23..... 197
- Figure 7.4 : High-resolution x-ray diffraction 004  $\omega$ -2 $\theta$  scans of GaInP/InAsP multilayers with  $|f| = 0.75\%$  for (a) sample IGAP20 ( $N = 10$ ), (b) sample IGAP21 ( $N = 20$ ) and (c) sample IGAP22 ( $N = 50$ ) with the x-ray beam incident along the  $[110]$  direction. .... 199
- Figure 7.5 : Cross-section transmission electron micrographs of sample IGAP22 ( $|f| = 0.75\%$ ,  $N = 50$ ,  $T_s = 620$  °C). (a) Bright field,  $g = 00\bar{2}$  and (b) bright field,  $g = \bar{2}20$ ..... 201
- Figure 7.6 : High resolution large area reciprocal lattice map around the  $224$  Bragg peak for sample IGAP22 ( $|f| = 0.75\%$ ,  $N = 50$ ,  $T_s = 620$  °C). .... 203
- Figure 7.7 : High-resolution x-ray diffraction 004  $\omega$ -2 $\theta$  scans of GaInP/InAsP multilayers with  $|f| = 0.75\%$  and  $N = 20$  periods with the x-ray beam incident along the  $[110]$  direction. (a) Sample IGAP28 ( $T_s = 620$  °C), (b) sample IGAP27 ( $T_s = 650$  °C), and (c) sample IGAP26 ( $T_s = 680$  °C). .... 205
- Figure 7.8 : Cross section transmission electron micrographs of samples with  $|f| = 0.75$  and  $N = 20$ . (a) Bright field ( $g = 002$ ) image of sample IGAP27 ( $T_s = 650$  °C) ( $4^{\text{th}}$  to  $20^{\text{th}}$  periods), (b) bright field ( $g = 00\bar{2}$ ) image of sample IGAP26 ( $T_s = 680$  °C), (c) bright field ( $g = 220$ ) image of sample IGAP26 ( $T_s = 680$  °C). .... 209
- Figure 7.9 : Plan view transmission electron micrographs of sample IGAP26 ( $|f| = 0.75$ ,  $N = 20$ ,  $T_s = 680$  °C). (a) Bright field,  $g = \bar{2}20$  image of a thin region of the foil. Dark field images of a thicker region of the foil are also shown for (b)  $g = 220$  and (c)  $g = \bar{2}20$  ..... 214

Figure A1.1 : Schéma de la structure de bande de l'hétérostructure InAsP/InP sur InP(001). Les lignes pleines montrent la structure de bande non contrainte alors que les lignes pointillées indiquent les niveaux d'énergie de la structure contrainte. .... 271

## Liste des symboles et acronymes

### Acronymes

AFM	Microscopie à force atomique (atomic force microscopy);
ALE	Épitaxie de monocouches atomiques (atomic layer epitaxy);
CVD	Dépôt en phase vapeur (chemical vapor deposition);
DRXHR	Diffraction de rayons x à haute résolution;
GRINSCH	Graded-index separate-confinement heterostructure;
GSMBE	Épitaxie par jets moléculaires à partir de précurseurs gazeux (gas source molecular beam epitaxy);
HRXRD	High-resolution x-ray diffraction;
LBL	Mode de croissance couche par couche en deux dimensions (layer-by-layer);
LEED	Low energy electron diffraction;
LP-OMVPE	Low-pressure OMVPE;
MBE	Épitaxie par jets moléculaires (molecular beam epitaxy);
MC	Monocouche;
MET	Microscopie électronique en transmission;
MET-HR	Microscopie électronique en transmission à haute résolution;
ML	Mode de croissance multicouches en deux dimensions (multilayer);
ML	Monolayer (monocouche, MC);
MOCVD	Metalorganic chemical vapor deposition;
MODFET	Modulation-doped field-effect transistor;
MOMBE	Épitaxie par jets moléculaires à partir de précurseurs organométalliques (metalorganic MBE);

OMVPE	Épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (organometallic vapor-phase epitaxy);
RHEED	Reflection high energy electron diffraction;
RIMBE	Épitaxie par jets moléculaires stimulée par des ions réactifs (reactive ion MBE);
RLBL	Mode de croissance 'ré-entrante' couche par couche (re-entrant layer-by-layer);
RLM	Reciprocal lattice mapping;
SK	Mode de croissance Stranski-Krastanov;
STM	Scanning tunnelling microscopy;
TEAS	Thermal energy atom scattering;
TEM	Transmission electron microscopy;

### Symboles et abréviations

2D	Bidimensionnelle, croissance;
3D	Tridimensionnelle, croissance;
$a_0$	Paramètre de maille à l'état libre d'un matériau;
$a_x^+, a_x^-$	Probabilité pour un atome sur une terrasse de type $x$ ( $A$ ou $B$ ) d'attacher à la marche qui borde la terrasse vers le haut ou vers le bas, respectivement;
$a_{  }, a_{\perp}$	Lattice parameter of the multilayer parallel and perpendicular to the substrate surface, respectively;
$\alpha^{A, B}$	Potentiel de déformation hydrostatique des matériaux $A$ et $B$ ;
$a_e$	Paramètre de maille à l'état libre d'une couche épitaxiale;
$a_{e,  }$	Composante du paramètre de maille d'une couche épitaxiale dans le plan de croissance;

$a_{e,\perp}$	Composante du paramètre de maille d'une couche épitaxiale dans la direction de croissance;
$a_e'$	Paramètre de maille d'une couche épitaxiale dans la direction de croissance pour le cas parfaitement contraint;
$a_t$	Facteur de forme d'un germe;
$a_R$	Paramètre de maille cubique équivalent, correspondant au paramètre de maille d'une couche complètement relaxée (equivalent cubic lattice parameter);
$a_s$	Paramètre de maille à l'état libre du substrat;
$A$	Aire;
$A$	Constante, égale $h \cdot \varepsilon_{moyen}$ ;
$A_0$	Constante, égale à $F_T/K$ et à $h_c \cdot \varepsilon_{moyen}$ ;
$\bar{b}$	Vecteur de Burgers;
$b^{A,B}$	Potentiel de déformation de cisaillement des matériaux $A$ et $B$ ;
$c$	Paramètre de courbure (Bowling parameter);
$c_x^+, c_x^-$	Probabilité pour un atome sur une terrasse de type $x$ ( $A$ ou $B$ ) de sauter sur la terrasse adjacente vers le haut ou vers le bas, respectivement;
$C_{11}^{A,B}, C_{12}^{A,B}$	Constantes de rigidité des matériaux $A$ et $B$ ;
$d$	Espace moyen entre les dislocations;
$d_{hkl}$	Espacement réticulaire entre les plans cristallins d'indices $(hkl)$ ;
$D_0$	Préfacteur pour la diffusion de surface des atomes;
$D_s$	Coefficient de diffusion de surface des atomes;
$e_{n \rightarrow \alpha \rightarrow \beta}$	Number of encounters of an adatom incident on terrace $n$ with terrace $n+\alpha+\beta$ ;
$E_{2D}$	Énergie totale d'une couche épitaxiale contrainte bidimensionnelle;
$E_D$	Énergie d'activation du processus de diffusion;

$E_{exp}$	Measured transition energy;
$E_g$	Relaxed band gap;
$E_g^{HH}, E_g^{LH}$	Partially strained heavy- and light-hole band gaps;
$E_{nh}, E_{nl}$	Energies of the excitonic transitions involving heavy- and light-holes, respectively;
$E_S$	Énergie d'une dislocation par unité de longueur;
$E_{SK}$	Énergie totale d'une couche épitaxiale croissant en îlots (croissance Stanski-Krastanov);
$E_{theo}$	Predicted transition energy;
$E_{XH}, E_{XL}$	Énergie de liaison des excitons de trous lourds et de trous légers, respectivement (heavy- and light-hole exciton binding energies, respectively);
$f$	Désaccord paramétrique entre deux matériaux (lattice misfit);
$f_{A(B)}$	Fraction de la surface occupée par le domaine $A$ ou $B$ (steady state fractional surface area for $A$ or $B$ domains);
$F_a$	Force appliquée sur une dislocation traversante;
$F_T$	Force de restauration pour une dislocation traversante;
$g$	Vecteur de diffraction, diffraction vector;
$G$	Module de cisaillement;
$h$	Hauteur des marches d'une surface vicinale;
$h$	Hauteur des îlots lors de la croissance SK;
$h$	Épaisseur d'une couche épitaxiale;
$h_0$	Épaisseur d'une couche épitaxiale à partir de laquelle la relaxation est significative;
$h^*$	Épaisseur critique pour la transition SK;

$h_c$	Épaisseur critique d'une couche épitaxiale pour laquelle l'introduction de dislocations devient énergétiquement favorable;
$h_{total}$	Épaisseur totale d'une multicouche;
$(hkl)$	Indices de Miller de plans cristallins;
$I$	Intensité diffractée pour des conditions d'observation hors phase;
$j$	Nombre de monocouches au-dessus de la couche de mouillage ( $j = -1$ , substrat; $j = 0$ , couche de mouillage);
$k$	Constante de Boltzmann;
$k_{\perp}, k_{\parallel}$	Vecteurs du réseau réciproque perpendiculaire et parallèle à la surface;
$k_{att}^+, k_{att}^-$	Constante cinétique pour l'attachement des adatoms aux marches du haut et du bas, respectivement;
$k_{exch}^+, k_{exch}^-$	Constante cinétique pour la migration des adatoms vers les niveaux du haut et du bas, respectivement;
$k_{nucl}$	Constante cinétique de germination;
$K, K_A, K_B$	Constantes des équations de Kronig-Penney;
$\ell$	Largeur des terrasses sur une surface vicinale;
$\ell_n$	Largeur de la terrasse $n$ ;
$L$	Longueur d'une dislocation ( $L = h \sec \phi$ );
$L_A, L_B$	Épaisseurs des puits du matériaux $A$ et des barrières du matériau $B$ ;
$L_a$	Longueur caractéristique de la barrière de diffusion en bordure des îlots;
$L_n$	Espacement entre les îlots;
$m$	Nombre d'îlots;
$m_A, m_B$	Masses effectives;
$n$	Ordre de diffraction;
$n$	Densité atomique d'une couche d'atomes;



$n$	Paramètre d'ajustement de la relation de Iyer;
$N$	Nombre de périodes d'une multicouche;
$N_s$	Densité atomique de surface;
$P^2$	Élément de matrice de Kane;
$Pe$	Nombre de Péclet, $[\langle l \rangle^2 R/D_s]$ ;
$r$	Dimension moyenne d'un germe;
$R$	Degré de relaxation entre un état parfaitement cohérent ( $R = 0\%$ ) et un état complètement relaxé ( $R = 100\%$ );
$R$	Taux de croissance $[MC\ s^{-1}]$ ;
$R_A, R_B$	Nombres d'atomes déposés sur les terrasses de type $A$ et $B$ , respectivement (numbers of atoms deposited on $A$ and $B$ terraces, respectively);
$R_{2D\ SK}$	Ratio de l'énergie de surface de la couche épitaxiale bidimensionnelle par rapport à l'énergie de la couche en îlots;
$R_c$	Taille critique d'un îlot bidimensionnel à partir de laquelle la germination d'une seconde couche est favorable;
$S$	Facteur de Schmid ( $S = \cos\lambda\ \cos\phi$ );
$t$	Épaisseur d'une couche épitaxiale;
$t$	Temps (time);
$t_c(\epsilon)$	Strain-dependent equilibrium critical thickness for plastic relaxation via dislocation generation;
$t_{MC}$	Épaisseur d'une monocouche;
$T$	Température de la surface lors de la croissance;
$T_2$	Température de transition entre les modes de croissance ML et LBL;
$T_c$	Température critique pour la transition rugueuse;
$T_R$	Température de la transition rugueuse;

$T_s$	Film deposition temperature;
$T_{sf}$	Température minimale pour l'initiation de la croissance épitaxiale par propagation des marches;
$\mathbf{u}_l$	Dislocation direction;
$v_{\text{adatom}}$	Vitesse de diffusion des adatoms vers les marches;
$v_{\text{marche}}$	Vitesse de déplacement des marches;
$v_n, \dot{x}_n$	Vitesse de déplacement de la marche $n$ ;
$V_s$	Discontinuité de bande pour la structure non déformée (unstrained band gap offset);
$w(n, t)$	Terrace width;
$x_i$	Position des terrasses, en positions atomiques;
$\dot{x}_n, v_n$	Vitesse de déplacement de la marche $n$ ;
$\alpha$	Paramètre pour l'énergie de coeur des dislocations;
$\alpha$	Number of terraces of type $y$ separating terrace $n+\alpha+\beta$ from terrace $n$ ;
$\alpha_j$	Fraction de la couche $j$ couverte par des adatoms mobiles;
$\beta$	Number of terraces of type $x$ separating terrace $n+\alpha+\beta$ from terrace $n$ ;
$\delta E_c$	Discontinuité de bande de la structure déformée (strained band gap offset);
$\delta E_H$	Grandeur de la déformation hydrostatique de la bande interdite;
$\delta E_S$	Grandeur de la séparation en énergie du multiplet de la bande de valence;
$\delta w_A$	Variation de la largeur des terrasses de type $A$ (change in the width of $A$ terraces);
$\Delta a$	Moyenne harmonique de l'asymétrie d'attachement (harmonic average of the attachment asymmetry);

$\Delta a_{A(B)}$	Asymétrie d'attachement pour les terrasses de type $A$ ou $B$ ;
$\Delta_{A, B}$	Séparation spin-orbite des matériaux $A$ et $B$ ;
$\Delta c_{A(B)}$	Asymétrie de saut pour les terrasses de type $A$ ou $B$ ;
$\Delta G$	Énergie libre d'un germe;
$\Delta G_v$	Énergie libre de volume d'un germe;
$\Delta l$	Amplitude de la fluctuation d'une distribution sinusoïdale de largeurs de terrasses;
$\Delta N_{j,x}$	Advancement of an ascending step on terrace $j$ , where $j=n+\alpha+\beta$ , of the type $x$ ;
$\Delta R$	Relaxation anisotropy;
$\Delta t$	Pas de temps pour la simulation de la croissance épitaxiale;
$\Delta w_0$	Initial size distribution amplitude of the terraces widths;
$\Delta \omega$	Espacement angulaire entre les franges d'interférence pour une couche d'épaisseur finie;
$\varepsilon$	In-plane misfit strain;
$\varepsilon_0$	Déformation initiale dans le plan de croissance du paramètre de maille d'une couche épitaxiale;
$\varepsilon^{A, B}$	In-plane strain in layers $A$ and $B$ , respectively;
$\varepsilon_{avg}$	Average strain;
$\varepsilon_{moyen}$	Déformation moyenne du paramètre de maille;
$\varepsilon_T$	Énergie de contrainte par unité d'aire de la multicouche;
$\varepsilon_{\perp}$	Déformation de la maille cristalline de l'épicouche dans la direction de croissance;
$\varepsilon_{\parallel}$	Déformation de la maille cristalline de l'épicouche dans le plan de croissance;

$\phi$	Angle entre la normale au plan de glissement de la dislocation et la surface libre du matériau;
$\phi$	Angle entre les normales des plans de diffraction et de la surface de l'échantillon;
$\gamma$	Position of terrace $j$ with respect to terrace $n$ , $\gamma=\alpha+\beta$ ;
$\gamma_{c-v}$	Énergie libre associée à la formation d'une surface entre un germe condensé et la phase vapeur;
$\gamma_f$	Énergie de surface par unité d'aire d'une couche d'atome;
$\gamma_{s-c}$	Énergie libre de surface entre un substrat et un germe;
$\gamma_{s-v}$	Énergie libre de surface entre un substrat et la phase vapeur;
$\eta_j$	Couverture des centres de germination de la couche $j$ ;
$\lambda$	Longueur d'onde du rayonnement $x$ ;
$\lambda$	Période de la fluctuation d'une distribution sinusoïdale de largeurs de terrasses (period of terrace width fluctuation);
$\lambda$	Angle entre le vecteur de Burgers et la normale à la ligne de direction de la dislocation dans le plan de l'interface;
$\nu$	Ratio de Poisson;
$\theta$	Angle de diffraction de Bragg ;
$\theta$	Couverture atomique de la surface (surface coverage);
$\theta_j$	Fraction de la surface de la couche $j$ couverte par des adatoms immobiles;
$\sigma, \sigma_{all}$	Écart type de la distribution de largeurs des terrasses (standard deviation in terrace width);
$\sigma_{A,(B)}$	Écart type de la distribution de largeurs des terrasses du domaine $A$ ou $B$ (standard deviation in terrace width of domain $A$ or $B$ );
$\sigma_0$	Écart type de la distribution initiale de largeurs des terrasses (standard deviation in initial terrace width);

$\sigma_0$	Contrainte induite par la déformation de la maille cristalline de l'épicoche dans le plan de croissance;
$\sigma_a$	Contrainte à laquelle est soumise une dislocation traversante;
$\sigma_{ex}$	Excès de contrainte;
$\tau_d, \tau_D$	Constante de temps (croissance par propagation des marches);
$\omega$	Position angulaire du goniomètre du diffractomètre;
$\xi$	Angle de coupe;
$\xi_{elas}$	Énergie élastique par unité de surface;

# Chapitre 1

## Introduction

Les industries de la microélectronique et de l'optoélectronique ont grandement évolué au cours des dernières années, aussi bien au niveau de la conception des circuits intégrés et des techniques de fabrication qu'en ce qui concerne les matériaux utilisés. Le silicium domine toujours la microélectronique alors que les dispositifs optoélectroniques sont essentiellement basés sur les semi-conducteurs composés à bande interdite directe GaAs et InP. Cependant, de nouvelles possibilités sont apparues avec des combinaisons de matériaux plus complexes tels : SiGe, (SiGe)C, GeSn, AlGaAs, InGaAs, GaInP, InAsP, GaInAsP, etc.

En effet, la juxtaposition de couches semi-conductrices de compositions variées permet de façonner les propriétés optiques et de transport électronique des matériaux en vue de leur utilisation pour la fabrication de dispositifs optoélectroniques et microélectroniques de plus en plus performants.<sup>(1)</sup> Alors que les industries ont principalement exploité les systèmes de matériaux à faibles contraintes,<sup>(2)</sup> de plus en plus de groupes de recherche, en particulier celui du professeur Remo A. Masut<sup>(3-6)</sup> à l'École Polytechnique, se sont attaqués aux systèmes de couches binaires et ternaires fortement contraintes. Cependant, les différences de paramètre de maille entre les divers semi-conducteurs limitent les combinaisons théoriquement possibles lors de la conception de la structure de bande souhaitée. En effet, les contraintes, aujourd'hui

exploitées pour modeler encore davantage les propriétés de la structure semi-conductrice,<sup>(1)</sup> peuvent devenir suffisantes pour que l'introduction de dislocations de désaccord paramétrique dans l'hétérostructure s'avère énergétiquement favorable.<sup>(7-8)</sup> Afin de limiter le plus possible la génération de défauts cristallins dommageables dans les hétérostructures, il est donc nécessaire de s'attarder à la compréhension des processus atomiques de la croissance et des mécanismes responsables de l'introduction des défauts pendant la croissance des hétérostructures ou lors des étapes subséquentes de fabrication.

Du point de vue technologique, la fabrication de couches semi-conductrices de quelques nanomètres d'épaisseur et de composition précise requiert un contrôle presque 'atomique' des procédés de croissance. L'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (organo-metallic vapor-phase epitaxy, OMVPE) et l'épitaxie par jets moléculaires (molecular beam epitaxy, MBE) sont, avec leur variantes, les deux techniques de croissance les plus performantes pour la fabrication des hétérostructures semi-conductrices complexes. D'autre part, la diffraction de rayons x à haute résolution (DRXHR) et la microscopie électronique en transmission (MET) sont deux techniques de caractérisation complémentaires qui permettent d'évaluer la morphologie et la qualité cristalline de ces couches minces. Alors que la MET donne de précieuses informations sur la nature et la localisation des défauts cristallins, la DRXHR est une technique plus quantitative, en particulier pour la détermination des épaisseurs absolues et de la composition des couches semi-conductrices cohérentes. Par ailleurs, les mesures de diffraction de rayons x à triple-axe permettent la cartographie de l'espace réciproque et procurent une information détaillée sur l'état de relaxation des couches minces.

Pour répondre aux besoins actuels des industries de la microélectronique et de l'optoélectronique, les couches minces semi-conductrices doivent être aussi uniformes que possible (idéalement à l'échelle atomique) avant la croissance des couches subséquentes. Les détails microscopiques des processus de croissance sont donc d'une importance considérable pour la fabrication des structures multicouches. Les processus cinétiques de la croissance seront en général déterminés par la nature des matériaux et la qualité de la surface initiale du substrat ainsi que par l'environnement physique pour la croissance (technique utilisée) et les conditions expérimentales. Les surfaces réelles ne sont habituellement pas parfaitement planes.<sup>(9)</sup> Ces surfaces, dites vicinales, sont en général légèrement désalignées par rapport à une direction cristallographique principale et, par conséquent, formées d'une succession de terrasses séparées par des marches. Les travaux de Burton, Cabrera et Frank<sup>(10)</sup> sont considérés comme les premières tentatives de modélisation de la croissance sur les surfaces vicinales. Ils ont examiné le déplacement des marches sur les surfaces cristallines ainsi que l'initiation de la croissance au niveau d'une dislocation. Ils ont aussi considéré la structure à l'équilibre des surfaces cristallines.

Même si les principes physiques à la base des procédés de croissance par OMVPE et par MBE sont connus, les détails du développement morphologique de la surface durant la croissance varient significativement d'un système de matériaux à un autre. Plusieurs modes de croissance doivent être distingués et il n'est actuellement pas possible de décrire tous les processus par une théorie unifiée.<sup>(11)</sup> La simulation de la croissance épitaxiale s'avère donc un outil de choix pour l'étude des mécanismes dominants pour des conditions expérimentales données. La modélisation de la croissance épitaxiale est grandement facilitée par l'utilisation de l'ordinateur et il est nécessaire de distinguer deux approches pour la modélisation des processus de



croissance.<sup>(11)</sup> Dans la première approche, la morphologie de la surface est modélisée directement. D'une part, les simulations par dynamique moléculaire (basées sur un calcul de minimisation d'énergie) permettent de suivre exactement la position de chaque atome.<sup>(12-16)</sup> À l'autre extrême, les modèles de continuum considèrent la hauteur des grains d'une surface divisée grossièrement.<sup>(17)</sup> Entre ces deux situations, les approches Monte-Carlo considèrent la surface comme une matrice de sites atomiques et l'évolution temporelle est déterminée par la probabilité pour un atome donné de sauter par-dessus des barrières d'énergie (processus activés).<sup>(18-23)</sup>

Dans la seconde approche, celle que nous avons privilégiée, la morphologie de la surface est décomposée en une série de défauts de diverses natures : marches, îlots, lacunes de surfaces, atomes adsorbés (adatoms). L'évolution temporelle est déterminée par le déplacement et l'interaction de ces défauts. Malgré le fait que cette approche requiert une connaissance détaillée de la nature des défauts présents à la surface, elle présente l'avantage de fournir une bonne compréhension des processus physiques en présence.

En regard de ces considérations sur la relaxation des contraintes et sur les mécanismes de la croissance épitaxiale, il apparaît nécessaire de se doter d'outils de caractérisation et de modèles pour étudier ces phénomènes en vue d'obtenir un meilleur contrôle sur les procédés. Cette thèse présente nos travaux expérimentaux et de modélisation sur ces deux sujets intimement reliés. Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'étude des modes de relaxation de l'énergie élastique<sup>(24)</sup> et à l'effet de la quantité totale d'énergie élastique emmagasinée sur la stabilité des structures cristallines,<sup>(25-26)</sup> en particulier à ce qui a trait aux changements de modes de croissance. Nous avons également contribué au développement de modèles de la

croissance épitaxiale dans un mode de propagation des marches sur les surfaces double-domaines.<sup>(27)</sup>

## Chapitre 2

### Objectifs et organisation de la thèse

#### 2.1 Contexte de travail et problématique

L'étude de la croissance épitaxiale est un travail complexe. C'est lors de mon séjour à l'University of Illinois at Urbana-Champaign (UIUC), dans le groupe de recherche du Professeur Joseph E. Greene, que je me suis d'abord familiarisé avec les défis de la croissance épitaxiale. Une soigneuse combinaison d'analyses de surface, de mesures *in situ* durant la croissance, de caractérisations *ex situ* et de travaux de modélisation est nécessaire pour bien comprendre un procédé de dépôt et l'évolution d'un système de matériaux pendant la croissance. Tout en effectuant le design d'un système d'analyse de surface à vide ultra-poussé pour l'étude *in situ* des phases initiales de la croissance épitaxiale de Si, SiGe et SiGe:B (aussi bien dans un mode de dépôt en phase vapeur (chemical vapor deposition, CVD), d'épitaxie par jets moléculaires à partir de précurseurs gazeux (gas source molecular beam epitaxy, GSMBE) ou d'épitaxie de monocouches atomiques (atomic layer epitaxy, ALE) stimulée par laser excimère), j'ai entrepris de modéliser la croissance épitaxiale dans un mode de propagation des marches (step-flow). Au même moment, j'assimilais les bases de la thermodynamique et de la cinétique des processus de surface et je découvrais les possibilités de la microscopie électronique en transmission pour la caractérisation structurale détaillée des hétérostructures.

Voulant réaliser mon projet de doctorat sous le thème de la croissance épitaxiale, j'ai proposé au Professeur Remo A. Masut d'entreprendre des études de microscopie électronique en transmission sur les hétérostructures fabriquées dans le laboratoire MOCVD qu'il dirige au Département de génie physique de l'École Polytechnique, tout en mettant également l'accent sur la modélisation de la croissance épitaxiale. Il a donc été convenu que mon projet de recherche porterait spécifiquement sur les aspects structuraux et morphologiques de la croissance. Le Professeur Gilles L'Espérance, affilié au Département de métallurgie et de génie des matériaux et Directeur du Centre de caractérisation microscopique des matériaux (CM)<sup>2</sup>, a bien voulu participer à nos travaux à titre de co-directeur de recherche. Ses compétences en microscopie électronique en transmission sont indéniables: il a contribué à l'analyse de plusieurs micrographies.

À la suite de mon séjour dans un groupe spécialisé dans l'épitaxie par jets moléculaires et le dépôt par pulvérisation à UTUC, j'ai préféré conserver une approche aussi générale que possible dans l'étude des phénomènes de relaxation et de changements de mode de croissance. Ainsi, au lieu de faire une distinction profonde entre l'épitaxie par jets moléculaires (MBE) et l'épitaxie en phase vapeur aux organo-métalliques (organo-metallic vapor-phase epitaxy, OMVPE), j'ai plutôt cherché à comprendre comment l'environnement physique (technique de croissance, précurseurs, niveau de vide, etc.) détermine les processus cinétiques fondamentaux de la croissance.

Le démarrage d'un projet pluridisciplinaire de cette nature a nécessité de nombreux ajustements de la part de tous les intervenants. L'évolution du projet ainsi

que le contenu final de cette thèse témoignent des remises en question et des obstacles rencontrés en cours de route.

Je tiens à mentionner ici le travail de ceux qui ont effectué des croissances pour mes travaux. J'ai essayé, autant que possible, d'accorder mes travaux à leurs intérêts de recherche afin de minimiser le nombre de croissances supplémentaires. Je pense que nos collaborations ont été fructueuses, même si cela nous a parfois amenés à faire des détours par rapport à nos objectifs respectifs. Je partage donc la réalisation de ces travaux avec Dr. Mario Beaudoin, M. Laurent Isnard et M. Hugues Marchand. Je souligne également que le Professeur Richard Leonelli (Département de Physique, Université de Montréal) et le Dr. Mario Beaudoin ont réalisé les mesures d'absorption optique présentées au chapitre 6 et collaboré à leur interprétation. J'espère que tous ceux avec qui j'ai eu l'occasion de collaborer auront bénéficié de notre interaction.

## 2.2 Objectifs

Les travaux présentés dans cette thèse représentent une contribution à un domaine de recherche très large : l'étude des mécanismes fondamentaux de la croissance épitaxiale. D'ailleurs, mentionnons ici que les intérêts de recherche de l'auteur sont de :

- (a) étudier les processus microscopiques de la croissance épitaxiale des semi-conducteurs élémentaires et composés sur les surfaces cristallines à faibles indices;
- (b) comprendre comment l'environnement physique et les conditions de croissance déterminent les processus cinétiques fondamentaux de la croissance épitaxiale.

Comme nous l'avons déjà mentionné, la poursuite de ces objectifs requiert des travaux très approfondis de physique des surfaces, de croissance épitaxiale, de caractérisation et de modélisation. Il est donc nécessaire, dans le cadre d'un projet de doctorat, de restreindre significativement le sujet.

L'objectif général de cette thèse est donc de *contribuer à la caractérisation et à la modélisation des processus microscopiques de la croissance épitaxiale et des phénomènes de relaxation élastique et plastique dans les hétérostructures semi-conductrices.*

Pour ce faire, nous nous sommes donnés trois objectifs spécifiques. Chacun de ces objectifs aborde un aspect particulier de la croissance épitaxiale.

### Objectif 1

Caractériser la relaxation élastique et plastique d'hétérostructures contraintes de semi-conducteurs III-V par une combinaison d'analyses de microscopie électronique en transmission et de diffraction de rayons x à haute résolution.

### Objectif 2

Modéliser la croissance épitaxiale dans un mode de propagation des marches (step-flow) sur les surfaces à double-domaines.

### Objectif 3

Caractériser le développement des instabilités morphologiques et de la relaxation des contraintes dans les multicouches semi-conductrices à contraintes compensées.

En parallèle, nous nous étions également donné pour objectif de développer la microscopie électronique en transmission des semi-conducteurs à l'École Polytechnique et de stimuler son utilisation pour l'étude de divers systèmes de matériaux et dispositifs microélectroniques et optoélectroniques.

Les trois objectifs de ce travail concernent directement la caractérisation et la modélisation de la croissance épitaxiale et de la relaxation plastique et élastique des couches minces semi-conductrices. La relaxation plastique des hétérostructures ainsi que la modélisation de la croissance épitaxiale sont respectivement le sujet des objectifs (1) et (2). Le troisième objectif, quand à lui, combine les deux sujets précédents et concerne la relaxation des contraintes via un changement de mode de croissance épitaxiale. Nous verrons, dans le chapitre de conclusion, où se situent ces travaux dans le contexte actuel de la recherche sur la croissance épitaxiale.

## 2.3 Organisation de la thèse

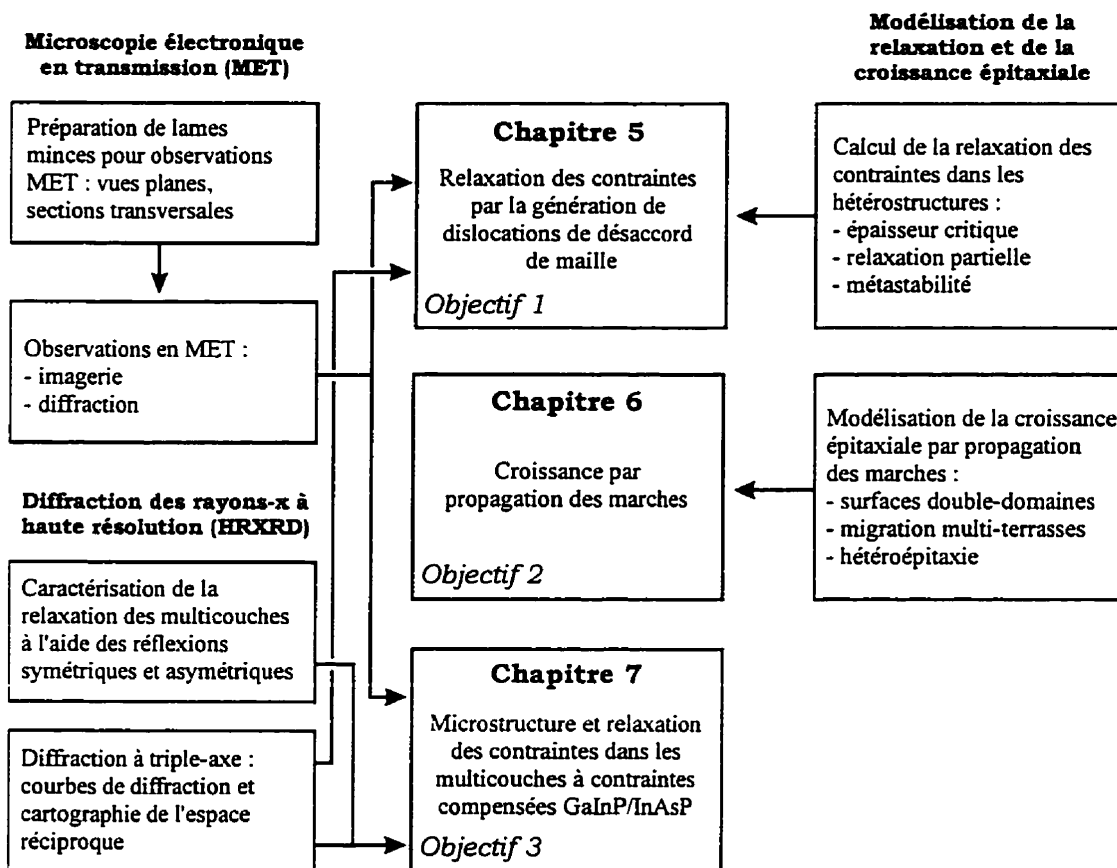
La présentation de cette thèse s'inspire grandement des objectifs spécifiques énoncés à la section précédente. Certaines portions de la thèse sont remplacées par des articles publiés ou soumis à des revues avec comité de lecture. Nous nous sommes cependant efforcés de rendre la présentation aussi uniforme que possible. Chaque article, rédigé en anglais, est précédé d'une introduction et d'un sommaire en français. De plus, les contributions de chacun des auteurs à l'expérimentation, à l'analyse des données et à la rédaction des articles sont clairement mentionnées.

Cette thèse est consacrée à l'étude de la croissance et de la relaxation des structures semi-conductrices. Nous croyons que les divers aspects de la croissance épitaxiale et des modes de relaxation des contraintes sont indissociables. La figure 2.1 donne un aperçu des travaux réalisés et présentés dans la thèse. La partie centrale de la figure indique le sujet de chaque chapitre de résultats alors que les travaux expérimentaux et de modélisation sont représentés en périphérie. On remarque que certains chapitres sont constitués d'une importante composante de modélisation. Des analyses de DRXHR et de MET sont utilisées dans les chapitres 5 et 7.

Le chapitre 3 présente, en quelque sorte, une revue de la littérature sur le sujet des modes de croissance épitaxiale et de la relaxation des contraintes en hétéroépitaxie. Étant donné le nombre d'approches expérimentales et théoriques utilisées et le nombre de matériaux étudiés en microélectronique, cette revue de littérature est forcément non exhaustive. Elle reflète cependant l'approche privilégiée par l'auteur pour l'étude de la croissance et de la relaxation structurale des semi-conducteurs (chapitre 1). Nous y présentons des modèles simples de croissance et de



relaxation et nous mentionnons également les diverses avenues présentement explorées pour la poursuite des recherches sur ces divers sujets inter-reliés.



**Figure 2.1 :** Résumé des travaux présentés dans la thèse. Le sujet de chaque chapitre de résultats est indiqué dans la section centrale alors que les travaux expérimentaux et de modélisation sont représentés en périphérie.

Les techniques expérimentales de caractérisation ainsi que quelques notions de croissance épitaxiale sont résumées au chapitre 4. Les bases théoriques et les détails expérimentaux sont présentés pour les deux techniques de caractérisation structurale utilisées : la diffraction de rayons x à haute résolution (DRXHR) et la microscopie électronique en transmission (MET). On y aborde premièrement la diffraction de rayons x à double et triple-axe, en mettant l'accent sur l'utilisation de ces techniques pour la détermination précise de la relaxation des contraintes. Par la suite, les techniques de microscopie électronique en transmission sont considérées. Nous avons contribué à plusieurs projets de recherche en effectuant des observations en MET dont l'interprétation est relativement directe. Une liste de publications et de communications liées aux travaux relatés dans cette thèse est présentée à la section 2.4. À titre d'exemple, on peut mentionner les observations sur le système fortement relaxé InP/Si(111) (en collaboration avec Y. Ababou et Prof. A. Yelon) et sur la formation de nano-structures auto-organisées InAs/InP(001) (en collaboration avec H. Marchand). Ces projets périphériques ont très certainement alimenté notre étude détaillée de la relaxation élastique et plastique par MET et DRXHR.

Le chapitre 5 s'attarde aux phénomènes de relaxation des couches minces. Nous y traitons d'abord de l'énergie de contrainte emmagasinée dans les couches minces et les multicouches. Nous nous sommes intéressés tout particulièrement à la détermination de l'état de relaxation au-delà de l'épaisseur critique. D'autre part, nous présentons aussi dans ce chapitre les propriétés optiques et structurales d'hétérostructures InAsP/InP relaxées plastiquement. Les propriétés optoélectroniques des couches contraintes dépendent des dimensions exactes de la maille cristalline. Nous avons observé par MET que la qualité structurale de la région active d'une multicouche pouvait être excellente malgré la présence de dislocations à l'interface

entre la couche tampon et la multicouche. La MET a également permis de localiser et de déterminer le caractère des dislocations dans les hétérostructures InAsP/InP dépassant l'épaisseur critique. Ces données, combinées à l'analyse des courbes DRXHR des réflexions asymétriques, permettent d'obtenir la déformation orthorhombique exacte de la maille cristalline et le niveau de contrainte de chaque couche. Ces valeurs sont utilisées pour ajuster les spectres d'absorption optique de couches semi-cohérentes pour lesquelles la relaxation a lieu uniquement à l'interface entre la couche tampon et la multicouche InAsP/InP. Les transitions optiques sont analysées avec une solution à l'équation de Schrödinger dans le formalisme de la fonction enveloppe en utilisant le modèle de Bastard-Marzin. Des mesures de diffraction de rayons x à triple-axe sur ces mêmes hétérostructures complètent ce chapitre. Étant donné que l'utilisation de cette technique est très récente à Polytechnique, nous avons pris soin d'expliquer en détails l'analyse des courbes de diffraction et des cartographies de l'espace réciproque.

Comme nous l'expliquons au chapitre 3, la croissance épitaxiale dans un mode de propagation des marches (step-flow) est particulièrement importante pour la réalisation d'hétérostructures complexes utilisant des couches épitaxiales très minces. Nous avons donc décidé d'y consacrer un chapitre entier (chapitre 6) dans lequel nous étendons les modèles de simulation aux surfaces à double-domaines dans le cas de l'homoépitaxie.

Des changements de mode de croissance sont souvent observés dans les structures fortement contraintes et dans les structures à contraintes compensées. Le contrôle de ces instabilités morphologiques présente des défis de taille pour les industries de la microélectronique et de l'optoélectronique. Nous avons étudié la

relaxation des contraintes et le développement des instabilités morphologiques dans le système à contraintes compensées GaInP/InAsP sur InP(001) (chapitre 7). Ce système de matériaux permet de couvrir plusieurs longueurs d'onde d'intérêt pour l'optoélectronique. De plus, étant donné que les contraintes dans les barrières (tension) et les puits (compression) peuvent être ajustées pour se compenser exactement, ceci permet de s'affranchir des limites d'épaisseur critique imposées par le niveau de contrainte en hétéroépitaxie. Ceci permet, par conséquent, de découpler les effets de relaxation dus au dépassement de l'épaisseur critique de ceux reliés au développement des instabilités morphologiques.

La synthèse des principaux résultats de nos travaux est présentée au chapitre 8. En guise de conclusion, nous situons nos travaux dans le contexte des recherches actuellement poursuivies dans ce domaine très actif. Finalement, une liste de recommandations sur la poursuite de nos travaux complète ce document.

## **2.4 Autres publications et communications reliées aux travaux présentés dans la thèse**

L'auteur a collaboré pendant ses études de doctorat à plusieurs publications et communications en plus de celles présentées dans cette thèse. Voici la liste de ces articles et communications.

### *Publications dans des revues avec comité de lecture*

M.R. Sardela Jr., P. Desjardins, Q. Lu, N. Taylor, T. Bramblett, M.-A. Hasan, J.-E. Sundgren et J.E. Greene, « Temperature and film-thickness dependent strain-relaxation in  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}(001)$  grown by gas-source molecular beam epitaxy : An high-resolution x-ray diffraction study », Journal of Applied Physics (en préparation).

O. Gurdal, J.R.A. Carlsson, **P. Desjardins**, N. Taylor, J.E. Greene, H.H. Radamson et J.-E. Sundgren, « Growth of single-crystal metastable  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  alloys on  $\text{Ge}(001)2\times 1$  by molecular beam epitaxy », *Applied Physics Letters* (en préparation)

H. Marchand, **P. Desjardins**, S. Guillon, J.-E. Paultre, Z. Bougrioua, R.Y.-F. Yip et R.A. Masut, « Growth of self-assembled  $\text{InAs/InP}(001)$  nanometer-sized islands by metalorganic vapor phase epitaxy », *Applied Physics Letters* (en préparation).

J. Bertomeu, R. Izquierdo, **P. Desjardins**, M. Suys, E. Sacher et M. Meunier, « Excimer laser-assisted chemical vapor deposition of copper thin films », *Journal of Applied Physics* (en préparation).

R.Y.-F. Yip, A. Aït-Ouali, A. Bensaada, **P. Desjardins**, M. Beaudoin, L. Isnard, J.L. Brebner, J.F. Currie et R.A. Masut, « Strain and relaxation effects in  $\text{InAsP/InP}$  multiple quantum well optical modulator devices grown by metalorganic vapor phase epitaxy », *Journal of Applied Physics* (sous presse).

Y. Ababou, **P. Desjardins**, A. Chennouf, R.A. Masut, A. Yelon, M. Beaudoin, A. Bensaada, R. Leonelli et G. L'Espérance, « Optical absorption and determination of band offset in strain-balanced  $\text{GaInP/InAsP}$  multiple quantum wells grown by low-pressure metalorganic vapor phase epitaxy », *Semiconductor Science and Technology* (soumis).

Y. Ababou, **P. Desjardins**, R.A. Masut, A. Yelon et G. L'Espérance, « Metalorganic vapor phase epitaxy and structural characterization of  $\text{InP}$  on  $\text{Si}(111)$  », *Canadian Journal of Physics* (sous presse).

Y. Ababou, **P. Desjardins**, A. Chennouf, R. Leonelli, D. Hetherington, A. Yelon, G. L'Espérance et R.A. Masut, « Structural and optical characterization of  $\text{InP}$  grown on  $\text{Si}(111)$  by metalorganic vapor phase epitaxy using thermal cycle growth », *Journal of Applied Physics*, **80**(9), 4997-5005 (1996).

M. Beaudoin, A. Bensaada, R. Leonelli, **P. Desjardins**, R. Masut, L. Isnard, A. Chennouf et G. L'Espérance, « Self-consistent determination of the band offsets of  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{InP}$  strained-layer quantum wells and the Bowing parameter of bulk  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$  », *Physical Review* **B53**, 1990-1996 (1996).

*Publications dans des compte rendus de conférence*

M. Beaudoin, R.A. Masut, L. Isnard, **P. Desjardins**, A. Bensaada, G. L'Espérance et R. Leonelli, « Band offsets of  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{InP}$  strained multiple quantum wells grown by LP-MOVPE using TBAs », *Materials Research Society Symposium Proceedings*, vol. **358**, p. 1005-1010 (1995).

Y. Ababou, **P. Desjardins**, A. Chennouf, R.A. Masut, A. Yelon, R. Leonelli et G. L'Espérance, « Growth of strain-balanced  $\text{GaInP}/\text{InAsP}$  MQW by LP-MOVPE », 6th European workshop on MOVPE and related techniques, Gent, Belgique (25-28 juin 1995).

A. Bensaada, M. Suys, M. Beaudoin, **P. Desjardins**, L. Isnard, A. Aït-Ouali, R.A. Masut, R.W. Cochrane, J.F. Currie et G. L'Espérance, « LP-MOVPE growth and characterization of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{InP}$  epilayers and multiple quantum wells using tertiarybutylarsine », 6th European workshop on MOVPE and related techniques, Gent, Belgique (25-28 juin 1995).

*Conférences sans compte rendu*

O. Gurdal, J.R.A. Carlsson, **P. Desjardins**, N. Taylor, J.E. Greene, H.H. Radamson, J.-E. Sundgren et G.V. Hansson, « Growth of single crystal metastable  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  alloys and superlattices on  $\text{Ge}(001)2\times 1$  by molecular beam epitaxy », Symposium B: Epitaxial growth – Principles and applications, Materials Research Society 1997 Spring Meeting, San Francisco (31 mars - 4 avril 1997).

H. Marchand, **P. Desjardins**, S. Guillon, J.-E. Paultre, Z. Bougrioua, R. Yip, et R.A. Masut, « Growth and characterization of self-assembled InAs/InP(001) nanometer-sized coherent islands by metalorganic vapor phase epitaxy », Eight biennial workshop on organometallic vapor phase epitaxy, Dana Point, Californie (13-17 avril 1997).

**P. Desjardins**, H. Marchand, L. Isnard, Y. Ababou, G. L'Espérance, A. Yelon, et R.A. Masut, « Caractérisation de la transition rugueuse dans les hétérostructures à contraintes compensées GaInP/InAsP déposées sur InP(001) par épitaxie en phase vapeur aux organo-métalliques », Surfaces et interfaces des matériaux avancés, Montréal, Québec (2-4 octobre 1996).

**P. Desjardins** et J. E. Greene, « Step-flow epitaxial growth on two-domain surfaces », Surfaces et interfaces des matériaux avancés, Montréal, Québec (2-4 octobre 1996).

H. Marchand, **P. Desjardins**, L. Isnard, G. Létourneau, R. Leonelli, G. L'Espérance et R.A. Masut, « Épitaxie en phase vapeur aux organométalliques de InAs/InP : évolution morphologique de la surface et formation de nanostructures auto-organisées », Surfaces et interfaces des matériaux avancés, Montréal, Québec (2-4 octobre 1996).

**P. Desjardins**, A. Bensaada, M. Beaudoin, R.A. Masut, A. Chennouf, R. Leonelli, R.W. Cochrane, J.L. Brebner et G. L'Espérance, « Strain relaxation in compressive InAsP/InP and tensile GaInP/InP multilayers : a comparative study of structural and optical properties », Septième conférence canadienne sur la technologie des semi-conducteurs, Ottawa (14-18 août 1995).

M. Beaudoin, **P. Desjardins**, R.A. Masut, A. Bensaada, R. Leonelli, L. Isnard et G. L'Espérance, « Propriétés optiques et structurales de puits quantiques sous contraintes InAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub>/InP obtenus par LP-MOVPE », Septième conférence canadienne sur la technologie des semi-conducteurs, Ottawa (14-18 août 1995).

## **Chapitre 3**

### **Introduction aux modes de croissance épitaxiale et à la relaxation des contraintes**

Deux sujets intimement reliés, la cinétique des modes de croissance épitaxiale et la relaxation des contraintes, se trouvent au coeur des travaux présentés dans cette thèse. Certaines parties de la thèse sont remplacées par des articles et nous avons voulu uniformiser la présentation autant que possible. Par conséquent, une courte revue critique de la littérature est présentée dans l'introduction de chaque article et au début de chaque section principale du texte.

Dans ce chapitre, nous présentons d'abord brièvement les principaux modes de croissance épitaxiale. Après avoir introduit le sujet par une présentation sommaire du modèle de la capillarité hétérogène de la germination, nous concentrons la discussion sur les modes de croissance bidimensionnels et nous terminons par la croissance Stranski-Krastanov. Au lieu de recenser toutes les évidences expérimentales pour chaque mode de croissance et chaque matériau, nous avons préféré nous concentrer sur la présentation des détails atomiques de la croissance. Pour ce faire, nous présentons des modèles simples de la croissance épitaxiale pour chacun des modes de croissance.

Par la suite, nous considérons deux importants mécanismes de relaxation de l'énergie élastique de contraintes en hétéroépitaxie : l'introduction de dislocations de












désaccord paramétrique et le développement d'instabilités morphologiques. Nous examinons d'abord des modèles statiques et dynamiques de calcul de l'épaisseur critique pour la relaxation des couches simples et des multicouches. Nous considérons ensuite la métastabilité des couches fabriquées à relativement basse température. Finalement, nous présentons les travaux expérimentaux et théoriques concernant le développement d'instabilités morphologiques et la formation de surfaces rugueuses comme mécanismes de relaxation de l'énergie des contraintes.

### 3.1 Modes de croissance épitaxiale

Les trois principaux modes de croissance des couches minces sont illustrés à la figure 3.1<sup>(1-3)</sup> qui présente l'évolution de la morphologie de la surface au fur et à mesure que la couverture de la surface  $\theta$  (exprimée en monocouches, MC) augmente. Pendant la croissance tri-dimensionnelle (3D), ou croissance Volmer-Weber, de petits germes sont formés à la surface du substrat. Ceux-ci croissent pour former des îlots qui coalescent ensuite pour donner une couche mince continue. Ce mode de croissance est habituellement favorisé lorsque les atomes formant la couche déposée sont plus fortement liés entre eux qu'avec le substrat comme c'est le cas pour la croissance des métaux sur les isolants ou sur des substrats contaminés.

La croissance bidimensionnelle (2D) couche par couche, ou croissance Frank-van der Merwe, est favorisée lorsque l'énergie de liaison entre les atomes déposés est moindre ou égale à celle entre la couche mince et le substrat. En plus de la croissance homoépitaxiale, on retrouve de nombreux exemples en hétéroépitaxie des semi-conducteurs (par exemple GaAlAs/GaAs) et des métaux (par exemple Cd/W).

Mode de croissance	Couverture		
	$\theta < 1MC$	$1 < \theta < 2MC$	$\theta > 2MC$
Croissance par îlots (3D)			
Croissance couche par couche (2D)			
Croissance Stranski-Krastanov			

**Figure 3.1 :** Principaux modes de croissance des couches minces.

Le troisième mode de croissance, nommé Stranski-Krastanov (SK), est une combinaison des deux modes précédents : après un début de croissance bi-dimensionnelle, on observe un changement de mode de croissance alors que la formation d'îlots devient énergétiquement favorable. Cette transition d'un mode de croissance 2D vers 3D n'est pas encore complètement comprise bien qu'elle puisse être induite par la relaxation de l'énergie élastique emmagasinée dans une hétérostructure contrainte. Étant donné que ce phénomène est à l'origine de la formation des structures auto-organisées et des ondulations dans les structures à contraintes compensées, nous avons voulu l'explorer davantage et nos travaux sur ce sujet sont présentés au chapitre 7.

Les principaux processus impliqués dans la germination et la croissance des couches minces à partir de la phase vapeur sont représentés schématiquement à la figure 3.2.<sup>(1)</sup> Pour simplifier la discussion, nous ne traiterons pas ici des réactions chimiques d'adsorption ou de dissociation qui peuvent avoir lieu.

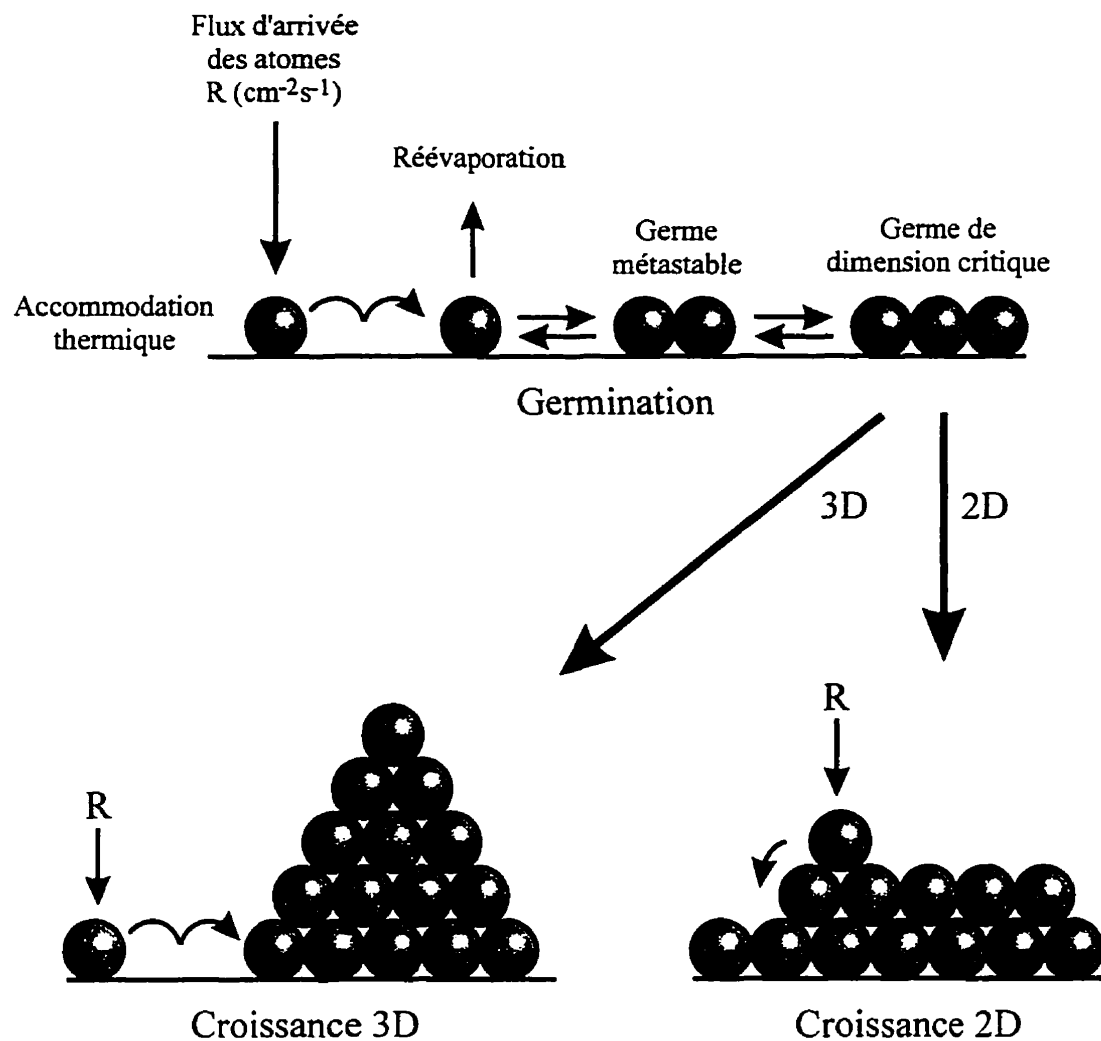
Le flux incident des atomes ou des espèces chimiques doit d'abord être accommodé thermiquement avec le substrat. Ceci a typiquement lieu en l'espace de quelques périodes de vibration; de plus, même des espèces possédant une grande énergie cinétique, comme dans le cas de la croissance par pulvérisation, pourront être accommodées.<sup>(4)</sup> Ces atomes sont alors libres de diffuser sur la surface<sup>(5)</sup> et peuvent interagir avec les autres adatoms pour former des germes ou être réévaporés.<sup>(2)</sup> Une certaine fraction de ces germes atteindra la taille critique et continuera de grossir pour éventuellement former une couche mince.<sup>(6)</sup> Comme nous l'avons mentionné précédemment, les énergies de liaison entre les différents types d'atomes impliqués détermineront, en conjugaison avec les aspects cinétiques, le type de croissance qui sera favorisé. Les arrangements atomiques pour la croissance 2D et pour la croissance 3D sont schématisés à la figure 3.2.

### 3.1.1 Modèle de la capillarité hétérogène de la germination

La théorie de la capillarité hétérogène de la germination<sup>(6)</sup> permet un traitement simple des mécanismes de croissance des couches minces et renseigne très certainement sur les conditions énergétiques favorisant chacun des modes de croissance mentionnés précédemment.

Dans ce qui suit, nous allons considérer un germe de dimension moyenne  $r$  sur la surface d'un solide. Ce germe, illustré à la figure 3.3, a une aire  $a_1 r^2$  exposée à la phase vapeur, une aire de contact  $a_2 r^2$  avec le substrat et un volume donné par  $a_3 r^3$  où les  $a_i$  sont des facteurs qui dépendent de la géométrie du germe.<sup>(6)</sup> L'énergie libre de ce germe par rapport à la dissociation dans la phase vapeur est alors donnée par<sup>(6)</sup>

$$\Delta G = a_1 r^2 \gamma_{c-v} + a_2 r^2 \gamma_{s-c} - a_2 r^2 \gamma_{s-v} + a_3 r^3 \Delta G_v \quad (3.1)$$



**Figure 3.2 :** Processus impliqués dans la croissance et la germination des couches minces.

où  $\gamma_{c-v}$  est l'énergie libre (positive) associée avec la formation de la nouvelle surface entre le germe condensé et la phase vapeur,  $\gamma_{s-c}$  est l'énergie libre de surface entre le substrat et le germe (peut être positive ou négative),  $\gamma_{s-v}$  l'énergie de surface entre le substrat et la phase vapeur (positive) et  $\Delta G_v$  l'énergie libre de volume du germe.

La croissance par îlots (3D) est favorisée lorsque l'énergie libre nette de *surface* associée avec la formation du germe est positive. En utilisant l'équation 3.1, on écrit simplement que

$$a_2 r^2 \gamma_{s-v} < [a_1 r^2 \gamma_{c-v} + a_2 r^2 \gamma_{s-c}] \quad (3.2)$$

Ceci mène directement à l'établissement d'une barrière énergétique pour la germination, c'est-à-dire l'existence d'une dimension critique pour le germe.<sup>(6)</sup> Par conséquent, une supersaturation supérieure à l'unité est nécessaire pour qu'il y ait croissance.<sup>(1,6)</sup>

Au contraire, lorsque

$$a_2 r^2 \gamma_{s-v} > [a_1 r^2 \gamma_{c-v} + a_2 r^2 \gamma_{s-c}] \quad (3.3)$$

il n'y a aucune barrière énergétique à la germination et la croissance bidimensionnelle est favorisée. Notons par ailleurs que, de manière générale, la condition pour que la croissance 2D soit favorable est que l'énergie de désorption des atomes de la couche déposés sur le substrat soit plus grande ou égale à celle des atomes de la couche déposés sur la couche elle-même. Par conséquent, la croissance homoépitaxiale dans des conditions de haute propreté a habituellement lieu dans un mode 2D. Cependant,

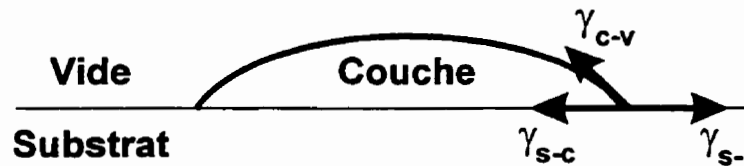


Figure 3.3 : Modèle de la capillarité hétérogène de la germination.

les moindres traces de contaminants provoquent la formation d'îlots durant la croissance.<sup>(1)</sup>

D'un point de vue énergétique, notons finalement que la condition intermédiaire

$$a_1 r^2 \gamma_{s-v} \cong [a_1 r^2 \gamma_{c-v} + a_2 r^2 \gamma_{s-c}] \quad (3.4)$$

conduit habituellement à la croissance Stranski-Krastanov qui implique une transition d'un mode de croissance 2D vers 3D après le dépôt de quelques monocouches.

Ce modèle simple de la germination fait bien ressortir l'existence de limites thermodynamiques intrinsèques aux matériaux en ce qui concerne les étapes initiales de la croissance. Il ne sera donc pas possible, en règle générale, de trouver des conditions de croissance pour favoriser la croissance 2D pour tous les systèmes d'hétéroépitaxie. Des travaux récents visent cependant à modeler les propriétés de la surface lors de la croissance et à limiter la ségrégation de surface par l'utilisation de surfactants. Bien que cela soit très difficile à réaliser expérimentalement, ces travaux semblent très prometteurs pour la croissance de systèmes complexes.<sup>(7-11)</sup>

### 3.1.2 Morphologie de la surface et modes de croissance

Nous avons jusqu'à maintenant considéré les conditions énergétiques qui prévalent durant la croissance épitaxiale. Il est nécessaire de mentionner ici que la croissance épitaxiale à partir de la phase vapeur est essentiellement une transition de phase dans des conditions fortement hors équilibre souvent accompagnée de réactions chimiques à la surface de l'échantillon.<sup>(12)</sup>

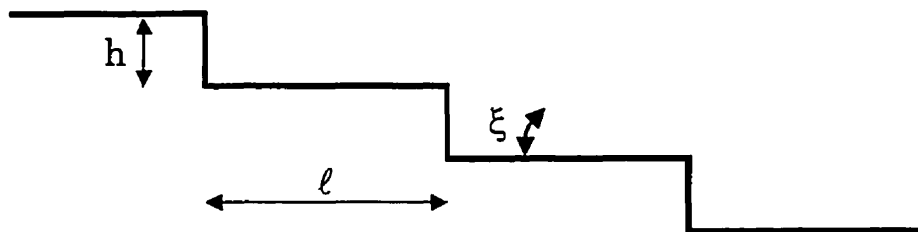
Une approche alternative pour l'étude des divers modes de croissance consiste donc à considérer les processus cinétiques dominants de la croissance et à étudier l'évolution de la morphologie des surfaces cristallines dans des conditions hors

équilibre. Comme nous l'avons mentionné au chapitre 1, deux approches sont possibles: la modélisation directe de la surface (simulation de continuum, de dynamique moléculaire et Monte Carlo) et la décomposition de la surface en défauts de diverses natures.<sup>(12)</sup>

L'initiation de la croissance cristalline se produit généralement sur les défauts de la surface : marches, défauts sur les terrasses, joints de grains, etc. Nous avons donc privilégié la décomposition de la surface pour les travaux de modélisation présentés dans cette thèse. Le principal désavantage de cette approche est qu'elle nécessite une connaissance exhaustive des détails microscopiques de la surface du substrat. Cependant ces données sont maintenant accessibles pour la majorité des matériaux semi-conducteurs.<sup>(13-15)</sup> À titre d'exemple, la figure 3.4 montre une image de microscopie à effet tunnel (scanning tunnelling microscopy, STM) d'une surface double-domaine de Si(001)2x1 (l'orientation des dimères est orthogonale pour deux terrasses adjacentes). On peut remarquer la présence de larges terrasses séparées par des marches de hauteur monoatomique. Ces marches sont présentes sur toutes les surfaces réelles des plaquettes semi-conductrices car l'angle de coupe ne correspond pas exactement à une direction cristalline. En effet, la figure 3.5 montre une vue en coupe d'une surface vicinale. La largeur des terrasses,  $\ell$ , est directement reliée à la hauteur des marches,  $h$ , et à l'angle de coupe,  $\xi$ , du substrat selon  $\ell = h/\tan(\xi)$ . Pour un semi-conducteur à structure diamant, les marches ont habituellement une hauteur monoatomique sur les surfaces (001) pour de faibles angles de coupe (typiquement  $\xi \leq 2^\circ$ ). Ceci correspond, pour le silicium, à des largeurs de terrasses allant de 78 à 4 nm lorsque  $\xi$  varie de 0,1 à  $2^\circ$ . Dans le cas de l'InP (structure zincblende), les marches ont une hauteur diatomique et  $\ell$  varie de 168 à 8 nm pour  $\xi$  allant de 0,1 à  $2^\circ$ .



**Figure 3.4 :** Image de microscopie à effet tunnel de la surface de Si(001)2x1. Dimensions : 90 nm × 120 nm (Image gracieuseté du Professeur Max G. Lagally et du Dr. Brian Swartzentruber, University of Wisconsin, Madison)<sup>a</sup>



**Figure 3.5 :** Vue en coupe d'une surface vicinale.

---

<sup>a</sup> Cette image est également disponible sur le site web du Professeur Max G. Lagally à l'adresse : <http://mrgcvd.engr.wisc.edu/lagally/homepage.html>



Ces marches sont plus ou moins régulières et des anomalies (kinks) sont visibles (Figure 3.4). On remarque aussi la présence d'adatoms et de lacunes. Ces détails de la surface modifient considérablement l'énergie des sites voisins et jouent un rôle déterminant lors de la croissance épitaxiale.

En plus de l'approche thermodynamique présentée à la section précédente, il est possible de catégoriser les modes de croissance épitaxiale à partir de la cinétique de diffusion en définissant un nombre de Péclet qui est donné par le ratio entre la vitesse d'avancement des marches et la vitesse de diffusion des atomes vers les marches.<sup>(12)</sup> En nommant  $R$  le taux de croissance en monocouches par seconde, la vitesse à laquelle les marches se déplacent est approximativement  $v_{\text{marche}} = R\langle\ell\rangle$  où  $\langle\ell\rangle$  est la valeur moyenne de la largeur des terrasses. La vitesse à laquelle les adatoms diffusent vers les marches est approximativement donnée par  $v_{\text{adatome}} = D_s/\langle\ell\rangle$  où  $D_s$  est le coefficient de diffusion de surface des adatoms. Le ratio de ces deux vitesses,  $\langle\ell\rangle^2 R/D_s$ , est un nombre de Péclet, sans dimension, qui mesure l'importance relative entre le flux convectif et le flux diffusif.

Les régimes de croissance correspondant à différentes valeurs du nombre de Péclet sont indiqués au tableau 3.1. Lorsque le taux de croissance est faible et que la diffusion des adatoms vers les marches est rapide, l'incorporation des atomes à la couche a lieu principalement aux marches. Dans ce mode de croissance par propagation des marches (step-flow), les atomes atteignent rapidement les sites énergétiquement favorables en bordure des marches avant d'avoir eu le temps d'interagir entre eux. Il s'agit du mode de croissance le plus simple et le plus souhaitable pour bien contrôler l'incorporation des atomes à la nouvelle couche. Étant donné que la diffusion est un processus activé thermiquement, la croissance par

propagation des marches aura lieu à haute température et pour des taux de croissance relativement faibles (voir la section 3.3). Lorsque le nombre de Péclet est de l'ordre de l'unité, la croissance peut toujours avoir lieu par propagation des marches mais on observe une certaine accumulation des atomes sur les terrasses. Lors de la croissance par propagation des marches, celles-ci rejoignent ces adatoms et on assiste à une oscillation entre l'accumulation des adatoms sur les terrasses et leur annihilation à travers le flux des marches. Étant donné que ce phénomène est bien décrit par l'ajout d'un terme de premier ordre dans l'équation d'évolution et que l'importance du terme diffusif est réduite, ce régime de croissance est qualifié de convectif (section 3.1.3).<sup>(12)</sup>

**Tableau 3.1 :** Mode de croissance épitaxiale en fonction de la grandeur du nombre de Péclet (d'après Tsao<sup>(12)</sup>).

Nombre de Péclet	Mode de croissance épitaxiale
$\langle \ell \rangle^2 R/D_s \ll 1$	Croissance par propagation des marches - régime diffusif
$\langle \ell \rangle^2 R/D_s \sim 1$	Croissance par propagation des marches - régime convectif
$\langle \ell \rangle^2 R/D_s > 1$	Germination et croissance 2D
$\langle \ell \rangle^2 R/D_s \gg 1$	Croissance 3D statistique

Lorsque le nombre de Péclet devient significativement supérieur à l'unité, l'accumulation des atomes sur les terrasses est alors très importante et ces atomes sont libres d'interagir pour former des germes bidimensionnels. Lorsque les germes sont métastables et se dissocient rapidement, leur principal effet est de nuire à la diffusion. Cependant, dans d'autres cas, ces germes peuvent être permanents. Dans ce cas, ils

modifient considérablement la cinétique de croissance (section 3.1.4). En effet, ces germes fournissent alors des sites énergétiquement favorables pour l'incorporation des atomes et forment par conséquent des marches dites 'extrinsèques'. Selon les caractéristiques de la migration et de l'attachement des atomes, la croissance bidimensionnelle peut être préservée ou, au contraire, on peut assister à la formation d'îlots tridimensionnels. Nous y reviendrons en détail à la section 3.1.4.

Finalement, notons que la croissance statistique domine lorsque la mobilité des atomes sur la surface est presque nulle. Chaque atome 'colle' à l'endroit où il arrive sur la surface. Sous un flux uniforme et aléatoire, le nombre d'atomes dans une colonne donnée est bien décrit par la statistique de Poisson. On peut alors montrer que l'uniformité de la surface décroît exponentiellement avec l'épaisseur totale déposée.<sup>(12)</sup>

### 3.1.3 Croissance par propagation des marches

Lorsque les atomes adsorbés diffusent rapidement sur les terrasses, la croissance a principalement lieu via la propagation des marches sur la surface. Cette condition est remplie lorsque le nombre de Péclet présenté à la section précédente est beaucoup plus petit que l'unité. La diffusion des atomes sur les terrasses est activée thermiquement et est bien décrite par une équation du type<sup>(5)</sup>

$$D_s(T) = D_0 \exp(-E_D / kT) \quad (3.5)$$

où  $D_0$  est un préfacteur,  $E_D$  l'énergie d'activation pour la diffusion,  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température de la surface. Pour le cas du silicium (001), le préfacteur  $D_0 = 10^{-3 \pm 1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  et l'énergie d'activation  $E_D$  est  $0,67 \pm 0,08 \text{ eV}$ .<sup>(16)</sup>

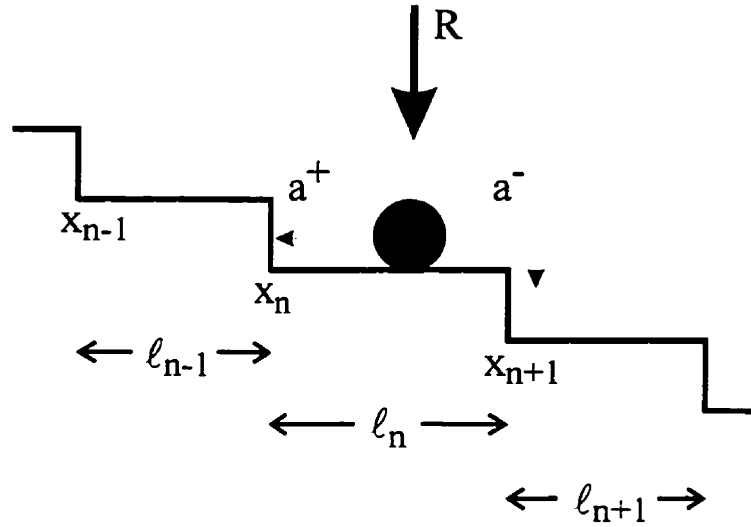
À partir de l'équation 3.5 et de la relation  $\langle \ell \rangle^2 R/D_s \ll 1$ , il est clair que la température minimale pour la croissance par propagation des marches  $T_{sf}$  décroît avec la décroissance de la largeur moyenne des terrasses. À titre d'exemple, dans le cas du silicium et en prenant  $\langle \ell \rangle^2 R/D_s = 0,01$ , on calcule que  $T_{sf}$  passe de 380 à 165 °C lorsque l'angle de mésalignement varie de 0,1 à 2° en supposant un taux de dépôt typique d'une monocouche par seconde.

Nous présentons, dans ce qui suit, un modèle simplifié de la croissance par propagation des marches dans un régime diffusif. On suppose donc que la diffusion des atomes vers les marches est rapide par rapport à la vitesse de propagation des marches ainsi que par rapport au taux d'arrivée des atomes à la surface. Dans ces conditions, le nombre d'adatoms mobiles est faible et les interactions adatome-adatome peuvent être négligées.

La figure 3.6 présente schématiquement la surface cristalline ainsi que la nomenclature utilisée. Les atomes qui arrivent à la surface migrent vers les marches adjacentes et ont une probabilité  $a^+$  d'attacher à la marche qui borde la terrasse au haut et  $a^-$  d'attacher à la marche vers le bas. Étant donné que l'on considère que tous les atomes attacheront immédiatement à une marche adjacente, on a  $a^+ + a^- = 1$ . Les positions des terrasses sont dénotées par  $x_i$  (en positions atomiques) et, par conséquent, la largeur de la terrasse  $n$  en nombre d'atomes est simplement donnée par la différence :

$$\ell_n = x_{n+1} - x_n \quad (3.6).$$

Sous un flux uniforme d'atomes, le nombre d'atomes incidents sur chaque terrasse par unité de temps est proportionnel à la largeur de la terrasse. En considérant



**Figure 3.6 :** Nomenclature utilisée pour la modélisation de la croissance par propagation des marches.

les fractions atomiques qui attachent au haut et au bas des terrasses, on peut écrire la vitesse à laquelle la marche  $n$  avance :<sup>(12)</sup>

$$v_n = \dot{x}_n = R\ell_n a^+ + R\ell_{n-1} a^- \quad (3.7)$$

En écrivant  $a^+$  et  $a^-$  sous la forme

$$\begin{aligned} a^+ &= \frac{(a^+ + a^-)}{2} + \frac{(a^+ - a^-)}{2} \\ a^- &= \frac{(a^+ + a^-)}{2} - \frac{(a^+ - a^-)}{2} \end{aligned} \quad (3.8)$$

et en utilisant l'équation 3.6, on obtient :

$$\dot{x}_n = R \left( \frac{x_{n+1} - x_{n-1}}{2} \right) + R(a^+ - a^-) \left( \frac{x_{n+1} - x_n}{2} - \frac{x_n - x_{n-1}}{2} \right) \quad (3.9)$$

On reconnaît que le premier et le deuxième termes de la partie de droite de l'équation 3.9 sont respectivement une différence de positions des marches et une différence entre deux différences. La forme continue de cette équation discrète est simplement

$$\dot{x}(n,t) = R \frac{\partial x}{\partial n} + R(a^+ - a^-) \frac{\partial^2 x}{\partial n^2} \quad (3.10)$$

Une équation d'évolution identique peut alors être écrite pour la largeur des terrasses :

$$\dot{\ell}(n,t) = R \frac{\partial \ell}{\partial n} + R(a^+ - a^-) \frac{\partial^2 \ell}{\partial n^2} \quad (3.11)$$

Le premier terme de cette expression donne lieu à un comportement ondulatoire des largeurs alors que le terme de dispersion est responsable de l'atténuation ou de l'amplification des fluctuations de largeurs des terrasses. Ceci est facilement observable pour une distribution sinusoïdale de largeurs de terrasses pour laquelle l'équation 3.11 peut être résolue analytiquement. En effet, posons une distribution initiale des largeurs ayant la forme

$$\ell(n) = \langle \ell \rangle + \Delta \ell \sin(n / \lambda) \quad (3.12)$$

où  $\Delta \ell$  est l'amplitude de la fluctuation et  $\lambda$  la période de la fluctuation (en nombre de terrasses).

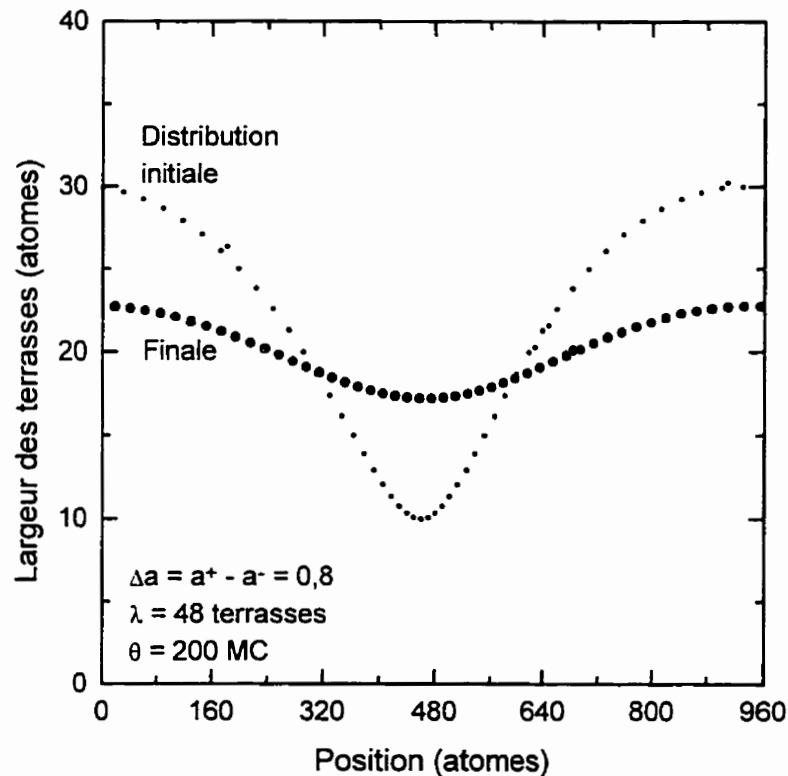
La solution analytique est alors :<sup>(17)</sup>

$$\ell(n,t) = \langle \ell \rangle + \Delta \ell \sin 2\pi \left( \frac{n + Rt}{\lambda} \right) \exp(-t / \tau_D) \quad (3.13)$$

où :

$$\frac{1}{\tau_D} = 2R(\pi/\lambda)^2(a^+ - a^-) \quad (3.14)$$

La figure 3.7 montre les distributions initiale et finale des largeurs des terrasses lors de la croissance par propagation des marches sur une surface vicinale. La largeur moyenne des terrasses est de 20 atomes et l'amplitude de la distribution initiale est de 10 atomes. Pour ces conditions d'attachement préférentiel aux marches supérieures ( $a^+ - a^- = 0,8$ ), il est clair que la distribution de largeurs de terrasses est plus uniforme après le dépôt de 200 MC. Nous reviendrons plus en détails sur la modélisation de la croissance par propagation des marche et sur l'analyse de ces résultats au chapitre 6.



**Figure 3.7 :** Distributions initiale ( $\theta = 0$ ) et finale ( $\theta = 200$  MC) de largeurs des terrasses lors de la croissance par propagation des marches.

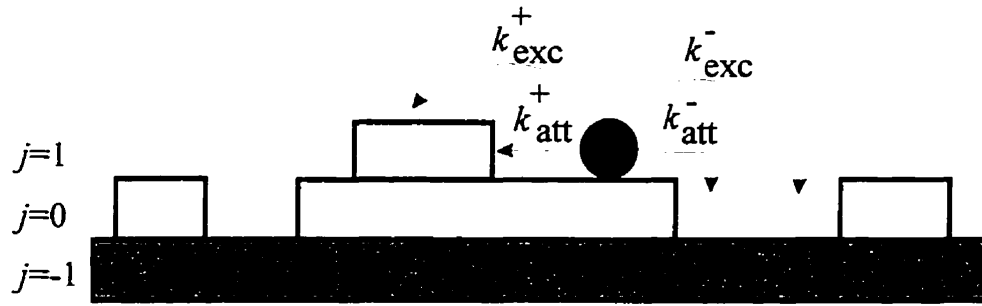
### 3.1.4 Croissance bidimensionnelle et croissance bidimensionnelle multicouches

Lorsque la diffusion de surface des adatoms est lente par rapport au taux d'arrivée des atomes à la surface, les adatoms s'accumulent sur les terrasses et ont le temps d'interagir pour former des îlots. Ceci entraîne la formation de nouvelles marches sur la surface et modifie considérablement la cinétique de croissance. Dans ces conditions, la croissance s'effectue principalement par la formation et la coalescence de germes bidimensionnels.

Dans les pages qui suivent, nous présentons un modèle simplifié de la croissance homoépitaxiale bidimensionnelle.<sup>(12,18-20)</sup> Ce modèle fait intervenir les principaux processus physiques à la surface et conduit à un ensemble très simple de trois équations différentielles de premier ordre pour chaque couche atomique.

Considérons le cas où les terrasses sont larges par rapport à l'espacement moyen entre les germes nouvellement formés sur la surface. Cette condition est habituellement aisément remplie en effectuant la croissance sur des substrats nominaleme nt plats. La figure 3.8 montre la nomenclature utilisée pour ce modèle de la croissance. Le substrat est identifié par  $j = -1$  alors que la première couche initialement non occupée porte l'indice  $j = 0$ . Trois 'couvertures' sont définies pour chaque couche atomique  $j$ . Premièrement,  $\alpha_j$  est la couverture de la surface par des adatoms mobiles, c'est-à-dire les adatoms qui viennent d'arriver sur la surface et qui ne sont pas encore incorporés à des germes. D'autre part,  $\eta_j$  est la couverture des centres de germination créés par l'interaction entre les adatoms mobiles. Finalement,  $\theta_j$  représente la fraction des adatoms immobiles de la couche  $j$ , c'est-à-dire ceux qui sont incorporés dans les germes de manière permanente.





**Figure 3.8** : Modèle de la croissance bidimensionnelle multicouches.

Le taux d'augmentation de la couverture des adatoms mobiles dans la couche  $j$  égale le produit du taux d'arrivée des atomes du flux incident par la fraction exposée de la couche  $j-1$  :  $(\theta_{j-1} - \theta_j) / \tau_{MC}$  où  $\tau_{MC}$  est le temps nécessaire pour le dépôt d'une monocouche à partir du flux incident. Ces atomes peuvent alors diffuser sur la surface et s'attacher aux marches et aux germes avoisinants. Par souci de simplicité, nous allons supposer un taux de capture uniforme, indépendant de la taille ou de la forme des germes, bien que des travaux plus sophistiqués aient établi les dépendances géométriques de ces sections efficaces de capture.<sup>(19)(21)</sup> Le taux d'attachement dépend (au premier ordre) de la couverture d'adatoms mobiles et de centres de germination. Les adatoms du niveau  $j$  sont capturés par les germes du niveau  $j-1$  à un taux  $k_{att}^- \alpha_j \eta_{j-1}$  où  $k_{att}^-$  est la constante cinétique pour l'attachement aux marches du bas. De façon similaire, le taux de capture par les germes du niveau  $j$  est  $k_{att}^+ \alpha_j \eta_j$  où  $k_{att}^+$  est la constante cinétique d'attachement aux marches du haut. Les adatoms mobiles de la couche  $j$  peuvent aussi migrer vers les niveaux supérieur ( $j+1$ ) et inférieur ( $j-1$ ) alors que des adatoms des niveaux  $j+1$  et  $j-1$  peuvent migrer vers le niveau  $j$ . Ceci indique que le taux de sortie des adatoms de la couche  $j$  vers d'autres couches est  $k_{exch}^+ \alpha_j (\theta_j - \theta_{j+1}) + k_{exch}^- \alpha_j (\theta_{j-2} - \theta_{j-1})$  alors que le taux d'entrée des adatoms provenant d'autres niveaux est  $k_{exch}^+ \alpha_{j-1} (\theta_{j-1} - \theta_j) + k_{exch}^- \alpha_{j+1} (\theta_{j-1} - \theta_j)$  où  $k_{exch}^+$  et

$k_{exch}^-$  sont les constantes cinétiques pour la migration vers les niveaux du haut et du bas. En considérant tous ces phénomènes, le taux de changement de la couverture des atomes mobiles est donné par

$$\dot{\alpha}_j = \frac{\theta_{j-1} - \theta_j}{\tau_{MC}} - \alpha_j (k_{att}^- \eta_{j-1} + k_{att}^+ \eta_j) - k_{exch}^+ \alpha_j (\theta_j - \theta_{j+1}) - k_{exch}^- \alpha_j (\theta_{j-2} - \theta_{j-1}) + k_{exch}^+ \alpha_{j-1} (\theta_{j-1} - \theta_j) + k_{exch}^- \alpha_{j+1} (\theta_{j+1} - \theta_j) \quad (3.15)$$

La couverture des atomes immobiles (incorporés dans la couche mince) de la couche  $j$  dépend de l'attachement des adatoms mobiles des couches  $j$  et  $j+1$ . On écrit alors simplement que

$$\dot{\theta}_j = k_{att}^+ \alpha_j \eta_j + k_{att}^- \alpha_{j+1} \eta_{j+1} \quad (3.16)$$

Le problème de la formation des germes est complexe.<sup>(6,22)</sup> Dans ce qui suit, nous faisons l'hypothèse que la rencontre de deux adatoms est suffisante pour former un germe stable. Dans ce cas, le taux de germination est proportionnel au taux de collision des adatoms, c'est-à-dire au carré de la couverture des adatoms mobiles. En nommant  $k_{nuel}$  la constante cinétique de germination, le taux de germination est  $k_{nuel} \alpha_j^2$ . D'autre part, la coalescence diminue le nombre de germes. En toute rigueur, ce processus dépend de la taille, de la forme et de la distribution des germes sur la surface. Si les germes sont distribués aléatoirement sur la surface, on peut montrer que le taux initial de coalescence est proportionnel à la couverture de germes et au taux d'incorporation des adatoms :  $2\eta_j \dot{\theta}_j$ .<sup>(23)</sup> À l'autre extrême, si les germes sont distribués uniformément sur la surface, le taux de coalescence initial est nul et il augmente rapidement lorsque les germes commencent à se toucher.<sup>(24)</sup> Dans ce qui suit, nous utilisons un taux de germination entre ces deux extrêmes :  $\eta_j \dot{\theta}_j / (1 - \theta_j)$ .<sup>(12)</sup> Cette forme du taux de coalescence garantit que la couverture des

centres de germinations tend vers zéro lorsque la couverture des atomes incorporés dans la couche approche l'unité, c'est-à-dire  $\eta_j \rightarrow 0$  lorsque  $\theta_j \rightarrow 1$ .<sup>(12)</sup> En considérant la germination et la coalescence, la couverture des germes varie selon

$$\dot{\eta}_j = k_{nuc} \alpha_j^2 - \left( \frac{\eta_j}{1 - \theta_j} \right) \dot{\theta}_j. \quad (3.17)$$

L'évolution de la surface est alors décrite par un ensemble de  $3n$  équations où  $n$  est le nombre de couches considérées dans le calcul. La résolution numérique de ces équations est simple et il est possible d'étudier l'effet des différents paramètres d'attachement, de migration et de germination sur la croissance épitaxiale.

Dans la plupart des systèmes de croissance par MBE, la diffraction des électrons de haute énergie à angle rasant (reflection high-energy electron diffraction, RHEED) est utilisée pour l'étude *in situ* de la croissance.<sup>(25-27)</sup> En effet, le profil temporel de l'intensité pour les conditions hors-phase renseigne sur l'uniformité de la surface et sur les modes de croissance. La théorie cinématique de la diffraction permet de calculer simplement l'intensité diffractée pour les conditions hors phase à partir des couvertures d'atomes mobiles et incorporés dans la couche :

$$I = \left\{ \sum_{j=0}^{\infty} (-1)^{j+1} [(\alpha_j + \theta_j) - (\alpha_{j+1} + \theta_{j+1})] \right\}^2. \quad (3.18)$$

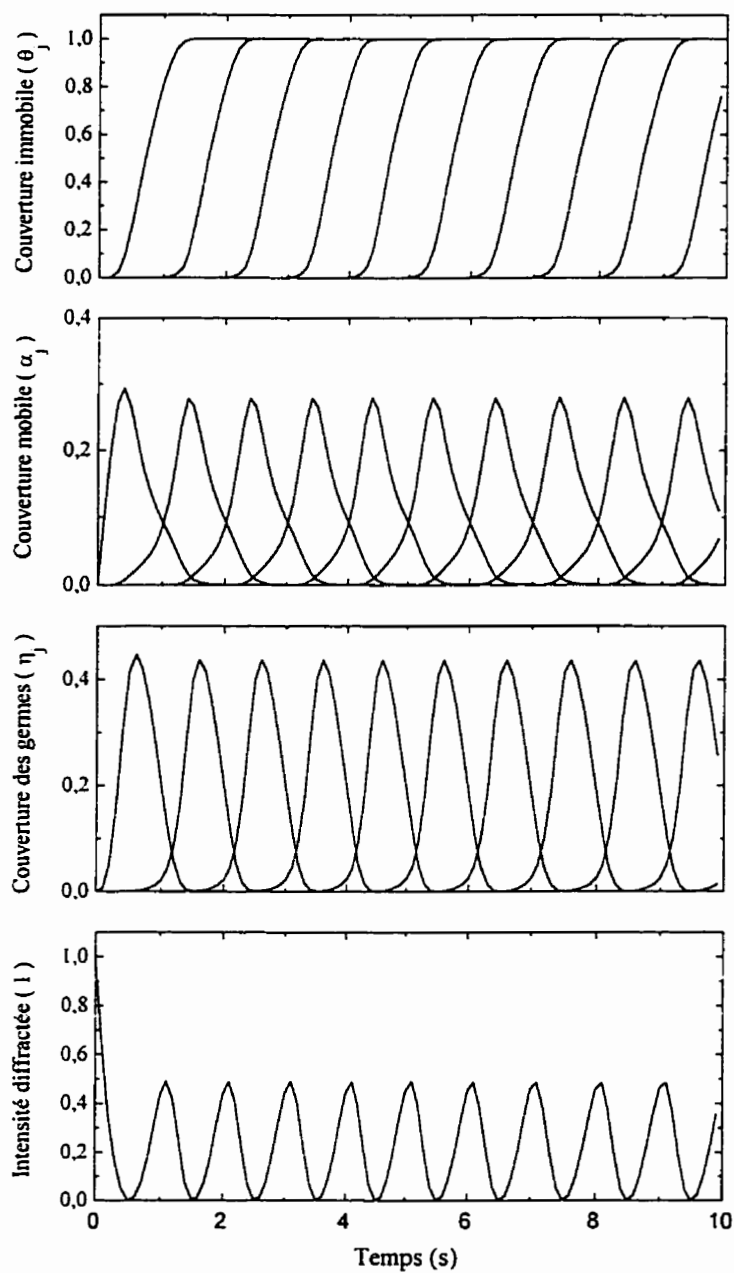
Cette expression correspond également directement à la mesure de l'uniformité de la surface et peut être utilisée pour comparer les prédictions théoriques avec les données expérimentales.

Comme le montrent les figures 3.9 et 3.10, il est possible de reproduire à l'aide de ce modèle aussi bien la croissance couche par couche presque idéale que la

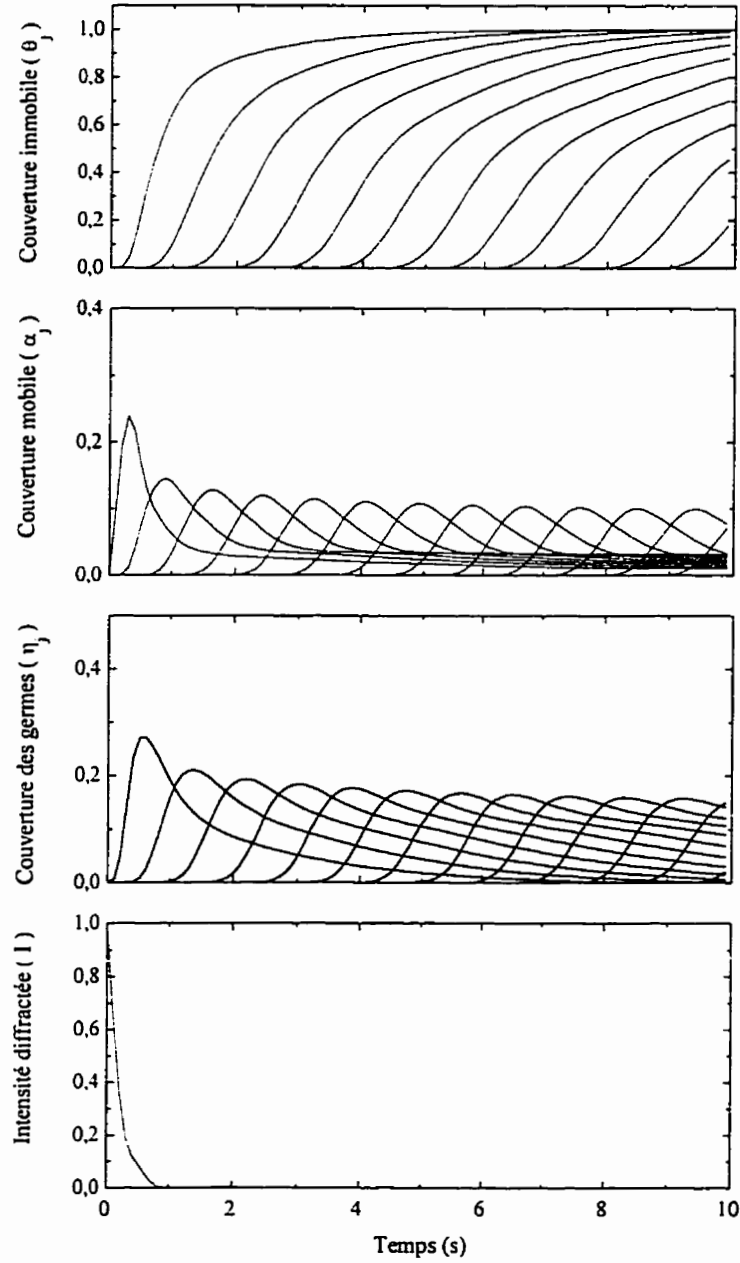
croissance dans un mode très rugueux. Dans les graphiques de la couverture, chaque courbe représente la couverture des couches successivement remplies lors de la croissance.

Dans le cas de la croissance 2D idéale, il n'existe qu'une seule couche incomplète à la fois : tous les atomes arrivant à la surface contribuent à la croissance de la couche en cours de remplissage avant de former des germes dans les niveaux supérieurs. Cette situation est bien reproduite, tel que montré à la figure 3.9, lorsque les atomes migrent et s'attachent préférentiellement vers le bas. Dans ces conditions, l'intensité diffractée a un comportement périodique. Le signal est minimum lorsque la couche est à moitié remplie et maximum pour une surface quasi-plane.

Lorsque la croissance débute, la couverture en adatoms mobiles dans la première couche augmente linéairement jusqu'à une couverture critique à laquelle les germes sont formés et croissent. Ce phénomène a pour conséquence d'augmenter la couverture immobile et de diminuer la couverture d'adatoms mobiles. Lorsque la coalescence débute, le nombre de germes diminue et le taux d'incorporation des adatoms mobiles dans la couche diminue. Au fur et à mesure que la première couche est formée, des atomes commencent à s'accumuler sur le niveau supérieur. Nous observons donc des rafales (bursts) de germination et de croissance. Lorsque ces rafales sont séparées dans le temps les couches successives naissent après que les couches précédentes soient complétées et la surface demeure lisse. Comme nous le voyons dans la partie supérieure de la figure 3.9, chaque couche est pratiquement complétée avant le début de la croissance de la couche suivante. Les pics de diffraction correspondent alors à un nombre entier de couches.



**Figure 3.9 :** Croissance bidimensionnelle multicouches. L'évolution de la couverture immobile ( $\theta_j$ ), de la couverture mobile ( $\alpha_j$ ), de la couverture des germes ( $\eta_j$ ) et de l'intensité diffractée ( $I$ ) est présentée en fonction du temps de croissance.  $k_{att}^+ = 10$ ,  $k_{att}^- = 40$ ,  $k_{exch}^+ = 10$ ,  $k_{exch}^- = 40$  et  $k_{nucl} = 20$ . Taux de croissance = 1 MC/s. Pas de temps de la simulation :  $\Delta t = 0,001$  s.



**Figure 3.10 :** Croissance bidimensionnelle multicouche. L'évolution de la couverture immobile ( $\theta_j$ ), de la couverture mobile ( $\alpha_j$ ), de la couverture des germes ( $\eta_j$ ) et de l'intensité diffractée ( $I$ ) est présentée en fonction du temps de croissance.  $k_{att}^+ = 20$ ,  $k_{att}^- = 10$ ,  $k_{exch}^+ = 20$ ,  $k_{exch}^- = 10$  et  $k_{nucl} = 20$ . Taux de croissance = 1 MC/s. Pas de temps de la simulation :  $\Delta t = 0,001$  s.

D'autre part, si les rafales de germination dans les différentes couches se superposent dans le temps (figure 3.10), la rugosité de la surface augmente alors que plusieurs couches sont incomplètes. De plus, le nombre de couches incomplètes augmente avec le temps de dépôt et l'intensité diffractée diminue rapidement vers zéro. Nous pouvons également établir qu'une surface rugueuse sera formée lors de la croissance si les atomes sont confinés à la couche sur laquelle ils arrivent ( $k_{exch}^+ = k_{exch}^- = 0$ ) à moins que l'attachement ne se fasse que vers le bas des marches.

L'étude de l'effet du taux de germination sur la croissance indique qu'une constante de germination faible entraîne un nombre de germes faible et une couverture d'adatoms mobiles élevée. Pour une série de constantes cinétiques données, ceci augmente le nombre de couches incomplètes et, par conséquent, la rugosité de la surface.

En résumé, ce modèle simple permet d'étudier l'effet des divers paramètres cinétiques sur la morphologie de la surface lors de la croissance. De plus, le cas de l'hétéroépitaxie peut facilement être traité avec ce modèle en considérant deux jeux de constantes cinétiques.

### 3.1.5 Croissance Stranski-Krastanov, îlots relaxés

La croissance Stranski-Krastanov (SK) implique une transition d'un mode de croissance 2D vers un mode de croissance 3D. Nous avons vu à la section 3.1.1 les conditions d'énergie de surface menant à la croissance SK. Dans cette section, nous présentons un modèle simplifié basé sur la comparaison entre l'énergie d'une couche contrainte et l'énergie d'îlots relaxés.<sup>(28)</sup> Nous reviendrons plus en détails sur le cas

des instabilités morphologiques des couches contraintes comme mode de relaxation à la section 3.2.

La figure 3.11 illustre la morphologie de la surface pour une couche contrainte et pour une couche en îlots. Pour simplifier les calculs, nous faisons l'hypothèse que les îlots sont cubiques et que la transition SK a lieu après la croissance d'une monocouche atomique, cette couche de mouillage agissant comme substrat pour les îlots. Le nombre d'atomes étant conservé lors de cette transformation morphologique, on peut écrire le nombre d'atomes (au-dessus de la première couche,  $t_c = 1$  MC) dans les deux situations<sup>(28)</sup>

$$mnh^3 = jAN_s \quad (3.19)$$

où  $m$  est le nombre d'îlots,  $n$  est la densité atomique de la couche,  $h$  est la hauteur des îlots,  $j$  est le nombre de couches atomiques au-dessus de la couche de mouillage,  $A$  est la surface de la couche mince et  $N_s$  est la densité surfacique d'atomes. L'épaisseur de la couche contrainte est  $(j+1)t_{MC}$  où  $t_{MC}$  est l'épaisseur d'une monocouche.

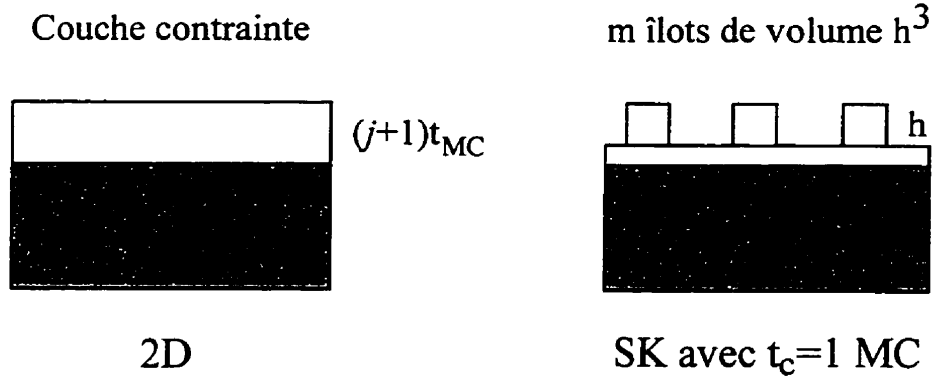
Chaque îlot ayant une aire verticale exposée égale à  $4h^2$ , on déduit :<sup>(28)</sup>

$$4h^2 = \frac{4jAN_s}{hmn} \quad (3.20)$$

L'énergie totale de la couche en îlots est donnée par la somme de l'énergie de surface de la fraction exposée du substrat et de celle des îlots (dessus et côtés) lorsque l'on néglige les contraintes dans les îlots (i.e. on suppose que la première MC agit comme substrat pour les îlots). On obtient alors<sup>(28)</sup>

$$E_{SK} = A\gamma_f + \frac{4jN_s A}{mnh} \gamma_f m \quad (3.21)$$





**Figure 3.11** : Modèle de la croissance Stranski-Krastanov.

où  $\gamma_f$  est l'énergie de surface de la couche mince (par unité d'aire).

L'énergie totale de la couche contrainte bidimensionnelle est composée d'un terme d'énergie de surface et d'un terme d'énergie de contrainte :<sup>(28)</sup>

$$E_{2D} = A\gamma_f + j\xi_{elas}A \quad (3.22)$$

où  $\xi_{elas}$  est l'énergie élastique par unité de surface,

Le ratio de l'énergie de surface de la couche bidimensionnelle par rapport à l'énergie de la couche en îlots  $R_{2D/SK}$  est donné par :<sup>(28)</sup>

$$\begin{aligned} R_{2D/SK} &= \frac{E_{2D}}{E_{SK}} = \frac{A\gamma_f + j\xi_{elas}A}{A\gamma_f + \frac{4jN_s A\gamma_f}{hn}} \\ &= \frac{1 + \frac{j\xi_{elas}}{\gamma_f}}{1 + \frac{4jN_s / n}{h}} \end{aligned} \quad (3.23)$$

On définit l'épaisseur critique  $h^*$  pour la transition SK en posant  $R_{2D/SK} = 1$  :<sup>(28)</sup>

$$h^* = \frac{4 N_s / n}{\xi_{elas} / \gamma_f} . \quad (3.24)$$

Pour des épaisseurs supérieures à  $h^*$ , la formation d'une couche en îlots est thermodynamiquement favorisée. Pour Ge/Si(001) où  $N_s(\text{Ge}) = 6,26 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ,  $\xi_{elas} = 0,023 \text{ eV/atome}$ ,  $\gamma_{\text{Ge}} = 0,6 \text{ eV/atome}$  et  $n_{\text{Ge}} = 4,4 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ , on calcule  $h^* = 14 \text{ nm}$ . Ce modèle simple permet de prédire une transition SK pour les systèmes épitaxiaux sous contraintes. Il convient cependant de rappeler que ce calcul suppose une relaxation des contraintes à l'interface et ne pourra pas fournir une évaluation précise de  $h^*$  pour la formation d'îlots cohérents. Nous verrons à la section 3.2.2 le cas général des instabilités morphologiques des couches contraintes, en particulier la formation d'îlots et d'ondulations cohérentes.

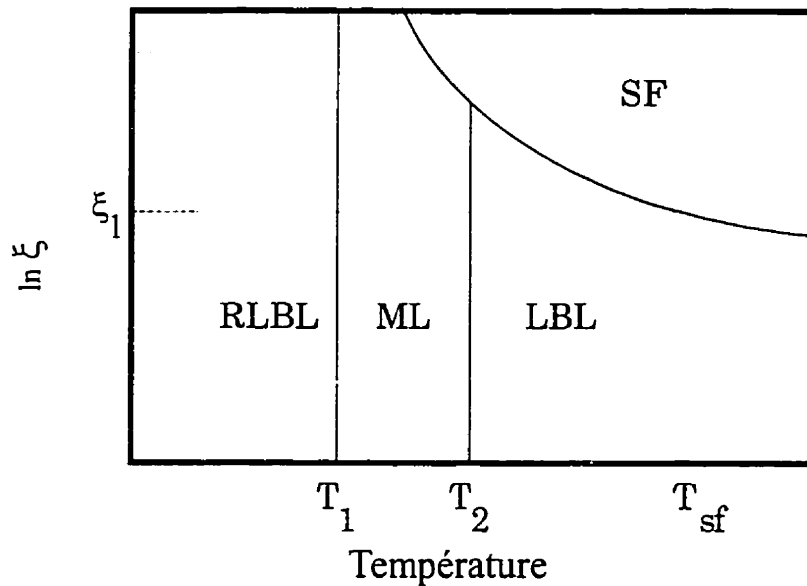
### 3.1.6 Synthèse : diagramme de phase des modes de croissance

Nous terminons cette section sur les modes de croissance par la présentation des résultats d'un article récent de J. Tersoff, A.W. Denier van der Gon et R.M. Tromp.<sup>(29)</sup> Ces travaux théoriques mènent directement à l'établissement d'un diagramme de phase des modes de croissance en fonction de l'angle de coupe (miscut) du substrat et de la température de croissance (figure 3.12).

Ce résultat de Tersoff et *coll.* revêt une très grande importance au niveau de la technologie de la croissance des couches minces. En effet, le mode de croissance favorisé pour des conditions de croissance données aura des conséquences énormes sur la morphologie des couches minces, en particulier dans le cas des multicouches.

Ils ont montré qu'il existe une taille d'îlot bidimensionnel critique  $R_c$  au-delà de laquelle on observe la germination d'une seconde couche sur l'îlot. Lorsque

l'espacement entre les îlots  $L_n$  est supérieur à la taille critique  $R_c$ , la germination d'une seconde couche a lieu avant la coalescence des îlots. Ceci donne lieu à une croissance multicouches et l'uniformité de la surface diminue progressivement lors de la croissance. L'ajout de surfactants peut favoriser la germination des îlots et augmenter considérablement leur densité. L'espacement entre les îlots étant par conséquent réduit, ceci permet de convertir une croissance multicouches vers une croissance 2D pour certains systèmes de matériaux.



**Figure 3.12** : Diagramme de phase des modes de croissance en fonction de l'angle de coupe du substrat ( $\xi$ ) et de la température de croissance. (D'après Tersoff<sup>(29)</sup>)

L'effet de la température  $T$  est illustré schématiquement à la figure 3.12. Pour des températures de croissance suffisamment élevées, la croissance a lieu par propagation des marches (step-flow, SF) comme nous l'avons vu précédemment. En dessous de  $T_{sf}$  la croissance a typiquement lieu couche-par-couche (layer-by-layer, LBL) à relativement haute température et est de type multicouches (multilayer, ML) à plus basse température. Cette progression peut être comprise en considérant la

compétition entre trois échelles de grandeur :  $\ell_s$  est la séparation entre les marches,  $L_n$  est l'espacement entre les îlots et  $L_a$  caractérise la barrière de diffusion en bordure des îlots. La croissance par propagation a lieu, comme nous l'avons déjà discuté, lorsque  $L_n > \ell_s$  ( $\ell_s$  est déterminé à partir de l'angle de coupe, voir section 3.1.2). La transition entre la croissance LBL et la croissance ML a lieu lorsque  $L_a \approx L_n$ . Étant donné que  $L_a$  augmente avec  $T$  alors que  $L_n$  diminue, il est toujours possible de définir une température de transition  $T_2$  lorsque  $L_a \approx L_n$ .

Mentionnons finalement que la croissance LBL a été observée récemment à basse température. Cette croissance 'ré-entrante' (re-entrant LBL, RLBL) est attribuée à une diminution de la barrière de diffusion vers le bas des marches pour une géométrie dendritique particulière des îlots.<sup>(30)</sup>

### 3.2 Relaxation des contraintes en hétéroépitaxie

L'utilisation de structures semi-conductrices à hétérojonctions a permis la fabrication de dispositifs nouveaux et plus performants.<sup>(31-32)</sup> La fabrication de ces hétérostructures peut cependant introduire de larges contraintes dans les matériaux. Comme nous l'avons indiqué au chapitre 1, il est possible de tirer profit de l'effet de ces contraintes sur la structure de bande des semi-conducteurs pour fabriquer des dispositifs optoélectroniques et microélectroniques plus performants.<sup>(33)</sup> Par contre, l'énergie de contrainte emmagasinée dans les hétérostructures peut devenir suffisante pour que l'introduction de dislocations ou la formation de structures non planaires s'avère thermodynamiquement favorable.

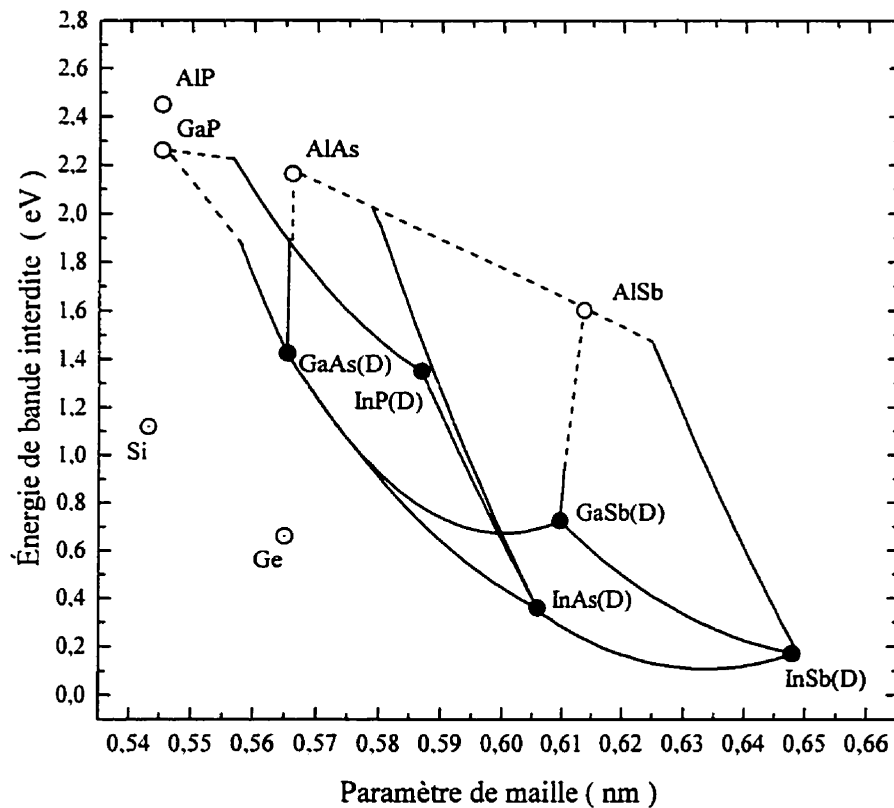
La figure 3.13 montre la relation entre le paramètre de maille et l'énergie de bande interdite pour la majorité des semi-conducteurs élémentaires et composés III-V.

Les alliages ternaires sont représentés par des courbes joignant deux composés binaires.

Le désaccord paramétrique  $f$  entre deux matériaux est défini selon

$$f = \frac{a_e - a_s}{\langle a \rangle} \equiv \frac{a_e - a_s}{a_s} \quad (3.25)$$

où  $a_e$  et  $a_s$  sont les paramètres de maille à l'état libre de la couche épitaxiale et du substrat. On obtient par exemple que l'InAs a un paramètre de maille supérieur de 3,2 % à celui de l'InP alors que celui de GaP est plus petit de 7,1 %.

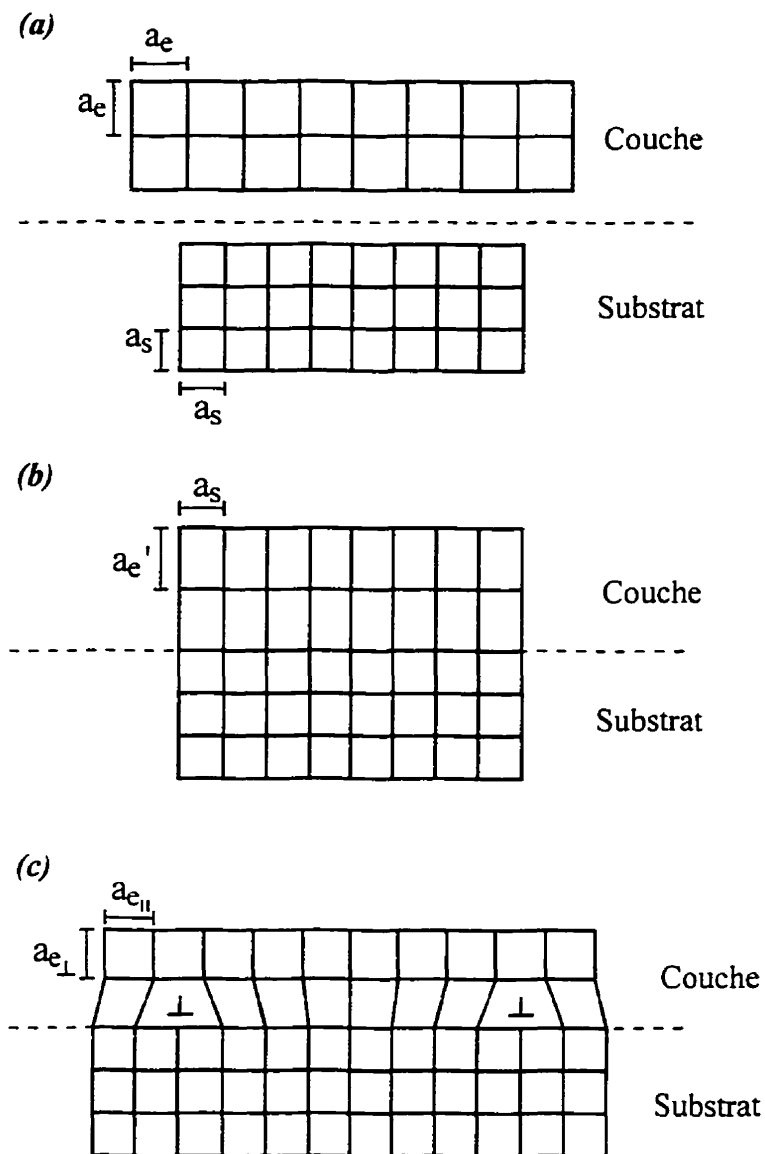


**Figure 3.13 :** Diagramme du paramètre de maille et de l'énergie de bande interdite pour les semi-conducteurs élémentaires et composés III-V. Bande interdite directe : •; bande interdite indirecte : o.

### 3.2.1 Relaxation par la génération de dislocations de désaccord de maille

La croissance d'une couche hétéroépitaxiale pose de nombreux défis technologiques. Même lorsque les deux matériaux ont le même paramètre de maille à la température de croissance, ils auront généralement des coefficients d'expansion thermique différents, ce qui occasionne une différence de paramètre de maille à la température de la pièce. D'autre part, les énergies de surface peuvent être suffisamment différentes pour occasionner des problèmes de germination 3D (section 3.1.1).

La figure 3.14 montre schématiquement la formation de l'interface lors de l'épitaxie d'un matériau ayant un paramètre de maille  $a_e$  plus grand que celui du substrat  $a_s$ . À l'état libre, les deux matériaux ont une structure cubique (figure 3.14(a)). Dans les phases initiales de la croissance, il est énergétiquement favorable pour le matériau de la couche épitaxiale de se déformer afin de s'accorder au paramètre de maille du substrat dans le plan de croissance. Ceci entraîne, par conséquent, une déformation de la maille cristalline dans la direction de croissance (figure 3.14(b)); la grandeur de cette déformation est déterminée par les propriétés élastiques du matériau.<sup>(34-35)</sup> Lorsque l'épaisseur  $h$  de la couche atteint une certaine valeur, dite épaisseur critique  $h_c$ , l'introduction de dislocations devient énergétiquement favorable. Au fur et à mesure que les dislocations sont introduites dans la structure, la maille tétragonale revient vers sa structure cubique initiale (figure 3.14(c)).



**Figure 3.14 :** Hétéroépitaxie d'une couche mince de paramètre de maille  $a_e$  sur un substrat de paramètre de maille  $a_s$ . (a) A l'état libre, les deux matériaux sont cubiques; (b) pour des épaisseurs inférieures à  $h_c$  le paramètre de maille de la couche est identique à celui du substrat  $a_s$  dans le plan de croissance et vaut  $a_e'$  dans la direction de croissance; (c) lorsque  $h > h_c$  le désaccord de maille est partiellement compensé par l'introduction de dislocations de désaccord de maille à l'interface; les composantes du paramètre de maille dans le plan de croissance et dans la direction de croissance sont alors respectivement  $a_{e,||}$  et  $a_{e,\perp}$ .

Il est alors utile de définir les déformations de la maille cristalline de l'éprouvette dans le plan de croissance et dans la direction orthogonale selon :

$$\varepsilon_{\parallel} = \frac{a_{e,\parallel} - a_e}{a_e} \quad (3.26)$$

et

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{a_{e,\perp} - a_e}{a_e} \quad (3.27)$$

Comme nous le verrons en détails (chapitre 5 et annexe 1), ces déformations entraînent des modifications importantes à la structure de bande du semi-conducteur.

Les déformations de la maille cristalline ( $\varepsilon_{\parallel}$  et  $\varepsilon_{\perp}$ ) deviennent nulles lorsque le désaccord paramétrique est entièrement accommodé par un réseau homogène de dislocations de désaccord de maille. L'espacement moyen entre les dislocations est alors

$$d = \frac{|\vec{b}|}{|f|} \cong \frac{a_s}{|f|} \quad (3.28)$$

où  $\vec{b}$  est le vecteur de Burgers des dislocations. Pour la majorité des semi-conducteurs zincblende et leurs composés ternaires, les dislocations générées à l'interface pour un système faiblement ou moyennement contraint ( $f$  inférieur à  $\approx 2\%$ ) sont initialement de type  $60^\circ$ .<sup>(36)</sup> Pour  $f = 1\%$  et  $a_s = 0.55$  nm, l'espacement entre les dislocations est de l'ordre 55 nm pour une couche complètement relaxée.<sup>(37)</sup>

Nous avons déjà évoqué le concept d'épaisseur critique lors de la description de la figure 3.14. En effet, l'énergie élastique emmagasinée dans une couche mince sous contrainte augmente linéairement avec l'épaisseur. Au-delà d'une certaine épaisseur,



dite épaisseur critique, l'énergie d'interface peut être diminuée par l'introduction de dislocations. Plusieurs modèles d'équilibre thermodynamique ont été développés pour obtenir une évaluation de l'épaisseur critique. Les modèles statiques d'épaisseur critique sont basés sur la comparaison entre l'énergie élastique emmagasinée dans une couche contrainte et celle d'un réseau de dislocations<sup>(38-39)</sup> ainsi que sur la minimisation de l'énergie totale d'une hétérostructure.<sup>(40-41)</sup> D'autre part, les modèles dynamiques considèrent la source des dislocations. Dans le modèle de Matthews, les dislocations traversantes se propagent du substrat dans l'épicouche et se courbent sous l'effet de la contrainte pour créer des segments de dislocations de désaccord paramétrique. Les dislocations de désaccord de maille à l'interface peuvent aussi être obtenues par germination homogène ou hétérogène de demi-boucles de dislocations à partir de la surface.<sup>(12,34,39,42)</sup>

### 3.2.1.1 Modèle d'épaisseur critique de Matthews-Blakeslee

Le modèle d'épaisseur critique de Matthews-Blakeslee (MB)<sup>(43-44)</sup> est, encore aujourd'hui, l'un des plus utilisés. Une représentation schématique de leur modèle est présentée à la figure 3.15. Une dislocation traversante initialement présente dans le substrat se prolonge naturellement dans la couche épitaxiale lors de la croissance (figure 3.15(a)). La déformation de la maille élémentaire de l'épicouche induite par la différence de paramètre de maille est à l'origine d'une force  $F_a$  appliquée sur cette dislocation (figure 3.15(b)). Lorsque cette force est suffisamment grande, un segment de dislocation de désaccord paramétrique est créé à l'interface entre le substrat et la couche épitaxiale. L'énergie associée à ce segment de dislocation se traduit par une force de restauration  $F_T$  appliquée sur la dislocation traversante. Des dislocations de désaccord paramétrique seront donc générées lorsque  $F_a > F_T$  (figure 3.15(c)) et

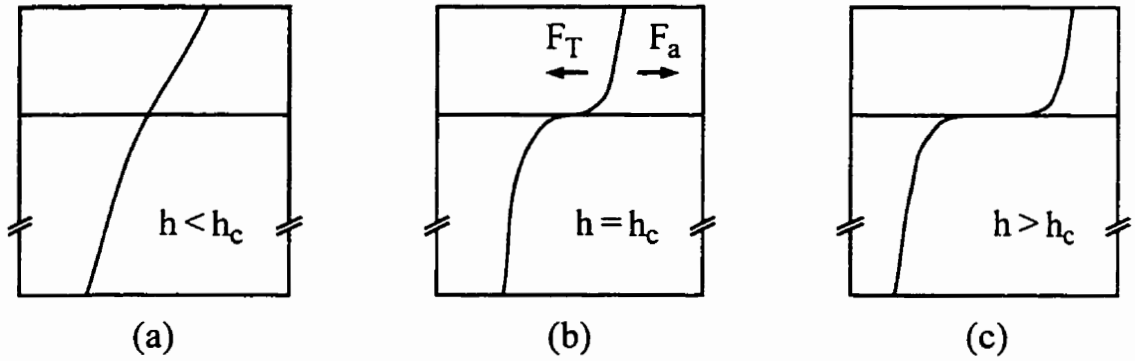


Figure 3.15 : Modèle d'épaisseur critique de Matthews-Blakeslee.

l'épaisseur critique de Matthews-Blakeslee est définie lorsque  $F_a = F_T$  (figure 3.15(b)). En termes d'énergie, le modèle de MB indique que des dislocations sont générées lorsque leur énergie est inférieure à l'énergie élastique de contrainte qu'elles relaxent.

La déformation de la maille cristalline de l'éprouvette dans le plan de croissance ( $\epsilon_{e,\parallel}$ ) pour s'accorder au paramètre de maille du substrat ( $a_s$ ) donne lieu à des contraintes dans le plan de l'interface. En approximant cette déformation ( $\epsilon_{e,\parallel}$ ) par le désaccord paramétrique ( $f$ ), la théorie de l'élasticité permet de calculer la contrainte

$$\sigma_0 = 2G \frac{(1 + \nu)}{(1 - \nu)} f \quad (3.29)$$

où  $G$  est le module de cisaillement et  $\nu$  est le rapport de Poisson.

La contrainte exercée sur le bras de la dislocation s'obtient en appliquant la contrainte  $\sigma_0$  sur le vecteur de Burgers de la dislocation et est donnée par le produit de la contrainte par le facteur de Schmid,  $S = \cos\lambda \cos\phi$ .  $\lambda$  est l'angle entre le vecteur de Burgers et la normale (dans le plan de l'interface) à la ligne de direction de la dislocation.  $\phi$  est l'angle entre la normale au plan de glissement et la surface libre.<sup>(34)</sup>

Pour des couches semi-conductrices de structure diamant ou zincblende déposées sur des substrats orientés (001), les dislocations sont généralement de type  $60^\circ$ . On a alors  $\cos \lambda = 0,5$  et  $\cos \phi = \sqrt{2}/\sqrt{3}$ .

La contrainte à laquelle est soumise la dislocation est :

$$\sigma_a = 2Gf \frac{(1+\nu)}{(1-\nu)} \cos \lambda \cos \phi \quad (3.30)$$

et la force appliquée sur la dislocation est obtenue à partir de la relation usuelle

$$\frac{F_a}{L} = \sigma_a b \quad (3.31)$$

où  $L = h \sec \phi$  est la longueur de la dislocation.

Alors,

$$F_a = 2Gbhf \frac{(1+\nu)}{(1-\nu)} \cos \lambda. \quad (3.32)$$

Une force de restauration agissant sur la dislocation traversante,  $F_T$ , est calculée à partir de l'énergie requise pour créer un segment de dislocation de désaccord paramétrique de longueur  $dx$  :  $dE = E_s dx$ , où  $E_s$  est l'énergie de la dislocation par unité de longueur :

$$E_s = \frac{Gb^2(1-\nu \cos^2 \theta)}{4\pi(1-\nu)} \ln \left( \frac{\alpha R}{b} \right) \quad (3.33)$$

où  $\theta$  est l'angle entre  $\vec{b}$  et la direction de la dislocation,  $R$  est la distance entre la dislocation et la surface libre, et  $\alpha$  est le paramètre pour l'énergie de coeur de la dislocation. Donc,

$$F_T = \frac{Gb^2(1-\nu\cos^2\theta)}{4\pi(1-\nu)} \ln\left(\frac{\alpha h}{b}\right) \quad (3.34)$$

Les premiers segments de dislocations de désaccord de maille seront générés lorsque  $F_a = F_T$ , ce qui correspond à l'épaisseur critique

$$h_c = \frac{b(1-\nu\cos^2\theta)}{8\pi(1+\nu)f\cos\lambda} \ln\left(\frac{\alpha h_c}{b}\right) \quad (3.35)$$

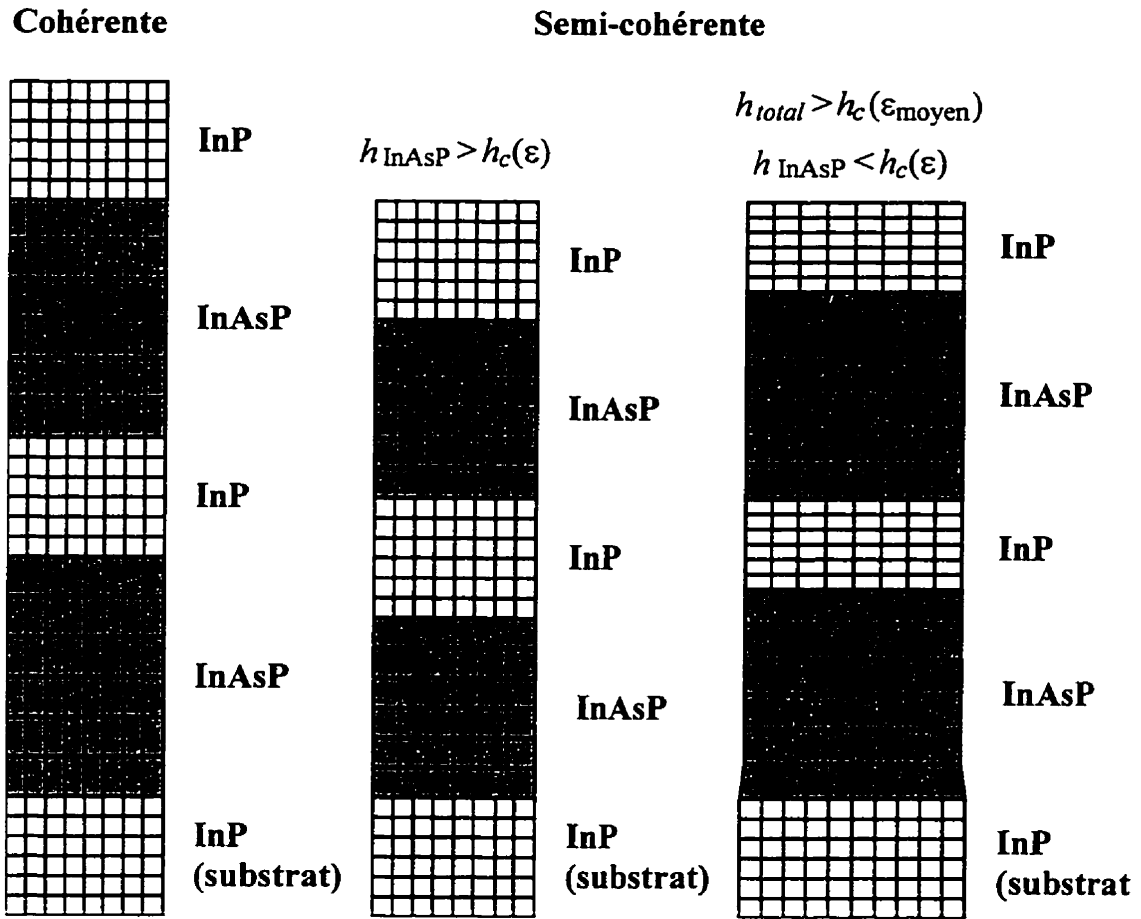
On remarque que le calcul de l'épaisseur critique à partir du modèle de Matthews-Blakeslee requiert une connaissance exacte de la géométrie des dislocations.<sup>b</sup> De plus, les paramètres de coeur des dislocations,  $\alpha$ , sont encore mal connus (on estime que  $\alpha$  vaut typiquement entre 1 et 4).<sup>(45)</sup>

### 3.2.1.2 Relaxation des multicouches

Nous venons de montrer que la relaxation des contraintes pour le cas d'une couche hétéroépitaxiale sur un substrat s'effectue via l'introduction de dislocations de désaccord de maille à l'interface. Toujours en considérant ce mécanisme de relaxation plastique, on remarque que la relaxation des contraintes dans les multicouches et les super-réseaux offre davantage de possibilités. En effet, de nombreuses interfaces sont disponibles dans ces structures et, dépendamment du niveau de contrainte et de l'épaisseur des couches, les dislocations pourront être introduites à l'une ou plusieurs de ces interfaces.

---

<sup>b</sup> Le calcul présenté ici a été effectué pour l'épaisseur critique des couches épitaxiales sur des substrats orientés (001). L'extrapolation du modèle de Matthews-Blakeslee pour différentes orientations cristallines requiert de calculer les valeurs appropriées pour  $\cos\lambda$  et de considérer l'anisotropie des constantes d'élasticité. On obtient alors des épaisseurs critiques significativement différentes d'une orientation cristalline à l'autre.<sup>(34)</sup>



**Figure 3.16 :** Relaxation des multicouches par l'introduction de dislocations de désaccord paramétrique.

Le cas d'une multicouche InAsP/InP sur un substrat de InP(001) est illustré à la figure 3.16. Le paramètre de maille de l'InAsP est supérieur à celui de InP; la déformation de l'InAsP dans le plan de croissance pour s'accorder au paramètre de maille du substrat est simplement notée  $\epsilon$ . La multicouche croît de manière cohérente lorsque l'épaisseur de la couche de InAsP est inférieure à l'épaisseur critique alors que des dislocations sont générées à chaque interface lorsque  $h_{\text{InAsP}} > h_c(\epsilon)$ . Il existe cependant une situation intermédiaire : lorsque l'épaisseur de chaque couche est

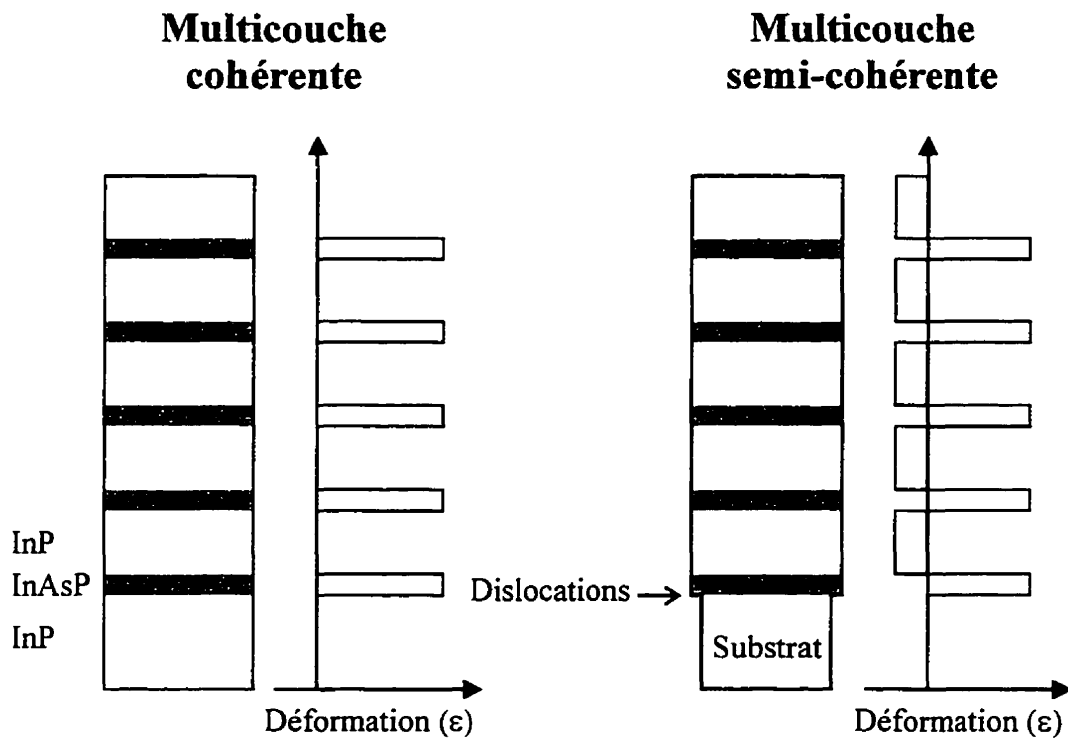
inférieure à l'épaisseur critique, la multicouche est initialement cohérente. Cette multicouche peut alors être associée à une couche contrainte dont la composition moyenne est calculée à partir de la composition de la couche d'InAsP et de l'épaisseur des couches de InP et InAsP. Lorsque l'épaisseur de la multicouche ( $h_{total}$ ) dépasse l'épaisseur critique pour la déformation moyenne ( $h_c(\epsilon_{moyen})$ ), des dislocations de désaccord paramétrique sont introduites à l'interface entre le substrat et la multicouche.<sup>c (46)</sup> Dans cette situation, le paramètre de maille dans le plan de croissance sera le même pour toute la multicouche.

Cependant, comme illustré à la figure 3.17, la maille cristalline sera maintenant déformée dans les deux matériaux et ces déformations auront un impact majeur sur la structure de bande de la multicouche. Nous avons étudié les transitions optiques pour le système InAsP/InP lorsque ce type de relaxation se produit et nos travaux sont présentés au chapitre 5.

Nous venons de présenter les différentes possibilités pour la relaxation des multicouches en nous basant sur le calcul de l'épaisseur critique. Il convient cependant de mentionner que l'expression de Matthews-Blakeslee (telle que présentée à la section précédente) a été développée pour une couche simple déposée sur un substrat.

---

<sup>c</sup> D'une manière générale, on reconnaît que plusieurs épaisseurs critiques peuvent être définies dans les multicouches. En effet, la relaxation peut avoir lieu à de nombreuses interfaces, en particulier lorsque plusieurs matériaux sont impliqués et que les épaisseurs des couches ne sont pas toutes identiques. Cette situation est fréquemment rencontrée dans les multicouches utilisées pour la fabrication des dispositifs. Il est alors nécessaire de calculer toutes les épaisseurs critiques possibles pour les compositions moyennes équivalentes. La relaxation aura lieu lorsque la première de ces épaisseurs sera dépassée. Cette relaxation change immédiatement le niveau de déformation dans les couches et il devient nécessaire de recalculer les nouvelles épaisseurs critiques afin de déterminer à quelle interface aura lieu la prochaine relaxation.



**Figure 3.17 :** Déformation de la maille cristalline pour une multicouche cohérente et pour une multicouche semi-cohérente.

Il a été montré que l'épaisseur critique pour une couche mince enfouie est supérieure à l'épaisseur critique de Matthews-Blakeslee.<sup>(47-48)</sup> En effet, les dislocations de désaccord paramétrique peuvent être générées à l'interface au bas ainsi qu'à celle au-dessus de la couche contrainte. Étant donné que la couche d'encapsulation devient contrainte lorsque les dislocations sont générées uniquement à la première interface, la génération de dislocations aux deux interfaces est habituellement favorisée, en particulier lorsque la couche d'encapsulation est relativement épaisse. Cependant, il faut se rappeler que la relaxation est un processus dynamique lors de la croissance. Le désaccord paramétrique à la température de croissance peut être suffisant pour que les dislocations de désaccord de maille soient générées à la première interface avant même que la couche d'encapsulation soit déposée. Par contre, le dépôt de cette couche peut

stabiliser la structure lorsque le désaccord paramétrique entre les deux matériaux augmente lors du refroidissement à la température de la pièce. Signalons en terminant que Houghton et coll.<sup>(49)</sup> ont étudié expérimentalement la stabilité des couches enfouies et des super-réseaux pour SiGe/Si(001). Leurs observations confirment que la relaxation a principalement lieu par l'introduction de dislocations à la première interface. Lorsque l'épaisseur des couches individuelles dépasse l'épaisseur critique, des paires de dislocations et des boucles de dislocations sont observées. De plus, ils ont montré que les couches enfouies et les super-réseaux avec des couches d'encapsulation sont légèrement plus stables que les structures équivalentes sans couche d'encapsulation.

### 3.2.1.3 Couches métastables

Il est expérimentalement possible de fabriquer des couches hétéroépitaxiales parfaitement cohérentes à des épaisseurs nettement supérieures à l'épaisseur critique et cela est particulièrement notable lorsque la croissance a lieu à relativement basse température. Ce phénomène est principalement attribuable aux facteurs cinétiques qui limitent la formation et la propagation des dislocations.<sup>(50-51)</sup> En effet, l'énergie d'activation pour la formation et le déplacement des dislocations de désaccord paramétrique est typiquement  $\gg kT$ . Pour des températures de croissances suffisamment basses, comme c'est habituellement le cas en MBE et OMVPE, ceci donne lieu à un régime métastable pendant lequel la cohérence de la couche épitaxiale est maintenue pour des épaisseurs dépassant largement  $h_c$ . Étant donné que l'épaisseur critique de Matthews-Blakeslee est souvent plus petite que les dimensions souhaitées lors du design des structures pour les dispositifs, l'exploitation de ce régime métastable est donc extrêmement intéressante du point de vue des applications.



Cependant, ceci requiert une connaissance approfondie de la cinétique de la germination et de la propagation des dislocations dans les structures.

L'observation *in situ* du développement du réseau de dislocations dans des structures métastables SiGe/Si(001) a été réalisée par Hull et Bean.<sup>(34,52-53)</sup> Ils ont observé la propagation des dislocations lors du recuit d'échantillons métastables à l'aide d'un microscope électronique en transmission muni d'un porte-échantillon chauffant. Ces mesures ont permis de déterminer, entre autres, que l'énergie d'activation pour le mouvement des dislocations se situe entre 1,6 et 2,0 eV.

Du point de vue théorique, Dodson et Tsao ont développé le concept d'excès de contrainte à partir du modèle d'épaisseur critique de Matthews-Blakeslee.<sup>(34,47,50,54)</sup> L'excès de contrainte,  $\sigma_{ex}$ , donné par la différence entre les contraintes associées à  $F_a$  et  $F_T$  (voir section 3.2.1.1), vaut

$$\sigma_{ex} = \frac{G \cos \phi}{(1 - \nu)} \left[ 2\varepsilon(1 + \nu) \cos \lambda - \frac{b(1 - \nu \cos^2 \theta)}{4\pi h} \ln \left( \frac{\alpha h}{b} \right) \right] \quad (3.36)$$

et permet d'évaluer le degré de métastabilité des hétérostructures. La limite  $\sigma_{ex} = 0$  correspond évidemment au critère de stabilité de Matthews-Blakeslee

Le modèle de Dodson et Tsao<sup>(50)</sup> prédit qu'il n'y aura pas de relaxation jusqu'à ce que l'épaisseur critique soit atteinte. Par la suite, pour des épaisseurs dépassant légèrement  $h_c$  l'excès de contrainte est faible et peu de dislocations pourront être générées. Au fur et à mesure que l'épaisseur de l'épiscouche augmente, la contrainte d'excès augmente progressivement. Ceci augmente la vitesse de propagation des dislocations et, par conséquent, le taux de relaxation. Cette augmentation du taux de relaxation diminue la contrainte d'excès et la structure approche graduellement la

condition d'équilibre. L'utilisation des paramètres cinétiques déterminés expérimentalement a permis de démontrer un excellent accord entre le modèle et les données expérimentales.

Mentionnons finalement que de nombreux travaux récents ont pour but d'inclure l'effet de la température de croissance et de l'énergie d'activation pour la génération des dislocations dans les expressions permettant de calculer  $h_c$ .<sup>(55-57)</sup> Ces travaux permettront éventuellement de mieux exploiter la métastabilité des hétérostructures pour la fabrication de nouveaux dispositifs.

### 3.2.2 Instabilités morphologiques

Le développement des instabilités morphologiques en homoépitaxie ainsi que dans les couches contraintes est d'un grand intérêt tant du point de vue scientifique qu'en ce qui concerne les aspects technologiques. Comme les couches contraintes sont de plus en plus utilisées pour la fabrication de dispositifs, il devient impératif de mieux comprendre l'origine de ces instabilités et de nombreux groupes de recherche ont orienté leurs travaux théoriques et expérimentaux sur ce sujet. Il est illusoire de vouloir résumer ici l'ensemble de ces travaux. Nous nous contenterons de donner quelques exemples de travaux expérimentaux récents en plus de présenter brièvement quelques travaux théoriques.

Bien qu'il ne s'agisse pas, à proprement parler, de relaxation des contraintes, l'étude de la morphologie de la surface lors de la croissance homoépitaxiale renseigne très certainement sur la cinétique de la croissance et sur les mécanismes menant aux surfaces rugueuses. Par exemple, le groupe de David Cahill a étudié l'homoépitaxie à basse température du Ge sur Ge(001).<sup>(58-60)</sup> Les observations de microscopie à effet

tunnel montrent un arrangement régulier de 'monticules'. Cependant, contrairement au cas des surfaces métalliques qui deviennent très rugueuses après le dépôt de quelques monocouches, la rugosité de la surface demeure relativement faible sur toute la gamme de températures étudiées (60-230°C). Leur analyse montre que la taille des monticules ne peut pas être expliquée par les modèles de morphologie auto-affinée de la croissance et il est raisonnable de penser que cette différence significative origine de l'anisotropie de la diffusion des atomes sur la surface de Ge(001). Ces résultats sont d'une très grande importance pour la compréhension de la dépendance de l'épaisseur épitaxiale sur la température lors de l'épitaxie à basse température.<sup>(61-64)</sup>

Les étapes initiales de l'hétéroépitaxie de Ge/Si(001) ont été étudiées par microscopie à effet tunnel par Mo et Lagally.<sup>(65)</sup> Comme nous l'avons mentionné précédemment, la croissance de Ge sur Si s'effectue habituellement dans un mode Stranski-Krastanov : après la croissance d'une ou plusieurs monocouches dans un mode 2D, une transition vers la croissance 3D est observée. Lors du dépôt d'une fraction de monocouche de Ge, Mo et Lagally ont noté une anisotropie de migration des espèces sur la surface ainsi qu'une anisotropie d'attachement aux marches monoatomiques. La croissance de plus de 3 MC entraîne la formation d'îlots tridimensionnels. En plus des gros îlots (ayant typiquement 25 nm de hauteur), ils observent de très nombreuses structures allongées terminées par des facettes bien définies. Ces structures ont typiquement de 2 à 5 nm de hauteur et les facettes correspondent à des plans {105}. Ces 'nanostructures' sont métastables et constituent une phase intermédiaire entre la croissance 2D et la croissance '3D macroscopique'. En effet, ces structures apparaissent principalement pour des températures de croissance inférieures à 800 K et elles se combinent pour former des structures 'macroscopiques' après un court recuit à 850 K. Mo et Lagally proposent donc que les

nanostructures sont d'abord formées sur la surface alors que les structures 'macroscopiques' constituent l'état d'équilibre thermodynamique.

Ces travaux laissent évidemment entrevoir la possibilité de fabriquer des nanostructures de manière bien contrôlée. En interrompant la croissance au bon moment, i.e. juste après la formation des petites structures métastables, et en recouvrant la surface par une couche d'encapsulation, il semble donc possible de fabriquer des 'points quantiques'. Afin d'utiliser ces structures comme matériel actif dans les dispositifs, plusieurs conditions doivent cependant être remplies. Il est nécessaire, entre autres, de former des structures de dimensions relativement homogènes. D'autre part, les structures doivent être exemptes de dislocations. De nombreux groupes de recherche, y compris celui du Prof. Remo A. Masut se sont attaqués à ces questions. Nous avons d'ailleurs eu l'occasion de collaborer à ces travaux en effectuant la microscopie électronique en transmission et la diffraction de rayons x à haute-résolution sur des nano-structures auto-organisées InAs/InP(001).<sup>(66-67)</sup> Nous nous contenterons de mentionner ici quelques travaux sur ce sujet et nous référons le lecteur au mémoire de maîtrise de Hugues Marchand pour une revue détaillée de la littérature sur le sujet.<sup>(67)</sup>

Eaglesham et Cerullo<sup>(68)</sup> ont montré que les îlots formés lors de la croissance Stranski-Krastanov de Ge sur Si(001) sont initialement exempts de dislocations. Ils ont expliqué cette croissance SK cohérente par la déformation élastique autour des îlots de faibles dimensions. Ces petites dimensions latérales permettent une relaxation significative des contraintes et il est possible de croître des structures ayant des épaisseurs de  $50h_c$  avant la génération des dislocations. Par ailleurs, D. Leonard et coll.<sup>(69)</sup> ont réalisé la croissance d'îlots auto-organisés de InGaAs sur GaAs(001). En

interrompant la croissance immédiatement après le début de la transition 2D–3D, ils obtiennent des îlots cohérents de taille relativement uniforme. Des travaux récents indiquent d'autre part qu'il est possible de tirer profit des champs de déformation élastique au voisinage des îlots dans la couche d'encapsulation pour induire une auto-organisation verticale des îlots lors de la croissance de multicouches.<sup>(70)</sup> Tersoff, Teichert et Lagally<sup>(71)</sup> ont d'ailleurs proposé un modèle qui reproduit très bien les corrélations verticales entre les îlots des couches successives. Leurs résultats expérimentaux et théoriques confirment que l'espacement entre les îlots ainsi que la taille des îlots deviennent progressivement plus uniformes d'une couche à l'autre. Ces résultats montrent donc une organisation tridimensionnelle de la distribution spatiale des îlots auto-organisés, ce qui devrait favoriser leur utilisation pour la fabrication de dispositifs microélectroniques et optoélectroniques.<sup>(71-72)</sup>

Nous venons de présenter quelques exemples de croissance Stranski-Krastanov. Considérons maintenant le cas général des instabilités morphologiques lors de la croissance épitaxiale des couches contraintes.

De nombreux travaux expérimentaux ont été réalisés pour le système SiGe/Si(001). À titre d'exemple, on peut citer les travaux de Lee, Cahill et Greene<sup>(73)</sup> qui ont utilisé une combinaison de microscopie à force atomique (AFM) et de microscopie électronique en transmission (MET) pour étudier l'évolution de la morphologie d'une couche de Si<sub>0.7</sub>Ge<sub>0.3</sub>/Si(001). Pour des températures de croissance supérieures à 450°C, la surface est rugueuse : la fonction de corrélation de différences de hauteurs calculée à partir des données de AFM augmente avec l'épaisseur de la couche. Les histogrammes des directions des normales aux plans dans les images AFM montrent que les îlots sont définis par des facettes de type {105}, en parfait

accord avec les observations de Mo et Lagally présentées précédemment.<sup>(65)</sup> Pour de faibles températures de croissance, les limites cinétiques de la diffusion de surface entraînent des surfaces rugueuses alors que les couches sont planes pour des températures intermédiaires.

Jesson et coll.<sup>(74-76)</sup> ont utilisé la microscopie à contraste-Z pour imager directement l'évolution morphologique d'alliages  $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$  sur  $\text{Si}(001)$ . De minces couches de Ge ont été périodiquement insérées dans la couche de SiGe pour obtenir un profil de l'évolution temporelle de la surface lors de l'observation en section transversale. La surface est initialement plane et des ondulations d'amplitude de 2 nm apparaissent lorsque l'épaisseur de la couche atteint environ 25 nm. Des creux très prononcés se développent ensuite et constituent des sites privilégiés pour la germination des dislocations étant donnée l'augmentation locale des contraintes élastiques.

Tersoff et coll.<sup>(77)</sup> se sont récemment attaqués à la question des mécanismes de relaxation des contraintes en hétéroépitaxie. Nous nous limiterons ici à la présentation de leurs travaux concernant les instabilités morphologiques. Tersoff nous rappelle d'abord qu'une couche contrainte est *instable* par rapport à la formation d'ondulations de surface. En effet, alors qu'il existe une épaisseur critique pour la génération de dislocations de désaccord paramétrique, il est toujours possible pour une couche contrainte de minimiser son énergie par des transformations morphologiques de la surface. Bien que cela augmente légèrement l'aire de la surface, la diminution en énergie élastique est appréciable. Cette forme de rugosité de surface est thermiquement activée et l'énergie d'activation augmente rapidement lorsque le désaccord de maille diminue. Deux mécanismes sont donc en compétition pour la relaxation des couches

contraintes. Pour de grands désaccord de maille, la surface devient rapidement très rugueuse et la germination des dislocations est favorisée. Au contraire, pour de très faibles désaccords de paramètre de maille, la rugosité est très faible (car l'énergie d'activation pour les transformations morphologiques est grande) et la couche contrainte relaxera principalement par l'introduction de dislocations à l'interface pour des épaisseurs supérieures à  $h_c$ . Pour des contraintes intermédiaires, la formation d'instabilités morphologiques est nettement favorable. Étant donné qu'il s'agit d'un processus activé thermiquement, la température de croissance et la nature des espèces auront également un effet marqué sur le développement morphologique pour une contrainte donnée. Tersoff et Tromp<sup>(77)</sup> ont aussi montré que la formation de structures allongées permet une relaxation plus efficace des contraintes élastiques que pour des structures symétriques.

Des ondulations aux interfaces ont également été observées dans les multicouches et les super-réseaux. Baribeau<sup>(78)</sup> a étudié l'effet du taux de croissance, de la contrainte et de la température de croissance sur la morphologie des multicouches SiGe/Si sur Si(001). La cartographie de l'espace réciproque en diffraction de rayons x à haute résolution montre que toutes les structures fabriquées ont le paramètre de maille du substrat dans le plan de croissance. Cependant, l'élargissement des courbes de diffraction avec l'augmentation du taux de croissance, de la fraction de Ge et de la température de croissance indique des variations locales des espacements et des orientations des plans atomiques. Dans certains cas, des lobes latéraux apparaissent en bordure des pics de super-réseau dans l'espace réciproque. Ceci indique des ondulations latérales périodiques aux interfaces. La période des ondulations, calculée à partir de la séparation angulaire des lobes, est de l'ordre de

200 nm, augmente avec la température de croissance et est en excellent accord avec les observations en microscopie électronique en transmission.

Comme nous le discutons dans l'article présenté au chapitre 7, les structures à contraintes compensées sont particulièrement intéressantes pour la fabrication de dispositifs optoélectroniques. Ces structures permettent également d'étudier l'évolution morphologique des multicouches contraintes tout en s'affranchissant des limites associées à l'épaisseur critique de Matthews-Blakeslee étant donné que la contrainte moyenne de la multicouche peut être voisine de zéro. Comme dans le cas des structures plus simples, la température de croissance a un effet majeur sur la morphologie des couches. Pour des contraintes de l'ordre de 1% dans le système InGaAs/InGaAs sur InP(001), Smith et coll.<sup>(79)</sup> ont obtenu des couches planes en abaissant la température de croissance à 600°C alors que des ondulations apparaissent dans les couches fabriquées à 700°C. Bangert et coll.<sup>(80-81)</sup> ont interprété ces résultats à l'aide de la théorie classique de la germination hétérogène. Pour des énergies de contraintes suffisamment élevées, la température pour la transition rugueuse  $T_R$  diminue avec l'augmentation de l'énergie de contrainte selon  $T_R = A\epsilon_T^2 + T_C$  où  $A$  est un paramètre qui dépend des matériaux,  $\epsilon_T$  est l'énergie de contrainte de la multicouche par unité d'aire et  $T_C$  est une température critique qui dépend à la fois des matériaux et des conditions de croissance. L'ajustement des données expérimentales avec ce modèle indique que  $T_C$  vaut 620 et 640°C, respectivement, pour GaInAs/InP(001) et SiGe/Si(001). Pour ces calculs, l'énergie élastique totale emmagasinée dans la multicouche,  $\epsilon_T$ , est simplement donnée par la somme de l'énergie élastique de chaque couche. Comme nous le verrons au chapitre 7, nos résultats suggèrent que les mécanismes dominants de la relaxation des couches à



contraintes compensées dépendent non seulement de l'énergie totale emmagasinée dans la multicouche mais aussi du niveau de contrainte dans les couches.

D'autre part, Ponchet et coll.<sup>(82)</sup> ont observé des modulations latérales très marquées dès la première période pour des multicouches GaInP/InAsP sur InP(001) déposées par OMVPE à la pression atmosphérique.<sup>d</sup> Plus récemment, Patriarche et coll.<sup>(83)</sup> ont réussi à éliminer ces ondulations pour des structures de 6 périodes en introduisant des couches non contraintes entre chaque couche contrainte. Bien qu'intéressante du point de vue de l'étude de la croissance et des matériaux, il faut tout de même reconnaître que cette approche complique grandement le design des dispositifs.

---

<sup>d</sup> Une revue détaillée des travaux réalisés sur ce système de matériaux est présentée au chapitre 7.

## Chapitre 4

### Techniques expérimentales

Les travaux expérimentaux présentés dans cette thèse reposent principalement sur l'utilisation de deux techniques complémentaires de caractérisation structurale. La microscopie électronique en transmission (MET) donne de précieuses informations sur la nature et la localisation des défauts cristallins alors que la diffraction de rayons x à haute résolution (DRXHR) est une technique plus quantitative qui permet, par exemple, de déterminer l'épaisseur et la composition des couches cristallines minces.

Les techniques expérimentales utilisées pour la réalisation de nos travaux sont décrites sommairement dans chaque section principale du texte et dans les articles présentés dans cette thèse. Par ailleurs, les détails de l'analyse des courbes de diffraction de rayons x obtenues en utilisant un cristal de germanium à deux réflexions devant le détecteur (géométrie triple-axe) sont présentés à la section 5.3.

Ce chapitre présente donc brièvement la technique utilisée pour la croissance des hétérostructures ainsi que les principales méthodes de caractérisation structurale. En plus de donner les détails expérimentaux pour la préparation des échantillons et la prise des mesures, nous soulignons les bases physiques de la diffraction de rayons x et de la microscopie électronique en transmission.

## 4.1 Croissance des hétérostructures

L'épitanie en phase vapeur aux organométalliques (organo-metallic vapor-phase epitaxy, OMVPE)<sup>(1-2)</sup> et l'épitanie par jets moléculaires (molecular beam epitaxy, MBE)<sup>(3-5)</sup> sont présentement les deux techniques les plus performantes pour la fabrication d'hétérostructures semi-conductrices complexes. Chacune de ces techniques présente des avantages et des inconvénients qui peuvent varier selon les matériaux. En général, on conviendra que la croissance par OMVPE est plus adaptée à la production de masse étant donné la possibilité d'effectuer le dépôt sur plusieurs plaquettes à la fois alors que la croissance par MBE se limite généralement à une plaquette par croissance. Par contre, l'étude *in situ* du dépôt par MBE est beaucoup plus aisée car celui-ci s'effectue dans un système à vide ultra-poussé. Notons que plusieurs variantes de ces deux techniques de base ont été développées pour répondre à certains besoins spécifiques ou pour effectuer des études plus fondamentales. On peut penser à l'épitanie par jets moléculaires à partir de précurseurs gazeux (gas source MBE, GS-MBE)<sup>(6-7)</sup> ou organométalliques (metal-organic MBE, MOMBE)<sup>(8)</sup> et à l'épitanie par jets moléculaires stimulée par des ions réactifs (reactive ion MBE, RIMBE).<sup>(9)</sup> Soulignons, par ailleurs, que le dépôt de composés contenant du phosphore, élément allotrope, est généralement plus reproductible lorsqu'une source gazeuse est utilisée. C'est pour cela qu'il est, encore aujourd'hui, préférablement effectué par OMVPE ou par GSMBE.

Les échantillons présentés dans cette thèse ont été fabriqués par OMVPE dans un réacteur horizontal à parois froides qui a déjà été décrit en détails.<sup>(10)</sup> Les précurseurs utilisés pour la croissance sont le triméthylindium (TMIn), le triméthylgallium (TMGa), le terbutylarsine (TBAs) et la phosphine. Le dopage des

couches semi-conductrices est réalisé à l'aide du silane et du triéthylzinc (TEZn). De l'hydrogène purifié à l'aide d'une membrane de palladium est utilisé comme gaz porteur. Le débit pour la croissance est généralement fixé à 3 litres par minute (3 SLPM) et la pression dans le réacteur est habituellement de 40 Torr pendant la croissance. La température de croissance varie typiquement entre 600 et 640 °C pour la plupart des matériaux étudiés. Notons finalement que le réacteur est équipé d'un système de distribution des gaz avec des conduits à commutation rapide et à faible volume passif pour la croissance des hétérostructures et que les séquences d'interruption de croissance sont contrôlées par ordinateur.

La croissance est habituellement effectuée sur des substrats de phosphore d'indium (InP) d'orientation (001) ou légèrement mésorientés. Les principaux matériaux et systèmes de matériaux étudiés dans ce réacteur sont InP/InP,<sup>(10-11)</sup> InAs/InP,<sup>(12-17)</sup> InAsP/InP,<sup>(13,18-22)</sup> GaInP/InP,<sup>(23-29)</sup> GaInP/InAsP/InP,<sup>(30)</sup> GaInAs/InP,<sup>(31)</sup> et InAs/GaInAs/InP.<sup>(32)</sup>

## 4.2 Diffraction de rayons x

La diffraction de rayons x est une technique non-destructive très utile pour la caractérisation des hétérostructures semi-conductrices. De nombreux articles de revue présentent en détails l'utilisation de la diffraction de rayons x pour l'évaluation des structures semi-conductrices.<sup>(33-34)</sup> Nous nous limiterons donc ici à une présentation succincte de cette technique et de l'interprétation des résultats.

La loi de Bragg est utilisée pour relier les angles de diffraction à des longueurs caractéristiques dans l'espace réel :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (4.1)$$

où  $n = 0, 1, 2, \dots$  est l'ordre de diffraction,  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement x,  $d_{hkl}$  l'espacement réticulaire entre les plans d'indices  $(hkl)$  et  $\theta$  l'angle de diffraction de Bragg.

Pour les semi-conducteurs cubiques, l'espacement réticulaire  $d_{hkl}$  est donné par

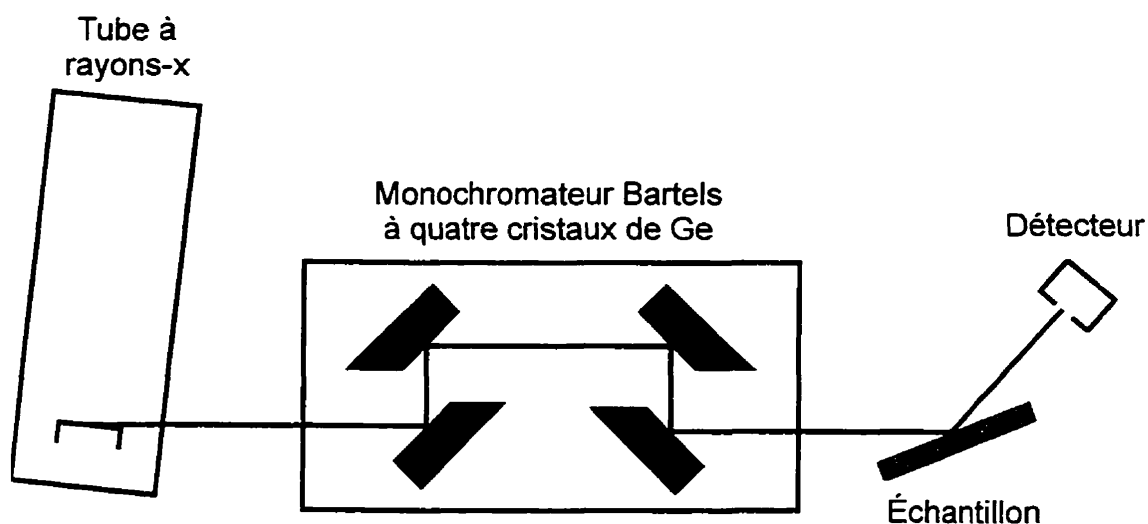
$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (4.2)$$

où  $a_0$  est le paramètre de maille.

#### 4.2.1 Diffraction de rayons x à haute résolution à double-axe

Les équations (4.1) et (4.2) montrent que la diffraction de rayons x sera sensible aux déformations du matériau (voir section 3.2). Cependant, il devient essentiel d'utiliser un faisceau incident de faible largeur spectrale et un système mécanique très performant pour mesurer les faibles déplacements angulaires associés aux déformations des matériaux lors de l'hétéroépitaxie.

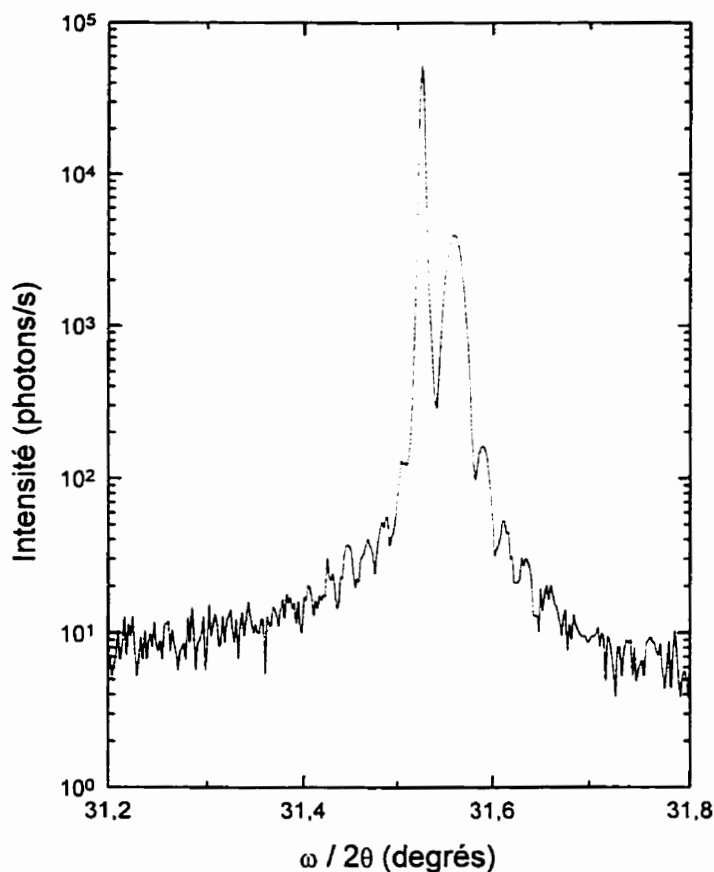
La figure 4.1 présente un schéma d'un diffractomètre rayons x à haute résolution. Le monochromateur Bartels<sup>(35)</sup> est constitué de quatre cristaux de Ge qui peuvent être alignés pour utiliser les réflexions (220) ou (440). L'utilisation de la réflexion (440) procure la largeur spectrale la plus étroite. Cependant, la réflexion (220) offre davantage d'intensité et permet tout de même de limiter l'élargissement spectral du faisceau incident à environ  $\Delta\lambda/\lambda \approx 7 \times 10^{-5}$  avec le rayonnement x du cuivre de la raie  $K_{\alpha 1}$  ( $\lambda = 0,1540597$  nm) en utilisant le diffractomètre Philips HRD/MRD (Philips Electronique, Pays-Bas) disponible à Polytechnique.



**Figure 4.1 :** Schéma d'un diffractomètre rayons x à haute résolution.

La courbe de diffraction la plus commune est obtenue en variant la position angulaire du goniomètre ( $\omega$ ) autour de la position d'un pic principal tout en variant la position du détecteur du double ( $2\theta$ ). Une courbe typique  $\omega$ - $2\theta$  est présentée à la figure 4.2 pour une réflexion symétrique (004) par rapport à la surface du substrat orienté (001). On remarque clairement le pic provenant du substrat de InP ainsi que celui, moins intense et légèrement plus large, de la couche épitaxiale de GaInAs. Le pic de diffraction de la couche apparaissant à une position angulaire plus grande que celle du substrat indique un espacement réticulaire des plans (004) plus petit pour la couche de GaInAs que pour le substrat.

Trois facteurs déterminent l'espacement angulaire entre le pic du substrat et le pic de l'épicoche : (i) la différence de paramètre de maille (composition de la couche), (ii) l'état de relaxation de l'épicoche (déformation de la maille cristalline) et (iii) l'inclinaison de la couche par rapport au substrat.<sup>(33)</sup> Les contributions de chacun de ces facteurs peuvent être identifiées lors de l'analyse détaillée des hétérostructures



**Figure 4.2 :** Courbe DRXHR  $\omega$ - $2\theta$  au voisinage de la réflexion de Bragg 004 pour une couche de GaInAs déposée sur un substrat de InP(001).

par DRXHR. En effet, l'analyse des courbes des réflexions asymétriques permet de déterminer l'état de relaxation des couches minces (voir ci-dessous). D'autre part, des mesures pour différentes directions azimutales permettent d'identifier une possible inclinaison de l'épicoche par rapport au substrat ou une relaxation anisotrope.<sup>(33)</sup>

Les structures semi-conductrices de haute qualité cristalline donnent lieu à des courbes de diffraction de rayons x à haute résolution très riches en information.<sup>(34,36)</sup> Par exemple, on remarque des oscillations en bordure du pic de l'épicoche. Ces franges très rapprochées, nommées oscillations de Pendellösung, indiquent qu'il y a

cohérence optique sur toute l'épaisseur de la multicouche sur des dimensions latérales de l'ordre du diamètre du faisceau incident de rayons  $x$ . L'épaisseur,  $t$ , d'une couche épitaxiale peut être obtenue en bonne approximation à partir de la forme différentielle de la loi de Bragg en utilisant l'espacement angulaire ( $\Delta\omega$ ) entre ces franges.<sup>(34)</sup>

$$t = \frac{\lambda \sin(\theta + \phi)}{\Delta\omega \sin 2\theta} \quad (4.3)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons  $x$ ,  $\theta$  l'angle de Bragg pour la réflexion utilisée et  $\phi$  l'angle entre les normales des plans de diffraction et de la surface de l'échantillon.

Notons par ailleurs que la comparaison avec des simulations basées sur la théorie dynamique de la diffraction de rayons  $x$ <sup>(37-38)</sup> est habituellement utilisée pour interpréter les courbes expérimentales et déduire l'épaisseur et la composition des couches et des multicouches cohérentes.<sup>(34,36)</sup>

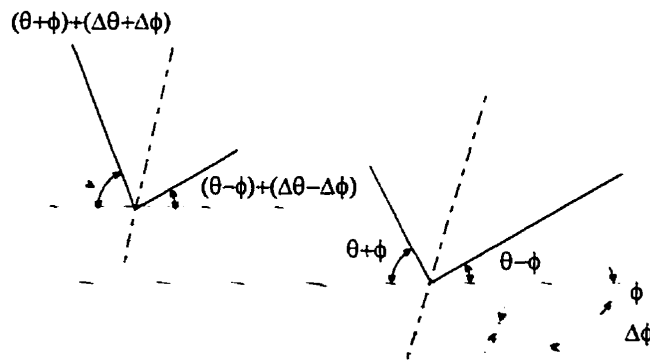
#### 4.2.1.1 Analyse des déformations de la maille cristalline et de la relaxation à partir des courbes de diffraction des réflexions asymétriques

La relaxation plastique, caractérisée en général par l'introduction de dislocations de désaccord paramétrique aux interfaces, se manifeste rapidement par l'atténuation et la disparition des franges d'épaisseur finie pour une réflexion symétrique<sup>(36)</sup> et l'étude des réflexions asymétriques (plans cristallins non parallèles à la surface du substrat) permet de caractériser simplement la relaxation des hétérostructures.

La figure 4.3 montre la notation utilisée pour l'analyse des courbes de diffraction des réflexions symétriques (plans parallèles à la surface du substrat) et asymétriques. Les plans correspondant à une réflexion de Bragg du substrat à l'angle  $\theta$  sont inclinés de  $\phi$  par rapport à la surface. On définit l'angle  $\omega$  comme étant égal à  $\theta \pm \phi$  pour les



réflexions 'positive' et 'négative'. La déformation de la maille cristalline dans la couche modifie l'angle d'inclinaison des plans cristallins de  $\Delta\phi$  alors que l'angle de réflexion est déplacé de  $\Delta\theta$  en raison de la différence de paramètre de maille. Pour la réflexion asymétrique positive (négative), le pic de diffraction du substrat apparaîtra à  $\theta + \phi$  ( $\theta - \phi$ ) alors que celui de la couche sera à  $\theta + \phi + \Delta\theta + \Delta\phi$  ( $\theta - \phi + \Delta\theta - \Delta\phi$ ).



**Figure 4.3 :** Schéma illustrant les positions angulaires des pics de diffraction pour la couche épitaxiale et le substrat dans le cas des réflexions asymétriques.

Les dimensions de la maille cristalline de l'épicoche dans les directions perpendiculaire ( $a_{\perp}$ ) et parallèle ( $a_{\parallel}$ ) au plan de croissance s'obtiennent facilement à partir de l'analyse des courbes de diffraction des réflexions asymétriques :<sup>(5)</sup>

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{a_{\perp} - a_s}{a_s} = \Delta\phi \tan \phi - \Delta\theta \cot \theta \quad (4.4)$$

et

$$\varepsilon_{\parallel} = \frac{a_{\parallel} - a_s}{a_s} = -\Delta\phi \cot \phi - \Delta\theta \cot \theta \quad (4.5)$$

où  $a_s$  est le paramètre de maille du substrat alors que  $\varepsilon_{\perp}$  et  $\varepsilon_{\parallel}$  sont les distorsions de la maille cristalline.

#### 4.2.1.2 Relaxation d'une couche simple

Un paramètre de maille cubique équivalent,  $a_R$ , correspondant au paramètre de maille d'une couche complètement relaxée (de la composition de l'épicouche) est obtenu à partir des dimensions de la maille orthorhombique et des constantes élastiques des matériaux :<sup>(26,39-40)</sup>

$$a_R = a_{\perp} \left( \frac{1-\nu}{1+\nu} \right) + a_{\parallel} \left( \frac{2\nu}{1+\nu} \right) \quad (4.6)$$

où  $\nu$  est le ratio de Poisson de la couche épitaxiale. La relaxation  $R$ , représentant l'état de relaxation de la couche entre la situation parfaitement cohérente ( $R = 0$ ) et le cas complètement relaxé ( $R = 100\%$ ), est calculée à partir de la déformation réelle de la couche et la déformation pour une couche complètement relaxée déposée sur un substrat de paramètre de maille  $a_s$ .<sup>(39)</sup>

$$R = \frac{a_{\parallel} - a_s}{a_R - a_s} \quad (4.7)$$

La composition de la couche est alors simplement calculée en utilisant la loi de Vegard dans le cas de couches de GaInAs et de InAsP ou la loi d'Onton pour les composés de GaInP.

#### 4.2.1.3 Relaxation d'une multicouche

La relaxation plastique des multicouches est beaucoup plus délicate à étudier par DRXHR, en particulier lorsqu'elle n'est pas localisée à une seule interface. Des analyses de microscopie électronique en transmission sont habituellement nécessaires pour déterminer la nature et la localisation des dislocations. Lorsque les dislocations de désaccord paramétrique sont localisées exclusivement à l'interface entre le substrat

(ou la couche tampon) et la multicouche (voir section 3.2.), les séparations angulaires entre les pics de super-réseau d'ordre zéro et les pics de substrat sur les spectres des réflexions asymétriques peuvent être utilisées pour déterminer les déformations de la maille cristalline de la multicouche. Alors que le  $a_{\parallel}$  obtenu de ces mesures est le même pour toute la multicouche, le  $a_{\perp}$  déduit de ce calcul est le paramètre de maille moyen d'une double-couche composée, par exemple, d'une couche de InP et d'une couche de InAsP.

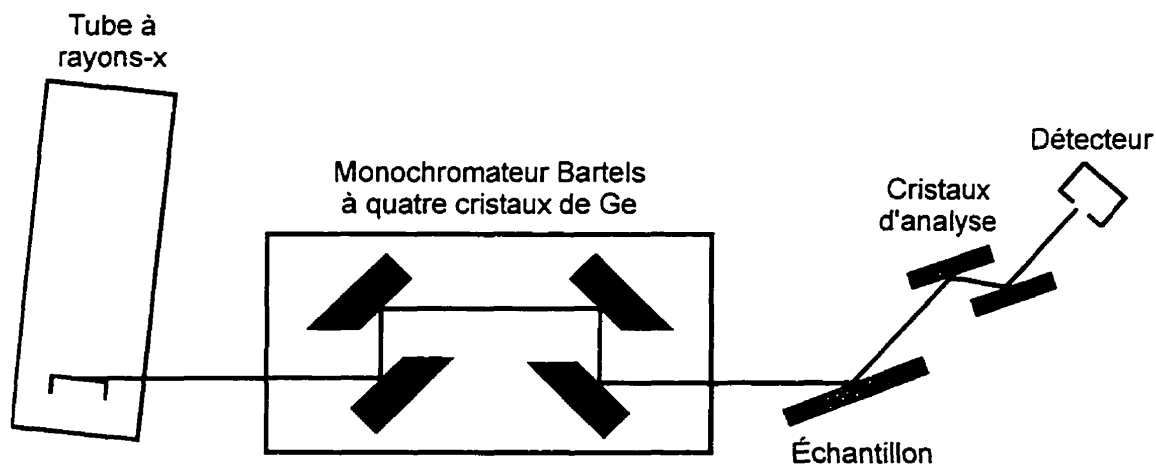
La composition moyenne de la double-couche,  $\bar{x}$ , s'obtient alors en utilisant la loi de Vegard ou celle d'Onton, selon le matériau. Pour un système binaire/ternaire comme  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{InP}$  la composition  $x$  de la couche ternaire est simplement calculée à partir de la composition moyenne  $\bar{x}$  et des épaisseurs des couches déterminées par observation directe par microscopie électronique en transmission.

#### 4.2.2 Diffraction de rayons x à triple-axe

Un diffractomètre à haute résolution à double-axe utilisant un détecteur à large ouverture (angle d'acceptance de l'ordre de  $2^\circ$ ) intègre les signaux diffractés par l'échantillon sur tous les angles couverts par son ouverture. Une courbe  $\omega-2\theta$  acquise dans ces conditions contient donc, par conséquent, un mélange d'informations selon  $\omega$  et  $\omega-2\theta$ . Ces courbes ne peuvent être interprétées qu'en assumant que la structure repose sur l'une ou l'autre de ces directions. Cette hypothèse n'est valide que pour les structures de haute perfection et pour les structures ayant subi une légère relaxation par dislocations de désaccord de maille. Les structures fortement relaxées sont cependant extrêmement difficiles à analyser à l'aide de cette seule information.

Il est possible d'étudier la distribution de la diffusion de rayons x (scattering distribution) dans le réseau réciproque en réduisant l'angle d'acceptance du détecteur à l'aide d'un analyseur de Ge à deux réflexions (Figure 4.4). Ce faible angle d'acceptance (typiquement de l'ordre de 12 arc-s) permet de séparer les contributions de la déformation de la maille cristalline et de celles des défauts structuraux. Les différences de paramètres de maille peuvent aussi être séparées des effets de mésorientation.

Plusieurs articles récents sont consacrés à la diffraction de rayons x à triple-axe ou font appel à ces mesures pour caractériser des couches minces semi-conductrices.<sup>(33-34,41-47)</sup> Nous présentons brièvement dans cette section les principes d'acquisition des courbes de diffraction et des cartographies de l'espace réciproque à l'aide d'un diffractomètre à triple-axe. Nous reviendrons plus en détails sur l'interprétation des résultats au chapitre 5 en utilisant le cas particulier des multicouches InAsP/InP déposées sur InP(001).



**Figure 4.4 :** Schéma d'un diffractomètre rayons x à haute résolution muni d'un cristal d'analyse (géométrie triple-axe).

Lorsqu'une structure contient un grand nombre de dislocations, il est difficile de distinguer les pics de diffraction dans les courbes  $\omega-2\theta$  pour les réflexions symétriques acquises à l'aide d'un détecteur à large angle d'acceptance étant donné que les déformations de la maille cristalline au voisinage des dislocations causent des diffractions dans des directions différentes de celles de la couche mince et contribuent à l'élargissement des pics de diffraction. La figure 4.5 montre que l'utilisation d'un cristal d'analyse devant le détecteur permet de résoudre la structure fine de la courbe de diffraction en éliminant ces contributions 'parasites'. Nous reviendrons plus en détails sur l'analyse de ces courbes au chapitre 5.

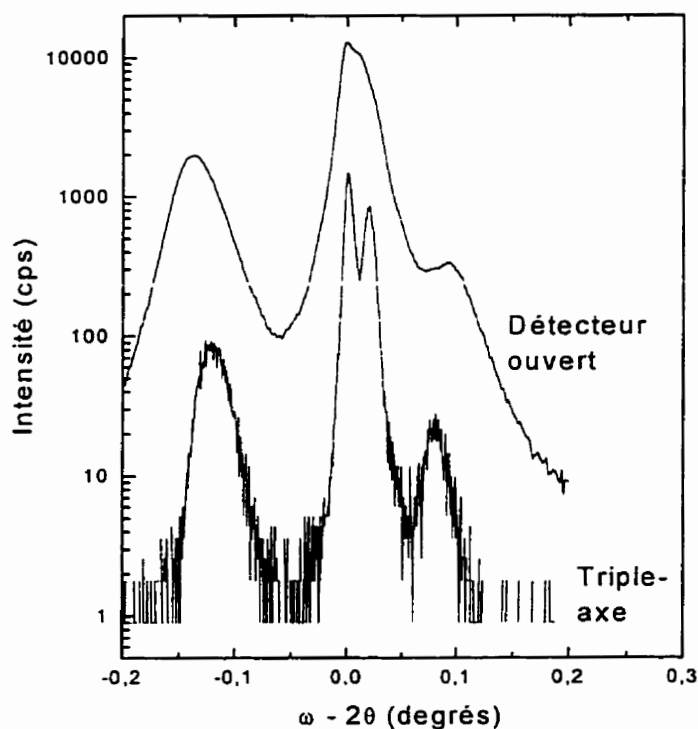
Il est également possible d'effectuer une cartographie de l'espace réciproque en faisant l'acquisition successive de courbes  $\omega-2\theta$  pour des valeurs initiales de  $\omega$  différentes. Les données sont alors présentées sous la forme de cartes de contours d'isointensité en fonction des vecteurs du réseau réciproque  $k$  parallèle ( $k_{\parallel}$ ) et perpendiculaire ( $k_{\perp}$ ) à la surface. La figure 4.6 montre les points du réseau réciproque pour un matériau cubique orienté (001) lorsque le faisceau rayons x est incident selon  $[110]$ . Les points sont espacés de  $1/d$  et certaines réflexions peuvent être éteintes selon le facteur de structure. Pour des matériaux cubiques à faces centrées ayant la structure zincblende, seules les réflexions pour lesquelles les trois indices ont la même parité seront permises. Les contraintes géométriques de l'expérience imposent également des limites sur les réflexions pouvant être mesurées.<sup>a</sup>

La figure 4.6 montre également les positions respectives des points du réseau réciproque correspondant à une couche parfaitement contrainte (figure 4.6(a)) ou

---

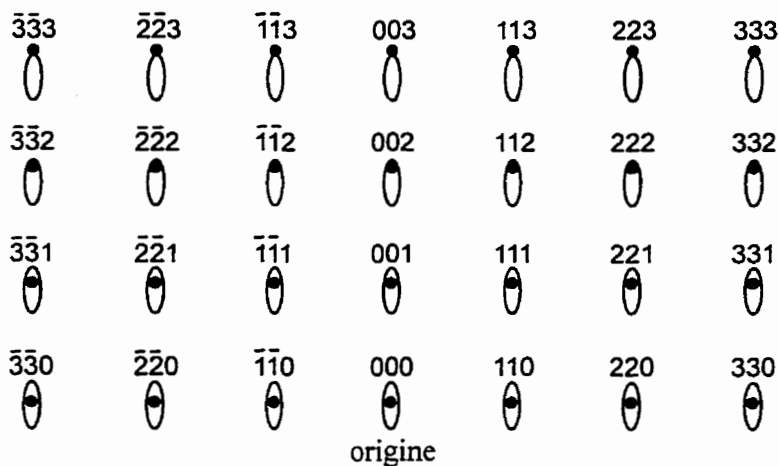
<sup>a</sup> Les faisceaux incident et diffracté doivent être devant la surface de l'échantillon; l'angle maximal pour le détecteur est  $2\theta = 160^\circ$ .

totalement relaxée (figure 4.6(b)) par rapport au substrat. Pour simplifier l'illustration, nous avons uniquement illustré le cas d'une couche ayant un paramètre de maille plus grand que celui du substrat. Comme nous l'avons mentionné au chapitre 3, lorsqu'une couche est parfaitement contrainte, son paramètre de maille dans le plan de croissance égale celui du substrat. Ceci signifie que les points de diffraction correspondant à la couche et au substrat seront parfaitement alignés verticalement dans le réseau réciproque. À l'opposé, une couche parfaitement relaxée reprend sa symétrie cubique (figure 4.6(b)). Dans ce cas, les pics de diffraction de la couche et du substrat sont alignés vers l'origine de l'espace réciproque. Afin d'obtenir une bonne sensibilité sur l'alignement des points de diffraction de la couche et du substrat dans l'espace réciproque, il est préférable d'utiliser des réflexions de Bragg fortement asymétriques.

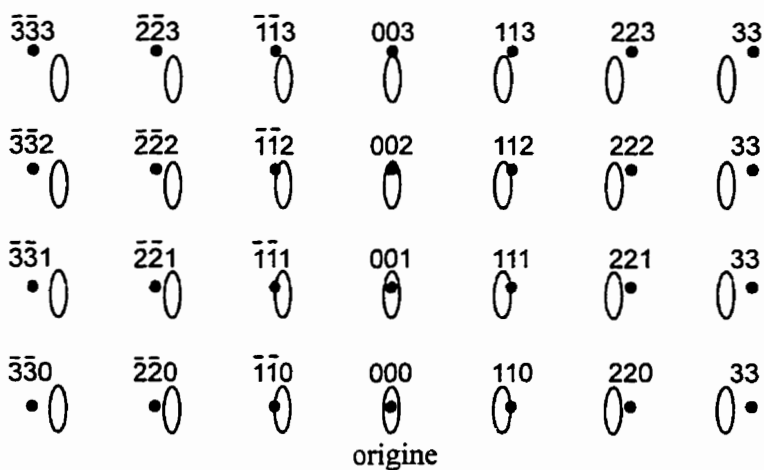


**Figure 4.5 :** Courbes DRXHR  $\omega$ - $2\theta$  d'une multicouche InAsP/InP pour la réflexion 004. (a) Acquisition à l'aide d'un détecteur à large angle d'acceptance et (b) acquisition en utilisant un cristal d'analyse (géométrie triple axe).

**(a) Couche parfaitement contrainte**



**(b) Couche totalement relaxée**



• substrat  
 ○ épicoche

**Figure 4.6 :** Représentation schématique du réseau réciproque dans le cas (a) d'une couche parfaitement cohérente et (b) d'une couche totalement relaxée. La couche épitaxiale est représentée par un ovale pour refléter l'épaisseur finie de la couche dans la direction de croissance.

Pour InP(001), la réflexion  $\overline{224}$  est habituellement favorisée.<sup>b</sup> Un balayage de type  $\omega$ - $2\theta$  pointe vers l'origine du réseau réciproque alors qu'une courbe  $\omega$  correspond à un balayage radial centré sur l'origine de l'espace réciproque.

Un exemple typique de cartographie du réseau réciproque est présenté à la figure 4.7 pour une couche mince de InAsP déposée sur un substrat de InP(001). La réflexion  $\overline{224}$  a été utilisée pour cette mesure et les directions de balayage  $\omega$ - $2\theta$  et  $\omega$  sont indiquées sur la figure. La couche de InAsP est partiellement relaxée étant donné que la position de son pic de diffraction est intermédiaire entre les deux situations présentées à la figure 4.6.

---

<sup>b</sup> La géométrie "moins" pour laquelle l'angle de sortie du faisceau diffracté est faible présente l'avantage d'une meilleure sensibilité pour la couche mince. Le positionnement de l'échantillon est également simplifié par l'angle d'incidence élevé.



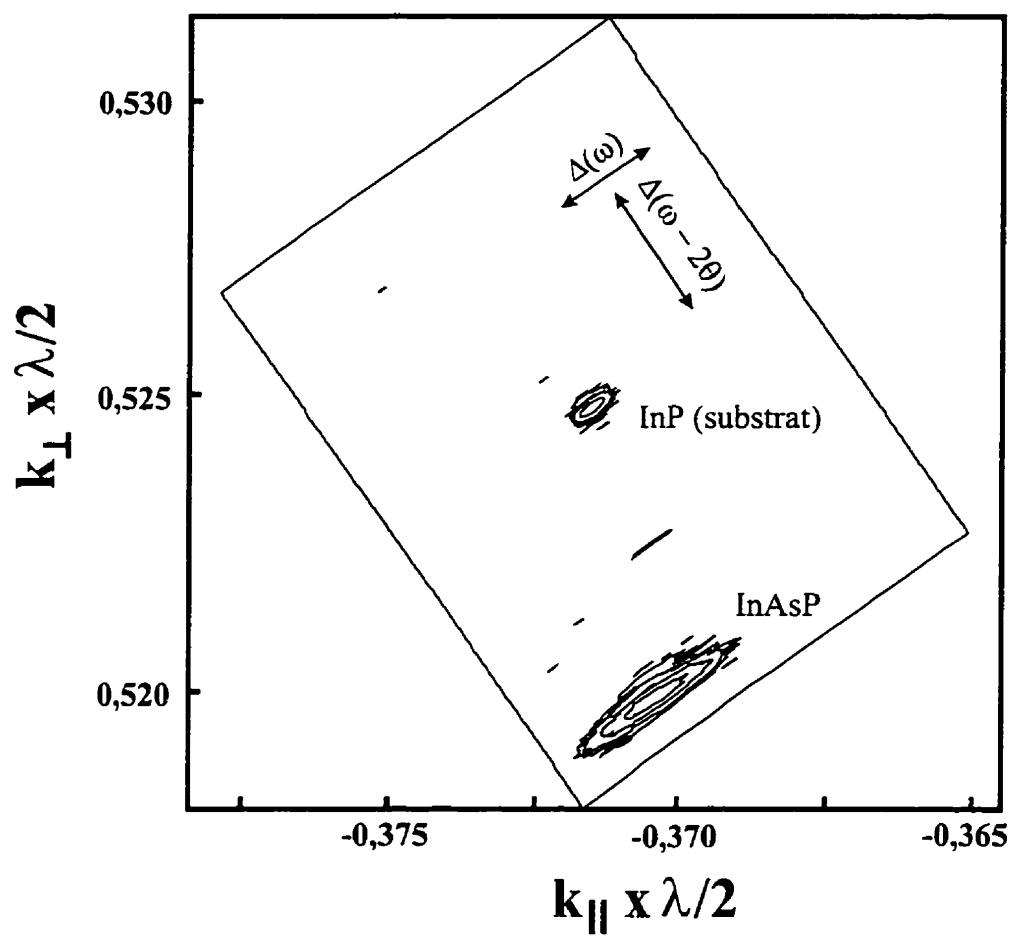


Figure 4.7 : Cartographie de l'espace réciproque au voisinage de la réflexion de Bragg  $\overline{224}$  pour une couche mince de InAsP sur InP.

### 4.3 Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET) se distingue par sa très grande résolution spatiale et par sa capacité de fournir une information cristallographique détaillée. La qualité des observations en MET dépend fortement de la préparation des échantillons qui doivent être suffisamment minces pour transmettre les électrons. Dans les sous-sections qui suivent, nous présentons les détails de la préparation des échantillons ainsi que les principes de fonctionnement du microscope électronique en transmission.

#### 4.3.1 Préparation des échantillons pour l'observation en MET

Comme nous venons de le mentionner, les échantillons préparés pour l'observation en MET doivent être suffisamment minces pour transmettre les électrons. On considère typiquement qu'une lame de 100 nm d'épaisseur est appropriée pour l'observation en microscopie conventionnelle alors que des régions de 10 à 30 nm d'épaisseur sont nécessaires pour l'observation en MET à haute résolution (MET-HR). Cependant, ces valeurs sont directement reliées à l'absorption du matériau sous observation et peuvent varier considérablement. Deux vues d'observation sont utilisées en MET. Les *vues planes* montrent les défauts qui atteignent la surface de l'échantillon et sont très utiles, par exemple, pour étudier l'anisotropie de formation des dislocations de désaccord de maille. D'autre part, les *sections transversales*, essentielles pour évaluer les multicouches, procurent de l'information sur les interfaces et sur la propagation des défauts vers la surface.

Les échantillons sont d'abord amincis par polissage mécanique et la préparation finale se fait généralement par amincissage ionique ou par attaque chimique.

#### 4.3.1.1 Montage des échantillons et polissage mécanique

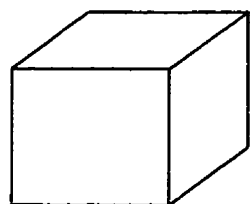
Les étapes de la préparation des échantillons pour des observations en section transversale sont représentées schématiquement à la figure 4.8. On place d'abord deux pièces de l'échantillon à observer (environ 2-3 mm x 6 mm, ou plus) face à face et l'on complète l'assemblage en ajoutant de part et d'autre des pièces de silicium pour obtenir une épaisseur totale de 3 mm ou plus. Les pièces de silicium assureront de bonnes propriétés mécaniques lors de étapes subséquentes de préparation.

Après avoir bien nettoyé chacune des pièces, celles-ci sont collées à l'aide d'une résine époxy (Gatan G-1, Gatan Inc, Pleasanton, CA, USA) et pressées dans un étai pour réduire l'épaisseur d'époxy entre chaque pièce à environ 1  $\mu\text{m}$ . Le tout est placé dans une étuve pour le durcissement de la résine. L'auteur recommande un temps de durcissement légèrement plus long que celui proposé par le fabricant, typiquement de 10 à 15 minutes supplémentaires pour des températures d'étuvage allant de 65 à 80 °C.

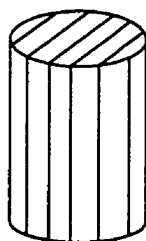
La seconde étape de la préparation des échantillons consiste à prélever une ou deux carottes de 2,3 mm de diamètre à l'aide d'une perceuse à colonne. Nous suggérons d'effectuer les carottes dans la direction la plus étroite de l'assemblage afin de minimiser les effets d'élargissement conique. Une poudre de carbure de silicium (SiC) de calibre 400 grit (particules de 23  $\mu\text{m}$ ) permet d'obtenir des carottes de bonne qualité tout en conservant des temps de préparation raisonnables.

Les carottes sont nettoyées soigneusement et collées à l'aide de la résine époxy dans des tubes de laiton. Après durcissement de la résine, chaque tube est découpé en disques d'environ 600  $\mu\text{m}$  d'épaisseur à l'aide d'une scie à diamant à vitesse variable.

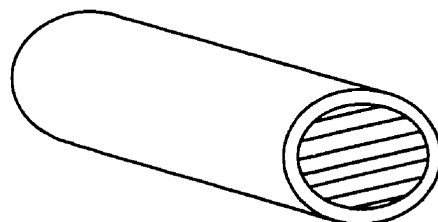
Montage en coupe



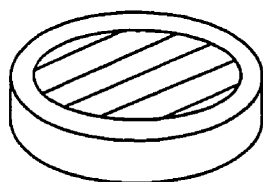
Carottage



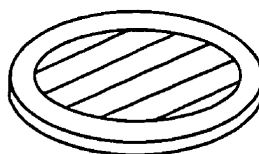
Montage de la carotte dans un cylindre de laiton



Découpage du cylindre en disques de 600  $\mu\text{m}$  d'épaisseur



Amincissage mécanique des disques à  $\sim 70 \mu\text{m}$  d'épaisseur



Profilage mécanique des disques (épaisseur au centre de 5 - 10  $\mu\text{m}$ )

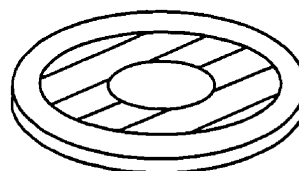


(vue de côté)

Amincissage ionique jusqu'à perforation au centre (ions d'Ar incidents à  $4^\circ$ , énergie réduite graduellement de 5,0 keV à 2,5 keV)



(vue de côté)



**Figure 4.8 :** Étapes de la préparation des échantillons pour l'observation en MET en section transversale.

L'épaisseur des disques est graduellement réduite à environ 70  $\mu\text{m}$  par polissage mécanique en utilisant successivement un papier de carbure de silicium de 600 grit (particules de 15  $\mu\text{m}$ ) et une suspension de particules d'alumine sur des tapis de polissage (d'abord des particules d'alumine de 15  $\mu\text{m}$  avec un tapis Texmet (Buehler Ltd, USA), puis des particules de 1  $\mu\text{m}$  avec un tapis Microloth (Buehler Ltd, USA)).

Finalement, l'échantillon est profilé avec de la pâte de polissage de c-BN (successivement 5  $\mu\text{m}$  et 1  $\mu\text{m}$ ) pour obtenir une épaisseur au centre du disque d'environ 10  $\mu\text{m}$ .

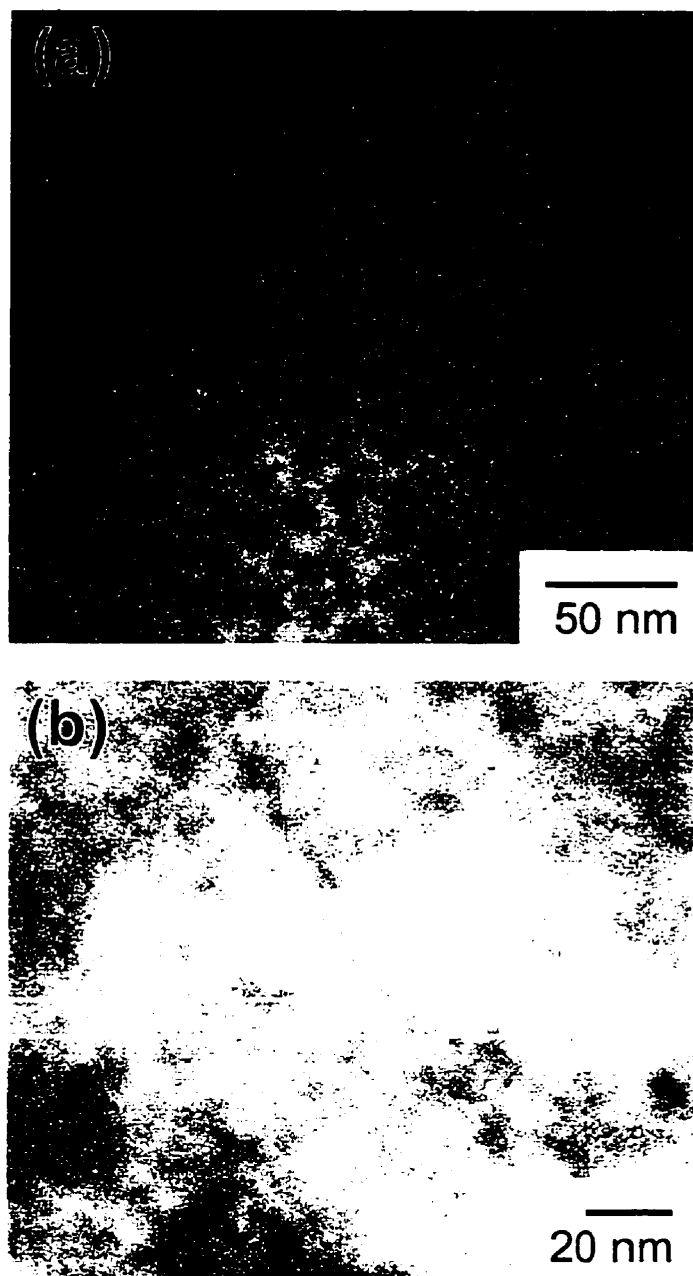
Les vues planaires s'obtiennent plus simplement. Il s'agit de coller la face supérieure d'un échantillon de  $2 \times 2 \text{ mm}^2$  sur un disque de cuivre de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur percé en son centre. L'échantillon est ensuite aminci par l'arrière par polissage mécanique pour réduire l'épaisseur de la plaquette de semi-conducteur à environ 15 à 20  $\mu\text{m}$ . Ce polissage est effectué avec du papier de carbure de silicium et des suspensions d'alumine tel que décrit précédemment.

#### 4.3.1.2 Amincissage ionique

Il a été observé que des ions d'argon de 3-5 keV incidents à un angle de 12-15° produisent des artefacts à la surface du matériau dans le cas de l'InP, et ce, même avec refroidissement à l'azote liquide.<sup>(48-49)</sup> En effet, l'échauffement associé au bombardement ionique est suffisant pour provoquer la perte de phosphore et la formation d'îlots d'indium. L'amincissage avec des ions d'iode<sup>(48)</sup> ainsi que l'amincissage avec des ions d'argon dans une atmosphère d'iode<sup>(49)</sup> se sont avérés efficaces pour limiter ce problème. Ces deux techniques d'amincissage ne sont cependant pas disponibles à Polytechnique.

D'autre part, Alani et Swann<sup>(50)</sup> ont montré récemment que l'utilisation d'un amincisseur ionique à faible angle ( $4^\circ$ ) (Precision Ion Polishing System, Gatan Inc., Pleasanton, Californie) dans lequel l'échantillon est aminci d'un seul côté à la fois pour assurer un meilleur contact thermique avec le porte-échantillon permet d'obtenir, avec certaines précautions, des spécimens d'excellente qualité.

Nous avons utilisé le Precision Ion Polishing System (Gatan Inc., Pleasanton, Californie) pour l'amincissage ionique à faible angle ( $4^\circ$ ) de nos échantillons. Même si cet appareil ne permet pas le refroidissement des échantillons à l'azote liquide, nous avons été en mesure d'obtenir des échantillons de qualité supérieure à ceux préparés avec un amincisseur ionique conventionnel (Ion Tech, Fort Collins, Colorado). La figure 4.9 donne un exemple de résultat pour chacune de ces deux techniques de préparation. Des échantillons de InP ont été bombardés avec des ions d'argon d'énergie de 5keV jusqu'à perforation; l'énergie des ions a alors été graduellement réduite à 2.5 - 3 keV pour les dernières phases de l'amincissage. On voit clairement sur la figure 4.9(a) que des îlots sont formés sur l'échantillon aminci avec des ions incidents à un angle de  $12^\circ$ . Par contre, on n'observe pas ces artefacts de préparation sur la figure 4.9(b) pour l'échantillon aminci à faible angle.



**Figure 4.9 :** Images MET en champ clair ( $g = 002$ ) illustrant l'effet de l'amincissage ionique sur la morphologie des échantillons. (a) Amincisseur IonTech, (b) Precision Ion Polishing System, Gatan.

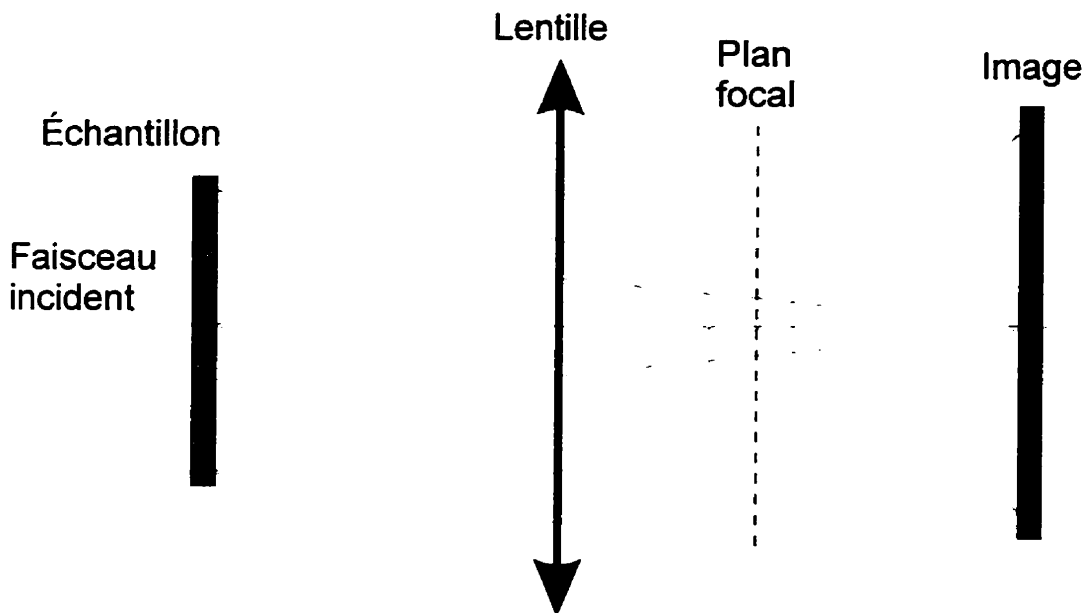
#### 4.3.2 Principe de fonctionnement et modes d'observation

Le MET est essentiellement un appareil de diffraction. Les principes de base de la formation du cliché de diffraction et de l'image ainsi que les principaux modes d'opération du MET sont décrits dans cette section.

Plusieurs livres sont consacrés à la microscopie électronique en transmission et traitent aussi bien des aspects instrumentaux et des modes d'opération du MET que de la formation du cliché de diffraction et de l'image.<sup>(51-54)</sup> Dans un MET conventionnel, l'échantillon est irradié par un faisceau monochromatique uniforme d'électrons ayant typiquement une énergie de 100 à 400 keV. Le microscope Philips CM30 (Philips, Pays-Bas) disponible à Polytechnique permet des tensions d'accélération allant jusqu'à 300 keV. En général, les électrons sont fournis par l'émission thermionique d'une cathode de W ou de LaB<sub>6</sub>. Un système de lentilles de condensation permet de contrôler la formation du faisceau (convergence) et la région d'irradiation de l'échantillon. Les lentilles d'objectif servent essentiellement à focaliser le faisceau sur l'échantillon alors que des lentilles de projection collectent les électrons à la sortie de l'échantillon et procurent le grossissement. L'image est alors digitalisée ou enregistrée directement sur des plaques photographiques.

La figure 4.10 présente un schéma simplifié du principe d'imagerie en MET des matériaux cristallins. Le faisceau électronique quasi-parallèle incident est diffusé (scattered) par l'échantillon. Dans le cas des matériaux cristallins, plusieurs faisceaux sont diffractés à des angles caractéristiques de la loi de Bragg. Ceci donne lieu à un cliché de diffraction dans le plan focal de la lentille d'objectif.





**Figure 4.10** : Schéma de la formation d'une image à l'aide d'une lentille convergente pour illustrer le principe d'imagerie en MET des matériaux cristallins.

Un diaphragme est inséré dans le plan focal arrière de cette lentille, empêchant ainsi certains faisceaux de contribuer à la formation de l'image.<sup>c</sup> Le contraste observable sur l'image origine donc des variations d'intensité des réflexions de Bragg en différents points de l'échantillon: par conséquent, il est nommé contraste de diffraction. À titre d'exemple, nous présentons à la figure 4.11 une photographie en champ clair (i.e. en utilisant le faisceau transmis pour former l'image) d'une couche InP/Si(111). On peut clairement voir la présence de dislocations traversantes dans la couche de InP. Nous avons utilisé ce type d'images pour déduire le profil de la densité de dislocations traversantes dans la couche hétéroépitaxiale.<sup>(55)</sup> En combinant ces mesures avec des observations de MET en vue planaire sur les mêmes échantillons, il est possible de déduire le profil absolu de la densité de dislocations. Le profil

---

<sup>c</sup> L'image en champ clair est formée à partir du faisceau transmis alors que pour une image en champ sombre, un faisceau diffracté est utilisé.

déterminé par les mesures TEM est en excellent accord avec le profil obtenu des analyses de décanalisation en rétrodiffusion Rutherford.<sup>d</sup>

L'inclinaison de l'échantillon dans le microscope modifie les conditions de diffraction et, par exemple, la visibilité d'une dislocation pour certaines conditions de diffraction permettra de déterminer son vecteur de Burgers. Par exemple, la direction du vecteur de Burgers d'une dislocation peut être déterminée s'il y a élimination du contraste pour deux vecteurs de diffraction  $g_1$  et  $g_2$  non parallèles étant donné la règle d'extinction  $g \cdot b = 0$ . Le vecteur de Burgers est alors parallèle à  $g_1 \times g_2$ .<sup>(51-52)</sup>

Le cliché de diffraction obtenu dans le plan focal de la lentille d'objectif du microscope est une vue de l'espace réciproque. Étant donné que les électrons utilisés ont une très faible longueur d'onde (0,00197 nm à 300 kV), les séparations angulaires sont très étroites pour les déformations envisagées dans les systèmes de matériaux semi-conducteurs. Cependant, même si la quantification s'avère pratiquement impossible, la forme des taches de diffraction renseigne très certainement sur les déformations des cristaux et le très large angle de vue dans l'espace réciproque permet d'identifier immédiatement des taches supplémentaires. Dans ce sens, même si le cliché de diffraction est pratiquement insensible à la densité de défauts, ces observations peuvent guider les travaux à effectuer en diffraction de rayons x à haute

---

<sup>d</sup> Le profil de la densité de dislocations en fonction de la position z (axe de croissance) est obtenu en comptant le nombre de dislocations traversant une section de la lame mince. L'épaisseur de l'échantillon à différentes positions sur la lame mince a été déterminée à partir de l'espacement entre les franges d'égale épaisseur qui apparaissent dans le cliché de diffraction en illumination convergente pour des conditions de diffractions deux-faisceaux. Ceci a permis de vérifier que la section analysée pour la mesure du nombre de dislocations était la même sur toute l'épaisseur de la couche de InP mesurée en section transversale.

résolution. Par ailleurs, comme on peut utiliser une sonde de petite taille, il est possible d'obtenir un cliché de diffraction de régions de très faibles dimensions (en particulier en utilisant la diffraction des électrons en faisceau convergent) et ceci compense largement pour les limites de résolution de cette technique dans l'espace réciproque.



**Figure 4.11** : Micrographie de MET en champ clair ( $g = \bar{2}0\bar{2}$ , près de  $[\bar{1}2\bar{1}]$ ) d'une couche de InP sur Si(111).

#### 4.4 Comparaison DRXHR - MET

Le tableau 4.1 présente une comparaison des conditions d'opération de DRXHR et MET ainsi que les paramètres structuraux qui peuvent être déduits de l'analyse des résultats avec chacune de ces techniques. La DRXHR est une technique beaucoup plus facile à utiliser et présente l'énorme avantage de ne nécessiter aucune préparation des échantillons. De plus, les coûts d'entretien d'un diffractomètre sont beaucoup moindres que ceux associés à un microscope électronique en transmission.

De manière générale, on peut affirmer que la DRXHR offre une meilleure résolution dans l'espace réciproque alors que la MET procure une meilleure résolution dans l'espace direct. La quantification est habituellement plus facile et plus directe en DRXHR. D'autre part, la MET permet la caractérisation cristallographique détaillée des défauts structuraux en plus de fournir de l'information sur la localisation et la propagation de ceux-ci. Cette comparaison fait très certainement ressortir le rôle complémentaire de ces deux techniques d'analyse.

**Tableau 4.1 :** Comparaison entre la diffraction de rayons x à haute résolution et la microscopie électronique en transmission.

Procédure	DRXHR	MET
Préparation des échantillons	Aucune	Clivage; lames minces
Acquisition des données	1 heure - 2 jours	5 h - 1 sem. (incluant la préparation)
Quantification des intensités	Directe	Effets de diffraction multiple
Imagerie des défauts	Topographie si l'espacement $> 1\mu\text{m}$	Défauts visibles à l'échelle atomique; identification cristallographique détaillée
Détection des défauts sur le cliché de diffraction	Élargissements et déplacements des pics très évidents	Cliché de diffraction pratiquement insensible à la quantité de défauts
Mesure des espacements (d) et de la composition	Variations de d $< 20$ ppm Composition $< 0.1\%$	Contraste change avec d Composition difficile à quantifier
Mesure des épaisseurs des couches	Mesure précise à partir des franges de Pendellösung et des pics satellites	Mesure directe sur les micrographies toujours possible mais moins précise
Quantification de la relaxation	Détermination exacte des dimensions de la maille partiellement relaxée	État de relaxation déduit à partir de l'estimation de la densité de défauts

D'après Mary Halliwell <sup>(44)</sup>

## Chapitre 5

### Relaxation des contraintes par la génération de dislocations de désaccord paramétrique

L'utilisation de couches épitaxiales sous contraintes pour la fabrication de dispositifs microélectroniques et optoélectroniques est maintenant très répandue. Il est en effet possible de tirer profit non seulement de la composition des couches hétéroépitaxiales mais aussi de l'effet des contraintes sur la structure de bande de la multicouche. La relaxation des contraintes par la génération de dislocations de désaccord paramétrique est, par conséquent, un sujet de toute première importance. Par ailleurs, il est maintenant envisagé de viser délibérément la relaxation totale ou partielle des multicouches afin d'obtenir la structure de bande souhaitée.

Dans ce chapitre, nous présentons d'abord quelques calculs de la relaxation des contraintes par la génération de dislocations de désaccord paramétrique dans les couches hétéroépitaxiales. Nous enchaînons ensuite avec l'analyse des propriétés structurales et optiques de multicouches InAsP/InP relaxées plastiquement. Une courte section sur l'analyse de l'état de relaxation des multicouches par diffraction de rayons x à triple-axe complète ce chapitre.

## 5.1 Épaisseur critique pour la génération de dislocations de désaccord paramétrique et calculs de relaxation des contraintes

Au chapitre 3, nous avons présenté les modèles thermodynamiques pour le calcul de l'épaisseur critique  $h_c$ . Ces modèles théoriques d'équilibre thermodynamique ne tiennent cependant pas compte des limitations cinétiques lors de la croissance. Il est d'ailleurs possible de faire croître des structures métastables significativement plus épaisses que  $h_c$ . D'autre part, pour la majorité des semi-conducteurs, la relaxation est graduelle et des épaisseurs plusieurs fois supérieures à l'épaisseur critique sont généralement nécessaires avant d'observer une relaxation significative des contraintes.

L'observation des étapes initiales de la relaxation des contraintes est généralement limitée par la sensibilité des techniques expérimentales de mesure. D'ailleurs, l'impact négatif des dislocations sur la performance des dispositifs sera observé bien avant que les dislocations puissent être détectées par les techniques de caractérisation structurale. Les mesures électriques s'avèrent donc être très sensibles pour évaluer la qualité des hétérojonctions. Cependant, l'activité électrique des défauts structuraux est mal connue. Pour cette raison, la corrélation entre les mesures électriques et le degré de relaxation des contraintes n'est pas encore directement possible.<sup>a(1)</sup> De nombreuses études montrent aussi que la préparation de la surface ou la contamination par des particules lors de la croissance jouent un rôle déterminant dans la cinétique de l'introduction des défauts et sont bien souvent des facteurs plus importants que les seules considérations énergétiques.<sup>(1)</sup>

---

<sup>a</sup> Il est également possible d'utiliser la topographie des rayons x, l'imagerie de photoluminescence et de cathodoluminescence ainsi que la microscopie des courants induits par faisceaux d'électrons (électron-beam induced-current, EBIC).

Le phénomène d'épaisseur critique joue donc un rôle de premier plan dans le design des dispositifs. Il est par ailleurs tout aussi essentiel de bien comprendre comment s'effectue la relaxation des contraintes pour des épaisseurs au-delà de  $h_c$ . En effet, il peut être avantageux de viser une relaxation partielle ou totale des contraintes pour obtenir une structure de bande nouvelle. Cette approche est maintenant utilisée lors de la croissance de couches tampons dont la composition varie graduellement avec l'épaisseur. Cependant, il est nécessaire de bien contrôler la relaxation afin d'introduire les dislocations à l'extérieur des régions actives des dispositifs.

Dans cette courte section, nous entreprenons des calculs de la relaxation des contraintes basés sur des critères simples de contrainte seuil. Ces calculs pourront servir de pistes de réflexion pour des travaux futurs sur la relaxation des contraintes en hétéroépitaxie. La combinaison de ces calculs avec des résultats expérimentaux sur l'effet de la relaxation sur la discontinuité de bande de conduction (comme ceux présentés à la section 5.2 pour le système InAsP/InP) permet d'exploiter la relaxation comme paramètre lors de l'ingénierie de la bande interdite des hétérostructures.

Quelques travaux sur la stabilité et la relaxation des hétérostructures ont déjà été réalisés.<sup>(2-9)</sup> L'approche la plus simple consiste à utiliser le modèle de Matthews-Blakeslee (section 3.1). À partir de la densité de dislocations déjà présentes à l'interface, il est possible de déterminer la déformation résiduelle de la maille cristalline. On peut alors calculer l'épaisseur critique pour l'introduction de nouvelles dislocations en utilisant cette déformation.<sup>(10-11)</sup>

Dans le modèle de Dodson et Tsao<sup>(2-5)</sup> une barrière à l'introduction des dislocations est considérée. Cette approche permet de décrire les différents stades de la progression de la relaxation (chapitre 3). Le signe de l'excès de contrainte détermine si



la formation de dislocations est favorable alors que la grandeur de  $\sigma_{exc}$  détermine la force d'entraînement (driving force) pour la formation des dislocations. Le taux de relaxation dépend donc de  $\sigma_{exc}$ , du taux de génération et de déplacement des dislocations (fonction de  $T_s$ ) et du nombre de dislocations. Ceci permet de calculer des diagrammes de stabilité contrainte-température en fonction du temps de recuit (lors de la croissance ou *ex situ*). Houghton<sup>(6)</sup> a aussi établi un modèle cinétique pour évaluer le budget thermique disponible pour la croissance et le recuit des hétérostructures GeSi/Si. Son modèle incorpore la germination et la propagation des dislocations et permet également de dériver des diagrammes de stabilité contrainte-température. Ces diagrammes peuvent servir de guides pour la conception et la croissance des hétérostructures. Cette approche requiert cependant une connaissance détaillée des énergies d'activation et des préfacteurs pour les processus cinétiques considérés.

D'autre part, Iyer et coll. ont observé que la relation empirique<sup>(1)</sup>

$$R = 1 - \exp(-h / nh_c) \quad (5.1)$$

(où  $h$  est l'épaisseur de la couche épitaxiale et  $n$  est un paramètre d'ajustement) décrivait bien la relaxation des couches  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  déposées sur Si(001) à relativement basse température. Pour une fraction  $x$  modérée de Ge dans les couches,  $n$  vaut approximativement 10. Cette équation montre qu'après une rapide relaxation partielle initiale, la relaxation subséquente du reste des contraintes a lieu lentement. L'épaisseur caractéristique de la relaxation est  $nh_c$ . Les détails de ces travaux n'ont cependant jamais été publiés.<sup>(12)</sup>

Dunstan et coll.<sup>(7-8)</sup> ont utilisé une approche géométrique pour étudier la relaxation des couches épitaxiales et des multicouches. Il est reconnu que c'est la force

agissant sur une dislocation traversante qui détermine si celle-ci pourra former un segment de dislocation de désaccord paramétrique et relaxer l'énergie de contrainte.<sup>(8,13)</sup> Cette force est proportionnelle à l'intégrale de la déformation du paramètre de maille dans le plan de croissance  $\varepsilon(z)$  sur l'épaisseur de la couche :<sup>(8)</sup>

$$F_a = \int_0^h K\varepsilon(z)dz = K\varepsilon_{\text{moyen}}h \quad (5.2)$$

où  $h$  est l'épaisseur de la couche,  $\varepsilon_{\text{moyen}}$  est la déformation moyenne du paramètre de maille dans le plan de croissance et  $K$  est une constante déterminée par le vecteur de Burgers de la dislocation, les constantes élastiques du matériau et la géométrie du plan de glissement.

L'épaisseur critique  $h_c$  est définie lorsque la force de restauration  $F_T$  égale la force agissante  $F_a$  (chapitre 3). On écrit alors <sup>b</sup>

$$h_c = \frac{F_T/K}{\varepsilon_{\text{moyen}}} = \frac{A_0}{\varepsilon_{\text{moyen}}} \quad (5.3)$$

Pour la plupart des semiconducteurs usuels,  $A_0$  vaut approximativement 0,13 nm. En pratique, cependant, les couches peuvent être métastables et une relaxation significative n'est observable que pour des épaisseurs passablement plus élevées. Il a été observé<sup>(8)</sup> que le produit de l'épaisseur de la couche épitaxiale par la déformation moyenne demeure relativement constant lors de la relaxation plastique pour des systèmes de matériaux qui relaxent par l'introduction de dislocations de type 60°.

On peut donc écrire l'expression

---

<sup>b</sup> Il s'agit d'une forme simplifiée de l'équation de Matthews–Blakeslee.

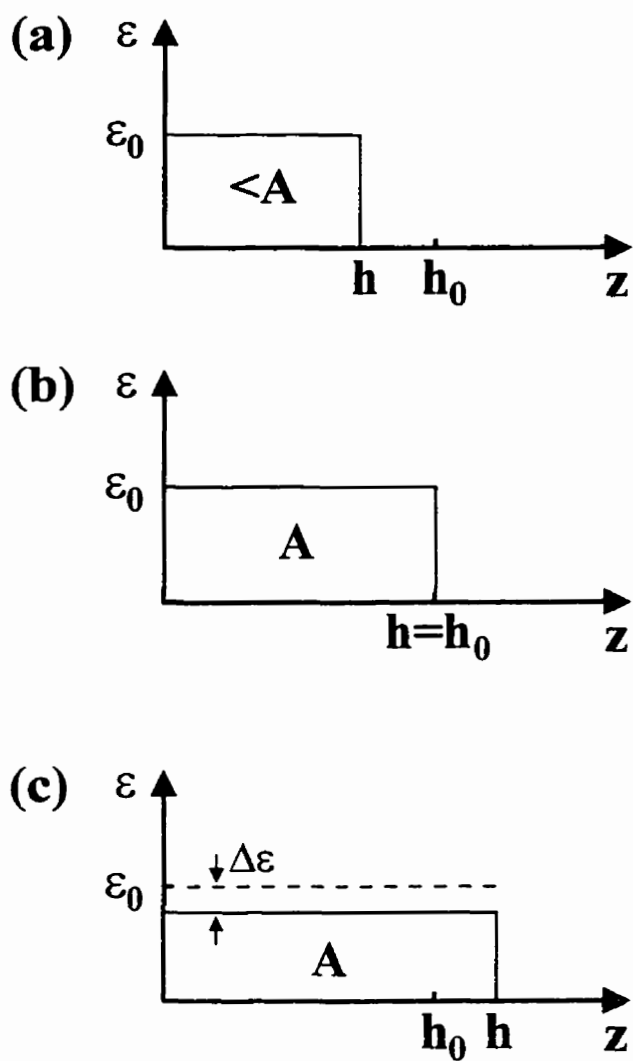
$$h = \frac{A}{\varepsilon_{\text{moyen}}} \quad (5.4)$$

pour laquelle  $A$  est généralement déterminé expérimentalement. Dunstan et coll.<sup>(8)</sup> ont récemment proposé que la valeur de  $A$  est plus ou moins constante et voisine de  $0,8 \pm 0,1$  nm pour de nombreux matériaux. Bien que les conditions de croissance affectent la métastabilité et les étapes initiales de la relaxation, il semble que ces variations deviennent négligeables lorsque la relaxation est amorcée de manière significative (i.e. au-delà du régime de métastabilité et pour des densités de dislocations aisément mesurables).<sup>c(8)</sup> Il est également évident que les systèmes de matériaux pour lesquels les instabilités morphologiques jouent un rôle important dans la relaxation des contraintes ne pourront pas être décrits par cette équation très simple.

En utilisant l'équation 5.4, il est possible de construire des diagrammes de relaxation des contraintes comme ceux présentés à la figure 5.1. La déformation initiale du paramètre de maille de la couche épitaxiale dans le plan de croissance est notée  $\varepsilon_0$ ; on écrit donc  $\varepsilon_0 h_0 = A$ , où  $h_0$  est l'épaisseur pour laquelle la relaxation devient significative. Lorsque le produit de la déformation  $\varepsilon_{\text{moyen}}$  par l'épaisseur de la couche est inférieur à  $A$ , aucune relaxation ne sera détectable et la couche demeurera cohérente. Pour de plus grandes épaisseurs, la déformation du paramètre de maille de la couche sera graduellement réduite d'une valeur  $\Delta\varepsilon$  alors que le produit  $h\varepsilon_{\text{moyen}}$  est conservé. Ceci définit donc une contrainte élastique résiduelle  $\varepsilon_{\text{moyen}}$  à une épaisseur donnée dans les couches épitaxiales relaxées.

---

<sup>c</sup> Nous obtenons d'ailleurs une valeur de 0,78 nm pour la multicouche relaxée InAsP50 présentée à la section 5.2. La valeur nettement supérieure (1,8 nm) calculée pour la multicouche Mod02 est certainement attribuable au fait que la multicouche est relaxée à plus d'une interface.



**Figure 5.1 :** Représentation schématique de la relaxation d'une couche contrainte. (a) couche cohérente,  $h < h_0$ . (b) début de la relaxation,  $h = h_0$  (c) couche relaxée,  $h > h_0$  (D'après Beanland, Dunstan et Goodhew<sup>(8)</sup>)

Cette approche peut aisément être étendue au cas des multicouches et des couches à composition variable. Dans ce cas, il s'agit de considérer l'aire (de  $z = 0$  à  $z = h$ ) sous la courbe  $\varepsilon$  vs  $z$ . Ces calculs s'avèrent donc très utiles lors du design de structures complexes ou impliquant des couches relaxées.<sup>d</sup>

## 5.2 Propriétés structurales et optiques d'hétérostructures InAsP/InP relaxées plastiquement

À la suite des travaux exploratoires de Zhao et coll.,<sup>(14)</sup> l'étude approfondie des propriétés optiques des hétérostructures contraintes InAsP/InP a été entreprise au Laboratoire MOCVD par le Dr. Mario Beaudoin. Ces travaux ont mené à la publication d'un compte rendu de conférence<sup>(15)</sup> et d'un article.<sup>(16)</sup> Nous avons collaboré à ces travaux en effectuant des observations de microscopie électronique en transmission (MET) sur les hétérostructures. Les observations en MET permettent de mesurer précisément l'épaisseur relative de chaque couche et facilitent la détermination exacte du niveau de contraintes dans les couches d'InAsP. Ces paramètres structuraux sont utilisés pour ajuster les propriétés optiques des multicouches InAsP/InP avec une solution à l'équation de Schrödinger en utilisant le logiciel développé par le Dr. Mario Beaudoin.<sup>(15-16)</sup>

Les observations en MET ont aussi permis de mettre en évidence la relaxation structurale plastique de certaines multicouches dont les spectres d'absorption ne pouvaient pas être ajustés correctement avec le logiciel du Dr. Beaudoin. Dans ces

---

<sup>d</sup> À court terme, il serait très intéressant de confronter ce modèle avec les données déjà disponibles pour divers systèmes de matériaux (tant pour les couches simples que pour les multicouches) au laboratoire MOCVD du professeur Remo A. Masut.

couches relaxées plastiquement à l'interface couche tampon–multicouche, les deux types de matériaux (InP et InAsP) sont contraints. Cela modifie la structure de bande et, par conséquent, l'énergie des transitions optiques. Nous avons donc entrepris une caractérisation structurale détaillée de ces multicouches afin de déterminer précisément le niveau de contraintes dans chaque couche. Les propriétés structurales des multicouches InAsP/InP relaxées plastiquement ont été déterminées par une combinaison d'analyses de microscopie électronique en transmission et de diffraction de rayons x à haute résolution. Nous avons ensuite ajusté les propriétés optiques de ces hétérostructures à l'aide d'une solution à l'équation de Schrödinger en utilisant le logiciel du Dr. Beaudoin. Ces travaux sont présentés sous la forme d'un article publié dans le *Journal of Applied Physics*.

**Structural and optical properties of strain-relaxed InAsP/InP heterostructures  
grown by metalorganic vapor phase epitaxy on InP(001)  
using tertiarybutylarsine**

P. Desjardins,<sup>†</sup> M. Beaudoin,<sup>†‡</sup> R. Leonelli,<sup>††</sup> G. L'Espérance,<sup>†††</sup> and R.A. Masut<sup>†</sup>

<sup>†</sup> Groupe de recherche en physique et technologie des couches minces and  
Département de génie physique, École Polytechnique de Montréal, P.O. Box 6079,  
Station Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3A7 Canada

<sup>††</sup> Groupe de recherche en physique et technologie des couches minces and  
Département de physique, Université de Montréal, P.O. Box 6128,  
Station Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3J7 Canada

<sup>†††</sup> Centre de caractérisation microscopique des matériaux and  
Département de métallurgie et de génie des matériaux, École Polytechnique de  
Montréal, P.O. Box 6079, Station Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3A7 Canada

Article publié dans le

Journal of Applied Physics, vol. 80, no. 2, pp. 846-852 (1996).

Soumis le 5 février 1996, accepté le 8 avril 1996.

<sup>‡</sup> Present address : Physics Department, University of British Columbia, Vancouver,  
BC V6T 1Z1 Canada

### Contribution de chacun des auteurs

L'article 'Structural and optical properties of strain-relaxed InAsP/InP heterostructures grown by metalorganic vapor phase epitaxy on InP(001) using tertiarybutylarsine' de P. Desjardins, M. Beaudoin, R. Leonelli, G. L'Espérance et R.A. Masut a été publié dans le *Journal of Applied Physics*. L'auteur principal a effectué la caractérisation structurale, procédé à l'interprétation des résultats et rédigé l'article. Dr. Mario Beaudoin a effectué les croissances et développé le logiciel d'analyse de propriétés optiques. Il a, de plus, effectué l'ajustement des propriétés optiques à l'aide de son logiciel et participé à la mesure des spectres d'absorption optique, à l'analyse des propriétés optiques et à la rédaction de l'article. Le Professeur Richard Leonelli a réalisé les mesures d'absorption optique avec le Dr. Mario Beaudoin. Le Professeur Gilles L'Espérance, co-directeur de recherche de Patrick Desjardins, a relu le manuscrit. Le Professeur Remo A. Masut, directeur de recherche et chercheur principal responsable de ce projet, a participé activement à l'analyse des propriétés optiques lors de la rédaction de l'article.

#### 5.2.1 Résumé de l'article

**Propriétés structurales et optiques d'hétérostructures InAsP/InP relaxées plastiquement fabriquées par épitaxie en phase vapeur aux organo-métalliques sur InP(001) utilisant le terbutylarsine.**

Une combinaison d'analyses de microscopie électronique en transmission et de diffraction de rayons x à haute résolution a été utilisée pour déterminer les déformations exactes de la maille cristalline dans des hétérostructures à puits quantiques multiples InAsP/InP fabriquées par épitaxie en phase vapeur aux organo-



métalliques sur InP(001) en utilisant le triméthylindium, le terbutylarsine et la phosphine comme précurseurs. Les structures relaxées plastiquement sont caractérisées par des dislocations de désaccord paramétrique localisées exclusivement (i) à l'interface entre la couche tampon et la multicouche et (ii) à l'interface entre la multicouche et la couche d'encapsulation. Les spectres d'absorption optique mesurés à basse température montrent des transitions excitoniques bien résolues qui sont décalées en énergie sous l'effet de la relaxation. Ces spectres sont analysés à l'aide d'une solution à l'équation de Schrödinger dans le formalisme de la fonction enveloppe dans le cadre du modèle de Bastard-Marzin. Les énergies des principales transitions impliquant des trous lourds et des trous légers sont prédites correctement pour tous les échantillons permettant ainsi de déterminer la discontinuité de la bande de conduction. Les énergies de liaison des excitons de trous lourds et légers sont respectivement de 5-7 meV et de 2-5 meV. La valeur absolue de la discontinuité de la bande de conduction (exprimée en meV) est en accord avec les prédictions du modèle des dipôles quantiques [J. Tersoff, Phys. Rev B30, 4874 (1984)]<sup>(17)</sup> lorsque l'énergie du milieu de la bande interdite de l'InAsP est calculée par une interpolation linéaire entre les valeurs pour les composés binaires InAs et InP. La valeur absolue de la discontinuité de la bande de conduction (en meV), donnée par la composition de la couche ternaire, ne varie pas significativement avec le degré de relaxation plastique de la multicouche. Cependant, l'effet de la relaxation des contraintes sur les bandes interdites de InP et InAsP provoque une augmentation apparente de la discontinuité de la bande de conduction qui passe de 72 à 82% de la différence des bandes interdites partiellement relaxées lorsque la relaxation passe de 0 à 17%.

### 5.2.2 Abstract

A combination of transmission electron microscopy and high-resolution x-ray diffraction analyses has been used to determine the exact strain in each layer of InAsP/InP multiple-quantum-well structures grown by metalorganic vapor phase epitaxy on InP(001) using trimethylindium, tertiarybutylarsine, and phosphine as precursors. The strain-relaxed structures are characterized by misfit dislocations located exclusively at (i) the interface between the buffer layer and the multilayer, and (ii) at the interface between the multilayer and the cap layer. The low-temperature optical absorption spectra show well resolved excitonic transitions that are significantly shifted by strain relaxation. The spectra are analyzed with a solution to the Schrödinger equation in the envelope function formalism using the Bastard-Marzin model. The energies for the major transitions involving light- and heavy-holes are predicted accurately for all samples, allowing the determination of the heterojunction band offset. The heavy- and light-hole exciton binding energies deduced from that analysis range from 5 to 7 meV and 2 to 5 meV, respectively. The absolute values of the conduction band offset (expressed in meV) are consistent with the predictions of the quantum dipole model [J. Tersoff, Phys. Rev B30, 4874 (1984)]<sup>(17)</sup> when calculating the midgap energy using a linear interpolation for the InAsP ternary composition between the values for the binaries InAs and InP. The absolute value of conduction band offset (in meV), which is dictated by the composition of the ternary layer, does not significantly depend on the degree of strain relaxation of the multilayer. However, the effect of this strain-relaxation on the InP and InAsP band gaps causes the conduction band offset to apparently increase from 72 to 82% of the partially-strained band gap difference when the strain-relaxation increases from 0 to 17%.

### 5.2.3 Introduction

Several optoelectronic devices, including optical modulators<sup>(18-20)</sup> and quantum well lasers,<sup>(21-22)</sup> have recently been demonstrated using InAsP-based strained-layer heterostructures. Moreover, the combination of compressive InAsP and tensile GaInP strained layers to form strain-compensated heterostructures is proposed for the fabrication of high-performance optical-modulators<sup>(23)</sup> and lasers.<sup>(24)</sup> The effects of strain on the energy band structure are of importance and they have been exploited in many materials systems to design devices with unique properties. The ability to modify the band gap energy allows the design of novel optoelectronic devices such as lasers and detectors that operate at a desired wavelength.<sup>(25-26)</sup> In addition, the heterojunction band offsets at strained-layer interfaces have been used to modify the charge confinement and transport in modulation-doped field-effect transistors (MODFET)<sup>(27)</sup> and heterojunction bipolar transistors.<sup>(28)</sup> Finally, the transport properties are significantly modified by the splitting of the light- and heavy-hole valence bands which permits higher mobility MODFET<sup>(29)</sup> and reduced threshold-current graded-index separate-confinement heterostructure (GRINSCH) laser diodes.<sup>(30)</sup> Thus, a detailed understanding of the effect of strain on the energy levels of InAsP/InP heterostructures, especially the band gap and the band offsets, is required to design high-performance devices.

Structures that have been strained beyond the elastic energy limit of the materials will have produced defects,<sup>(13)</sup> mainly dislocations, to accommodate stress relief. The detrimental effects of threading dislocations on device performance and reliability are well known. As long as the lattice misfit  $f$  is not too large, two-dimensional growth can be preserved.<sup>(31)</sup> For coherent growth, the misfit  $f$  is initially accommodated by an

homogeneous in-plane misfit strain  $\varepsilon$  and a strain-dependent equilibrium critical thickness for plastic relaxation via dislocation generation,  $t_c(\varepsilon)$ , can be evaluated.<sup>(32-34)</sup> If the thickness of each layer is kept below  $t_c(\varepsilon)$ <sup>e</sup> a multilayer can be associated with a thick layer having an average strain  $\varepsilon_{avg}$  calculated from the composition and the thickness of the thin layers. When the thickness of the average-composition-multilayer reaches the critical thickness  $t_c(\varepsilon_{avg})$ , misfit dislocations are generated only at the bottom interface as proposed by Hull *et al.*,<sup>(35)</sup> and relatively few threading dislocations are present in the heterostructure. In that case, the optical properties of the heterostructures are still expected to be good. This approach to stress relief in strained-layer epitaxy, combined with the growth of graded or superlattice buffer layers to stimulate and localize plastic relaxation, and to limit dislocation propagation in the active regions, gives extra degrees of freedom to the design of new device structures which could be used without strain-induced degradation, and can be further exploited to select, as demonstrated for other materials systems, a specific band offset or to tune a device for operation at a specific wavelength.<sup>(36)</sup>

In this paper, we present the structural and the optical properties of strain-relaxed InAsP/InP heterostructures for which the dislocations are located exclusively at (i) the interface between the buffer layer and the multilayer, and (ii) the interface between the multilayer and the cap layer. Although the structures are plastically relaxed, the optical absorption is not significantly affected as the low-temperature spectra of each sample show well resolved excitonic transitions. The strain in each layer is determined from a

---

<sup>e</sup> It is necessary to distinguish the critical thickness,  $t_{c1}$ , for the relaxation of a single layer on a substrate, and  $t_{c2}$ , the critical thickness for a buried layer.<sup>(32-33)</sup>  $t_{c2}$  is approximately 4 times larger than  $t_{c1}$ . For a coherent multilayer, each layer must be kept thinner than  $t_{c2}$ .

combination of transmission electron microscopy (TEM) and high-resolution x-ray diffraction (HRXRD) analyses. These results are used to calculate the deformations of the band structure according to Pikus and Bir,<sup>(37)</sup> and to predict the optical transitions with a Bastard-Marzin<sup>(38-39)</sup> model where the band offset is the single fitting parameter.<sup>(16)</sup> These results are compared with those of fully strained structures presented earlier.<sup>(15-16)</sup>

### 5.2.2 Experimental

The InAsP/InP heterostructures were grown in a horizontal cold-wall metal-organic vapor phase epitaxy (MOVPE) reactor using trimethylindium as the group III precursor, and phosphine and tertiarybutylarsine as the group V sources. The samples were grown on InP(001) substrates at 600 °C using Pd-purified hydrogen as the carrier gas while the total flow rate in the reactor was maintained at 3000 sccm. The gas switching sequence has been optimized as described previously.<sup>(40)</sup> The sample structures are summarized in Table 5.1. To obtain a smooth starting surface for heteroepitaxy, an InP buffer layer is initially grown. The multilayer, where all layer thicknesses are below  $t_c(\epsilon)$ , is then grown and capped with another InP layer. For sample Modul02, which is a p-i-n heterostructure for a Stark effect modulator, the bottom portion of the buffer and the top of the cap layers are doped with Si and Zn, respectively. Samples InAsP53 and InAsP50 were grown on Fe-doped InP(001) and sample Modul02 was grown on S-doped InP(001).

The structural properties of the heterostructures were investigated using TEM and HRXRD. TEM specimens were prepared in cross-section with  $\langle 110 \rangle$  surface normals using standard mechanical polishing followed by room-temperature low-angle ( $4^\circ$ ) argon-ion milling at 5 keV in a Gatan precision ion polishing system (PIPS). The ion energy is gradually reduced to 2.5 keV during the final stages of thinning to minimize sample damage. Images were recorded at 300 kV on a Philips CM30 microscope. Symmetric and asymmetric x-ray diffraction rocking curves were carried out using the Cu  $K\alpha_1$  radiation on a Philips high-resolution five-crystal diffractometer with the monochromator aligned in its Ge(220) settings.

Optical absorption measurements were performed at 8 K in a He flow cryostat using a Bomem DA3 Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer. The spectra show excitonic optical transitions which are fitted with a solution to the Schrödinger

**Table 5.1** Structural and optical properties of the heterostructures. The thicknesses, compositions and relaxation ( $R$ ) as determined from TEM and HRXRD analyses.  $\bar{x}$  is the average composition of a double-layer  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{InP}$ . The ratio of the multilayer thickness to the critical thickness ( $t/t_c$ ) is computed according to the Matthews-Blakeslee model (ref. 16, 19, 31). The band structure energy values are obtained from the best fit to the optical absorption data.  $\delta E_c$ , the conduction band offset, is expressed in meV and also as a percentage of the partially-relaxed band gap differences  $\delta E_g$ .  $E_{XH}$  and  $E_{XL}$  are the heavy-hole and light-hole excitonic binding energies, respectively.

Sample	InP buffer	Multilayer	InP cap	$\bar{x}$	$t/t_c$	$R$	Optical absorption (T = 8 K)			
	(nm)	(layer A / layer B) x no. of periods	(nm)			(%)	$\delta E_c \pm 3\%$ (% $\delta E_g$ )	$\delta E_c \pm 5$ (meV)	$E_{XH}$ (meV)	$E_{XL}$ (meV)
InAsP53	700	(6.8 nm $\text{InAs}_{0.110}\text{P}_{0.890}$ /30.4 nm InP)x10	120	0.020	~ 2.7	~ 0	72	78	7	5
InAsP50	700	(7.3 nm $\text{InAs}_{0.189}\text{P}_{0.811}$ /31.3 nm InP)x10	120	0.074	~ 14	11	78	294	5	3
Modul02	1500	(11.9 nm $\text{InAs}_{0.135}\text{P}_{0.865}$ /11.9 nm InP) x50	1500	0.068	~ 38	17	82	104	5	2

equation in the envelope function formalism using a program we developed<sup>(16)</sup> based on the Bastard-Marzin model.<sup>(38-39)</sup>

### 5.2.3 Results

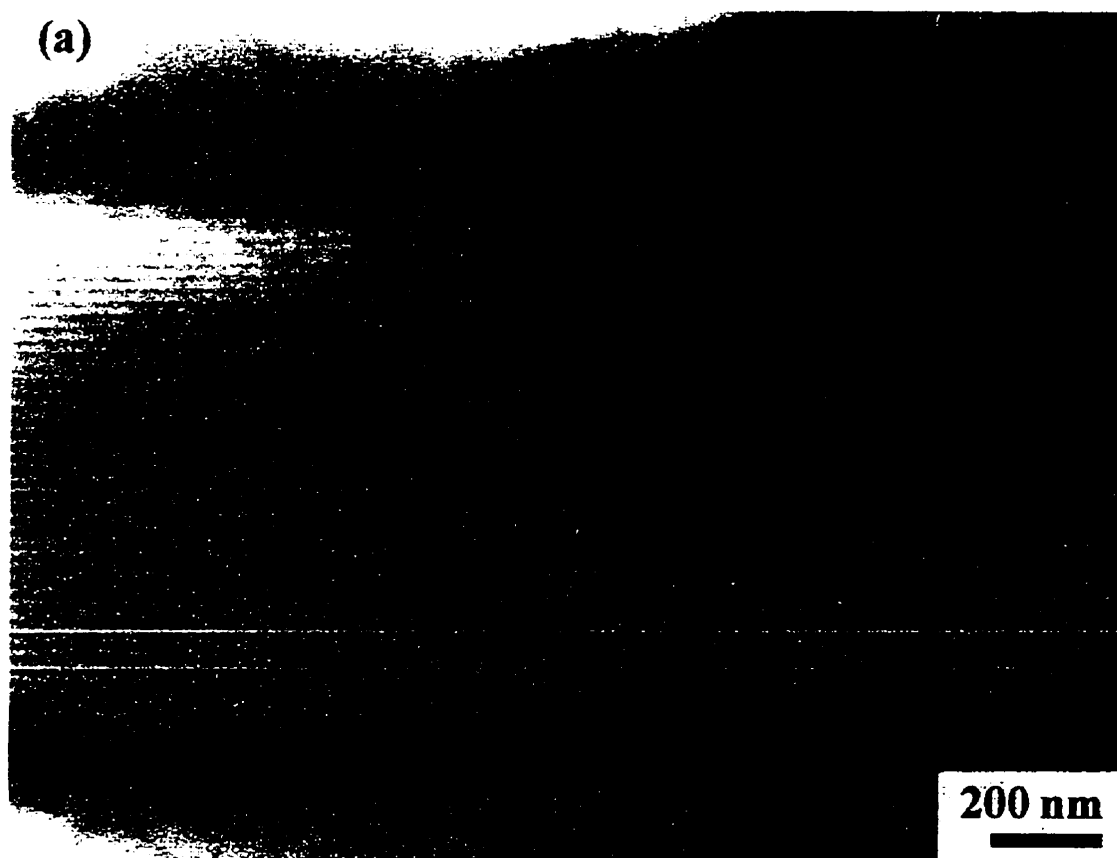
The band structure of the multilayers strongly depends on the strain levels in the various individual layers. A combination of TEM and HRXRD analyses leads to a precise characterization of the structural properties of the multilayer. TEM allows one to determine the presence, the location, and the character of dislocations, and provides a general overview of the epilayer structural quality. Since the individual layer thicknesses were kept below  $t_c(\varepsilon)$ , all structures studied were characterized by dislocations located exclusively at the interfaces (i) between the buffer layer and the multilayer and (ii) between the multilayer and the cap layer. For this mode of strain relaxation occurring in InAsP/InP multilayers grown on InP, all layers of the heterostructure have the same in-plane lattice parameters. The InAsP layers are still in compression but the magnitude of the strain is decreased somewhat compared to that of a perfectly strained layer of the same composition, and the InP layers now have a tensile strain.

#### 5.2.3.1 Transmission electron microscopy (TEM)

Figure 5.2 shows TEM two-beam diffraction contrast images of the active region of an InAsP/InP multilayer in an optical modulator (sample Modul02). Strain fields associated with the lattice deformations near the misfit dislocations as well as a few threading dislocation segments are clearly visible in Figure 5.2a at the bottom and at the top of the heterostructure. In addition, Figure 5.2b indicates that the dislocations are confined to the buffer/multilayer and the multilayer/cap interfaces. During the

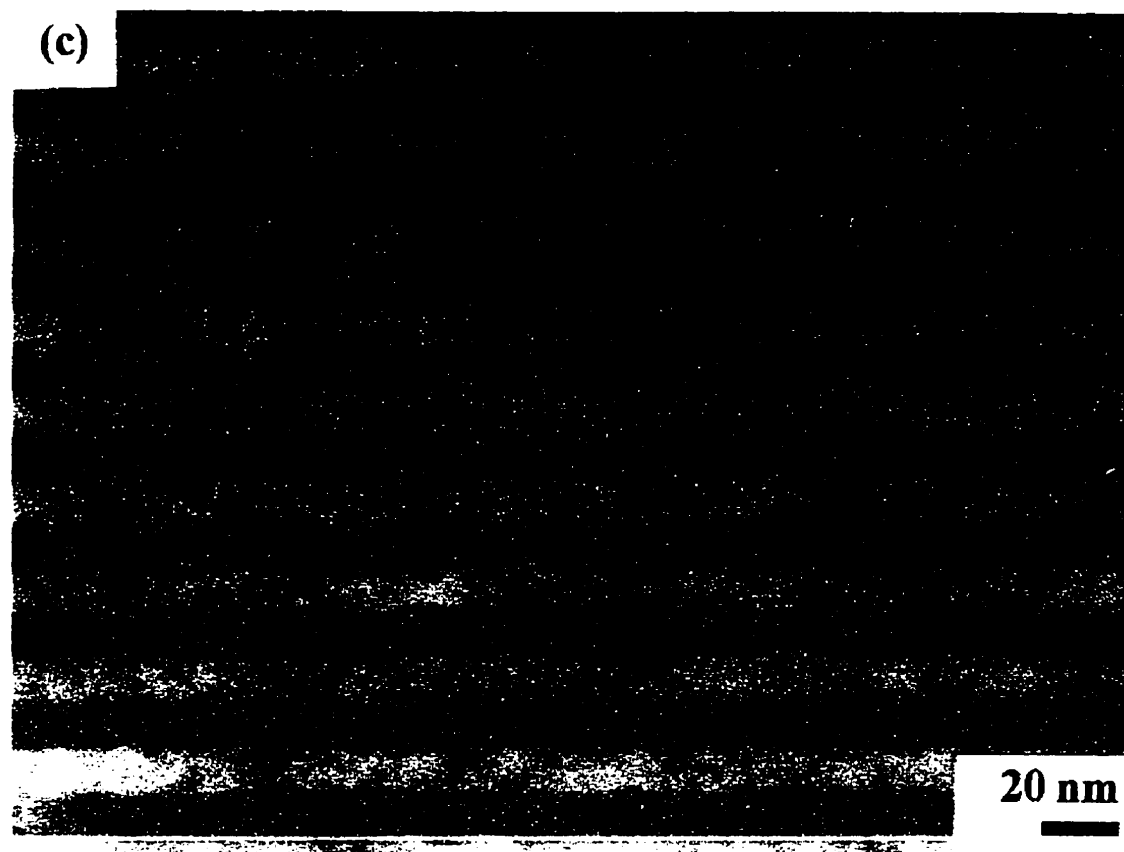
growth of the heterostructure, there is enough elastic energy stored in the multilayer to overcome the kinetic barriers to the generation of dislocations at the bottom interface. The InP cap layer is therefore grown on a virtual substrate having a larger in-plane lattice parameter. The resulting in-plane strain  $\varepsilon'$  between InP and the partially relaxed multilayer is sufficient to generate another network of dislocations at the upper interface as the thickness of the cap layer increases above  $t_c(\varepsilon')$ . Diffraction contrast analysis allows the identification of two orthogonal sets of dislocations at both dislocated interfaces with directions  $\mathbf{u}_1 = [1\bar{1}0]$  and  $\mathbf{u}_2 = [110]$ , respectively (Fig. 5.2b). The dislocations of the first set are observed as parallel lines in the interface plane and the second set is visible as short projected segments with  $\mathbf{u}_2 = [110]$  as attaining  $g = 2\bar{2}0$  two-beam conditions involves tilting the sample several degrees (Fig. 5.2b). The linear density of dislocations determined from pictures in the diffraction conditions of Figure 5.2b over larger regions indicate that the InP cap layer has a small tensile strain since the relaxation at the top interface is about 70% of that at the bottom one. For sample InAsP50, however, the cap layer is sufficiently thin to accommodate the mismatch between InP and the in-plane lattice parameter of the relaxed multilayer only by an elastic deformation. Since sample InAsP53 is completely coherent, the in-plane lattice parameter of the multilayer is that of InP and the cap layer is therefore not strained.





(b)





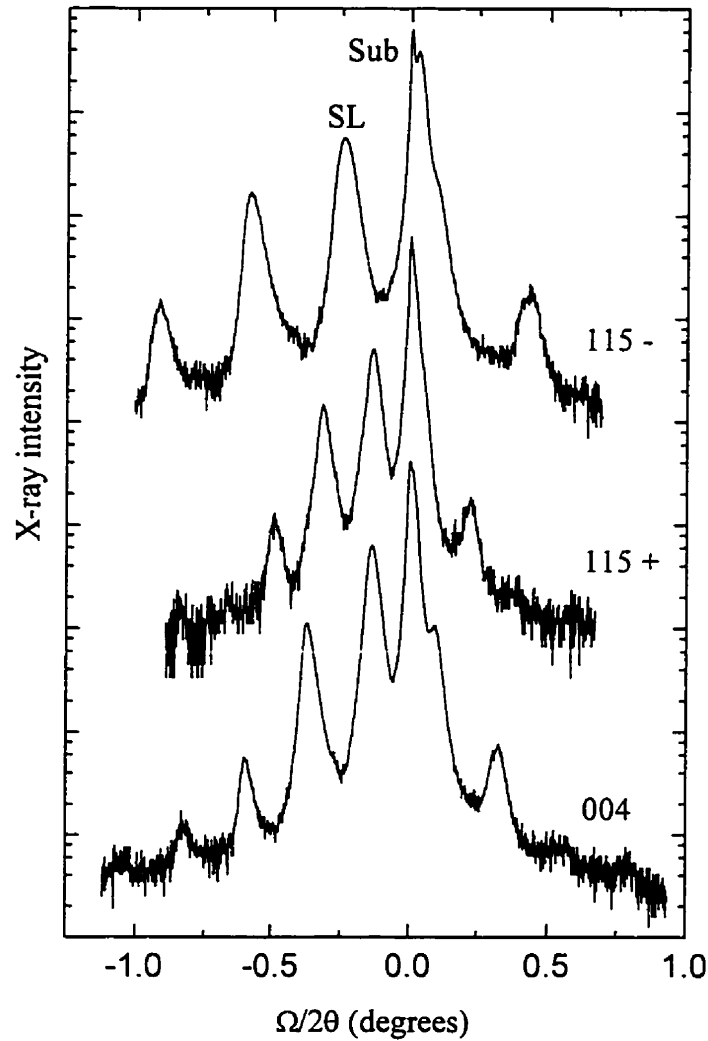
**Figure 5.2 :** (a) Cross section transmission electron micrograph (bright field,  $g = 00\bar{2}$ ) of a 50 period (11.9 nm  $\text{InAs}_{0.135}\text{P}_{0.865}$  / 11.9 nm InP) / InP(001) heterostructure for an optical modulator (sample Modul02);. (b) Bright-field ( $g = 2\bar{2}0$ ) image of the same structure that shows the dislocation network at the interface between (i) the buffer layer and the multilayer and (ii) the multilayer and the cap layer. (c) Higher magnification (bright field,  $g = 00\bar{2}$ ) image of the center region of the heterostructure.

The higher magnification image of Figure 5.2c (bright field,  $g = 00\bar{2}$ ) also shows that, even if the structure is strain-relaxed, each layer within the multilayer is very uniform and all interfaces are parallel. These imaging conditions, for which the layers are exactly parallel to the electron beam, allow a precise determination of the layer thicknesses for subsequent HRXRD analysis.

### 5.2.3.2 High-resolution x-ray diffraction (HRXRD)

HRXRD has been used to quantify the strain in the multilayer. Symmetric (004) and asymmetric (115+, 115-) rocking curves were recorded for two orthogonal azimuthal directions along  $\langle 110 \rangle$ . The HRXRD rocking curves for the sample presented in Figure 5.2 are shown in Figure 5.3. The peaks are broad and no thickness interference fringes are visible, suggesting that significant strain relaxation occurred, as expected from the TEM observations presented above. Indeed, the lattice distortions near the dislocated interfaces lead to variations in the tilt of the diffracting planes across the area irradiated by the x-ray beam causing the broadening of the superlattice peaks and the loss of the thickness fringes. Due to the tensile strain in the cap InP layer, a shoulder is observed at higher angles in the substrate peak of the symmetric (004) rocking curve. Since no dislocations are detected in the multilayer itself using cross-section TEM, the angular separation between the zero-order superlattice (SL) and the substrate (Sub) peaks on the 115 rocking curves can be used to determine the lattice parameter of the multilayer parallel,  $a_{\parallel}$ , and perpendicular,  $a_{\perp}$ , to the substrate surface. While  $a_{\parallel}$  is the same throughout the multilayer,  $a_{\perp}$  deduced from this

calculation is the average lattice parameter of a double-layer composed of one InAsP and one InP layer. An equivalent cubic lattice parameter,  $a_R$ , which corresponds to the lattice parameter of a completely relaxed double-layer, is computed using the dimensions of the tetragonal lattice and the elastic constants of the materials as <sup>(41)</sup>



**Figure 5.3 :** Symmetric (004) and asymmetric (115+/115-) high-resolution x-ray diffraction rocking curves (intensity logarithmic scale) for the same sample as Figure 5.2. The substrate (Sub) and zero-order superlattice (SL) peaks are identified. The curves are shifted for clarity.

$$a_R = a_{\perp} \left( \frac{1-\nu}{1+\nu} \right) + a_{\parallel} \left( \frac{2\nu}{1+\nu} \right) , \quad (5.5)$$

where  $\nu$ , the average Poisson ratio of the double-layer, is interpolated between that of InP ( $\nu_{\text{InP}} = 0.361$ )<sup>(14,16)</sup> and InAs ( $\nu_{\text{InAs}} = 0.354$ )<sup>(14,16)</sup> for the average composition expected from the growth conditions. The relaxation  $R$ , representing how far the multilayer is from the completely coherent ( $R = 0$ ) and completely relaxed ( $R = 100\%$ ) situation, is calculated from the differences between the in-plane strain and the strain for a completely relaxed layer deposited on a substrate with a lattice parameter  $a_{\text{sub}}$ :<sup>(41),f</sup>

$$R = \frac{a_{\parallel} - a_{\text{sub}}}{a_R - a_{\text{sub}}} . \quad (5.6)$$

The average composition of the double-layer,  $\bar{x}$ , is then obtained using Vegard's law that predicts a linear relationship between the lattice parameter variation and the composition variation for all InAsP compositions. For this binary/ternary system, the composition  $x$  of the InAs <sub>$\bar{x}$</sub> P<sub>1- $\bar{x}$</sub>  layer is simply calculated using  $\bar{x}$  and the thicknesses of the two layers determined by TEM.

The structural properties of the samples are summarized in Table 5.1. The misfit  $f$  for the InAsP layers range from 0.35% (InAsP53) to 1.25% (InAsP50). Similarly, the average misfit  $\bar{f}$  for the bilayer varies from 0.064% (InAsP53) to 0.24% (InAsP50).

---

<sup>f</sup> Measurements in orthogonal azimuthal directions gave consistent  $a_{\perp}$  values and indicated some anisotropy in the relaxation with respect to  $\langle 110 \rangle$  directions. The largest relaxation anisotropy has been measured for sample Modul02 where  $R = 11\%$  and  $23\%$  for two orthogonal directions. The average relaxation has been used for the analysis of the optical data.

No relaxation is measured by HRXRD ( $R = 0$ ) and no dislocations are visible in TEM for sample InAsP53 even if the multilayer thickness exceeds the critical thickness for relaxation ( $t/t_c(\varepsilon_{avg}) \sim 2.7$ ).<sup>8</sup> As mentioned previously, the Matthews-Blakeslee<sup>(32-33)</sup> critical thickness is estimated at equilibrium. Layers thicker than  $t_c(\varepsilon_{avg})$  can therefore be metastable at the growth temperature and subsequently at room temperature if there is not enough energy available to overcome the kinetics barrier to the generation of misfit dislocations.<sup>(13)</sup> However, strain relaxation occurred for samples InAsP50 and Modul02, where  $t/t_c(\varepsilon_{avg})$  values are  $\sim 14$  and  $\sim 38$ , respectively. Since the average composition of these two multilayers are similar ( $\bar{x}_{\text{InAsP50}} = 0.074$  and  $\bar{x}_{\text{Modul02}} = 0.068$ ), it is understandable that the relaxation is more important for sample Modul02 ( $R = 17\%$ ) than for sample InAsP50 ( $R = 11\%$ ).

The in-plane strain in each layer  $\varepsilon^{A,B}$  is calculated from the measured  $a_{\parallel}$  and the relaxed lattice parameter of the layer,  $a_R^{A,B}$ , as

$$\varepsilon^{A,B} = \left( \frac{a_{\parallel} - a_R^{A,B}}{a_R^{A,B}} \right) \quad (5.7)$$

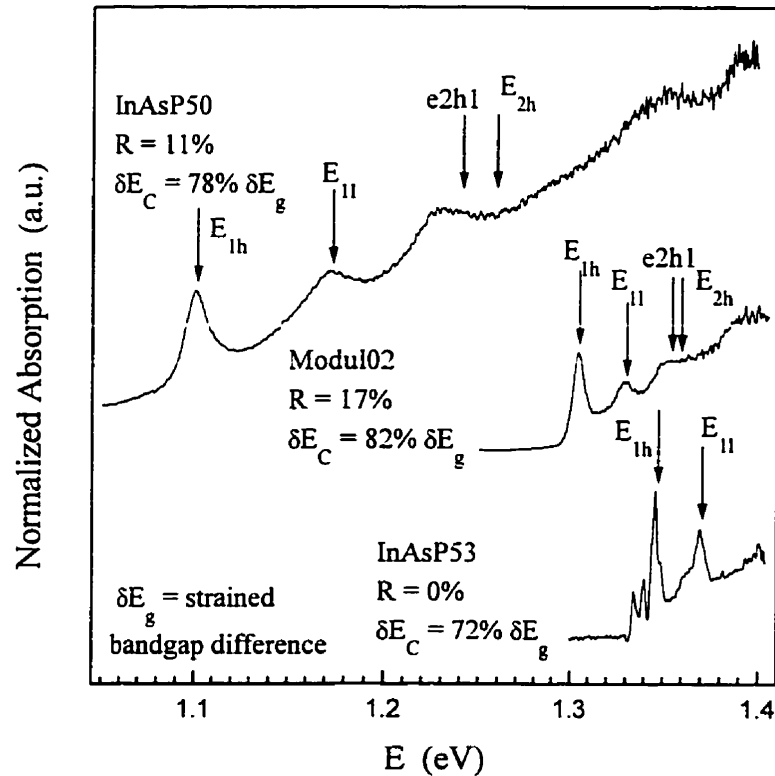
where A and B refer to the InAsP and InP layers, respectively. The tensile strain at room temperature in the InP layers ranges from  $\varepsilon^{\text{InP}} = 0$  for sample InAsP53 ( $R = 0$ ) to  $5.5 \times 10^{-4}$  for sample Modul02 ( $R = 17\%$ ). Similarly, the compressive strain in the InAsP layers varies from  $\varepsilon^{\text{InAsP}} = -3.5 \times 10^{-3}$  to  $-1.2 \times 10^{-2}$  for the same samples.

---

<sup>8</sup> The multilayer is associated to a single layer on a substrate and the critical thickness  $t_{cl}$  [see note <sup>c</sup>] is computed for the average strain  $\varepsilon_{avg}$ .

### 5.2.3.3 Low-temperature optical absorption

Figure 5.4 shows the low temperature optical absorption spectra for the three samples. Each sample shows at least two well resolved excitonic transitions while the two relaxed samples, InAsP50 and Modul02, show a third transition. These peaks arise from transitions between the  $n^{\text{th}}$  confined level in the heavy- and light-hole valence bands and the conduction band, and are labelled  $E_{nh}$  and  $E_{nl}$ , respectively. Since the  $E_{nh}$  transition has a higher oscillator strength, it is reasonable to assign the first peak to an  $E_{lh}$  transition and the second peak to an  $E_{ll}$  transition. This assignment is consistent with the results of the Bastard-Marzin model described further.



**Figure 5.4 :** Low temperature (8 K) Fourier transform infrared optical absorption spectra for the samples of Table 5.1. Arrows indicate the transition energies predicted from the Bastard/Marzin model using the measured relaxation.



#### 5.2.4 Discussion <sup>h</sup>

The introduction of biaxial strain in zinc-blende semiconductors has important effects on the energy band structure.<sup>(37,42-43)</sup> The hydrostatic component of the strain shifts the center of gravity of the valence band by  $\delta E_H$  with respect to the conduction band while the shear component lifts the degeneracy between the heavy- and light-hole bands and splits them by  $\delta E_S$  where  $\delta E_H$  and  $\delta E_S$  are calculated from the magnitude of the strain in the layers and the deformation potential of the materials. The partially-strained heavy- and light-hole band gaps,  $E_g^{HH}$  and  $E_g^{LH}$  can then be determined (Figure 5.5). The effects of the strain on the energy levels in both layers, as well as the unstrained,  $V_s$ , and the strained,  $\delta E_c$ , band gap offsets are shown schematically in Figure 5.5.

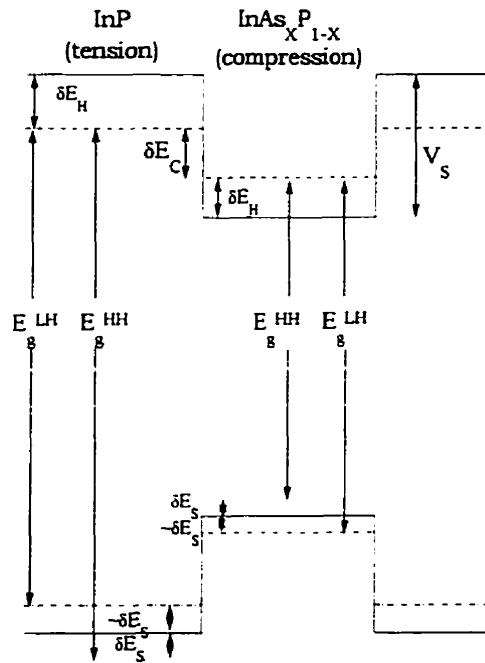
The absorption spectra are analyzed by adjusting the measured excitonic peak energy positions with the transition energies determined from a solution to the Schrödinger equation in the envelope function formalism based on the Kane developed by Bastard, Marzin and collaborators<sup>(38-39)</sup> and presented in detail earlier.<sup>(16)</sup> The perturbations due to the strain along with the perturbation due to band coupling and the superlattice potential along the z-direction are included in the initial Hamiltonian. Imposing continuity of the wave functions and probability currents at each interface yields, for each band, a Kronig-Penney type equation.<sup>(16,38,39-44)</sup> The parameters for  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$  ternary alloys have been linearly interpolated between those of InP and InAs binaries<sup>(16)</sup> except for the relaxed band gap which is given by

---

<sup>h</sup> L'annexe I présente l'analyse des propriétés optiques de hétérostructures plus en détails. On y traite spécifiquement de l'effet des déformations de la maille cristalline sur la structure de bande et de la résolution de l'équation de Schrödinger en utilisant le formalisme de la fonction enveloppe.

$E_g(x) = 1.4236 - 1.1056x + 0.10x^2$  where the Bowing parameter,  $c = 0.10$  eV, has been determined previously from a self-consistent fit to a series of coherently strained InAsP/InP multiple quantum well samples.<sup>(16)</sup>

The results give the confined levels in the conduction, light-hole and heavy-hole bands from which the transition energies are computed. These are then compared to the experimentally measured optical transitions. The difference between the predicted transition energy  $E_{\text{theo}}$  and the measured transition energy  $E_{\text{exp}}$  is used as our definition of the excitonic binding energy. Due to differences in effective masses, the heavy-hole



**Figure 5.5 :** Schematic diagram (not to scale) of the band structure of unstrained and strained InAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub>/InP heterostructures. Solid lines are for the unstrained band gaps and dashed lines are for the strained structures.  $E_g^{\text{LH}}$ ,  $E_g^{\text{HH}}$  are the light- and heavy-hole bangaps, respectively,  $\delta E_S$  is the shear correction,  $\delta E_H$  is the hydrostatic correction,  $V_S$  is the unstrained conduction band offset and  $\delta E_C$  is the partially-strained conduction band offset.

exciton,  $E_{XH}$ , in bulk InAsP should have a binding energy about 1.5 times larger than that of the light-hole exciton,  $E_{XL}$ . Binding energies of 3-6 meV and 5-10 meV are expected for light- and heavy-hole excitons, respectively.<sup>i</sup> Using the measured energy of the first two transitions and this criterion, one determines a window for the band-offset  $\delta E_c$ . The deduced values for  $\delta E_c$ ,  $E_{XH}$ , and  $E_{XL}$  are reported in Table 5.1 and the energy transitions *predicted* by the model using the measured relaxation are indicated on the spectra of Figure 5.4 by short arrows.

Energies for the major transitions ( $E_{lh}$  and  $E_{hl}$ ) are predicted accurately for all samples. The heavy- and light-hole exciton binding energies range from 5 to 7 meV and 2 to 5 meV, respectively, consistent with those determined for perfectly coherent multiple-quantum well InAsP/InP structures.<sup>(16)</sup> Similar to the coherent samples, and consistent with the smaller effective masses in InAs than in InP, the exciton binding energies are slightly smaller for the structures with high As content.

The linear relationship between the absolute value (in meV) of the conduction band offset with the As concentration in the alloy, observed in the case of perfectly coherent samples<sup>(16)</sup> is maintained for the partially relaxed samples. We obtain that  $\delta E_c \cong 725x$  meV where  $x$  is the fraction of As in the InAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub> layers. Moreover, the

---

<sup>i</sup> The exciton binding energies can be calculated by the variational approach.<sup>(39)</sup> In the simple hydrogenic model, light- and heavy-hole excitons would have energies of 0.7 meV and 1.4 meV, respectively, in bulk InAs. These values are respectively 4.2 meV and 6.2 meV in bulk InP and lie in between for the InAsP alloys. For finite quantum wells, the exciton energies should lie somewhere between the bulk values and the infinite well limit for which the two-dimensional (2D) Rydberg is four times the three-dimensional (3D) Rydberg. For example, in the GaAs/AlGaAs system, one finds an effective Rydberg of about 1.5 times the bulk value for wells less than 10 nm in thickness [ref. (39), p. 142]. This is in excellent agreement with our findings (Table 5.1) and justifies our use of the less rigorous treatment which still preserves all of the essential physics.

deduced  $\delta E_c$  values are consistent with the predictions of the dipole quantum model when calculating the midgap energy using a linear interpolation for the InAsP ternary composition between the values for the binaries InAs and InP, as for the coherent samples.<sup>(16-17)</sup> The absolute value of conduction band offset (in meV), which is dictated by the composition of the ternary layer, does not significantly depend on the degree of strain relaxation of the multilayer. However, the effect of the strain-relaxation on the InAsP and InP band gaps causes the conduction band offset  $\delta E_c$  to apparently increase from 72% to 82% of the partially strained band gap difference when the relaxation  $R$  increases from 0 to 17% (Table 5.1).

Additional peaks are also observed in the absorption spectra. For the coherent sample InAsP53, two small peaks that could be attributed to interface states are observed at an energy lower than  $E_{1h}$ .<sup>(40)</sup> The additional peaks in the spectra of the two other samples could possibly be attributed to forbidden transitions between the  $n = 1$  heavy-hole level and the  $n = 2$  electronic level (labeled  $e2h1$ ) or to  $E_{2h}$  transitions. To our knowledge, such  $e2h1$  transitions have never been reported previously. In addition, we already observed similar peaks for perfectly coherent samples and we proposed that they were likely due to an  $E_{2h}$  transition that is not well reproduced by the model because the second quantized levels penetrate deeper into the barrier regions and are more sensitive to the interface.<sup>(16)</sup>

Figure 5.4 indicates that the excitonic peaks are broader for the two relaxed samples (InAsP50 and Modul02) than for the coherent one (InAsP53). The sample with the highest As content in the InAsP well shows the wider peaks, probably due to alloy broadening. The broadening associated with the slight anisotropy of the strain relaxation [see note f] is very small compared to the width of the excitonic peaks.

Indeed, it is evaluated to be much smaller than 1 meV when computing the magnitude of the second-order terms of the orbital-strain Hamiltonian using the measured relaxation anisotropy  $\Delta R$ .<sup>(45)</sup>

### 5.2.5 Conclusion

A combination of TEM and HRXRD analyses allowed a precise determination of the layers thicknesses and composition as well as the exact strain levels in InAsP/InP multilayers. Although dislocations are detected (i) at the interface between the buffer layer and the multilayer, and (ii) at the interface between the multilayer and the cap layer, all layers are very uniform in thickness with well defined, parallel interfaces, and no defects are found within the multilayer

The optical properties of the multilayers are not significantly affected by the relaxation as the low-temperature optical absorption spectra show at least two well resolved transitions. The energies for the major transitions are predicted accurately for all samples using a solution to the Bastard-Marzin model. A linear relationship between the absolute value of the conduction band offset and the As content of the InAsP wells is found, in agreement with previous measurements on perfectly coherent InAsP/InP samples<sup>(16)</sup> and theoretical calculations using the quantum dipole model.<sup>(16-17)</sup>

### 5.2.6 Acknowledgments

The authors thank Dr. Ahmed Bensaada and Laurent Isnard for valuable discussions. This project was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) of Canada and the Fonds pour la Formation de chercheurs

et l'aide à la recherche (FCAR) of Québec. M.B. thanks the Fondation du Prêt d'Honneur (Société St-Jean Baptiste de Montréal) for a post-doctoral scholarship. The authors also acknowledge the technical assistance of René Veillette, René Lacoursière, and Joël Bouchard.

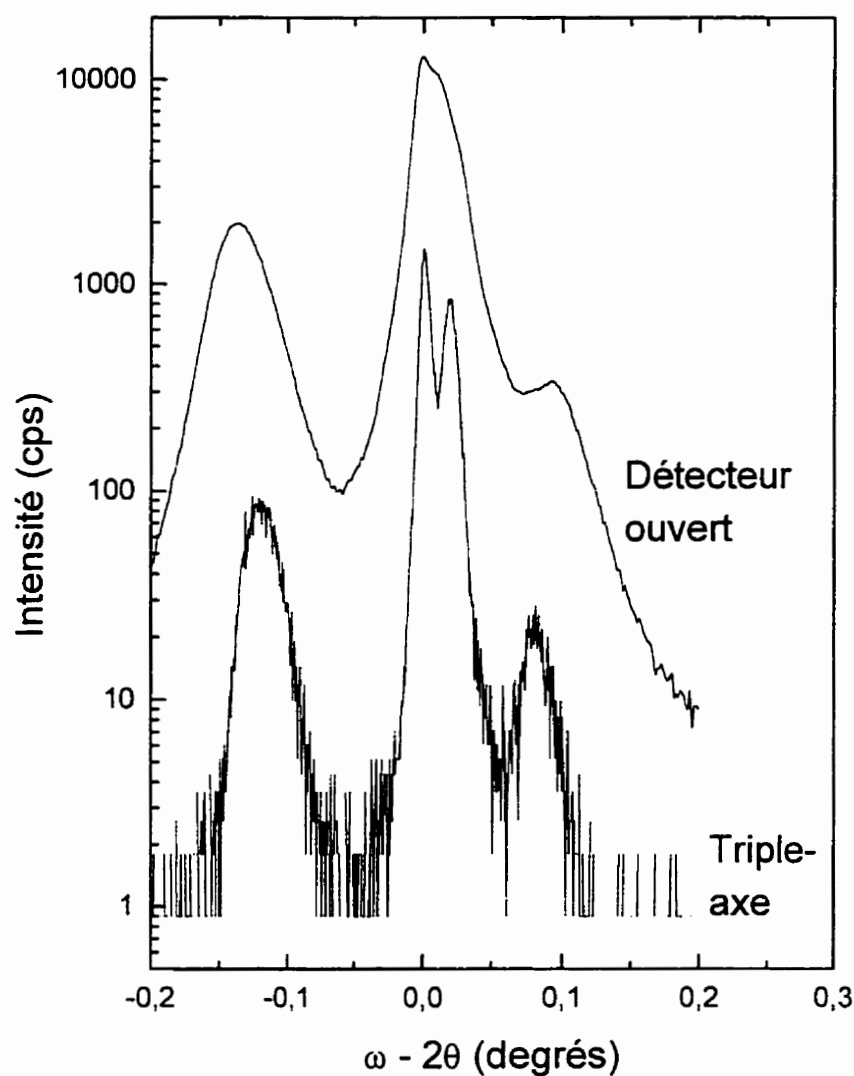
### **5.3 Analyse de la relaxation des contraintes par diffraction de rayons x à triple-axe**

Nous avons présenté à la section précédente, une analyse structurale des multicouches InAsP/InP déposées sur InP(001). La microscopie électronique en transmission a d'abord été utilisée pour identifier la nature et la localisation des défauts cristallins. L'état de relaxation des multicouches a ensuite été déterminé à partir de l'analyse des courbes de diffraction des réflexions asymétriques tel que détaillé dans les sections 4.2 et 5.2. La détermination précise de la relaxation est cependant très délicate avec cette technique pour des couches contenant de nombreuses dislocations. En effet, l'utilisation des équations 4.4 à 4.7 requiert une localisation très précise de la position angulaire des pics de diffraction de la couche épitaxiale et du substrat. Lorsque les pics sont larges, comme c'est le cas pour les structures fortement relaxées, cette technique peut entraîner des erreurs considérables. Dans tous les cas, nous avons cherché à obtenir une cohérence dans la détermination de  $\varepsilon_{\perp}$  avec les réflexions symétrique et asymétriques.

Le diffractomètre du groupe de recherche du professeur Remo A. Masut a récemment été converti pour permettre les mesures de diffraction de rayons x à triple-axe. Nous avons donc voulu bénéficier des capacités exceptionnelles de cette technique pour analyser les hétérostructures InAsP/InP présentées à la section

précédente. Nous avons déjà décrit brièvement les principes de base de la diffraction à triple-axe au chapitre 4. Nous nous contenterons de présenter ici le calcul de la relaxation à l'aide de cette technique. Signalons également que des mesures similaires réalisées sur les multicouches à contraintes compensées à base de GaInP/InAsP déposées sur InP(001) sont présentées au chapitre 7.

La figure 5.6 montre les courbes  $\omega$ - $2\theta$  obtenues avec un détecteur ouvert et à l'aide d'un cristal d'analyse au voisinage de la réflexion de Bragg 004 pour l'échantillon Mod02. Nous avons déjà signalé la présence d'un épaulement à une valeur angulaire légèrement supérieure à celle du substrat de InP. Nos analyses de microscopie électronique en transmission indiquant une densité de dislocations moindre à l'interface multicouche-couche d'encapsulation qu'à l'interface couche tampon-multicouche, nous avons conclu que la couche d'encapsulation d'InP était légèrement sous tension et que son paramètre de maille dans le plan de croissance était légèrement supérieur à celui du substrat. La courbe obtenue en mode triple-axe fait clairement ressortir ce pic de diffraction et il est maintenant possible de déterminer précisément la déformation de la maille cristalline dans la couche d'encapsulation. On obtient alors immédiatement, à partir de la séparation angulaire entre les pics, que le paramètre de maille de l'InP d'encapsulation dans la direction de croissance est 0,58669 nm. En utilisant la théorie de l'élasticité, on calcule que le paramètre de maille de la couche dans le plan de croissance est 0,58719 nm. Cette valeur de paramètre de maille est inférieure à la valeur du paramètre de maille de la multicouche relaxée dans le plan de croissance (0,58727 nm) mais supérieure à celle de l'InP non contraint (0,58696 nm).



**Figure 5.6 :** Courbes DRXHR  $\omega$ - $2\theta$  d'une multicouche InAsP/InP pour la réflexion 004. (a) Acquisition à l'aide d'un détecteur à large angle d'acceptance et (b) acquisition en utilisant un cristal d'analyse (géométrie triple axe).

Il est également possible, comme nous l'avons indiqué au chapitre 4, de construire une carte de l'espace réciproque en faisant l'acquisition successive de courbes  $\omega$ - $2\theta$  centrées sur des valeurs différentes de  $\omega$ . Les intensités mesurées sont alors représentées en deux dimensions par des contours d'iso-intensité en fonction des vecteurs du réseau réciproque  $k$  parallèle ( $k_{\parallel}$ ) et perpendiculaire ( $k_{\perp}$ ) à la surface. Les



cartographies de l'espace réciproque au voisinage de différentes réflexions de Bragg sont présentées aux figures 5.7 et 5.8 pour les échantillons InAsP53 et Mod02. Les directions de balayage  $\omega-2\theta$  et  $\omega$  sont indiquées sur les figures. On rappelle qu'un balayage  $\omega-2\theta$  pointe vers l'origine du réseau réciproque alors qu'une courbe  $\omega$  correspond à un balayage radial centré sur l'origine de l'espace réciproque.

Les vecteurs du réseau réciproque sont reliés aux angles  $\omega$  et  $2\theta$  par les relations : <sup>j(46)</sup>

$$k_{\parallel} = \frac{\cos\omega - \cos(2\theta - \omega)}{\lambda} \quad (5.8)$$

et

$$k_{\perp} = \frac{\sin\omega + \sin(2\theta - \omega)}{\lambda} \quad (5.9)$$

où  $\lambda$  la longueur d'onde de la radiation utilisée.

Les cartographies de l'espace réciproque au voisinage des réflexions 004 et  $\overline{2}24$  pour l'échantillon InAsP53 (figure 5.7) indiquent que la structure est parfaitement contrainte et de haute qualité. Pour la réflexion symétrique, les pics de diffraction du substrat et de la multicouche sont parfaitement alignés indiquant une mésorientation négligeable de la couche par rapport au substrat. On remarque également que les contours sont parfaitement symétriques dans le plan de croissance. L'élargissement latéral des pics de la multicouche est comparable à celui du substrat, indiquant une très faible mosaïcité et une structure pratiquement exempte de dislocations. L'élongation

---

<sup>j</sup> Il est souvent pratique de multiplier ces équations de part et d'autre par  $\lambda/2$  et de présenter les cartographies en fonction de  $k_{\parallel} \times \lambda/2$  et  $k_{\perp} \times \lambda/2$ .

des contours dans la direction de croissance résulte de l'effet d'une couche d'épaisseur finie. D'ailleurs, les franges d'interférence associées à cette épaisseur finie sont représentées par des contours positionnés périodiquement dans la direction de croissance. Les pics du substrat et de la multicouche sont parfaitement alignés dans la direction  $k_{\parallel}$  pour la réflexion asymétrique  $\overline{2}24$ . Ceci signifie que la multicouche est parfaitement cohérente avec le substrat et que la relaxation est négligeable (chapitre 4).

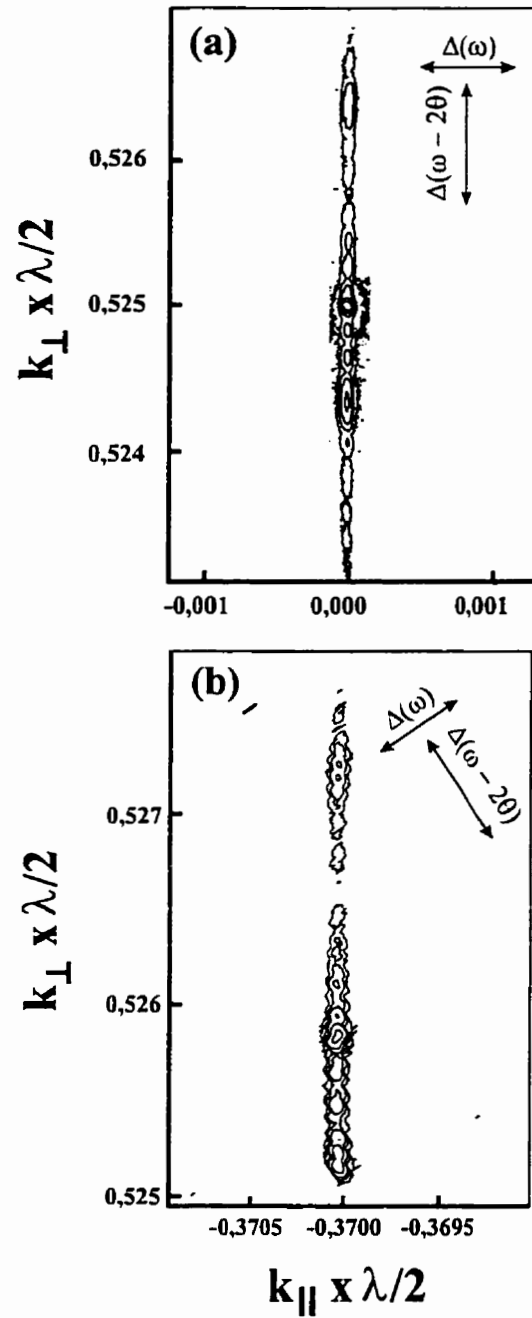
Les cartographies pour l'échantillon Mod02 ont une allure complètement différente (Figure 5.8). Les distributions d'intensités sont nettement élargies; les franges d'égale épaisseur ont disparu. Les pics de diffraction de la multicouche et du substrat ne sont pas parfaitement alignés dans la direction  $k_{\parallel}$ . L'échantillon Mod02 représente donc une situation intermédiaire entre une couche parfaitement cohérente pour laquelle les pics sont alignés dans la direction  $k_{\parallel}$  et une couche complètement relaxée pour laquelle les pics de diffraction sont alignés vers l'origine de l'espace réciproque. Le pic de la couche d'encapsulation est également nettement visible. Sa position dans l'espace réciproque indique que l'InP de cette couche est sous tension.

On détermine les composantes parallèle ( $a_{\parallel}$ ) et perpendiculaire ( $a_{\perp}$ ) du paramètre de maille à partir des positions verticale et horizontale dans le réseau réciproque. Dans le cas d'un échantillon de surface (001) sur lequel le faisceau est incident selon une direction  $[110]$ , on écrit pour la réflexion  $hhl$  :

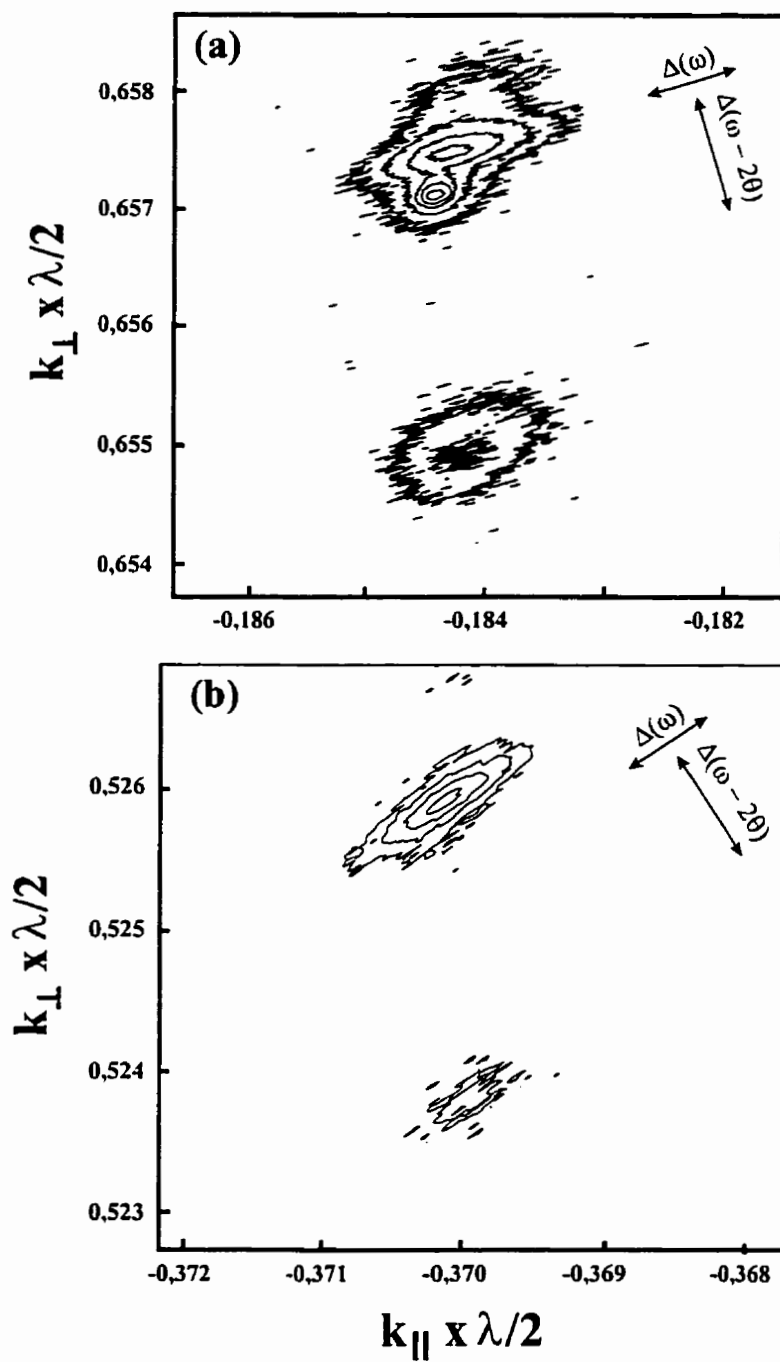
$$k_{\parallel} = \frac{h\sqrt{2}}{a_{\parallel}} \quad (5.10)$$

et

$$k_{\perp} = \frac{\ell}{a_{\perp}} \quad (5.11)$$



**Figure 5.7 :** Cartographies de l'espace réciproque pour l'échantillon InAsP53. (a) au voisinage de la réflexion de Bragg 004 (contours d'isointensités : 3, 50, 400, 2000 et 10000 comptes  $s^{-1}$ ), (b) au voisinage de la réflexion de Bragg  $\bar{2}\bar{2}4$  (contours d'iso-intensité : 3, 15, 60, 250 et 1000 comptes  $s^{-1}$ ).



**Figure 5.8 :** Cartographies de l'espace réciproque pour l'échantillon Mod02. (a) au voisinage de la réflexion de Bragg  $\bar{1}\bar{1}5$ , (b) au voisinage de la réflexion de Bragg  $\bar{2}\bar{2}4$  (contours d'intensité : 3, 15, 60, 150 et 400 comptes  $s^{-1}$ ).

On calcule ensuite le paramètre de maille cubique d'une structure relaxée ainsi que la relaxation tel que décrit au chapitre 4. Bien que ce calcul soit très similaire à celui effectué avec les réflexions asymétriques en DRXHR, on peut s'attendre à une meilleure précision en utilisant une cartographie du réseau réciproque car les pics sont plus étroits et leurs positions peuvent être déterminées plus précisément. De plus, les composantes de la maille cristalline dans le plan de croissance et dans la direction de croissance sont mesurées directement et indépendamment sur la cartographie. On évalue que la *limite de détection* de changement de paramètre de maille dans le plan de croissance est de l'ordre de  $5 \times 10^{-5}$  avec cette technique.<sup>(47)</sup> Étant donné que les substrats sont en général légèrement mésorientés et que les pics de diffraction apparaissent à des positions légèrement décalées dans l'espace réciproque, il est préférable d'utiliser les séparations entre le pic de substrat et le pic de l'épicoche pour déterminer les déformations de la maille cristalline. On réalise immédiatement que la sensibilité de la technique sera meilleure pour mesurer des changements dans la direction parallèle à l'interface pour des réflexions  $hhl$  ayant un ratio  $h:l$  élevé. Par exemple, tel qu'illustré à la figure 5.8, la sensibilité en  $k_{\parallel}$  est bien meilleure pour la réflexion  $\overline{22}4$  que pour  $\overline{11}5$ . Cependant, l'angle de sortie pour la réflexion  $\overline{22}4$  est très faible et cette réflexion est très sensible aux défauts dans la multicouche. Alors que cela constitue un avantage marqué pour déceler une faible relaxation, ceci a pour effet de diminuer considérablement l'intensité mesurée pour les structures de mauvaise qualité. En raison des considérations géométriques mentionnées au chapitre 4, on utilisera en général la réflexion 113 pour Si, Ge et GaAs alors que la réflexion 224 est préférable pour InP et InAs.

Nous allons donc utiliser la cartographie de l'espace réciproque au voisinage de la réflexion  $\overline{22}4$  pour déterminer les composantes du paramètre de maille de la

multicouche. Cependant, étant donné que le pic de diffraction de la couche d'encapsulation est nettement plus visible sur la figure 5.8(a), nous déterminerons la déformation de l'InP d'encapsulation à l'aide de la cartographie au voisinage de la réflexion  $\bar{1}\bar{1}5$ . On détermine directement que les composantes  $a_{\parallel}$  et  $a_{\perp}$  de la maille cristalline de l'InP d'encapsulation sont respectivement 0,58744 et 0,58665 nm, en excellent accord avec les valeurs calculées à partir de la courbe 004 en mode triple-axe. Par ailleurs, les composantes  $a_{\parallel}$  et  $a_{\perp}$  de la maille cristalline moyenne de la multicouche valent respectivement 0,58719 et 0,58942 nm. Ceci correspond à un paramètre de maille cubique équivalent  $a_R = 0,58836$  nm et à une relaxation  $R = 0,16$ . On déduit alors, de la même manière qu'à la section précédente, que la composition  $x$  des couches d'InAs <sub>$x$</sub> P<sub>1- $x$</sub>  est 0,14. Ces valeurs sont en excellent accord avec les résultats présentés précédemment (section 5.2).

Comme nous venons de le voir, la cartographie de l'espace réciproque par diffraction de rayons x à triple-axe s'avère être une technique très performante pour la caractérisation des couches hétéroépitaxiales semi-cohérentes. Cependant, cette technique requiert un effort expérimental considérable.

## Chapitre 6

### Croissance par propagation des marches

La croissance des matériaux semi-conducteurs dans un mode de propagation des marches (step-flow) permet de réaliser des structures cristallines de haute qualité comme nous l'avons mentionné au chapitre 3. Cependant, même dans ce mode de croissance en apparence très simple, de nombreux détails restent mal compris. En effet, les processus microscopiques de la croissance dépendent fortement de la structure exacte de la surface du substrat ainsi que des propriétés d'attachement et de migration des espèces sur la surface.

Étant donné que les surfaces semi-conductrices double-domaines sont d'une importance technologique considérable pour l'industrie de la microélectronique, nous avons voulu étendre le modèle proposé par Chalmers et coll.<sup>(1)</sup> pour réaliser la simulation de la croissance par propagation des marches sur ces surfaces.

Nous avons développé un modèle analytique général qui permet de simuler la croissance par propagation des marches sur les surfaces double-domaines. Le logiciel réalisé permet de modéliser l'évolution de distributions de largeurs de terrasses quelconques, de traiter les surfaces double-domaines et d'inclure la migration multi-terrasses anisotrope. Par ailleurs, les données extraites des calculs peuvent être directement comparées avec les observations *in situ* lors de la croissance : microscopie à effet tunnel (scanning tunnelling microscopy, STM), diffraction des électrons lents

(low energy electron diffraction, LEED) et diffraction des électrons de haute énergie à angle-rasant (reflection high energy electron diffraction, RHEED). Nous avons supposé que les populations d'atomes sur les terrasses sont faibles et que ceux-ci n'interagissent pas entre eux pour former des îlots. Cette condition est facilement remplie pour des taux de croissance faibles et des températures de substrat élevées (chapitre 3). Les interactions marche-marche ont été négligées dans un premier temps, ce qui équivaut à supposer que la largeur des terrasses n'affecte pas les caractéristiques de migration et d'attachement des atomes sur les surfaces.

Ces travaux ont mené à la publication d'un article de P. Desjardins et J.E. Greene intitulé "Step-flow epitaxial growth on two-domain surfaces" dans le *Journal of Applied Physics*, vol. 79, pp. 1423-1434 (1996). Cet article est repris intégralement dans les pages qui suivent.



### **Step-flow epitaxial growth on two-domain surfaces**

P. Desjardins<sup>†</sup> and J.E. Greene

Materials Science Department, the Coordinated Science Laboratory, and the Materials Research Laboratory, University of Illinois, 1101 West Springfield, Urbana, IL 61801

Article publié dans le

Journal of Applied Physics, vol. 79, no. 3, pp. 1423 - 1434 (1996).

Soumis le 14 septembre 1995, accepté le 25 octobre 1995.

<sup>†</sup> Present address: Département de génie physique, Groupe de Recherche en Physique et Technologie des Couches Minces, École Polytechnique de Montréal, P.O. Box 6079, Station Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3A7, Canada

## Contribution de chacun des auteurs

L'article 'Step-flow epitaxial growth on two-domain surfaces' de P. Desjardins et J.E. Greene a été publié dans le *Journal of Applied Physics*, vol. 79, no. 3, pp. 1423-1434 (1er février 1996). Les travaux présentés dans cet article ont été entrepris à l'University of Illinois at Urbana-Champaign dans le cadre du projet de doctorat de Patrick Desjardins sous la direction du Professeur Joseph E. Greene. L'auteur principal a développé le modèle, conçu le logiciel de simulation, réalisé les simulations, analysé les résultats et rédigé l'article. Le Professeur Joseph E. Greene a participé à la discussion des hypothèses de travail en plus de s'impliquer très activement lors de l'interprétation des résultats et de la rédaction de l'article.

## 6.1 Résumé de l'article

### Croissance par propagation des marches sur les surfaces double-domaines

Un modèle analytique général est présenté pour la simulation de la croissance épitaxiale par propagation des marches sur des surfaces double-domaines composées de terrasses de type *A* et de terrasses de type *B* en alternance. Des termes distincts sont utilisés pour les probabilités d'attachement et de saut des adatoms aux marches ascendantes et descendantes sur chacun des deux types de terrasses. Le modèle est utilisé pour suivre l'évolution des distributions de largeurs des terrasses lors du dépôt de couches minces, en se concentrant principalement sur le cas où la migration des adatoms est limitée aux terrasses adjacentes. Des asymétries d'attachement positives  $\Delta a$  (i.e., une plus grande probabilité d'attachement aux marches ascendantes) mènent, comme dans le cas des surfaces mono-domaines, à une lente égalisation des distributions de largeurs de terrasses. Cependant, même de très petites valeurs

négatives de  $\Delta a$  provoquent une rapide augmentation des fluctuations de largeurs de terrasses avec une tendance à former des agglomérats de marches et des marches de hauteur di-atomique. Les deux distributions de largeurs de terrasses divergent essentiellement après l'initiation de la croissance étant donné que chaque terrasse est bordée par deux terrasses du type opposé et que des migrations à faible portée sont suffisantes pour stabiliser les largeurs moyennes des deux distributions. La fraction de la surface  $f_{A(B)}$  couverte par des terrasses de type  $A$  ( $B$ ) augmente aux dépens des terrasses  $B$  ( $A$ ) lorsque  $\Delta a_{B(A)} > \Delta a_{A(B)}$ . Les largeurs moyennes des terrasses en régime permanent sont atteintes rapidement, en quelques monocouches seulement. Cependant, l'écart-type  $\sigma$  de la distribution des largeurs des terrasses évolue lentement vers le régime permanent selon  $\sigma_{A(B)} \propto \exp(-\Delta a_{A(B)} \theta / \lambda^2)$  pour  $\Delta a_{A,B} > 0$  où  $\theta$  est le nombre de monocouches déposées et  $\lambda$  est la longueur (période) de la fluctuation de largeurs des terrasses. L'introduction de la migration multi-terrasses décroît, dans certaines conditions, le rythme auquel les distributions de largeurs divergent et introduit des oscillations de  $\sigma_{A,B}(\theta)$ . Les résultats de la simulation sont comparés avec les données expérimentales disponibles.

## 6.2 Abstract

A general analytical model is presented for the simulation of step-flow epitaxial growth on two-domain surfaces composed of alternating type- $A$  and type- $B$  terraces. Separate terms are included for adatom attachment and crossing probabilities at ascending and descending steps on each of the two terrace types. The model is used to follow the evolution of terrace size distributions during deposition, focusing primarily on the case of single-terrace adatom migration. Positive attachment asymmetries  $\Delta a$  (i.e., a larger attachment probability at ascending steps) were found, as in the case for

one-domain surfaces, to lead to a slow smoothing of size distribution fluctuations. However, even very small negative  $\Delta a$  values result in a rapid increase in fluctuation amplitudes with a tendency toward step bunching and the formation of double-height steps. The two terrace size distributions diverge essentially upon initiating growth since each terrace is bordered by two terraces of the opposite type and only short-range migration is required to stabilize the average widths of the two distributions. Fractional surface coverages  $f_{A(B)}$  of  $A$  ( $B$ ) terraces increase at the expense of  $B$  ( $A$ ) terraces when  $\Delta a_{B(A)} > \Delta a_{A(B)}$ . Steady-state average terrace widths are achieved rapidly, within a few monolayers; however, size-distribution standard deviations  $\sigma$  evolve toward steady state slowly (for  $\Delta a_{A,B} > 0$ ) with  $\sigma_{A(B)} \propto \exp(-\Delta a_{A(B)} \theta / \lambda^2)$  where  $\theta$  is the number of deposited monolayers and  $\lambda$  is the fluctuation width. Allowing multi-terrace migration decreases, under some growth conditions, the rate at which terrace size distributions diverge and introduces oscillations in  $\sigma_{A,B}(\theta)$ . Simulation results are compared with available experimental data.

### 6.3 Introduction

Epitaxial film growth is of intense current interest for both scientific and technological reasons; however, the development of a detailed understanding of the atomic-level mechanisms and the fundamental limitations associated with epitaxy has proven to be a formidable challenge. A key feature is the interaction of mobile adatoms with step edges. All substrates have some degree of vicinality and are thus composed of terraces separated by ascending and descending steps with the average terrace width  $\langle w \rangle$  dependent upon the degree of miscut. Crystal growers have taken advantage of this fact to develop unique epitaxial structures such as lateral superlattices.<sup>(2-4)</sup> In addition, specific miscuts and miscut directions are often used to

control interface and defect formation, especially during heteroepitaxial growth. Typical Si and GaAs wafers, nominally (001), have miscuts of the order of  $0.1\text{--}0.5^\circ$ , thus  $\langle w \rangle \approx 780\text{--}155 \text{ \AA}$  for Si and  $1620\text{--}325 \text{ \AA}$  for GaAs. It should be noted that these are average values. Distributions in terrace widths can be quite significant.<sup>(5)</sup>

The most nearly ideal type of film growth occurs in the step-flow epitaxial mode in which adatom surface diffusion rates to step edges are higher than adatom arrival rates and capture probabilities at step edges are near unity. In this regime, adatom terrace coverages are low, adatom–adatom interactions can be neglected, and growth proceeds by the flow of steps across the surface. Thus, a requirement for step-flow growth is that the adatom surface diffusivity  $D_s$  be much larger than the product of the deposition rate  $R$  in monolayers per unit time and the square of the average terrace width. That is,  $D_s \gg R\langle w \rangle^2$ .<sup>(6)</sup> From this simple relationship it is clear that the minimum step-flow growth temperature  $T_{sf}$  decreases with decreasing  $\langle w \rangle$  as has been observed, for example, during Cu(001) growth by molecular beam epitaxy (MBE).<sup>(7-8)</sup> It should be noted, however, that  $T_{sf}$  is not a unique temperature and its reported value depends upon the sensitivity of the measurement technique.

As the film deposition temperature  $T_d$  is decreased below  $T_{sf}$ , growth gradually shifts to the “layer-by-layer” epitaxial regime.<sup>(9)</sup> Adatom velocities decrease and the lattice gas spreading pressure increases until at sufficiently high pressures local density fluctuations lead to clustering and island formation between step edges. Cluster boundaries compete with “intrinsic” step-edges for adatoms in the layer-by-layer regime as the growth surface becomes alternately rougher due to island nucleation and smoother as a layer is filled.<sup>(10)</sup> This, in turn, gives rise to the oscillations in out-of-phase scattering intensities observed during semiconductor and metal MBE. The most

common techniques for observing such oscillations during film growth are glancing-angle reflection high-energy electron diffraction (RHEED),<sup>(11)</sup> thermal energy atom scattering (TEAS),<sup>(7-8)</sup> and x-ray scattering.<sup>(12)</sup> Using these techniques,  $T_{sf}$  is determined experimentally by increasing  $T$ , during layer-by-layer epitaxial growth until the oscillations disappear signaling the transition to the step-flow growth mode.

While an overall picture of epitaxy has been developed over the years, many details of the growth process, even in the conceptually simpler step-flow regime, are still not understood. The growth process depends critically on terrace sizes and size distributions which, in turn, are mediated by the probabilities for adatom attachment at, and crossing of, steps during deposition. An important issue for technological applications which has received a good deal of attention is the identification of growth conditions under which a given initial terrace size distribution is smoothened. This is equivalent to considering the stability of a uniform step array following a perturbation that disrupts the step periodicity.<sup>(13)</sup> Models based upon the case in which adatoms landing on a given terrace eventually attach either to the ascending or descending step edge of that terrace show that growth tends to smoothen the terrace size distribution when adatoms are preferentially attached to ascending steps.<sup>(1,13-16)</sup> Conversely, step bunching occurs rapidly during growth in which adatoms attach preferentially to descending steps. In the case of smoothening, short-range perturbations (fluctuations) in terrace size are damped much faster than long-wavelength perturbations distributed over a large number of terraces when short adatom migration distances limit the interaction between widely separated large and small terraces.

More recently, Chalmers *et al*<sup>(1)</sup> considered multiterrace adatom migration on a single-domain surface and showed that, in this case, not only are long-range

perturbations in terrace size distributions damped more efficiently, but that the perturbations rapidly migrate laterally, as observed experimentally during the MBE growth of III-V alloys,<sup>(17)</sup> when adatoms are allowed to cross multiple steps. This motion is especially fast when adatoms migrate distances which are of the same order of, or larger than, the terrace width distribution period. For long travel distances, preferential adatom attachment to upper or lower step edges has less significance since the adatom is far from its initial terrace. Harris<sup>(18)</sup> has recently used a migration kinetics model that introduces correlation effects to the determination of stability criteria in order to account for the preferential return of adatoms to a crossed step.

The above models have been developed assuming single-domain surfaces in which all terraces are equivalent and hence step attachment and crossing probabilities on each terrace are equal. This is not the case for many important materials used as epitaxial layers in thin film technology including Si(001), Ge(001), and GaAs(001). The Si(001)2×1 surface, for example, consists of alternating 90°-rotated terraces, oriented 2×1 and 1×2 along <110> directions and, for small miscuts ( $\leq 2^\circ$ ),<sup>(19)</sup> separated by single-atom-height steps. The terraces are bounded by  $S_A$  steps which are parallel to dimer rows in the upper terrace and  $S_B$  steps which are orthogonal to upper terrace dimer rows. In this paper, we extend earlier models of step-flow epitaxy by explicitly allowing for alternating terraces of type A and B with different attachment and crossing probabilities.

## 6.4 Model Description and Simulation Procedure

A computer-based model for the simulation of step-flow epitaxial growth on two-domain surfaces has been developed based upon the single-domain calculations of Chalmers and coworkers<sup>(1)</sup> In the present model, we assume that growth occurs in the

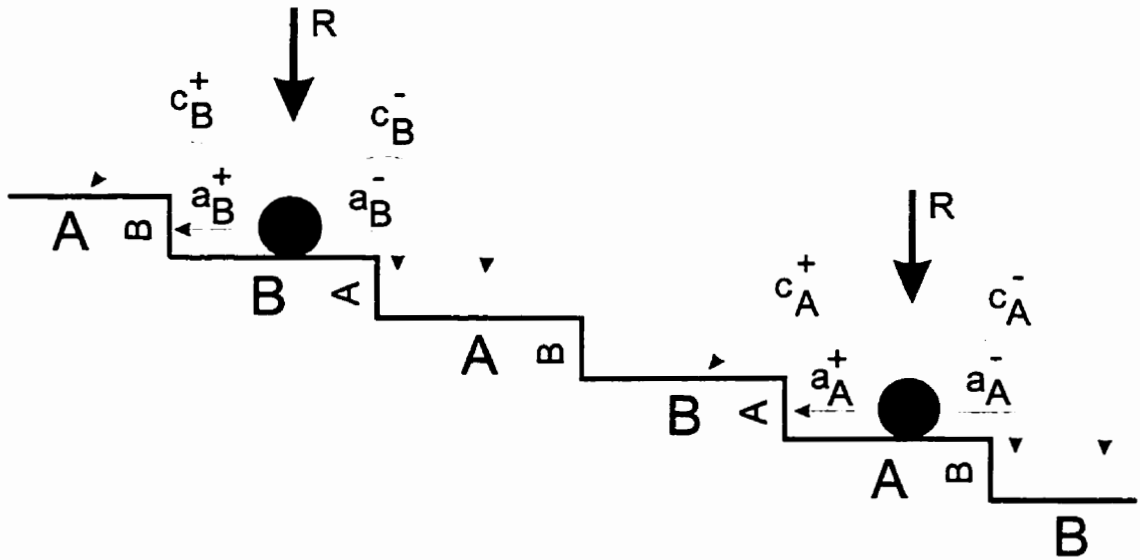
step-flow regime on a surface composed of alternating type-*A* and type-*B* terraces separated by single-atom-height steps as shown schematically in Figure 6.1. Adatom attachment probabilities at ascending and descending steps are independently varied on each terrace type. When an adatom encounters a terrace of type *x*, where *x* is either *A* or *B*, the fractional probabilities that it will attach to the upper or lower step edge of that terrace are represented by  $a_x^+$  and  $a_x^-$ , respectively, while the corresponding fractional probabilities that the adatom will cross the upper and lower steps are  $c_x^+$  and  $c_x^-$ . Thus,

$$a_x^+ + a_x^- + c_x^+ + c_x^- = 1. \quad (6.1)$$

$R$  is the net growth flux and the fraction of  $R$  incident on a given terrace is proportional to the size of that terrace. It is convenient to define the total adatom step-attachment probabilities on terraces of type *A* and *B*, respectively, as  $a_A = (a_A^+ + a_A^-)$  and  $a_B = (a_B^+ + a_B^-)$ . The attachment asymmetries on the two terraces are then  $\Delta a_A = (a_A^+ - a_A^-) / a_A$  and  $\Delta a_B = (a_B^+ - a_B^-) / a_B$ . Similarly, the total adatom step-crossing probabilities are  $c_A = (c_A^+ + c_A^-)$  and  $c_B = (c_B^+ + c_B^-)$  while the step-crossing anisotropies are  $\Delta c_A = (c_A^+ - c_A^-) / c_A$  and  $\Delta c_B = (c_B^+ - c_B^-) / c_B$ .

Step edge locations are calculated following each of a series of depositions of a small number of atoms in which the fraction of the total deposited flux incident on a given terrace is proportional to the width of that terrace. The number of adatom encounters with, and the advancement of, each terrace are then determined by the attachment and step-crossing probabilities defined above. All terrace widths and positions are updated after each deposition and the procedure repeated until the desired film thickness is obtained. Following the completion of each monolayer (ML), average



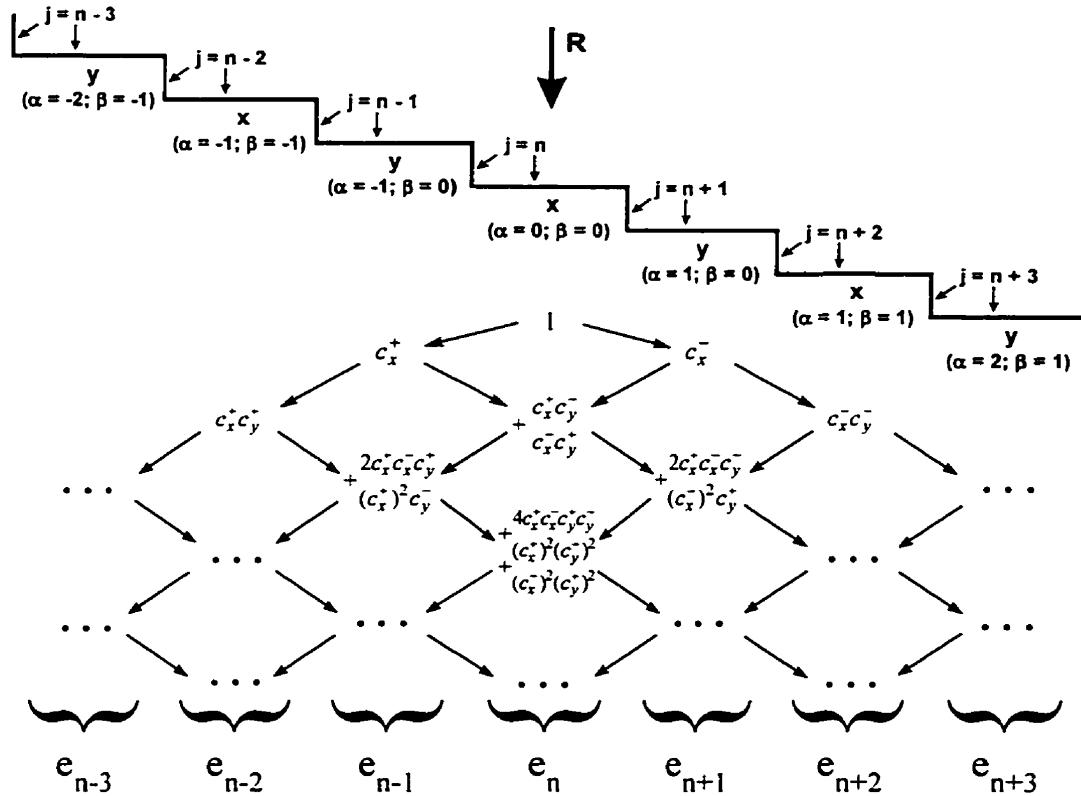


**Figure 6.1 :** Schematic diagram showing the two-domain surface structure used in the present simulations. *A* and *B* terraces are separated by single-atom-height steps. The fractional probabilities that an adatom will attach to the upper or lower step edge of *A* (*B*) terraces are represented by  $a_{A(B)}^+$  and  $a_{A(B)}^-$ , respectively, while the corresponding fractional probabilities that the adatom will cross the upper and lower steps are  $c_{A(B)}^+$  and  $c_{A(B)}^-$ . *R* is the total number of atoms deposited.

terrace widths and positions, as well as standard deviations, are computed and recorded.

Consider an adatom incident on a terrace labeled  $n$ , as shown in Figure 6.2, which is of type  $x$  (either *A* or *B*) and located between two terraces of the opposite type which we label  $y$ . The adatom can cross to the neighboring terraces  $n \pm 1$  of type  $y$  with probabilities  $c_x^-$  and  $c_x^+$ . The adatom, if it does not become attached, can then cross again in either direction. The probability of the adatom crossing back to terrace  $n$  from, for example, terrace  $n+1$  is  $c_x^- c_y^+$  while the probability to cross from  $n+1$  to the next neighboring terrace of type  $x$ ,  $n+2$ , is  $c_x^- c_y^-$ . In this way, the final distribution of adatom terrace encounters after a large number of events can be assembled and expressed as a

sum of the products of binomial coefficients and crossing probabilities. We have not introduced step-crossing correlation effects,<sup>(18)</sup> which will be treated in a separate



**Figure 6.2 :** Schematic diagram showing the terrace labeling and the probabilities of an adatom, which initially lands on terrace  $n$  of type  $x$ , crossing to any other terrace  $n+\alpha+\beta$  separated from terrace  $n$  by  $\alpha$  terraces of type  $y$  and  $\beta$  terraces of type  $x$ . The sum of the terms, which can be represented by a binomial expansion, in the column under terrace  $n + \alpha + \beta$  yields the number of encounters  $e_{n+\alpha+\beta}$  that the adatom makes with that terrace.  $R$  is the total number of adatoms deposited.

article on multi-terrace migration, since the results in the following sections are focused primarily upon single-terrace adatom migration.

The initial terms of the binomial distribution tree are given in Figure 6.2. The term in the first row represents the incident atom interaction while the two second row

terms correspond to crossing one step, either up or down. Higher-order terms are constructed in a similar fashion except that more paths become available. After each step-crossing, probabilities are assigned for the adatom crossing back and for continuing on to the next terrace. Deep into the central portion of the binomial distribution tree, especially, there are several possible paths to reach a particular terrace. The total number of encounters on a given terrace is just the sum of all terms in the column corresponding to that terrace.

The number of encounters of an adatom incident on terrace  $n$  of type  $x$  with terrace  $n + \alpha + \beta$ , where  $\alpha$  is the number of terraces of type  $y$  separating terrace  $n + \alpha + \beta$  from terrace  $n$  and  $\beta$  is the number of terraces of type  $x$  away from terrace  $n$ , is

$$e_{n+\alpha+\beta} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{i=0}^k \binom{k+|\alpha|}{k} \binom{k+|\beta|}{i+|\beta|} (c_x^+ c_y^-)^{k-i} (c_x^- c_y^+)^i (c_x^+)^{|\alpha|} (c_y^+)^{|\beta|}, \alpha \leq 0, \beta \leq 0 \quad (6.2)$$

for terraces with  $(n + \alpha + \beta)$  smaller than or equal to  $n$  (i.e.  $\alpha, \beta \leq 0$ ) and

$$e_{n+\alpha+\beta} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{i=0}^k \binom{k+|\alpha|}{k} \binom{k+|\beta|}{i+|\beta|} (c_x^- c_y^+)^{k-i} (c_x^+ c_y^-)^i (c_x^-)^{|\alpha|} (c_y^-)^{|\beta|}, \alpha \geq 0, \beta \geq 0 \quad (6.3)$$

for terraces with  $(n + \alpha + \beta)$  larger than or equal to  $n$  (i.e.  $\alpha, \beta \geq 0$ ). In these equations,  $k$  signifies the row number in a given column of the binomial distribution tree and  $(\alpha + \beta)$  corresponds to the minimum number of step crossings necessary to reach terraces in that column. The summation over  $k$  is then just the summation over all rows. The inner summation over  $i$ , which generates a binomial distribution tree within a tree, gives the probability of the adatom reaching a particular terrace by other paths for which the number of step crossings is specified by  $k$  and  $\alpha + \beta$ , the distance of the

terrace from the initial encounter by the adatom. The advancement  $\Delta N$  of an ascending step on terrace  $j$ , where  $j = n + \alpha + \beta$ , of type  $x$  is then obtained from the number of adatom encounters, determined from Equations (6.2) and (6.3), and the attachment coefficients for the adjacent terraces  $j$  and  $j-1$ ,

$$\Delta N_{j,x} = e_{j-1} a_y^- + e_j a_x^+ \quad (6.4)$$

If the two terrace types,  $x$  and  $y$ , are equivalent, the coefficients  $c_x^+$  and  $c_y^+$  ( $c_x^-$  and  $c_y^-$ ) in Equations (6.2) and (6.3) are replaced by  $c_A^+$  ( $c_A^-$ ) and taken out of the inside summation. The inner summation over  $i$  can then be dropped, the two binomial coefficients expressed as a single binomial factor,<sup>(20)</sup> and Equations (6.2) and (6.3) reduce to

$$e_{n+\gamma} = \sum_{k=0}^{\infty} \binom{2k+|\gamma|}{k} (c_A^+ c_A^-)^k (c_A^+)^{|\gamma|} \quad , \gamma \leq 0 \quad (6.5)$$

and

$$e_{n+\gamma} = \sum_{k=0}^{\infty} \binom{2k+|\gamma|}{k} (c_A^+ c_A^-)^k (c_A^-)^{|\gamma|} \quad , \gamma \geq 0 \quad (6.6)$$

where  $\gamma = \alpha + \beta$  is the position of terrace  $j$  with respect to terrace  $n$ . Equations (6.5) and (6.6) are the generalized form of the set of equations derived by Chalmers and coworkers<sup>(17)</sup> for the single domain case.

The crystal growth simulations carried out in the following section were initiated on a substrate with a terrace width distribution which is sinusoidal in terrace index. The average terrace width  $\langle w \rangle$  is 20 atoms with an initial size distribution amplitude  $\Delta w_0$  of  $\pm 10$  atoms and a period of  $\lambda$  terraces. Cyclic boundary conditions are used in

the simulation; thus, the total number of terraces is a multiple of  $\lambda$ . The steps descend left to right and the initial terrace at the left-hand end is always of type  $A$ .

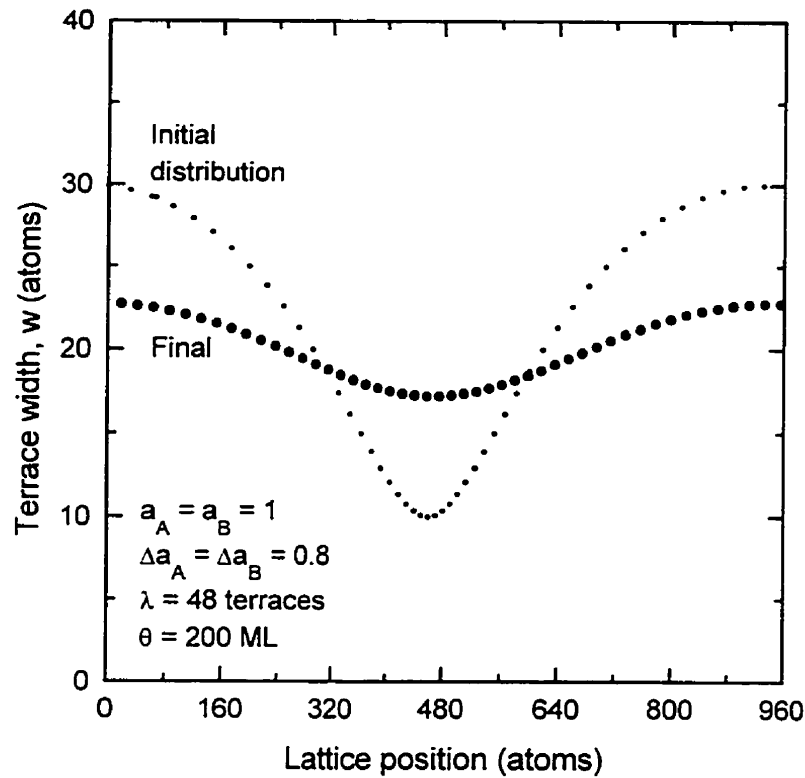
## 6.5 Results

The model and calculational procedures described in Section 6.4 were used to simulate step-flow epitaxial growth from a continuous vapor-phase beam source. While we are primarily interested in the evolution of terrace size distributions and lateral positions during growth on two-domain surfaces, some results are presented on single-domain surfaces for comparison. The effects of varying attachment asymmetries and terrace width distribution periods have been considered explicitly. The results in this paper are primarily focused on the case in which all adatoms attach to the step-edges of the terrace on which they land ( $a_A = a_B = 1$ ); however, some multiterrace migration results on two-domain surfaces are presented in Section 6.5.2.

### 6.5.1 Step-Flow Growth on a Single-Domain Surface ( $\Delta a_A = \Delta a_B = \Delta a$ )

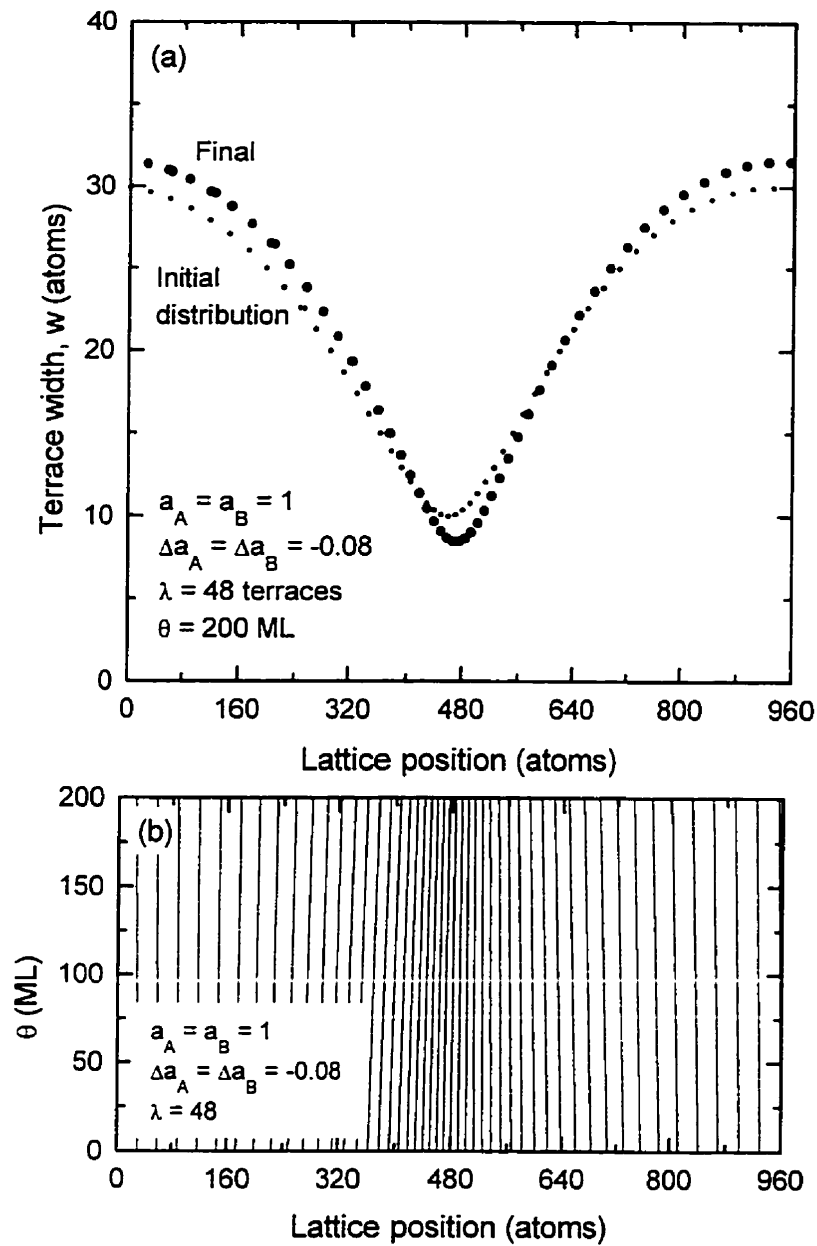
For single-domain surfaces, our results follow the general behavior reported for previous analytical<sup>(15,21-22)</sup> and simulation<sup>(1)</sup> models. Some additional insights, which are important for understanding terrace size distributions on two-domain surfaces, are also presented in this subsection.

Terrace size distributions are observed to decrease with preferential adatom attachment to ascending steps,  $\Delta a > 0$ . A typical example, given in Figure 6.3, shows an initial sinusoidal terrace size distribution with  $\Delta w_0 = 10$  atoms and  $\lambda = 48$  terraces together with the distribution obtained after deposition of  $\theta = 200$  ML with  $\Delta a = 0.8$  ( $a^+ = 0.9$ ,  $a^- = 0.1$ ). The terrace size distribution is clearly more uniform following deposition during which the perturbation amplitude  $\Delta w$  decreased to 2.7 atoms.



**Figure 6.3:** The initial and final terrace width  $w$  distributions following 200 ML of deposition on a single-domain surface with an adatom step attachment asymmetry  $\Delta a = 0.8$  (i.e., the attachment probability at ascending (descending) steps is 0.9 (0.1)). The initial distribution is sinusoidal with an amplitude  $\Delta w_0 = 10$  atoms and a period  $\lambda = 48$  terraces.

In contrast, preferential adatom attachment to descending steps,  $\Delta a < 0$ , leads to a very rapid increase in terrace width fluctuations. In fact, the rate of change in terrace size distributions for this case is such that the use of negative  $\Delta a$  values larger than approximately 0.1 results in a tendency toward step bunching and the formation of double-atom-height steps due to the extremely small widths of the narrower terraces. Figure 6.4(a) shows both the initial terrace size distribution,  $\Delta w_0 = 10$  atoms with  $\lambda = 48$  terraces, and the final distribution ( $\Delta w = 11.4$  atoms) after the growth of 200 ML with  $\Delta a$  only slightly negative at -0.08. The positions of step edges after the



**Figure 6.4:** (a) The initial and final terrace width  $w$  distributions following 200 ML of deposition on a single-domain surface with an adatom step attachment asymmetry  $\Delta a = -0.08$  (i.e., the attachment probability at ascending (descending) steps is 0.46 (0.54)). The initial distribution is sinusoidal with an amplitude  $\Delta w_0 = 10$  atoms and a period  $\lambda = 48$  terraces. (b) The calculated positions of the step edges after the completion of each monolayer during deposition under conditions used in (a).

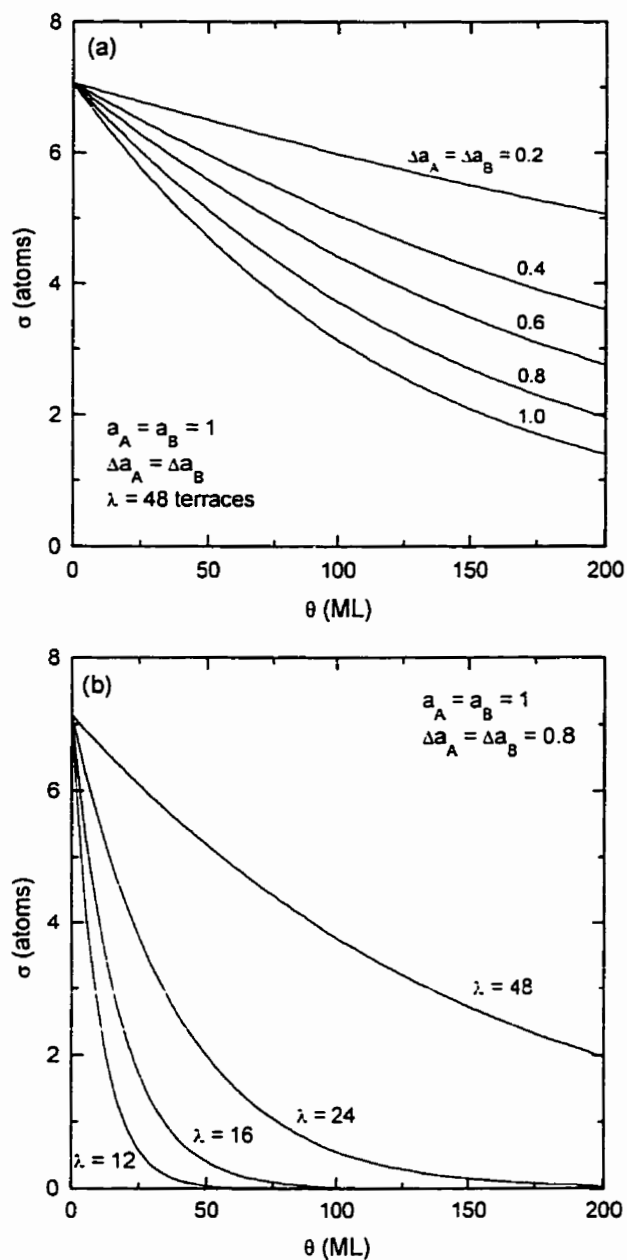
completion of each monolayer, illustrating the evolution of the terrace width distribution, are plotted in Figure 6.4(b). The results underscore the strong tendency toward step bunching even for such a small negative step attachment asymmetry.

Figure 6.3 and 6.4(a) also show that lateral shifts occur in the terrace size distribution during growth since adatoms deposited on wide terraces must, on average, migrate further to reach step edges than adatoms deposited on narrow terraces. This results in a net motion which corresponds to a terrace-size distribution shift “downhill”, in the direction of step flow, irrespective of the sign of the attachment asymmetry. The minima in Figures 6.3 and 6.4(a) with  $\Delta a = 0.8$  and  $-0.08$ , respectively, move to the right-hand by  $\approx 10$  atom positions. The growth of 200 ML under conditions in which  $\Delta a = 0$  yields no change in the terrace size distribution, as expected, but still results in the same small lateral shift of  $\approx 10$  atom positions.

The damping rate of the terrace size distribution perturbation in Figure 6.3 ( $\Delta a = 0.8$ ) is given in Figure 6.5(a). The standard deviation  $\sigma$  of the terrace width distribution decreases exponentially from 6.1 atoms initially to 2.0 atoms at  $\theta = 200$  ML. Figure 6.5(a) also shows that  $\sigma$  decreases more rapidly with increasing asymmetry in attachment probabilities  $\Delta a$ . Both of these simulation results are in agreement with an analytical solution for the decay of terrace width fluctuations derived from the results of Schwoebel<sup>(22)</sup> from which it can be shown that the width of terrace  $n$  at time  $t$  is given by

$$w(n, t) = \langle w \rangle + \Delta w_0 \sin 2\pi \left( \frac{n + \theta}{\lambda} \right) \exp \left( \frac{-t}{\tau_d} \right) \quad (6.7)$$





**Figure 6.5 :** (a) The standard deviation  $\sigma$  in the terrace size distribution on a single-domain surface as a function of the amount of material  $\theta$  deposited for various adatom step attachment asymmetries  $\Delta a$ . The initial terrace size distribution is sinusoidal with an amplitude of 10 atoms and a period  $\lambda = 48$  terraces. (b)  $\sigma$  as a function of  $\theta$  with  $\Delta a = 0.8$  for several values of  $\lambda$ .

where  $1/\tau_d = 2R(\pi/\lambda)^2 \Delta a$ . Using this relationship with the condition that  $\lambda$  does not approach zero, we obtain the standard deviation in terrace size width,  $\sigma = [\langle w(t)^2 \rangle - \langle w(t) \rangle^2]^{1/2}$ , as

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-2\pi^2 \Delta a}{\lambda^2} \theta\right) \quad (6.8)$$

in which  $\sigma_0 = \Delta w_0 / \sqrt{2}$  is the initial fluctuation. Note from Figure 6.5(a), however, that even with the maximum asymmetry,  $a^+ = 1$  and  $a^- = 0$ , the fluctuation in terrace widths is still  $\sigma = 1.4$  atoms after deposition of 200 ML. For small positive asymmetries, e.g.  $\Delta a = 0.2$ , the rate of fluctuation damping is very slow. The amounts of deposition required for terrace distributions to decay to  $1/e$  of their original value, as determined from Equation (6.8) are  $\theta_{1/e} = \lambda^2/2\pi^2 \Delta a = 116, 146, 195, 292$ , and 585 ML for  $\Delta a = 1.0, 0.8, 0.6, 0.4$ , and 0.2, respectively. These values are in quite good agreement with those obtained with the simulations (Figure 6.5(a)).

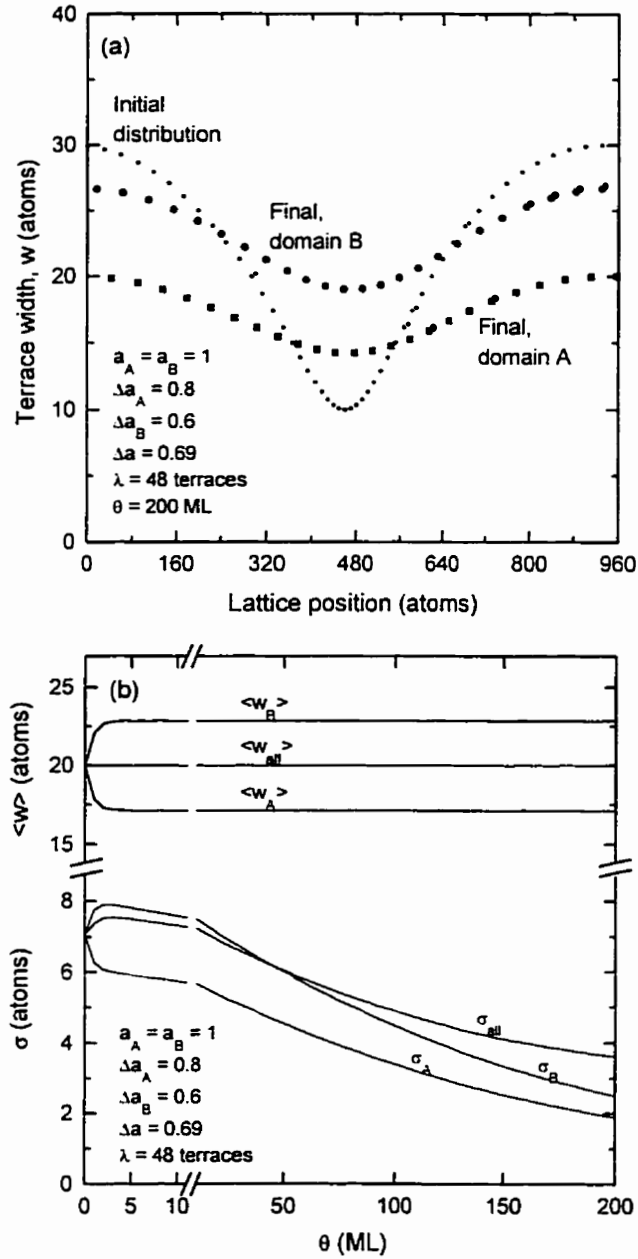
Decreasing the period of the terrace size distribution with  $\Delta a > 0$  dramatically enhances the smoothening rate as shown in Figure 6.5(b). With  $\Delta a = 0.8$  and  $\lambda = 12$  terraces, for example, size equalization is nearly complete after the deposition of approximately 60 ML. Changing  $\lambda$  has a strong effect on the fluctuation decay rate because, in the absence of multiterrace migration, the interaction between regions with wide terraces and regions with narrow terraces is limited since adatoms only interact with terraces adjacent to the one on which they initially land. This rather intuitive result of the simulation can also be seen in Equation (6.8) which shows that while the attachment asymmetry enters as a linear term in the exponential decay,  $\lambda$  enters as a square term.  $\theta_{1/e}$  values for the results in Figure 6.5(b) are 9.1, 16.2, 36.5, and 146 ML for  $\lambda = 12, 16, 24$ , and 48 terraces, respectively, again in very good agreement with

values obtained using Equation (6.8). Finally, it should be noted that decreasing  $\lambda$  also increases the lateral shift in the terrace size distribution from, for example  $\approx 10$  atoms with  $\lambda = 48$  terraces to  $\approx 40$  and 170 atoms with  $\lambda = 24$  and 12 terraces, respectively.

### 6.5.2 Step-Flow Growth on a Double-Domain Surface ( $\Delta a_A \neq \Delta a_B$ )

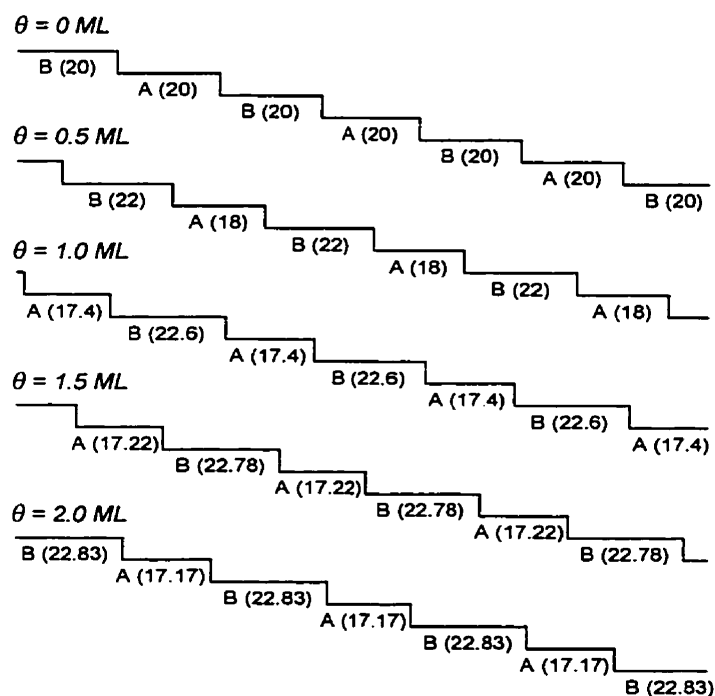
Growth on a two-domain surface introduces several new effects. First, it is clear that when  $\Delta a_A \neq \Delta a_B$ , the  $A$  and  $B$  terrace size distributions must evolve differently. This is illustrated in Figure 6.6(a) for a case in which there is a preferential attachment at ascending steps on both terraces with attachment asymmetries  $\Delta a_A = 0.8$  and  $\Delta a_B = 0.6$ . The initial size distribution period was set to 48 terraces for comparison with the single-domain results in Figure 6.3. Following the deposition of 200 ML, both  $A$  and  $B$  terrace distributions smoothen, but  $A$  terraces, which have the larger attachment asymmetry, exhibit smaller terrace-width fluctuations, consistent with Equation (6.8) and the results in Figure 6.5(a). Note, however, that the relative fluctuations,  $\sigma/\langle w \rangle$ , are identical for the two terrace distributions. Lateral position shifts of the  $A$  and  $B$  terrace distributions are both  $\approx 10$  atoms.

Divergence in the average widths of  $A$  and  $B$  terraces occurs essentially upon commencement of deposition. Figure 6.6(b) shows that after only 4 ML of growth,  $\langle w_A \rangle$  and  $\langle w_B \rangle$  have reached their final values of 17.1 and 22.9 atoms, respectively. The observation of rapid terrace width divergence for single-terrace adatom migration on a double-domain surface is reasonable since each terrace is bordered by two terraces of the opposite type and only short-range migration is required to stabilize the average widths of the two distributions. Initially, adjacent  $A$  and  $B$  terraces are of approximately the same width and thus receive approximately the same deposition flux. However, in the present case with  $\Delta a_A = 0.8$  and  $\Delta a_B = 0.6$ , most adatoms



**Figure 6.6:** (a) The initial and final terrace width  $w$  distributions following 200 ML of deposition on a double-domain surface with adatom step attachment asymmetries  $\Delta a_A = 0.8$  and  $\Delta a_B = 0.6$ . The initial distribution, which is sinusoidal with an amplitude  $\Delta w_0 = 10$  atoms and a period  $\lambda = 48$  terraces, splits into two separate terrace size distributions. (b) Average terrace widths  $\langle w \rangle$  and the standard deviations  $\sigma$  in the terrace size distributions on a double-domain surface as a function of the amount of material  $\theta$  deposited under the conditions used in (a).

adsorbed on the  $A$  terrace will attach to the ascending step with relatively few attaching to the descending step. On terrace  $B$ , however, a significant fraction of adatoms also attach to the descending step. The net result, as shown schematically in Figure 6.7, is that  $B$  terraces grow at the expense of  $A$  terraces when  $\Delta a_A > \Delta a_B$  and vice versa. After the growth of a few layers, however, the fraction of incident atoms landing on the two sets of terraces becomes quite different with  $B$  terraces receiving the larger share and the process approaches a steady state in which  $\langle w_A \rangle$  and  $\langle w_B \rangle$  remain constant. This reaction path is insensitive to the initial terrace size distribution period.



**Figure 6.7 :** Schematic diagrams illustrating the effect of film growth on the relative terrace widths  $w$  as a function of the amount of material  $\theta$  deposited on a double-domain surface with attachment asymmetries  $\Delta a_A = 0.8$  and  $\Delta a_B = 0.6$ . In the initial terrace size distribution,  $w_A = w_B = 20$  atoms.

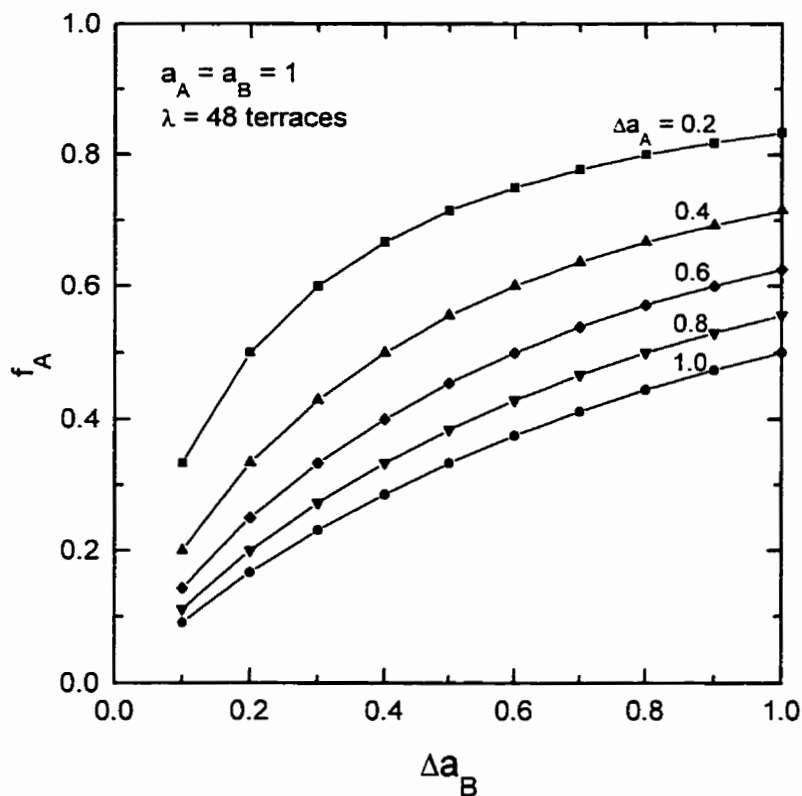
The steady state fractional surface area  $f$  covered by each set of terraces can be determined from results of simulations, such as those in Figure 6.6, yielding steady-state  $\langle w_A \rangle$  and  $\langle w_B \rangle$  values for different attachment asymmetries.  $f_A$  is plotted in Figure 6.8 as a function of  $\Delta a_A$  and  $\Delta a_B$  and shows that the fractional surface coverage by type- $A$  terraces increases with decreasing  $\Delta a_A$  (i.e., less strong preferential attachment at ascending  $A$  steps) and increasing  $\Delta a_B$  in agreement with the above discussion and the schematic diagram in Figure 6.7. From an analysis of the results in Figure 6.8,  $f_A$  and  $f_B$  can be expressed as :

$$f_{A(B)} = \frac{\Delta a_{B(A)}}{\Delta a_{A(B)} + \Delta a_{B(A)}} \quad (6.9)$$

independent of the period of the initial terrace size distribution. (Equation (6.9) is derived in Appendix 6.A).

Figure 6.6(b) also shows the standard deviations  $\sigma_A$  and  $\sigma_B$  in terrace size distributions as a function of film thickness. There is an initial transient, as described above, in which, for the conditions used in this simulation,  $B$  terraces grow rapidly at the expense of  $A$  terraces. This, in turn, increases the  $B$  terrace size distribution and results in  $\sigma_B$  increasing from 7.1 to 8.1 atoms while  $\sigma_A$  decreases to 6.1 atoms. The increasing difference in the two terrace size distributions during the transient period causes the standard deviation of the size distribution for all terraces  $\sigma_{all}$  considered together,

$$\sigma_{all} = \left\{ \frac{1}{2} \left( \sigma_A^2 + \sigma_B^2 + \frac{1}{2} [\langle w_A \rangle - \langle w_B \rangle]^2 \right) \right\}^{1/2} \quad (6.10)$$



**Figure 6.8 :** The steady-state fractional surface area  $f$  covered by each set of terraces,  $A$  and  $B$ , during growth on a double-domain surface as a function of step attachment asymmetries  $\Delta a_A$  and  $\Delta a_B$ .

to increase (Equation 6.10 is derived in Appendix 6.B). After the transient period,  $\sigma_A$  and  $\sigma_B$  decay exponentially at the same rate following Equation (6.8), derived for the single-domain case, except that the value of  $\Delta a$  becomes the harmonic average of the two attachment asymmetries (see Appendix 6.C)

$$\Delta a = 2 \left( \frac{\Delta a_A \Delta a_B}{\Delta a_A + \Delta a_B} \right) \quad (6.11)$$

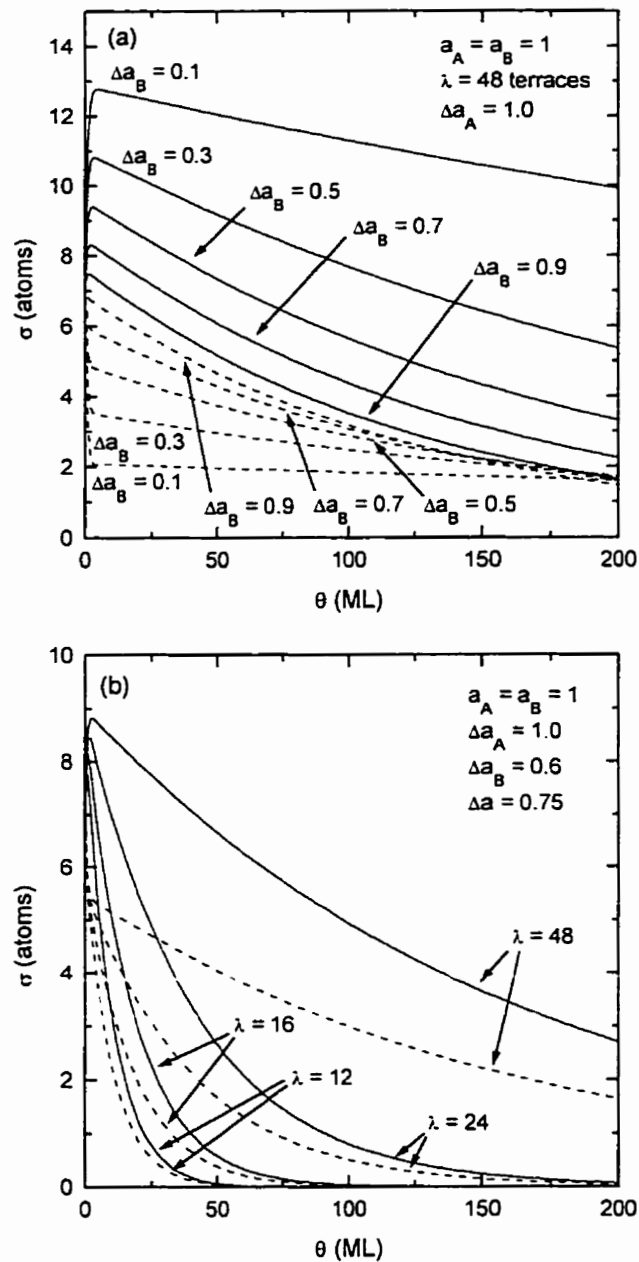
Following the transient period, the size fluctuations for all terraces considered together decreases at a slower rate, due to the additional term in square brackets in Equation (6.10).  $\sigma_{all}$  reaches its minimum value when the fluctuations are completely

damped ( $\sigma_A = \sigma_B = 0$ ). For the case considered in Figure 6.6(b), where steady-state values of  $\langle w_A \rangle$  and  $\langle w_B \rangle$  are 17.14 and 22.86 atoms, respectively, the minimum value of  $\sigma_{all}$  is 2.86 atoms.

The effects of varying  $\Delta a_A$ ,  $\Delta a_B$ , and  $\lambda$  on terrace width fluctuations are illustrated in Figures 6.9(a) and 6.9(b). With the attachment asymmetry on type-*A* terraces maintained constant at  $\Delta a_A = 1$ , Figure 6.9(a) shows that the difference between the width fluctuations of the two types of terraces increases as the attachment asymmetry for type-*B* terraces decreases. The initial fluctuation  $\sigma_0$  is 7.1 atoms in all cases. With  $\Delta a_B = 0.1$ ,  $\sigma_B$  increases to a maximum of approximately 13 atoms following the initial transient period while  $\sigma_A$  decreases to  $\approx 2$  atoms. In agreement with the results of Figure 6.6(b), the decay rates of the relative fluctuations for the two types of terraces are identical for any given set of attachment asymmetry values. In this case,  $\theta_{1/e}$  is computed as for the single domain surface except that  $\Delta a$  is obtained from Equation (6.11). As shown in Figure 6.9(a),  $\theta_{1/e}$  values decrease rapidly with increasing attachment asymmetries, ranging from 642 ML with  $\Delta a_B = 0.1$  to 123 ML with  $\Delta a_B = 0.9$ .

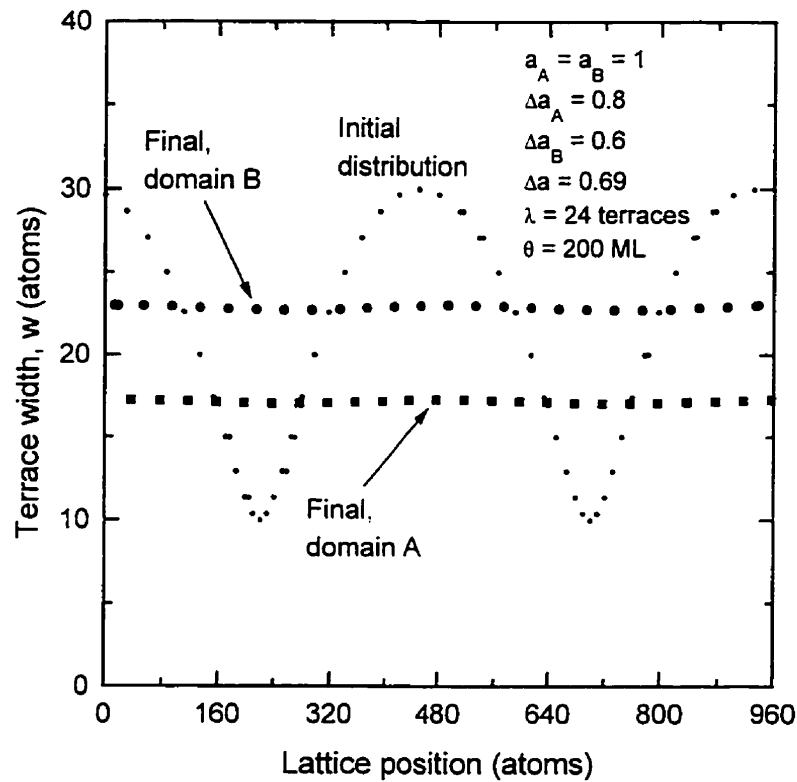
Figure 6.9(b) illustrates the strong effect of the terrace size distribution period on the decay rate of terrace width fluctuations. Data are presented for the case in which  $\Delta a_A = 1$  and  $\Delta a_B = 0.6$ .  $\theta_{1/e}$  is reduced dramatically as  $\lambda$  is decreased. With  $\lambda = 48$  terraces,  $\theta_{1/e} = 155$  ML while with  $\lambda = 12$  terraces,  $\theta_{1/e}$  is only 9.7 ML. This effect is shown in a more graphic manner in Figure 6.10 which is a plot of the average terrace width vs lattice position after deposition of 200 ML with  $\Delta a_A = 0.8$ ,  $\Delta a_B = 0.6$ , and  $\lambda = 24$  terraces. This is the same set of simulation conditions used in Figure 6.6(a) except that the terrace size period has been reduced by a factor of 2. In Figure 6.6(a),





**Figure 6.9 :** (a) Standard deviations  $\sigma$  in  $A$  and  $B$  terrace size distributions on a double-domain surface as a function of the amount of material  $\theta$  deposited for several adatom attachment asymmetries  $\Delta a_B$  at  $B$  steps with  $\Delta a_A$  held constant. The initial terrace size distribution was sinusoidal with an amplitude of 10 atoms and a period  $\lambda = 48$  terraces. (b)  $\sigma_A$  and  $\sigma_B$  as a function of  $\theta$  with  $\Delta a_A = 1$  and  $\Delta a_B = 0.6$  for several values of  $\lambda$ . Solid lines correspond to  $B$  terraces ( $\sigma_B$ ) while dashed lines represent results for  $A$  terraces ( $\sigma_A$ ).

the average terrace width distributions decreases somewhat, but the perturbation still remained strong. However, the simulation results in Figure 6.10 show that the initial perturbation is almost completely smoothed to provide two uniform step arrays with  $\langle w_A \rangle = 17.1$  and  $\langle w_B \rangle = 22.9$  atoms corresponding to  $f_A = 0.43$  and  $f_B = 0.57$  in very good agreement with the predictions of Equation (6.9).



**Figure 6.10 :** The initial and final terrace width  $w$  distributions following 200 ML of deposition on a double-domain surface with adatom step-attachment asymmetries of  $\Delta a_A = 0.8$  and  $\Delta a_B = 0.6$ . The initial distribution is sinusoidal with an amplitude of  $\Delta w_0 = 10$  atoms and a period  $\lambda$  of 24 terraces for comparison to the results in Figure 6.6(a) with  $\lambda = 48$  terraces.

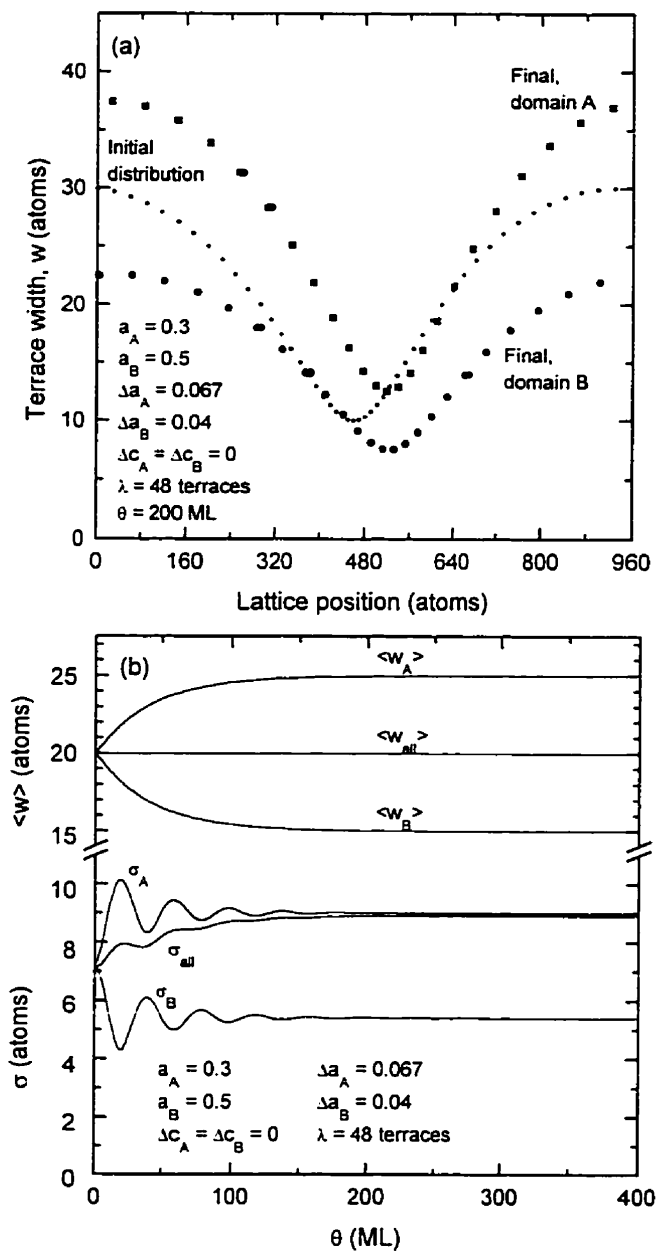
Allowing multiterrace migration during step-flow growth with preferential migration over ascending steps greatly increases the decay rate of perturbations in terrace size distributions on two-domain surfaces. Adatom step crossing facilitates the interaction between regions of narrow and wide terraces to rapidly damp long-range perturbation. As step-crossing probabilities increase and adatoms migrate far from the terrace upon which they landed, step-crossing asymmetries begin to replace step attachment asymmetries as the primary stability criteria. Even very small negative crossing asymmetries are sufficient to rapidly induce step bunching on the growing surface. In addition, significantly different  $\Delta c_A$  and  $\Delta c_B$  values on both terrace types will lead to the formation of double-height steps as one domain completely overruns the other. For example, adjacent steps begin to collide (in the absence of significant step-step repulsion) and double-height steps are formed after the growth of only 33 ML in the relatively simple case of symmetric attachment ( $\Delta a_A = \Delta a_B = 0$ ) and migration ( $\Delta c_A = \Delta c_B = 0$ ) for both terrace types with  $c_A = 0.8$  and  $c_B = 0.5$  ( $a_A = 0.2$  and  $a_B = 0.5$ ). Increasing  $c_A$  to 0.95 with  $c_B = 0.5$  reduces the onset of step collisions to only 4 ML.

Lateral shifts in terrace size distributions are much larger when multiterrace crossing is allowed. For example, Figure 6.11(a) shows initial and final (after  $\theta = 200$  ML) terrace size distributions for a film with a two-domain surface grown with  $a_A = 0.3$ ,  $a_B = 0.5$ ,  $\Delta a_A = (0.16-0.14)/0.3 = 0.067$ ,  $\Delta a_B = (0.26-0.24)/0.5 = 0.04$ , and  $c_A = 0.7$ ,  $c_B = 0.5$ ,  $\Delta c_A = \Delta c_B = 0$ . The entire distribution shifts toward the right-hand side (downhill) by 61 atom positions with 200 ML of deposition. The shift is reduced to about 10 atom positions under conditions of single-terrace attachment,  $a_A = a_B = 1$ , with  $\lambda = 48$  terraces. As previously noted by Tsao,<sup>(6)</sup> multiterrace

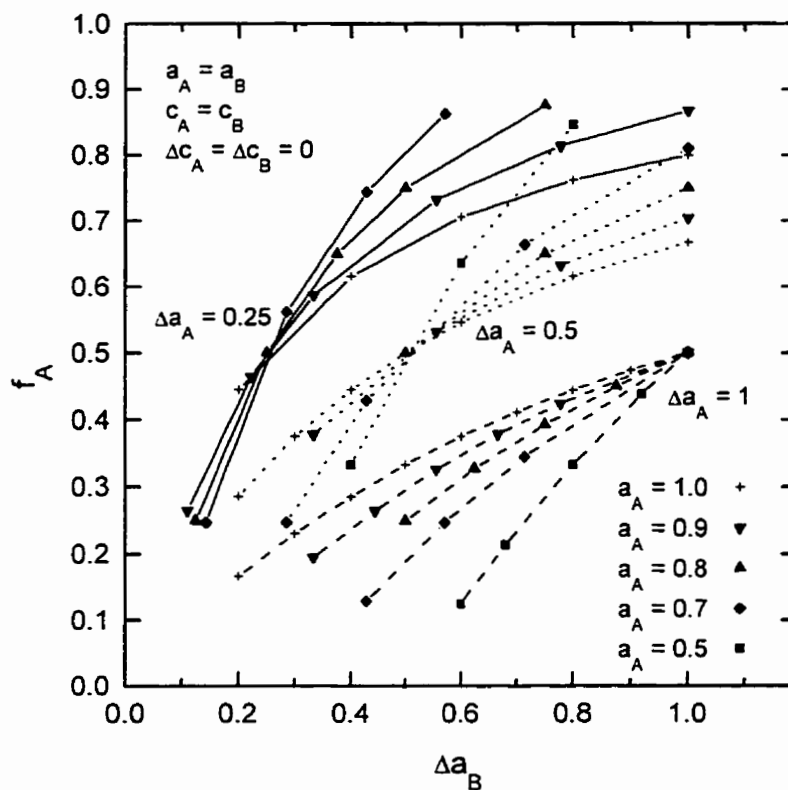
migration on a single-domain surface is mathematically equivalent to adding higher-order derivatives in the diffusive step advancement rate equation.

Using film growth conditions corresponding to those of Figure 6.11(a) in which there is no step crossing asymmetry with only a small difference in the slightly positive attachment asymmetries for the two terrace types, the rate of divergence in the average terrace widths  $\langle w_A \rangle$  and  $\langle w_B \rangle$  is strongly diminished and oscillations are observed in  $\sigma_A(\theta)$  and  $\sigma_B(\theta)$  as shown in Figure 6.11(b). In this case, more than 200 ML of growth are required for  $\langle w_{A(B)} \rangle$  values to reach steady state compared to  $< 4$  ML with  $c = 0$  in Figure 6.6. During the initial transient period,  $\sigma_A$  and  $\sigma_B$  are observed to oscillate out of phase indicating that while  $\langle w_A \rangle$  and  $\langle w_B \rangle$  diverge, each of the two sets of terraces alternately becomes more and less uniform at the expense of the other until steady state is achieved. The standard deviations in  $A$  and  $B$  terrace size distributions remain essentially constant after the initial transient period showing almost no tendency to converge.

Changes in the steady-state fractional surface area covered by  $A$  and  $B$  terraces on a two-domain surface become more sensitive to attachment asymmetries when multiterrace crossing is included. Results are presented in Figure 6.12 plotting  $f_A$  vs  $a_A$ ,  $\Delta a_A$ , and  $\Delta a_B$  for the case in which  $c_A = c_B$  with no crossing asymmetries,  $\Delta c_A = \Delta c_B = 0$ . Even when there are equal numbers of adatoms crossing  $A$  and  $B$  steps ( $a_A = a_B$  with  $c_A = c_B$ ), the relative surface-area coverages of  $A$  and  $B$  terraces vary significantly with  $\Delta a_{A(B)}$ . For example, increasing  $\Delta a_B$  for a given value of  $\Delta a_A$ , or reducing  $\Delta a_A$  for a given  $\Delta a_B$ , results in an increase in  $f_A$  as in the single-terrace attachment case (Figure 6.8). However, as step crossing increases (i.e., as  $a_{A(B)}$  decreases), Figure 6.12 shows that the rate of increase in  $f_A$  ( $f_B$ ) with increasing  $\Delta a_B$  ( $\Delta a_A$ ) is greatly enhanced.



**Figure 6.11 :** (a) The initial and final terrace width  $w$  distributions following 200 ML of deposition on a double-domain surface with adatom step attachment asymmetries  $\Delta a_A = 0.067$  and  $\Delta a_B = 0.04$  with no step crossing asymmetries ( $\Delta c_A = \Delta c_B$ ). The initial distribution is sinusoidal with an amplitude of  $\Delta w_0 = 10$  atoms and a period  $\lambda$  of 48 terraces. (b) Average terrace widths  $\langle w \rangle$  and the standard deviations  $\sigma$  in the terrace size distributions on a double-domain surface as a function of the amount of material  $\theta$  deposited under the conditions used in (a).



**Figure 6.12 :** The steady-state fractional surface area  $f$  covered by each set of terraces,  $A$  and  $B$ , during growth on a double-domain surface as a function of step attachment asymmetries  $\Delta a_A$  and  $\Delta a_B$  with symmetric step-crossing probabilities (i.e.,  $\Delta c_A = \Delta c_B$ ).

This can be understood by noting that as the fraction of adatoms crossing step edges increases, differences between adatom encounter probabilities on adjacent terraces decrease. Therefore, in contrast to the single-terrace-migration case depicted in Figure 6.7, the attachment asymmetry now applies to an adatom population distribution which is no longer simply proportional to the terrace widths. Thus, in order to reach steady-state, the relative widths of the two terrace types must become

very different. Oscillation in  $\sigma_{A(B)}(\theta)$  were not observed for the conditions used in Figure 6.12 where the same fraction of the adatom population on each domain was allowed to migrate to adjacent terraces.

## 6.6 Discussion

Steady-state terrace size distributions for adatom migration limited to single terraces during epitaxial growth in the step-flow regime on both single and double-domain surfaces are determined by adatom attachment asymmetries  $\Delta a$  at step edges. The standard deviation  $\sigma$  in the size distribution decreases when adatoms preferentially attach to ascending step edges,  $\Delta a > 0$ , and increases with preferential attachment to descending steps,  $\Delta a < 0$ ; however, the rate of change for surface smoothing is relatively slow compared to the roughening rate. In fact, we find that the use of even a small negative  $\Delta a$  value larger than approximately 0.1 ( $a^- = 0.55$ ,  $a^+ = 0.45$ ) results in the rapid formation of narrow terraces leading to step bunching and the formation of multiple-atom-height steps. In contrast, for preferential attachment to ascending steps, an asymmetry of only 0.1 merely results in a reduction in  $\sigma$  from 7.1 to 6.0 atoms even after the growth of  $\theta = 200$  ML on a surface with a sinusoidal terrace size fluctuation having an initial amplitude  $\Delta w_0 = 10$  atoms and a period  $\lambda$  of 48 terraces. Increasing  $\Delta a$  to 1, corresponding to the case of perfectly reflecting barriers at descending step edges and complete capture at ascending steps, decreases  $\sigma$  to 1.3 at  $\theta = 200$  ML (Figure 6.5(a)).

Adatom attachment asymmetries, with lower attachment probabilities at descending steps than at ascending steps, have been observed experimentally on single-domain W(111)<sup>(23)</sup> and Ir(111)<sup>(24-25)</sup> surfaces by Ehrlich and co-workers using

field ion microscopy. The experimental evidence for ascending/descending step attachment asymmetry is not as clear for surfaces on diamond-structure semiconductors. However, differences in adatom sticking probabilities at  $A$  and  $B$  steps on Si(001) have been observed by scanning tunneling microscopy (STM).<sup>(26-27)</sup> Moreover, computer simulations show that there is a much larger activation energy for adatoms diffusing to descending  $A$  steps on Si than to descending  $B$  steps<sup>(28-30)</sup> and total energy calculations predict that while there is a strong reflecting barrier at descending  $A$  steps, the barrier at descending  $B$  step is much smaller.<sup>(31)</sup> Recent STM and atomic force microscopy results on the dynamics of surface roughening during the low-temperature (60-300 °C) homoepitaxial growth of Ge(001)<sup>(32)</sup> and Si(001)<sup>(33)</sup> required asymmetric adatom attachment probabilities to explain both the spatial and the temporal evolution of measured height-difference correlation functions describing unstable growth leading to the formation of islands separated by well-defined length scales.

Thus, there is at least strong indirect evidence that  $\Delta a_A$  and  $\Delta a_B$  can differ significantly on two-domain semiconductor surfaces. The simulation results in Section 6.5.2 predict that this should rapidly change the relative surface coverages of the two domains. Analyses of STM images of denuded zones near single-atom-height steps during Si deposition on Si(001) indicate that  $B$  steps are more efficient than  $A$  steps as adatom sinks.<sup>(27)</sup> Assuming single-terrace migration and using the nomenclature defined in Figure 6.1,<sup>a</sup> the STM results require that  $(a_B^+ + a_A^-) > (a_A^+ + a_B^-)$ ; thus,  $\Delta a_B > \Delta a_A$ . From Figure 6.8 (and/or Equation (6.9)), this corresponds to  $f_A > f_B$ . That is, the terraces above  $B$  steps grow at the expense of terraces above  $A$  steps in

---

<sup>a</sup> A and B terraces and steps in Fig. 7.1 are labelled following the notation used in ref. (1,6,13)



agreement with experimental results obtained during Si MBE at elevated temperatures on Si(001)2x1 substrates miscut by  $0.5^\circ$  toward [110].<sup>(34-36)</sup> The intensities of half-order RHEED reflections corresponding to terraces above  $B$  steps were observed to increase during deposition while those corresponding to terraces above  $A$  steps decreased.

It is common practice for crystal growers to deposit high-temperature “buffer” layers on bare substrate surfaces prior to the growth of “active” overlayers which are often deposited at lower temperature in order to avoid, for example, interlayer diffusion and surface segregation of dopants and alloying elements. The initial buffer layer, in addition to burying any residual surface contamination following substrate cleaning, is believed to provide a much smoother starting surface for the growth of active film layers. The present simulations provide insights into the relationships among experimental variables such as the initial substrate smoothness, materials properties including  $\Delta a_{A(B)}$  and  $\Delta c_{A(B)}$ , and deposition conditions required for smoothening during buffer layer growth.

The results in Figure 6.6(b) show that for single-terrace migration on a two-domain surface, the average widths of  $A$  and  $B$  terrace diverge essentially immediately upon initiating deposition. Steady-state values of  $\langle w_A \rangle$  and  $\langle w_B \rangle$  are obtained rapidly, since only short-range diffusion is required to reach steps bordering adjacent terraces of opposite type. The terrace type with the smaller attachment asymmetry grows at the expense of the other. In addition, the size distribution fluctuations for this set of terraces is larger, although the relative fluctuations —  $\sigma_{A(B)}/\langle w_{A(B)} \rangle$  — in the size distributions remain equal following the initial transient.  $\sigma_{all}$ , the size-distribution standard deviation for all terraces considered together, increases during the transient

period and then decays exponentially following Equation (6.10) in which  $\Delta a$  is defined as the harmonic average of  $\Delta a_A$  and  $\Delta a_B$ . However, since  $\sigma_{all}$  represents the overall fluctuations of a non-uniform (bimodal) distribution, it necessarily decreases at a slower rate than  $\sigma_{A(B)}$  due to a non-vanishing term that depends upon the difference between the steady-state distribution sizes of the two types of terraces. As each distribution is separately damped,  $\sigma_{all}$  approaches its minimum value given by  $0.5 |\langle w_A \rangle - \langle w_B \rangle|$ .

While changes in  $\Delta a$  on both one- and two-domain surfaces have no effect on the lateral shift in terrace width distributions, decreasing the fluctuation size  $\lambda$ , which increases the net flux of adatom from wide to narrow terrace regions, was found to increase the lateral shift significantly, independent of the attachment asymmetry. This effect clearly adds to the difficulty in growing lateral superlattices.<sup>(2,4,37)</sup> With symmetric migration and nearly symmetric step attachment, increasing the crossing fraction allows adatoms to move far from the terrace they first landed upon and thus lose their initial identity. For the extreme case in which  $a_A$  and  $a_B$  approach zero, all steps tend to have the same lateral velocity. Thus, the distance between steps remains essentially unchanged giving rise to a large lateral shift with no change in terrace size distributions. In contrast, when the migration distance is limited ( $c$  is small), the lateral shift remains small for long-wavelength fluctuations but becomes larger for short-period fluctuations where adatom migration distances are sufficient to equalize the size distributions.

Figure 6.9 shows that the variation between the terrace-width fluctuations for the two types of terraces increases with increasing difference between the attachment asymmetries while film thicknesses necessary for  $A(B)$  terrace distributions to decay to

$1/e$  of their original value decrease rapidly with increasing  $\Delta a_{A(B)}$ . However, as in the case for one-domain surfaces, changing the size of the initial fluctuation on a two-domain surface has an even stronger effect on smoothening rates than changing attachment asymmetries. This leads directly to the rather surprising result that terrace size distributions for film growth on a substrate with a relatively uniform miscut angle associated with longer-wavelength perturbations will smoothen at a lower rate than a film grown on a substrate with a rougher surface having shorter-wavelength perturbations. The extremely strong effect of the fluctuation size on the decay rate is due, in the case of single-terrace migration, to the lack of direct interaction between surface regions with wide terraces and regions with narrow terraces. Lifting this restriction allows the large number of adatoms arriving in regions of wide terraces to migrate to regions of narrow terraces in order to flatten the terrace size distribution very rapidly. Since adatoms moving far from the terraces they landed upon lose their identity,  $\Delta a_{A(B)}$  has very little significance when  $c_{A(B)}$  values are large. In that case, the migration asymmetry  $\Delta c_{A(B)}$  replaces the attachment asymmetry  $\Delta a_{A(B)}$  as the stability criteria.<sup>(1)</sup> Note, however, that when the average migration length determined from  $c_{A(B)}$  becomes of the order of  $\lambda$ , further decreases in  $\lambda$  will no longer provide substantial increases in the smoothening rate.

The introduction of multi-terrace migration was shown to greatly increase the probability of forming double-height steps, particularly in the case of anisotropic multi-terrace migration on two-domain surfaces.<sup>(35,38)</sup> Experimentally<sup>(26-27)</sup> and theoretically<sup>(39-40)</sup> deduced diffusion anisotropies and barrier height differences at  $A$  and  $B$  steps on Si(001) suggest that  $a_A$  and  $a_B$ , as well as  $c_A$  and  $c_B$  are quite different. Our results indicate that for significantly different attachment and migration asymmetries on both terrace types, one domain can very rapidly overrun the other to

form a single-domain surface as has been observed by RHEED and STM under certain growth conditions. In principle, vicinal two-domain substrate surfaces can be used to initiate growth on a surface with relatively narrow terrace widths and thus more easily fulfill the conditions for step-flow at lower growth temperature.<sup>(6)</sup> The formation of double-height steps, however, leads to a one-domain surface with terraces which are, on average, twice as wide, thus introducing the possibility of transforming the growth mode from step-flow to layer-by-layer. Note, though, that attachment and crossing probabilities will likely be quite different for double-height steps and, hence, reliable predictions concerning growth modes and kinetics require much more detailed information in this case. Finally, we found that if we introduce significant step-step repulsion in the model presented in section 6.1.4, we obtain, instead of double steps, pairs of narrow and wide terraces (step pairing) in agreement with experimental<sup>(36,41)</sup> and theoretical<sup>(39-40)</sup> observations.

## 6.7 Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) of Canada Scholarship award to P.D. and the financial support of the Semiconductor Research Corporation, the Office of Naval Research, and the Joint Services Electronics program during the course of this research.

### Appendix 6.A

Consider a double-domain terrace distribution in which, for simplicity, all  $A$  terraces are of width  $w_A$  and all  $B$  terraces are of width  $w_B$ . After the deposition of  $R$  atoms, the change in the width of  $A$  terraces is

$$\delta w_A = (R_A a_A^- + R_B a_B^+) - (R_B a_B^- + R_A a_A^+) \quad (6.12)$$

$R_A$  and  $R_B$  in Equation (6.12) are the numbers of atoms deposited on  $A$  and  $B$  terraces and can be expressed as  $R_{A(B)} = R f_{A(B)}$  in which  $f_A$  and  $f_B$  are the fractional surface coverages by  $A$  and  $B$  terraces. Thus,

$$\begin{aligned} \delta w_A &= R \{ f_A (a_A^- - a_A^+) - f_B (a_B^- - a_B^+) \} \\ &= R \{ -f_A \Delta a_A + f_B \Delta a_B \} \end{aligned} \quad (6.13)$$

At steady-state,  $\delta w_A = 0$  and, since  $f_A + f_B = 1$ , equation (6.13) yields

$$f_A = \frac{\Delta a_B}{\Delta a_A + \Delta a_B} \quad (6.14)$$

### Appendix 6.B

For a two-domain surface composed of  $N$  terraces of type  $A$  and  $N$  terraces of type  $B$ , the variance  $\sigma_{all}^2$  in the size distribution of all terraces considered together is

$$\sigma_{all}^2 = \langle w_{all}^2 \rangle - \langle w_{all} \rangle^2 \quad (6.15)$$

The mean square and the square of the mean terms in equation (6.15) can be expanded to yield

$$\begin{aligned}
\sigma_{all}^2 &= \frac{1}{2N} \sum_{i=1}^{2N} (w_{all})_i^2 - \left[ \frac{1}{2N} \sum_{i=1}^{2N} (w_{all})_i \right]^2 \\
&= \frac{1}{2} \left( \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (w_A)_i^2 + \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (w_B)_i^2 \right) - \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (w_A)_i + \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (w_B)_i \right) \right]^2 \\
&= \frac{1}{2} \left( \langle w_A^2 \rangle + \langle w_B^2 \rangle - \frac{1}{2} [\langle w_A \rangle + \langle w_B \rangle]^2 \right)
\end{aligned} \tag{6.16}$$

Substituting

$$\langle w_i^2 \rangle = \sigma_i^2 + \langle w_i \rangle^2 \tag{6.17}$$

into (6.16) and taking the square root yields

$$\sigma_{all} = \left[ \frac{1}{2} \left( \sigma_A^2 + \sigma_B^2 + \frac{1}{2} \{ \langle w_A \rangle - \langle w_B \rangle \}^2 \right) \right]^{1/2} \tag{6.18}$$

### Appendix 6.C

The overall step attachment asymmetry  $\Delta a = (a^+ - a^-)$  for an ensemble of adjacent terraces of opposite type,  $A$  and  $B$ , on a two domain surface can be expressed in terms of the  $A$  and  $B$  step-attachment probabilities  $a_A$  and  $a_B$  and the surface area fractions  $f_A$  and  $f_B$ ,

$$\begin{aligned}
\Delta a &= (a^+ - a^-) = (f_A a_A^+ + f_B a_B^+) - (f_A a_A^- + f_B a_B^-) \\
&= f_A \Delta a_A + f_B \Delta a_B
\end{aligned} \tag{6.1.19}$$

Substituting for  $f_A$  and  $f_B$  using equation (6.9) and rearranging yields

$$\Delta a = \frac{2\Delta a_A \Delta a_B}{\Delta a_A + \Delta a_B} \tag{6.1.20}$$

## Chapitre 7

### **Caractérisation de la microstructure et de la relaxation des contraintes dans les hétérostructures à contraintes compensées GaInP/InAsP déposées sur InP(001)**

Le développement des instabilités morphologiques dans les couches contraintes présente un grand intérêt scientifique et technologique. Pour les couches à contraintes compensées, il s'agit d'un mécanisme important de relaxation de l'énergie élastique de contrainte étant donné que l'épaisseur critique pour la génération de dislocations de désaccord paramétrique est très grande. Nous avons caractérisé la microstructure et la relaxation des contraintes dans les hétérostructures à contraintes compensées GaInP/InAsP déposées sur InP(001). En plus de constituer un excellent système modèle pour l'étude des changements morphologiques, cette combinaison de matériaux est d'une importance technologique considérable pour la fabrication de dispositifs optoélectroniques. Nos travaux sont présentés sous la forme d'un article soumis pour publication dans le *Journal of Applied Physics*.

**Microstructure and strain relaxation in organometallic vapor phase epitaxy  
of strain-compensated GaInP/InAsP multilayers on InP(001)  
using tertiarybutylarsine**

P. Desjardins,<sup>a</sup> H. Marchand,<sup>b</sup> L. Isnard and R.A. Masut

*Groupe de recherche en physique et technologie des couches minces and  
Département de génie physique, École Polytechnique de Montréal,  
P.O. Box 6079, Station Centre-Ville, Montréal, Québec H3C 3A7 Canada*

Article soumis pour publication dans le

Journal of Applied Physics

Soumis le 14 novembre 1996

---

<sup>a</sup> Present address : Coordinated Science Laboratory, University of Illinois at Urbana-Champaign, Engineering Sciences Building, 1101 W. Springfield Avenue, Urbana, IL 61801; electronic mail : pdesjard@uiuc.edu

<sup>b</sup> Present address : Department of Electrical and Computer Engineering, University of California at Santa Barbara, Santa Barbara, CA 93106



### Contribution de chacun des auteurs

L'article "Microstructure and strain relaxation in organometallic vapor phase epitaxy of strain-compensated GaInP/InAsP multilayers on InP(001) using tertiarybutylarsine" de P. Desjardins, H. Marchand, L. Isnard et R.A. Masut a été soumis pour publication dans le *Journal of Applied Physics*. L'auteur principal a conçu les expériences, effectué la caractérisation des hétérostructures, procédé à l'interprétation des résultats et rédigé l'article. H. Marchand et L. Isnard ont effectué la croissance des structures et commenté le manuscrit. Le Professeur R.A. Masut, directeur de recherche et chercheur principal responsable de ce projet, a lui aussi commenté le manuscrit.

## 7.1 Résumé de l'article

### **Microstructure et relaxation des contraintes dans les hétérostructures à contraintes compensées GaInP/InAsP déposées sur InP(001) par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques**

Les différents mécanismes responsables de la relaxation des multicouches à contraintes compensées GaInP/InAsP déposées par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (OMVPE) ont été étudiés par une combinaison d'analyses de microscopie électronique en transmission (MET), de diffraction de rayons x à haute résolution (DRXHR) et de cartographie de l'espace réciproque. Nous avons examiné séparément l'effet du désaccord paramétrique  $f$  et de l'énergie totale de contrainte  $\epsilon_T$  sur les mécanismes de relaxation. Nous avons également étudié l'effet de la température de croissance  $T_s$  sur le développement des instabilités morphologiques.

Pour les structures composées d'un petit nombre de périodes de super-réseau,  $N = 10$ , MET et DRXHR indiquent que la relaxation des contraintes a principalement lieu via la formation d'inhomogénéités aux interfaces lorsque le désaccord de maille  $f$  augmente (au moins jusqu'à  $|f| = 1\%$ , le plus grand désaccord de maille utilisé dans ces expériences). D'autre part, lorsque la grandeur du désaccord de maille est maintenue constante, augmenter le nombre de périodes mène éventuellement à la génération massive de dislocations dans la multicouche. Ainsi, pour  $|f| = 0,75\%$ , la fin de la croissance cohérente est observée autour de la 14-15e période pour un échantillon de 50 périodes. Cependant, les structures à contraintes compensées peuvent être dans un état métastable car, pour un échantillon de 20 périodes de même composition, toutes les couches sont planes et aucune dislocation n'est visible. Finalement, nous avons observé que la température de croissance  $T_s$  a un effet draconien sur la morphologie des couches : une augmentation de  $T_s$  de 620 à 680°C en gardant tous les autres paramètres constants mène à de fortes modulations latérales ainsi qu'à la génération de dislocations dans les structures. L'analyse du contraste de diffraction en MET sur les vue planes montre une anisotropie significative de la densité de dislocations et des structures allongées dans la direction  $[1\bar{1}0]$ . Ces résultats peuvent être utilisés comme lignes directrices pour la croissance OMVPE de structures de haute qualité pour la fabrication de dispositifs.

## 7.2 Abstract

The various mechanisms responsible for the strain relaxation of strain-compensated GaInP/InAsP multilayers grown on InP(001) using low-pressure organometallic vapor-phase epitaxy were investigated using a combination of transmission electron microscopy (TEM), high-resolution x-ray diffraction (HRXRD),

and reciprocal lattice mapping (RLM). We examined separately the effect of the misfit strain  $f$  as well as the total strain energy  $\varepsilon_T$  on the strain relaxation mechanisms. We also investigated the effect of the growth temperature  $T_s$  on roughening. For the structures composed of a small number of superlattice periods,  $N = 10$ , TEM and HRXRD indicate that strain relaxation occurs essentially through non-homogeneities at the interfaces for increasing misfit strain  $f$  values (at least up to  $|f| = 1\%$ , the largest strain used in these experiments). In comparison, when the magnitude of the misfit strain is kept constant, increasing the number of periods eventually leads to a massive generation of dislocations in the multilayer. For  $|f| = 0.75\%$ , coherency breakdown was observed around the 14 to 15<sup>th</sup> period in a 50-period sample. However, the strain-compensated multilayer structures can be in a metastable state since all layers are perfectly flat and no dislocations are visible in a 20-periods sample with the same misfit strains in the layers. Finally, we observed that the growth temperature  $T_s$  had a drastic effect on the morphology of the layers : increasing  $T_s$  from 620°C to 680°C while keeping all other growth parameters constant introduced large periodic lateral thickness modulations as well as dislocation clusters in the structures. Diffraction contrast analysis in plan-view TEM indicates significant anisotropy with the features elongated in the  $[1\bar{1}0]$  direction. These results could be used as guidelines for the design of highly perfect and reliable device structures grown by LP-OMVPE.

### 7.3 Introduction

Several optoelectronic devices and device structures based on GaInP/InAsP multiple quantum wells, including lasers and optical modulators covering the 1.06 to 1.55  $\mu\text{m}$  wavelength range, have been recently reported.<sup>(1-5)</sup> This materials system for

which the compressive strain in the InAsP layers and the tensile strain in the GaInP layers can be adjusted to exactly compensate is not limited by the usual Matthews-Blakeslee critical thickness  $h_c$  for strain relaxation through the generation of misfit dislocation networks.<sup>(6-7)</sup> The growth of coherent structures with thick active core regions consisting of, for example, more than 20 strained quantum well periods is then possible for normal incidence or waveguide optical modulator applications. Furthermore, the significant effects of strain on the energy band structure can be used to further tailor the optical properties of the devices.<sup>(8)</sup> In addition, such strain-compensated superlattices lattice-matched to InP can also be used as blocking layers for InP epilayers grown on Si<sup>(9)</sup> or other foreign substrates, in order to suppress the propagation of threading dislocations by increasing the number of strained interfaces.

It is clear that, even when the strain exactly compensates (zero-net average strain), the amount of elastic energy stored in the heterostructure increases continuously with thickness.<sup>(10)</sup> Contrary to multilayers with average compressive or tensile strain, the generation of misfit dislocations at the first interface is not expected for the strain-compensated structures;<sup>(10)</sup> however, strain relaxation will eventually occur. In this case, alternate mechanisms may dominate: in addition to plastic relaxation via the generation of misfit dislocations at the interfaces, growth mode transitions toward 3D island similar to Stranski-Krastanov growth, lateral strain modulations, and interface undulations have been reported for many materials systems, including strain-balanced GaInAs/GaInAs,<sup>(11-12)</sup> GaInAsP/GaInAsP,<sup>(13-16)</sup> and GaInP/InAsP<sup>(17)</sup> on InP(001). For GaInAsP layers, these undulations have initially been associated with alloy clustering.<sup>(13)</sup> For simpler materials systems like GaInP/InAsP, where spinodal decomposition is not present, other sources must be involved.

As mentioned in the early work of Burton, Cabrera, and Frank,<sup>(18)</sup> a roughening transition can take place at a temperature  $T_R$ , above which the growth mode shifts to 3D islands growth to produce a rough surface. Recent work of Bangert et al.<sup>(19)</sup> that introduced explicitly the effect of misfit strain  $f$  in the calculation of the roughening temperature from classical nucleation theory indicates that  $T_R = A\gamma^3\epsilon_T^{-2} + T_c$  where  $A$  is a materials-dependent parameter,  $\gamma$  is the surface tension,  $\epsilon_T$  is the areal misfit strain energy of the multilayer, and  $T_c$  is a critical temperature that is sensitive to the growth conditions, for example the partial pressures in a chemical vapor deposition reactor.<sup>(19)</sup> For relatively large strains, the first term vanishes and the roughening transition temperature tends asymptotically towards  $T_c$ . The best fits to this equation for GaInAs and SiGe layers grown by chemical vapor deposition indicates that the critical temperature  $T_c$  are  $\sim 620$  and  $\sim 640^\circ\text{C}$ , respectively.<sup>(19)</sup> However, for very small strains, the growth conditions approach those of homoepitaxy: the roughening transition temperature increases significantly for decreasing areal strain energies and strongly depends on the materials system. Tersoff and LeGoues<sup>(20)</sup> also recognized that dislocation generation and roughening are two mechanisms that compete during strain relaxation of epitaxial layers. They showed that surface roughening is thermally activated and that the activation barrier scales as  $f^{-4}$  while other mechanisms of dislocation nucleation typically yield an  $|f|^{-1}$  dependency.

These important findings of Bangert and co-workers<sup>(19)</sup> as well as Tersoff and LeGoues<sup>(20)</sup> clearly indicate that the microstructure and the crystal quality of a strain-balanced multilayer will depend critically on the layer composition and thicknesses, the growth temperature  $T_s$ , and the growth rate. A detailed understanding of the possible strain relaxation mechanisms for these materials systems is therefore

necessary to achieve the growth of high quality heterostructures to be used for the fabrication of reliable devices.

The combination of GaInP(tensile) / InAsP(compressive) layers on InP(001) is a simple, technologically important, materials system where spinodal decomposition or phase separation are not expected aside from the possible formation of a thin interfacial layer of quaternary material. Strong periodic lateral modulations have been reported in strain-compensated  $\text{Ga}_{0.15}\text{In}_{0.85}\text{P}/\text{InAs}_{0.30}\text{P}_{0.70}$  multilayers grown on InP(001) at 650 °C by atmospheric-pressure organometallic vapor-phase epitaxy (OMVPE) using phosphine and arsine as the group-V sources.<sup>(17)</sup> More recently, modulation-free structures have been realized by low-pressure OMVPE (LP-OMVPE) using the same hydrides at a significantly reduced growth temperature of 550 °C<sup>(1)</sup> and by gas-source molecular beam epitaxy (GSMBE) in the 420 to 460 °C temperature range.<sup>(4)</sup> Jiang and Yu<sup>(2)</sup> also reported that sharp x-ray diffraction satellite peaks for InAsP/InP/GaInP multilayers could be obtained by LP-OMVPE at 550 °C although they did not provide direct evidence of flat layers. Very recently, Patriarche et al.<sup>(21)</sup> demonstrated by TEM analyses that this approach, consisting of inserting small amounts of lattice-matched material between the layers, can efficiently reduce interface undulations for 6-period samples. Finally, our group has recently reported that thin (10-periods) modulation-free structures with small misfit strains ( $|f| = 0.4\%$ ) in the layers could be grown by LP-OMVPE at 620 °C. We adjusted the absorption spectra of these multilayer structures with a solution to the Schrödinger equation using the Bastard-Marzin model to determine the energy band offset for this new materials system.<sup>(22)</sup> However, no systematic study to determine the stable and unstable growth conditions for strain-compensated GaInP/InAsP structures has been reported.

In this article, we report the results of an investigation of the various mechanisms responsible for the strain relaxation of LP-OMVPE grown strain-compensated GaInP/InAsP multilayers using a combination of transmission electron microscopy (TEM), high-resolution x-ray diffraction (HRXRD), and reciprocal lattice mapping (RLM). We examined separately the effect of the misfit strain  $f$  as well as the total strain energy  $\varepsilon_T$  on the strain relaxation mechanisms. We also investigated the effect of the growth temperature  $T_s$  on roughening. For the structures composed of a small number of superlattice periods,  $N = 10$ , TEM and HRXRD indicate that strain relaxation occurs essentially through interface alloy mixing for increasing misfit strain values (at least up to  $|f| = 1\%$ , the largest strain used in these experiments). In comparison, when the magnitude of the misfit strain is kept constant, increasing the number of periods eventually leads to a massive generation of dislocations in the multilayer. For example, with  $|f| = 0.75\%$ , coherency breakdown is observed around the 14 to 15<sup>th</sup> period for the 50-periods sample. Finally, we observed that the growth temperature  $T_s$  had a drastic effect on the morphology of the layers : increasing  $T_s$  from 620°C to 680°C while keeping all other growth parameters constant introduced large periodic lateral thickness modulations as well as dislocation clusters in the structures. These results could be used as guidelines for the design of highly perfect and reliable device structures grown by LP-OMVPE.

## 7.4 Experiment

All films were grown in a low-pressure cold-wall organometallic vapor-phase epitaxy reactor described previously<sup>(23)</sup> using trimethylindium and trimethylgallium as the group-III precursors, and phosphine and tertiarybutylarsine as the group-V sources. The samples were grown on S-doped InP(001) substrates using Pd-purified hydrogen

as the carrier gas. The reactor pressure was maintained at 40 Torr while the trimethylindium partial pressure was 2.1 mTorr. The V to III partial pressure ratio varied slightly with the composition of the layers and ranged from 225 to 255. The total flow rate in the reactor was maintained at 3000 sccm. The gas switching sequence has been optimized as described previously.<sup>(22)</sup>

The sample structures, summarized in Table 7.1, were chosen to investigate separately the effects of the magnitude of the misfit strain and the strain energy on the relaxation mechanisms. The areal strain energy of a multilayered structure increases continuously with thickness, independent of the sign of the misfit strain  $f$ . The total elastic energy per unit area stored in the multilayer is given by the summation of the energy in each layer as<sup>(10)</sup>

$$\varepsilon_T = 2G \left( \frac{1+\nu}{1-\nu} \right) \sum_i f_i^2 h_i \quad (7.1)$$

where  $f_i$  and  $h_i$  are respectively the misfit strain and the thickness of layer  $i$ ,  $G$  is the shear modulus, and  $\nu$  is the Poisson ratio. For GaInP and InAsP layers of equal thicknesses, using the elastic constants of InP introduces an error of less than 1 % on the evaluation of the elastic energy. It is therefore justified to compare only the value of the summation for our samples (Table 7.1). There is a factor of 20 in the total areal strain energy between samples IGAP17 and IGAP25. In addition, several combinations of strains and number of periods can be used to obtain comparable strain energies in the structures. The average misfit strain,  $\bar{f} = (f_1 h_1 + f_2 h_2) / (h_1 + h_2)$ , where  $f_{1(2)}$  and  $h_{1(2)}$  are respectively the misfit strain and the thickness of the GaInP (InAsP) layer, has been kept near zero to maximize the critical thickness for the generation of dislocations. We focused our work on the case where  $f_1 = -f_2$  (which implies that



**Table 7.1 :** Structural characteristics of the  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}/\text{InAs}_y\text{P}_{1-y}$  multilayer samples.  $T_s$  is the growth temperature. The composition  $x$  and  $y$  are adjusted to obtain the desired misfit strain  $f$ .  $N$  refers to the number of superlattice periods. All GaInP and InAsP layers are nominally 8-9 nm thick. Samples IGAP17 to IGAP25 are capped with a 500 nm thick Zn-doped InP layer. Samples IGAP26 to IGAP28 are capped with a 100 nm thick undoped InP layer.  $\sum f_i^2 h_i$  is proportional to the areal strain energy and has been computed assuming layers that are 9 nm thick.

Sample	$T_s$ (°C)	$f$ (%)	$x$ (%)	$y$ (%)	$N$	$\sum f_i^2 h_i$ (nm)
IGAP17	620	0.50	8.4	15.5	10	$2.25 \times 10^{-3}$
IGAP18	620	0.50	8.4	15.5	20	$4.50 \times 10^{-3}$
IGAP19	620	0.50	8.4	15.5	50	$1.13 \times 10^{-2}$
IGAP20	620	0.75	12.3	23.3	10	$5.06 \times 10^{-3}$
IGAP21	620	0.75	12.3	23.3	20	$1.01 \times 10^{-2}$
IGAP22	620	0.75	12.3	23.3	50	$2.53 \times 10^{-2}$
IGAP23	620	1.0	16.1	31.1	10	$9.00 \times 10^{-3}$
IGAP24	620	1.0	16.1	31.1	20	$1.80 \times 10^{-2}$
IGAP25	620	1.0	16.1	31.1	50	$4.50 \times 10^{-2}$
IGAP26	680	0.75	12.3	23.3	20	$1.01 \times 10^{-2}$
IGAP27	650	0.75	12.3	23.3	20	$1.01 \times 10^{-2}$
IGAP28	620	0.75	12.3	23.3	20	$1.01 \times 10^{-2}$

$h_1 = h_2$ ) although other combinations of layer thicknesses and strains are possible for strain-compensated structures. For all samples, the nominal layer thicknesses have been set between 8 and 9 nm, just below  $h_c$  for a 1.0% misfit strain, to avoid the generation of misfit dislocations at each interface. Misfit strains  $|f|$  ranging from 0.5 to 1.0 % and number of periods  $N$  from 10 to 50 were investigated. Following the characterization of samples IGAP17 to IGAP25, one sample structure, with  $|f| = 0.75$  and  $N = 20$ , has been grown at three different substrate temperatures  $T_s$  to investigate the roughening transition temperature.

Following an initial 10 min. anneal under  $\text{PH}_3$  at the growth temperature  $T_s$ , a  $\sim 100$  nm thick InP buffer layer is grown first to obtain a flat InP surface and to bury any residual contamination. The multilayer is then grown and capped with another InP layer. Samples IGAP17 to IGAP25 were designed as p-i-n heterojunctions for the fabrication of Stark effect optical modulators and, following the growth of a  $\sim 50$  nm thick nominally undoped InP spacer on top of the multilayer, the remaining of the 500 nm thick cap layer is doped with  $\sim 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  Zn. Samples IGAP26 to IGAP28 are capped with a 100 nm thick undoped InP layer.

The structural properties of the multilayers were investigated using TEM, HRXRD, and RLM. TEM specimens were prepared in cross-section with  $[1\bar{1}0]$  surface normals and in plan-view using conventional mechanical polishing followed by room-temperature low-angle ( $4^\circ$ ) Ar ion milling at 5 keV in a Gatan precision ion polishing system (PIPS). The ion energy was gradually reduced during the final stages of thinning to minimize sample damage. Images were recorded at 300 kV on a Philips CM30 microscope.

High-resolution x-ray diffraction experiments were performed using a Philips triple-axis diffractometer with a Bartels four-crystals Ge monochromator in the 220 configuration. Cu  $K_{\alpha 1}$  radiation ( $\lambda = 0.1540597$  nm) with an angular divergence of  $\sim 12$  arc-s and a wavelength spread ( $\Delta\lambda/\lambda$ ) of  $\sim 7 \times 10^{-5}$  was incident at an angle  $\omega$  with respect to the sample surface. Overview  $\omega$ - $2\theta$  scans (where  $\theta$  is the diffraction angle) were performed using a wide aperture ( $2^\circ$ ) detector with a rotation rate twice that of the sample. In order to investigate the orientation dependence of scattering distributions from the films, the detector acceptance angle was reduced to  $\sim 12$  arc-s by placing a two-reflection Ge crystal analyzer between the sample and the detector. High-resolution reciprocal space maps were obtained by the successive acquisition of  $\omega$ - $2\theta$  scans centered at different values of  $\omega$ . Measured intensities are plotted as two-dimensional contour maps as a function of the reciprocal wavevectors  $k$  parallel ( $k_{\parallel}$ ) and perpendicular ( $k_{\perp}$ ) to the surface.

## 7.5 Results

A combination of TEM and HRXRD analyses was used to examine the microstructure and the strain relaxation in the heterostructures. HRXRD allows to determine quantitatively the strain levels and compositions, and to quantify the strain relaxation. It is also quite sensitive to the initial stages of relaxation, especially when performing RLM in the triple-axis geometry. In contrast, TEM allows a direct observation of the multilayer structure and is particularly useful to observe layer non-uniformities and the defect propagation through the multilayer.

HRXRD overview  $\omega$ - $2\theta$  scans were performed on all samples for the 004, 115+ (high exit angle), and 115- (low exit angle) geometries and for two orthogonal

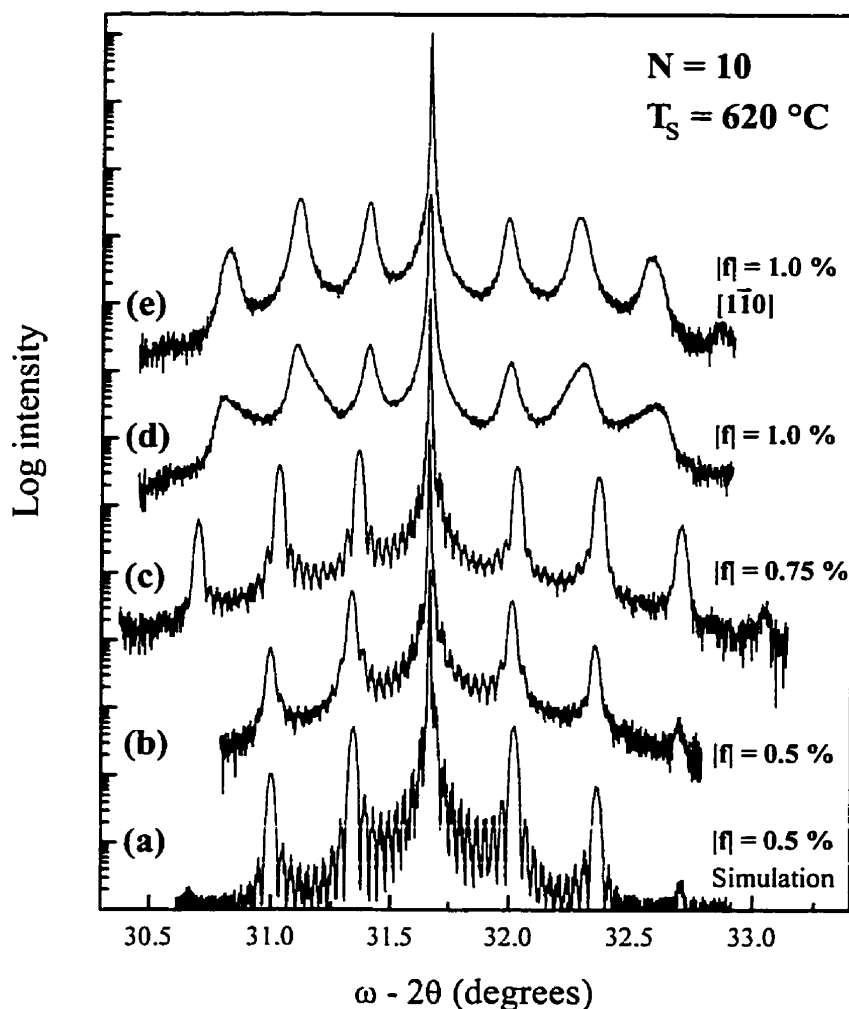
azimuthal  $\langle 110 \rangle$  directions. Similarly, orthogonal reciprocal lattice maps were recorded for the 004 and  $\overline{2}24$  (low exit angle)<sup>c</sup> reflections to investigate the relaxation state of the multilayers and to verify any relaxation anisotropy. The  $\overline{2}24$  reflection is highly asymmetric and very sensitive to the initial stages of strain relaxation.<sup>(24)</sup> Cross-section TEM observations were performed on all samples with the optical axis near  $[1\overline{1}0]$ .

### 7.5.1 Effect of the magnitude of the misfit strain $|f|$ on the microstructure and the crystalline quality of the multilayers

The effect of the magnitude of the misfit strain,  $|f|$ , on the microstructure and the crystalline quality of the multilayers can be seen in Figure 7.1 that shows the 004 HRXRD  $\omega$ - $2\theta$  curves obtained with an open detector for 10-periods samples ( $N = 10$ ) with misfit strains of 0.5, 0.75, and 1.0 % in both GaInP (tensile strain) and InAsP (compressive strain) layers. These curves show that the structures are almost perfectly strain-compensated as the 0-order superlattice peak nearly coincides with that of the substrate for all samples. Nevertheless, significant differences can be observed in the various features of the HRXRD curves when the magnitude of the misfit strain increases.

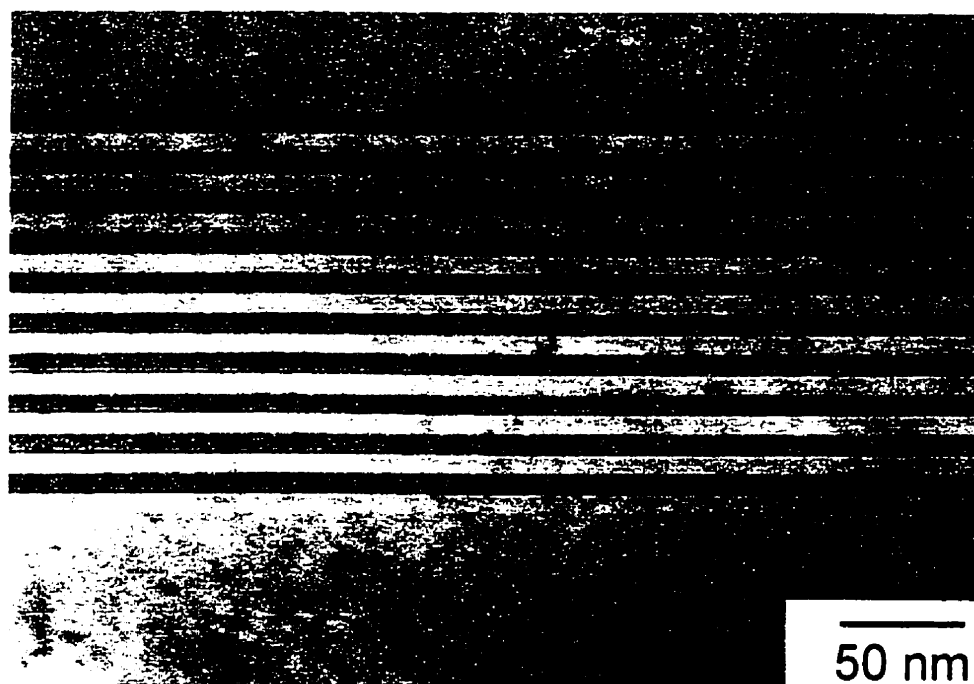
---

<sup>c</sup> The low and high exit angle geometries provide the same structural information. However, the low-exit angle configuration, in addition to being more surface sensitive, provides additional practical advantages including a smaller irradiated area thus facilitated sample positioning and an experimental geometry that is less sensitive to the diffractometer alignment.



**Figure 7.1 :** High-resolution x-ray diffraction 004  $\omega$ -2 $\theta$  scans of 10-period GaInP/InAsP multilayers for misfit values of 0.5, 0.75, and 1.0% along azimuthal  $\langle 110 \rangle$  directions. (a) Dynamical simulation for sample IGAP17 ( $|f| = 0.5\%$ ). Experimental scans with the x-ray beam incident along the  $[110]$  direction for (b) sample IGAP17 ( $|f| = 0.5\%$ ), (c) IGAP20 ( $|f| = 0.75\%$ ), and (d) IGAP23 ( $|f| = 1.0\%$ ). Curve (e) shows the scan for sample IGAP23 ( $|f| = 1.0\%$ ) with the x-ray beam incident along  $[1\bar{1}0]$ . All samples were grown at  $T_s = 620^\circ\text{C}$ .

Very sharp satellite peaks as well as finite thickness interference fringes are clearly visible for samples IGAP17 ( $|f| = 0.5\%$ ) and IGAP20 ( $|f| = 0.75\%$ ). The presence of these fringes indicates abrupt interfaces with uniform and flat lattice planes. A simulation of the HRXRD  $\omega$ - $2\theta$  curve for sample IGAP17 ( $|f| = 0.5\%$ ), performed using the Takagi-Taupin<sup>(25-26)</sup> dynamical formalism and assuming perfectly abrupt and coherent interfaces, is shown in Figure 7.1 for comparison. The measured and simulated curves are in very good agreement with respect to the angular position and the relative intensities for all satellite peaks and finite thickness interference fringes. Since there are several adjustable parameters for this strain-compensated structure, the simulations of the 004 and 115 curves have been performed self-consistently to deduce the exact thicknesses and compositions of the layers. The relative thicknesses of the GaInP and InAsP layers as well as the thickness of the cap layer were also determined independently from TEM observations to reduce the number of adjustable parameters. The multilayer structure determined from this simulation is  $440 \text{ nm InP} / (7.9 \text{ nm Ga}_{0.07}\text{In}_{0.93}\text{P} / 7.3 \text{ nm InAs}_{0.15}\text{P}_{0.85}) \times 10 / \text{InP}$ . The layer compositions and thicknesses are very similar to those for the planned structure (Table 7.1). From these thicknesses and the growth times, we confirm<sup>(27)</sup> that the growth rate of the InAsP alloy is the same as that of InP for the As fractions used in these experiments, as expected for mass transport limited growth. We also obtained an approximate 8% increase in the growth rate of  $\text{Ga}_{0.07}\text{In}_{0.93}\text{P}$  with respect to InP. An example of these high quality structures is presented in Figure 7.2 which shows a cross-section TEM bright-field ( $g = 00\bar{2}$ ) image of sample IGAP20 ( $N = 10$ ,  $|f| = 0.75\%$ ). All layers are very uniform and all interfaces are very well defined. Diffraction contrast analysis in TEM revealed no dislocations or other extended defects in the layers.



**Figure 7.2 :** Cross section transmission electron micrograph (bright field,  $g = 00\bar{2}$ ) of sample IGAP20 ( $|f| = 0.75\%$ ,  $N = 10$ ,  $T_s = 620^\circ\text{C}$ ).

Figure 7.1 also shows that the x-ray satellite peaks are much broader and that the finite thickness interference fringes completely disappear when  $|f| = 1.0\%$ . However, there are no significant differences in the TEM images of that sample when compared to that of Figure 7.2. No dislocations are visible; the interfaces are well defined and the layers are very flat within the resolution of TEM. Microscopic interface roughness and significant lattice plane bending near the interfaces are therefore certainly responsible for the loss of the fine features in the HRXRD curves. We also noted a significant anisotropy in these films as shown in the HRXRD curves of Figure 7.1. While the satellite peaks are almost symmetric in the  $\omega$ - $2\theta$  curve for the  $[1\bar{1}0]$  direction, these peaks are much distorted for a scan with the x-ray beam incident along the  $[110]$  direction. These very broad and asymmetric peaks indicate that significant lattice

distortions or small undulations are favored in one of the  $\langle 110 \rangle$  directions. All these experimental findings suggest that strain relaxation in these structures, for a small number of layers ( $N=10$  to  $20$ ), occur through the development of interface non-homogeneities.

High-resolution reciprocal lattice maps were recorded to determine the scattering distributions of the films. Figure 7.3 shows the reciprocal lattice maps in the vicinity of the  $\overline{224}$  Bragg peak for samples IGAP17 ( $|f| = 0.5\%$ ) and IGAP23 ( $|f| = 1.0\%$ ). Diffracted intensity distributions are plotted as iso-intensity contours as a function of the reciprocal space wavevectors  $k$  parallel ( $k_{\parallel}$ ) and perpendicular ( $k_{\perp}$ ) to the surface. The substrate and the film scattering distributions are perfectly aligned in the  $k_{\parallel}$  direction, indicative of negligible in-plane strain relaxation (within the detection limit of the instrument,  $\sim 5 \times 10^{-5}$ ).<sup>d</sup> For sample IGAP17, the diffraction contours are nearly symmetric except for the elongation along the growth direction due to crystal finite thickness effects. As in the  $\omega$ - $2\theta$  curves of Figure 7.1, we observe that the substrate and the 0-order superlattice peaks almost coincide thus complicating the analysis of the scattering distributions attributed to the epilayers in the  $\omega$  and  $k_{\parallel}$  directions. The lateral broadening of the main peak (including the multilayer and the substrate scattering) is comparable to that of a bare InP(001) substrate, indicating an almost perfect multilayer. The higher-order satellite peaks are well defined and very narrow. Thickness fringes are also observed as diffracted intensity contours periodically positioned along the film growth direction. For sample IGAP23 ( $|f| = 1.0\%$ ), the

---

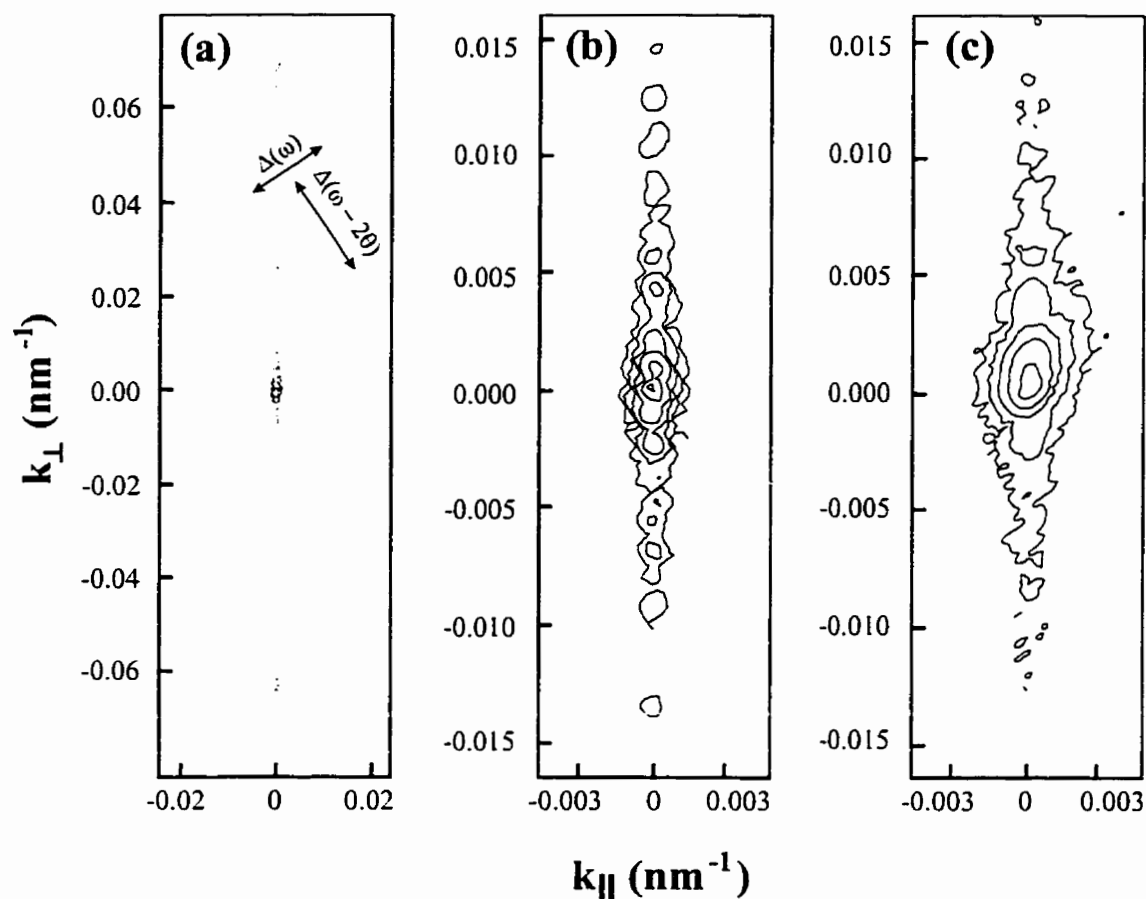
<sup>d</sup> Since the 0<sup>th</sup>-order superlattice-peak and the substrate-peak almost coincide for strain-compensated structures, the determination of the in-plane relaxation from the asymmetric  $115$   $\omega$ - $2\theta$  curves is nearly impossible. RLM is therefore essential to quantify the strain-relaxation of these structures.



scattering distribution of the film and the substrate are well aligned in the  $k_{\parallel}$  direction indicating no difference in the lateral lattice parameters. However, the main satellite peak is considerably broader than for sample IGAP17, indicative of lateral variations in the lattice spacing and orientation, in agreement with the results shown in the  $\omega$ - $2\theta$  curves of Figure 7.1. Since no dislocations are visible by cross-section TEM in that sample, this broadening can be attributed to significant strain variations, probably near the interfaces. We also note that the finite thickness interference fringes fade out very rapidly, as expected for samples with lower quality interfaces.

#### **7.5.2 Effect of the areal strain energy ( $\epsilon_T$ ) on the microstructure and the crystalline quality of the multilayers**

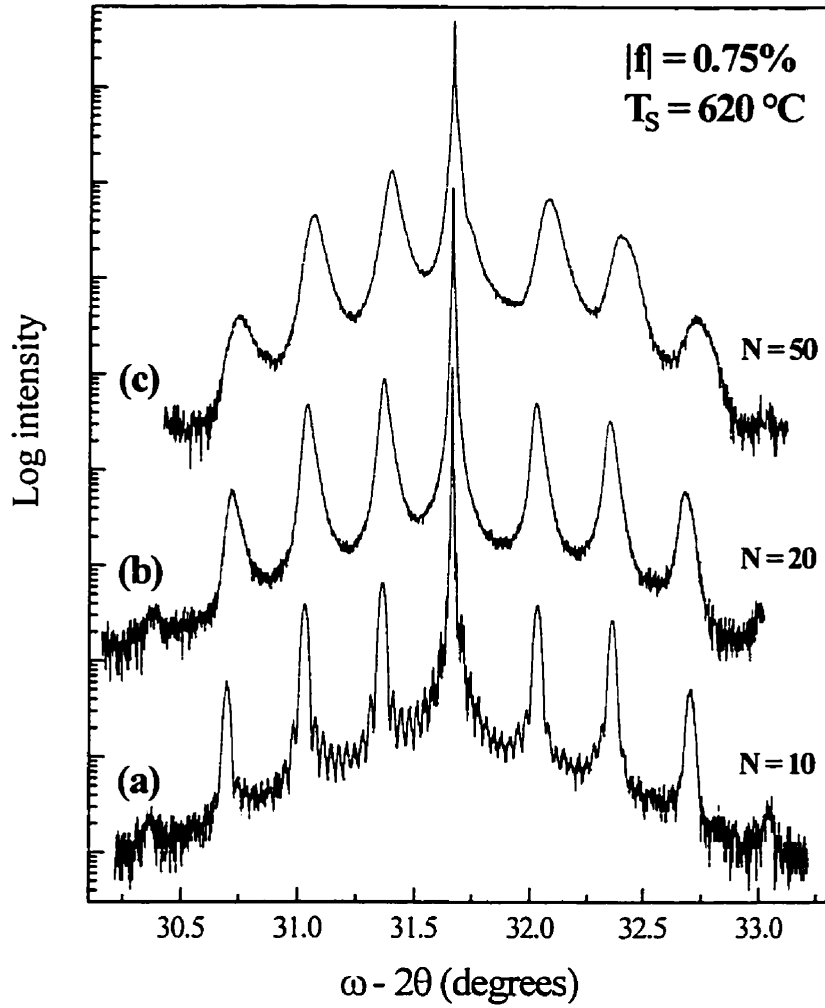
The HRXRD  $\omega$ - $2\theta$  scans near the 004 Bragg peak for samples consisting of  $N = 10, 20$ , and  $50$  periods with the misfit strain in the layers  $|f| = 0.75\%$  are presented in Figure 7.4. All structures are, again, fairly well strain-compensated as the 0-order superlattice peak appears at an angle only slightly larger than that of the InP substrate, corresponding to an average tensile misfit strain of  $\sim 550$  ppm for the whole multilayer. Increasing the number of superlattice periods and consequently the total strain energy stored in the heterostructure while keeping the same misfit strain values has a considerable effect on the crystalline quality of the samples. While, as already remarked, very sharp satellite peaks and well defined finite thickness interference fringes are visible for the 10-periods sample, the peaks broaden and the fringes disappear when increasing  $N$  to 20 and 50 periods. From diffraction theory, it is expected that superlattice satellite peaks of perfect crystalline layers get sharper when increasing  $N$ . In parallel, the finite thickness interference fringes spacing will decrease and they may eventually become difficult to distinguish, especially for  $N = 50$  periods.



**Figure 7.3 :** High resolution reciprocal lattice maps around the  $\overline{22}4$  Bragg peak. (a) Large area map for sample IGAP17 ( $|f| = 0.50\%$ ,  $N = 10$ ,  $T_s = 620^\circ\text{C}$ ). Expanded view of the scattering distribution of the substrate and zero-order peak regions are also shown for (b) sample IGAP17 ( $|f| = 0.50\%$ ,  $N = 10$ ,  $T_s = 620^\circ\text{C}$ ) and (c) sample IGAP23 ( $|f| = 1.0\%$ ,  $N = 10$ ,  $T_s = 620^\circ\text{C}$ ). Successive isointensity contours correspond to 1600, 800, 200, 50, 12, and 3 counts  $\text{s}^{-1}$ .

The significant broadening of the superlattice peaks observed in Figure 7.4 (for  $N > 10$ ) therefore clearly indicates that the layers are considerably degraded for increasing  $N$ .

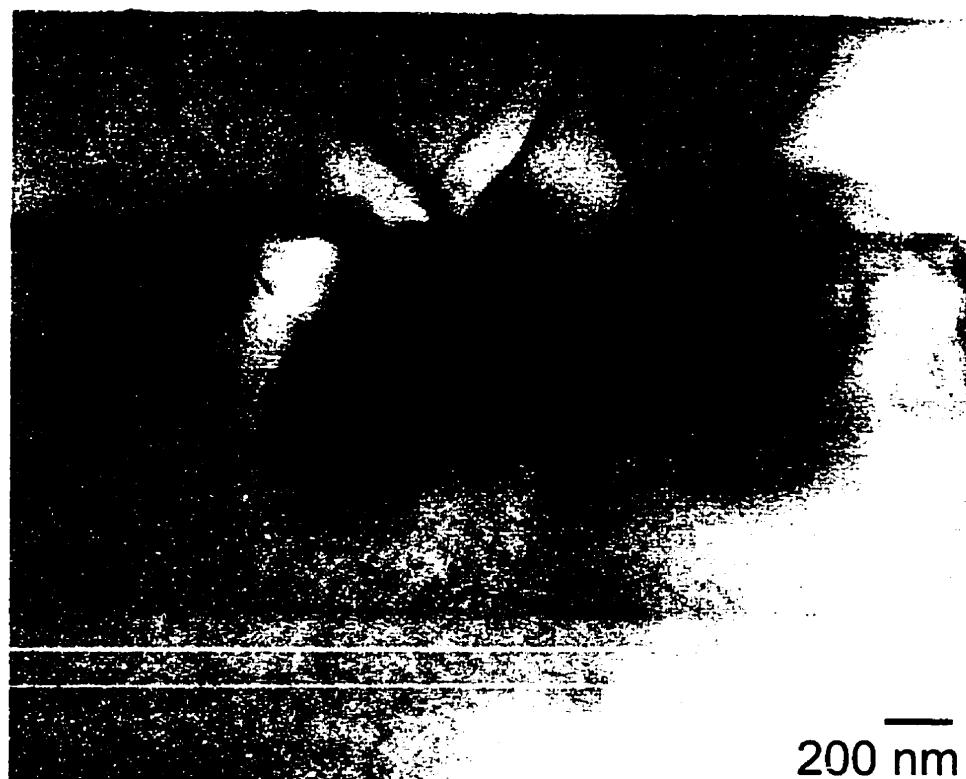
The cross-section TEM observations on samples IGAP20 ( $N = 10$ ) (Figure 7.2) and IGAP21 ( $N = 20$ ) indicate that these structures are of very high crystalline quality. The interfaces are sharp and no extended defects are visible. In contrast, sample IGAP22 ( $N = 50$ ) contains a high number of extended defects as shown in Figure 7.5. The bright field  $g = 00\bar{2}$  image of Figure 7.5(a) shows that the first layers are quite flat. Small thickness fluctuations in the epilayers then develop. These fluctuations are followed by a massive generation of dislocations among which several will thread to the cap layer and eventually the top surface. Several defective regions like the one depicted in Figure 7.5(a) are initiated around the 14 to 15<sup>th</sup> period and are distributed along the plane of the multilayer. This indicates that the structures can be in a metastable state since all layers are perfectly flat and no dislocations are visible in the 20-periods sample. Other “minor” defects, like the thickness fluctuations visible in Figure 7.5(a) at the right of the large defective region in the topmost layers are also present in the multilayer.



**Figure 7.4 :** High-resolution x-ray diffraction 004  $\omega$ - $2\theta$  scans of GaInP/InAsP multilayers with  $|f| = 0.75\%$  for (a) sample IGAP20 ( $N = 10$ ), (b) sample IGAP21 ( $N = 20$ ) and (c) sample IGAP22 ( $N = 50$ ) with the x-ray beam incident along the  $[110]$  direction. All samples were grown at  $T_s = 620^\circ\text{C}$ .



(b)



**Figure 7.5:** Cross section transmission electron micrographs of sample IGAP22 ( $|f| = 0.75\%$ ,  $N = 50$ ,  $T_s = 620$  °C). (a) Bright field,  $g = 00\bar{2}$  and (b) bright field,  $g = \bar{2}\bar{2}0$ .

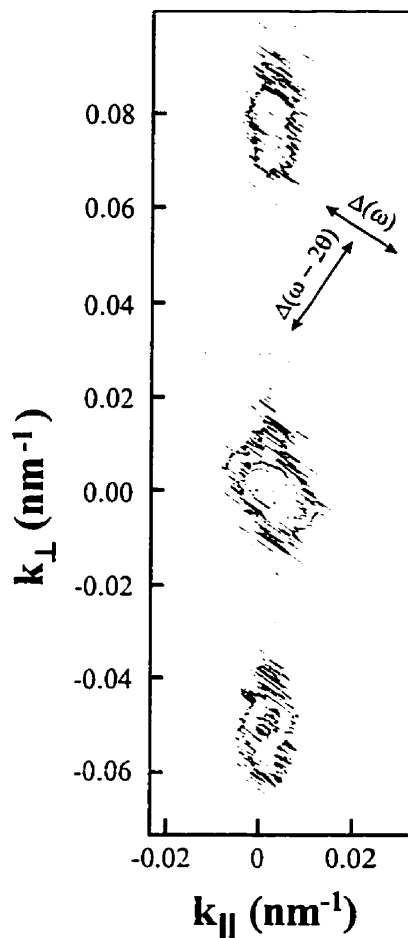
No misfit dislocations or other extended defects are visible at the buffer/multilayer interface or within the first 10 periods using the 2-beam  $g = \overline{2}20$  diffraction condition (Fig. 7.5(b)). However, a large number of dislocations is detected in the highly defective regions similar to that shown in Figure 7.5(a). The diffraction contrast using the  $g = \overline{2}20$  diffraction conditions is extremely sensitive to the strain fields and Figure 7.5(b) shows highly contrasted zones (bright/dark) that are well correlated with the heterostructure morphology (Figure 7.5(a)). The unstrained InP cap layer, on the other hand, contains several threading dislocations but shows almost no strain-related contrast fluctuations like the ones described above. Despite these large defects and layer thickness fluctuations, the whole multilayer is almost perfectly flat; the cap layer smoothens nearly completely any remaining thickness fluctuations (of the order of 50 nm in amplitude) after the growth of the GaInP/InAsP multilayer (Fig. 7.5(b)).

The reciprocal lattice map around the 224 Bragg peak<sup>e</sup> for sample IGAP22 ( $N = 50$ ) (Figure 7.6) shows that the superlattice peaks are quite well aligned with the substrate peak in the  $k_{\parallel}$  direction. The intensities of the superlattice peaks are greatly decreased with respect to the substrate peak in comparison with thinner samples and the peaks are much broader compared to those shown in Figure 7.3. This view of the central peaks also shows that the isointensity contours of the 0-order superlattice peak are elongated in the  $\omega-2\theta$  and the  $\omega$  scan directions. This broadening is indicative of significant mosaicity and strain variations in the multilayer.<sup>(28-30)</sup> The interface quality

---

<sup>e</sup> The high exit angle geometry has been used because we measured almost no intensity for the film using the  $\overline{2}24$  reflection which has a higher surface sensitivity.

of this structure is also highly decreased as no finite thickness interference fringes are visible between the main superlattice peaks.



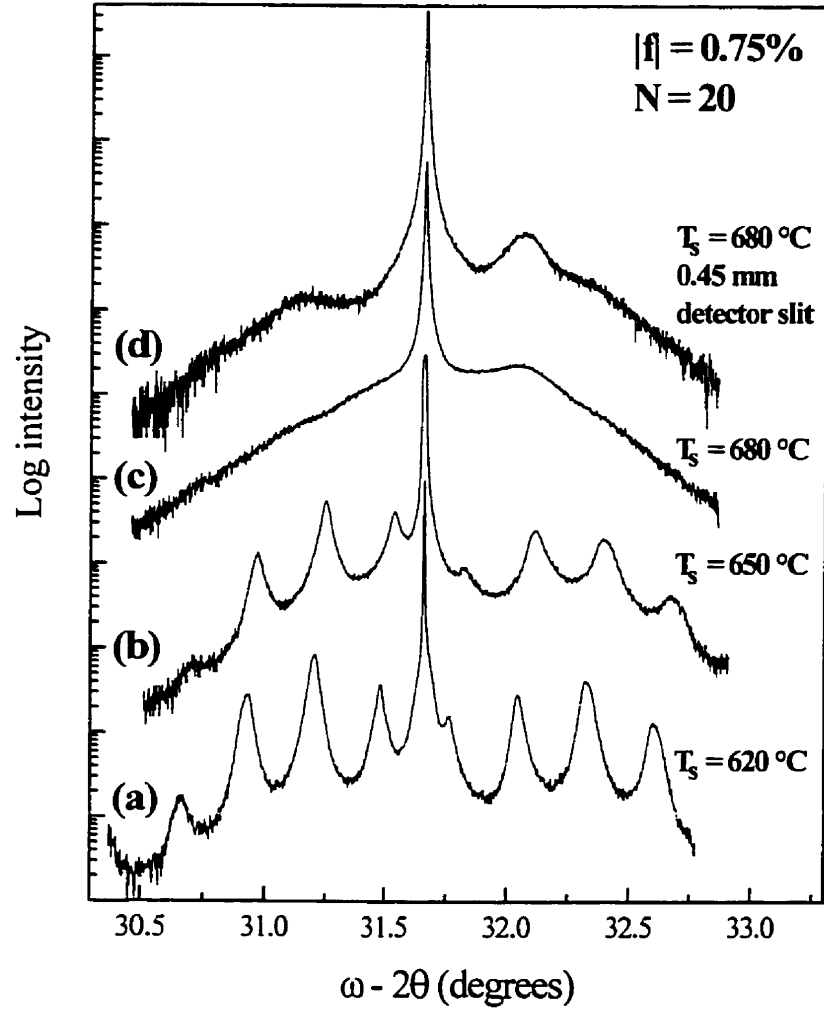
**Figure 7.6 :** High resolution large area reciprocal lattice map around the 224 Bragg peak for sample IGAP22 ( $|f| = 0.75\%$ ,  $N = 50$ ,  $T_s = 620$  °C). Successive isointensity contours correspond to 1600, 800, 200, 50, 12, and 3 counts  $s^{-1}$ .



### 7.5.3 Effect of the growth temperature $T_s$ on the microstructure and the crystalline quality of the multilayers

Increasing the growth temperature while keeping all other growth parameters constant ( $|f| = 0.75\%$ ,  $N = 20$ ) has a drastic effect on the heterostructure quality as shown in the HRXRD  $\omega$ - $2\theta$  scans near the 004 Bragg peak (Figure 7.7). Although the strain compensation is not as perfect as for the previous series (average strain of about 2900 ppm), the superlattice peak widths for sample IGAP28 ( $T_s = 620^\circ\text{C}$ ) are comparable to those of sample IGAP21 (Figure 7.4) which has the same structure and has been grown under the same conditions.

When the growth temperature is increased to  $T_s = 650^\circ\text{C}$ , the HRXRD curves show some broadening and an intensity decrease for the high order superlattice peaks. A further increase in  $T_s$  to  $680^\circ\text{C}$  causes significant strain-relaxation of the multilayer as the superlattice peaks are almost invisible using a large aperture detector. The substrate peak is still sharp in the high intensity region although it is bordered by a broad, low intensity, scattering distribution. Limiting the acceptance of the detector to  $0.15^\circ$  by placing a 0.45 mm slit in front of the detector allows to distinguish one higher-order superlattice peak on each side of the substrate peak. The scattering distributions associated to samples IGAP26 and IGAP27 are extremely broad and RLM was essentially useless for such highly imperfect layers. Indeed, the intensity levels are so low that only the substrate peak is clearly visible. In agreement with the results shown in Figure 7.7, we noted a significant broadening of the scattering distribution in the low contour levels near the substrate peak.



**Figure 7.7 :** High-resolution x-ray diffraction 004  $\omega$ - $2\theta$  scans of GaInP/InAsP multilayers with  $|f| = 0.75\%$  and  $N = 20$  periods with the x-ray beam incident along the  $[110]$  direction. (a) Sample IGAP28 ( $T_s = 620^\circ\text{C}$ ), (b) sample IGAP27 ( $T_s = 650^\circ\text{C}$ ), and (c) sample IGAP26 ( $T_s = 680^\circ\text{C}$ ). A 0.45 mm slit was positioned in front of the detector to obtain curve (d) for sample IGAP26 ( $T_s = 680^\circ\text{C}$ ).

These HRXRD curves can be easily rationalized when looking at the cross-section TEM images of the samples. Sample IGAP28 ( $T_s = 620^\circ\text{C}$ ), as expected from the results of the previous sub-section, contains no dislocations or other extended defects when examined in cross-section. Figure 7.8 shows that the situation is quite different for samples IGAP27 ( $T_s = 650^\circ\text{C}$ ) and IGAP26 ( $T_s = 680^\circ\text{C}$ ). In sample IGAP27, we clearly see that the interface sharpness decreases significantly with thickness. Two types of thickness fluctuations can also be seen. Small, long-wavelength, perturbations are observed after the growth of about 10 to 11 periods (Figure 7.8(a), center region) where one type of layer becomes locally much larger than the other. These thickness fluctuations disturb the periodicity and certainly cause a serious broadening of the superlattice peaks and the loss of finite thickness interference fringes in the HRXRD curves. The second, more local, type of thickness fluctuation seen in that sample is observable in the top-right corner of Figure 7.8(a). The layers are severely bent and the interfaces are blurred but no dislocations are visible using diffraction contrast analysis in TEM.

The cross section TEM images of sample IGAP26 are shown in Figure 7.8(b) and (c). The bright-field  $g = 00\bar{2}$  image (Fig. 7.8(b)) reveals strong interface undulations. These undulations begin after the growth of about 3 to 4 superlattice periods and their magnitude increases thereafter. The lattice planes are sufficiently bent to observe the typical strain-related dark/bright contrast on the top and the bottom of the multilayer. This contrast effect arises from the local changes of the deviation parameter (from the Bragg conditions) in the structure due to the lattice deformations. Figure 7.8(b) also shows that the growth of the InP cap layer on the roughened surface smoothens completely the lateral thickness fluctuations. Observations over large regions show that the period of the undulation is of the order of 550 nm with a peak-



(b)

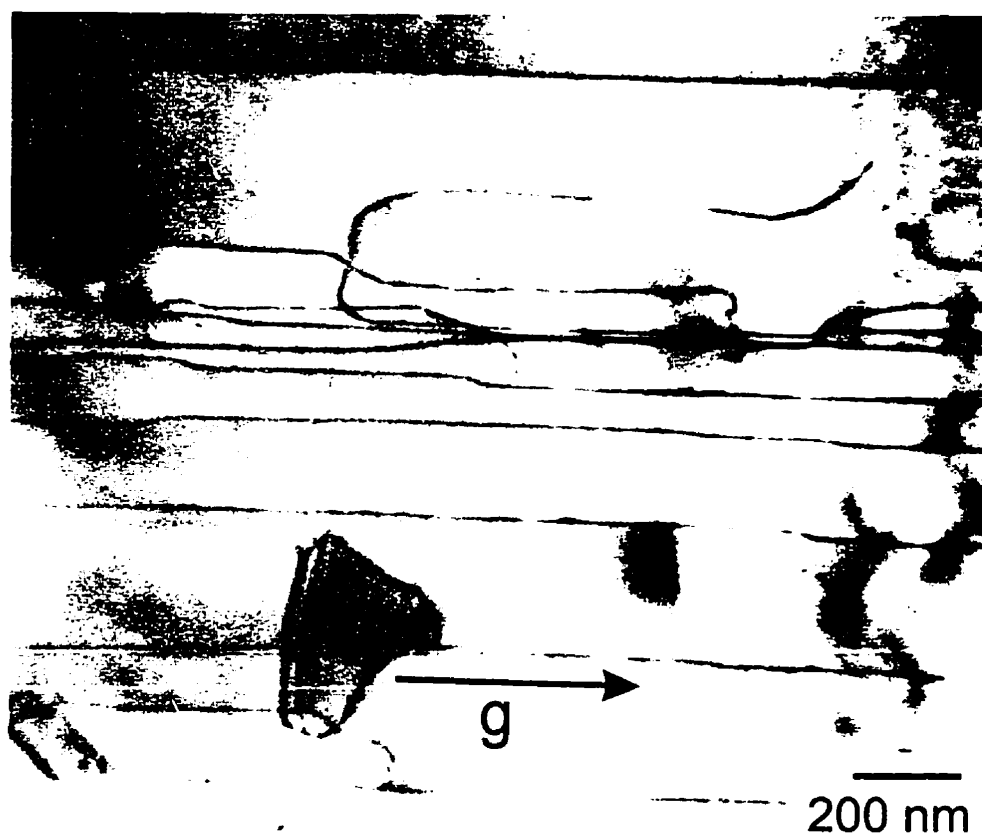




**Figure 7.8 :** Cross section transmission electron micrographs of samples with  $|f| = 0.75$  and  $N = 20$ . (a) Bright field ( $g = 002$ ) image of sample IGAP27 ( $T_s = 650$  °C) (4<sup>th</sup> to 20<sup>th</sup> periods), (b) bright field ( $g = 00\bar{2}$ ) image of sample IGAP26 ( $T_s = 680$  °C), (c) bright field ( $g = 220$ ) image of sample IGAP26 ( $T_s = 680$  °C).

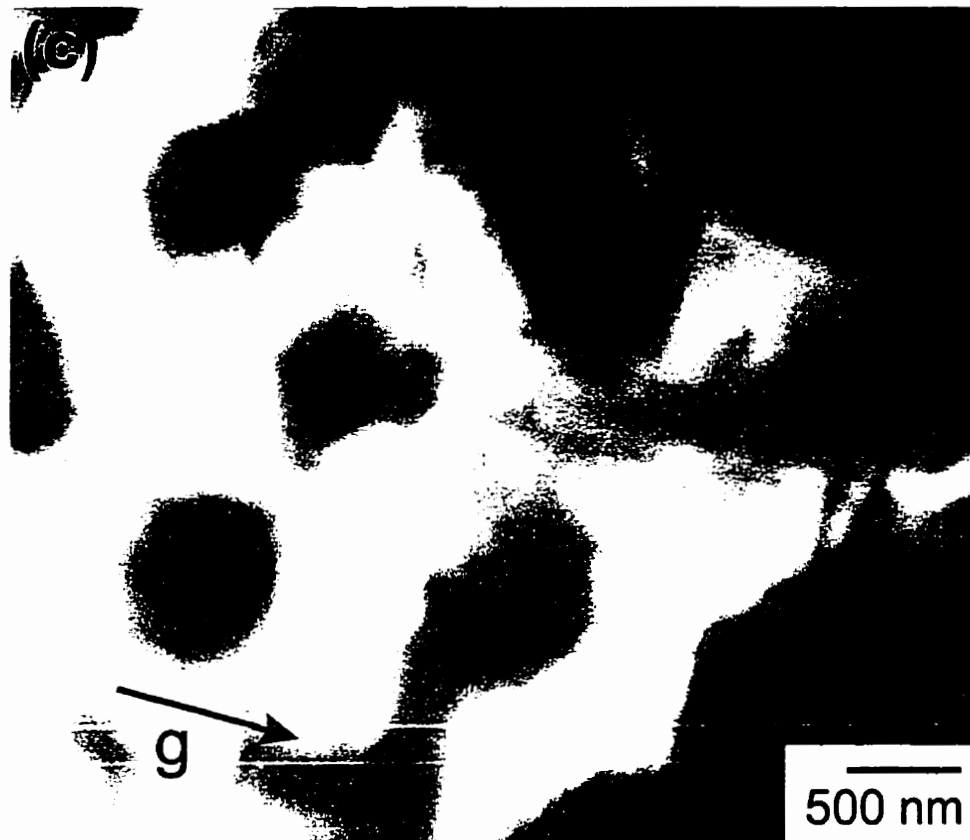
to-cusp amplitude after 20 periods of approximately 50 nm. As shown in the  $g = 220$  bright field image, no dislocations are found at the buffer/multilayer interface and the first layers are essentially defect free. When the surface roughens, significant number of dislocations are generated, particularly in the cusp-like regions of the films.<sup>(31)</sup>

Further insight on the development of these lateral thickness undulations can be obtained by looking at samples using TEM in plan-view (Figure 7.9). Several misfit dislocations running mainly in the  $[1\bar{1}0]$  direction as well as other extended defects can be seen in the  $g = 2\bar{2}0$  image of Figure 7.9(a). This direction corresponds to the optical axis used for the cross-section TEM observations. Dark field observations of thick regions of the foil using two orthogonal  $g = 022$  diffraction vectors revealed significantly different contrast patterns. When the diffraction vector is aligned along  $[110]$ , dark and bright stripes are visible in the same direction as the long dislocation segments. In contrast, much shorter and less organized stripes are visible for a diffraction vector along the shorter dislocations. The stripes are associated with lateral strain fluctuations in the direction of the diffraction vector, and Figures 7.9(b) and (c) support the formation of anisotropic thickness fluctuations that are elongated in the  $[1\bar{1}0]$  direction.









**Figure 7.9 :** Plan view transmission electron micrographs of sample IGAP26 ( $|f| = 0.75$ ,  $N = 20$ ,  $T_s = 680^\circ\text{C}$ ). (a) Bright field,  $g = \bar{2}20$  image of a thin region of the foil. Dark field images of a thicker region of the foil are also shown for (b)  $g = 220$  and (c)  $g = \bar{2}20$ .

## 7.6 Discussion

The results presented in the previous section clearly indicate that the dominant strain relaxation mechanisms strongly depend on the sample structure and the growth conditions. No dislocations or undulations were observed for the 10-periods samples when the magnitude of the strain increased from  $|f| = 0.50$  to 1.0%. The broadening of the HRXRD  $\omega$ - $2\theta$  curves therefore suggests that strain relaxation occurred mainly through interface non-homogeneities. In contrast, for a given strain, increasing the number of periods increases the amount of elastic energy stored in the heterostructure and eventually leads to interface undulations and to the massive generation of dislocations. We also noted that increasing the growth temperature favors surface roughening and interface undulations, as expected for an energy activated process.

It is indeed now well recognized that planar surfaces under stress can decrease their energy through morphological changes, especially during the initial stages of relaxation.<sup>(20)</sup> Even though this increases the surface area, and consequently, the surface energy, a change in shape can allow some relaxation of the elastic energy, even without the generation of dislocations.<sup>(20,32)</sup> For long wavelength fluctuations, the energy lowering clearly dominates the increase in surface energy. This simply states that strained layers are fundamentally unstable against roughening.

The roughening process is thermally activated and its kinetics must be quite significantly disturbed by the incoming atoms during growth. The formation of interface undulations during crystal growth is similar to the initiation of Stranski-Krastanov growth and implies the migration of the surface species to reduce the total energy during growth. For a nominally flat initial substrate surface under a uniform

growth flux, roughening requires the introduction of steps or the formation of facets. On vicinal surfaces, step-bunching has recently been proposed as a possible mechanism responsible for interface undulations in Si/Ge atomic layer superlattices on Si(001).<sup>(33)</sup> Since the migration of species is necessary for the formation of surface undulations, this implies that some growth conditions that limit or modify surface diffusion could prevent the system from reaching thermodynamic equilibrium and will postpone the formation of undulations. This could lead to new approaches for temporary stabilization of the growing surface, especially when preparing complex multilayered structures.

While detailed descriptions of morphological instabilities are available for some materials systems in the case of a single strained layer on a substrate,<sup>(34)</sup> the roughening of multilayers, and in particular strain-compensated multilayers, is not as clear. As our results show, several complicated relaxation paths are possible for such multilayers. In a first attempt to the modeling of the roughening transition, Bangert et al.<sup>(19)</sup> computed the total elastic energy stored in the heterostructure by summing the energy of each strained layer. This approach allowed them to study the strain dependence of the roughening transition. While their model reproduced very well the asymptotic behavior at large strain energies, they noted significant differences at low strain energy values.

Our detailed structural characterization, however, shows that the main relaxation paths not only depend on the total strain energy but also on the magnitude of the strain in the layers for the growth at a given temperature. The comparison of the HRXRD curves of samples IGAP19 ( $|f| = 1.0\%$ ,  $N = 10$ ) and IGAP21 ( $|f| = 0.75\%$ ,  $N = 20$ ), for instance, clearly shows significant differences between two samples with the same

amount of elastic energy (Table 7.1). No dislocations are detected by TEM in both samples but the HRXRD data indicate that high strains can induce significant anisotropic atomic interface roughness (Figure 7.1). This observation is perfectly compatible with recent theoretical calculations that indicate that strain-induced relaxation via roughening strongly depends on  $|f|$  and can be highly anisotropic.<sup>(7,20)</sup>

We also observed that the structures can be in a metastable state. For example, with  $|f| = 0.75\%$ , a 20-periods sample is dislocation-free while the corresponding 50-periods sample starts to relax after the 14-15<sup>th</sup> period. Since the thicker sample spends a longer time in the reactor at the growth temperature than the 20-period sample, it is difficult, however, to rule out if this is purely an annealing effect or if the increase in strain energy during the growth of the subsequent layers allowed to overcome an energy barrier for the relaxation of the metastable multilayer. Annealing studies will be required to clarify the strain and temperature dependence of the relaxation of the metastable multilayers. Nevertheless, a reduction in the growth temperature should allow the growth of relatively thick metastable structures for device applications.

Even though highly defective regions are generated in the heterostructures and large thickness fluctuations are observed, the overall strain-compensated multilayers are generally relatively flat as shown in Figure 7.5(a). Moreover, the growth of the InP cap layer rapidly flattens any remaining thickness fluctuation (Figure 7.5(b)). The structures grown at a higher substrate temperature exhibit large thickness modulations. A closer look at the TEM images show that the peaks are rounded and that the troughs have a cusp-like shape. This shape allows stress relief in the rounded regions while the additional strain in the cusped regions is very localized and applies only to a small fraction of the material.<sup>(32,35)</sup> The thickness undulations are in antiphase in the barrier

and the well materials, and are amplified by the growth of the subsequent layers. This is generally understood as an effect of strain on surface diffusion and it suggests ways to improve the structural quality of the multilayers, for example with the addition of thin interlayers of unstrained materials.<sup>(21)</sup>

The TEM plan-view observations showed that the misfit dislocation densities are highly anisotropic with respect to the  $\langle 110 \rangle$  directions. Moreover, dark field observations using orthogonal diffraction vectors strongly suggest the formation of elongated features. The spacing between these ribbons (Figure 7.9(b)) corresponds relatively well with the period of the thickness fluctuations measured on the cross-section images (Figure 7.8(b)). Such ribbons have already been reported, for example, in GaInP/InAsP<sup>(17)</sup> and InGaAs/InP<sup>(36)</sup> multilayers on InP(001). Results found in the literature show that the wavelength of the thickness modulations strongly depends on growth technique and the growth conditions.<sup>(14,17,32,36-38)</sup> This indicates that, although an equilibrium shape could be calculated for simple structures,<sup>(20)</sup> growth kinetics generally controls the formation of the undulations. Observations on larger areas also indicated that the dislocation spacing is not uniform along the  $[110]$  direction: dislocations are grouped in some regions while they are relatively widely spaced in others. Although not a direct evidence, this may suggest that the average composition of the multilayer or the relaxation state (lattice spacing in the  $[110]$  direction) change laterally in the sample.

## 7.7 Conclusion

We have observed that, depending on the growth conditions and the sample structures, different mechanisms will contribute to the relaxation of the strain energy

for strain-compensated GaInP/InAsP multilayers on InP(001). It is possible to grow high structural quality multilayers with strain  $|f|$  of up to 1.0 % in the layers. However, for given growth temperature and strain, surface roughening introduces an upper limit to the number of periods that can be grown before major relaxation occurs.

Even though roughening occurs on a relatively large scale, the microscopic details of the basic phenomena occurring at the surface during growth are of fundamental importance. It is also necessary to find the growth conditions that will maximize the critical roughening temperature. When a variety of chemical species are involved, as in the case of OMVPE growth, the details of the growing surface will change the surface energies and, consequently, the evolution of the surface morphology. Since many parameters can be adjusted to tailor the surface properties during growth (including gas species, partial pressures, temperature, growth rate, and additives), OMVPE and GSMBE appear to be very promising techniques for making complex highly-strained metastable structures for advanced optoelectronic and microelectronic device applications.

## 7.8 Acknowledgments

The authors thank Professor Arthur Yelon and Dr. Yahya Ababou for valuable discussion and Professor Gilles L'Espérance for access to the Centre de caractérisation microscopique des matériaux (CM)<sup>2</sup> facilities for transmission electron microscopy experiments. The authors acknowledge technical assistance from J. Bouchard and R. Veillette. This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) of Canada and the Fonds pour la formation de chercheurs et l'aide à la recherche (FCAR) du Québec.

## Chapitre 8

### Synthèse et conclusions

L'objectif général de cette thèse était de contribuer à la caractérisation et à la modélisation des processus microscopiques de la croissance épitaxiale et des phénomènes de relaxation élastique et plastique dans les structures semi-conductrices. Ces objectifs ont été remplis en étudiant trois aspects particuliers de la croissance épitaxiale : la relaxation des contraintes par la génération de dislocations de désaccord paramétrique dans les multicouches InAsP/InP sur InP(001); la modélisation de la croissance épitaxiale dans un mode de propagation des marches sur les surfaces double-domaines; et la caractérisation de la microstructure et de la relaxation dans les multicouches à contraintes compensées GaInP/InAsP déposées sur InP(001).

Cette thèse constitue une contribution modeste à un domaine de recherche très vaste. Elle aborde des sujets d'importance dans le domaine de l'épitaxie des semi-conducteurs et les publications récentes des meilleurs groupes de recherche dans le domaine montrent bien que la modélisation de la croissance ainsi que l'étude de la relaxation des contraintes sont des sujets prioritaires. Les travaux présentés ici portaient aussi bien sur les aspects de modélisation de la croissance et de la relaxation des contraintes que sur le développement de techniques expérimentales à Polytechnique. Les principaux outils de caractérisation structurale étaient la diffraction de rayons x à haute résolution et la microscopie électronique en transmission. Nous



avons ainsi eu l'occasion, entre autres, d'entreprendre des mesures de diffraction de rayons x à triple-axe et de stimuler l'utilisation de la microscopie électronique en transmission pour la caractérisation de la relaxation des hétérostructures semi-conductrices fabriquées à Polytechnique.

L'objectif global de la thèse était clairement orienté sur les aspects de caractérisation structurale, en particulier en effectuant la microscopie électronique en transmission. Cependant, je dépendais de l'évolution des projets de recherche des autres membres du groupe pour la croissance des hétérostructures. Dans ce contexte contraignant, j'ai essayé autant que possible d'accorder mes intérêts de recherche aux projets en cours au laboratoire. Le contenu de la thèse reflète donc les collaborations que j'ai développées avec les autres membres du groupe. Par ailleurs, cette situation a occasionné une grande implication de ma part dans les aspects de caractérisation structurale (tant au niveau des observations en MET qu'en ce qui concerne l'analyse des résultats) pour de nombreux projets, ce que reflète la liste de publications présentée à la section 2.4.

Dans les sections qui suivent, nous effectuons la synthèse des travaux présentés dans la thèse et nous situons nos travaux dans le contexte de la recherche sur la croissance cristalline. Une importance particulière sera accordée à la poursuite des travaux sur chacun des sujets traités. La section 8.4 présente des perspectives plus générales en mettant l'emphasis sur les liens étroits qui existent entre la relaxation des contraintes et les modes de croissance. Finalement, une liste de recommandations est présentée à la section 8.5.

## 8.1 Relaxation des contraintes par la génération de dislocations de désaccord paramétrique

Nous avons contribué à la caractérisation de la relaxation des contraintes dans de nombreux systèmes de matériaux fabriqués au laboratoire. Plus particulièrement, nous avons caractérisé la relaxation des multicouches InAsP/InP déposées sur InP(001), un système de matériaux extrêmement prometteur pour de nombreuses applications optoélectroniques. Les structures relaxées plastiquement sont caractérisées par des dislocations de désaccord paramétrique localisées exclusivement (i) à l'interface entre la couche tampon et la multicouche et (ii) à l'interface entre la multicouche et la couche d'encapsulation. À partir de l'analyse des spectres d'absorption optique, nous avons été en mesure de déduire une relation linéaire entre la grandeur absolue de la discontinuité de bande de conduction (exprimée en meV) et la fraction d'arsenic  $x$  dans les couches d' $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ , et ce même lorsque la multicouche est relaxée plastiquement. Au laboratoire MOCVD, des travaux plus récents de Raymond Yip et coll.<sup>(1)</sup> sur de nouvelles hétérostructures InAsP/InP pour des applications de modulateurs optiques confirment cette relation linéaire. Raymond Yip<sup>(2)</sup> s'apprête d'ailleurs à exploiter cette propriété dans l'élaboration de structures volontairement relaxées pour des applications optoélectroniques.

Des travaux additionnels seront cependant nécessaires afin de bien comprendre la dépendance entre l'épaisseur de la multicouche, la température de croissance et le degré de relaxation. Nous suggérons fortement de poursuivre les calculs décrits à la section 5.1 afin de déterminer si la relaxation plastique dans les multicouches InAsP/InP peut être décrite par ce type de relation. Si c'est le cas, il serait des plus intéressant d'essayer rapidement de fabriquer des dispositifs sur des couches tampons

relaxées. Cette approche amènerait beaucoup de flexibilité dans le design des hétérostructures et devrait permettre la fabrication de nombreux dispositifs basés sur des couches ternaires. Par ailleurs, la diffraction des rayons x à triple-axe s'avèrera, nous en sommes convaincus, un outil de choix pour la détermination précise des dimensions de la maille cristalline dans les structures relaxées plastiquement.

## 8.2 Modélisation de la croissance épitaxiale

Les détails atomiques de la croissance cristalline sont encore mal compris. D'ailleurs, de très nombreux groupes de recherche travaillent encore à élucider les mécanismes fondamentaux de la croissance épitaxiale pour de nombreux systèmes de matériaux. Nous avons présenté au chapitre 6 un modèle analytique général pour la simulation de la croissance épitaxiale par propagation des marches sur des surfaces double-domaines composées de terrasses de type *A* et de terrasses de type *B* en alternance. Des termes distincts ont été utilisés pour les probabilités d'attachement et de saut des adatoms aux marches ascendantes et descendantes sur chacun des deux types de terrasses. Le modèle a été utilisé pour suivre l'évolution des distributions de largeurs des terrasses lors du dépôt de couches minces, en se concentrant principalement sur le cas où la migration des adatoms est limitée aux terrasses adjacentes.

Des modèles très simples comme celui-ci permettent d'étudier l'effet des divers paramètres sur le développement morphologique de la surface. Ces modèles élémentaires ne solutionneront évidemment pas les problèmes auxquels font face les expérimentateurs. Néanmoins, ils peuvent aider à identifier les processus dominants et suggèrent très certainement des expériences à réaliser.

Les travaux de simulation de la croissance présentés au chapitre 6 se poursuivent actuellement selon plusieurs axes. D'abord, un article consacré exclusivement aux effets de la migration multi-terrasses est actuellement en préparation. D'autre part, le modèle de simulation est en voie d'être raffiné pour inclure les interactions marche-marche ainsi que les effets de corrélation entre les sauts des adatoms. De plus, le système d'analyse de surface mis en place à l'University of Illinois at Urbana-Champaign permettra d'étudier expérimentalement les phases initiales de la croissance de Si, Ge et SiGe par une combinaison d'analyses *in situ* de microscopie à effet tunnel (scanning tunneling microscopy, STM) et de diffraction des électrons lents (low energy electron diffraction, LEED). La croissance de Si et de Ge sera aussi étudiée dans un système d'épitaxie par jets moléculaires équipé pour effectuer la diffraction des électrons de haute énergie à angle rasant (RHEED) en temps réel.<sup>a</sup> L'évolution de la fraction de surface de chaque domaine pourra être déterminée directement à partir des intensités des pics RHEED; la distribution de largeur de terrasses pourra être évaluée par STM. Ces données permettront de valider les résultats de la simulation et de relier les paramètres cinétiques du modèle avec les conditions de croissance. Nous prévoyons également entreprendre le calcul des paramètres cinétiques de migration et d'attachement des atomes sur la surface. Les travaux récents de Gert Ehrlich et coll.<sup>(3-7)</sup> sur les phénomènes de diffusion des atomes et de leur incorporation aux marches serviront de guides pour ces calculs.

---

<sup>a</sup> Les travaux récents du Dr. Alwyn Eades et coll.<sup>(15)</sup> sur la simulation des intensités en RHEED devraient permettre à moyen terme d'obtenir des données quantitatives sur l'évolution des marches et des terrasses lors de la croissance.

À moyen terme, il sera également très important de considérer l'accumulation des atomes sur les terrasses lors de la croissance étant donné que ce phénomène devient non négligeable pour des températures de croissance plus faibles et des taux de croissance plus élevés. Ces atomes modifient la cinétique de diffusion sur la surface et mènent éventuellement à la formation de germes entre les terrasses. Les marches définissant les bordures de ces germes compétitionnent donc avec les marches de la surface vicinale lors de la croissance. Bien que la germination bidimensionnelle soit un processus complexe, nous croyons qu'il est possible d'inclure un modèle simple, semblable à celui présenté à la section 3.1.4, dans la boucle de calcul de l'algorithme de simulation de la croissance (chapitre 6).

Finalement, il convient de mentionner que très peu de travaux ont été réalisés sur la croissance hétéroépitaxiale par propagation des marches. D'une part, Chalmers<sup>(8)</sup> a simulé la croissance des super-réseaux latéraux en utilisant simplement deux jeux de paramètres cinétiques. D'autre part, Zangwill et coll.<sup>(9)</sup> ont récemment étudié l'évolution de la morphologie lors de la croissance hétéroépitaxiale en assumant des vitesses de propagation des marches différentes pour l'homoépitaxie et l'hétéroépitaxie. Leurs travaux sur le sujet restent cependant très préliminaires. Ils les ont récemment complétés par une étude théorique de l'effet du désaccord de maille sur la transition entre un régime de croissance dominé par la germination bidimensionnelle et un régime de croissance par propagation des marches.<sup>(10)</sup> Nous croyons qu'il est important d'aborder le problème de l'hétéroépitaxie en tentant de découpler les effets de la différence d'énergie de surface de ceux associés à la contrainte élastique.

### 8.3 Instabilités morphologiques et relaxation des contraintes

L'étude du développement des instabilités morphologiques en hétéroépitaxie s'avère être un sujet de toute première importance. D'une part, pour la majorité des applications, on cherche à maintenir la croissance dans un mode bidimensionnel et à minimiser ces instabilités. D'autre part, la fabrication de dispositifs à points quantiques à l'aide de structures auto-organisées demande un contrôle très précis de la formation de ces instabilités lors de la croissance.

Nous avons étudié le développement de ces instabilités dans les multicouches à contraintes compensées GaInP/InAsP déposées sur InP(001) (chapitre 7). La compensation des contraintes permet de maximiser l'épaisseur critique pour la génération de dislocations de désaccord paramétrique à l'interface entre la couche tampon et la multicouche. Il s'agit donc d'un excellent système modèle pour l'étude de l'effet du niveau de contrainte et de l'énergie totale de contrainte sur les modes de relaxation. Les effets du désaccord paramétrique  $|f|$  et de l'énergie totale de contrainte  $\varepsilon_T$  sur les mécanismes de relaxation ont été examinés séparément. L'effet de la température de croissance  $T_s$  sur le développement d'instabilités morphologiques a aussi été étudié. Pour les structures composées d'un petit nombre de périodes de super-réseau,  $N = 10$ , les analyses en MET et en HRXRD indiquent que la relaxation des contraintes a principalement lieu via la formation d'inhomogénéités aux interfaces lorsque le désaccord de maille  $|f|$  augmente (au moins jusqu'à  $|f| = 1\%$ , le plus grand désaccord de maille utilisé dans ces expériences). D'autre part, lorsque la grandeur du désaccord de maille est maintenue constante, augmenter le nombre de périodes mène éventuellement à la génération massive de dislocations dans la multicouche. Ainsi, pour  $|f| = 0.75\%$ , la fin de la croissance cohérente est observée

autour de la 14-15e période pour un échantillon de 50 périodes. Cependant, les structures à contraintes compensées peuvent être dans un état métastable car, pour un échantillon de 20 périodes de même composition, toutes les couches sont planes et aucune dislocation n'est visible. Finalement, nous avons observé que la température de croissance  $T_s$  a un effet draconien sur la morphologie des couches : une augmentation de  $T_s$  de 620 à 680°C en gardant tous les autres paramètres constants mène à de fortes modulations latérales ainsi qu'à la génération de dislocations dans les structures. L'analyse du contraste de diffraction en MET sur les vues planaires montre une anisotropie significative de la densité de dislocations et des structures allongées dans la direction  $[1\bar{1}0]$ .

L'étude détaillée des instabilités morphologiques induites par les contraintes est un travail complexe qui fait appel à des notions diverses de physique, de science des matériaux et de chimie. De très nombreux articles sont actuellement publiés sur ce sujet (voir les chapitres 3 et 7) mais quelques années seront encore nécessaires avant d'obtenir une compréhension telle des phénomènes impliqués qu'elle permette un bon contrôle de la morphologie lors de la croissance. Le modèle de Tersoff<sup>(11)</sup> rend bien compte de la situation 'sans croissance' sur les surfaces sans marches (modèle de continuum).<sup>(12)</sup> D'autre part, il faut souligner les travaux expérimentaux de Jesson, Pennycook, Baribeau et Houghton.<sup>(13)</sup> Ils ont utilisé la microscopie électronique à contraste-Z pour imager directement l'évolution de la surface de SiGe/Si(001) en insérant périodiquement de très minces couches de Ge comme marqueurs lors de la croissance (voir chapitre 3). Ces travaux permettent de suivre l'évolution morphologique de la surface lors de la croissance de la couche de SiGe.

Les travaux présentés au chapitre 7 indiquent clairement que les mécanismes dominants de la relaxation des contraintes dépendent non seulement de l'énergie élastique totale emmagasinée dans la multicouche mais aussi de la grandeur des contraintes pour une énergie donnée. Il serait donc souhaitable de tenter de modifier le modèle classique de la germination développé par Bangert<sup>(14)</sup> pour tenir compte de ces effets d'une manière explicite.

Il serait également intéressant d'explorer davantage la cinétique de la formation des instabilités morphologiques. Par exemple, le point d'origine des instabilités morphologiques reste à identifier : la fabrication de structures inversées (i.e. en commençant la croissance par la couche d'InAsP au lieu de celle de GaInP) pourrait aider à élucider l'effet du signe de la contrainte sur le développement des instabilités. De plus, les structures utilisées pour les dispositifs ne demanderont pas nécessairement des couches d'égale épaisseur et il y aurait donc lieu d'étudier la stabilité des structures à contraintes compensées pour d'autres combinaisons de contraintes et d'épaisseurs. Dans le même ordre d'idée et comme nous l'avons déjà mentionné, certaines structures de 20 périodes se sont avérées métastables alors que des structures équivalentes de 50 périodes ont relaxé à la 14<sup>ième</sup> période. Étant donné que les structures plus épaisses demeurent plus longtemps dans le réacteur à la température de croissance, il est difficile de déterminer s'il s'agit simplement d'un effet de recuit ou si l'augmentation de l'énergie élastique de contrainte lors de la croissance a permis de dépasser un seuil pour la relaxation de la structure métastable. Étant donné que de telles structures seront prochainement utilisées dans la fabrication de dispositifs, il est essentiel d'effectuer des expériences de recuit pour clarifier la relaxation des multicouches métastables. Ces expériences pourraient être effectuées *ex situ* dans un



four à recuit conventionnel ou *in situ* dans un microscope électronique en transmission.

La compréhension de l'origine des instabilités morphologiques permettra éventuellement un meilleur contrôle des procédés industriels de croissance ce qui laisse entrevoir de nouvelles familles de dispositifs microélectroniques et, surtout, optoélectroniques. Le problème est intéressant tant du point de vue fondamental qu'appliqué et il faudra énormément de théorie, de modélisation et de travail expérimental pour en faire le tour.

## 8.4 Perspectives

Mon objectif de recherche à long terme est de contribuer à une compréhension à l'échelle atomique de la croissance cristalline des semi-conducteurs élémentaires et composés sur les surfaces à faibles indices afin d'optimiser les conditions de croissance des structures semi-conductrices pour la fabrication de dispositifs microélectroniques et optoélectroniques. Ce travail requiert une combinaison d'analyses de surface, de mesures *in situ* lors de la croissance, de caractérisations *ex situ* et de travaux de modélisation.

L'utilisation de faibles températures de croissance combinée avec un choix approprié de précurseurs devrait permettre de réaliser des structures thermodynamiquement stables ou métastables de grand intérêt pour la fabrication de dispositifs. Les travaux présentés dans la thèse montrent en effet qu'une faible température de croissance permet de retarder la relaxation structurale de l'énergie de contrainte, aussi bien dans le cas des structures contraintes (relaxant via l'introduction de dislocations de désaccord de maille) que pour les structures à contraintes

compensées (relaxant par le développement d'instabilités morphologiques). La réduction des dimensions des dispositifs impose également de sévères contraintes sur le budget thermique lors de la fabrication et intensifie la demande pour des procédés de dépôt à basse température.

Afin de développer une approche unifiée pour la croissance de divers matériaux, il est nécessaire de comprendre et de contrôler à l'échelle atomique la cinétique et les réactions chimiques de surface. Des progrès rapides pourront être réalisés en combinant les avantages inhérents à la croissance en phase vapeur avec ceux de l'épitaxie par jets moléculaires. En effet, comme nous l'avons déjà mentionné au chapitre 7, les techniques de croissance impliquant des précurseurs chimiques offrent davantage de possibilités pour contrôler l'évolution de la nature chimique et de la morphologie de la surface lors de la croissance. Il est donc possible de sélectionner les précurseurs pour obtenir des réactions de surface spécifiques à certains sites de réaction, des réactions auto-limitées et des réactions sélectives. D'autre part, les systèmes à vide ultra-poussé utilisés en épitaxie par jets moléculaires fournissent un environnement propre compatible avec l'analyse chimique et structurale *in situ*. Des systèmes de croissance multi-chambres à vide ultra-poussé permettant la croissance épitaxiale ainsi que l'étude des réactions de surface aideront à atteindre cet objectif.

Ces systèmes de croissance et d'analyse de surface permettront d'étudier l'évolution de la morphologie de la surface lors de la croissance et de caractériser les processus microscopiques de la croissance cristalline. L'effet des contraintes et des différences d'énergie de surface sur la stabilité des hétérostructures et sur les changements de mode de croissance pourra également être étudié en détail.

## 8.5 Recommandations

Les travaux réalisés dans le cadre de ce doctorat et présentés dans cette thèse ont évidemment apporté plus de questions que de réponses. Il y a donc lieu de poursuivre les recherches sur ces divers sujets. Je crois que le laboratoire MOCVD est présentement bien placé, tant au niveau des ressources matérielles que de la dynamique associée aux projets en cours, pour entreprendre des études sur les mécanismes fondamentaux de la croissance épitaxiale et pour réaliser des structures nouvelles pour la fabrication de dispositifs optoélectroniques et microélectroniques. Dans les sous-sections qui suivent, je propose des travaux qu'il serait, selon moi, avantageux de poursuivre.

### 8.5.1 Approche expérimentale pour l'étude de la croissance

Tel qu'indiqué à la section 8.4, je crois que la modification de l'état de la surface lors de la croissance ainsi que l'utilisation d'une chimie de surface sélective permettra de mieux contrôler les procédés de dépôt et offrira de nouvelles possibilités pour l'élaboration de structures métastables. Les techniques de croissance à partir de précurseurs gazeux apparaissent donc des plus prometteuses pour la fabrication des structures complexes, en particulier dans le cas de structures fortement contraintes. Il est cependant nécessaire de se doter d'outils de caractérisation *in situ* sophistiqués afin d'observer l'évolution de la morphologie et de la composition de la surface lors de la croissance. En ce sens, je recommande de considérer la possibilité de construire un système à vide ultra-poussé équipé de RHEED et de la spectroscopie des électrons Auger afin d'étudier les phases initiales de la croissance à partir des précurseurs utilisés en OMVPE. L'ajout d'un spectromètre de masse permettrait également d'étudier la configuration chimique des surfaces par des études de désorption

programmée en température alors que la microscopie à effet tunnel donnerait accès à l'information structurale à courte portée.

Il s'agit évidemment d'une recommandation difficile à mettre en oeuvre. Je veux seulement mentionner que ce type de montage expérimental est très peu répandu bien qu'il corresponde à un besoin réel et, qu'à ce titre, il constituerait un atout majeur pour la poursuite des travaux sur l'étude des mécanismes atomiques fondamentaux de la croissance épitaxiale. En effet, on peut constater ces dernières années que les chercheurs en microélectronique disposent maintenant de réacteurs commerciaux de croissance et se concentrent sur la fabrication des dispositifs. À l'autre extrême, les chimistes fournissent à la communauté scientifique une vue très détaillée de l'adsorption et de la désorption des espèces sur les surfaces cristallines. Entre les deux, les scientifiques des matériaux étudient depuis longtemps la croissance à l'aide de techniques *ex situ* de caractérisation dans le cas beaucoup plus simple de l'épitaxie par jets moléculaires à source solide. Quelques groupes impliqués dans la croissance par MBE commencent maintenant à utiliser des précurseurs gazeux pour bénéficier des avantages inhérents à l'exploitation de la chimie de surface lors de la croissance. Il est encore temps pour les experts en OMVPE de prendre le virage et de construire des systèmes expérimentaux leur permettant d'étudier *in situ* les détails de la croissance OMVPE.

### **8.5.2 Relaxation des contraintes par la génération de dislocations de désaccord paramétrique**

La synthèse des résultats faite à la section 8.1 a déjà permis d'aborder le sujet de la relaxation des contraintes par la génération de dislocations de désaccord paramétrique. Les recommandations qui y sont reliées sont les suivantes :

- étudier la dépendance entre l'état de relaxation, le désaccord paramétrique, la température de croissance et l'épaisseur des multicouches;
- confronter les données disponibles au laboratoire MOCVD avec le modèle de la relaxation des contraintes présenté à la section 5.1;
- démontrer la possibilité d'exploiter cette relaxation dans la réalisation des dispositifs;
- caractériser en détails la relaxation des multicouches par microscopie électronique en transmission;
- effectuer des expériences *in situ* de recuit dans un microscope électronique en transmission pour déterminer les énergies d'activation pour la formation et le déplacement des dislocations.

### 8.5.3 Modélisation de la croissance

Comme je l'ai déjà évoqué plus haut (section 8.2), les travaux de modélisation de la croissance entrepris dans le cadre de ce doctorat se poursuivent déjà. Les axes de développement choisis sont les suivants:

- inclure l'interaction marche-marche;
- inclure la germination 2D sur les terrasses;
- considérer le cas de l'hétéroépitaxie;
- déterminer les dépendances en température pour les paramètres cinétiques utilisés dans le modèle.

#### 8.5.4 Instabilités morphologiques

De nombreux travaux sur le développement des instabilités morphologiques sont en cours au laboratoire MOCVD. Sur le sujet particulier des multicouches à contraintes compensées, je recommande de :

- poursuivre l'étude à des contraintes plus élevées;
- croître des structures avec la séquence inverse pour étudier l'effet du signe de la contrainte;
- étudier le cas des couches d'épaisseurs différentes;
- élargir la gamme de températures de croissance étudiées;
- effectuer des recuits *in situ* dans le MET pour observer la relaxation des multicouches métastables;
- entreprendre des travaux de modélisation en considérant explicitement l'effet des pressions partielles des précurseurs et de la température de croissance sur les taux d'adsorption et de désorption des espèces à la surface;
- effectuer une analyse poussée de la forme des ondulations (période, amplitude) en fonction des conditions de croissance (microscopie électronique en transmission);
- relier la source des dislocations avec la forme des ondulations;
- déterminer localement les contraintes dans la multicouche par diffraction des électrons en faisceau convergent.

Le programme de recherche proposé ci-haut à travers ces listes de recommandations est très ambitieux. Je crois cependant que plusieurs de ces recommandations peuvent être mises en oeuvre rapidement.

# Références

## Chapitre 1

1. MAILHIOT, C. et D.L. SMITH. (1990). Strained-layer semiconductor superlattices. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **16** (2) : 131-160.
2. PÜTZ, N. (1991). InP based optoelectronics. *J. Cryst. Growth* **107** : 806-821.
3. TRAN, C.A., J.T. GRAHAM, J.L. BREBNER et R.A. MASUT. (1994). Interfaces of InAsP/InP multiple quantum wells grown by metalorganic vapor phase epitaxy. *J. Electron. Mater.* **23** (12) : 1291-1296.
4. TRAN, C.A., R.A. MASUT, J.L. BREBNER et M. JOUANNE. (1994). Atomic layer epitaxy and structural characterization of InP and InAs/InP heterostructures. *J. Appl. Phys.* **75** (5) : 2398-2405.
5. BENSADA, A., A. CHENNOUF, R.W. COCHRANE, J.T. GRAHAM, R. LEONELLI et R.A. MASUT. (1994). Misfit strain, relaxation, and band-gap shift in  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}/\text{InP}$  epitaxial layers. *J. Appl. Phys.* **75** (6) : 3024-3029.
6. BEAUDOIN, M., A. BENSADA, R. LEONELLI, P. DESJARDINS, R.A. MASUT, L. ISNARD, A. CHENNOUF et G. L'ESPÉRANCE. (1996). Self-consistent determination of the band offsets in  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{InP}$  strained layer quantum wells and the bowing parameter of bulk  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ . *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **53** (4) : 1990-1996.
7. MATTHEWS, J.W. (1975). Coherent interfaces and misfit dislocations, in *Epitaxial growth*. J.W. MATTHEWS, éditeur, 559-609. New-York: Academic Press Inc.

8. HULL, R. et J.C. BEAN. (1992). Misfit dislocations in lattice-mismatched epitaxial films. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **17** (6) : 507-546.
9. GRIFFITH, J.E. et G.P. KOCHANSKI. (1990). The atomic structure of vicinal Si(001) and Ge(001). *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **16** (4) : 255-289.
10. BURTON, W.K., N. CABRERA et F.C. FRANK. (1951). The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces. *Philos. Trans. R. Soc. London, A* **243** : 299-358.
11. TSAO, J.Y. (1993). *Materials Fundamentals of Molecular Beam Epitaxy*. New-York: Academic Press, Inc.
12. CROWLEY, M.F., D. SRIVASTAVA et B.J. GARRISON. (1993). Molecular dynamics investigation of the MBE growth of Si on Si{110}. *Surf. Sci.* **284** : 91-102.
13. ROLAND, C. et G.H. GILMER. (1992). Epitaxy on surfaces vicinal to Si(001) : I. Diffusion of silicon adatoms over the terraces. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **46** (20) : 13428-13436.
14. ROLAND, C. et G.H. GILMER. (1992). Epitaxy on surfaces vicinal to Si(001) : II. Growth properties of silicon (001) steps. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **46** (20) : 13437-13451.
15. LU, Y.-T., Z. ZHANG et H. METIU. (1991). The migration of a Si atom adsorbed on the Si(100)-2x1 surface. *Surf. Sci.* **257** : 199-209.
16. ZHANG, Z., Y.-T. LU et H. METIU. (1992). Kinetic mechanism for the transformation of single-layer steps into double-layer steps by Si deposition on a vicinal Si(100) surface. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **46** (3) : 1917-1920.
17. LAI, Z.-W. et S. DAS SARMA. (1991). Kinetic growth with surface relaxation : continuum versus atomistic models. *Phys. Rev. Lett.* **66** : 2348-2351.



18. MADHUKAR, A. (1983). Far from equilibrium vapour phase growth of lattice matched III-V compound semiconductor interfaces : Some basic concepts and Monte-Carlo computer simulations. *Surf. Sci.* **132** : 344-374.
19. SITTER, H. (1995). MBE growth mechanisms; studies by Monte-Carlo simulation. *Thin Solid Films* **267** : 37-46.
20. OZAWA, S., Y. SASAJIMA et D.W. HEERMANN. (1996). Monte Carlo simulations of film growth. *Thin Solid Films* **272** : 172-183.
21. LANDAU, D.P. et S. PAL. (1996). Monte Carlo simulation of simple models for thin film growth by MBE. *Thin Solid Films* **272** : 184-194.
22. BARNETT, S.A. et A. ROCKETT. (1988). Monte Carlo simulations of Si(001) growth and reconstruction during molecular beam epitaxy. *Surf. Sci.* **198** : 133-150.
23. NIELABA, P. et K. BINDER. (1992). Monte-Carlo simulations of growth kinetics and phase transitions at interfaces : Some recent results. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **237** : 37-48.
24. FREUND, L.B. (1992). Dislocation mechanisms of relaxation in strained epitaxial films. *MRS Bull.* **17** (7) : 52-60.
25. TU, K.N., J.W. MAYER et L.C. FELDMAN. (1992). *Electronic Thin Film Science for Electrical Engineers and Materials Scientists*. New-York: Macmillan Publishing Company.
26. GILLIN, W.P. et D.J. DUNSTAN. (1994). Strain and interdiffusion in semiconductor heterostructures. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **50** (11) : 7495-7498.
27. CHADI, D.J. (1989). Atomic structure of reconstructed group IV and III-V semiconductor surfaces. *Ultramicroscopy* **31** : 1-9.

### Chapitre 3

1. GREENE, J.E. (1993). Physics of film growth from the vapor phase, in *Multicomponent and Multilayered Thin Films for Advanced Technologies: Techniques, Fundamentals, and Devices*. O. AUCIELLO, ed., NATO ASI. Series E: Applied Sciences, vol. **234**, Kluwer Academic Publisher : 39-89.
2. VENABLES, J.A., G.D.T. SPILLER et HANBÜCKEN. (1984). Nucleation and growth of thin films. *Rep. Prog. Phys.* **47** : 399-459.
3. OHRING, M. (1992). *The Materials Science of Thin Films*. Boston: Academic Press.
4. MCCARROL, B. et G. EHRLICH. (1963). Trapping and energy transfer in atomic collisions with a crystal surface. *J. Chem. Phys.* **38** (2) : 523-532.
5. EHRLICH, G. (1982). Diffusion in surface layers. *CRC Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **10** (4) : 391-409.
6. NEUGEBAUER, C.A. (1970). Condensation, nucleation, and growth of thin films, in *Handbook of Thin Film Physics*. L.I. MAISSEL et R. GLANG, ed., New-York: McGraw Hill Inc.: pp. 8.3-8.44.
7. HORN-VON HOEGEN, M., M. POOK, A. AL FALOU, B.H. MÜLLER et M. HENZLER. (1993). The interplay of surface morphology and strain relief in surfactant mediated growth of Ge on Si(111). *Surf. Sci.* **284** : 53-66.
8. GRANDJEAN, N. et J. MASSIES. (1996). Kinetics of surfactant-mediated epitaxy of III-V semiconductors. *Phys. Rev. Lett.* **53** (20) : 13231-13234.
9. MARKOV, I. (1994). Kinetics of surfactant-mediated epitaxial growth. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **50** (15) : 11271-11274.
10. OKADA, Y. et J.S. HARRIS Jr. (1996). Basic analysis of atomic-scale growth mechanisms for molecular beam epitaxy of GaAs using atomic hydrogen as a surfactant. *J. Vac. Sci. Technol. B* **14** (3) : 1725-1728.

11. THORNTON, J.M.C., A.A. WILLIAMS, J.E. MACDONALD, R.G. VAN SILFHOUT, M.S. FINNEY et C. NORRIS. (1992). Strain relaxation during the surfactant modified epitaxial growth of Ge/Si(001). *Surf. Sci.* **273** : 1-8.
12. TSAO, J.Y. (1993). *Materials Fundamentals of Molecular Beam Epitaxy*. New-York: Academic Press, Inc.
13. HANEMAN, D. (1987). Surfaces of silicon. *Rep. Prog. Phys.* **50** : 1045-1086.
14. GRIFFITH, J.E. et G.P. KOCHANSKI. (1990). The atomic structure of vicinal Si(001) and Ge(001). *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **16** (4) : 255-289.
15. FEENSTRA, R.M. (1994). Cross-sectional scanning tunnelling microscopy of III-V semiconductor structures. *Semicond. Sci. Technol.* **9** : 2157-2168.
16. MO, Y.-W., J. KLEINER, M.B. WEBB et M.G. LAGALLY. (1992). Surface self-diffusion of Si on Si(001). *Surf. Sci.* **268** : 275-295.
17. SCHWOEBEL, R.L. (1969). Step motion on crystal surfaces. II. *J. Appl. Phys.* **40** (2) : 614-618.
18. COHEN, P.I., G.S. PETRICH, P.R. PUKITE et G.J. WHALEY. (1989). Birth-death models of epitaxy. *Surf. Sci.* **216** : 222-248.
19. KARIOTIS, R. et M.G. LAGALLY. (1989). Rate equation modelling of epitaxial growth. *Surf. Sci.* **216** : 557-578.
20. MO, Y.-W., R. KARIOTIS, D.E. SAVAGE et M.G. LAGALLY. (1989). Anisotropic growth and "layer-by-layer" epitaxy. *Surf. Sci.* **219** : L551-L559.
21. ZINSMEISTER, G. (1971). Theory of thin film condensation part D : Influence of a variable collision factor. *Thin Solid Films* **7** : 51-75.
22. KERN, R., G. LELAY et J.J. METOIS. (1979). Basic mechanisms in the early stages of epitaxy, in *Current Topics in Materials Sciences*. E. KALDIS, ed., vol. 3, pp. 131-419.

23. STOWELL, M.J. (1972). Thin film nucleation kinetics. *Philosophical Magazine* **26** : 361-374.
24. VENABLES, J.A. (1973). Rate equation approaches to thin film nucleation kinetics. *Philosophical Magazine* **27** : 697-738.
25. JOYCE, B.A., P.J. DOBSON, J.H. NEAVE et K. WOODBRIDGE. (1986). RHEED studies of heterojunction and quantum well formation during MBE growth - from multiple scattering to band offsets. *Surf. Sci.* **168** : 423-438.
26. LIU, W.K., S.M. MOKLER, N. OHTANI, J. ZHANG et B.A. JOYCE. (1992). Reflection-high-energy-electron-diffraction intensity oscillations of Si(111) during gas source molecular beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **60** (1) : 56-58.
27. HIROI, M., K. KOYAMA, T. TATSUMI et H. HIRAYAMA. (1992). Intensity oscillations in reflection high-energy electron diffraction during disilane gas source molecular beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **60** (14) : 1723-1725.
28. TU, K.N., J.W. MAYER et L.C. FELDMAN. (1992). *Electronic Thin Film Science for Electrical Engineers and Materials Scientists*. New-York: Macmillan Publishing Company.
29. TERSOFF, J., A.W. DENIER VAN DER GON et R.M. TROMP. (1994). Critical island size for layer-by-layer growth. *Phys. Rev. Lett.* **72** (2) : 266-269.
30. SMILAUER, P., M.R. WILBY et D.D. VVEDENSKY. (1993). Reentrant layer-by-layer growth: A numerical study. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **47** : 4119-4122.
31. MAYER, J.W. et S.S. LAU. (1990). *Electronic Materials Science : For integrated Circuits in Si and GaAs*. New-York: Macmillan Publishing Company.
32. SCHAFF, W.J., P.J. TASKER, M.C. FOISY et L.F. EASTMAN. (1991). Device applications of strained-layer epitaxy. *Semiconductors and Semimetals* **33** : 73-138.
33. MAILHIOT, C. et D.L. SMITH. (1990). Strained-layer semiconductor superlattices. *CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **16** (2) : 131-160.

34. HULL, R. et J.C. BEAN. (1992). Misfit dislocations in lattice-mismatched epitaxial films. *CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **17** (6) : 507-546.
35. CHEN, A.-B., A. SHER et W.T. YOST. (1992). Elastic constants and related properties of semiconductor compounds and their alloys. *Semiconductors and Semimetals* **37** : 1-77.
36. LAZZARINI, L., L. NASI, C.E. NORMAN et G. SALVIATI. (1993). Dislocations in medium to highly mismatched III-V epitaxial heterostructures. *J. Cryst. Growth* **126** : 133-143.
37. SWAMINATHAN, V. et A.S. JORDAN. (1993). Dislocations in III/V Compounds. *Semiconductors and Semimetals* **37** : 293-341.
38. VAN DER MERWE, J.H. (1963). Crystal interfaces. Part II. Finite overgrowths. *J. Appl. Phys.* **34** : 123-127.
39. VAN DER MERWE, J.H. (1991). Misfit dislocation generation in epitaxial layers. *CRC Crit. Rev. Solid State and Mater. Sci.* **17** (3) : 187-209.
40. PEOPLE, R. et J.C. BEAN. (1985). Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$  strained-layer heterostructures. *Appl. Phys. Lett.* **47** (3) : 322-324.
41. PEOPLE, R. et J.C. BEAN. (1986). 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. 47, 322 (1985)]. *Appl. Phys. Lett.* **49** (4) : 229.
42. MATTHEWS, J.W. (1975). Coherent interfaces and misfit dislocations, in *Epitaxial growth*. J.W. MATTHEWS, éditeur, New-York: Academic Press Inc., 559-609.
43. MATTHEWS, J.W. et A.E. BLAKESLEE. (1974). Defects in epitaxial multilayers I. Misfit dislocations. *J. Cryst. Growth* **27** : 118-125.
44. MATTHEWS, J.W. et A.E. BLAKESLEE. (1976). Defects in epitaxial multilayers III. Preparation of almost perfect multilayers. *J. Cryst. Growth* **32** : 265-273.

45. DUESBERY, M.S. et G.Y. RICHARDSON. (1991). The dislocation core in crystalline materials. *CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **17** (1) : 1-46.
46. HULL, R., J.C. BEAN, F. CERDEIRA, A.T. FIORY et J.M. GIBSON. (1986). Stability of semiconductor strained-layer superlattices. *Appl. Phys. Lett.* **48** (1) : 56-58.
47. TSAO, J.Y. et B.W. DODSON. (1988). Excess stress and the stability of strained heterostructures. *Appl. Phys. Lett.* **53** (10) : 848-850.
48. VAN DER MERWE, J.H. et W.A. JESSER. (1988). An exactly solvable model for calculating critical misfit and thickness in epitaxial superlattices : Layers of equal elastic constants and thicknesses. *J. Appl. Phys.* **63** (5) : 1509-1517.
49. HOUGHTON, D.C., D.D. PEROVIC, J.-M. BARIBEAU et G.C. WEATHERLY. (1990). Misfit strain relaxation in  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$  heterostructures : The structural stability of buried strained layers and strained-layer superlattices. *J. Appl. Phys.* **67** (4) : 1850-1862.
50. DODSON, B.W. et J.Y. TSAO. (1987). Relaxation of strained-layer semiconductor structures via plastic flow. *Appl. Phys. Lett.* **51** (17) : 1325-1327.
51. HULL, R., J.C. BEAN, R.E. LEIBENGUTH et D.J. WERDER. (1989). Role of strained layer superlattices in misfit dislocation reduction in growth of epitaxial  $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$  alloys on Si(100) substrates. *J. Appl. Phys.* **65** (12) : 4723-4729.
52. HULL, R., J.C. BEAN et C. BUESCHER. (1989). A phenomenological description of strain relaxation in  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(100)$  heterostructures. *J. Appl. Phys.* **66** (12) : 5837-5843.
53. HULL, R. et J. BEAN. (1994). In situ observations of misfit dislocations in lattice-mismatched epitaxial semiconductor heterostructures. *MRS Bull.* **19** (6) : 32-37.
54. TSAO, J.Y. et B.W. DODSON. (1990). Time, temperature and excess stress : Relaxation in strained heterostructures. *Surf. Sci.* **228** : 260-266.

55. CHIDAMBARRAO, D., G.R. SRINIVASAN, B. CUNNINGHAM et C.S. MURTHY. (1990). Effects of Peierls barrier and threading dislocation orientation on the critical thickness in heteroepitaxial structures. *Appl. Phys. Lett.* **57** (10) : 1001-1003.
56. KIM, K. et Y.H. LEE. (1995). Temperature-dependent critical layer thickness for strained-layer heterostructures. *Appl. Phys. Lett.* **67** (15) : 2212-2214.
57. BELTZ, G.E. et L.B. FREUND. (1994). Analysis of the strained-layer critical thickness concept based on a Peierls-Nabarro model of a threading dislocation. *Philosophical Magazine A* **69** (1) : 183-202.
58. VAN NOSTRAND, J.E., S.J. CHEY et D.G. CAHILL. (1995). Surface roughness and pattern formation during homoepitaxial growth of Ge(001) at low temperature. *J. Vac. Sci. Technol. B* **13** (4) : 1816-1819.
59. VAN NOSTRAND, J.E., S.J. CHEY, M.A. HASAN, D.G. CAHILL et J.E. GREENE. (1995). Surface morphology during multilayer epitaxial growth of Ge(001). *Phys. Rev. Lett.* **74** (7) : 1127-1130.
60. CHEY, S.J., J.E. VAN NOSTRAND et D.G. CAHILL. (1996). Dynamics of rough Ge(001) surfaces at low temperature. *Phys. Rev. Lett.* **76** (21) : 3995-3998.
61. JORKE, H., H.-J. HERZOG et H. KIBBEL. (1989). Kinetics of ordered growth of Si on Si(100) at low temperatures. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **40** (3) : 2005-2008.
62. EAGLESHAM, D.J. (1995). Semiconductor molecular-beam epitaxy at low temperatures. *J. Appl. Phys.* **77** (8) : 3597-3617.
63. XUE, G., H.Z. XIAO, M.A. HASAN, J.E. GREENE et H.K. BIRNBAUM. (1993). Critical epitaxial thicknesses for low-temperature (20-100°C) Ge(001)2x1 growth by molecular-beam epitaxy. *J. Appl. Phys.* **74** (4) : 2512-2516.
64. LEE, N.-E., G.A. TOMASH et J.E. GREENE. (1994). Low-temperature Si(001) epitaxy using low-energy ( $\langle E \rangle \approx 18$  eV) Si atoms. *Appl. Phys. Lett.* **65** (25) : 3236-3238.

65. MO, Y.-W. et M.G. LAGALLY. (1991). Scanning tunneling microscopy studies of the growth of Ge on Si(001). *J. Cryst. Growth* **111** : 876-881.
66. MARCHAND, H., P. DESJARDINS, S. GUILLON, J.-E. PAULTRE, Z. BOUGRIOUA, R.Y.F. YIP et R.A. MASUT. Growth of self-assembled InAs/InP(001) nanometer-sized islands by metalorganic vapor phase epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* (Soumis).
67. MARCHAND, H. (1996). *Épitaxie en phase vapeur aux organométalliques et caractérisation de nanostructures auto-organisées à base de InAs/InP*. Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal.
68. EAGLESHAM, D.J. et M. CERULLO. (1990). Dislocation-free Stranski-Krastanow growth of Ge on Si(100). *Phys. Rev. Lett.* **64** (16) : 1943-1946.
69. LEONARD, D., M. KRISAHNAMURTHY, S. FAFARD, J.L. MERZ et P.M. PETROFF. (1994). Molecular-beam epitaxy growth of quantum dots from strained coherent uniform islands of InGaAs on GaAs. *J. Vac. Sci. Technol. B* **12** (2) : 1063-1066.
70. TEICHERT, C., M.G. LAGALLY, L.J. PETICOLAS, J.C. BEAN et J. TERSOFF. (1996). Stress-induced self-organization of nanoscale structures in SiGe/Si multilayer films. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **53** (24) : 16334-16337.
71. TERSOFF, J., C. TEICHERT et M.G. LAGALLY. (1996). Self-organization in growth of quantum dot superlattices. *Phys. Rev. Lett.* **76** (10) : 1675-1678.
72. XIE, Q., N.-P. KOBAYASHI, T.R. RAMACHANDRAN, A. KALBURGE, P. CHEN et A. MADHUKAR. (1996). Strained coherent InAs quantum box islands on GaAs(100) : Size equalization, vertical self-organization, and optical properties. *J. Vac. Sci. Technol. B* **14** (3) : 2203-2207.
73. LEE, N.-E., D.G. CAHILL et J.E. GREENE. Evolution of surface roughness in epitaxial Si<sub>0.7</sub>Ge<sub>0.3</sub>(001) as a function of growth temperature (200-600 °C) and Si(001) substrate miscut. *J. Appl. Phys.* (Sous presse).



74. JESSON, D.E., S.J. PENNYCOOK, J.Z. TISCHLER, J.D. BUDAI, J.-M. BARIBEAU et D.C. HOUGHTON. (1993). Interplay between evolving surface morphology, atomic-scale growth modes, and ordering during  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  epitaxy. *Phys. Rev. Lett.* **70** (15) : 2293-2296.
75. JESSON, D.E. et S.J. PENNYCOOK. (1993). Direct imaging of surface cusp evolution during strained-layer epitaxy and implications for strain relaxation. *Phys. Rev. Lett.* **71** (11) : 1744-1747.
76. JESSON, D.E., K.M. CHEN, S.J. PENNYCOOK, T. THUNDAT et R.J. WARMACK. (1995). Crack-like sources of dislocation nucleation and multiplication in thin films. *Science* **265** : 1161-1163.
77. TERSOFF, J. et R.M. TROMP. (1993). Shape transition in growth of strained islands: Spontaneous formation of quantum wires. *Phys. Rev. Lett.* **70** (18) : 2782-2785.
78. BARIBEAU, J.-M. (1995). Interface morphology and relaxation in high temperature grown  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$  superlattices. *J. Cryst. Growth* **157** : 52-56.
79. SMITH, A.D., A.T.R. BRIGGS, K. SCARROTT, X. ZHOU et U. BANGERT. (1994). Optimization of growth conditions for strain compensated  $\text{Ga}_{0.32}\text{In}_{0.68}\text{As}/\text{Ga}_{0.61}\text{In}_{0.39}\text{As}$  multiple quantum wells. *Appl. Phys. Lett.* **65** (18) : 2311-2313.
80. BANGERT, U., A.J. HARVEY, C. DIEKER, H. HARTDEGEN, L. VESCAN et A. SMITH. (1995). Temperature and strain dependence of the roughening transition in III-V semiconductor and SiGe epitaxial growth. *J. Appl. Phys.* **78** (2) : 811-816.
81. BANGERT, U., A.J. HARVEY, C. DIEKER et H. HARDTDEGEN. (1995). Nucleation of wavy growth modes in quantum well stacks of III-V compound alloys. *J. Cryst. Growth* **12** : 115-126.
82. PONCHET, A., A. ROCHER, A. OUGAZZADEN et A. MIRCEA. (1994). Self-induced laterally modulated GaInP/InAsP structure grown by metal-organic vapor-phase epitaxy. *J. Appl. Phys.* **75** (12) : 7881-7883.

83. PATRIARCHE, G., A. OUGAZZADEN et F. GLAS. (1996). Inhibition of thickness variations during growth of InAsP/InGaP and InAsP/InGaAs multiquantum wells with high compensated strains. *Appl. Phys. Lett.* **69** (15) : 2279-2281.

## Chapitre 4

1. MILLER, L.M. et J.J. COLEMAN. (1988). Metalorganic chemical vapor deposition. *CRC Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **15** (1) : 1-26.
2. STRINGFELLOW, G.B. (1989). *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice*. Boston, Academic Press.
3. JOYCE, B.A. (1985). Molecular beam epitaxy. *Rep. Prog. Phys.* **48** : 1637-1697.
4. WICKS, G.W. (1993). Molecular beam epitaxy of III-V semiconductors. *CRC Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **18** (3) : 239-260.
5. HERMANN, M.A. et H. SITTE. (1989). *Molecular Beam Epitaxy: Fundamentals and Current Status*. Berlin, Springer-Verlag.
6. BRAMBLETT, T.R., Q. LU, T. KARASAWA, M.A. HASAN, S.K. JO et J.E. GREENE. (1994). Si(001)2×1 gas-source molecular-beam epitaxy from Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>: growth kinetics and boron doping. *J. Appl. Phys.* **76** (3) : 1884-1888.
7. VANDENBERG, J.M.M., R.A. HAMM, M.B. PANISH et H. TEMKIN. (1987). High-resolution x-ray diffraction studies of InGaAs/InP superlattices grown by gas-source molecular beam epitaxy. *J. Appl. Phys.* **62** (4) : 1278-1283.
8. COTTA, M.A., R.A. HAMM, S.N.G. CHU, L.R. HARRIOTT et H. TEMKIN. (1994). Lateral thickness modulation of InGaAs/InP quantum wells grown by metalorganic molecular beam epitaxy. *J. Appl. Phys.* **75** (1) : 630-632.

9. POWELL, R.C., N.-E. LEE, Y.-W. KIM et J.E. GREENE. (1993). Heteroepitaxial wurtzite and zinc-blende structure GaN grown by reactive-ion molecular-beam epitaxy: growth kinetics, microstructure, and properties. *J. Appl. Phys.* **73** (1) : 189-204.
10. COVA, P., R.A. MASUT, J.F. CURRIE, A. BENZAADA, R. LEONELLI et C.A. TRAN. (1991). Effet des paramètres de croissance sur les couches épitaxiales d'InP obtenues par MOCVD (metal-organic chemical vapor deposition) à basse pression. *Can. J. Phys.* **69** : 412-421.
11. COVA, P., R.A. MASUT et J.F. CURRIE. (1992). Mécanismes de croissance épitaxiale en phase vapeur aux organo-métalliques de InP. *J. Phys. III* **2** : 2333-2347.
12. TRAN, C.A., R.A. MASUT, P. COVA et J.L. BREBNER. (1992). Growth of highly strained InAs/InP heterostructures by metalorganic chemical vapor deposition using tertiarybutylarsine. *Appl. Phys. Lett.* **60** (5) : 589-591.
13. TRAN, C.A., R.A. MASUT, J.L. BREBNER, R. LEONELLI, J.T. GRAHAM et P. COVA. (1992). Growth and characterization of InAs microclusters in InP and InAsP/InP heterostructures by low pressure MOCVD using tertiarybutylarsine. *J. Cryst. Growth* **124** : 596-603.
14. TRAN, C.A., R.A. MASUT, J.L. BREBNER et R. LEONELLI. (1993). High-resolution x-ray diffraction to determine the self-limiting growth in atomic layer of InP and InAs/InP heterostructures. *Appl. Phys. Lett.* **62** (19) : 2375-2377.
15. LEONELLI, R., C.A. TRAN, J.L. BREBNER, J.T. GRAHAM, R. TABTI, R.A. MASUT et S. CHARBONNEAU. (1993). Optical and structural properties of metalorganic-vapor-phase-epitaxy-grown InAs quantum wells and quantum dots in InP. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **48** (15) : 11135-11143.
16. TRAN, C.A., R.A. MASUT, J.L. BREBNER et M. JOUANNE. (1994). Atomic layer epitaxy and structural characterization of InP and InAs/InP heterostructures. *J. Appl. Phys.* **75** (5) : 2398-2405.

17. MARCHAND, H., P. DESJARDINS, S. GUILLON, J.-E. PAULTRE, Z. BOUGRIOUA, R.Y.F. YIP et R.A. MASUT. Growth of self-assembled InAs/InP(001) nanometer-sized islands by metalorganic vapor phase epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* (Soumis).
18. BEAUDOIN, M., A. Bensaada, R. LEONELLI, P. DESJARDINS, R.A. MASUT, L. ISNARD, A. CHENNOUF et G. L'ESPÉRANCE. (1996). Self-consistent determination of the band offsets in  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{InP}$  strained layer quantum wells and the bowing parameter of bulk  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ . *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **53** (4) : 1990-1996.
19. DESJARDINS, P., M. BEAUDOIN, R. LEONELLI, G. L'ESPÉRANCE et R.A. MASUT. (1996). Structural and optical properties of strain-relaxed InAsP/InP heterostructures grown by metalorganic vapor phase epitaxy on InP(001) using tertiarybutylarsine. *J. Appl. Phys.* **80** (2), 846-852.
20. YIP, R.Y.F., A. AÏT-OUALI, A. Bensaada, P. DESJARDINS, M. BEAUDOIN, L. ISNARD, J.L. BREBNER, J.F. CURRIE et R.A. MASUT. (1996). Strain and relaxation effects in InAsP/InP multiple quantum well optical modulator devices grown by metalorganic vapor phase epitaxy. *J. Appl. Phys.* (Sous presse).
21. ZHAO, Y.-G., R.A. MASUT, J.L. BREBNER, C.A. TRAN et J.T. GRAHAM. (1994). Temperature dependence of photoluminescence in InAsP/InP strained multiple quantum wells. *J. Appl. Phys.* **76** (10) : 5921-5926.
22. TRAN, C.A., J.T. GRAHAM, J.L. BREBNER et R.A. MASUT. (1994). Interfaces of InAsP/InP multiple quantum wells grown by metalorganic vapor phase epitaxy. *J. Electron. Mater.* **23** (12) : 1291-1296.
23. Bensaada, A., R.W. COCHRANE et R.A. MASUT. (1992). Growth efficiency and distribution coefficient of GaInP-InP epilayers and heterostructures. *Can. J. Phys.* **70** : 783-788.
24. Bensaada, A., A. CHENNOUF, R.W. COCHRANE, R. LEONELLI, P. COVA et R.A. MASUT. (1992). Growth and structural properties of epitaxial  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$  on InP. *J. Appl. Phys.* **71** (4) : 1737-1743.

25. Bensaada, A., R.W. COCHRANE, R.A. MASUT, R. LEONELLI et G. KAJRYS. (1993). Surface morphology and lattice distortion of heteroepitaxial GaInP on InP. *J. Cryst. Growth* **130** : 433-443.
26. Bensaada, A., A. CHENNOUF, R.W. COCHRANE, J.T. GRAHAM, R. LEONELLI et R.A. MASUT. (1994). Misfit strain, relaxation, and band-gap shift in  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}/\text{InP}$  epitaxial layers. *J. Appl. Phys.* **75** (6) : 3024-3029.
27. CLETON, F., B. SIEBER, A. LEVEBVRE, A. Bensaada, R.A. MASUT, J.M. BONARD, J.D. GANIÈRE et M. AMBRI. (1996). Transmission electron microscopy and cathodoluminescence of tensile-strained  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}/\text{InP}$  heterostructures. I. Spatial variations of the tensile stress relaxation. *J. Appl. Phys.* **80** (2) : 827-836.
28. CLETON, F., B. SIEBER, A. Bensaada, R.A. MASUT, J.M. BONARD et J.D. GANIÈRE. (1996). Transmission electron microscopy and cathodoluminescence of tensile-strained  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}/\text{InP}$  heterostructures. II. On the origin of luminescence heterogeneities in tensile stress relaxed  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}/\text{InP}$  heterostructures. *J. Appl. Phys.* **80** (2) : 837-845.
29. Bensaada, A., J.T. GRAHAM, J.L. BREBNER, A. CHENNOUF, R.W. COCHRANE, R. LEONELLI et R.A. MASUT. (1994). Band alignment in  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}/\text{InP}$  heterostructures. *Appl. Phys. Lett.* **64** (3) : 273-275.
30. ABABOU, Y., P. DESJARDINS, A. CHENNOUF, R.A. MASUT, A. YELON, M. BEAUDOIN, A. Bensaada, R. LEONELLI et G. L'ESPÉRANCE. Optical absorption and determination of band offset in strain-balanced GaInP/InAsP multiple quantum wells grown by low-pressure metalorganic vapor phase epitaxy. *Semicond. Sci. Technol.* (Soumis).
31. Bensaada, A., M. SUYS, M. BEAUDOIN, P. DESJARDINS, L. ISNARD, R. A. MASUT, R. W. COCHRANE, J. F. CURRIE, and G. L'ESPÉRANCE. (1995). LP-MOVPE growth and characterization of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{InP}$  epilayers and multiple quantum wells using tertiarybutylarsine. *Sixth European Workshop on Metal-Organic Vapour Phase Epitaxy and related growth techniques*, C1.

32. XING, Q.J., J.L. BREBNER, R.A. MASUT, G. AHMAD, Y.-G. ZHAO, C.A. TRAN et L. ISNARD. (1994). Strained InAs/InP quantum well heterostructure lasers grown by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.* **65** (5) : 567-569.
33. WIE, C.R. (1994). High resolution x-ray diffraction characterization of semiconductor structures. *Mater. Sci. Eng. Reports* **R13** (1) : 1-56.
34. FEWSTER, P.F. (1993). X-ray diffraction from low-dimensional structures. *Semicond. Sci. Technol.* **8** : 1915-1934.
35. BARTELS, W.J. (1983). Characterization of thin layers on perfect crystals with a multipurpose high resolution x-ray diffractometer. *J. Vac. Sci. Technol., B* **1** (2) : 338-345.
36. HALLIWELL, M.A.G. (1994). Practical interpretation of x-ray rocking curves from semiconductor heteroepitaxial layer. *Applied Physics A* **58** : 135-140.
37. TAKAGI, S. (1962). A dynamical theory of diffraction for a distorted crystal. *Acta Cryst.* **15**, 1311-1345.
38. TAUPIN, D. (1964). Théorie dynamique de la diffraction des rayons-x par les cristaux déformés. *Bull. Soc. Fran. Miner. Cryst.* **87** : 469-480.
39. HALLIWELL, M.A.G., M.H. LYONS, S.T. DAVEY, M. HOCKLY, C.G. TUPPEN et C.J. GIBBINGS. (1989). Estimation of percentage relaxation in Si/Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> strained-layer superlattices. *Semicond. Sci. Technol.* **4** : 10-15.
40. HALLIWELL, M.A.G. (1990). Measurement of relaxation in strained layer semiconductor structures. *Adv. X-Ray Anal.* **33** : 61-66.
41. BARIBEAU, J.-M. (1995). Interface morphology and relaxation in high temperature grown Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/Si superlattices. *J. Cryst. Growth* **157** : 52-56.

42. FEWSTER, P.F. et N.L. ANDREW. (1995). Applications of multiple-crystal diffractometry. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **28** : A97-A103.
43. FEWSTER, P.F. (1994). High-resolution diffraction-space mapping and topography. *Applied Physics A* **58** : 121-127.
44. HALLIWELL, M.A.G. (1993). The complementary role of XRD to that of TEM in the characterization of semiconductor hetero-epitaxial structures. *Inst. Phys. Conf. Ser.* **134** (9) : 555-562.
45. SARDELA JR., M.R. et G.V. HANSSON. (1995). Thermal relaxation kinetics of strained Si/Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> heterostructures determined by direct measurement of mosaicity and lattice parameter variations. *J. Vac. Sci. Technol., A* **13** (2) : 314-326.
46. SARDELA JR., M.R., H.H. RADAMSON, J.O. EKBERG, J.-E. SUNDGREN et G.V. HANSSON. (1994). Growth, electrical properties and reciprocal lattice mapping characterization of heavily B-doped, highly strained silicon-molecular beam epitaxial structures. *J. Cryst. Growth* **143** : 184-193.
47. TANNER, B.K. et D.K. BOWEN. (1993). Advanced x-ray scattering techniques for the characterization of semiconducting materials. *J. Cryst. Growth* **126** : 1-18.
48. CULLIS, A.G. et N.G. CHEW. (1988). Ion milling of compound semiconductors for transmission electron microscopy. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **115** : 3-14.
49. ALANI, R., J. JONES et P. SWANN. (1990). Chemically assisted ion beam etching (CAIBE) - A new technique for TEM specimen preparation of materials. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **199** : 85-101.
50. ALANI, R. et P.R. SWANN. (1992). Recent advances in ion milling techniques and instrumentation for TEM specimen preparation of materials. *J. Comput.-Ass. Microsc.* **4** (2) : 183-189.
51. REIMER, L. (1993). *Transmission Electron Microscopy*. Berlin, Springer-Verlag.

52. HIRSCH, P., A. HOWIE, R. NICHOLSON, D.W. PASHLEY et M.J. WHELAN. (1977). *Electron Microscopy of Thin Crystals*. Malabar, Kreiger Publishing Company.
53. BUSECK, P., J. COWLEY et E. LEROY. (1992). *High-Resolution Electron Microscopy and Associated Techniques*. New York, Oxford University Press.
54. LORETTO, M.H. (1984). *Electron Beam Analysis of Materials*. London, Chapman and Hall.
55. ABABOU, Y., P. DESJARDINS, A. CHENNOUF, R. LEONELLI, D. HETHERINGTON, A. YELON, G. L'ESPÉRANCE et R.A. MASUT. (1996). Structural and optical characterization of InP grown on Si(111) by metalorganic vapor phase epitaxy using thermal cycle growth. *J. Appl. Phys.* **80** (9) : 4997-5005.

## Chapitre 5

1. KESAN, V.P. et S.S. IYER. (1995). Elemental semiconductor heterostructures: Growth, properties, and applications, in *Molecular beam epitaxy: Application to key Materials*. R.F.C. FARROW, ed., 453-501. Park Ridge, New Jersey: Noyes Publications.
2. TSAO, J.Y. (1993). *Materials Fundamentals of Molecular Beam Epitaxy*. New-York: Academic Press, Inc.
3. DODSON, B.W. et J.Y. TSAO. (1987). Relaxation of strained-layer semiconductor structures via plastic flow. *Appl. Phys. Lett.* **51** (17) : 1325-1327.
4. DODSON, B.W. (1988). Work hardening and strain relaxation in strained-layer buffers. *Appl. Phys. Lett.* **53** (1) : 37-38.
5. TSAO, J.Y. et B.W. DODSON. (1988). Excess stress and the stability of strained heterostructures. *Appl. Phys. Lett.* **53** (10) : 848-850.



6. HOUGHTON, D.C. (1991). Strain relaxation in  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$  heterostructures. *J. Appl. Phys.* **70** (4) : 2136-2151.
7. DUNSTAN, D.J., S. YOUNG et R.H. DIXON. (1991). Geometrical theory of critical thickness and relaxation in strained-layer growth. *J. Appl. Phys.* **70** (6) : 3038-3045.
8. BEANLAND, R., D.J. DUNSTAN et P.J. GOODHEW. (1996). Plastic relaxation and relaxed buffer layers for semiconductor epitaxy. *Advances in Physics* **45** (2) : 87-146.
9. GOODHEW, P.J. (1994). Dislocation behaviour at heterointerfaces in III-V semiconductors. *J. Phys. Chem. Solids* **55** (10) : 1107-1114.
10. WILLIS, J.R., S.C. JAIN et R. BULLOUGH. (1990). The energy of an array of dislocations: implications for strain relaxation in semiconductor heterostructures. *Phil. Mag. A* **62** (1) : 115-129.
11. GOSLING, T.J., S.C. JAIN et A.H. HARKER. (1994). The kinetics of strain relaxation by lattice-mismatched semiconductor layers. *Phys. Status Solidi A* **146** : 713-734.
12. IYER, S.S. (1996). Communication personnelle.
13. HULL, R. et J.C. BEAN. (1992). Misfit dislocations in lattice-mismatched epitaxial films. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **17** (6) : 507-546.
14. ZHAO, Y.-G., R.A. MASUT, J.L. BREBNER, C.A. TRAN et J.T. GRAHAM. (1994). Temperature dependence of photoluminescence in  $\text{InAsP}/\text{InP}$  strained multiple quantum wells. *J. Appl. Phys.* **76** (10) : 5921-5926.
15. BEAUDOIN, M., R.A. MASUT, L. ISNARD, P. DESJARDINS, A. BENSAADA, G. L'ESPÉRANCE et R. LEONELLI. (1995). Band offsets of  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{InP}$  strained layer quantum wells grown by LP-MOVPE using TBAs. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **358** : 1005-1010.

16. BEAUDOIN, M., A. BENSAADA, R. LEONELLI, P. DESJARDINS, R.A. MASUT, L. ISNARD, A. CHENNOUF et G. L'ESPÉRANCE. (1996). Self-consistent determination of the band offsets in  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{InP}$  strained layer quantum wells and the bowing parameter of bulk  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ . *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **53** (4) : 1990-1996.
17. TERSOFF, J. (1984). Theory of semiconductor heterojunctions : The role of quantum dipoles. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **30** (8) : 4874-4877.
18. OSBOURN, G.C. (1985). Novel material properties of strained-layer superlattices. *J. Vac. Sci. Technol. A* **3** : 826-828.
19. PALMATEER, L.F., P.J. TASKER, T. ITOH, A.S. BROWN, G.W. WICKS et L.F. EASTMAN. (1987). Microwave characterisation of 1  $\mu\text{m}$ -gate  $\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}/\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}/\text{InP}$  MODFETs. *Electron. Lett.* **23** : 53-55.
20. BULATOV, V.V., Y. YIP et A.S. ARGON. (1995). Atomic modes of dislocation mobility in silicon. *Philos. Mag. A* **72** (2) : 453-496.
21. OOHASHI, H., T. HIRONO, S. SEKI, H. SUGIURA, J. NAKAMO, M. YAMAMOTO, Y. TOHMORI et K. YOKOYAMA. (1995). 1.3  $\mu\text{m}$  InAsP compressively strained multiple-quantum-well lasers for high-temperature operation. *J. Appl. Phys.* **77** (8) : 4119-4121.
22. SUGIURA, H., M. MITSUHARA, H. OOHASHI, T. HIRONO et K. NAKASHIMA. (1995). Metalorganic molecular beam epitaxy of strained InAsP/InGaAsP multi-quantum-wells for 1.3  $\mu\text{m}$  wavelength laser diodes. *J. Cryst. Growth* **147** : 1-7.
23. CHIN, M.K., P.K.L. YU et W.S.C. CHANG. (1991). Optimization of multiple quantum well structures for waveguide. *IEEE J. Quantum Electron.* **27** : 696-701.
24. KASUKAWA, A., N. YOKOUCHI, N. YAMANAKA, N. IWAI et T. MATSUDA. (1995). InAsP/InGaP all-ternary strain-compensated multiple quantum wells and their application to long-wavelength lasers. *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** (8A) : L965-L967.

25. KOLBAS, R.M., N.G. ANDERSON, W.D. LAIDIG, Y. SIN, Y.C. LO, K.Y. HSIEH et Y.J. YANG. (1988). Strained-layer InGaAs-GaAs-AlGaAs photopumped and current injection lasers. *IEEE J. Quantum Electron.* 24 (8) : 1605-1613.
26. HUANG, K.F., K. TAI, J.L. JEWELL, R.J. FISCHER, S.L. MCCALL et A.Y. CHO. (1989). Room-temperature pseudomorphic In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As/GaAs quantum well surface emitting lasers at 0.94-1.0  $\mu\text{m}$  wavelengths. *Appl. Phys. Lett.* 54 (22) : 2192-2194.
27. ROSENBERG, J.J., M. BENLAMRI, P.D. KIRCHNER, J.M. WOODALL et G.D. PETTIT. (1985). An In<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>As/GaAs pseudomorphic single quantum well HEMT. *IEEE Electron Device Lett.* 6 (10) : 491-493.
28. ENQUIST, P.M., L.P. RAMBERG, F.E. NAJJAR, W.J. SCHAFF, K.L. KAVANAGH, G.W. WICKS et L.F. EASTMAN. (1987). Use of pseudomorphic GaInAs in heterojunction bipolar transistors. *J. Cryst. Growth* 18 : 378-382.
29. DANIELS, R.R., P.P. RUDEN, M.S. SHUR, D. GRIDER, T.E. NOHAVA et D.K. ARCH. (1988). Quantum-well p-channel AlGaAs/InGaAs/GaAs heterostructure insulated-gate field-effect transistors with very high transconductance. *IEEE Electron Device Lett.* 9 (7) : 355-357.
30. YABLONOVITCH, E. et E.O. KANE. (1986). Reduction of lasing threshold current density by the lowering of valence band effective mass. *J. Lightwave Technol.* 4 (5) : 504-506.
31. HULL, R. et J.C. BEAN. (1991). Principles and concepts of strained-layer epitaxy. *Semiconductors and Semimetals* 33 : 1-72.
32. MATTHEWS, J.W. et A.E. BLAKESLEE. (1974). Defects in epitaxial multilayers I. Misfit dislocations. *J. Cryst. Growth* 27 : 118-125.
33. MATTHEWS, J.W. et A.E. BLAKESLEE. (1976). Defects in epitaxial multilayers III. Preparation of almost perfect multilayers. *J. Cryst. Growth* 32 : 265-273.
34. TSAO, J.Y. (1993). *Materials Fundamentals of Molecular Beam Epitaxy*. New-York: Academic Press, Inc.

35. HULL, R., J.C. BEAN, F. CERDEIRA, A.T. FIORY et J.M. GIBSON. (1986). Stability of semiconductor strained-layer superlattices. *Appl. Phys. Lett.* **48** (1) : 56-58.
36. ROGERS, D.L., J.M. WOODALL, G.D. PETIT et D. MCINTURFF. (1989). High-speed 1.3  $\mu\text{m}$  GaInAs detectors fabricated on GaAs substrates. *IEEE Electron Device Lett.* **EDL-9** : 515-517.
37. PIKUS, G.E. et G.L. BIR. (1959). Effect of deformation on the energy spectrum and the electrical properties of imperfect germanium and silicon. *Soviet Physics : Solid State* **1** : 136-138.
38. MARZIN, J.Y., J.M. GÉRARD, P. VOISIN et J.A. BRUM. (1990). Optical studies of strained III-V heterolayers. *Semiconductors and Semimetals* **32** : 55-118.
39. BASTARD, G. (1988). *Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures*. New-York: Halsted Press.
40. TRAN, C.A., J.T. GRAHAM, J.L. BREBNER et R.A. MASUT. (1994). Interfaces of InAsP/InP multiple quantum wells grown by metalorganic vapor phase epitaxy. *J. Electron. Mater.* **23** (12) : 1291-1296.
41. HALLIWELL, M.A.G., M.H. LYONS, S.T. DAVEY, M. HOCKLY, C.G. TUPPEN et C.J. GIBBINGS. (1989). Estimation of percentage relaxation in Si/Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> strained-layer superlattices. *Semicond. Sci. Technol.* **4** : 10-15.
42. PIKUS, G.E. et G.L. BIR. (1960). Effect of deformation on the hole energy spectrum of germanium and silicon. *Soviet Physics : Solid State* **1** : 1502-1517.
43. ASAI, H. et K. OE. (1983). Energy band-gap shift with elastic strain in Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>P epitaxial layers on (001)GaAs substrates. *J. Appl. Phys.* **54** (4) : 2052-2056.
44. JI, G., D. HUANG, U.K. REDDY, T.S. HENDERSEN, R. HOUDRÉ et H. MORKOÇ. (1987). Optical investigation of highly strained InGaAs-GaAs multiple quantum wells. *J. Appl. Phys.* **62** : 3366-3373.

45. BENSAADA, A., A. CHENNOUF, R.W. COCHRANE, J.T. GRAHAM, R. LEONELLI et R.A. MASUT. (1994). Misfit strain, relaxation, and band-gap shift in  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}/\text{InP}$  epitaxial layers. *J. Appl. Phys.* **75** (6) : 3024-3029.
46. TANNER, B.K. et D.K. BOWEN. (1993). Advanced x-ray scattering techniques for the characterization of semiconducting materials. *J. Cryst. Growth* **126** : 1-18.
47. FEWSTER, P.F. (1993). X-ray diffraction from low-dimensional structures. *Semicond. Sci. Technol.* **8** : 1915-1934.

## Chapitre 6

1. CHALMERS, S.A., J.Y. TSAO et A.C. GOSSARD. (1993). Terrace width evolution during step-flow growth with multiterrace adatom migration. *J. Appl. Phys.* **73** (11) : 7351-7357.
2. FUKUI, T. et H. SAITO. (1988).  $(\text{AlAs})_{1/2}(\text{GaAs})_{1/2}$  fractional-layer superlattices grown on (001) vicinal GaAs substrates by metal-organic chemical vapor deposition. *J. Vac. Sci. Technol. B* **6** (4) : 1373-1377.
3. FUKUI, T., H. SAITO et Y. TOKUTA. (1988). Superlattice structure observation for  $(\text{AlAs})_{1/2}(\text{GaAs})_{1/2}$  grown on (001) vicinal GaAs substrates. *Jap. J. Appl. Phys., Part II* **27** (7) : L1321-L1322.
4. CHALMERS, S.A., H. KROEMER et A.C. GOSSARD. (1991). The growth of  $(\text{Al,Ga})\text{Sb}$  tilted superlattices and their heteroepitaxy with InAs to form corrugated-barrier quantum wells. *J. Cryst. Growth* **111** : 647-650.
5. SWARTZENTRUBER, B.S., Y.-W. MO, M.B. WEBB et M.G. LAGALLY. (1989). Scanning tunneling microscopy studies of structural disorder and steps on Si surfaces. *J. Vac. Sci. Technol. A* **7** (5) : 2901-2905.

6. TSAO, J.Y. (1993). *Materials Fundamentals of Molecular Beam Epitaxy*. New-York: Academic Press, Inc.
7. GÓMEZ, L.J., S. BOURGEAL, J. IBÁÑEZ et M. SALMERÓN. (1985). He scattering study of the nucleation and growth of Cu(100) from its vapor. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **31** (4) : 2551-2553.
8. DE MIGUEL, J.J., A. SÁNCHEZ, A. CEBOLLADA, J.M. GALLEGO, J. FERRÓN et S. FERRER. (1987). The surface morphology of a growing crystal studied by thermal energy atom scattering (TEAS). *Surf. Sci.* **189/190** : 1062-1068.
9. TERSOFF, J., A.W. DENIER VAN DER GON et R.M. TROMP. (1994). Critical island size for layer-by-layer growth. *Phys. Rev. Lett.* **72** (2) : 266-269.
10. HERMANN, M.A. et H. SITTER. (1989). *Molecular Beam Epitaxy: Fundamentals and Current Status*. Berlin, Springer-Verlag.
11. JOYCE, B.A., P.J. DOBSON, J.H. NEAVE et K. WOODBRIDGE. (1986). RHEED studies of heterojunction and quantum well formation during MBE growth - from multiple scattering to band offsets. *Surf. Sci.* **168** : 423-438.
12. VAN DER VEGT, H.A., H.M. VAN PINXTEREN, M. LOHMEIER, E. VLIEG et J.M.C. THORNTON. (1992). Surfactant-induced layer-by-layer growth of Ag on Ag(111). *Phys. Rev. Lett.* **68** (22) : 3335-3338.
13. SCHWOEBEL, R.L. et E.J. SHIPSEY. (1966). Step motion on crystal surfaces. *J. Appl. Phys.* **37** (10) : 3682-3686.
14. VAN LEEUWEEN, C., R. VAN ROSMALEN et P. BENNEMA. (1974). Simulation of step motion on crystal surfaces. *Surf. Sci.* **44** : 213-236.
15. GOSSMANN, H.-J., F.W. SINDEN et L.C. FELDMAN. (1990). Evolution of terrace size distributions during thin-film growth by step-mediated epitaxy. *J. Appl. Phys.* **67** (2) : 745-752.

16. CHALMERS, S.A., J.Y. TSAO et A.C. GOSSARD. (1992). Lateral motion of terrace width distributions during step-flow growth. *Appl. Phys. Lett.* **61** (6) : 645-647.
17. CHALMERS, S.A., H. KROEMER et A.C. GOSSARD. (1990). Step-flow growth on strained surfaces: (Al,Ga)Sb tilted superlattices. *Appl. Phys. Lett.* **57** (17) : 1751-1753.
18. HARRIS, S. (1993). Step-Flow growth with step crossing: The effect of preferential return of adatoms on terrace width stability. *Appl. Phys. Lett.* **63** (24) : 3333-3334.
19. AUMANN, C.E., J.J. DE MIGUEL, R. KARIOTIS et M.G. LAGALLY. (1992). Temperature dependence of the step structure of vicinal Si(011) surfaces. *Surf. Sci.* **275** : 1-15.
20. GRADSHTEYN, I.S. et I.M. RYZHIK. (1980). *Table of Integrals, Series, and Products*. San Diego, Academic Press, Inc.
21. BURTON, W.K., N. CABRERA et F.C. FRANK. (1951). The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces. *Philos. Trans. R. Soc. London A* **243** : 299-358.
22. SCHWOEBEL, R.L. (1969). Step motion on crystal surfaces II. *J. Appl. Phys.* **40** (2) : 614-618.
23. EHRLICH, G. et F. HUDDA. (1966). Atomic view of surface self-diffusion: Tungsten on tungsten. *J. Chem. Phys.* **44**, 1039-1099.
24. WANG, S.C. et G. EHRLICH. (1991). Atom incorporation at surface clusters: An atomic view. *Phys. Rev. Lett.* **67** (18) : 2509-2512.
25. WANG, S.C. et G. EHRLICH. (1993). Adatom motion to lattice steps: a direct view. *Phys. Rev. Lett.* **70** (1) : 41-44.
26. MO, Y.-W. et M.G. LAGALLY. (1991). Anisotropy in surface migration of Si and Ge on Si(001). *Surf. Sci.* **248** : 313-320.

27. MO, Y.-W., J. KLEINER, M.B. WEBB et M.G. LAGALLY. (1992). Surface self-diffusion of Si on Si(001). *Surf. Sci.* **268** : 275-295.
28. ROLAND, C. et G.H. GILMER. (1991). Binding sites and diffusion barriers of single-height Si(001) steps. *Phys. Rev. Lett.* **67** (22) : 3188-3191.
29. ROLAND, C. et G.H. GILMER. (1992). Epitaxy on surfaces vicinal to Si(001) : II. Growth properties of silicon (001) steps. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **46** (20) : 13437-13451.
30. ZHANG, Z., Y.-T. LU et H. METIU. (1992). Kinetic mechanism for the transformation of single-layer steps into double-layer steps by Si deposition on a vicinal Si(100) surface. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **46** (3) : 1917-1920.
31. SRIVASTAVA, D. et B.J. GARRISON. (1993). Si-adatom dynamics and mechanisms of the epitaxial growth on a single-height-stepped Si{001} surface. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **47** (8) : 4464-4474.
32. VAN NOSTRAND, J.E., S.J. CHEY, M.A. HASAN, D.G. CAHILL et J.E. GREENE. (1995). Surface morphology during multilayer epitaxial growth of Ge(001). *Phys. Rev. Lett.* **74** (7) : 1127-1130.
33. LEE, N.-E., G.A. TOMASH et J.E. GREENE. (1994). Low-temperature Si(001) epitaxy using low-energy ( $\langle E \rangle \approx 18$  eV) Si atoms. *Appl. Phys. Lett.* **65** (25) : 3236-3238.
34. AIZAKI, N. et T. TATSUMI. (1986). In situ RHEED observation of selective diminution at Si(001)- $2 \times 1$  superlattice spots during MBE. *Surf. Sci.* **174** : 658-665.
35. SAKAMOTO, K., T. SAKAMOTO, K. MIKI et S. NAGAO. (1989). Observation of Si(001) vicinal surfaces on RHEED. *J. Electrochem. Soc.* **136** (9) : 2705-2710.
36. CLARKE, S., M.R. WILBY, D.D. VVEDENSKY, T. KAWAMURA, K. MIKI et H. TOKUMOTO. (1990). Step stability, domain coverage, and nonequilibrium kinetics in Si(001) molecular-beam epitaxy. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **41** (14) : 10198-10201.



37. PETROFF, P.M., A.C. GOSSARD et W. WIEGMANN. (1984). Structure of AlAs-GaAs interfaces grown on (100) vicinal surfaces by molecular beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **45** (6) : 620-622.
38. HOEVEN, A.J., J.M. LENSSINCK, D. DIJKKAMP, E.J. VAN LOENEN et J. DIELEMAN. (1989). Scanning-tunneling-microscopy study of single-domain Si(001) surfaces grown by molecular-beam epitaxy. *Phys. Rev. Lett.* **63** (17) : 1830-1832.
39. UWAHA, M. (1993). Evolution of a train of interacting steps in a surface diffusion field. *J. Cryst. Growth* **128** : 92-96.
40. VILFAN, I. (1993). Unbinding of double steps on vicinal Si(001) surfaces. *Surf. Sci. Lett.* **289** : L604-L608.
41. WEBB, M.B., F.K. MEN, B.S. SWARTZENTRUBER, R. KARIOTIS et M.G. LAGALLY. (1991). Surface step configurations under strain : kinetics and step-step interactions. *Surf. Sci.* **242** : 23-31.

## Chapitre 7

1. KASUKAWA, A., N. YOKOUCHI, N. YAMANAKA, N. IWAI et T. MATSUDA. (1995). InAsP/InGaP all-ternary strain-compensated multiple quantum wells and their application to long-wavelength lasers. *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** (8A) : L965-L967.
2. JIANG, X.S. et P.K.L. YU. (1994). Strain compensated InAsP/InP/InGaP multiple well for 1.5  $\mu\text{m}$  wavelength. *Appl. Phys. Lett.* **65** (20) : 2536-2538.
3. MEI, X.B., K.K. LOI, H.H. WEIDER, W.S.C. CHANG et C.W. TU. (1996). Strain-compensated InAsP/GaInP multiple quantum wells for 1.3  $\mu\text{m}$  waveguide modulators. *Appl. Phys. Lett.* **68** (1) : 90-92.

4. MEI, X.B., W.G. BI, C.W. TU, L.J. CHOU et K.C. HSIEH. (1996). Quantum confined Stark effect 1.5  $\mu\text{m}$  wavelength in  $\text{InAs}_{0.53}\text{P}_{0.47}/\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{P}$  strain-balanced quantum wells. *J. Vac. Sci. Technol. B* **14** (3) : 2327-2330.
5. CHIU, T.H., J.E. CUNNINGHAM, T.K. WOODWARD et T.I. SIZER. (1993). Growth of strain-balanced  $\text{InAsP}/\text{InGaP}$  superlattices for 1.06  $\mu\text{m}$  optical modulators. *Appl. Phys. Lett.* **62** (4) : 340-342.
6. MATTHEWS, J.W. et A.E. BLAKESLEE. (1974). Defects in epitaxial multilayers I. Misfit dislocations. *J. Cryst. Growth* **27** : 118-125.
7. TERSOFF, J. et R.M. TROMP. (1993). Shape transition in growth of strained islands: Spontaneous formation of quantum wires. *Phys. Rev. Lett.* **70** (18) : 2782-2785.
8. SCHAFF, W.J., P.J. TASKER, M.C. FOISY et L.F. EASTMAN. (1991). Device applications of strained-layer epitaxy. *Semiconductors and Semimetals* **33** : 73-138.
9. ABABOU, Y. (1996). *Hétéro-épitaxie de l'InP sur le Si(111) par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques*. Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal.
10. HULL, R., J.C. BEAN, F. CERDEIRA, A.T. FIORY et J.M. GIBSON. (1986). Stability of semiconductor strained-layer superlattices. *Appl. Phys. Lett.* **48** (1) : 56-58.
11. SMITH, A.D., A.T.R. BRIGGS, K. SCARROTT, X. ZHOU et U. BANGERT. (1994). Optimization of growth conditions for strain compensated  $\text{Ga}_{0.32}\text{In}_{0.68}\text{As}/\text{Ga}_{0.61}\text{In}_{0.39}\text{As}$  multiple quantum wells. *Appl. Phys. Lett.* **65** (18) : 2311-2313.
12. BANGERT, U., A.J. HARVEY, C. DIEKER et H. HARDTDEGEN. (1995). Nucleation of wavy growth modes in quantum well stacks of III-V compound alloys. *J. Cryst. Growth* **12** : 115-126.
13. BANGERT, U., A.J. HARVEY, C. DIEKER et H. HARDTDEGEN. (1996). Suppression of wavy growth in metalorganic vapor phase epitaxy grown  $\text{GaInAs}/\text{InP}$  superlattices. *Appl. Phys. Lett.* **69** (14) : 2101-2103.

14. PONCHET, A., A. ROCHER, J.-Y. EMERY, C. STARCK et L. GOLDSTEIN. (1993). Lateral modulations in zero-net-strained GaInAsP multilayers grown by gas source molecular-beam epitaxy. *J. Appl. Phys.* **74** (6) : 3778-3782.
15. PONCHET, A., A. ROCHER, J.Y. EMERY, C. STARCK et L. GOLDSTEIN. (1993). TEM observation of modulations in strained GaInAsP multilayers grown by gas source molecular beam epitaxy. *Institute of Physics Conference Proceedings* **134** : 485-488.
16. PONCHET, A., A. ROCHER, J.-Y. EMERY, C. STARCK et L. GOLDSTEIN. (1995). Direct measurement of lateral elastic modulations in a zero-net strained GaInAsP/InP multilayer. *J. Appl. Phys.* **77** (5) : 1977-1984.
17. PONCHET, A., A. ROCHER, A. OUGAZZADEN et A. MIRCEA. (1994). Self-induced laterally modulated GaInP/InAsP structure grown by metal-organic vapor-phase epitaxy. *J. Appl. Phys.* **75** (12) : 7881-7883.
18. BURTON, W.K., N. CABRERA et F.C. FRANK. (1951). The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces. *Philos. Trans. R. Soc. London A* **243** : 299-358.
19. BANGERT, U., A.J. HARVEY, C. DIEKER, H. HARTDEGEN, L. VESCAN et A. SMITH. (1995). Temperature and strain dependence of the roughening transition in III-V semiconductor and SiGe epitaxial growth. *J. Appl. Phys.* **78** (2) : 811-816.
20. TERSOFF, J. et F.K. LEGOUES. (1994). Competing relaxation mechanisms in strained layers. *Phys. Rev. Lett.* **72** (22) : 3570-3573.
21. PATRIARCHE, G., A. OUGAZZADEN et F. GLAS. (1996). Inhibition of thickness variations during growth of InAsP/InGaP and InAsP/InGaAs multi-quantum wells with high compensated strains. *Appl. Phys. Lett.* **69** (15) : 2279-2281.

22. ABABOU, Y., P. DESJARDINS, A. CHENNOUF, R.A. MASUT, A. YELON, M. BEAUDOIN, A. BENSAADA, R. LEONELLI et G. L'ESPÉRANCE. Optical absorption and determination of band offset in strain-balanced GaInP/InAsP multiple quantum wells grown by low-pressure metalorganic vapor phase epitaxy. *Semicond. Sci. Technol.* (Soumis).
23. COVA, P., R.A. MASUT, J.F. CURRIE, A. BENSAADA, R. LEONELLI et C.A. TRAN. (1991). Effet des paramètres de croissance sur les couches épitaxiales d'InP obtenues par MOCVD (metal-organic chemical vapor deposition) à basse pression. *Can. J. Phys.* **69** : 412-421.
24. HALLIWELL, M.A.G. (1993). The complementary role of XRD to that of TEM in the characterization of semiconductor hetero-epitaxial structures. *Inst. Phys. Conf. Ser.* **134** (9) : 555-562.
25. TAKAGI, S. (1969). A dynamical theory of diffraction for a distorted crystal. *Acta Cryst.* **15** : 1311-1345.
26. TAUPIN, D. (1964). Théorie dynamique de la diffraction des rayons-x par les cristaux déformés. *Bull. Soc. fran. Miner. Cryst.* **87** : 469-480.
27. BEAUDOIN, M., A. BENSAADA, R. LEONELLI, P. DESJARDINS, R.A. MASUT, L. ISNARD, A. CHENNOUF et G. L'ESPÉRANCE. (1996). Self-consistent determination of the band offsets in  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{InP}$  strained layer quantum wells and the bowing parameter of bulk  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ . *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **53** (4) : 1990-1996.
28. FEWSTER, P.F. (1993). X-ray diffraction from low-dimensional structures. *Semicond. Sci. Technol.* **8** : 1915-1934.
29. MOONEY, P.M., F.K. LEGOUES, J. TERSOFF et J.O. CHU. (1994). Nucleation of dislocations in SiGe layers grown on (001)Si. *J. Appl. Phys.* **75** (8) : 3968-3977.

30. HEINKE, H., M.O. MÖLLER, HOMMEL, D. et G. LANDWEHR. (1994). Relaxation and mosaicity profiles in epitaxial layers studied by high resolution x-ray diffraction. *J. Cryst. Growth* **135** : 41-52.
31. JESSON, D.E., K.M. CHEN, S.J. PENNYCOOK, T. THUNDAT et R.J. WARMACK. (1995). Crack-like sources of dislocation nucleation and multiplication in thin films. *Science* **265** : 1161-1163.
32. CULLIS, A.G. (1996). Strain-induced modulations in the surface morphology of heteroepitaxial layers. *MRS Bull.* **21** (4) : 21-26.
33. BARIBEAU, J.-M., D.J. LOCKWOOD et R.W.G. SYME. (1996). Interfaces in Si/Ge atomic layer superlattices on (001)Si: Effect of growth temperature and wafer misorientation. *J. Appl. Phys.* **80** (3) : 1450-1459.
34. XIE, Y.H., G.H. GILMER, C. ROLAND, P.J. SILVERMAN, S.K. BURATTO, J.Y. CHENG, E.A. FITZGERALD, A.R. KORTAN, S. SCHUPPLER, M.A. MARCUS et P.H. CITRIN. (1994). Semiconductor surface roughness: dependence on sign and magnitude of bulk strain. *Phys. Rev. Lett.* **73** (22) : 3006-3009.
35. JESSON, D.E. et S.J. PENNYCOOK. (1993). Direct imaging of surface cusp evolution during strained-layer epitaxy and implications for strain relaxation. *Phys. Rev. Lett.* **71** (11) : 1744-1747.
36. COTTA, M.A., R.A. HAMM, S.N.G. CHU, L.R. HARRIOTT et H. TEMKIN. (1994). Lateral thickness modulation of InGaAs/InP quantum wells grown by metalorganic molecular beam epitaxy. *J. Appl. Phys.* **75** (1) : 630-632.
37. CHOU, S.T., K.Y. CHENG, L.J. CHOU et K.C. HSIEH. (1995).  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$  quantum wire heterostructures formed by strain-induced lateral-layer ordering. *J. Appl. Phys.* **78** (10) : 6270-6275.

## Chapitre 8

1. YIP, R.Y.F., A. AÏT-OUALI, A. BENSAADA, P. DESJARDINS, M. BEAUDOIN, L. ISNARD, J.L. BREBNER, J.F. CURRIE et R.A. MASUT. (1996). Strain and relaxation effects in InAsP/InP multiple quantum well optical modulator devices grown by metalorganic vapor phase epitaxy. *J. Appl. Phys.* (Sous presse).
2. YIP, R.Y.F. (1996). Communication personnelle.
3. EHRLICH, G. (1995). Atomic events at lattice steps and clusters: a direct view of crystal growth processes. *Surf. Sci.* **331-333** : 865-877.
4. WANG, S.C. et G. EHRLICH. (1993). Adatom motion to lattice steps: a direct view. *Phys. Rev. Lett.* **70** (1) : 41-44.
5. EHRLICH, G. (1992). An atomic view of crystal growth. *Applied Physics A* **55** : 403-410.
6. WANG, S.C. et G. EHRLICH. (1993). Atom condensation at lattice steps and clusters. *Phys. Rev. Lett.* **71** (25) : 4174-4177.
7. COWELL SENFT, D. et G. EHRLICH. (1995). Long jumps in surface diffusion : One-dimensional migration of isolated adatoms. *Phys. Rev. Lett.* **74** (2) : 294-297.
8. CHALMERS, S.A., J.Y. TSAO et A.C. GOSSARD. (1993). Terrace width evolution during step-flow growth with multiterrace adatom migration. *J. Appl. Phys.* **73** (11) : 7351-7357.
9. WHEELER, A.A., C. RATSCH, A. MORALES, H.M. COX et A. ZANGWILL. (1992). Dynamics of step flow in a model of heteroepitaxy. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **46** (4) : 2428-2434.
10. RATSCH, C. et A. ZANGWILL. (1993). Step-flow growth on strained surfaces. *Appl. Phys. Lett.* **63** (17) : 2348-2350.

11. TERSOFF, J. et F.K. LEGOUES. (1994). Competing relaxation mechanisms in strained layers. *Phys. Rev. Lett.* **72** (22) : 3570-3573.
12. TERSOFF, J. et R.M. TROMP. (1993). Shape transition in growth of strained islands: Spontaneous formation of quantum wires. *Phys. Rev. Lett.* **70** (18) : 2782-2785.
13. JESSON, D.E., S.J. PENNYCOOK, J.-M. BARIBEAU et D.C. HOUGHTON. (1993). Direct imaging of surface cusp evolution during strained-layer epitaxy and implications for strain relaxation. *Phys. Rev. Lett.* **71** (11) : 1744-1747.
14. BANGERT, U., A.J. HARVEY, C. DIEKER, H. HARTDEGEN, L. VESCAN et A. SMITH. (1995). Temperature and strain dependence of the roughening transition in III-V semiconductor and SiGe epitaxial growth. *J. Appl. Phys.* **78** (2) : 811-816.
15. MA, Y., S. LORDI et J.A. EADES. (1996). The use of RHEED intensities for the quantitative characterization of surfaces. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **399** : 3-10.

## Annexe 1

1. PIKUS, G.E. et G.L. BIR. (1959). Effect of deformation on the energy spectrum and the electrical properties of imperfect germanium and silicon. *Soviet Physics : Solid State* **1** : 136-138.
2. PIKUS, G.E. et G.L. BIR. (1960). Effect of deformation on the hole energy spectrum of germanium and silicon. *Soviet Physics : Solid State* **1** : 1502-1517.
3. ASAI, H. et K. OE. (1983). Energy band-gap shift with elastic strain in  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$  epitaxial layers on (001)GaAs substrates. *J. Appl. Phys.* **54** (4) : 2052-2056.
4. JI, G., D. HUANG, U.K. REDDY, T.S. HENDERSEN, R. HOUDRÉ et H. MORKOÇ. (1987). Optical investigation of highly strained InGaAs-GaAs multiple quantum wells. *J. Appl. Phys.* **62** : 3366-3373.

5. BEAUDOIN, M., A. BENZAADA, R. LEONELLI, P. DESJARDINS, R.A. MASUT, L. ISNARD, A. CHENNOUF et G. L'ESPÉRANCE. (1996). Self-consistent determination of the band offsets in  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{InP}$  strained layer quantum wells and the bowing parameter of bulk  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ . *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **53** (4) : 1990-1996.
6. MARZIN, J.Y., J.M. GÉRARD, P. VOISIN et J.A. BRUM. (1990). Optical studies of strained III-V heterolayers. *Semiconductors and Semimetals* **32** : 55-118.
7. BASTARD, G. (1988). *Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures*. New-York: Halsted Press.



## Annexe 1

### Analyse des propriétés optiques des hétérostructures contraintes (InAsP/InP)/InP(001)

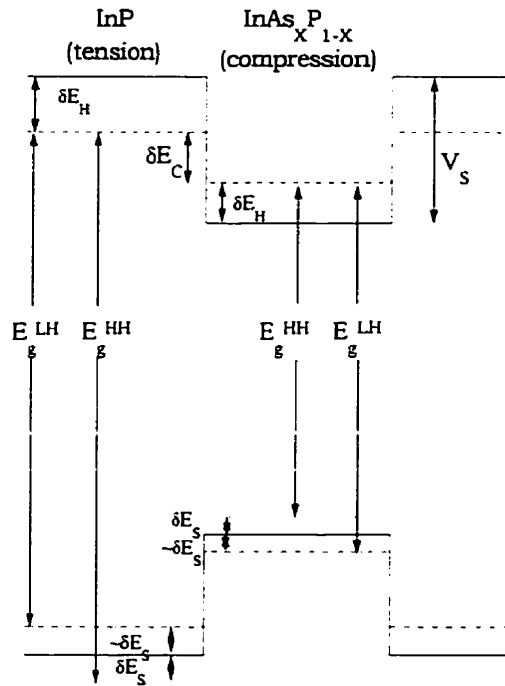
#### a. Effet des déformations de la maille cristalline sur la structure de bande des semi-conducteurs

L'introduction de déformations biaxiales dans les semi-conducteurs à structure zincblende provoque d'importantes modifications à la structure de bande d'énergie.<sup>(1-3)</sup> La composante hydrostatique de la déformation déplace le centre de gravité de la bande de valence par rapport à la bande de conduction alors que la composante de cisaillement diminue la symétrie. Ces effets sont représentés schématiquement à la figure A1.1 pour une hétérostructure InAsP/InP sur InP(001). Les discontinuités de la bande de conduction sont identifiées par  $V_s$  dans le cas de la structure non déformée et par  $\delta E_c$  pour la structure déformée.

À  $k = 0$ , la bande de valence de la structure non déformée est composée d'un multiplet de symétrie 4 (fourfold)  $P_{3/2}$  et d'un doublet  $P_{1/2}$  lorsque seulement le couplage spin-orbite est considéré. La composante de cisaillement de la déformation biaxiale lève la dégénérescence entre les bandes de trous lourds et légers et sépare le multiplet  $P_{3/2}$  d'une énergie<sup>(1-3)</sup>

$$\delta E_s^{A,B} = b^{A,B} \left( \frac{C_{11}^{A,B} + 2C_{12}^{A,B}}{C_{11}^{A,B}} \right) \varepsilon^{A,B} \quad (\text{A1.1})$$

où  $b^{A,B}$  est le potentiel de déformation de cisaillement et  $C_{11}^{A,B}$  et  $C_{12}^{A,B}$  sont les constantes de rigidité élastique (elastic stiffness constants). La séparation des bandes de trous lourds et légers dépend de la grandeur et du signe de la déformation élastique. Par exemple, la position en énergie de la bande de trous légers diminue dans l'InAsP (couche A) alors qu'elle augmente dans l'InP (couche B).



**Figure A1.1 :** Schéma de la structure de bande de l'hétérostructure InAsP/InP sur InP(001). Les lignes pleines montrent la structure de bande non contrainte alors que les lignes pointillées indiquent les niveaux d'énergie de la structure contrainte.

De plus, la composante hydrostatique change l'énergie de bande interdite d'une valeur<sup>(1-3)</sup>

$$\delta E_H^{A,B} = 2a^{A,B} \left( \frac{C_{11}^{A,B} - C_{12}^{A,B}}{C_{11}^{A,B}} \right) \varepsilon^{A,B} \quad (\text{A1.2})$$

où  $a^{A,B}$ , le potentiel de déformation hydrostatique de la couche, est la somme des contributions de la bande de conduction et de la bande de valence ( $a^{A,B} = a_c^{A,B} + a_v^{A,B}$ ).<sup>(4)</sup> Étant donné que seule la somme est accessible expérimentalement, cette correction est appliquée entièrement par rapport à la bande de conduction (figure A1.1). Le bas de la bande de conduction non déformée du puits est prise comme origine des énergies.

En incluant les corrections pour les déformations ainsi que le couplage spin-orbite, les bandes interdites des couches déformées pour les trous lourds et légers dans les couches de matériaux de type A et de type B peuvent être exprimées selon<sup>(5)</sup>

$$\begin{aligned} E_g^{HH(A,B)} &= E_g^{A,B} + \delta E_H^{A,B} - \delta E_S^{A,B} \\ E_g^{LH(A,B)} &= E_g^{A,B} + \delta E_H^{A,B} + \frac{1}{2} \left[ \delta E_S^{A,B} + \Delta_{A,B} \right] \\ &\quad - \frac{1}{2} \left[ \Delta_{A,B}^2 - 2\delta E_S^{A,B} \Delta_{A,B} + 9(\delta E_S^{A,B})^2 \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (\text{A1.3})$$

où  $E_g^{A,B}$  est l'énergie de bande interdite des matériaux non déformés ( $A, B$ ) et  $\Delta_{A,B}$  est la séparation spin-orbite.

## b. Résolution de l'équation de Schrödinger

Les spectres d'absorption optique sont analysés en ajustant les positions en énergie des pics excitoniques observés avec les énergies des transitions déterminées à partir d'une solution à l'équation de Schrödinger en utilisant le formalisme de la fonction enveloppe basé sur les bandes de Kane développée par Bastard, Marzin et collaborateurs<sup>(6-7)</sup> et présentée en détail par Beaudoin et al.<sup>(5)</sup> Les perturbations causées par le couplage des bandes et le potentiel de super-réseau dans la direction-z sont inclus dans l'hamiltonien initial. En imposant la continuité des fonctions d'onde et des courants de probabilité à chaque interface, on établit, pour chaque bande, une équation du type Kronig-Penney :<sup>(4-7)</sup>

$$\cos q(L_A + L_B) = \cos K_A L_A \cosh K_B L_B - \frac{1}{2} \left( \bar{w} - \frac{1}{\bar{w}} \right) \sin K_A L_A \sinh K_B L_B \quad (\text{A1.4})$$

où  $L_A$  et  $L_B$  sont les épaisseurs des puits d'InAsP et des barrières d'InP.  $K_{A,B}$  et  $\bar{w}$  sont exprimés en termes de l'énergie  $E$  et des masses effectives  $m_{A,B}$  selon

$$E = \frac{\hbar^2 K_{A,B}^2}{2m_{A,B}} \quad \text{et} \quad \bar{w} = \frac{K_A m_B}{K_B m_A}. \quad (\text{A1.5})$$

L'énergie et la masse effective dans chaque couche dépendent des déformations et sont couplées par les relations de dispersion :<sup>(4-7)</sup>

$$\begin{aligned} & \left( E - \delta E_H^A \right) \left[ \left( E + E_g^A - \frac{1}{2} \delta E_S^A \right) \left( E + E_g^A + \Delta_A \right) - \frac{1}{2} \left( \delta E_S^A \right)^2 \right] \\ & = \hbar^2 K_A^2 P^2 \left[ E + E_g^A + \frac{2}{3} \Delta_A - \frac{5}{6} \delta E_S^A \right] \end{aligned} \quad (\text{A1.6})$$

et

$$\begin{aligned}
 & (E - V_S - \delta E_H^B) \left[ (E - V_S + E_g^B - \frac{1}{2} \delta E_S^B) (E - V_S + E_g^B + \Delta_B) - \frac{1}{2} (\delta E_S^B)^2 \right] \\
 & = \hbar^2 K_B^2 P^2 \left[ E - V_S + E_g^B + \frac{2}{3} \Delta_B - \frac{5}{6} \delta E_S^B \right]
 \end{aligned} \quad (A1.7)$$

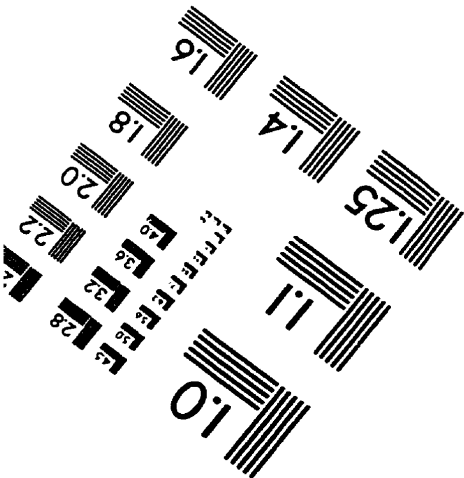
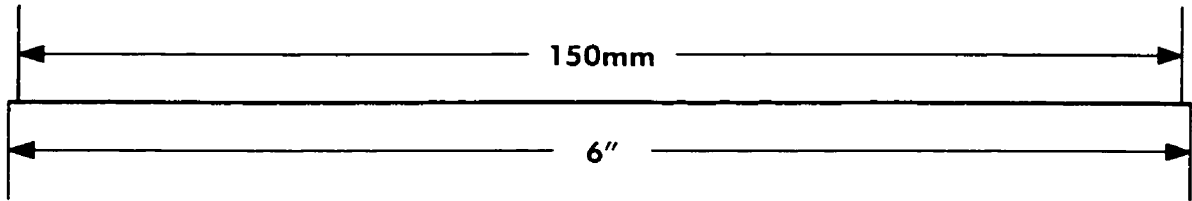
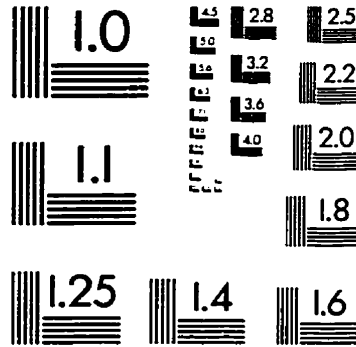
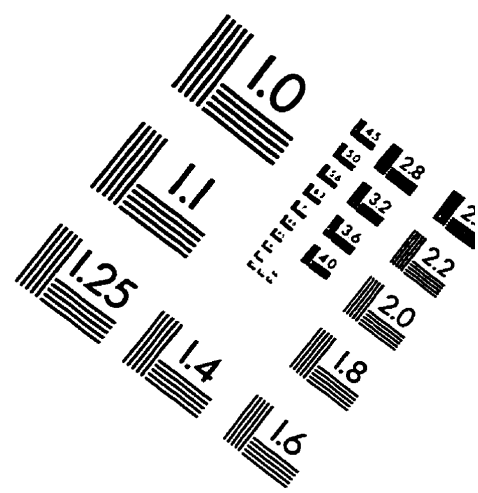
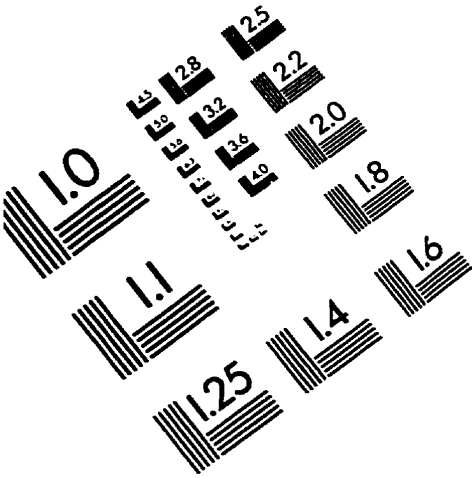
où  $P^2$  est l'élément de matrice de Kane.

Les paramètres pour les alliages ternaires d' $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$  ont été interpolés linéairement entre ceux des binaires InAs et InP<sup>(5)</sup> sauf pour l'énergie de bande interdite de la maille non déformée qui est donnée par  $E_g(x) = 1.4236 - 1.1056x + 0.10x^2$  où le paramètre de Bowing (courbure),  $c = 0.10$  eV à 8 K, a été déterminé précédemment par un ajustement auto-consistent pour une série d'échantillons InAsP/InP cohérents.<sup>(5)</sup>

La procédure d'ajustement consiste à résoudre les équations A1.4 à A1.7 pour une valeur donnée de la discontinuité de la bande de conduction alors que l'énergie est variée du bas au haut du puits quantique. Au point  $\Gamma$  la bande de trous lourds n'est pas couplée avec les autres bandes dans le modèle de Kane et seulement les équations A1.4 et A1.5 doivent être résolues. Ce calcul donne les niveaux d'énergie confinés dans les bandes de conduction, de trous lourds et de trous légers à partir desquels les énergies de transition peuvent être déterminées. Ces énergies de transition sont comparées avec les énergies mesurées expérimentalement. La différence entre l'énergie de transition prédite  $E_{théo}$  et l'énergie mesurée  $E_{exp}$  est utilisée comme définition de l'énergie de liaison excitonique. À cause des différences de masse effective, les énergies de liaison excitonique pour les trous lourds,  $E_{XH}$ , dans l'InAsP massif doivent être approximativement 1.5 fois plus élevées que celles des trous légers,  $E_{XL}$ . Des énergies de liaison excitonique de 3-6 meV et de 5-10 meV sont donc respectivement attendues pour les trous légers et les trous lourds. En utilisant ce

critère, on détermine une fenêtre pour la discontinuité de bande  $\delta E_c$ . Les valeurs ainsi déduites pour  $\delta E_c$ ,  $E_{XH}$ , et  $E_{XL}$  sont présentées au tableau 5.1 et les énergies des transitions prédites par le modèle sont indiquées par des flèches sur la figure 5.5.

# TEST TARGET (QA-3)



APPLIED IMAGE, Inc  
1653 East Main Street  
Rochester, NY 14609 USA  
Phone: 716/482-0300  
Fax: 716/288-5989

© 1993, Applied Image, Inc., All Rights Reserved

