

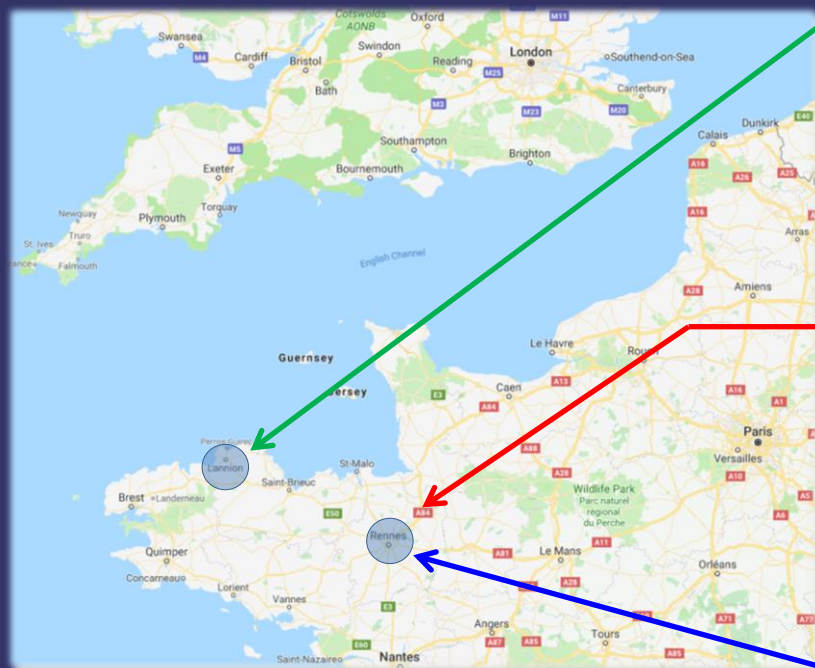
# La préparation du silicium pour l'hétéroépitaxie

C. Cornet

Univ Rennes, INSA Rennes, CNRS, Institut FOTON – UMR 6082, F-35000  
Rennes, France

# L'institut FOTON (CNRS)

3 groupes – 2 villes



## FOTON-SP

Systèmes photoniques  
(lasers, capteurs optiques & communications optiques)

**55 personnes**

UR1

## FOTON-OHM

Optoélectronique,  
Hétéroépitaxie et  
Matériaux

(lasers, photonique non-linéaire,  
PV)

**45 personnes**  
INSA-Rennes

## FOTON-DOP

Photonique/  
Phys. des lasers  
(photonique micro-onde,  
capteurs & métrologie,  
imagerie)

**20 personnes**

UR1

Equipe « Optoélectronique, Hétéroépitaxie et Matériaux » (OHM):

Personnel:

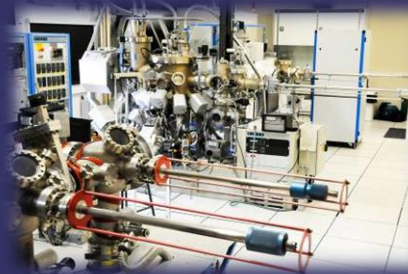
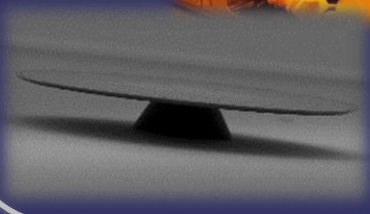
~20 EC/C – (CR, MCF & Pr)  
~11 personnels techniques  
~12 doctorants

# L'équipe OHM

## -Matériaux, physique et composants

### Technologie

- 140 m<sup>2</sup> salle blanche  
(Photolithographie, gravure sèche/humide, systèmes PVD/CVD)



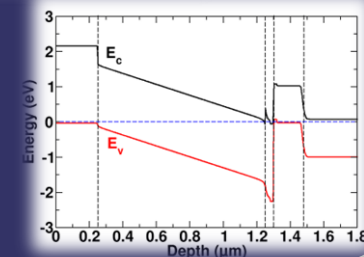
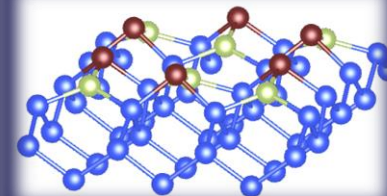
### Elaboration des matériaux

- 1 MBE III-V (source gaz)
- 1 cluster MBE III-V+UHVCVD(Si) avec transfert UHV
- XRD, SEM & AFM

Des matériaux aux  
composants  
photoniques et  
photovoltaïques

### Simulations

- Propriétés structurales, optique et électronique des matériaux.
- Simulations de composants.



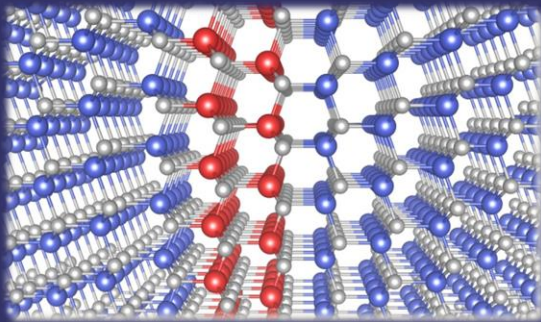
### Propriétés électro-optiques

- Physique des semi-conducteurs
- Propriétés optiques et électriques des matériaux
- Tests & Mesures de composants

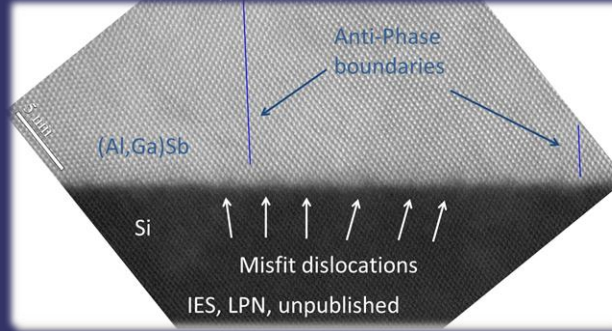


# Le projet ANR ANTIPODE

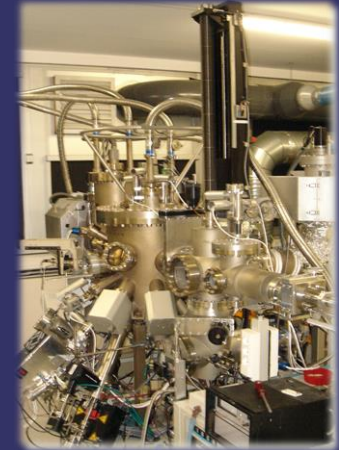
Description atomistique (DFT)



HR-TEM , STEM-HAADF



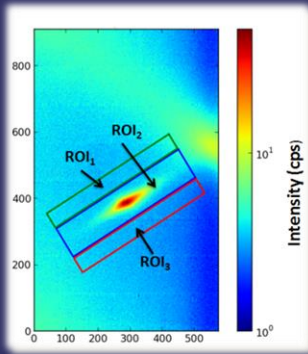
Epitaxie III-V/Si + RHEED



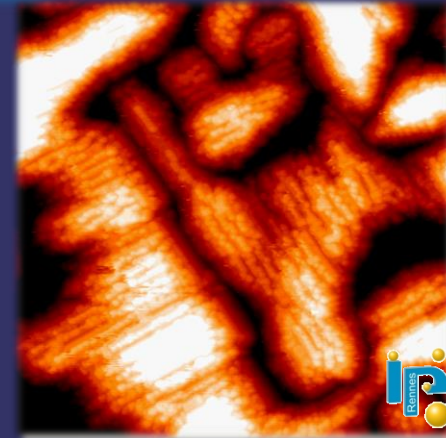
Concepts généraux de nucléation hétérogène III-V/Si et dipôles d'interface

(Al,Ga)P/Si (001)	(Al,Ga)Sb/Si (001)	(Al,Ga)N/Si (111)
$\Delta a/a \sim +0,4\%$	$\Delta a/a \sim +13\%$	$\Delta a/a \sim -23\%$

Analyses XRD Synchrotron&Lab



STM-BEEM spectroscopy



## -Introduction

- Structure de la surface de silicium
  - Les surfaces Si(001), (111), etc ...
  - Les marches atomiques
  
- Croissance III-V/Si : le mécanisme
  - Propriétés de mouillage
  - La croissance III-V/Si étape par étape
  
- Contaminants de surface : techniques de préparation
  
- Organisation des marches atomiques : mise en ordre

## -Conclusions



## -Introduction

- Structure de la surface de silicium
  - Les surfaces Si(001), (111), etc ...
  - Les marches atomiques
- Croissance III-V/Si : le mécanisme
  - Propriétés de mouillage
  - La croissance III-V/Si étape par étape
- Contaminants de surface : techniques de préparation
- Organisation des marches atomiques : mise en ordre

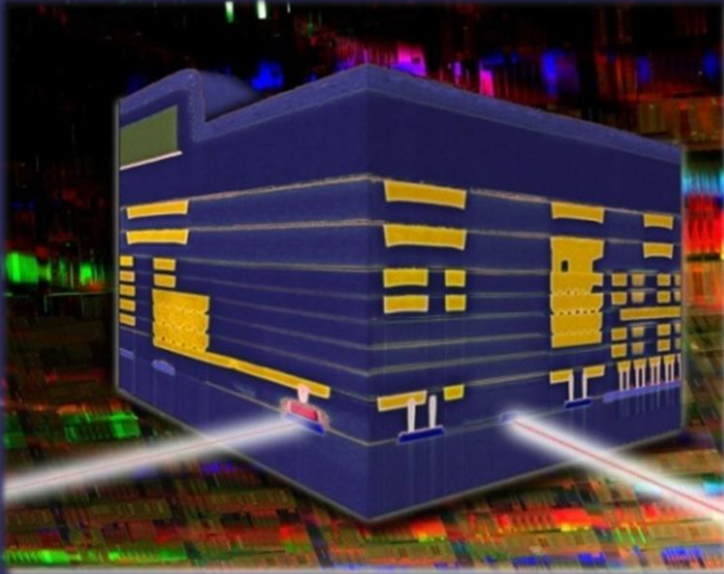
## -Conclusions



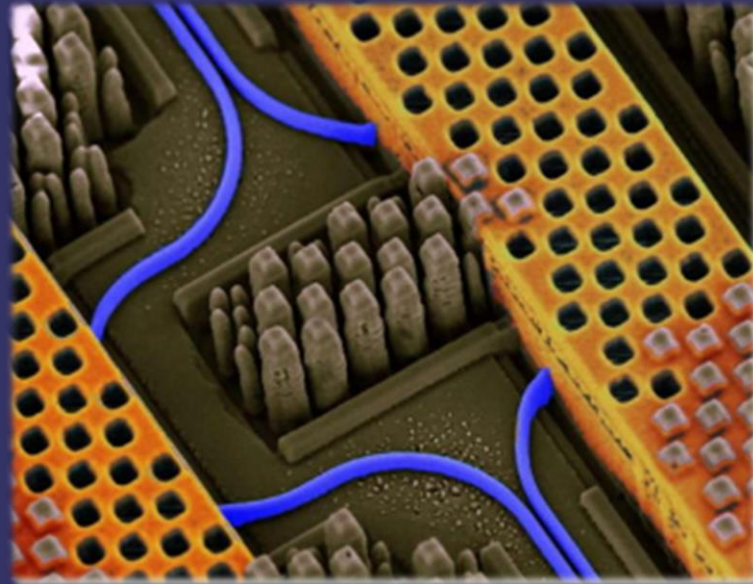
# Introduction

## Hétérointégration III-V/Si: Motivations

Intégration photonique sur puce



*Intégration photonique sur silicium dans un micro-processeur par IBM (2012)*



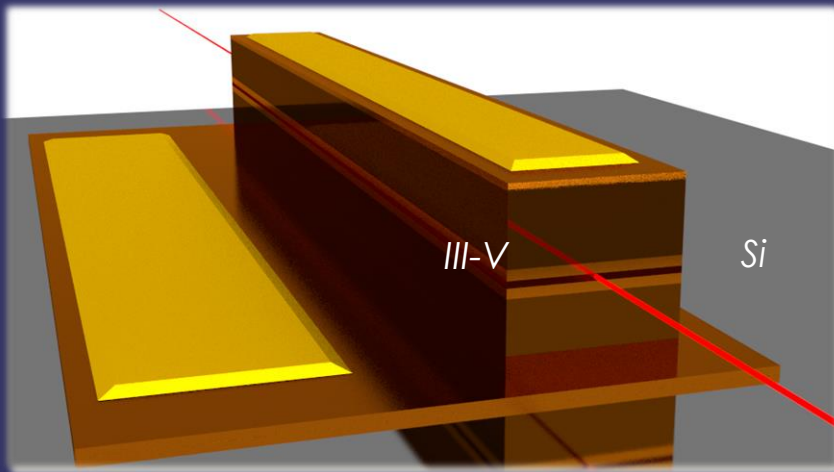
*Intégration "combined front-end" technologie 90 nm : l'optique et l'électronique cohabitent au même niveau*



Besoin de composants optiques à très faible empreinte (VLSI)

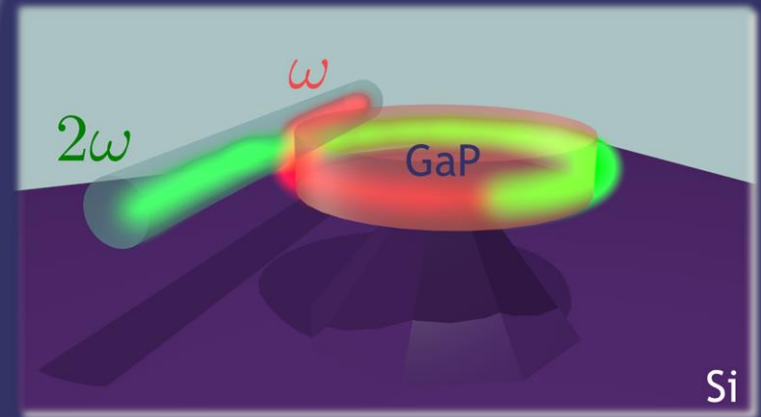
## Hétérointégration III-V/Si: Motivations

Source Laser sur silicium



Source compacte ?, gestion de la thermique ? Injection du courant électrique ? Couplage photonique au Si ?

Composant optique non-linéaire



Traitement de l'information, optique sur puce ? Compacité ? Efficacité ?

C. Cornet et al., « integrated lasers on silicon », ISTE-Elsevier (2016)

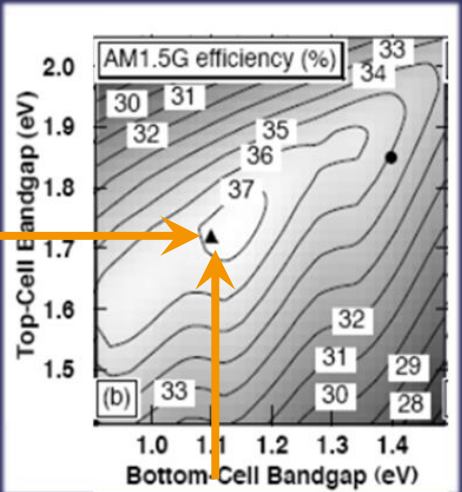
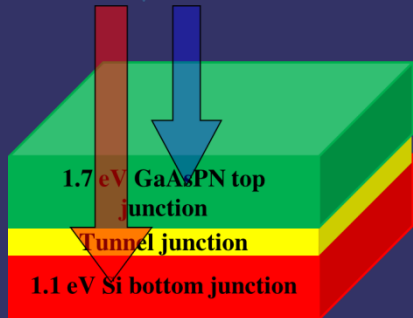


# Introduction

## Hétérointégration III-V/Si: Motivations

Cellules solaires

1.7 eV  
(III-V-based)

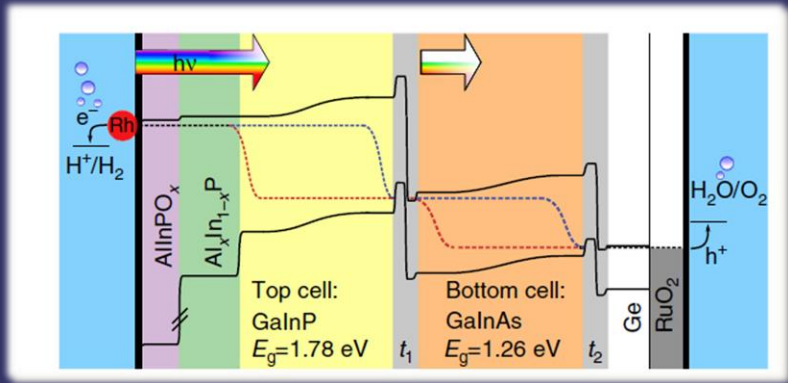


1.1 eV (Si)

J F Geisz and D J Friedman, *Semicond. Sci. Technol.* 17 (2002) 769-777

Photoélectrolyse de l'eau

Unbiased direct solar water splitting  
III-V photovoltaic tandem absorber  
14% STH efficiency



May et al., *Nature comm.*, (2015)

Lucci et al., *Adv. Func. Mat.*, in press (2018)



## Hétérointégration III-V/Si: Motivations

L'électronique

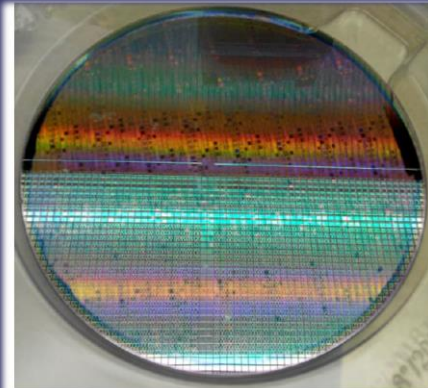
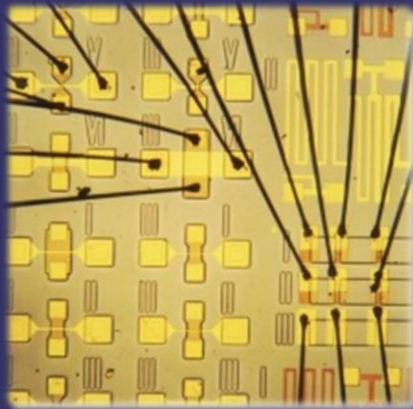
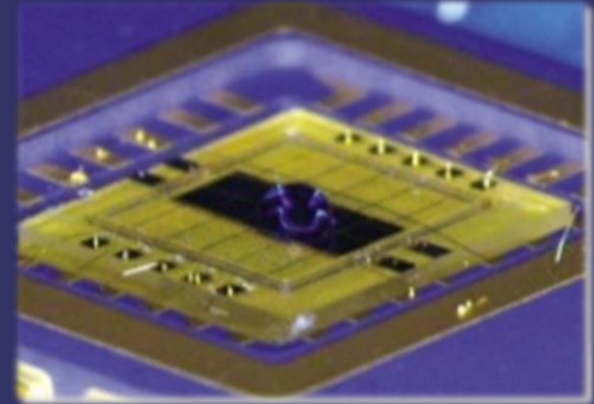


Figure 10: Image shows the void-free bonding on the patterned SOI on GaN/Si substrate.

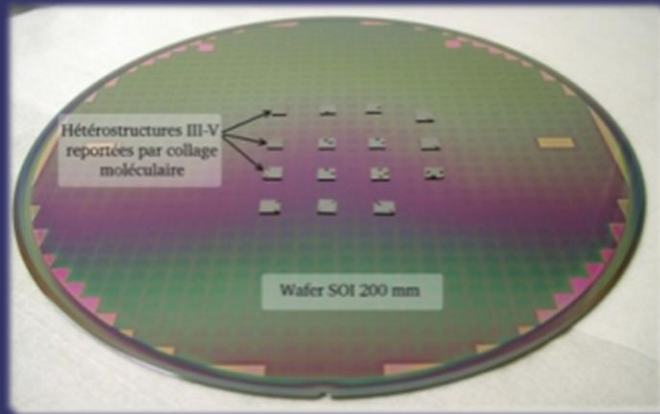
- Technologies HEMT & RF (mobilité importante dans les III-V)

Les applications bio

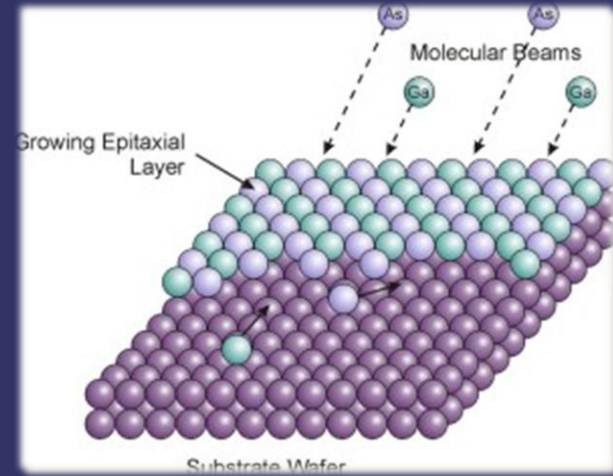


- Laboratoires sur puce
- Biocapteurs intégrés

## Hétérointégration III-V/Si: Techniques



Techniques de "Wafer, die, chip bonding"



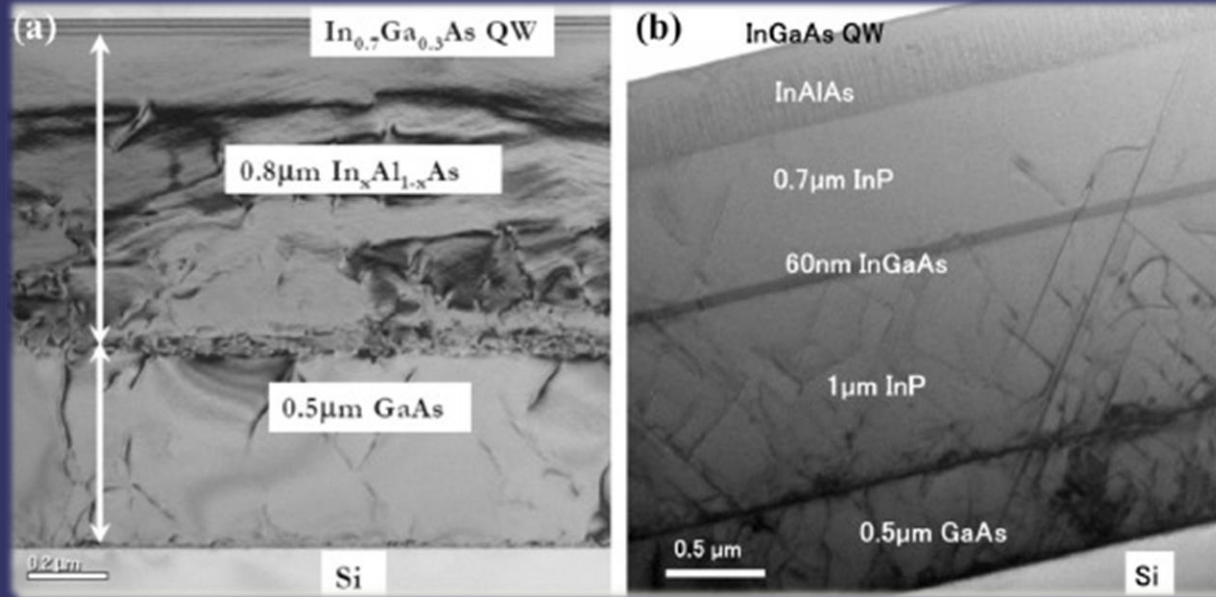
Intégration monolithique de semiconducteurs III-V : défauts d'interface ?



Intégration monolithique = intégration ultime

## Hétéroépitaxie III-V/Si: Limites

Q. Li et al., *Prog. in Cryst. Growth and Charac. Mat.* (2017)



- Nombreux défauts cristallins très variés
- Proviennent de l'hétérointerface
- Néfastes pour les propriétés optiques et électroniques



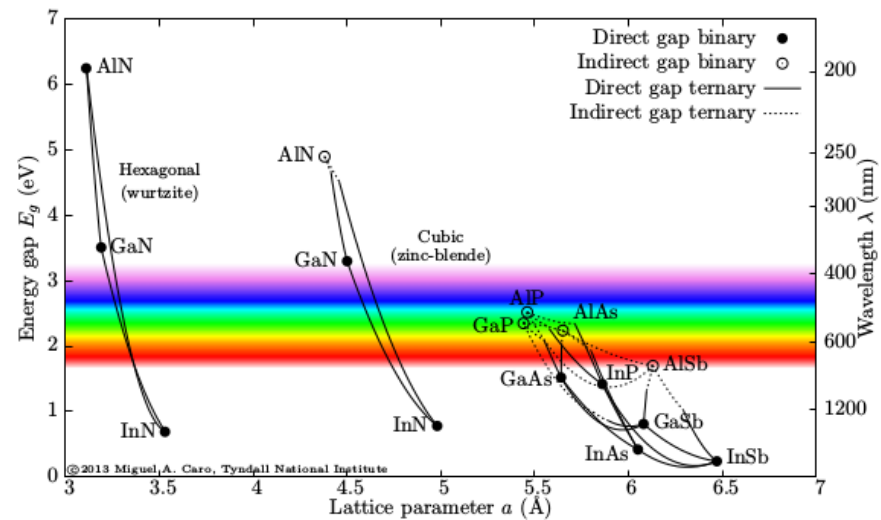
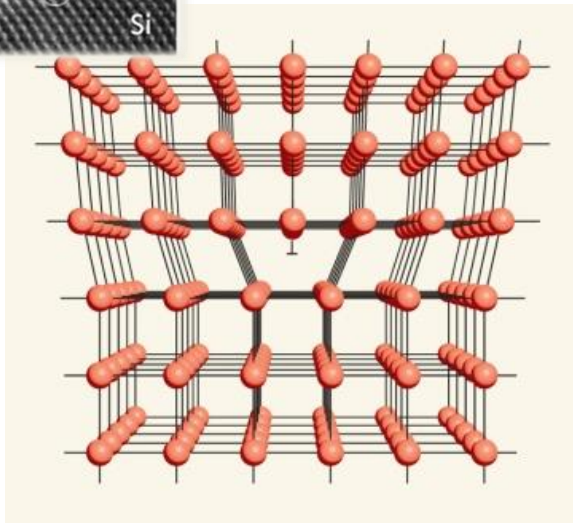
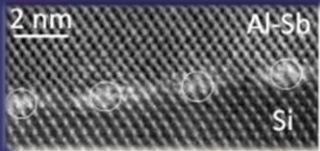
Stratégies :

- couches tampon de grande épaisseur
- stratégies de filtrage

→Quid d'une vraie intégration III-V/Si ?

## Hétéroépitaxie III-V/Si: Les défauts

### 1-Le désaccord de paramètre de maille



- Apparition de dislocations
- propagation dans le volume
- dépend de la T°C

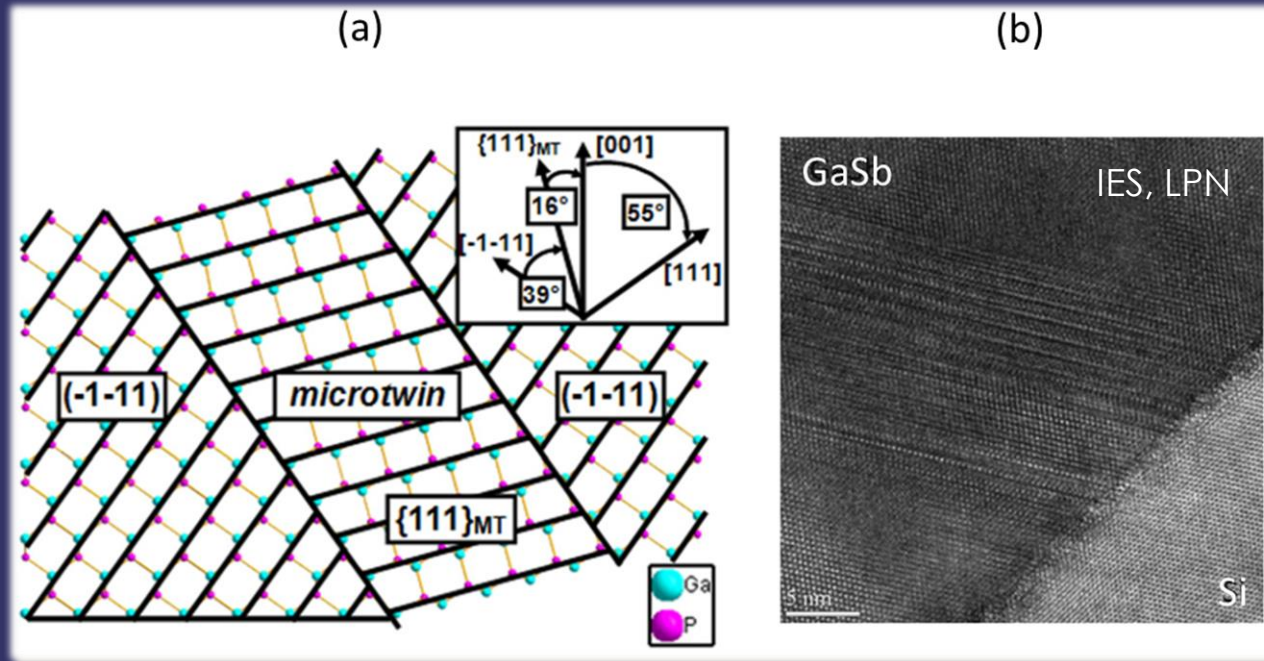


- problème insoluble à l'origine (ou alors amorphisation interface)
- Stratégie de courbure par les contraintes

# Introduction

## Hétéroépitaxie III-V/Si: Les défauts

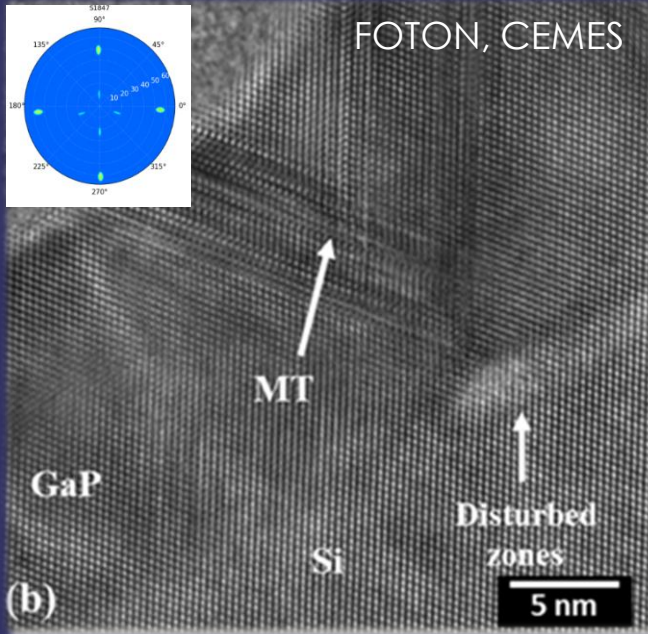
### 2-Les fautes d'empilement et micro-macles



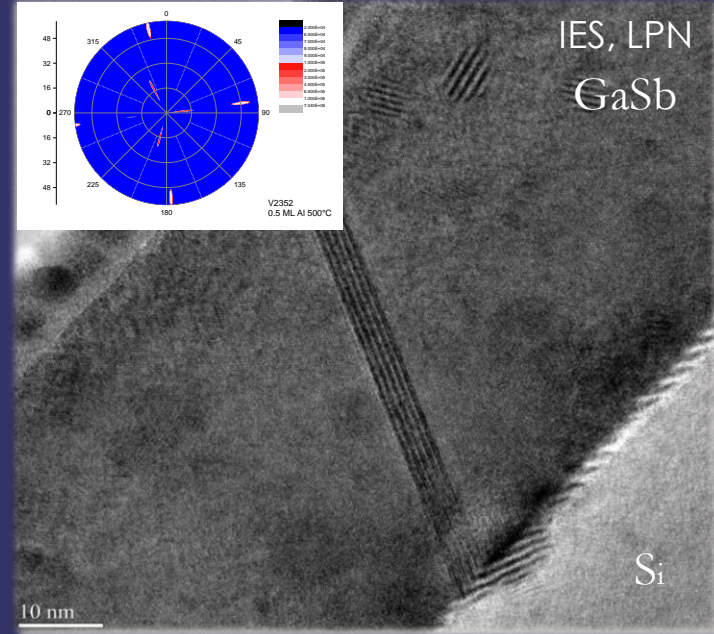
-rotation du cristal sur lui-même, origine?

## Hétéroépitaxie III-V/Si: Les défauts

### 2-Les fautes d'empilement et micro-macles



Y. Ping Wang et al., *Appl. Phys. Lett.* 107, 191603 (2015)



J.-B Rodriguez et al., *J. Cryst. Growth* 439, 33 (2016)

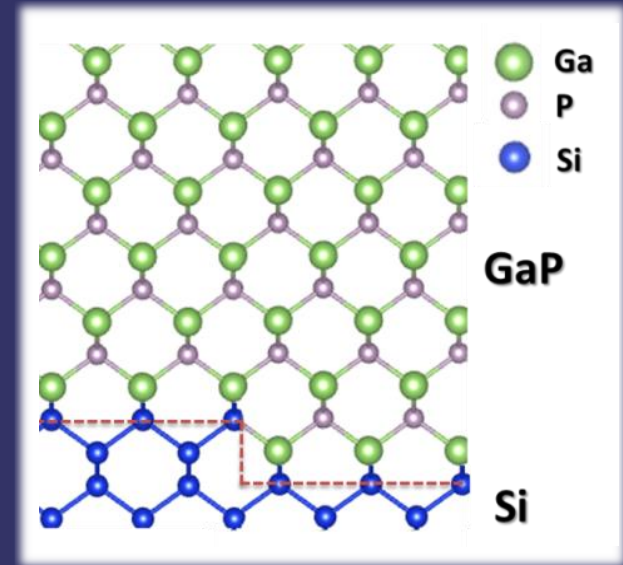
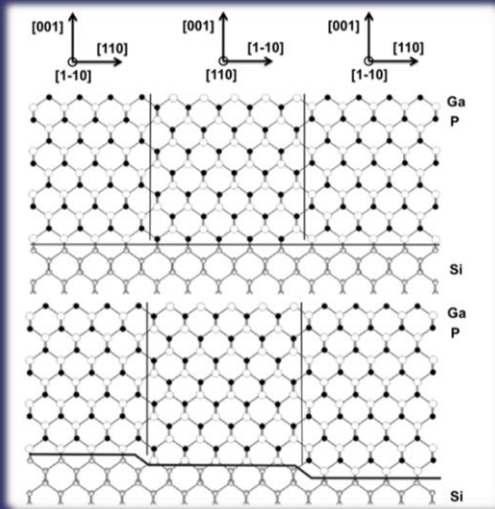
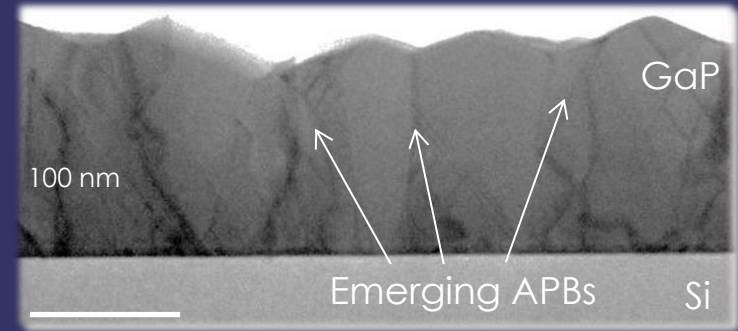


-La présence de défauts ("contaminants") sur le Si influe largement sur la génération des MTs.

## Hétéroépitaxie III-V/Si: Les défauts

### 3-Les parois/domaines d'antiphase

-Défaut majeur (structural, électrique, optique) :  
présentation historique dans la littérature



« Les parois d'antiphase (APBs)  
proviennent d'une couverture  
incomplète ou de marches  
monoatomiques »

→ Solution : bi-marches atomiques et  
couverture de 1 (substrats désorientés)  
→ ou annihilation après coup



## Résumé sur les défauts III-V/Si

### 1- désaccord de paramètre de maille

-Impossible de modifier réellement la génération des dislocations, mais possibilité de les “courber” après.

### 2- Fautes d'empilement et macles

-Relation démontrée avec la présence de défauts à la surface du Silicium (contaminants). Mais dépend aussi des conditions de recroissance III-V → à éclaircir

### 3- Parois et domaines d'antiphase

-Défaut majeur à traiter, qui semble être corrélié à la surface initiale de silicium → à éclaircir

## -Introduction

- Structure de la surface de silicium
  - Les surfaces Si(001), (111), etc ...
  - Les marches atomiques
- Croissance III-V/Si : le mécanisme
  - Propriétés de mouillage
  - La croissance III-V/Si étape par étape
- Contaminants de surface : techniques de préparation
- Organisation des marches atomiques : mise en ordre

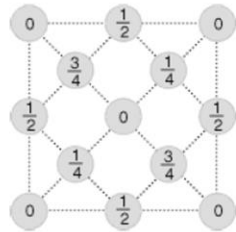
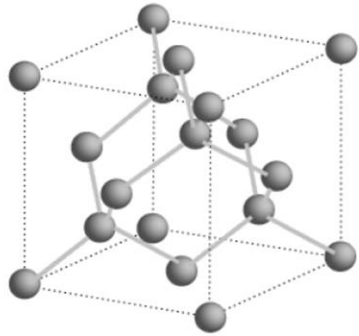
## -Conclusions



## Si : le massif

$$a_{Si} = 5,43 \text{ \AA}$$

$$Fd\bar{3}m$$



The first-, second-, third-, fourth- and fifth-nearest-neighbor distances in units of the cubic lattice constant are  $\sqrt{3}/4$ ,  $\sqrt{2}/2$ ,  $\sqrt{11}/4$ , 1 and  $\sqrt{19}/4$ , respectively.

-Maille diamant  $\neq$  III-V

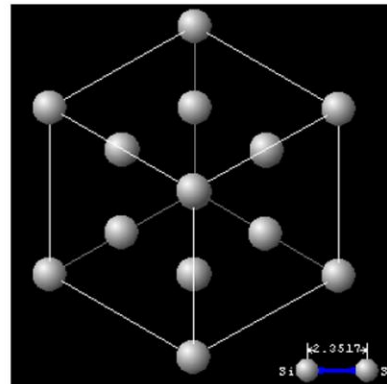
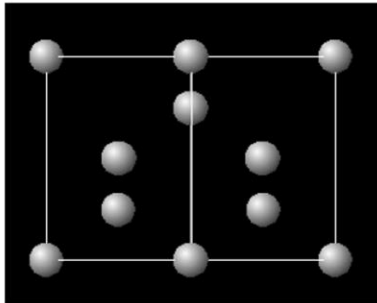
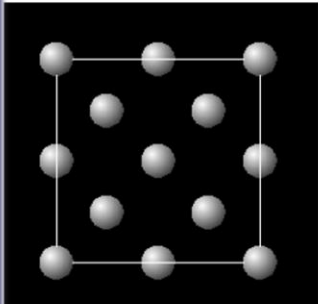
-III-V Zinc-Blende  $\rightarrow$  Si(001)

-III-V Wurtzite  $\rightarrow$  Si(111)

View in  $\langle 111 \rangle$  direction

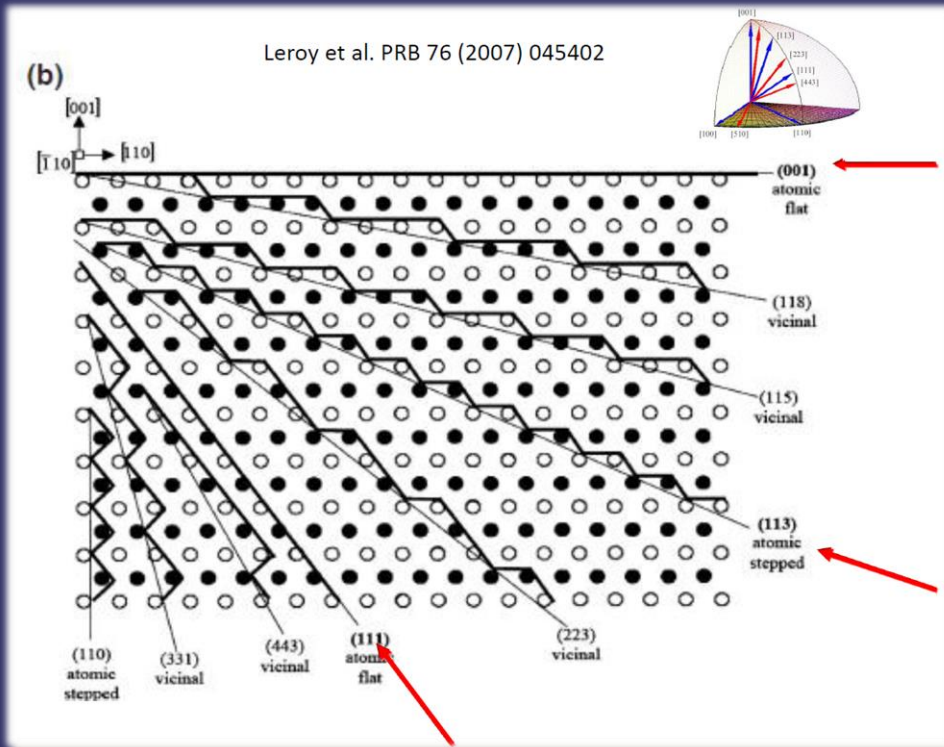
View in  $\langle 100 \rangle$  direction

View in  $\langle 110 \rangle$  direction



Courtesy of P. Müller

## Si : les surfaces

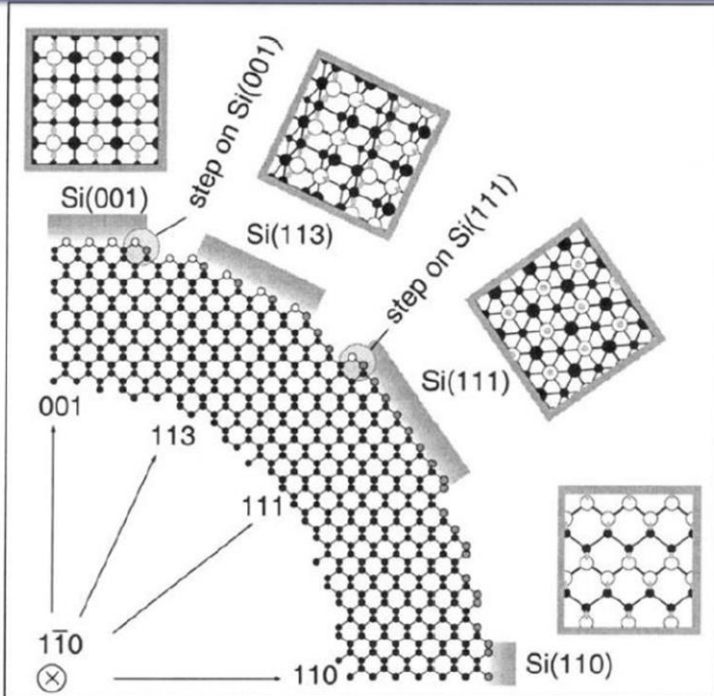


-Les différentes troncatures du Si massif permettent de définir différentes surfaces de silicium

-La stabilité des surfaces est obtenue pour des surfaces atomiquement plates ( $001$ ), ( $111$ ), ou parfaitement en marches ( $110$ ), ( $113$ ).

Courtesy of P. Müller

## Si : les surfaces



Baski et al.  
Surf. Sci. 392 (1997) 69

-Parmi les surfaces stables, la surface (111) l'est particulièrement (cf. structure atomique)

Ideal surface	Broken bonds (atoms) per cell $N (M)$	Cell area $A, \text{\AA}^2$	Atoms per area $10^{14} \text{cm}^{-2}$	Broken bonds/area $N/A, \text{\AA}^{-2}$	Energy per area $1.1N/A, \text{eV/\AA}^2$
Si(111)	1 (2 atoms)	12.5	16.0	0.080	0.09
Si(110)	2 (2 atoms)	20.8	9.6	0.096	0.11
Si(113)	3 (2 atoms)	24.0	8.3	0.125	0.14
Si(001)	2 (1 atom)	14.4	6.9	0.139	0.15

Table 1.3. Densities of broken bonds and atoms and estimated surface energies of truncated-bulk Si surfaces.

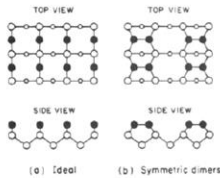
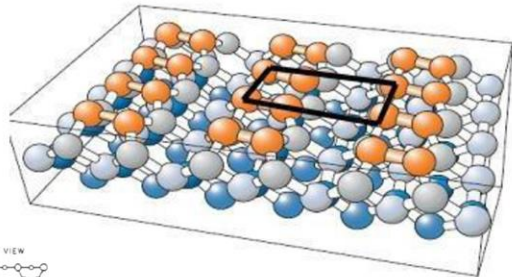
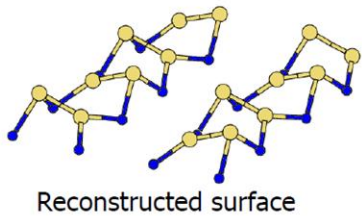
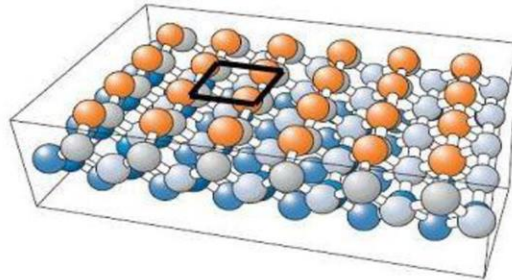
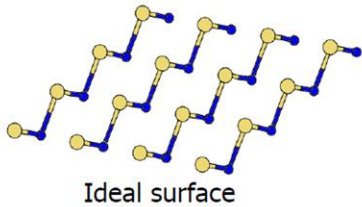
Dabrowsky, Müssig  
Silicon surfaces and  
formation of interfaces  
World Scientific  
2000

Courtesy of P. Müller

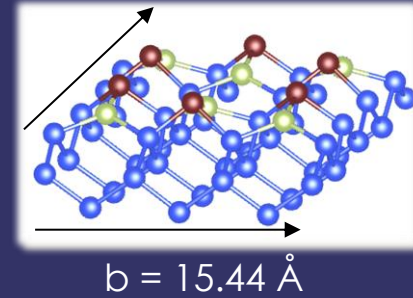


## Les surfaces Si

### 1x2 reconstruction of Si(100)



Courtesy of P. Müller



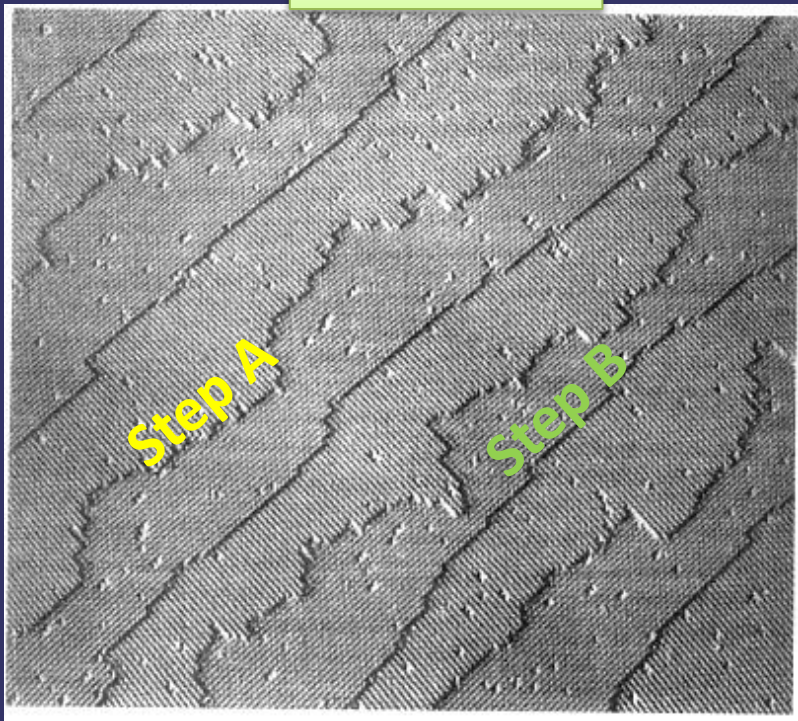
-Reconstruction déformée ("bucklée")  $c(4 \times 2)$

-observations RHEED en conditions réelles :  $(2 \times 1)$  ou  $(1 \times 2)$

## Les marches atomiques

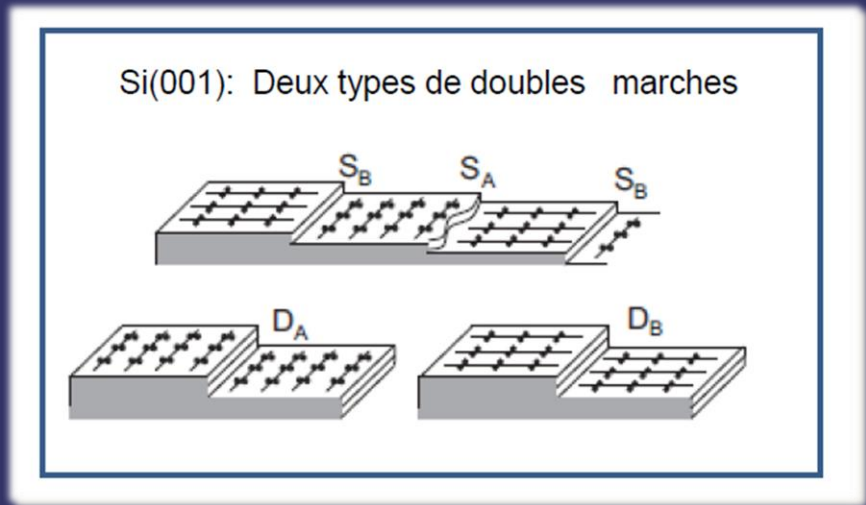
-Simples marches atomiques

$(2 \times 1) + (1 \times 2)$



Courtesy of I. Berbezier

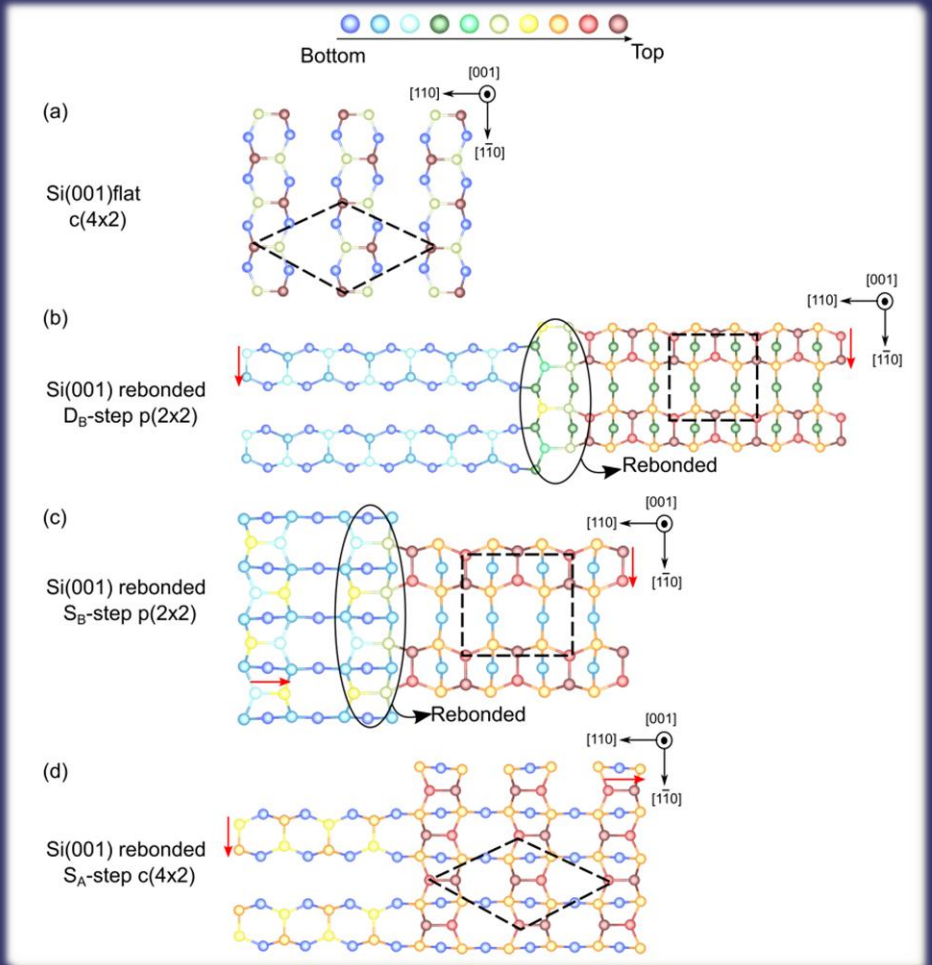
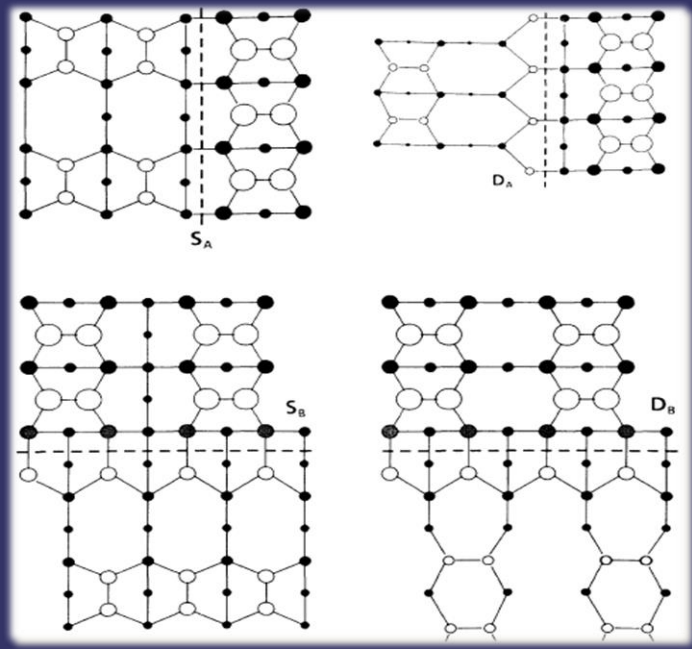
-Doubles marches atomiques



## Les marches atomiques

-Structure des marches atomiques

Chadi et al. PRL 59 (1987) 1691



Lucci et al. Phys. Rev. Mat. –Rapid Com. (2018, in press).





## Les marches atomiques

-Stabilité des marches atomiques

-Energies de formation

$$\lambda(D_A) \sim (1,4 \pm 0,3 eV) / \text{\AA}$$

$$\lambda(S_B) \sim (0,39 \pm 0,08 eV) / \text{\AA}$$

$$\lambda(D_B) \sim (0,05 \pm 0,02 eV) / \text{\AA}$$

$$\lambda(S_A) \sim (0,03 \pm 0,03 eV) / \text{\AA}$$

-Energies de surface

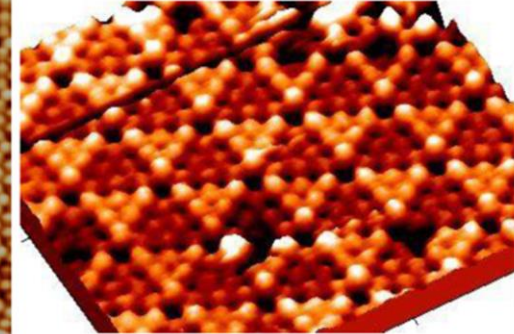
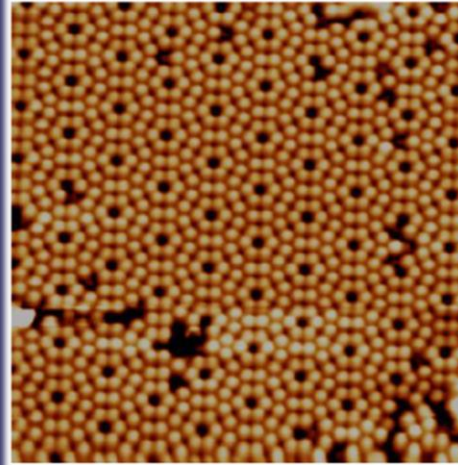
Energies de surface (meV/Å <sup>2</sup> )	
Si(001) plat	92.8
Si(001) marches D <sub>B</sub>	89.3
Si(001) marches S <sub>B</sub>	89.2
Si(001) marches S <sub>A</sub>	87.1

Chadi et al. PRL 59 (1987) 1691

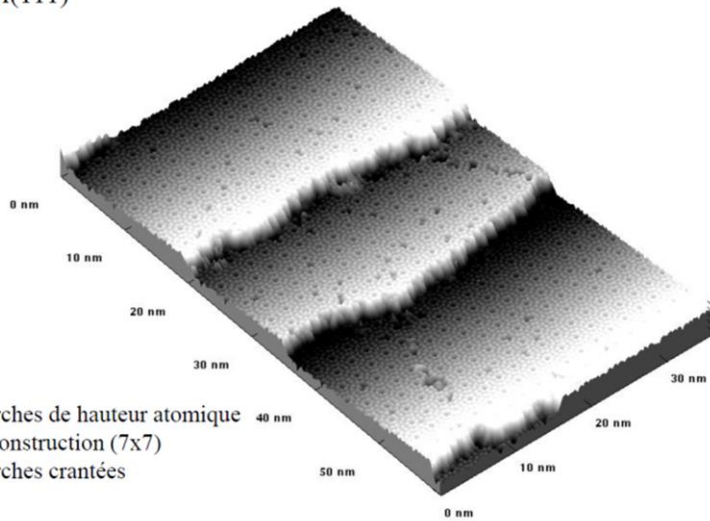
Lucci et al. Phys. Rev. Mat. –Rapid Com. (2018, in press).

Et le Si(111) ?

-Reconstruction (7×7) ou (1×1)



Si(111)



Marches de hauteur atomique  
Reconstruction (7x7)  
Marches crantées

Courtesy of P. Müller

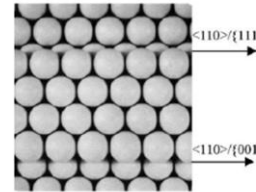


Fig. 5. Si(111) terrace with two limiting steps. It is easy to see that there are two kinds of (110) steps with {111} or {001} microfacets.

$$\beta_{(110)}^{(111) \rightarrow (111)} / \gamma_{(111)} \approx 3.82 \times 10^{-11} \text{ m} \quad \text{and}$$

$$\beta_{(110)}^{(111) \rightarrow (001)} / \gamma_{(111)} \approx 4.44 \times 10^{-11} \text{ m}$$

Metois, Müller, Surf. Sci. 548 (2004) 13-21

-2 types de marches également

# Plan de l'exposé

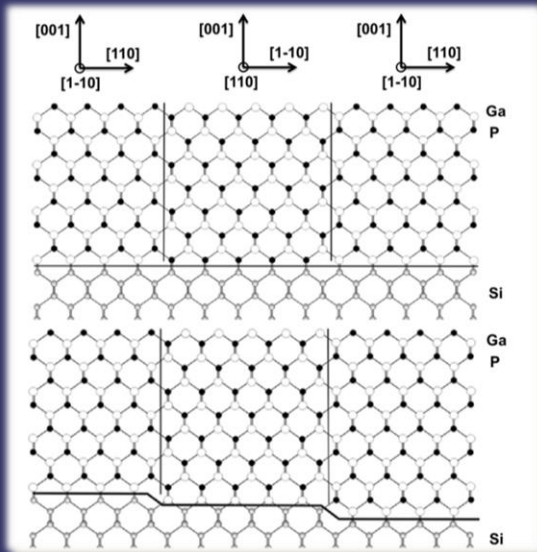
## -Introduction

- Structure de la surface de silicium
  - Les surfaces Si(001), (111), etc ...
  - Les marches atomiques
- Croissance III-V/Si : le mécanisme
  - Propriétés de mouillage
  - La croissance III-V/Si étape par étape
- Contaminants de surface : techniques de préparation
- Organisation des marches atomiques : mise en ordre

## -Conclusions



## Quelques idées communes ou récentes de la littérature



« Les parois d'antiphase (APBs) proviennent d'une couverture incomplète ou des marches monoatomiques »

H. Kroemer, *J. Cryst. Growth* 81, 193 (1987).

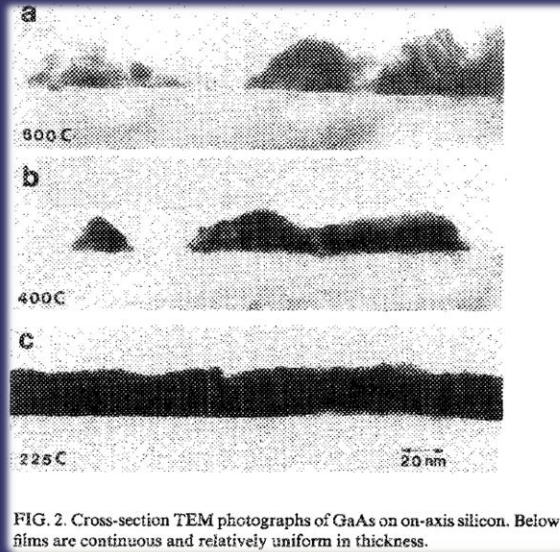
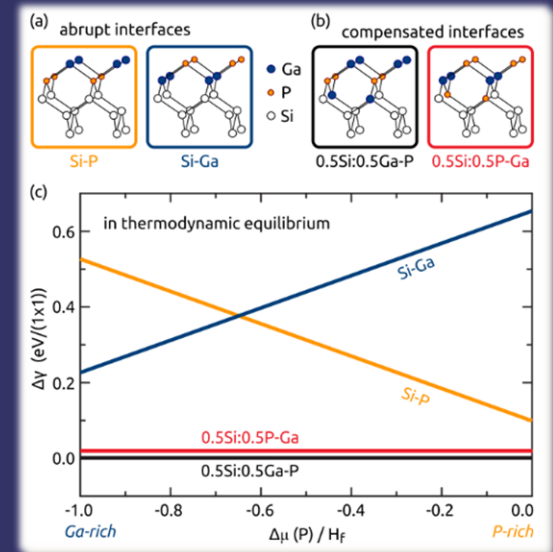


FIG. 2. Cross-section TEM photographs of GaAs on on-axis silicon. Below films are continuous and relatively uniform in thickness.

« La croissance 3D observée est parfois associée à la relaxation de la contrainte »

C.-H. Choi et al., *Phys. Rev. Lett.* 67, 2826 (1991).



« Les interfaces abruptes ne sont pas les plus stables »

O. Supplie et al, *Phys. Rev. B* 90, 235301 (2014)

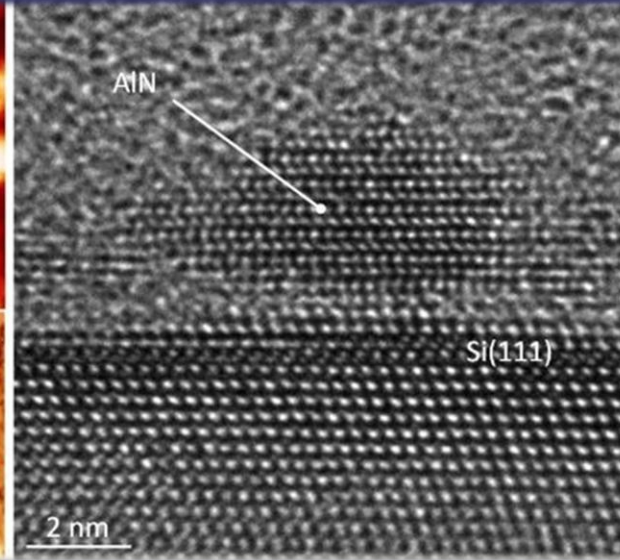
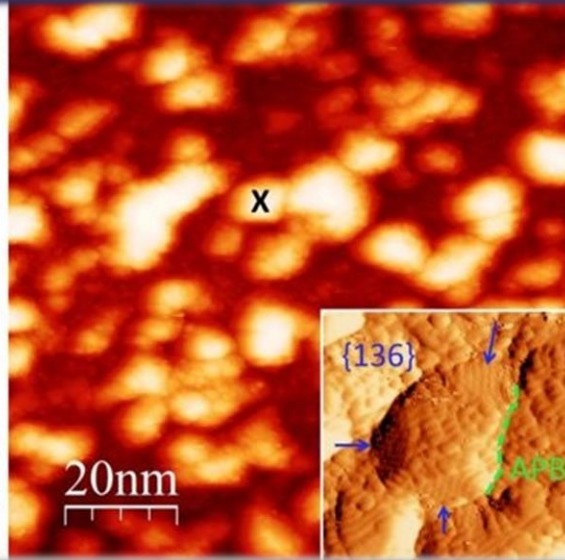
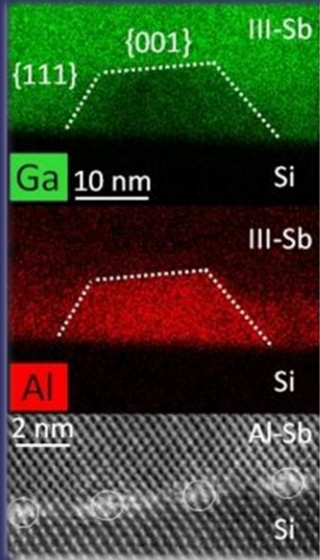
Que se passe-t-il au début de la croissance ?

Lucci et al. Phys. Rev. Mat. –Rapid Com. (2018, in press). arXiv:1804.02358

GaSb/AlSb/Si(001)

GaP/Si(001)

AlN/Si(111)



FOTON Rennes  
IES Montpellier  
CRHEA Valbonne  
C2N Marcoussis  
CEMES Toulouse  
IPR Rennes

Compression

Accord de maille

Tension

3D  $\nabla$  misfit

**Relaxation très rapide**

Ilots facettés bien après la relaxation plastique

Taille des ilots  $\gg$  distances entre dislocations & terrasses Si

Pas de WL, mais couverture monoatomique ?

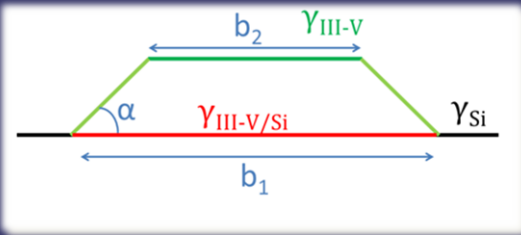
Les ilots 3D sont **monodomaines**

➡ Croissance Volmer-Weber, impact des surfaces & interfaces

Théorie du mouillage solide...

A. Dupré, 1869.

Paramètre d'étalement:  $\Omega = \gamma^S_{(Si)} - \gamma^S_{(III-V)} - \gamma^i_{(III-V/Si)}$



surface silicium

Facette III-V la plus stable qui serait impliquée lors de la croissance 2D sur les substrat

Energie d'interface entre le III-V et le Si

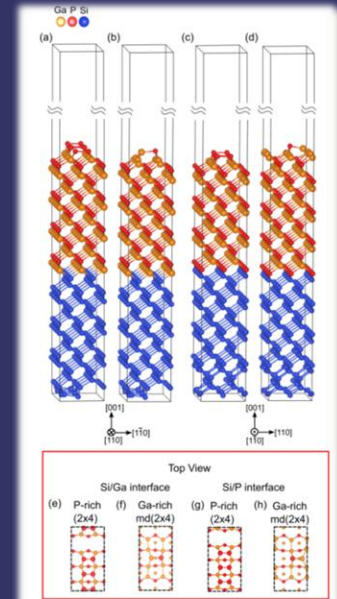
Si  $\Omega > 0$ , mouillage total

Si  $\Omega < 0$ , mouillage partiel

...à partir des calculs DFT (appliqués à GaP/Si)

Surface/ interface	details	reconstruction	Energy (meV/Å <sup>2</sup> )	
			P-rich	Ga-rich
Si(001)	flat	c(2x4)		92.8
Si(001)	D <sub>B</sub> -step	p(2x2)		89.3
Si(001)	S <sub>B</sub> -step	p(2x2)		89.2
Si(001)	S <sub>A</sub> -step	c(2x4)		87.1
GaP(001)	Rich-P	(2x4)	57.4	72.4
GaP(001)	Rich-Ga	(2x4)-md	82.8	52.9
GaP(136)	Type-A	(1x1)	52.9	62.7
GaP(136)	Type-B	(1x1)	66.8	57.1
GaP-Si	Abrupt Ga-Si	(1x1)	72.0	40.8
GaP-Si	Abrupt P-Si	(1x1)	29.7	60.9

Energies de Surface & interface dans des conditions Ga-rich et P-rich

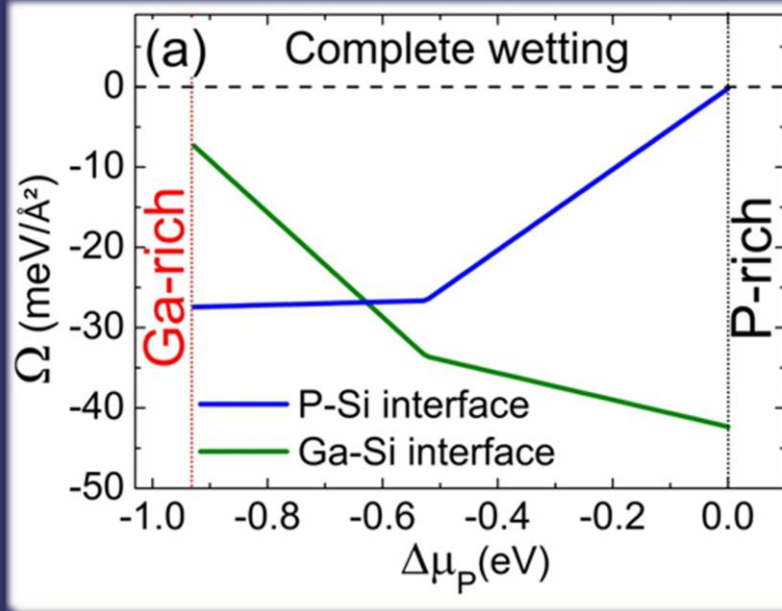


Lucci et al. Phys. Rev. Mat. –Rapid Com. (2018, in press). arXiv:1804.02358

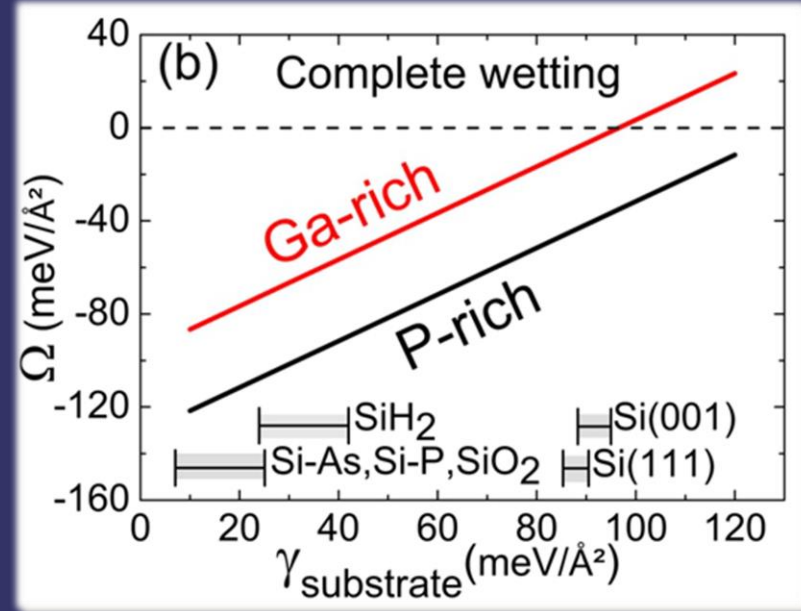


Lucci et al. Phys. Rev. Mat. –Rapid Com. (2018, in press). arXiv:1804.02358

## Le mouillage III-V/Si



Mouillage total jamais obtenu pour GaP/Si, quelque soit  $\mu_p$

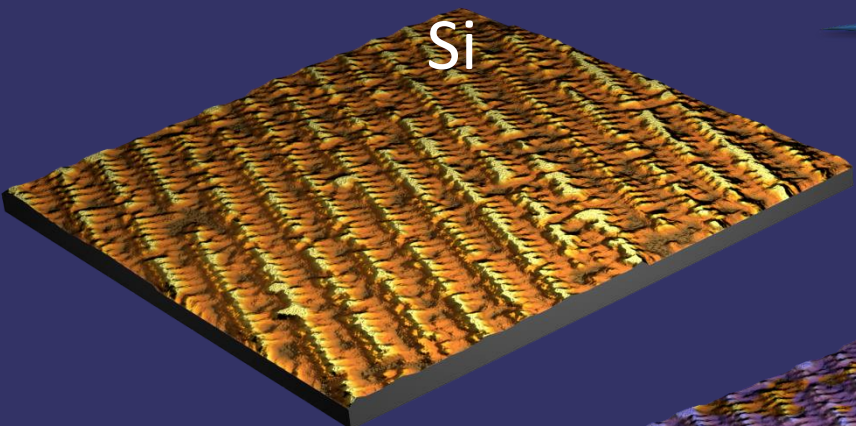


Passivation initiale (intentionnelle ou non) de la surface de Si favorise le mouillage partiel

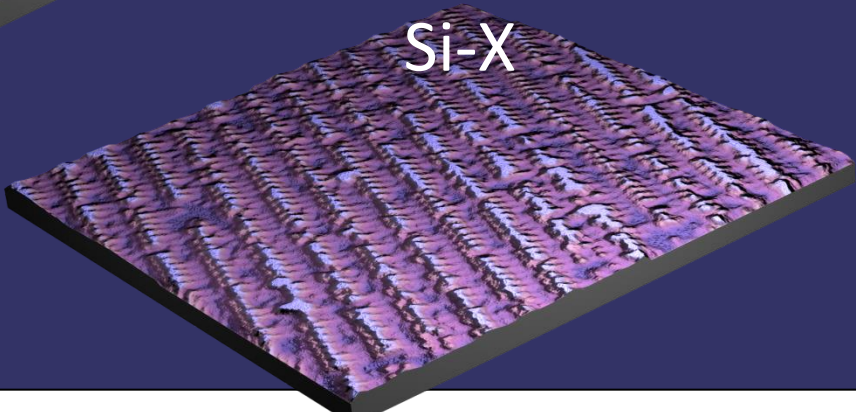
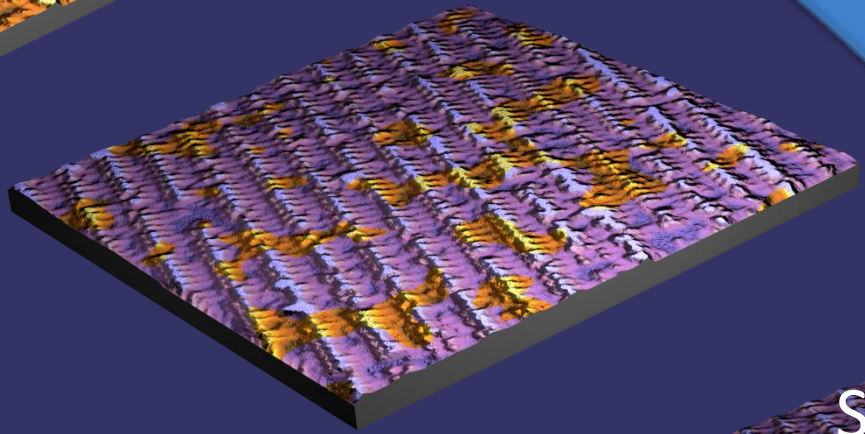
-Compétitions des énergies des surfaces et interfaces plus importants que les énergies de relaxation

-Conclusions étendues à la plupart des semi-conducteurs III-V semiconductors, vus les ordres de grandeur.

-Couverture initiale du Si par des atomes groupe V, III, H ou autres



Surface 35\*35 nm<sup>2</sup> Si (001)-6°-off par STM

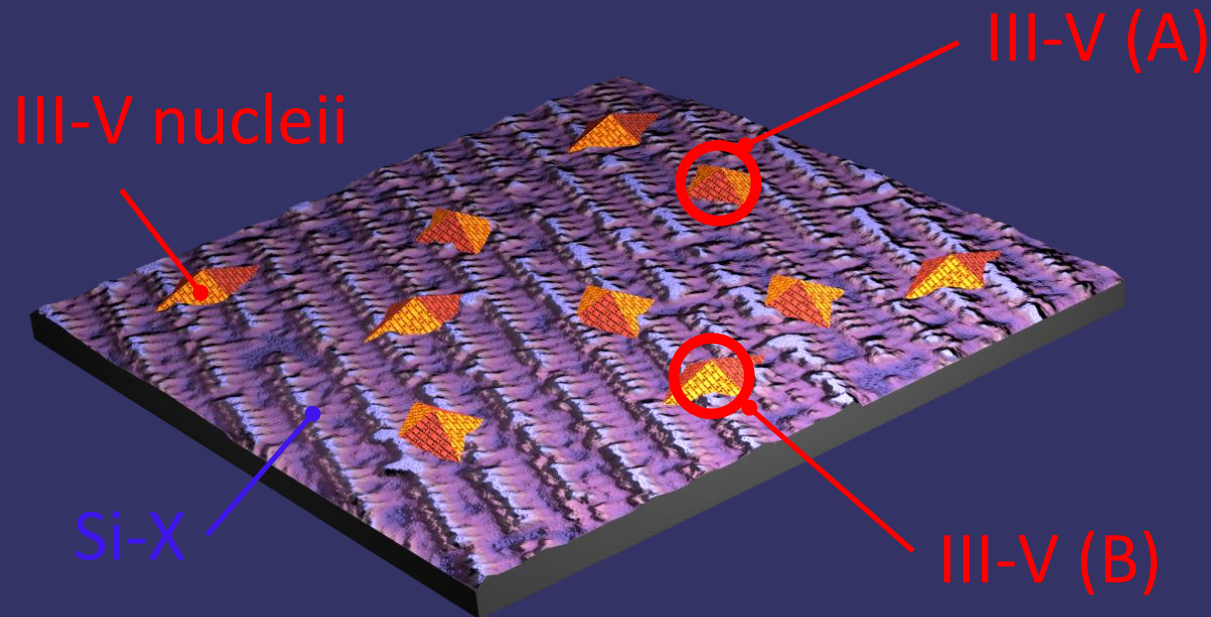


La surface Si est couverte (intentionnellement ou non) au moins partiellement avec une couche 2D de passivation. (diminue l'énergie de surface)





## -Nucléation III-V/Si

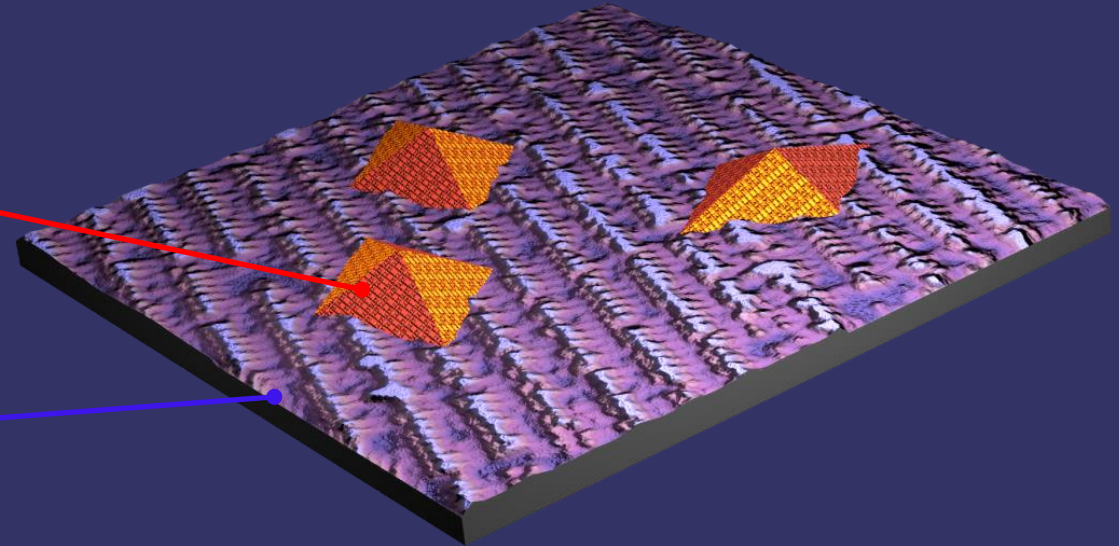


La nucléation commence avec des relations d'épitaxie et des phases définies localement

## -Nucléation III-V/Si

III-V stable islands

Si-X

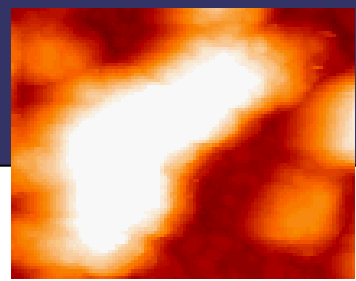
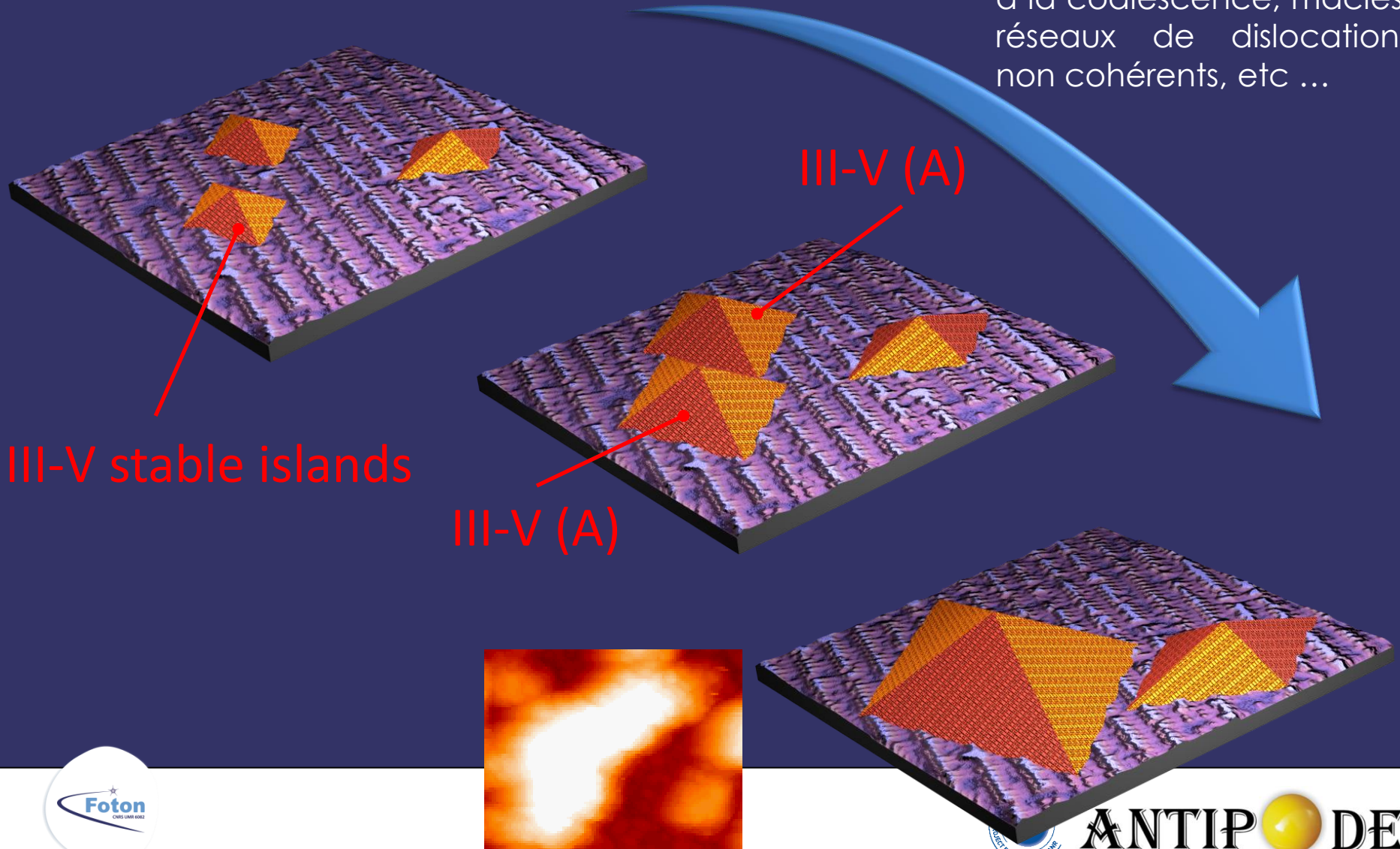


- Les îlots stables sont formés en fin de nucléation.
- Leur densité est reliée au paramètres cinétiques utilisés pendant la croissance.
- ils grossissent indépendamment des marches atomiques
- le réseau de dislocations est déjà formé à ce stade

# Epitaxie III-V/Si: le mécanisme

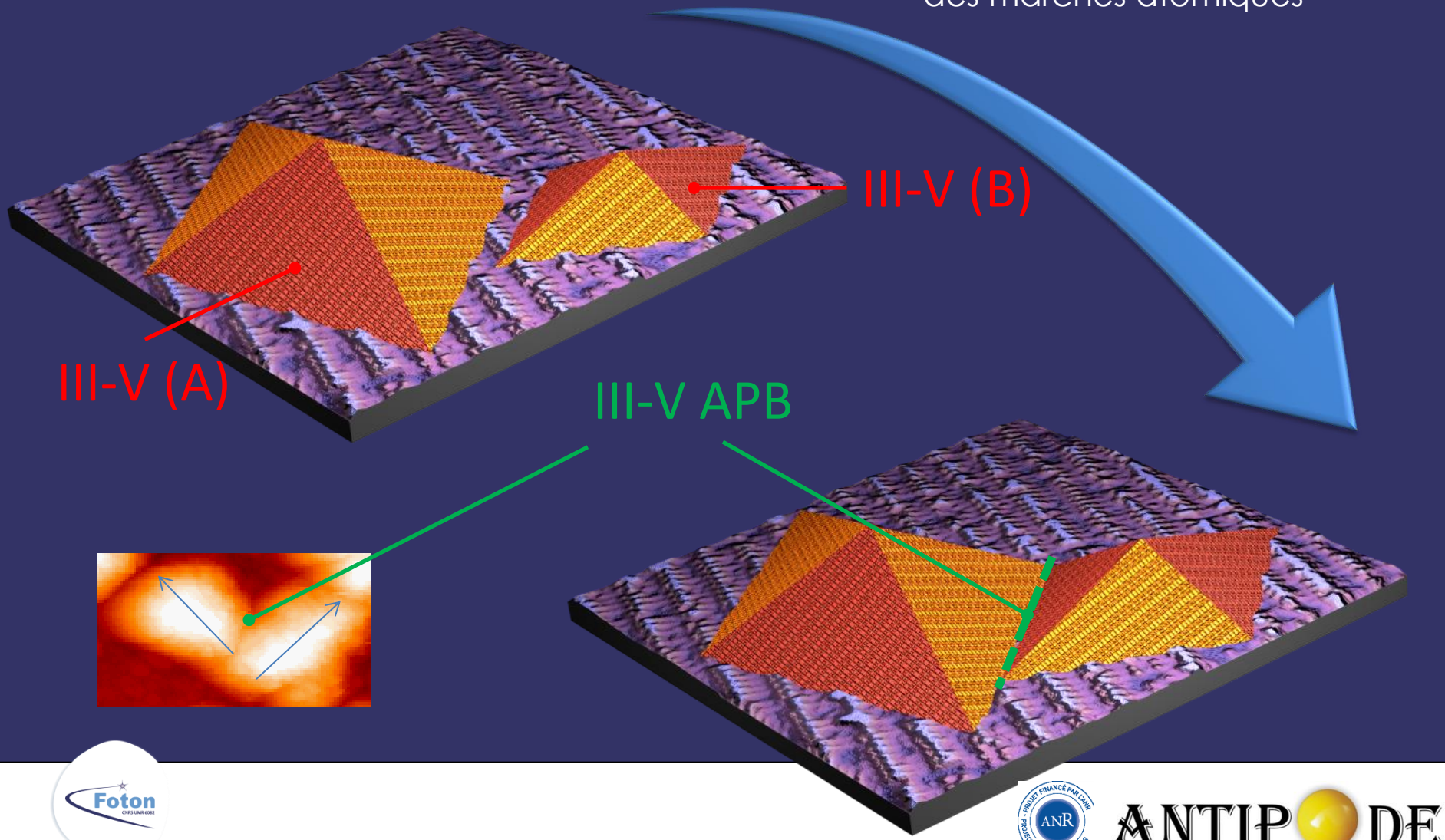
-Coalescence homophase

-Formation de tilt, twist, et autres défauts de structure à la coalescence, macles, réseaux de dislocations non cohérents, etc ...



-Coalescence hétérophase

-Formation des parois d'antiphase, indépendamment des marches atomiques



→ Qu'attend-on de la préparation de surface du silicium?

1- Faible niveau de contamination (SiC en particulier) de la surface avant la croissance, pour empêcher la génération des défauts

2- Contrôle de la proportion des aires des terrasses de type A et de type B à la surface de Si.

-Le nombre de marches atomiques n'est pas le paramètre important

→ Quelles stratégies ?

# Plan de l'exposé

## -Introduction

- Structure de la surface de silicium
  - Les surfaces Si(001), (111), etc ...
  - Les marches atomiques
- Croissance III-V/Si : le mécanisme
  - Propriétés de mouillage
  - La croissance III-V/Si étape par étape
- Contaminants de surface : techniques de préparation
- Organisation des marches atomiques : mise en ordre

## -Conclusions



# Contaminants de surface

## -Stratégie générale

\*\*\*Ex situ

Dégraissage ex situ:

Trichloroethylene (5 min), Acétone (5 min), isopropanol (5 min), eau désionisée (5 min)

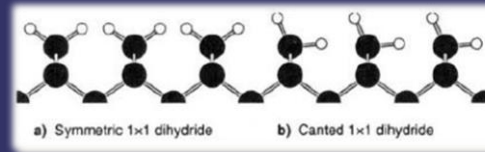
« Shiraki » ex situ :

n[HF dilué 5% (1 min), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3:1 10 min), HF 5%°];

HCl:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O (3:3:1 15 min), eau désionisée (5 min) ,séchage N<sub>2</sub>

Passivation par hydrogénation

Dry hydrogenation ou wet HF



\*\*\*In situ

Bombardement+recuit:

N[Ar 1Kev 1h, recuit 800°C 1h ]

Flash haute température in situ :

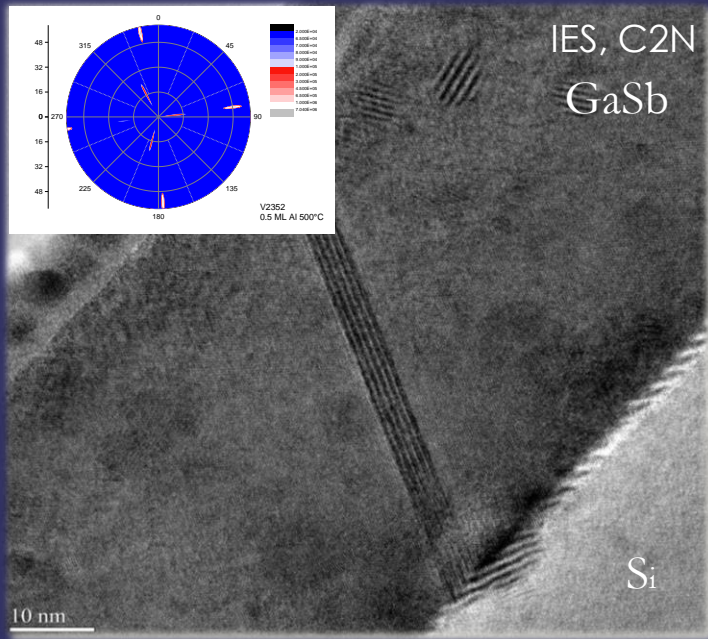
1min 1200°C

Désoxydation : Après Shiraki, désoxydation vers 700+/-100°C

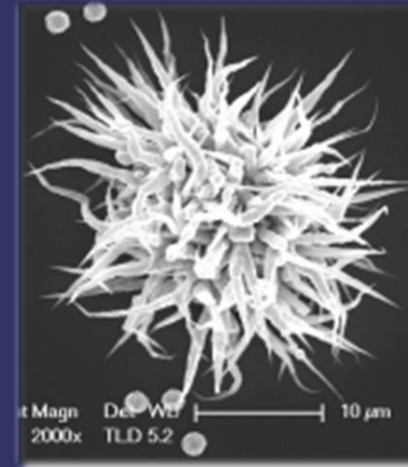
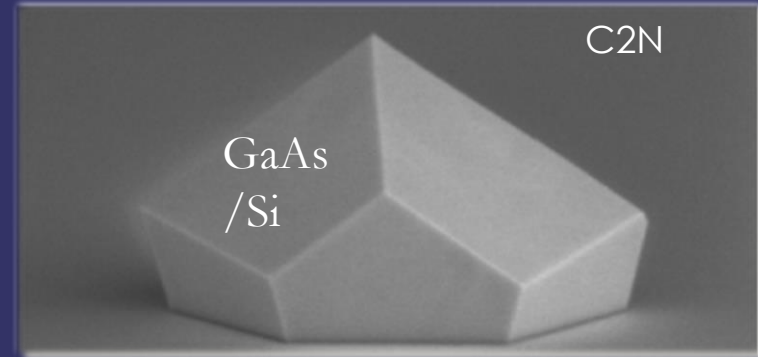
Plasmas

# Contaminants de surface

## -Effet des contaminants



Effet majeur des contaminants de surface sur la génération de fautes d'empilement



Courtesy of  
C. Renard

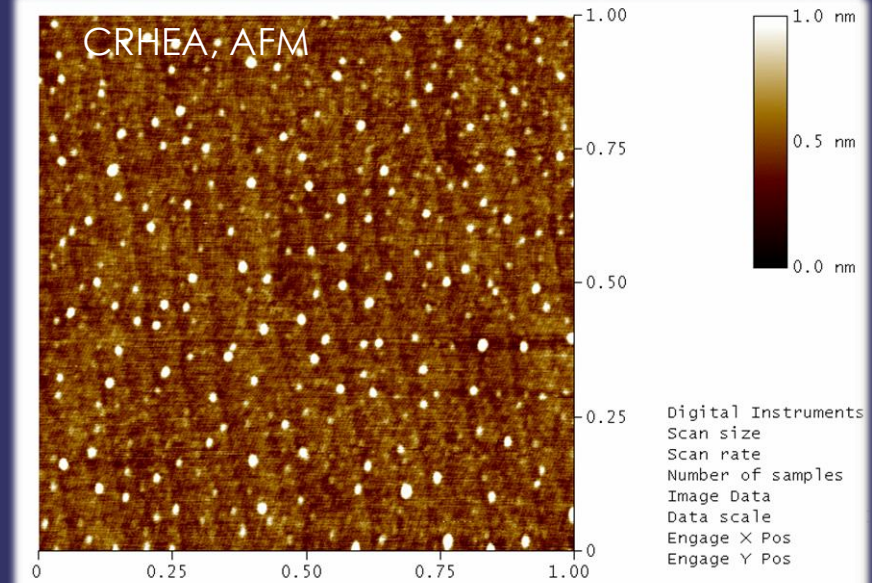
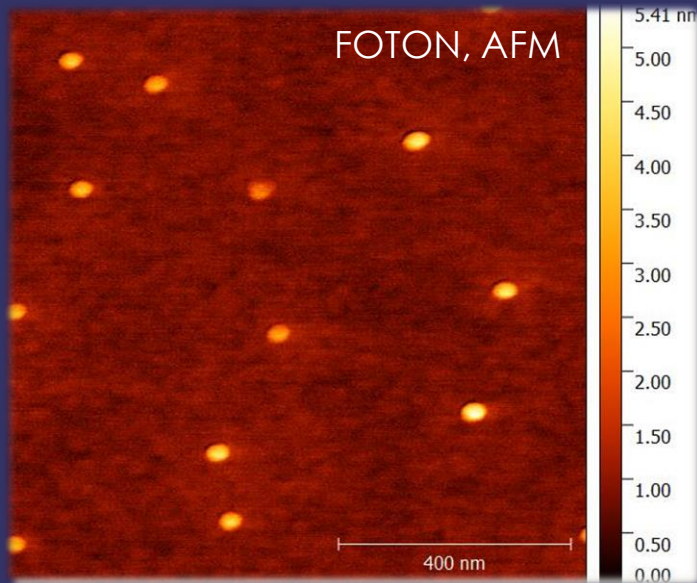
Croissance localisée : Changement du mode de croissance



# Contaminants de surface

## -Cristallites

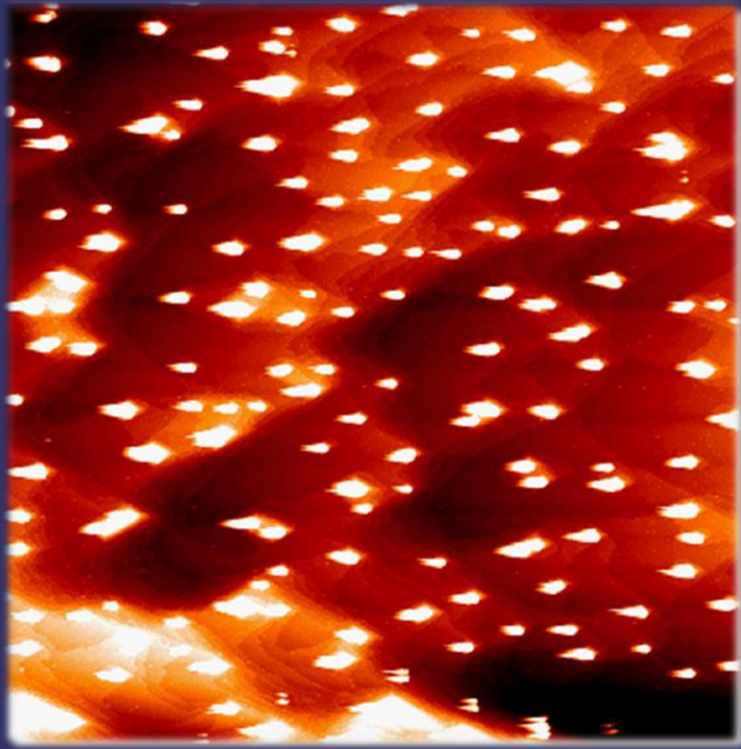
Chauffage d'un substrat de Si préparé chimiquement ou non dans un bâti MBE III-V



→ Présence de carbone à la surface du Si avant croissance III-V  
→ quasi-impossible à désorber

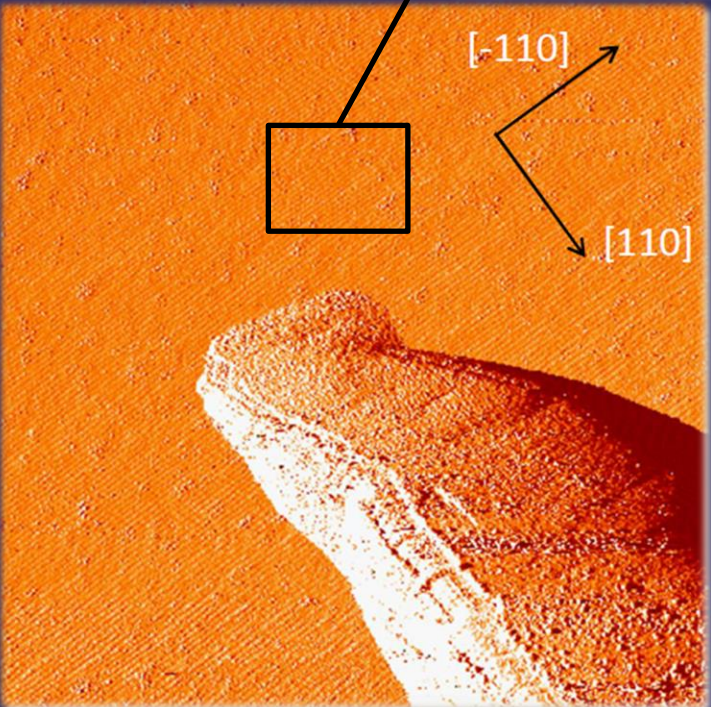
## -Cristallites

Si(001)



IPR, STM

Si(001)-6°-off



→ Les cristallites perturbent les marches sur (001), pas sur 6°-off.

## -Origine des contaminants

### Métaux:

Cu, Pt, Si : substrats, réacteurs, matériaux, RIE, chimie

Fe, Ni, Cr : aciers, implantation, Plasmas, chimie

Autres (Mo, W, Ti, ...) : peintures, évaporateurs, plomb,

### Ions Mobiles-composés organiques :

Opérateur, Air, Béchiers

Nettoyage Plasma, évaporateurs

Résines, chimie

### Dopants:

Al : machines, opérateurs, chimie

B: verrerie, HCl, HF, EDI

P: HF, inox poli  $H_3PO_4$

## -Sources des contaminants

Impuretés dans les fluides utilisés:  
Pollution des gaz, et liquides

Impuretés liés aux équipements:  
Corrosion, sublimation, dégazage  
dissolution, cross-contamination

Particules:  
Suspension, Manipulations, Abrasion, ...

Réactions non contrôlées  
Entre réactifs, avec les produits de réaction, avec les équipements,  
avec les pièces.

 Pose des problèmes majeurs de reproductibilité (cf. UCL)

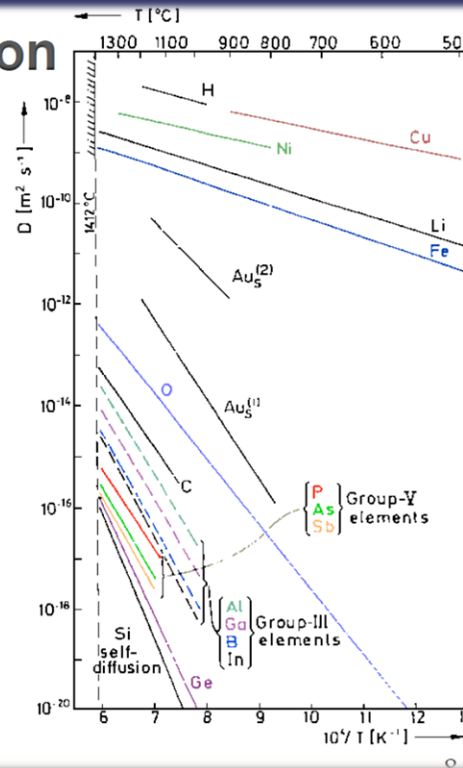
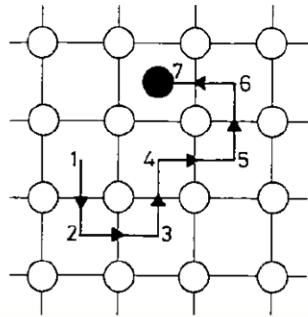
Courtesy of  
C. Renard

## -Diffusion des contaminants

### Ex : Interstitial Diffusion

Coefficient of diffusion in interstitial (intrinsic silicon)

For Cu at 500°C  
 $D = 10^3 \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$



Courtesy of  
C. Renard

→ Diffusion en surface ou en volume des contaminants activée par la température

→ Qualité des substrats ?

-Exemple : Nettoyage Si @ C2N

-Dégraissage (acétone/alcool) => particules et contamination organiques

-Cycles d'oxidations et gravures :

HF(5%) - Piranha ( $H_2SO_4+H_2O_2$ ) – eau DI => contaminations de surface organiques et métalliques

HF(5%) -  $HNO_3$  – eau DI => contamination métalliques

HF(5%) -  $HCl + H_2O_2 +$  eau DI (RCA) => contamination métalliques et passivation de surface



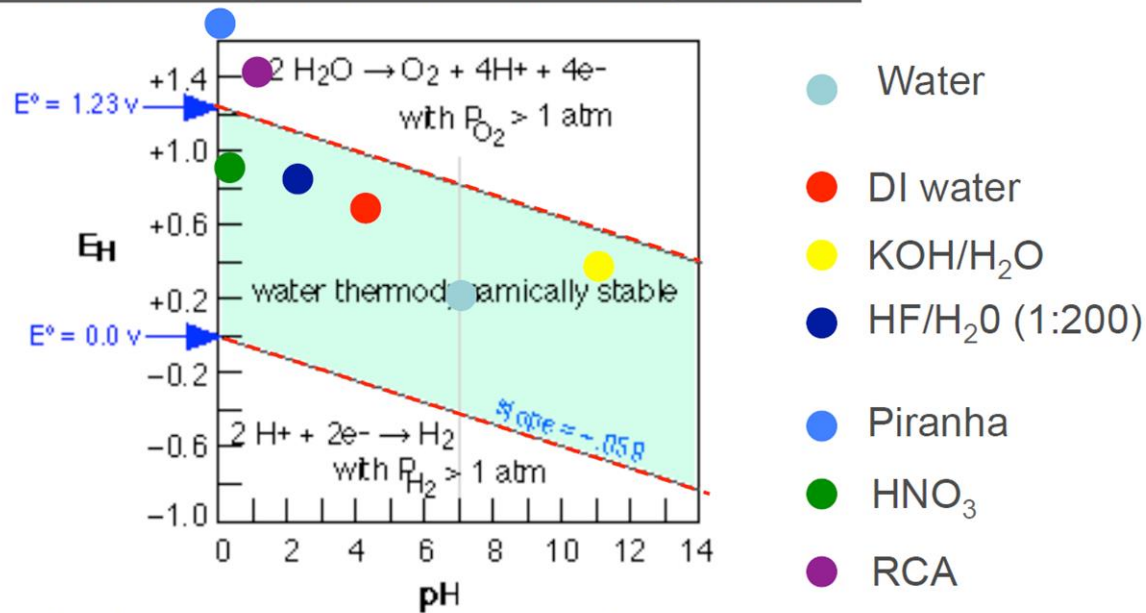
Pourquoi toutes ces étapes ?

## -Diagrammes potentiels-pH

### Potential-pH diagram (Pourbaix)

Give the physical state of an element in a solution as a function of the pH and the oxidation potential :

Courtesy of  
C. Renard



Stability (Pourbaix) diagram for water

-Intérêt des diagrammes potentiels-pH

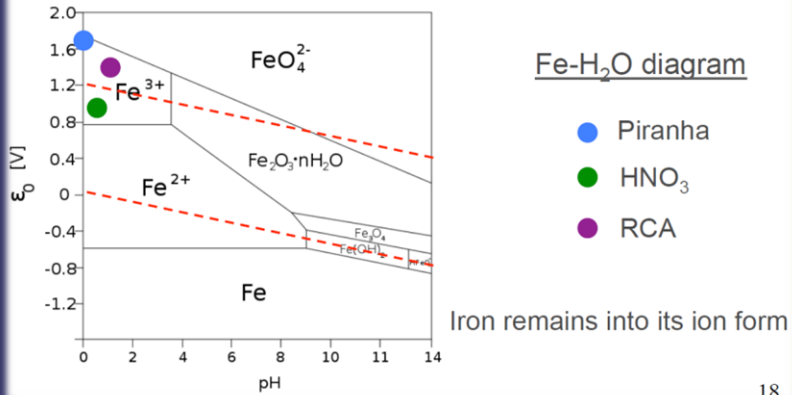
## -contaminants Fe

## -contaminants Mn

Courtesy of C. Renard

### Potential-pH diagram (Pourbaix)

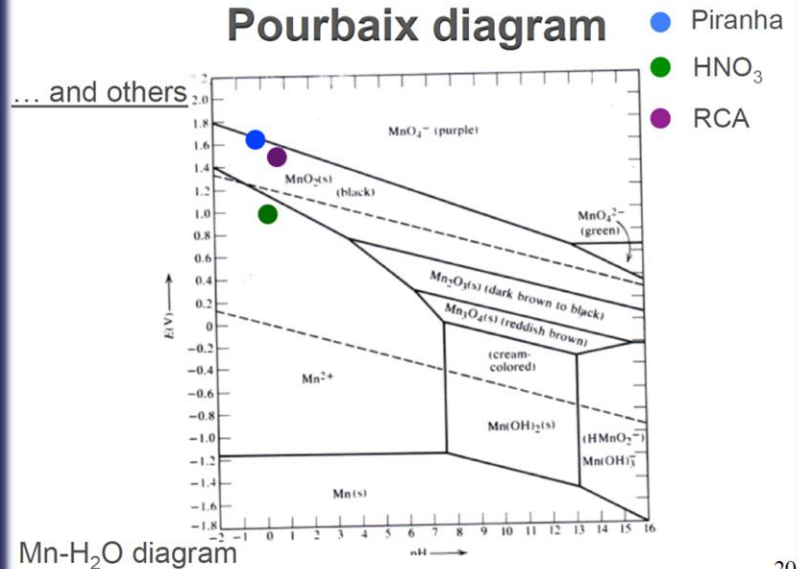
Give the physical state of an element in a solution as a function of the pH and the oxidation potential :



18

Le Fer reste sous sa forme ionique

### Pourbaix diagram

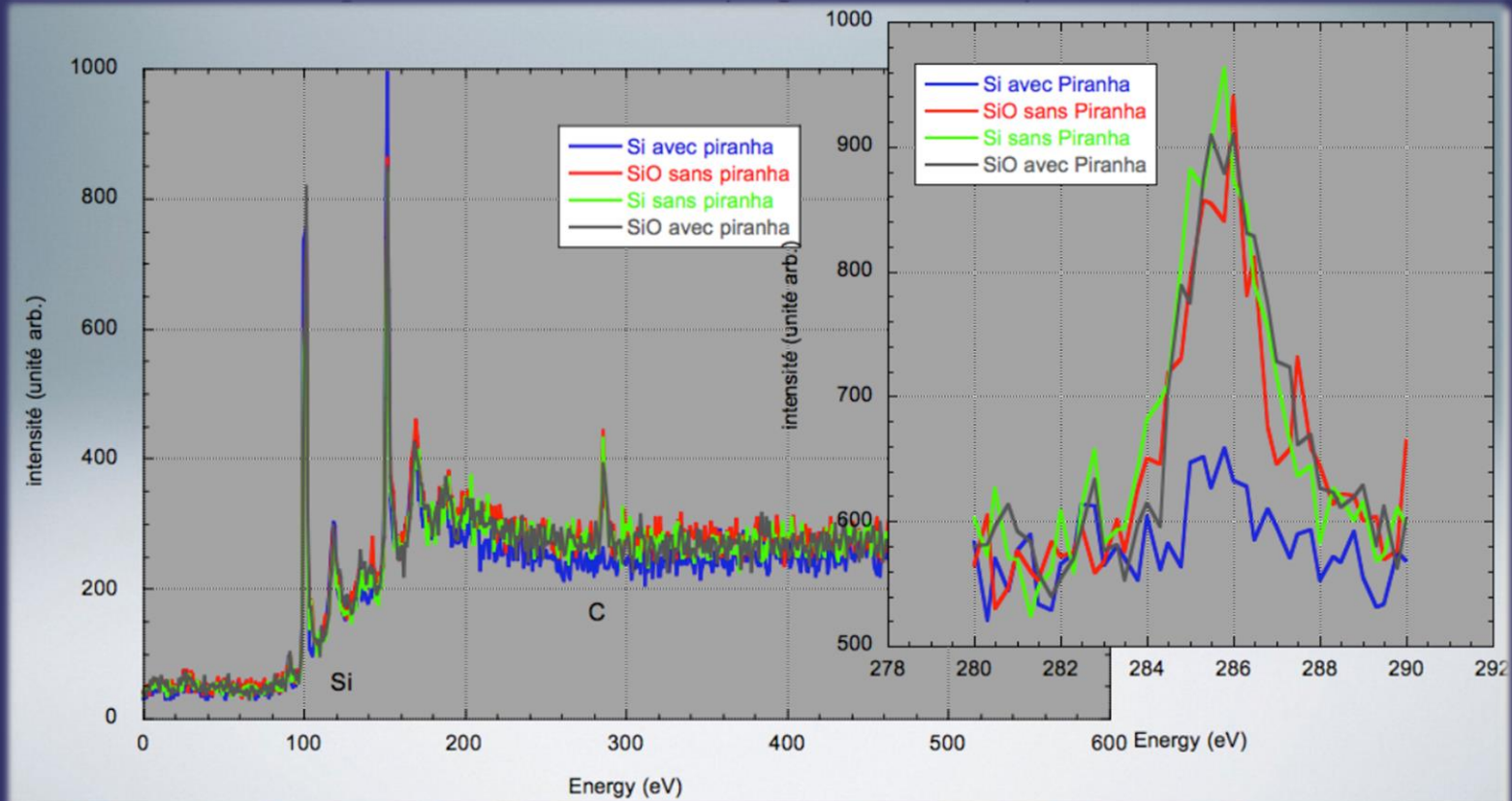


20

Le Mn sera dissout avec le traitement HNO<sub>3</sub>



-Qualité de la préparation chimique ?



Piranha lowers the organic contamination of the surface

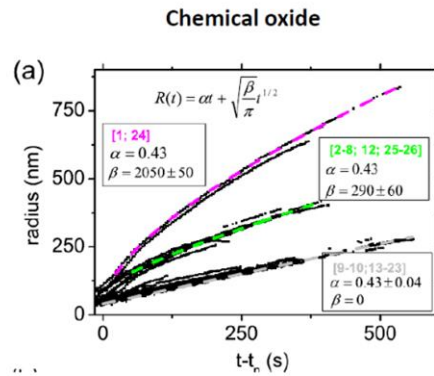
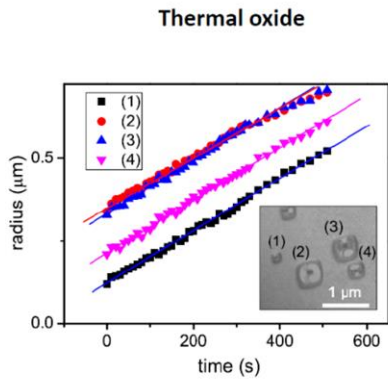
21

Courtesy of C. Renard

→ Suivi XPS, ou recroissance Si

## -Etude de l'oxydation/désoxydation

Catalytically enhanced thermal decomposition of chemically grown silicon oxide layers on Si(001)



Leroy et al. APL 108 (2016) 111601

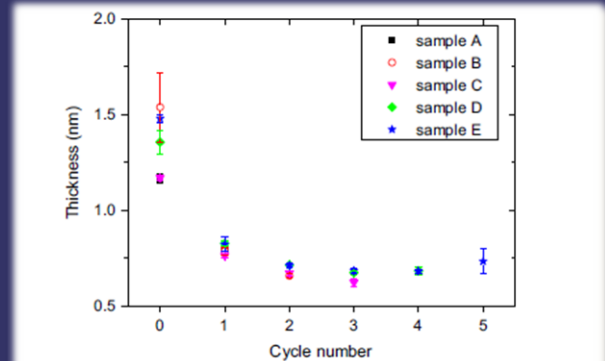


Fig. 5. Superficial layer thickness on silicon substrate after different numbers of cycles.

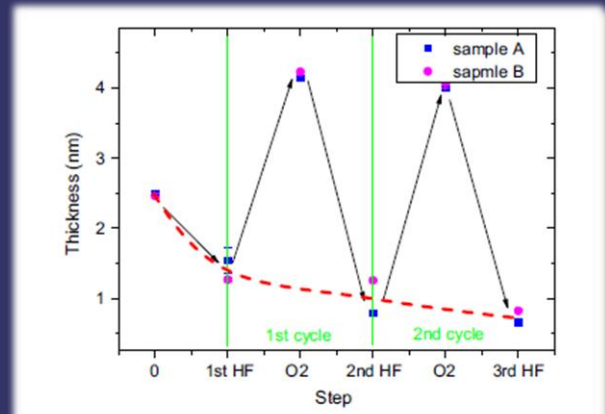


Fig. 7. Evolution of the layer thickness on the silicon substrate as a function of the cleaning step (arrows are guides to the eyes).

K. Madiomanana et al. J. Cryst. Growth 413 (2015) 17-24

Suivi LEEM

Suivi Ellipsométrie



# Plan de l'exposé

## -Introduction

- Structure de la surface de silicium
  - Les surfaces Si(001), (111), etc ...
  - Les marches atomiques
- Croissance III-V/Si : le mécanisme
  - Propriétés de mouillage
  - La croissance III-V/Si étape par étape
- Contaminants de surface : techniques de préparation
- Organisation des marches atomiques : mise en ordre

## -Conclusions



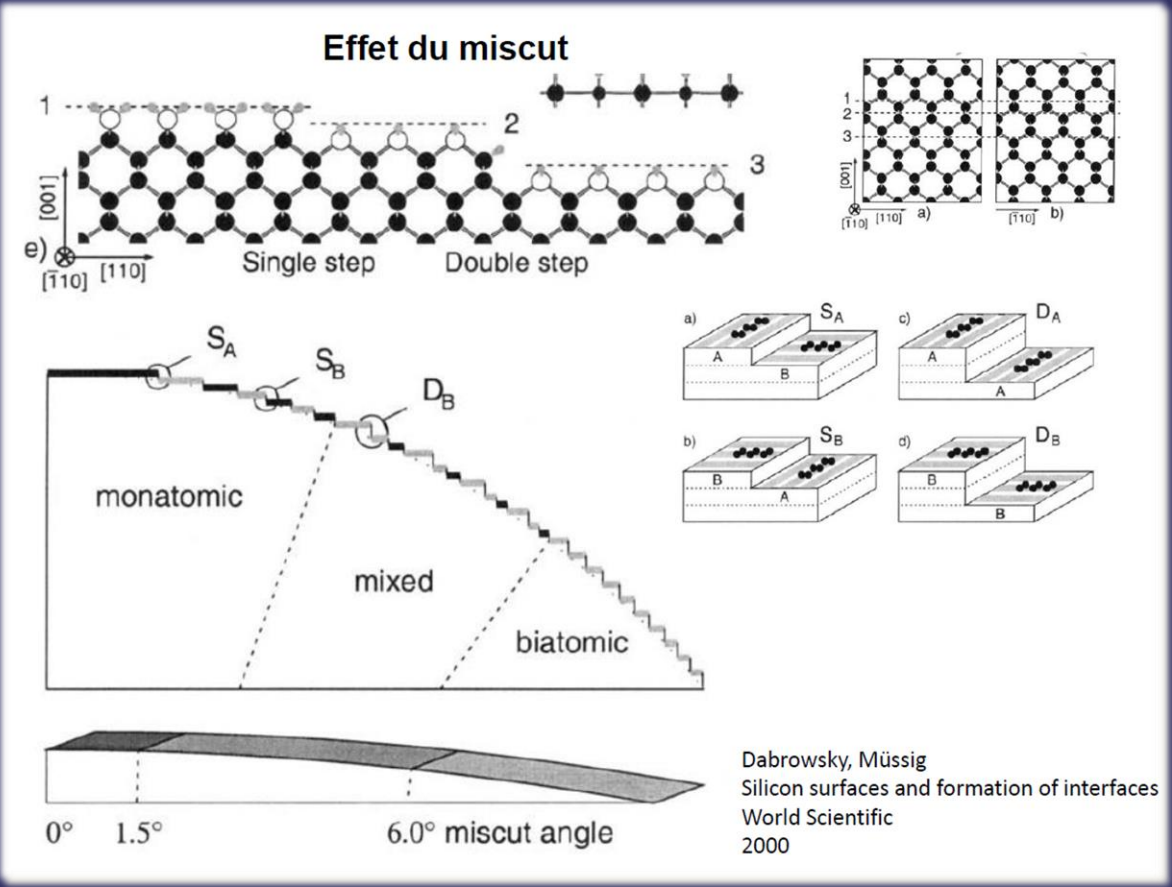
## -De nombreuses méthodes déjà abordées

- Step pinning by impurities N. Cabrera & D.A. Vermilyea (1958)
- Sublimation with Ehrlich-Schwoebel-barriers R.L. Schwoebel (1969)
- Surface electromigration S. Stoyanov (1991)
- Step edge diffusion P. Politi, J.K. (2000); F. Nita, A. Pimpinelli (2005)
- Chemical precursors [e.g. GaAs] A. Pimpinelli, A. Videcoq (2000)
- Dimer mobility M. Vladimirova, A. De Vita, A. Pimpinelli (2001)
- Mobility gradients induced by impurities or strain J.K. (2002)
- Anisotropic diffusion [e.g. Si(001)] J. Mysliveček et al. (2002); T. Frisch et al.
- ....and many more....

**Key feature:** Breaking of symmetry between ascending and descending step

*Courtesy of P. Müller*

## Effet de la désorientation du substrat

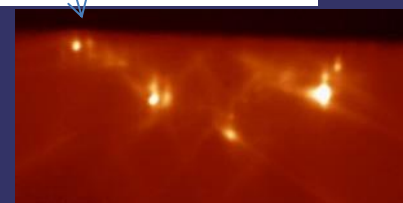
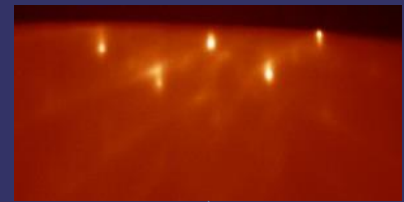
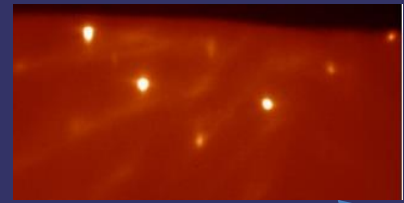
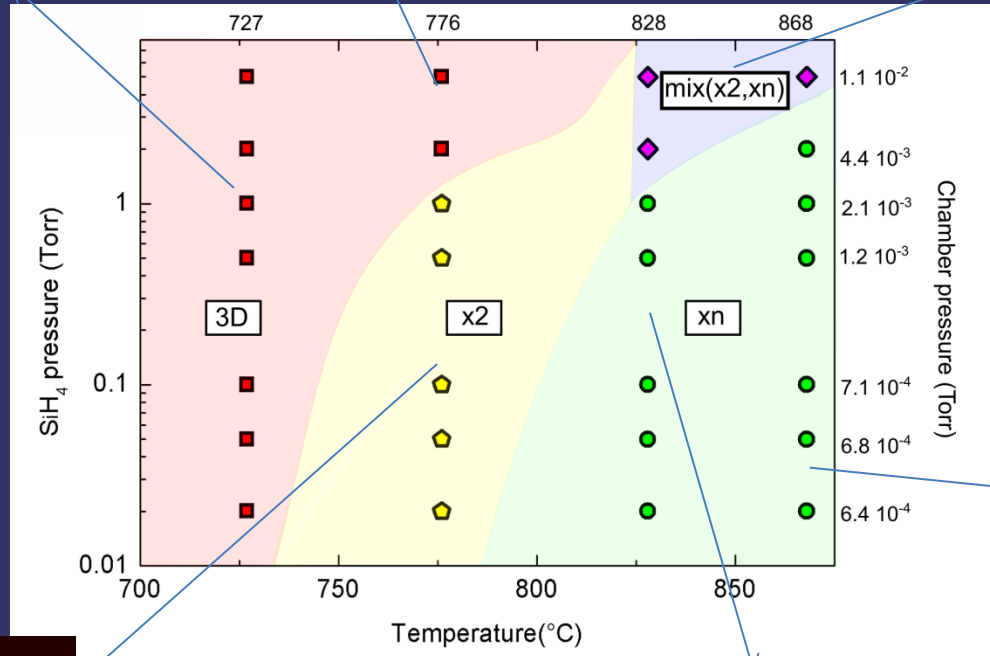


→ Le miscut permet en théorie de former une surface parfaitement monodomaine (bi-steps)

→ c'est ce que l'on voit en chauffant à très haute température.

→ Sinon : épitaxie

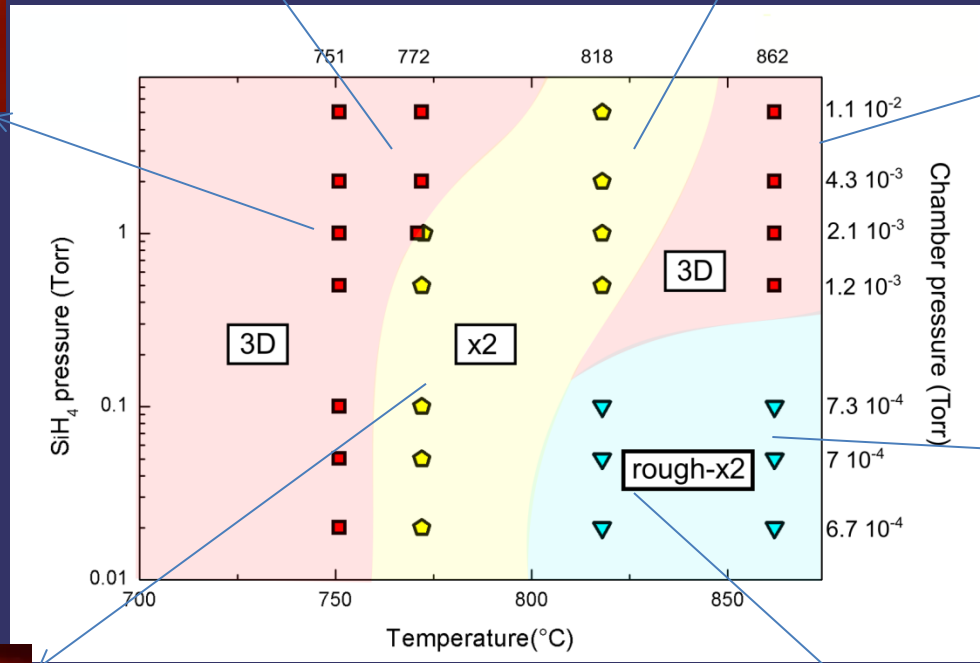
UHVCVD –  
Si-6°-off



Si(001)6°-off (2xn) monodomain et (2x2) bidomaine



UHVCVD –  
Si-(001)  
0,3°-off

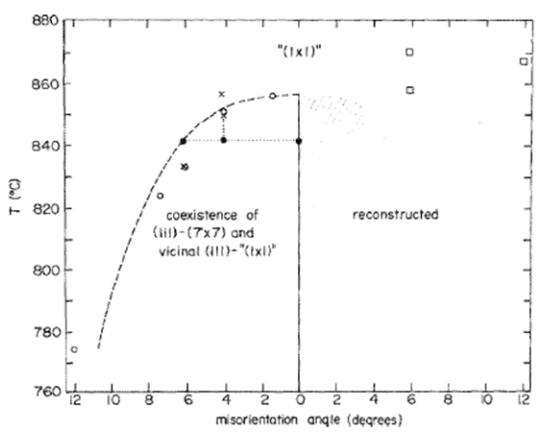


Si(001) 0.3° (2x2)bidomaine

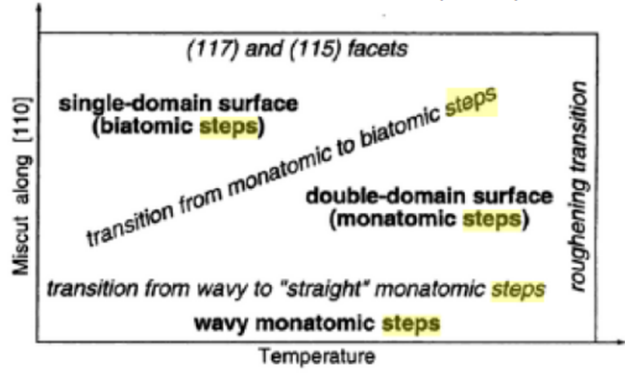


Et le Si(111) ?

## Effet d'une désorientation sur Si(111)



Bartelt et al. JVSTA 7 (1989) 1898



Suzuki et al. Surf. Sci. 496 (2002) 179

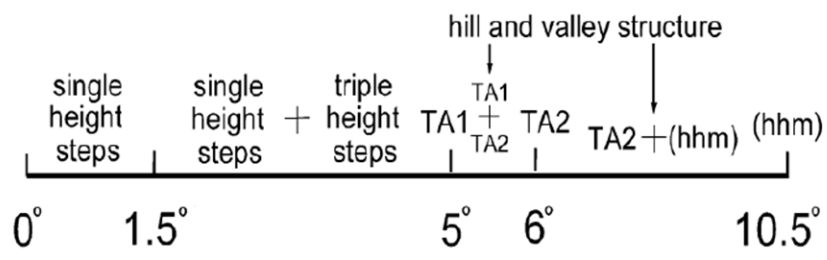


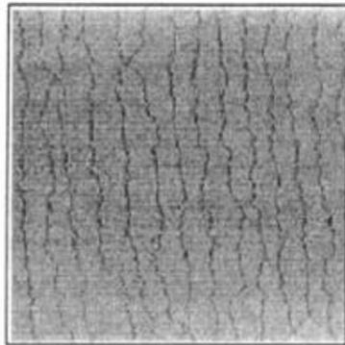
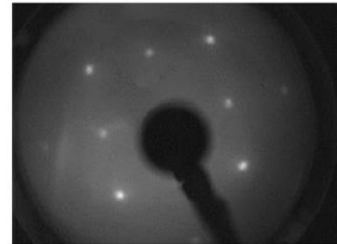
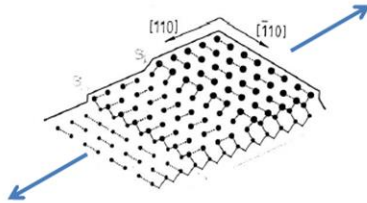
Fig. 6. A schematic summary of the surface structures on the various vicinal surfaces concluded from the present study. Two surface phases that are periodic arrays of the Ts with distinct spacings of 11 nm (TA1) and 9 nm (TA2) were found on surfaces with off-angles of 5° and 6°, respectively. Surfaces with mixture of the Ts and the Ss ( $1.5^\circ < \theta < 5^\circ$ ) do not have a hill and valley structure. However, those with mixture of the TA1 and the TA2 phases ( $5^\circ < \theta < 6^\circ$ ) and mixture of the TA2 phase and the (hnm) surface ( $6^\circ < \theta < 10.5^\circ$ ) have hill and valley structures.

Même chose mais plus compliqué

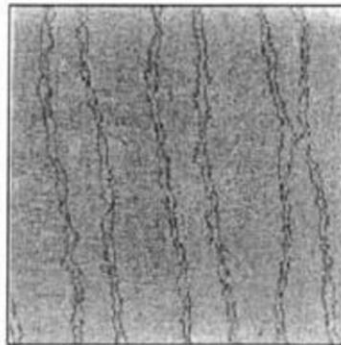


## Champs de déformation ?

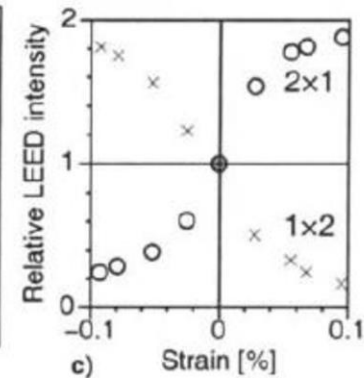
Effet d'un champ de déformation sur les marches



No strain: simple steps



Applied strain: double steps



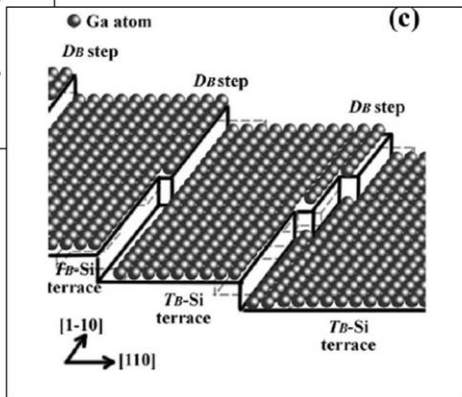
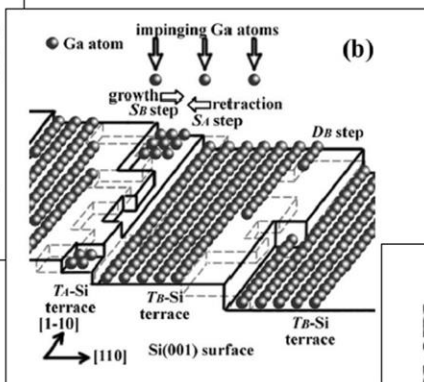
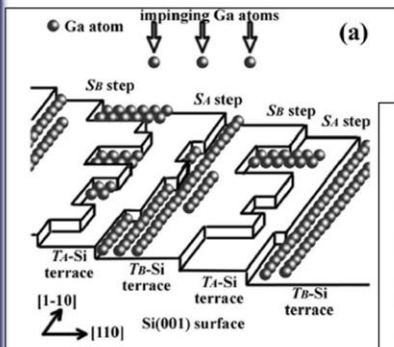
Men et al. PRL. 61 (1988) 2469.

## Effets d'adsorption

Ga/Si

### Effet d'une adsorption sur les marches: le cas Ga/Si(001)

Hara et al. JAP 98 (2005) 083513



Proposed mechanism:  
substitution of Si atoms by Ga at the kinks

## Effets d'adsorption

As/Si

H/Si

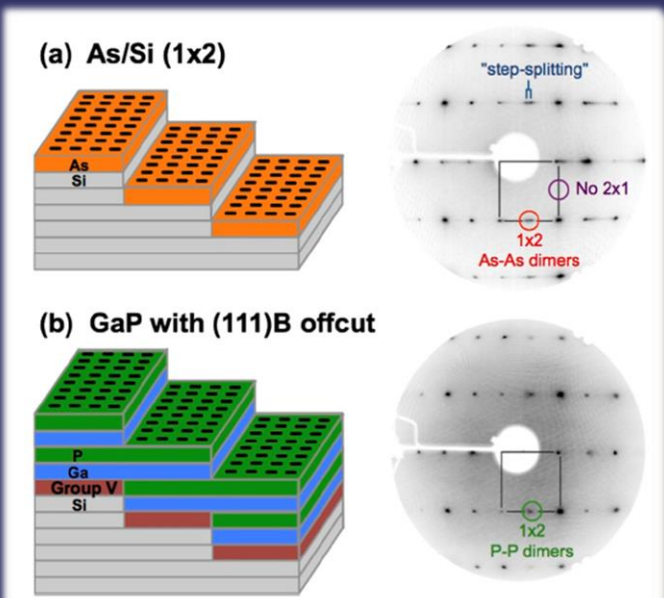
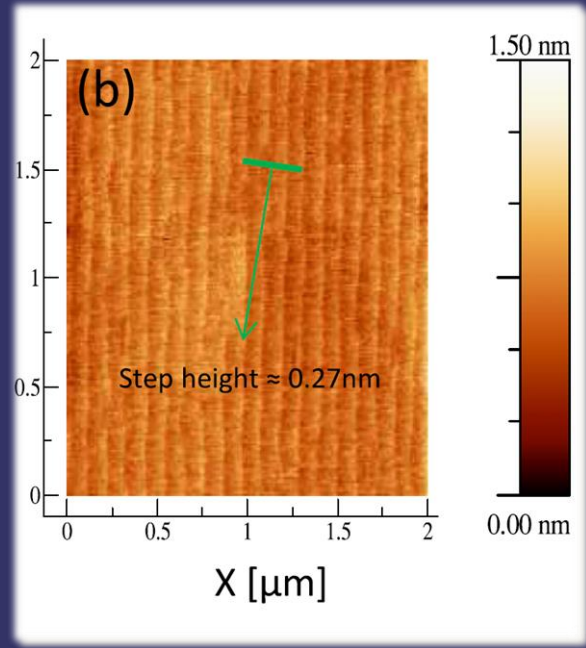


Fig. 1. Schematic diagrams and 100-eV LEED images for (a) an As/Si  $1 \times 2$  surface [sample number PD299] and (b) a GaP/Si epilayer. In (b), the LEED pattern is for a  $\sim 75$  nm GaP/Si epilayer which was grown [PD305], exposed to air, and then re-annealed under  $\text{PH}_3$  [PD308]. (The air exposure damaged the surface such that only a trace of the expected  $2 \times 2/c(2 \times 4)$  reconstruction from surface H is observed.) Both LEED images indicate  $1 \times 2$  surfaces with surface dimer rows parallel to the step edges, and the "step-splitting" in (a) indicates a double-stepped surface. Single-domain As/Si  $1 \times 2$  LEED patterns were also obtained for  $2^\circ$  and  $6^\circ$  offcut samples [PD214, PD232]. They are nearly identical to (a) in appearance, aside from the offcut-dependent step-splitting.



R. Alcotte et al. APL MATERIALS 4, 046101 (2016)

W. E. McMahon et al., J. Cryst. Growth 452 (2016) 235



## Croissance III-V/Si

1- Faible niveau de contamination (SiC en particulier) de la surface avant la croissance, pour empêcher la génération des défauts

2- Contrôle de la proportion des aires des terrasses de type A et de type B à la surface de Si.

## →Contaminants

Préparation chimique très exigeante, et problème de la reproductibilité

Pour un labo académique, moins il y a de chimie, mieux c'est

## →mise en ordre des marches atomiques

le seul traitement thermique ( $T^{\circ}\text{C}$  conventionnelles) ne suffit pas

L'épitaxie Si ou le prétraitement de la surface apparaît nécessaire, si on veut aller vers des faibles miscut (qu'il faut d'ailleurs pouvoir contrôler)