

ECOLE CENTRALE DE LYON

THESE

Présentée publiquement en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'ECOLE CENTRALE DE LYON

Discipline: Science des matériaux

Par

Lamis LOUAHADJ

**Développement de l'épitaxie par jet moléculaire
d'oxydes fonctionnels sur silicium**

*Thèse préparée à l'INL – École Centrale de Lyon
Sous la direction de Guillaume Saint-Girons*

Soutenance prévue le 11/12/2014 devant la commission d'examen composée par

Mr. A. BARBIER	Ingénieur, CEA/Saclay, Gif-Sur-Yvette	Rapporteur
Mme. M. GUILLOUX-VIRY	Professeur, Université de Rennes 1	Rapporteur
Mme. C. CHAMPEAUX	Professeur, Université de Limoges	Examineur
Mr. J.C. HARMAND	DR1, LPN-CNRS, Marcoussis	Examineur
Mme. C. CHAIX	Directrice d'application, RIBER, Bezons	Co-encadrant
Mr. R. BACHELET	CR2, INL-CNRS, Ecully	Co-encadrant
Mr. G. SAINT-GIRONS	CR1, INL-CNRS, Ecully	Directeur

*A tout le monde, à tous mes amis, à ma famille, je vous aime, je dois partir,
these are my first words...[Megadeth revisité]*

*Ici le possible est déjà fait, l'impossible est en cours, pour les miracles prévoir
un délai [quelqu'un].*

Remerciements

Ah ! La thèse... Il y a deux ans, je décourageais déjà tous ceux qui voulaient en faire, en disant que c'est un véritable cauchemar...

Lors d'une thèse, on passe par plusieurs étapes : au début on est super motivé et excité, on se donne à fond, on fait les choses le plus parfaitement possible et on fait tout ce qu'on peut pour faire bonne impression. La première année, on obtient quelques résultats (ou pas), on a espoir que ça ne fera que progresser, mais en fait non... La 2^{ème} année, tout a l'air de stagner et on remet en question tous nos résultats, rien n'avance, on déprime et on a envie de tout plaquer et partir faire de l'humanitaire ou en vacances, ou vendre des poireaux, ou encore devenir une Rockstar... Bref tout, sauf continuer sa thèse. Ensuite, tout le monde essaie de nous convaincre que ça va bien se passer et qu'il faut continuer à persévérer car, de toute façon, on est à la moitié du chemin, on ne va quand même pas arrêter au milieu, voyons !... On se remotive et on continue... Et finalement, on finit par obtenir plein de beaux résultats en dernière année, de quoi écrire une belle thèse et des articles. On est content. Puis vient le moment où ton chef te dit « bon, il faut que tu arrêtes les manips et que tu commences à rédiger ». Et là, on suit une fonction sinusoïdale avec ses hauts et bas, ses pics de motivation et de démotivation. Arrive le moment où on en a tellement marre qu'on veut tout plaquer (encore ! Oui), mais bon on se dit qu'on arrive vraiment à la fin et qu'il faut tenir encore un peu et en finir... Puis on termine notre premier roman pour la plupart (très difficilement) ! Mais c'était une sacrément longue et belle aventure très constructive, même si ça a détruit les plus faibles (mais le métal m'a sauvée et m'a toujours redonné du courage quand je le perdais).

En commençant cette thèse, je n'aurais jamais cru qu'elle représenterait les trois plus belles années de ma vie. Je suis arrivée le 01/10/11, tout comme mon cher Steve (le RIBER COMPACT 21 Oxyde), fraîchement sorti des cartons. Les premiers mots de Claude furent « bon, il faut que tu apprennes à serrer les boulons ». J'ai appris à serrer les brides, monter et démonter les pièces, fabriquer des câbles. J'ai adoré souder et respirer l'étain (même s'il paraît que c'est très dangereux). Le montage de ce tas de ferraille en morceaux était ma grande joie, je passais 10 heures dessus sans jamais en avoir marre, je ne voyais que lui, Steve, du lever au coucher du soleil, voire plus (bon en hiver ça fait des journées courtes), mais j'étais toujours aussi impatiente de le retrouver le lendemain. C'était un amour fusionnel et passionné entre nous.

Ensuite, on a eu quelques soucis de couple, où il me faisait la gueule, m'énervait, comme la fois où il a décidé d'enchaîner les pannes pendant 4 semaines consécutives. J'ai essayé l'exorcisme, les prières, l'ail, les pleurs,... Non, en fait, c'était moi qui étais maudite !

Vint le moment où tout fonctionna de nouveau, où il fallait commencer à faire des échantillons et optimiser la croissance des matériaux... Ce furent les moments les plus difficiles de la thèse... Au 23^{ème} échantillon, on avait quelque chose qui était épitaxié, wouhou ! On a fait un grand pot pour fêter le premier échantillon à moitié cristallin. Après, il fallait améliorer la croissance et tester les différentes sources de titane, ce qui n'était pas simple ! De nouveau, on enchaîne les échecs... jusqu'à réussir de nouveau au bout du 80^{ème} échantillon.

Ensuite vint le moment où il fallut travailler sur la régulation des flux... les moments les plus durs où je dévalisais les supermarchés pour me goinfrer toute la soirée (après des journées de tests foireux) de chips, chocolats et bonbons avec des paquets de mouchoirs et une grosse dose de métal pour sécher mes larmes, où je me disais : «demain j'arrête ma thèse» (finalement j'ai continué et je suis docteur). Je ne parle même pas de la longue période d'arrêt pour déménagement (donc démontage et remontage de la machine en salle blanche). Je ne savais pas que la physique changeait lorsqu'on déplaçait la machine de 6 mètres. Il a donc fallu tout recommencer de zéro. Pas de problème, j'avais bien musclé mes nerfs et ma patience (la patience est sans doute mon plus grand apprentissage dans le domaine de la sagesse lors de cette thèse). On l'a refait et on a retrouvé nos conditions... Un bon départ, l'arrivée de plusieurs thésards avec qui je devais partager Steve, mais j'étais contente, car mine de rien il m'a bien fait souffrir et j'étais contente de m'en éloigner.

Je commence, au terme de cette odyssée, ma longue liste de remerciements pour les personnes qui m'ont marquée et ont fait partie de ma vie pendant ces trois ans, qui ont contribué d'une façon ou d'une autre au bon déroulement scientifique de ma thèse et surtout psychologique (mine de rien, la thèse est une épreuve dure psychologiquement et il en a fallu beaucoup pour la surmonter).

Je remercie tout d'abord mes parents qui m'ont permis et mis à ma disposition tous les moyens pour réaliser un de mes rêves, ainsi que tout le reste de ma famille pour leurs encouragements.

Je remercie Frédérick Goutard et Catherine Chaix pour le support intellectuel et financier de cette thèse CIFRE issue de la collaboration RIBER-INL dans le cadre du labo commun.

Ensuite je remercie infiniment (je ne sais pas s'il y a plus grand que l'infini) le meilleur directeur de thèse au monde, Guillaume, pour son aide précieuse, sa sagesse scientifique et surtout son positivisme sans égal. Je n'ai jamais rencontré une personne aussi optimiste que lui, et il a fini par me contaminer. Mais aussi pour sa patience et sa bonne humeur (même si j'ai réussi à t'énervé parfois je pense), ça a vraiment été agréable de travailler avec toi. Je remercie également Romain, mon co-encadrant, pour son aide et son accompagnement de la thèse.

J'ai eu également la meilleure encadrante au monde et la femme la plus agréable que j'ai connue (après ma mère bien sûr), Catherine Chaix. Je te remercie pour ta confiance, tes conseils et ton aide, mais également pour m'avoir permis de poursuivre ma passion pour la MBE (pour la vie j'espère). Je ne te remercierai jamais assez !

Je remercie également toute l'équipe développement de RIBER, notamment David Estève, qui nous ont aidé et permis d'optimiser la cellule pour l'évaporation du titane. Sans oublier le reste du personnel RIBER pour leur accueil chaleureux (notamment Patrick Gérard) et surtout Sylvie et Annick pour leur grande aide et leur appui pour toute la partie administrative.

Je remercie Corinne Champeaux, Maryline Guillaux-Viry, Antoine Barbier et Jean-Christophe Harmand d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Du côté INL, où toute l'aventure s'est déroulée, il y a eu Claude Botella l'homme qui sait tout faire, qui a réponse à tout, autrement dit l'homme irremplaçable et unique (avec ton expression « Et maintenant mon bon blase, flattez moi ») sans qui rien n'aurait aussi bien fonctionné, le génie du labo. Je te remercie pour tous ces moments riches en science, philosophie et rires qu'on a pu partager toutes ces années. Des hommes comme toi, il en faudrait ? En millions d'exemplaires pour que la planète tourne rond.

JB Goure est à l'opposé, l'homme le plus brut de fonderie que j'aurais connu, mais il ne casse pas les machines, il les répare (avec délicatesse en plus !). Sans toi, les manip n'auraient pas été possibles, tu détiens LA CLÉ (ou les clés pour les différents boulons) du bon déroulement des épitaxies (mon papi préféré).

Philippe pour compléter ce trio d'enfer, c'est la rigueur en personne, qui m'a remise dans le droit chemin à chaque fois que je faisais ma rebelle et qui a toujours été impliqué à fond dans nos problèmes et nous a éclairé de sa lumière. Je te remercie pour tout !

Geneviève Grenet a été pour moi comme une mère scientifique au sein du labo, j'ai beaucoup apprécié sa compagnie et nos moments de rire autour du café de 16h. C'est sans doute la personne la plus carrée et rigoureuse scientifiquement (un des rares chercheurs réalistes qui ne voient pas que ce qu'ils ont envie de voir). Merci énormément pour ton aide lors de mon déménagement. Je n'oublierai pas Alex Danescu, toujours dans son bureau devant son ordi à faire des simulations de je ne sais quoi (tellement confidentiel), son charmant accent roumain, sa bonne humeur et ses superbes histoires autour du café de 16h, il a toujours plein de choses intéressantes à raconter.

Je remercie également le directeur de l'équipe Hétéro-épitaxy et Nanostructures Michel Gendry à qui j'adorais faire des blagues uniquement pour entendre ses rires si particuliers et apaisants.

Je n'oublierai pas non plus José Penuelas pour son aide précieuse sur les manip au synchrotron SOLEIL et leurs interprétations ainsi que pour tous les bons moments que j'ai passés au 4^{ème} avec lui, Yves, Emmanuel, Christian, Mouloud, Thérèse, Ségolène, Christelle, Brice... Sans oublier Bertrand et son humour bizarre pas toujours drôle mais amusant à petites doses ! Aziz, le super photographe atomique qui vous sort les plus belles images AFM. Je te remercie pour ton aide précieuse et surtout de m'avoir appris à faire des images correctes (mais je ne le surpasserai jamais en qualité). Mais aussi un de mes autres papis préférés, Claude Santinelli qui me donnait le sourire et la joie à chaque fois que je le voyais.

Merci à Radek pour la formation salle blanche ainsi que ses mails bien rigolos d'inspecteur salle blanche, je me réjouissais toujours à les lire (enfin je pense qu'il en pleure à chaque fois). Que la force (de l'ordre) soit avec toi Radek !

De l'autre côté Lyonnais, il y a l'autre partie de l'INL, à l'INSA où j'ai réalisé les caractérisations électriques. Je remercie énormément Nicolas Baboux pour son aide précieuse mais aussi toute l'équipe de champ proche Brice Gautier et David Albertini pour leur aide sur les images PFM.

Je remercie tous les collaborateurs qui ont contribué à ce travail, Guillaume Agnus, Ludovic Lagrau et Philippe Lecoer de l'IEF, Bruno Canut de l'INL, Matthieu Silly et Fausto Sirotti pour leur aide précieuse sur la ligne TEMPO du synchrotron SOLEIL.

Enfin, je remercie la direction et tout le personnel de l'INL ainsi que le secrétariat : Sylvie, Patricia et Raphaël (qui fait presque partie du secrétariat). Je remercie également tous ceux que je n'ai pas remercié spécialement (Hervé, Catherine pour l'organisation des conférences sur les oxydes, et les autres).

Je remercie toutes les innombrables personnes qui ont fait partie de ma vie durant ces trois ans que je ne pourrai pas citer un par un. Je remercie spécialement ceux qui sont devenus des amis proches pour leur soutien et leur forte présence pendant ces trois années et avec qui j'ai partagé énormément de beaux moments de rire, de folie et d'aventure : Argan Dubois et Alex Lagardère (voyage, festival, et discussions profondes pleines de sagesse, merci pour tous ces moments qui continueront), Adrien Legrand et Guillaume Enrico (qui en plus d'être d'excellents amis sont d'excellents correcteurs d'orthographe), Anis (merci d'être venue à ma soutenance), Sebastien Touzé (pour toute ton aide sur Paris et d'avoir été le meilleur compagnon de voyage en Europe de l'est), Fanny (ta compagnie est toujours si agréable et instructive), Sylvain (l'éternel râleur), Clément Artaud (le meilleur voisin au monde),

François Guezengar (qui n'a pas cessé de me harceler de questions sur la science, au moins je me suis sentie utile), Pierre Vidil (mon ami du club métal et impro de Centrale et mon compagnon du Sonisphère), Grid (vive Carcass), Bruno (les légumes et la mer, c'est la vie), Benoit Stanek (l'homme aux innombrables talents qui m'a bien marqué), Dzuy (le dessinateur) et Romain (monsieur Wikipedia).

Je remercie spécialement Lucie pour son aide précieuse et sa présence au quotidien (mon ex-voisine de bureau), Nasser (mon anti-moi en blanc, qui m'énervait souvent, mais je l'aime bien au fond), Ludo (le meilleur Chinois que j'ai rencontré), Rahma (son beau sourire est une thérapie et sa gentillesse est infinie, merci pour tout), Djawhar, ma chère Marie et Benjamin (avec son humour pas drôle) ainsi que tous les autres thésards (Jeanne, Hélène, Baba,..) que je n'ai malheureusement pas eu le temps de bien connaître. Jean-Baptiste Barakat avec qui j'ai partagé mon bureau lors de ma rédaction de thèse et qui m'a supportée avec ma musique et mes posters envahissants (et d'autres choses) pendant une année complète sans (trop) se plaindre. Tu es pour toujours le meilleur compagnon de bureau qu'on puisse avoir, merci pour tout !

Je remercie aussi tous mes chers amis métalleux et camarades de concerts : Monic, Hélène et Nicolas, mon petit Ju, Camille, Melissa, Bakus, Jordan, Olivier et François (Aesmah c'est le meilleur groupe de métal français !)... On a passé de sacrément bons moments. J'en profite pour remercier chaleureusement ma team de Soilchronicles, ainsi que Roger W. et Valérie R. pour m'avoir permis de vivre ma passion métal à fond (je ne vous remercierai jamais assez), ce qui a d'une façon ou d'une autre contribué (beaucoup) à la réussite mentale de ce travail.

Ce qu'il y a de bien dans une thèse, comparée aux cours, c'est que les après-midis et les week-ends sont libres (sauf la dernière année de rédaction). La liste des remerciements à ce niveau est très longue.

Tout d'abord, je remercie l'école Centrale ainsi que Frank Debouck de m'avoir permis de profiter de toutes les activités de l'école.

Je remercie particulièrement madame Cécile Lacoïn, Wunder Waltraut et Anne Cotin pour ces trois années de cours d'allemand, qui m'ont permis d'apprendre cette merveilleuse langue jusqu'à pouvoir parler, comprendre et même faire des entretiens en allemand, ainsi que tous mes camarades de cours.

Je remercie Jean Cotinaud qui m'a permis de pratiquer les cours que je voulais, mais aussi le tir à l'arc qu'il encadrait de loin et tous ses échanges de mails rigolos. Sans oublier le club escrime, maître Carlos Bravo et tous les mousquetaires du club, vive l'épée et le sabre (et les bleus qui vont avec) !

Je remercie le club jeux de rôles et jeux de société, en particulier Arthur Lefebvre, Alban Gessier et François Cadot qui m'ont fait découvrir ce vaste monde de jeux, ainsi que tous les autres avec qui j'ai partagé ces moments de rire et de bonheur. Merci également pour tous mes amis rôlistes du Crazy Orc pour tous ces WE de jeu intense qui m'ont fait oublier mes malheurs de thésarde !

Je remercie également Baboon, le club improvisation théâtrale et le club théâtre de m'avoir permis de découvrir et de pratiquer ces belles activités et de participer à des scènes, le club astronomie (Pierre Marchant, Baptiste Sequin et les autres) et toutes ses soirées d'observations à Centrale ou nos superbes sorties en montagne à la Guindaine. Mais aussi, le club danse et ma super prof qui a fait de mes deux pieds gauches un pied droit et un gauche, merci beaucoup Catherine Didier.

Mais le plus grand merci s'adresse au club rock qui m'a permis de profiter du local pendant un an, d'évoluer dans mon apprentissage sur une vraie batterie (acoustique !), ou j'allais jouer la batterie (taper, taper et encore taper pour se défouler en rythme) le matin avant de commencer ma journée de thésarde (ce qui explique que je sois en pleine forme tout le temps)

et le soir avant de dormir (pour bien dormir)...Oops, j'allais presque oublier le meilleur club de Centrale, le club métal qui me lisait et me suivait dans mon délire et mes défoulements sur cette ML pendant les aléas de ma thèse (j'aurais réussi à convertir certains d'entre vous, de force, au métal !)

Si je devais raconter une ultime anecdote durant ces trois années de thèse, qui m'a marquée plus que tout, c'est le jour où un épitaxieur (qui se reconnaîtra peut-être) a postillonné sur un échantillon et l'a quand même rentré dans le réacteur en me disant « ce n'est pas grave, on le rentre comme ça ». Lucie et moi, nous sommes regardées choquées... On a espéré que sa salive porte chance, mais l'épitaxie pour cet échantillon a hélas échoué.

Enfin, je remercie la personne dévouée sans qui ce travail n'aurait jamais eu lieu: moi-même, accompagnée de mes deux anges gardiens: le café et le métal. Comme dirait Manowar: « I need metal in my life just like an eagle needs to fly ». J'éviterai de citer des noms de groupes qui m'ont tenu compagnie durant ce parcours de 3 ans, car ça risque de faire 666 pages à part (plus qu'une thèse). Si toutefois vous souhaitez des conseils en la matière, n'hésitez pas à me contacter. Je serai votre intercesseur.

Je donnerai tout pour refaire une thèse et revivre tous ces moments (les bons comme les mauvais) !

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I: Contexte, motivations et état de l'art	3
I.1) La diversification des matériaux et fonctions intégrés sur Si : un enjeu de la microélectronique	4
I.2) Les oxydes fonctionnels	7
I.2.1) Les oxydes high-K	9
I.2.2) Les oxydes ferroélectriques	11
I.2.3) Les oxydes ferromagnétiques	16
I.3) Défi de l'épitaxie d'oxydes fonctionnels sur silicium	16
I.3.1) Épitaxie des titanates SrTiO_3 et BaTiO_3 sur Si par EJM	17
I.3.2) L'EJM pour la croissance des oxydes	18
I.4) État de l'art à l'INL et motivation de la thèse	19
Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes	21
II.1) Introduction	23
II.2) Réacteurs EJM pour les oxydes: état des lieux des solutions commerciales existantes	24
II.3) Présentation du système RIBER utilisé et développé pendant cette thèse	26
II.3.1) L'ancien réacteur oxydes de l'INL et ses limitations	26
II.3.2) Le réacteur RIBER Compact21 dédié aux oxydes: structure générale	28
II.3.3) Description des principaux composants du réacteur	33
II.4) Développements techniques menés dans le cadre de la thèse	37
II.4.1) Développement d'une source d'oxygène à pré-chambre	37
II.4.1.a) Problématique du contrôle du flux d'oxygène	37
II.4.1.b) Principe de fonctionnement et description de la cellule à pré-chambre	37
II.4.1.c) Mesure et régulation du flux d'oxygène	39
II.4.2) Les cellules Sr et Ba	41
II.4.2.a) Cellules à effusion « standard »: problématique de l'oxydation des charges	41
II.4.2.b) Utilisation de cellules DZMM à insert	46
II.4.2.c) Utilisation de cellules DZMM sans insert	50
II.4.2.d) Conclusion sur les cellules DZMM pour le Sr et le Ba	53
II.4.3) Développement d'une source pour l'évaporation du titane	53

II.4.3.a) Problématique de l'évaporation du Ti	53
II.4.3.b) Source « Ti-Ball »	54
II.4.3.c) Évaporation du titane au canon à électrons	58
Régulation à la balance à quartz	59
Régulation au spectromètre de masse	68
II.4.3.d) Perspectives	74
II.4.3.e) Recherche d'un creuset inerte pour la cellule Ti	75
Test de liner en alumine	75
Creuset en TaC	77
Creuset en Tungstène	79
II.5) Conclusions et Perspectives	83
Chapitre III : Développement de la croissance de SrTiO₃ sur silicium	85
III.1) Introduction	87
III.2) Homoépitaxie de STO sur STO	87
III.2.1) Préparation de la surface	88
III.2.2) Détermination de la stœchiométrie cationique du STO	89
III.2.2.a) Méthode de reconstruction de surface par RHEED	89
III.2.2.b) Méthode des oscillations d'intensité RHEED	91
III.2.2.c) Analyse de la structure	91
III.2.3) Conditions de croissance de STO sur STO	91
III.3) Présentation du système épitaxial STO/Si:	96
III.4) État de l'art de la croissance de STO/Si et état des lieux à l'INL au début de la thèse	97
III.4.1) Préparation de la surface du Si	98
III.4.1.a) Traitement chimique	98
III.4.1.b) Passivation de la surface Si(001) au strontium	99
III.4.2) La fenêtre de croissance	102
III.4.3) Méthodes de croissance de STO/Si	105
III.4.3.a) Croissance directe	105
III.4.3.b) Croissance par KCSD	106
III.4.4) Défauts caractéristiques dans les couches minces de STO/Si	107
III.5) Contrôle et effet de la stœchiométrie lors de la croissance de STO/Si	110
III.5.1) Effet de la stœchiométrie cationique	110
III.5.1.a) Stœchiométrie cationique, composition et cristallisation du STO	110
III.5.1.b) Effet du recuit de recristallisation après l'étape 1	130
III.5.1.c) Optimisation de l'excès en Sr nécessaire à la cristallisation	133
III.5.2) Contrôle de l'oxydation des couches minces de STO/Si	137

III.6) Intégration d'oxydes fonctionnels sur des pseudosubstrats de STO/Si	141
III.6.1) Stabilité thermique des couches de STO/Si	141
III.6.2) Croissance de STO sur substrats de 2 pouces	143
III.6.3) Épitaxie de STO sur substrat SOI	144
III.6.4) Démonstrations de l'intégration de quelques oxydes fonctionnels sur des templates	145
III.6.4.a) Épitaxie de BTO par EJM sur STO/Si et STO/SOI	145
III.6.4.b) Épitaxie d'oxydes fonctionnels par d'autres techniques que l'EJM sur des templates de STO/Si	146
III.7) Conclusion du chapitre	147
Chapitre IV : Développement de l'épitaxie de SrTiO₃ sur GaAs	151
IV.1) Introduction	153
IV.2) État de l'art de la croissance d'oxydes cristallins sur GaAs	155
IV.3) Croissance de SrTiO₃ sur GaAs	155
IV.3.1.b) Préparation de la surface du GaAs au titane	156
IV.3.1.c) Croissance du STO sur GaAs	157
Procédure de croissance	157
Caractérisations structurales	159
IV.4) Intégration de PZT ferroélectrique sur STO/GaAs	161
IV.4.1.a) Le Pb(Zr,Ti)O ₃ PZT	161
IV.4.1.b) Épitaxie de PZT sur templates de STO/GaAs par PLD	161
Conclusion et perspectives	165
Conclusion générale et perspectives	167
Annexes	173
Annexe I: Les outils de mesure de flux	174
1) Jauge Bayard-Alpert	174
2) Balance à quartz	175
3) Le spectromètre de masse	176
4) Mesure de flux par absorption atomique (AA)	178
5) Autres mesures optiques des flux (système EIES)	179
Annexe II: L'épitaxie par jet moléculaire	181
1) Principe de l'épitaxie:	181
2) Notion de flux directionnel (condition de Knudsen)	181
3) Mécanismes de croissance	182
4) Les modes de croissance	184
5) L'hétéroépitaxie : Les modes de relaxation et déformation	185
Annexe III : Techniques de caractérisation	189

1)	RHEED (Reflection High Energy Electron Energy Diffraction)	189
2)	Analyses par diffraction des rayons X	195
3)	Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	200
Références bibliographiques		204

Introduction générale

Le développement de l'industrie microélectronique, jusqu'à récemment basé sur une augmentation régulière des performances des composants liée à une réduction toujours plus poussée de leurs dimensions (downscaling) atteignant quelques nanomètres, se heurte depuis quelques années aux limitations intrinsèques des matériaux sur lesquels elle repose, à savoir essentiellement le couple silicium-silice. La diversification de ces matériaux constitue donc un enjeu économique majeur, et les recherches visant à intégrer sur silicium (substrat incontournable de la microélectronique) de nouveaux matériaux fonctionnels en micro et optoélectronique connaissent un regain d'intérêt marqué.

Dans ce contexte, les oxydes dits fonctionnels forment une famille de matériaux particulièrement intéressante: leurs propriétés électriques (ferroélectricité, ferromagnétisme, diélectricité), mécaniques (piézoélectricité) et optiques (effet Pockels, rémanence de l'indice optique), ainsi que la possibilité de les combiner sous forme d'hétérostructures par épitaxie ouvrent la voie à la fabrication de composants innovants et ultraperformants pour des applications dans les domaines de la micro et de l'optoélectronique, de la spintronique, des micro-ondes et des MEMS. Ces oxydes, et plus spécifiquement ceux appartenant à la famille des pérovskites, sont assez couramment épitaxiés par ablation laser (PLD), pulvérisation cathodique ou dépôt de vapeur chimique (CVD) sur des substrats de SrTiO_3 (STO) inadaptés aux applications industrielles du fait de leur taille limitée au cm^2 , leur qualité structurale médiocre et leur coût élevé. Au début des années 2000, il a été montré qu'il était possible de fabriquer des couches minces de STO sur silicium par épitaxie par jets moléculaires (EJM). Ces études ouvrent la voie à l'intégration d'oxydes fonctionnels sur Si et sont susceptibles d'avoir un impact scientifique et applicatif extrêmement fort.

L'objectif de ce travail est de développer et étudier la croissance cristalline du template de base, le STO sur Si, pour l'intégration sur silicium de couches minces et d'hétérostructures d'oxydes fonctionnels.

Le manuscrit se divise en quatre chapitres. Dans le chapitre I, nous discuterons l'intérêt technologique des oxydes fonctionnels. Nous présenterons plus particulièrement les oxydes ferroélectriques et piézoélectriques et leurs applications ainsi que les avancées

Introduction générale

scientifiques réalisées dans ce domaine ces dernières années. Nous discuterons l'intérêt et le défi de la croissance de ces oxydes sur semiconducteurs par épitaxie par jet moléculaire et particulièrement la croissance du STO sur silicium. Enfin, l'historique des travaux sur les oxydes réalisés à l'INL et les objectifs de cette thèse seront présentés.

Cette thèse CIFRE est financée par la société RIBER, leader mondial de l'épitaxie par jets moléculaires qui possède une longue expérience dans l'EJM de matériaux semiconducteurs, notamment III-V et II-VI. RIBER souhaite élargir son champ d'expertise au domaine émergent de l'EJM d'oxydes fonctionnels. L'un des principaux objectifs de ce travail est donc le développement technique des réacteurs EJM dédiés aux oxydes fonctionnels. Dans le chapitre II, après avoir présenté un tour d'horizon des solutions existantes pour l'EJM des oxydes, nous détaillerons les problèmes techniques liés à l'épitaxie des titanates (SrTiO_3 , BaTiO_3 ,...) sur silicium, et les développements que nous avons menés afin de fiabiliser l'EJM pour ces systèmes de matériaux.

Dans le chapitre III nous nous focaliserons sur l'étude de l'épitaxie du STO sur silicium. Nous présenterons tout d'abord un état de l'art du domaine. Nous présenterons ensuite l'apport de ce travail de thèse à la compréhension des mécanismes de croissance du STO sur Si et notamment de l'effet de la stœchiométrie cationique sur les propriétés structurales des couches minces ainsi que son lien avec la cristallisation. Nous détaillerons également une étude de l'oxydation du STO. Sur la base de ces éléments, nous proposons un procédé de croissance optimal des couches minces d'oxyde. Nous montrerons également comment nous avons adapté les conditions de croissance du STO à l'utilisation de substrats SOI. Enfin, nous montrerons comment nos templates de STO/Si ont été utilisés pour l'intégration de différents oxydes fonctionnels sur silicium, et notamment le BaTiO_3 (BTO) ferroélectrique et le $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT) piézoélectrique, dans le cadre de divers projets auxquels l'INL participe.

Enfin dans le chapitre IV, nous présenterons les premiers résultats d'une étude visant à développer un procédé d'épitaxie de STO sur GaAs par EJM en s'inspirant d'une procédure de préparation de la surface de GaAs au Ti proposée par l'équipe de Droopad¹ et comparable à la procédure de passivation au Sr utilisée pour la croissance de STO sur Si. Nous montrerons notamment comment, en collaboration avec l'IEF, nous avons pu intégrer par épitaxie des couches minces de PZT ferroélectriques sur des templates de STO/GaAs pour des applications en photonique.

Chapitre I: Contexte, motivations et état de l'art

I.1) La diversification des matériaux et fonctions intégrés sur Si : un enjeu de la microélectronique	4
I.2) Les oxydes fonctionnels	7
I.2.1) Les oxydes high-K	9
I.2.2) Les oxydes ferroélectriques	11
I.2.3) Les oxydes ferromagnétiques	16
I.3) Défi de l'épitaxie d'oxydes fonctionnels sur silicium	16
I.3.1) Épitaxie des titanates SrTiO ₃ et BaTiO ₃ sur Si par EJM	17
I.3.2) L'EJM pour la croissance des oxydes	18
I.4) État de l'art à l'INL et motivation de la thèse	19

I.1) La diversification des matériaux et fonctions intégrés sur Si : un enjeu de la microélectronique:

Le premier transistor à base de germanium a vu le jour le 23 décembre 1947 grâce aux travaux de William Shockley, John Bardeen et Walter Brattain, chercheurs du laboratoire Bell (USA), qui ont révolutionné l'industrie de la microélectronique. Ils reçoivent le prix Nobel en 1956 pour cette découverte, qui a par la suite eu une importance technologique majeure.

C'est en 1959 que le premier circuit intégré comprenant six transistors a été proposé, une avancée qui a mené à l'invention du premier microprocesseur par Ted Hoff d'Intel. En 1971, le microprocesseur INTEL 4004, une unité de calcul de 4 bits cadencée à 108 kHz et intégrant 2300 transistors, fut commercialisé par INTEL pour son client japonais, le fabricant de calculatrices Buriscom. Ensuite, le premier ordinateur portable (pesant 25 kg), l'IBM 5100, est apparu en 1975.

Le 19 avril 1965, Gordon E. Moore, co-fondateur d'INTEL, publie dans « Electronics Magazine » sa fameuse **loi de Moore** (figure I.1). Cette loi stipule que le nombre de transistors sur une puce électronique doublera tous les deux ans, une durée qui a été réduite à 18 mois plus tard.

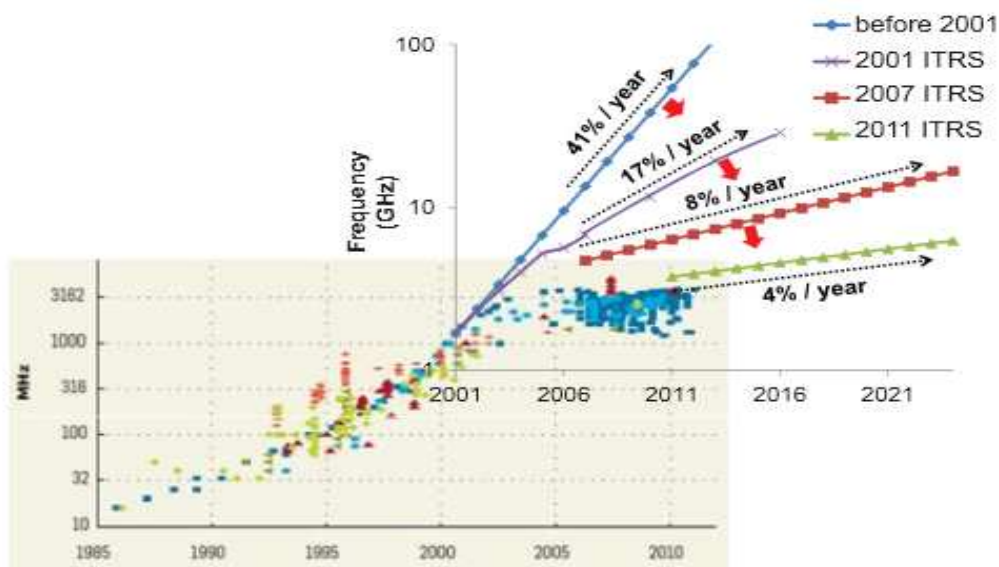


Figure I.1 : La loi de Moore et sa limite (ITRS 2013).

Chapitre I: Contexte, motivations et état de l'art

Depuis, la course à la miniaturisation en microélectronique n'a cessé, visant à réduire constamment la taille des transistors, à densifier et augmenter les performances de la technologie CMOS (Complementary-Metal-Oxide-Semiconductor), ainsi qu'à intégrer de nouvelles fonctions, tout en réduisant les coûts des dispositifs.

Un des éléments de base des dispositifs de la microélectronique est le transistor à effet de champs (MOSFET). Il est composé d'un empilement comprenant un semiconducteur (silicium), un oxyde de grille (SiO_2) et une grille métallique. L'évolution décrite ci-dessus implique une réduction régulière de la longueur de la grille métallique, ainsi que de l'épaisseur de l'oxyde de grille, qui se heurte depuis quelques années à certaines limites physiques. En particulier, d'épaisseur trop faible, l'oxyde présente des courants de fuite par effet tunnel importants, ce qui empêche un bon fonctionnement des transistors. Dès lors, un défi technologique a été lancé, à la recherche de solutions alternatives pour développer de nouveaux matériaux plus performants pour le CMOS, et notamment pour l'oxyde de grille des transistors. Une des solutions consiste à remplacer la silice par des oxydes diélectriques dits « High κ » à forte permittivité diélectrique. En 2007, Intel a ainsi réalisé son microprocesseur Penryn, (nœud 45nm) à base d'un oxyde High κ , l'oxyde d'hafnium. Ce matériau est aussi utilisé par INTEL en 2010 pour le nœud technologique 32 nm^{2,3,4}.

L'ITRS⁵ a également introduit le concept de diversification fonctionnelle sous l'intitulé « More Than More ». Au-delà de la poursuite de la miniaturisation des composants (More Moore), il s'agit d'améliorer les performances des systèmes en incorporant de nouvelles fonctionnalités, autres que digitales, comme les communications RF, des systèmes de récupération d'énergie, des détecteurs, des actuateurs, des composants passifs, des systèmes électromécaniques (MEMS),...afin de créer de nouvelles puces plus performantes (figure I.2).

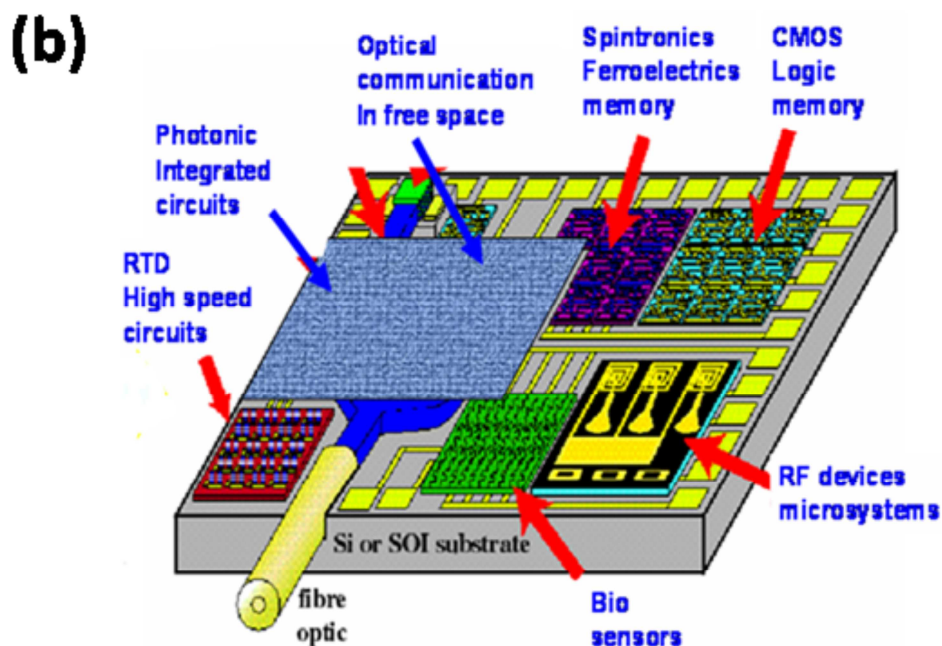
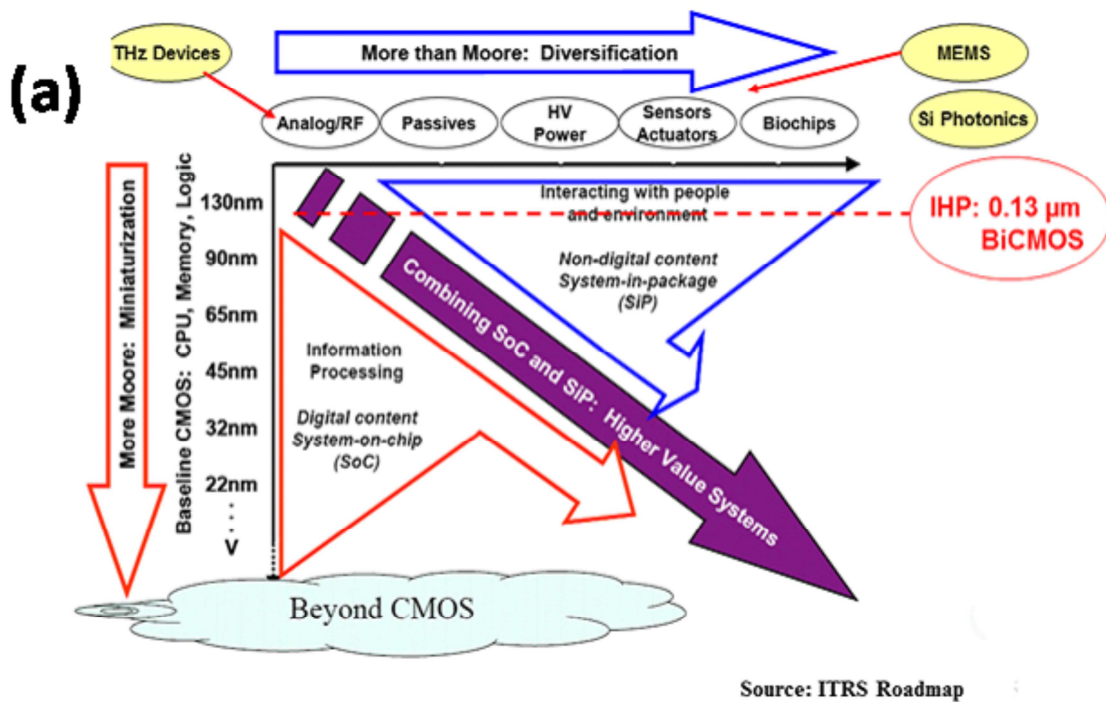


Figure I.2 : (a) Au-delà de la loi de Moore (b) La puce électronique du futur regroupant diverses fonctionnalités.

Chapitre I: Contexte, motivations et état de l'art

Cette thèse s'inscrit dans ce contexte. Son objectif principal est de développer l'épitaxie par jet moléculaire (EJM) pour la croissance d'oxydes fonctionnels sur Si, mais également sur GaAs. Comme nous le verrons dans la suite, ces matériaux présentent en effet des propriétés physiques variées potentiellement intéressantes pour de nombreuses applications en micro-optoélectronique. L'EJM n'est pas une technique mature pour la croissance des oxydes fonctionnels, mais c'est à l'heure actuelle la seule à permettre de faire croître un certain nombre d'entre eux, et notamment le SrTiO_3 (STO), sur silicium. Le STO est l'un des substrats les plus utilisés sous forme massive pour la croissance des oxydes fonctionnels mais ces substrats sont limités par leur qualité cristalline médiocre et leur petite taille commerciale (1 cm^2). Ceci rend l'EJM particulièrement intéressante pour l'intégration d'oxydes fonctionnels sur Si ou GaAs via des templates de STO/Si ou STO/GaAs.

Dans ce chapitre nous allons présenter quelques oxydes fonctionnels et leurs propriétés. Nous présenterons ensuite le défi lié à l'intégration de ces oxydes sur Si par épitaxie, l'intérêt de l'EJM dans ce contexte et l'état de l'art de la croissance des oxydes fonctionnels sur Si. Enfin, nous présenterons les objectifs détaillés de la thèse et l'état de l'art à l'INL au début de ce travail.

I.2) Les oxydes fonctionnels:

Les oxydes dits fonctionnels sont une classe de matériaux aux propriétés physiques et structures cristallines variées, dont l'intérêt potentiel pour des applications en micro-optoélectronique, pour réaliser des MEMS, et pour la récupération d'énergie notamment est unanimement reconnu^{6,7}. Parmi les oxydes fonctionnels, ceux appartenant à la famille des pérovskites sont particulièrement intéressants car ils présentent des propriétés physiques variées^{8,9} et qu'ils peuvent être combinés entre eux sous forme d'hétérostructures fonctionnelles ou multifonctionnelles par épitaxie du fait qu'ils présentent tous la même structure cristalline. Dans cette famille d'oxydes, on trouve des matériaux ferroélectriques et piézoélectriques^{10,11}, dont les alliages $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ ^{12,13} et $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ^{14,15} ainsi que le $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT)^{16,17}. La plupart de ces ferroélectriques présentent des coefficients piézoélectriques, pyroélectriques ou électro-optiques très élevés.

Ces oxydes ferroélectriques sont étudiés pour réaliser des mémoires ferroélectriques¹⁸, des transistors de faible consommation¹⁹, des composants RF^{20,21}, des capteurs²² ainsi que des MEMS pour la microélectronique^{23,24}. Ils sont également étudiés pour des applications en photonique^{25,26} et pour la fabrication de systèmes de récupération d'énergie thermique

Chapitre I: Contexte, motivations et état de l'art

exploitant leur caractère pyroélectrique^{27,28}. On trouve également dans cette famille des diélectriques de forte permittivité (oxydes high-k) comme le LaAlO_3 (LAO), envisagé comme une alternative à la silice pour la grille des transistors CMOS²⁹ et le STO.

Il existe également des oxydes ferromagnétiques comme le $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ (LSMO) étudiés pour des applications en spintronique^{30,31}. Certains oxydes, comme le SrRuO_3 (SRO)³², le LaNiO_3 (LNO)³³ ou encore le LSMO sont conducteurs et peuvent être utilisés pour fabriquer des électrodes inférieures dans des hétérostructures d'oxydes épitaxiées. Parmi les oxydes supraconducteurs bien connus, l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ et ses dérivés ont une structure de type pérovskite et peuvent être épitaxiés sur STO³⁴. Enfin, certains de ces oxydes dits multiferroïques comme le BiFeO_3 (BFO) combinent deux propriétés « ferro » (ferroélectricité et ferromagnétisme par exemple)³⁵.

Quelques propriétés de certains de ces matériaux sont résumées dans le tableau I.1:

Structure cristallographique	Composés	Paramètre de maille (Å) (mismatch avec Si & rel. épitaxiale)	Bande interdite (eV)	Discontinuité de bande (eV) avec Si BC ~ BV	Constante diélectrique
Diamant	Si	5.431	1.1	/	/
NaCl	BaO	5.534(+1.8%)	4.4	1.8 - 1.5	34
	SrO	5.14 (-5.3%)	5.3	2.0 - 2.2	15
	$(\text{Ba}_{0.72}\text{Sr}_{0.28})\text{O}$	5.431 (0%)	4.6	1.8 - 1.5	25
Fluorine	CeO_2	5.411 (-0.36%)	3.3	0.2 - 2.0	17
	ZrO_2	5.148 (-5.2%)	5.8	1.4 - 3.3	22
Pérovskite	SrTiO_3	3.905 $a\sqrt{2}=5.52$ (+1.7%)	3.3	-0.14 - 2.4	300
	BaTiO_3	4.01 $a\sqrt{2}=5.67$ (+4%)	2	-0.1 - 2.3	2200
	LaAlO_3	3.81 $a\sqrt{2}=5.39$ (-0.7%)	6.2	1.8 - 3.2	25
	$(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$	3.87 $a\sqrt{2}=5.47$ (+0.7%)	/	/	/
	LaNiO_3	5.461 (+0.55%)	/	/	/

Chapitre I: Contexte, motivations et état de l'art

	SrRuO ₃	3.94 $a\sqrt{2}=5.572$ (+2.5%)	/	/	/
	BiFeO ₃	3.965 $a\sqrt{2}=5.607$ (+3.2%)	2.8		30
	SrHfO ₃	4.069 $a\sqrt{2}=5.75$ (+5.9%)	6.5	2.3 - 3.1	19
	LaScO ₃	4.069 $a\sqrt{2}=5.84$ (+7.5%)	5.9	1.6 - 3.1	24
Bixbyite	Pr ₂ O ₃	11.152 $a/2 = 5.57$ (+2.7%)	3.9	1.3 - 2.1	15
	Y ₂ O ₃	10.604 $a/2 = 5.302$ (-2.4%)	6	2.3 - 1.6	11
	Gd ₂ O ₃	10.813 $a/2 = 5.407$ (+0.5%)	5.3	1.8 - 2.4	24
	Nd ₂ O ₃	11.08 $a/2 = 5.54$ (+2%)	5.8	2.2 - 2.5	12
	La ₂ O ₃	11.32 $a/2 = 5.66$ (+4.2%)	5.5	2.3 - 2.6	25
Spinelle	γ -Al ₂ O ₃	7.91 $2a/3 = 5.27$ (-2.9%)	8.8	2.8 - 4.9	10

Tableau 0-1 : Quelques oxydes fonctionnels de la famille des pérovskites.

Nous détaillons dans la suite les propriétés physiques et les applications potentielles de classes d'oxydes: les oxydes high-k, les oxydes ferroélectriques et les oxydes ferromagnétiques.

I.2.1) Les oxydes high-K:

Afin de poursuivre la route tracée par l'ITRS, un des développements nécessaires à mener est, comme expliqué à la section I.1, de diminuer le courant de fuite dans l'oxyde de grille des CMOS^{36,37}. Pour cela, il faut remplacer le SiO₂ par un oxyde d'une plus grande permittivité diélectrique, ce qui permet à capacité constante de l'empilement de grille d'augmenter l'épaisseur de l'oxyde de grille, et donc de réduire les fuites par effet tunnel à travers cet oxyde (Figure I.3). La capacité d'un empilement MOS s'écrit comme suit :

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{e}$$

Où : S : est la surface de l'électrode de grille, e : l'épaisseur de l'oxyde de grille, ϵ_0 : la permittivité du vide ($8.85 \cdot 10^{-3} \text{ F}/\mu\text{m}$), ϵ_r (κ) la permittivité relative de l'oxyde de grille (high- κ). L'EOT (« equivalent oxide thickness ») d'un empilement de grille comportant un oxyde high- κ est l'épaisseur de silice dans un empilement MOS équivalent à base de silice, c'est-à-dire un empilement MOS ayant la même capacité. L'EOT s'écrit donc :

$$C_{\text{SiO}_2} = C_{\text{high-}\kappa} \Leftrightarrow e_{\text{SiO}_2} = EOT = \frac{\kappa_{\text{SiO}_2} e_{\text{high-}\kappa}}{\kappa_{\text{high-}\kappa}} = \frac{3.9 e_{\text{high-}\kappa}}{\kappa_{\text{high-}\kappa}}$$

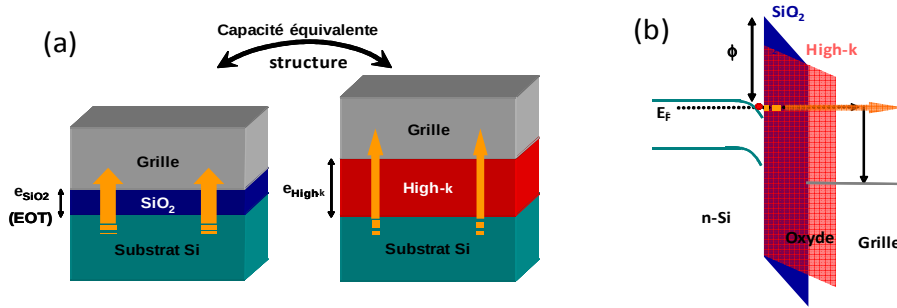


Figure I.3 : (a) Schéma de la capacité équivalente entre le SiO_2 et l'oxyde High- κ (plus épais) (b) L'oxyde High-K étant plus épais, il limite le courant de fuite par effet tunnel (Thèse C. Merckling).

Un bon oxyde high- κ doit également présenter un gap et un offset de bande avec le Si compatibles avec la réalisation d'un transistor MOS^{38,39}. La figure I.4 présente les offsets de bande entre le Si et différents oxydes de forte constante diélectrique.

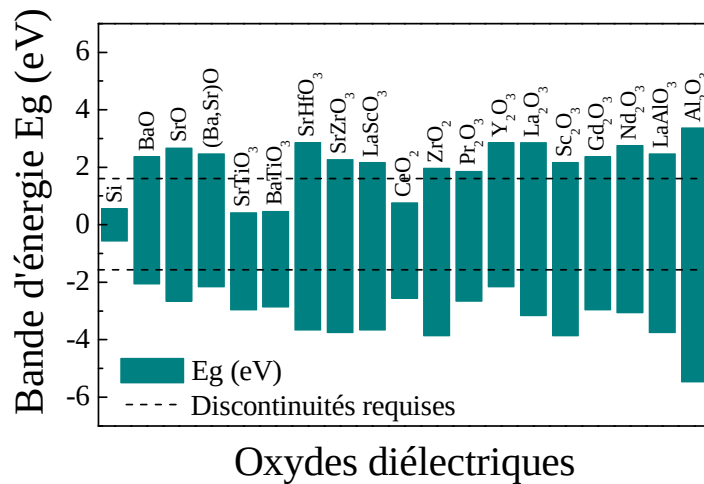


Figure I.4 : Offsets de bandes entre différents oxydes de forte constante diélectrique et le Si.

Cette figure montre par exemple que le CeO_2 , le STO ⁴⁰ ou le BTO présente un offset de bande de conduction négatif avec le Si et ne peuvent donc pas être utilisés pour fabriquer

Chapitre I: Contexte, motivations et état de l'art

des transistors MOS. Le LaAlO_3 (LAO), le Gd_2O_3 , le $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et le SrHfO_3 ⁴¹ sont par contre intéressants du point de vue des offsets de bande.

Un autre critère de sélection important d'un oxyde high- κ alternatif à la silice est la stabilité thermodynamique de l'interface oxyde/Si, qui ne doit pas réagir et rester stable pendant les différentes étapes de fabrication d'un transistor, qui impliquent des recuits à haute température^{42,43}.

Dans ce contexte Le LAO^{44,45,46,47,48,49,50} cristallin ou amorphe a été étudié pour fabriquer des empilements MOS, et l'interface cristalline entre STO et LAO a également été très étudiée car il s'y forme un gaz 2D d'électrons pouvant être exploité pour réaliser des dispositifs^{51,52,53,54,55,56,57,58,59}. Le Gd_2O_3 ^{60,61,62} et le SrHfO_3 ^{63,64,65} ont également été étudiés pour des applications au CMOS.

I.2.2) Les oxydes ferroélectriques:

La figure I.5 schématise les classes des cristaux groupés selon leur symétrie (groupe de LAUE). Parmi les 32 classes de symétrie cristalline, 11 possèdent un centre de symétrie (centrosymétrique). Les 21 restantes sont non-centrosymétriques. Parmi ces matériaux non-centrosymétriques, 20 classes sont piézoélectriques (polarisation électrique sous l'action d'une contrainte mécanique et réciproquement), dont 10 ont un axe polaire unique ce qui leur permet d'avoir une polarisation spontanée. Ces matériaux sont dits pyroélectriques (polarisation électrique induite par une variation de la température et réciproquement). Quand la polarisation d'un pyroélectrique peut être renversée, le matériau entre dans la sous-classe des ferroélectriques.

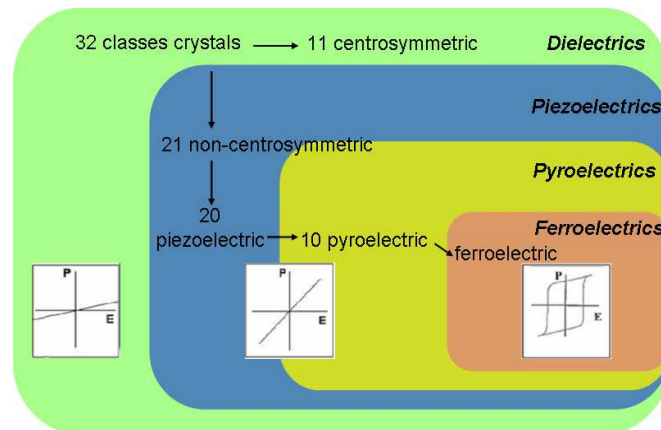


Figure I.5 : Classification des cristaux selon leur symétrie et leurs propriétés.

Chapitre I: Contexte, motivations et état de l'art

Un matériau ferroélectrique est donc un diélectrique, piézoélectrique et pyroélectrique possédant deux états stables distincts de polarisation. Cette dernière peut être renversée de manière rémanente et réversible par l'application d'un champ électrique externe. La permittivité diélectrique de ces matériaux est fortement non-linéaire: la courbe polarisation-champ externe suit un cycle d'hystérésis.

Les matériaux ferroélectriques sont caractérisés par:

- ❖ Leur température de Curie T_c : ils sont ferroélectriques pour $T < T_c$ et paraélectriques pour $T > T_c$ (Figure I.6).
- ❖ Leur polarisation rémanente P_r , qui est la valeur de la polarisation à champ nul.
- ❖ Leur champ coercitif E_c , qui est la valeur du champ à appliquer pour renverser la polarisation.
- ❖ Leur polarisation à saturation P_s .

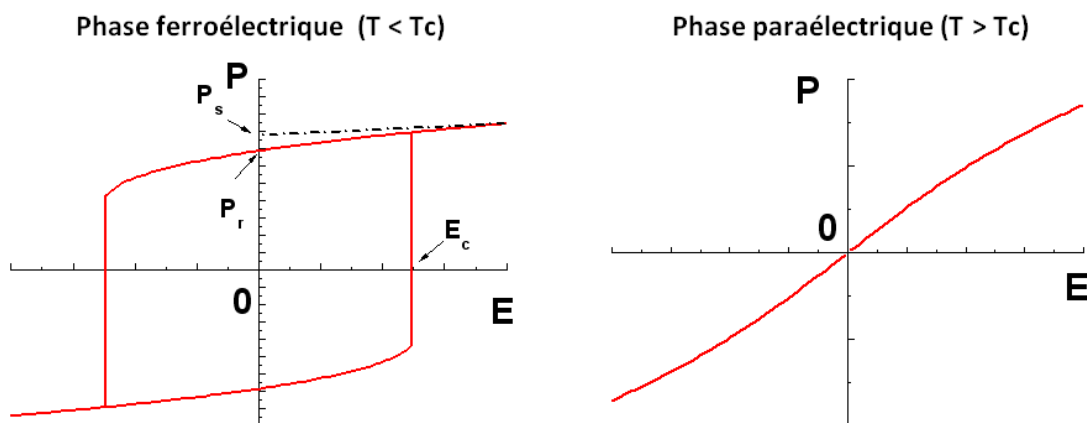


Figure I.6 : Courbe caractéristique de la polarisation en fonction du champ appliqué d'un matériau ferroélectrique dans sa phase ferroélectrique ($T < T_c$) et sa phase paraélectrique ($T > T_c$).

Il existe de nombreux oxydes ferroélectriques (LiNbO_3 ⁶⁶, LiTaO_3 , YMnO_3 ⁶⁷, KNbO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$...), mais l'exemple prototype des oxydes ferroélectriques est BaTiO_3 , qui passe de la phase tétragonale polarisée à la phase cubique non polarisée au-delà de sa température de curie qui est de 120°C. De plus, il possède une forte polarisation rémanente⁶⁸ ainsi que de forts coefficients électro-optiques^{69,70}.

Dans le BaTiO_3 , la ferroélectricité résulte du déplacement des atomes de titane à l'intérieur de l'octaèdre formé par leurs premiers voisins oxygène induisant une séparation de

Chapitre I: Contexte, motivations et état de l'art

charges, et donc un dipôle local résultant en une polarisation axiale, comme illustré sur la figure I.7.

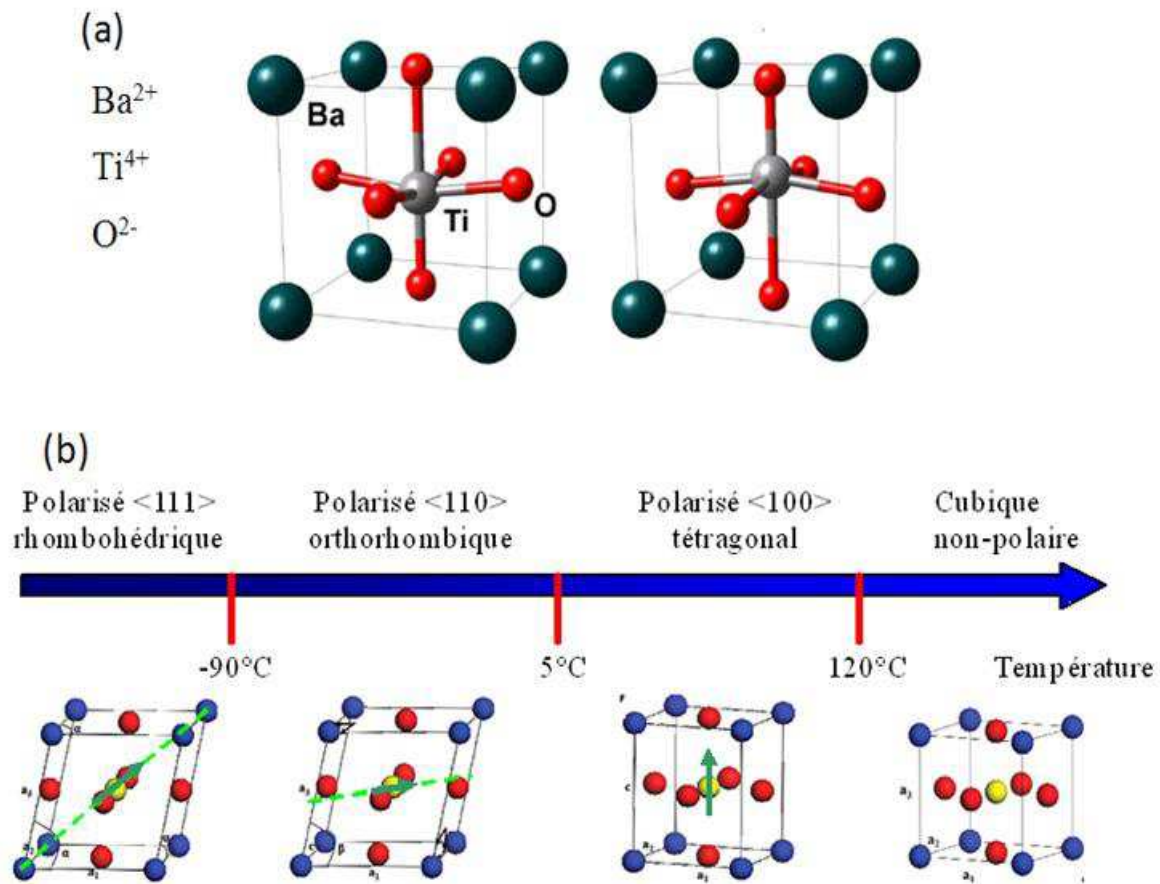


Figure I.7 : (a) La structure cristalline du BTO montrant le caractère ferroélectrique dû au déplacement du titane (vers le haut ou le bas) (b) Les différentes phases du BTO.

Application des oxydes ferroélectriques:

Pour la nanoélectronique :

Comme mentionné plus haut, les matériaux ferroélectriques sont particulièrement intéressants pour la réalisation de mémoires^{71,72}. En 1950, la réalisation de transistors à effet de champs ferroélectriques a été proposée. Lorsque le diélectrique du MOSFET est remplacé par un oxyde ferroélectrique, sa polarisation rémanente en l'absence de potentiel appliqué permet de maintenir le transistor dans un état On ou Off. Plus récemment, l'utilisation d'une

Chapitre I: Contexte, motivations et état de l'art

grille ferroélectrique a été proposée pour réaliser des MOSFETs à faible tension de seuil exploitant la capacitance négative liée à l'hystérésis de la réponse de la grille^{73,74}. Les matériaux ferroélectriques sont également très largement étudiés pour la réalisation de mémoires non volatiles de type FeRAM⁷⁵.

Ferroélectriques/piézoélectriques pour la réalisation de MEMS et de capteurs:

Les matériaux piézoélectriques sont largement étudiés pour la fabrication de systèmes micro électromécanique (MEMS). En particulier, les ferroélectriques à base de plomb tels que le PZT et le PMN-PT sont très étudiés du fait de leurs coefficients piézoélectriques élevés. Les diverses applications de ces MEMS sont résumées dans le tableau I-2.

Détecteurs	Actuateurs	MEMS RF	Autres
-Détecteur de masse ⁷⁶ -Détecteur de pression ⁷⁷ -Hydrophone ⁷⁸ -Microphone ⁷⁹ -Accéléromètre ⁸⁰ -Gyroscope ⁸¹ -Détecteur Infrarouge ⁸² -Transducteur ⁸³ piézoélectriques micromachinés ultrasoniques (pMUTs) ^{84,85}	-Micro miroir ⁸⁶ -Micro pompe ⁸⁷ -Micro valve ⁸⁸ -Tête d'impression ⁸⁹ -Moteur ultrasonique ⁹⁰ -Appareil photo auto focus. ⁹¹	-Switches contact ⁹² - Filtres de signaux ⁹³ -Capacités ajustables ⁹⁴ -Résonateur acoustique ⁹⁵	-Modulateur optique ⁹⁶ -Récupération d'énergie électronique basse consommation) ^{97,98}

Tableau 0-2 : Application des MEMS à base de ferroélectriques (thèse Y.Shi).

Ces matériaux ont été déposés par différentes méthodes (sol-gel, pulvérisation cathodique) sur différents substrats (STO, substrat Pt-Si ...) ^{99,100}. La démonstration de l'intégration de ces oxydes sur Si sous forme monocristalline a été faite récemment¹⁰¹, en particulier à l'INL¹⁰². Cette intégration nécessite l'utilisation de templates de STO/Si épitaxiés par EJM. En 2011, S.H. Baek *et al.*¹⁰¹ ont montré que des couches de PMN-PT épitaxiées sur

Chapitre I: Contexte, motivations et état de l'art

templates STO/Si présentait un fort couplage électromécanique intéressant pour diverses applications telles que l'imagerie ultrason, la réalisation de détecteurs mécaniques mais aussi pour la récupération d'énergie vibratoire.

Les pyroélectriques pour la récupération d'énergie:

La récupération de l'énergie thermique dissipée par de nombreux appareils, composants, pompes à chaleur¹⁰³ permettrait de réduire fortement leur consommation énergétique. Les oxydes pyroélectriques sont, dans ce contexte, particulièrement intéressants notamment pour récupérer l'énergie thermique émise par les dispositifs microélectroniques. Le challenge est de récupérer l'énergie thermique en la convertissant en énergie électrique. Pour ce faire, on peut exploiter l'effet pyroélectrique (Figure I.8) où le courant électrique est généré par une variation temporelle de la température : $I \propto dT/dt$. Cet effet peut être comparé à l'effet thermoélectrique où le courant électrique est généré par un gradient de température (effet Seebeck): $I \propto \Delta T$.

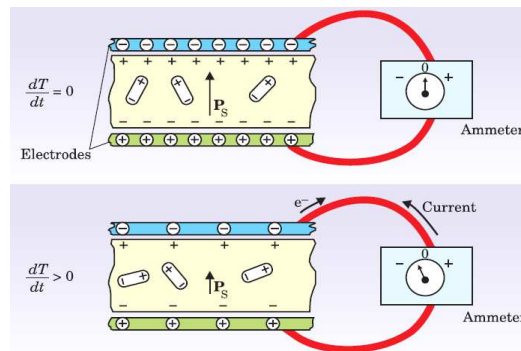


Figure I.8 : Schémas de principe de dispositifs de récupération d'énergie thermique exploitant la pyroélectricité.

Des oxydes pérovskites tels que BTO ou le PZT monocristallins, intégrés sur Si via un template STO/Si, pourraient permettre d'atteindre de bonnes efficacités de conversion. Ces aspects sont cependant très exploratoires et font l'objet de recherches, notamment à l'INL.

Les ferroélectriques pour la photonique:

Les pérovskites ferroélectriques et notamment le BTO possèdent des coefficients Pockels extrêmement élevés^{104,105,106} (1200 pm/V pour le BTO massif, à comparer à 30 pm/V

pour le LiNbO_3 , matériau électro-optique de référence¹⁰⁷). Par ailleurs, le BTO présente une fréquence de coupure électro-optique très élevée, de l'ordre de la centaine de GHz. Ce matériau est donc particulièrement pour réaliser des composants photoniques, et notamment des modulateurs électro-optiques ultrarapides et de faible consommation. L'équipe de Wessels a été la première à proposer la réalisation de tels dispositifs, sur substrat de MgO ¹⁰⁸.

Plus récemment, l'INL a proposé une stratégie pour la réalisation de tels dispositifs intégrés sur substrat de SOI avec des composants optiques passifs en Si. L'INL développe ces stratégies en partenariat avec l'université de Valence, IBM Zürich (qui a récemment réussi l'intégration de BTO électro-optique sur Si ¹⁰⁹) et l'université de Louvain notamment dans le cadre du projet européen SITOGA. Une équipe de Yale a par ailleurs récemment démontré l'intégration sur SOI d'un guide à base de BTO électro-optique sur Si ¹¹⁰.

I.2.3) Les oxydes ferromagnétiques:

Les matériaux ferromagnétiques sont des matériaux magnétiques (ferrimagnétiques ou antiferromagnétiques) présentant une aimantation spontanée en l'absence de champ. Notamment stimulées par la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) dans des multicouches alternant couches ferromagnétiques et non magnétiques, de nombreuses recherches visent à utiliser ces matériaux pour des dispositifs de stockage de l'information ou dans le domaine de la spintronique^{111,112,113,114}. Dans ce contexte, certains oxydes fonctionnels ferromagnétiques ($(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$, BiMnO_3 , $(\text{La},\text{Bi})\text{MnO}_3$, spinelles telles que CoFe_2O_4 ou $\text{NiFe}_2\text{O}_4\dots$)^{115,116,117,118} ont des propriétés particulièrement intéressantes et sont étudiés par de nombreux groupes.

I.3) Défi de l'épitaxie d'oxydes fonctionnels sur silicium:

La difficulté de la croissance des oxydes fonctionnels sur Si résulte d'une part de la forte hétérogénéité entre ces matériaux et le silicium (fort désaccord de maille, forte différence entre les coefficients de dilatation thermique), et d'autre part de la forte réactivité du Si à l'oxygène (pour former de la silice ou des silicates parasites) qui rend difficile la formation d'une interface cohérente. Les premières tentatives de croissance d'oxydes cristallins sur silicium datent de la fin des années 80. Différentes techniques incluant la pulvérisation magnétron, la PLD, la MOCVD et l'EJM ont été utilisées. Parmi les premiers oxydes épitaxiés sur silicium, il y a par exemple le MgAl_2O_4 (spinel) par MOCVD (sur Si et

Chapitre I: Contexte, motivations et état de l'art

SOI), pour la fabrication de templates de $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Si}$ pour la croissance ultérieure de supraconducteurs à haute température critique¹¹⁹. Ces études ont généralement débouché sur la formation de couches minces d'oxydes polycristallines¹²⁰. D'autres oxydes ont été épitaxiés sur Si(001), comme le MgO par PLD¹²¹ et EJM¹²², le $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{ZrO}_2$ ^{123,124,125,126,127}, mais également le $(\text{La}_x \text{Y}_{1-x})_2\text{O}_3$ ¹²⁸ sur Si(111). L' Al_2O_3 peut également être épitaxié sur Si, et notamment par EJM sur Si(111)¹²⁹. Les oxydes binaire de structure bixbytes¹³⁰ (de type $(\text{Fe,Mn})_2\text{O}_3$) tels que le Gd_2O_3 ^{131,132,133}, l' Y_2O_3 ^{134,135}, le Pr_2O_3 ^{136,137,138}, le Sc_2O_3 ¹³⁹ et le La_2O_3 ^{140,141}, ou d'autres oxydes comme le CeO_2 ¹⁴² (structure fluorine), peuvent également être épitaxiés sur Si et sont monodomaines sur Si(111).

I.3.1) Épitaxie des titanates SrTiO_3 et BaTiO_3 sur Si par EJM:

Comme mentionné plus haut, l'une des difficultés majeures de l'épitaxie d'oxydes sur Si est l'oxydation de la surface du Si et la formation de silice amorphe ou de silicates (le plus souvent polycristallins), ce qui empêche la croissance cristalline de l'oxyde. Pour contourner ce problème, Mc Kee & al. ont proposé pour la première fois la croissance de BTO sur Si via une hétérostructure $\text{BaO}/\text{BaSi}_2/\text{Si}(001)$ ¹⁴³, où la couche BaSi_2 sert à passiver la surface de Si et empêcher la formation de la silice.

En 1998, Mc Kee & al. ont réussi, pour la première fois à épitaxier une couche de STO sur Si par EJM en utilisant une passivation au SrSi_2 de la surface du Si^{144,145,146}. Ce résultat a eu un impact important, notamment car il a ouvert la voie à la fabrication de templates de STO/Si pouvant être utilisés pour l'intégration d'oxydes fonctionnels pérovskites sur Si. Le STO cristallin a également été considéré pendant quelques années (jusqu'en 2005-2006) comme un oxyde de grille intéressant pour les applications CMOS. Suite à ces travaux, au début des années 2000, l'équipe de Droopad de Motorola (USA) a développé la croissance de STO sur Si. Cette équipe a notamment optimisé le processus de passivation au Sr, et a proposé une méthode de désoxydation du Si en déposant du Sr amorphe sur la silice native recouvrant le substrat, le Sr agissant comme catalyseur pour la désorption de cette silice^{147,148,149}. Cette méthode est devenue une procédure « standard » dans les recettes de croissance de STO (voir chapitre III). L'équipe de Motorola, mais aussi l'INL et l'équipe de Fompeyrine (IBM Zürich) ont travaillé à l'optimisation du procédé de croissance de STO sur Si^{150,151,152,153}.

Chapitre I: Contexte, motivations et état de l'art

Ces travaux ont récemment débouché sur un certain nombre de démonstrations d'intégration d'oxydes fonctionnels sur des templates de STO/Si, et notamment BTO^{154,155,156}, PZT¹⁵⁷, PMN-PT¹⁰¹, LSMO¹⁵⁸, SRO¹⁵⁹. La stratégie généralement employée consiste à fabriquer le template de STO/Si par EJM et à utiliser une autre technique de croissance dédiée « oxydes » (ablation laser, pulvérisation cathodique, CVD) pour la croissance de l'oxyde fonctionnel sur STO/Si.

En effet, comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre et de ce manuscrit, l'EJM, bien qu'étant la seule technique à ce jour à permettre la croissance d'oxydes monocristallins sur Si et autres semiconducteurs, est peu mature pour la croissance de ces matériaux. C'est l'une des raisons pour lesquelles peu de groupes travaillent actuellement sur cette thématique. À noter que toutes ces équipes, listées ci-dessous, sont des groupes importants dans les domaines de la microélectronique ou des oxydes fonctionnels, ce qui illustre le fort intérêt stratégique de la thématique.

- IBM Zürich (Fompeyrine & al.)
- IMEC Belgique (Merckling & al.)
- Université de Cornell USA (D.Shlom & al.)
- Université du Texas à Austin (A. Demkov & al.)
- Ahn Lab de l'université de Yale (<http://www.eng.yale.edu/ahnlab/pubs.html>)
- Université de Californie Santa Barbara UCSB (Suzanne Stemmer & al.)
- INL (G. Saint-Girons & al.)

I.3.2) L'EJM pour la croissance des oxydes:

Comme nous venons de le signaler, l'EJM est une technique peu mature pour la croissance des oxydes, au contraire de la PLD, la MOCVD ou la pulvérisation cathodique, notamment. Cependant, l'EJM est à ce jour quasiment la seule technique permettant de faire croître des oxydes monocristallins sur Si, excepté le système CeO₂/YSZ/Si par PLD qui permet également l'intégration de pérovskites sur ces templates¹⁶⁰. Ceci est lié au fait que l'EJM est la seule technique permettant le contrôle de l'interface et des premiers stades de la croissance, notamment les faibles pressions d'oxygène, ce qui est crucial pour le bon déroulement de l'épitaxie du STO sur Si (voir chapitre 2). De plus, l'EJM permet de faibles

Chapitre I: Contexte, motivations et état de l'art

vitesses de croissance de l'ordre de 2MC/min mais également un suivi in situ de la qualité cristalline de la surface en temps réel grâce au RHEED.

Les développements nécessaires à mener pour fiabiliser l'EJM pour les oxydes seront détaillés dans le chapitre II. Il s'agit notamment d'adapter les réacteurs à l'injection d'oxygène, de développer de nouvelles sources pour l'évaporation des éléments constitutifs de ces matériaux, et des moyens de mesure et de contrôle des flux.

I.4) État de l'art à l'INL et motivation de la thèse:

L'équipe Hétéroépitaxie et Nanostructures (HetN) de l'INL étudie la croissance des oxydes cristallins sur Si depuis 2002. Elle a tout d'abord développé ces matériaux (SrTiO_3 , LaAlO_3 , Gd_2O_3 , Al_2O_3) pour la réalisation de grilles à forte constante diélectrique pour le CMOS. Depuis 2006-2007, elle développe des stratégies d'intégration d'oxydes fonctionnels (BTO et PZT ferroélectriques et piézoélectriques) sur des templates de STO/Si et STO/GaAs. Elle utilise également ces templates pour l'intégration d'hétérostructures III-V sur $\text{Si}^{161,162,163,164}$. Les applications visées sont la photonique intégrée, la récupération d'énergie et la nanoélectronique. L'équipe HetN de l'INL mène des recherches allant de l'étude amont des interfaces et de la croissance des systèmes hétérogènes combinant semiconducteurs et oxydes à la conception et la réalisation de composants démonstrateurs, en collaboration avec les équipes concernées de l'INL et dans le cadre d'un réseau dense de collaborations externes. Outre l'EJM, l'équipe HetN de l'INL étudie également la croissance d'oxydes fonctionnels par pulvérisation cathodique, sol-gel et MOCVD.

Dans ce contexte, l'équipe a acquis un savoir-faire unique en France et à l'état de l'art international de la croissance d'oxydes sur Si. Cependant, la croissance d'oxydes sur Si et notamment la croissance de STO/Si, système clé pour les intégrations visées dans l'équipe, reste difficile notamment du fait du manque de maturité de l'EJM pour la croissance de ces matériaux. Des limitations dans le contrôle des flux, dans les systèmes de mesure de ces flux et plus généralement dans le contrôle des procédés de croissance rendent extrêmement difficiles les études systématiques nécessaire à la compréhension fine des mécanismes de croissance de ce matériau sur Si, et empêchent de contrôler de manière optimale ses propriétés. Par ailleurs, ces limitations techniques pénalisent fortement la reproductibilité des conditions de croissance. L'idée de base de cette thèse est donc de développer l'EJM pour la croissance des oxydes sur semiconducteurs, et plus spécifiquement pour la croissance de STO

Chapitre I: Contexte, motivations et état de l'art

sur Si et STO/GaAs. Cette thèse résulte d'une collaboration entre l'INL et la société RIBER, équipementier pour l'épitaxie. RIBER, dont l'activité est essentiellement portée par le développement de réacteurs pour l'EJM des semiconducteurs. RIBER souhaite en effet développer son offre pour la croissance des oxydes, afin de pouvoir se positionner sur ce secteur prometteur. RIBER et l'INL ont donc monté un laboratoire commun dont l'objectif est le développement de l'EJM pour la croissance des oxydes, dans le cadre duquel entre cette thèse.

Ce travail de thèse a comporté trois grands volets, relatés dans les trois chapitres qui suivent du présent manuscrit :

- Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes (chapitre II).
- Développement de l'épitaxie de STO sur Si (chapitre III).
- Développement de l'épitaxie de STO sur GaAs (chapitre IV).

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

II.1) Introduction	23
II.2) Réacteurs EJM pour les oxydes: état des lieux des solutions commerciales existantes	24
II.3) Présentation du système RIBER utilisé et développé pendant cette thèse	26
II.3.1) L'ancien réacteur oxydes de l'INL et ses limitations	26
II.3.2) Le réacteur RIBER Compact21 dédié aux oxydes: structure générale	28
II.3.3) Description des principaux composants du réacteur	33
II.4) Développements techniques menés dans le cadre de la thèse	37
II.4.1) Développement d'une source d'oxygène à pré-chambre	37
II.4.1.a) Problématique du contrôle du flux d'oxygène	37
II.4.1.b) Principe de fonctionnement et description de la cellule à pré-chambre	37
II.4.1.c) Mesure et régulation du flux d'oxygène	39
II.4.2) Les cellules Sr et Ba	41
II.4.2.a) Cellules à effusion « standard »: problématique de l'oxydation des charges	41
II.4.2.b) Utilisation de cellules DZMM à insert	46
II.4.2.c) Utilisation de cellules DZMM sans insert	50
II.4.2.d) Conclusion sur les cellules DZMM pour le Sr et le Ba	53
II.4.3) Développement d'une source pour l'évaporation du titane	53
II.4.3.a) Problématique de l'évaporation du Ti	53
II.4.3.b) Source « Ti-Ball »	54
II.4.3.c) Évaporation du titane au canon à électrons	58
Régulation à la balance à quartz	59
Régulation au spectromètre de masse	68
II.4.3.d) Perspectives	74
II.4.3.e) Recherche d'un creuset inerte pour la cellule Ti	75
Test de liner en alumine	75
Creuset en TaC	77
Creuset en Tungstène	79
II.5) Conclusions et Perspectives	83

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

II.1) Introduction:

L'objectif de ce chapitre est de présenter le réacteur utilisé pendant cette thèse, et les différents développements qui ont été menés pour le rendre plus fiable et plus reproductible. L'épitaxie par jets moléculaires est une technique couramment utilisée pour la croissance des semiconducteurs III-V (arséniures, phosphures, nitrures) et II-VI (ZnO, ZnSe, tellures), des alliages SiGe et des métaux. Les oxydes fonctionnels sont eux plus classiquement épitaxiés par ablation laser, pulvérisation cathodique, et MOCVD. L'EJM est moins mature que ces techniques pour la croissance des oxydes fonctionnels, et a été développée pour ces matériaux essentiellement depuis le début des années 2000, quand McKee et son équipe ont montré qu'elle permettait de faire croître du STO sur silicium¹⁴⁴. En effet, le STO est utilisé sous forme de substrat massif (de taille très limitée et de qualité cristalline moyenne, et donc inutilisable pour les applications) pour la croissance de bons nombres d'oxydes fonctionnels, notamment de la famille des pérovskites, et par exemple les alliages (Ba,Sr)TiO₃ ferroélectriques, les oxydes métalliques comme le SrRuO₃ et le LaNiO₃, les piézoélectriques PZT et PMN-PT, le LaSrMnO₃ ferromagnétique, le LAO diélectrique ou le BiFeO₃ multiferroïque. On voit donc l'intérêt de l'EJM, qui permet d'intégrer sur silicium, substrat viable pour les applications, ces matériaux via des templates de SrTiO₃. Un autre intérêt de l'EJM est qu'elle permet de contrôler finement la composition des alliages, la structure des surfaces, la croissance d'hétérostructure, et qu'elle est donc une technique de croissance idéale pour le contrôle ultime des propriétés des couches minces cristallines.

Les principales difficultés de l'EJM des oxydes sont:

- ❖ L'injection d'oxygène dans un environnement ultravide, le contrôle de la pression d'oxygène dans la chambre et la mise en place de conditions de croissance compatibles avec une oxydation correcte du matériau en croissance (la plupart des techniques de croissance « classiques » des oxydes utilisent des pressions partielles d'oxygène proches de la pression atmosphérique, ce qui est impossible dans un environnement EJM).

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

- ❖ L'utilisation de sources adaptées à l'évaporation d'éléments réfractaires et très réactifs comme le Ti, ou susceptibles d'être sensibles à la présence d'oxygène, comme le Ba et le Sr.
- ❖ La définition de moyens et de procédures de mesure et de calibration des flux compatibles avec les pressions partielles utilisées pour la croissance des oxydes, souvent très faibles, et avec un environnement oxydant.

Après un bref tour d'horizon des solutions commerciales existantes pour l'EJM des oxydes, nous présentons dans ce chapitre le système EJM RIBER utilisé et développé pendant cette thèse. Nous décrirons ensuite la source d'oxygène que nous avons développée, ainsi que les études menées sur les cellules à effusion pour le Sr et le Ba. Nous détaillerons enfin nos études de la problématique de l'évaporation du titane, et quelques perspectives à ce travail.

II.2) Réacteurs EJM pour les oxydes: état des lieux des solutions commerciales existantes:

Il existe trois fabricants de réacteurs d'épithaxie EJM pour les oxydes dans le monde : la société DCA (Finlande), la société VEECO (USA) et la société RIBER (France). En 1992, DCA a proposé le premier réacteur EJM pour les oxydes, le MP600 (Figure II.1). Ce modèle conçu pour des substrats de taille allant jusqu'à 4 pouces peut recevoir jusqu'à 8 cellules à effusion et 4 canon à électrons, ainsi que des outils de mesures tel que les jauges, balances à quartz, spectromètre de masse, ellipsomètre... Il est également équipé d'une cellule d'oxygène atomique/moléculaire et/ou d'un générateur d'ozone. L'évaporation du titane, qui constitue l'une des difficultés majeures de l'épithaxie des titanates (SrTiO_3 , BaTiO_3 ,...), se fait à l'aide d'un canon à électrons. Très récemment, DCA a commencé à commercialiser une nouvelle cellule à effusion pour le Ti dont la conception n'est pas connue du public.

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes



Figure II.1 : Bâti DCA MP600.

En 2011, VEECO a conçu en étroite collaboration avec l'équipe de Darrell G. Scholm de l'université de Cornell aux USA un réacteur EJM pour les oxydes, le GEN 10TM (figure II.2). Il dispose d'un emplacement pour un canon à électrons et 9 cellules à effusion, qui ont la particularité de pouvoir être rechargées sans remise à l'air du réacteur car elles sont isolées par des vannes individuelles. Elles peuvent également être équipées de systèmes de pompage différentiel ce qui limite leur exposition à l'oxygène pendant la croissance (cf. section II.3.4).

VEECO a également développé des cellules à effusion spécifiques pour l'évaporation du titane et du Sr. Pour le Ti, VEECO a tout d'abord proposé un système de titan-ball (cf. section II.3.6.b). Récemment (système présenté à la conférence EuroMBE 2013), VEECO a mis au point une cellule en graphite pyrolytique modifié. VEECO a aussi développé Le Veeco Oxygen Pressure Control System pour un contrôle précis de pression d'oxygène, automatisé grâce à une boucle de rétroaction (PID) qui ouvre/ferme une vanne piézoélectrique.

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes



Figure II.2 : VEECO GEN1.

RIBER dispose d'un parc de 14 machines dédiées à la croissance des oxydes dans le monde et spécialement des supraconducteurs. En particulier, RIBER a installé un réacteur oxyde de type RIBER 49 (200mm compatible 300mm) à l'IMEC. Ce réacteur comporte un canon à électron piloté par un spectromètre de masse pour l'évaporation du Ti et des autres matériaux réfractaires, et d'une cellule plasma pour l'oxygène. Il présente également un compartiment bas isolé par une jupe métallique et équipé d'un pompage différentiel, dans lequel sont installés le canon à électrons et les cellules à effusion. Ce système permet de limiter l'exposition des sources à l'oxygène pendant la croissance.

II.3) Présentation du système RIBER utilisé et développé pendant cette thèse:

II.3.1) L'ancien réacteur oxydes de l'INL et ses limitations:

L'INL a récupéré et adapté à la croissance des oxydes un réacteur RIBER 2300 en 2002 (Fig. II.3). Ce réacteur n'est plus utilisé actuellement, car il a été remplacé par le réacteur Compact 21 développé dans le cadre de cette thèse. L'INL a mené de nombreux travaux sur ce réacteur, et a notamment étudié la croissance de LaAlO_3 , Gd_2O_3 , de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de SrO , de SrTiO_3 , et de BaTiO_3 sur Si (thèses de S. Gaillard, G. Delhay, C. Merckling et N.Gang).

Le bâti était équipé de 6 cellules à effusion (Al, Ba, Sr, La, Ti, Ge) et d'un canon à électrons à quatre creusets: LaAlO_3 , Gd_2O_3 , Al_2O_3 , Si. Il était aussi équipé d'une jauge Bayard-Alpert, d'une balance à quartz et d'un spectromètre de masse quadripolaire également, ainsi que d'un système rudimentaire pour l'injection d'oxygène.

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

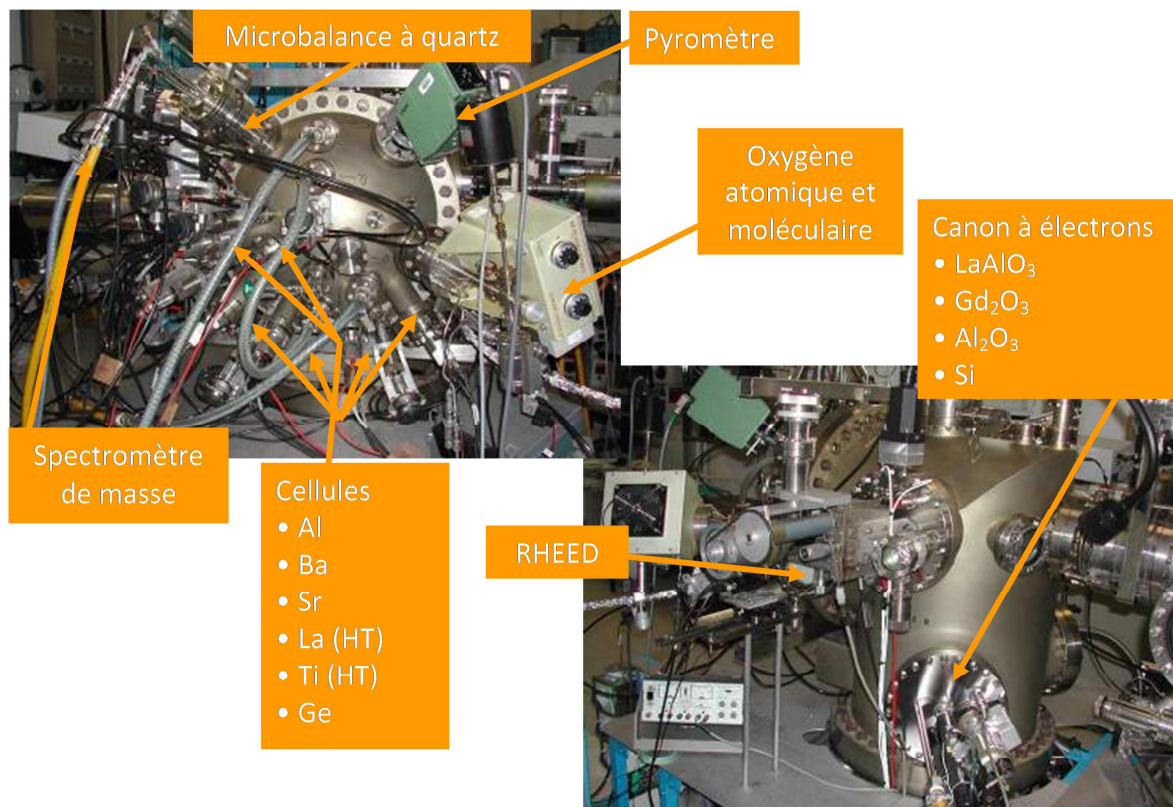


Figure II.3 : Ancien réacteur d'oxyde de l'INL, le RIBER 2300.

Les principales limitations de ce réacteur étaient les suivantes:

Les systèmes de mesure des flux (balance à quartz, spectromètre de masse) étaient placés de manières non optimales pour la mesure des flux, sur des piquages cellules ou des hublots de visée.

- ❖ Le système d'injection d'oxygène (vanne pointeau manuelle) ne permettait pas un contrôle fin de la pression d'oxygène injectée dans la chambre, ce qui conduisait à l'observation d'overshoots importants au début de la croissance, extrêmement pénalisant pour la croissance d'oxydes sur semiconducteurs (voir chap. III). Ce système était équipé d'un générateur plasma RF permettant de produire des espèces oxygène excitées. Cependant, l'allumage du plasma, qui nécessite une pression d'oxygène assez élevée à proximité de l'antenne RF, ne pouvait se faire sans une montée importante de la pression d'oxygène dans la chambre de croissance incompatible avec la reprise de croissance des oxydes sur Si (voir chap. III).

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

- ❖ Le canon à électron n'était équipé d'aucun système de rétroaction pour le contrôle des flux, ce qui rendait son utilisation difficile étant donnée l'instabilité qui caractérise ce système d'évaporation.
- ❖ La cellule à effusion pour le Ti était équipée de creusets en Tantale qui réagissaient avec le Ti dans les conditions d'utilisation (cf. section II.4.3), ce qui rendait le flux de Ti instable et nécessitait de fréquentes maintenances.
- ❖ Les cellules utilisées pour le Sr et le Ba étaient des cellules standard à simple zone de chauffage, posant des problèmes importants de dégazage et d'oxydation des charges (cf. section II.4.2).

Pour pallier ces difficultés, RIBER et l'INL se sont associés pour développer un nouveau système d'épitaxie par jets moléculaires pour la croissance des oxydes. Un laboratoire commun a été monté pour étudier ces aspects. RIBER et l'INL ont tout d'abord conçu un nouveau réacteur, décrit dans la section suivante, qui a été utilisé dans le cadre de cette thèse. Différents composants de ce réacteur (sources, systèmes de mesures de flux, systèmes de rétroaction) et des procédures fiables pour leur utilisation ont également été développés.

II.3.2) Le réacteur RIBER Compact21 dédié aux oxydes: structure générale:

Le nouveau réacteur oxydes de l'INL est un prototype basé sur le modèle Compact21 de la société RIBER. Les figures II.4, II.5 et II.6 montrent des vues de la chambre de croissance dans sa configuration actuelle.

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

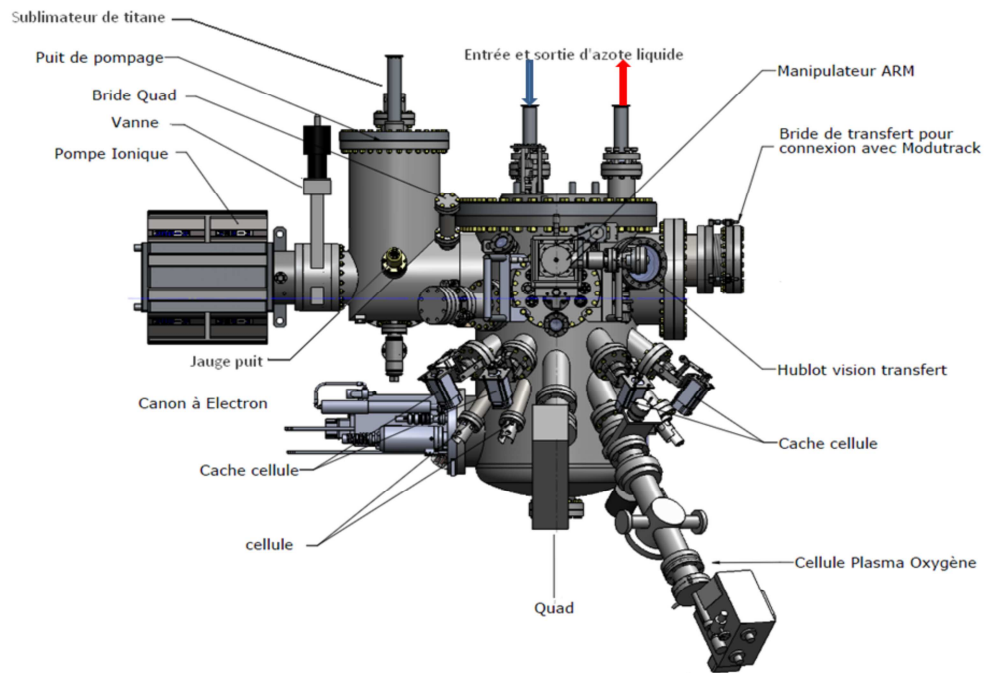


Figure II.4 : Vue latérale du Compact 21 Oxyde.

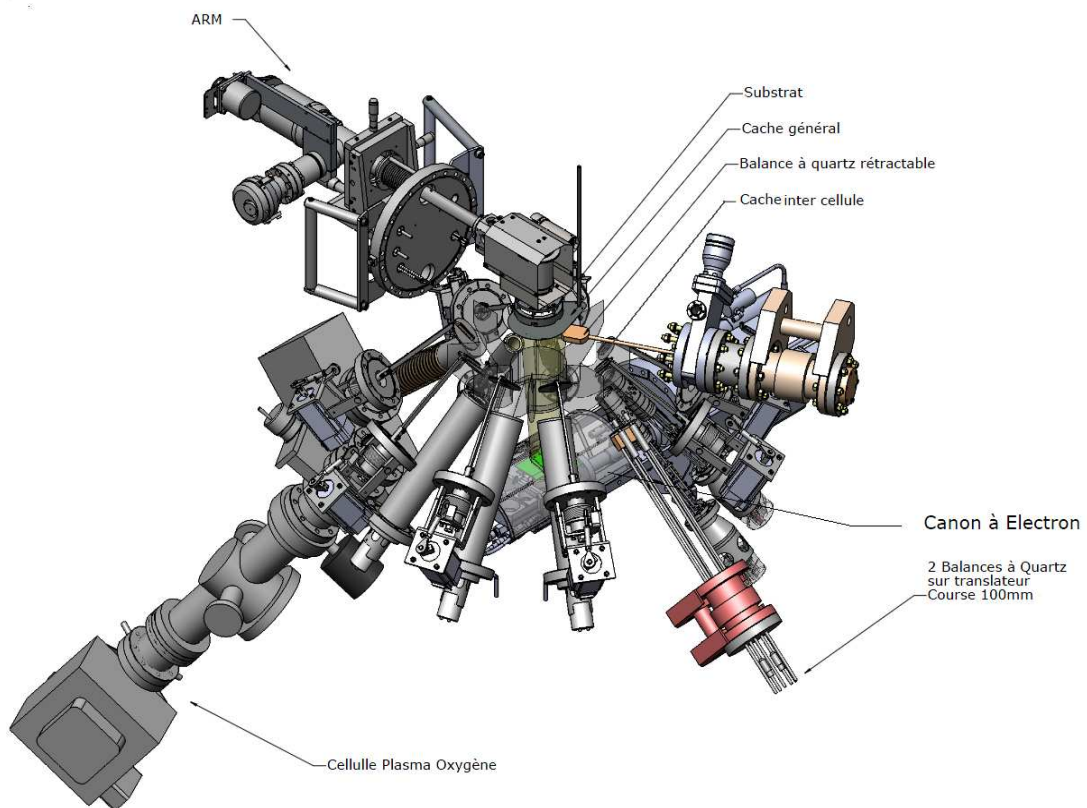


Figure II.5 : Vue intérieure du Compact 21 Oxyde.

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

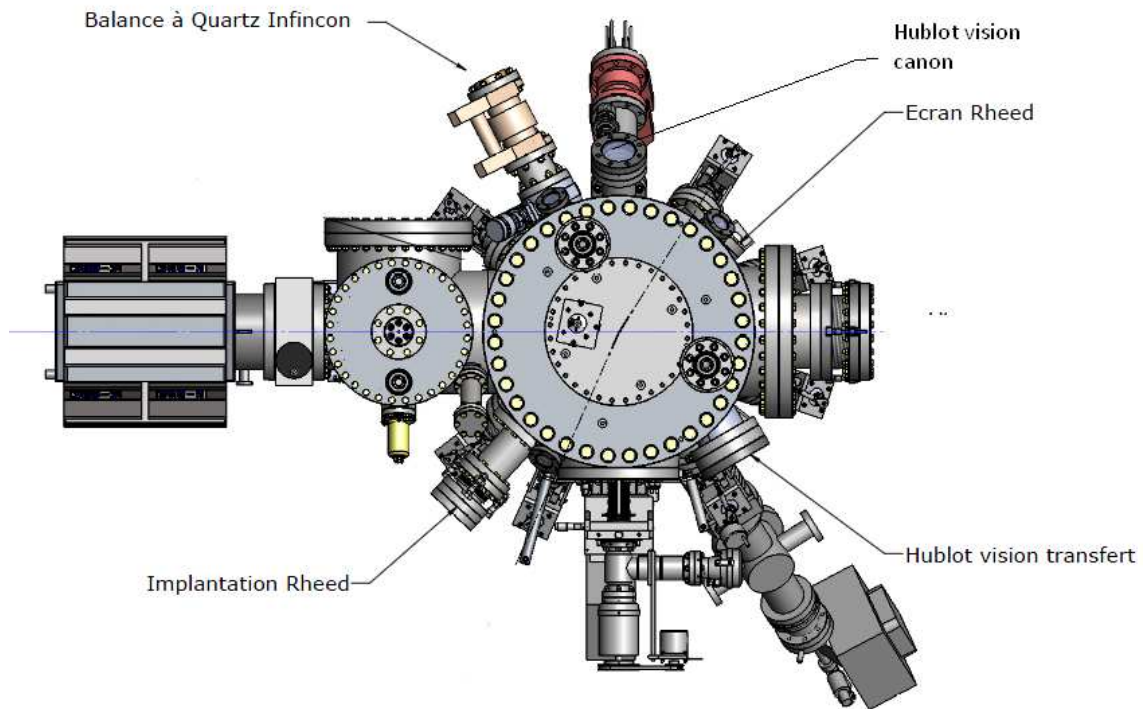


Figure II.6 : Vue du dessus du Compact 21 Oxyde.

La chambre est surbaissée pour accueillir en partie basse un canon à électrons à quatre creusets à translation automatisée (société Télémart), pour l'évaporation des éléments réfractaires. Les creusets contiennent actuellement des charges de Si, Hf, Gd_2O_3 et $LaNiO_3$. En visée de ce canon, deux ports symétriques situés de part et d'autre de la chambre permettent d'accueillir respectivement une balance à quartz et un spectromètre de masse, utilisés pour mesurer les flux émanant du canon à électron et les contrôler via des boucles de rétroaction (Fig.II.7).

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

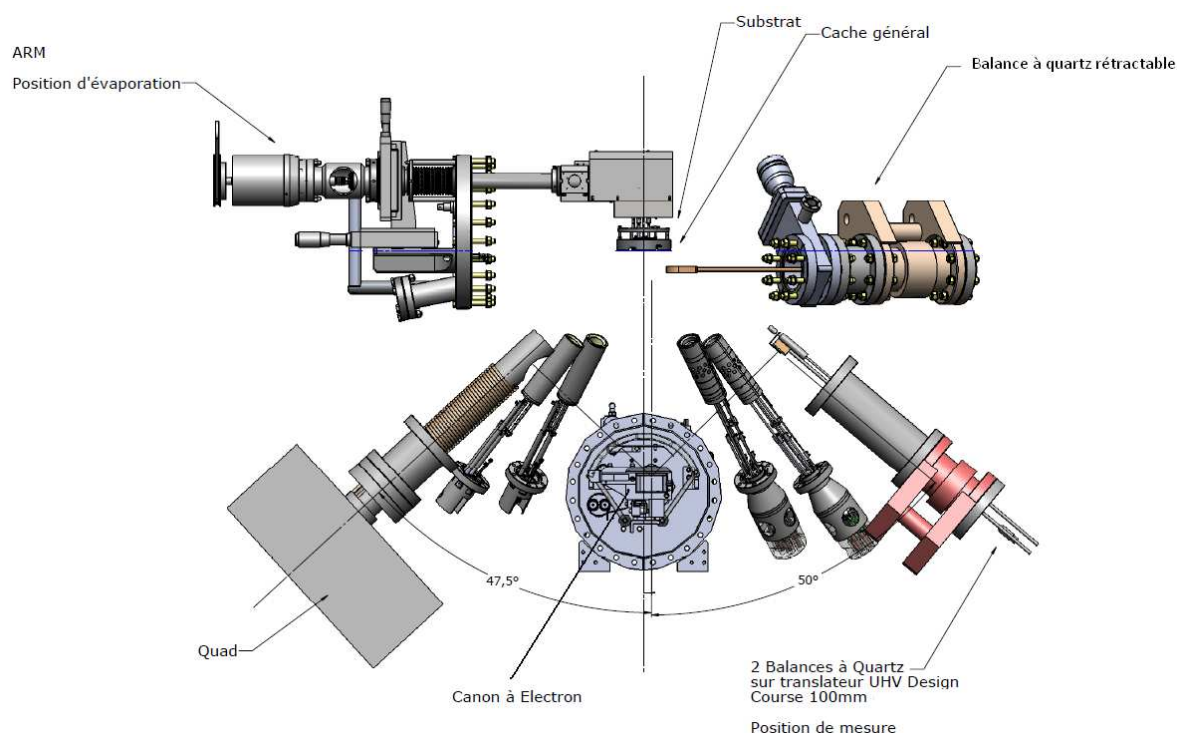


Figure II.7 : Schéma du système de mesure des flux : le spectromètre de masse (quad) et la balance à quartz dédiés à la mesure des flux émanant du canon sont positionnés de façon à recevoir latéralement et en permanence le flux provenant du canon. Une balance à quartz rétractable peut être positionnée en dessous du substrat pour mesurer les flux provenant des cellules ou du canon.

La partie basse est séparée de la partie haute par une « araignée » comportant des traversées pour les cellules à effusion. Le système peut recevoir 8 cellules à effusion, et l'un des ports est utilisé pour la cellule d'oxygène (Fig.II.4 et 5). Les 7 autres cellules contiennent actuellement des charges de Sr, Ba, Ti, Ge, La, Ni et Al. Chaque cellule est équipée d'un cache individuel escamotable, et le four peut également être masqué par un cache dit « cache général ». Les flux des cellules convergent vers le four de 2 pouces monté sur un manipulateur de type ARM, compatible avec l'ensemble de la ligne sous vide à modutracks sur laquelle est installé le réacteur (Fig. II-8). Ce manipulateur comporte une jauge Bayard-Alpert pouvant être mise en face des cellules pour les mesures de flux. Une autre jauge Bayard-Alpert, située dans le puits de pompage, permet de mesurer le vide de base. En partie haute, une balance rétractable pouvant être placée en position « échantillon » permet également de procéder à des mesures de flux (Fig.II.7).

Le réacteur est entièrement automatisé et piloté avec le logiciel Crystal. Ce logiciel gère la régulation des températures des cellules et du four, l'ouverture et la fermeture des

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

cache et les boucles de rétroaction avec la balance à quartz en partie basse ou le spectromètre de masse pour la régulation des flux émanant du canon à électron. Il gère également l'ouverture et la fermeture de la vanne oxygène, la régulation de la pression d'oxygène dans la chambre de croissance via une vanne papillon (boucle de rétroaction avec la jauge flux), et la régulation de la pression dans la préchambre oxygène (cf. section II.4.1). Il gère enfin la régulation de la puissance plasma et la boîte d'accord automatique de ce plasma.

Toutes les boucles de régulation peuvent être pilotées en mode « manuel » (choix d'une puissance pour le four, les cellules et le canon à électron, d'un pourcentage d'ouverture pour la vanne d'oxygène) ou en mode automatique (régulation des températures des cellules, de la pression d'oxygène dans la chambre, de la vitesse de croissance mesurée à la balance ou de la pression mesurée au spectromètre de masse pour le canon à électrons). Enfin, les mesures issues des deux jauges Bayard-Alpert, de la balance à quartz haute et de la jauge Baratron située dans la préchambre oxygène sont reportées sur un PC de contrôle et visualisable via une interface Labview.

Le réacteur est installé sur une chaîne ultravide et connecté à un réacteur EJM III-V de type RIBER 32 et à un système d'analyse XPS (Fig.II.8). Cet ensemble permet de contrôler la croissance d'hétérostructures combinant III-V, Si ou Ge et oxydes cristallins, et de réaliser des analyses chimiques des surfaces et interfaces. Le transfert des échantillons se fait via un système de chariot coulissant sur un rail et de cannes de transfert permettant d'accéder aux différents modules.

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

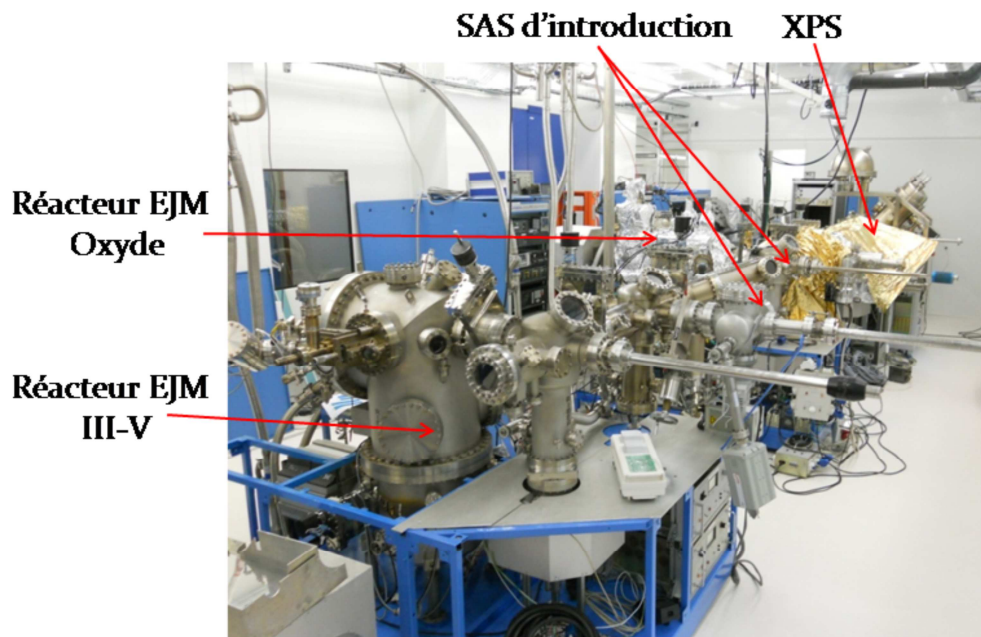


Figure II.8 : Chaîne de réacteurs III-V, Oxyde et XPS

II.3.3) Description des principaux composants du réacteur:

Les systèmes de pompages de la chambre de croissance:

Un vide de base de quelques 10^{-10} Torr est atteint dans la chambre grâce aux systèmes de pompage suivant:

Une pompe turbo-moléculaire (débit 1000 l/s): située dans la partie puits. Elle est utilisée en croissance sous oxygène car la pompe ionique ne tolère pas de fortes pressions.

Un pompage ionique (débit 400 l/s): situé également dans le puits, il est utilisé en stand-by afin d'éviter les remontés d'huile de la pompe primaire en amont de la pompe turbo, en cas d'arrêt ou de pannes (nuit, Week-end, vacances...).

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

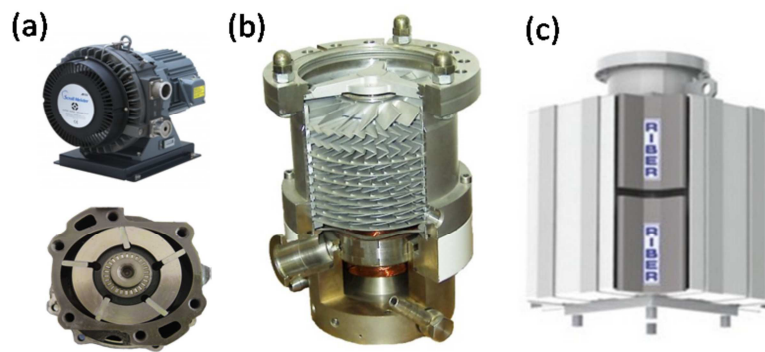


Figure II.9 : Les différentes pompes du système de pompage du Compact 21 oxydes (a) Pompe primaire à palette (b) Pompe turbomoléculaire (c) Pompe ionique.

Un pompage cryogénique: Il s'agit d'un panneau cryogénique entourant la chambre de croissance dans lequel circule l'azote liquide à 77K. Ce panneau refroidi est un piège à froid qui permet l'adsorption des particules résiduelles sur les parois pour atteindre un vide de quelques 10^{-10} Torr dans la chambre d'épitaxie.

Un sublimateur de titane: Permettant encore d'améliorer le vide de base.

Le manipulateur (ARM):

Il est composé:

-D'un PSCT (porte-substrat chauffant tournant): adapté pour des échantillons allant jusqu'à 2 pouces, est composé de filaments en tantale protégés entre deux plaques de PBN (Pyrolytic Boron Nitride) (figure II-10(b)), chauffés par passage de courant et résistant aux atmosphères oxydantes. Sa température est mesurée à l'aide d'un thermocouple situé à l'arrière du four. Il peut atteindre une température maximale de 900°C sur la surface de l'échantillon. Il reçoit des porte-échantillons en molybdène sur lesquels les échantillons sont montés grâce à des cavaliers en tungstène, ou fixés par une bague vissée pour les échantillons de 2 pouces (figure II.10(a)).

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

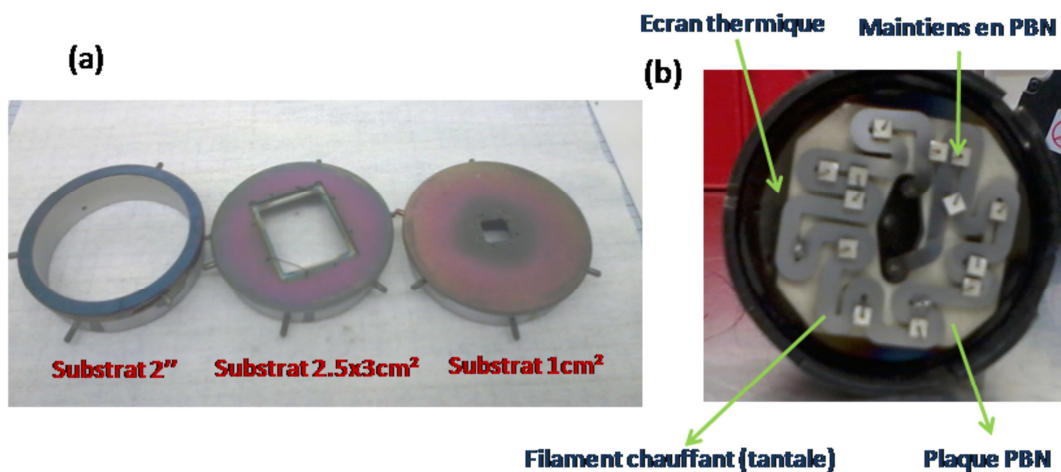


Figure II.10 : (a) Les portes échantillons utilisés. (b) le PSCT.

-D'une **jauge Bayard-Alpert** (« **Jauge Flux** »): placée à 180° de l'échantillon, et pouvant être placée en face des flux à la place de l'échantillon grâce à un système de rotation.

Le pyromètre infrarouge: situé dans la partie basse du bâti (figure II.11), il permet la mesure des températures supérieures à 400°C.

La mesure pyrométrique de la température est complémentaire à la mesure au thermocouple du four, car elle est indépendante du porte substrat. Elle dépend cependant de la nature du substrat et de son dopage.

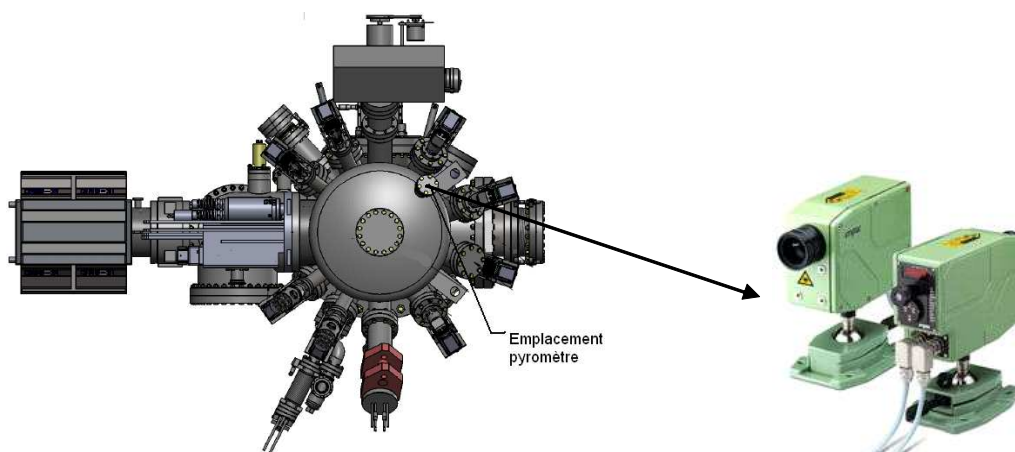


Figure II.11 : Vue du dessous du Compact 21 Oxyde avec l'emplacement du pyromètre.

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

Le système RHEED:

Le RHEED (Reflection High Electron Energy Diffraction) est un moyen de caractérisation de la surface en croissance en temps réel par diffraction d'électrons très énergétiques arrivant en incidence rasante (voir annexe). Le canon émettant les électrons est équipé d'un pompage différentiel turbo-moléculaire, évitant l'oxydation de son filament lors des croissances effectuées sous pression d'oxygène. Le diagramme de diffraction est matérialisé sur un écran phosphorescent et récupéré pour analyse sur un PC via une caméra CCD.

Le canon à électrons:

Le canon à électrons (Fig.II.12) permet d'évaporer les éléments et matériaux très réfractaires pour lesquels une cellule à effusion ne peut être utilisée. Les flux émanant du canon sont cependant très instables, notamment car ils dépendent de la forme des charges qui évolue en fonction de la puissance utilisée. Cette difficulté peut être gérée dans une certaine mesure quand il est possible de faire fondre le matériau dans son creuset pour former une « flaque » régulière, ce qui n'est pas le cas pour les matériaux que nous évaporons. Il est donc nécessaire de mettre en place des systèmes de rétroaction pour contrôler le flux émanant du canon (section II.4.3.c).

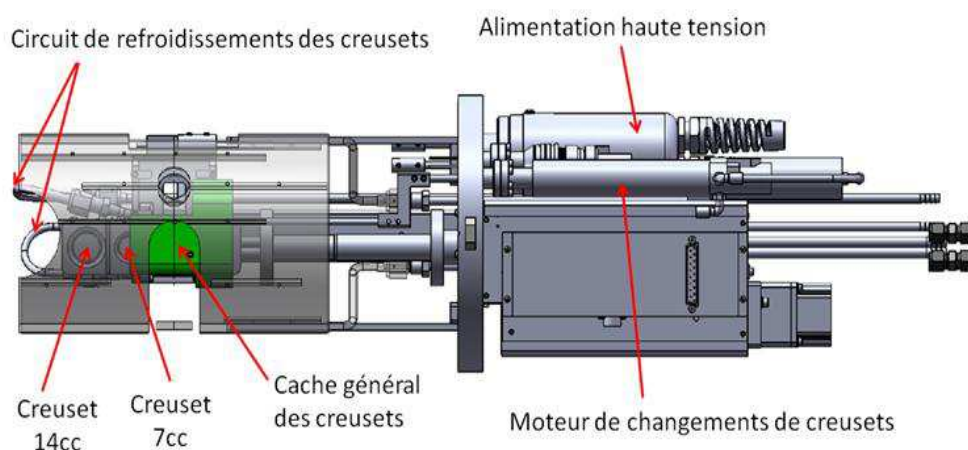


Figure II.12 : Schéma du canon à électron.

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

II.4) Développements techniques menés dans le cadre de la thèse:

II.4.1) Développement d'une source d'oxygène à pré-chambre:

II.4.1.a) Problématique du contrôle du flux d'oxygène:

L'injection d'oxygène dans un réacteur EJM est rendue complexe par le fait que les pressions utilisées pendant la croissance des oxydes sont très faibles (de 5.10^{-8} Torr à 10^{-5} Torr pour la croissance des titanates par exemple), et que ces flux doivent être contrôlés avec une grande précision. Ceci est d'autant plus vrai dans le cas de la croissance d'oxydes sur semiconducteurs (voir chap.III) : aux tous premiers stades de la croissance, un contrôle extrêmement précis de la pression d'oxygène dans le réacteur est nécessaire pour éviter les réactions du semiconducteur avec l'oxygène, ce qui conduit à la formation de composés amorphes ou polycristallins empêchant l'épitaxie de l'oxyde.

Dans l'ancien réacteur oxydes de l'INL, comme expliqué à la section II.3.1, le système de vanne pointeau manuelle rendait extrêmement difficile le contrôle de la pression d'oxygène dans la chambre de croissance, et conduisait à d'importants overshoots lors de l'ouverture de la vanne. Avant le changement de réacteur, un système de vanne piézoélectrique avait également été testé. Il a amélioré la situation sans pour autant la rendre satisfaisante. Nous avons donc développé une nouvelle cellule pour l'oxygène, décrite dans cette section.

II.4.1.b) Principe de fonctionnement et description de la cellule à pré-chambre:

Le principal problème des systèmes d'injection d'oxygène installés dans l'ancien réacteur oxyde était lié au fort différentiel entre la pression d'oxygène dans la ligne et les très faibles pressions à contrôler dans la chambre de croissance (quelques 10^{-8} Torr). L'idée de base sous-tendant la conception de notre nouvelle cellule d'oxygène consiste donc à ajouter, entre la ligne et la chambre d'épitaxie, une chambre intermédiaire dans laquelle la pression, de quelques mTorr, est plus faible que dans la ligne. Le schéma de principe et une photo de cette cellule sont présentés sur la Fig.II.13.

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

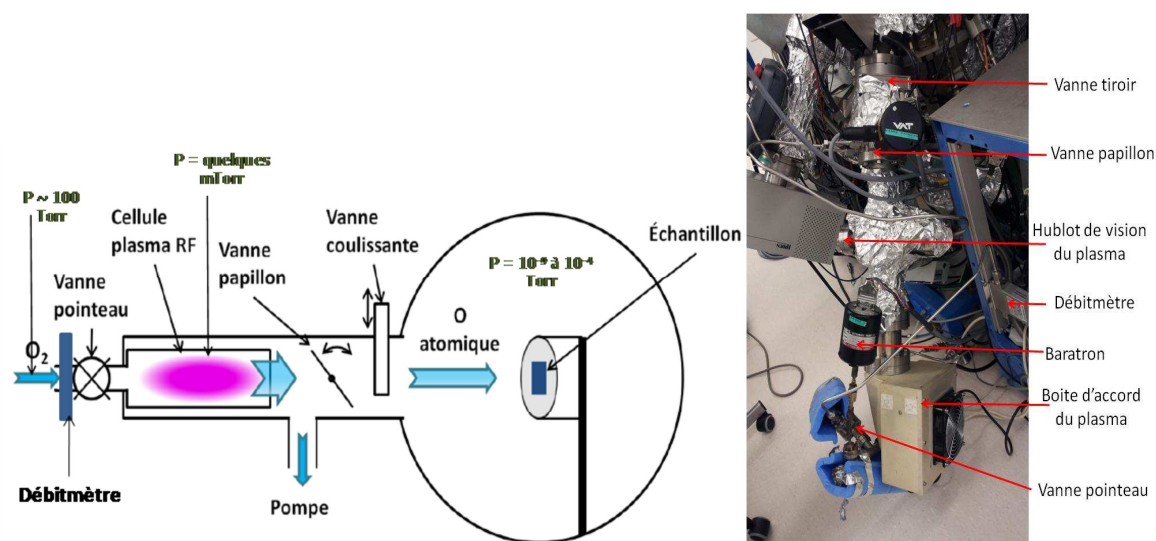


Figure II.13 : (a) Schéma détaillé de la chambre d'oxygène reliée à la chambre de croissance. (b) Photo de la cellule d'oxygène.

Cette cellule comprend donc une préchambre équipée d'un pompage différentiel et d'une jauge Baratron. Cette préchambre est alimentée par la ligne d'oxygène (O_2 d'une pureté 5N) via une vanne pointeau manuelle. Elle est connectée au réacteur par une vanne coulissante (tiroir) tout ou rien (équivalente au cache des cellules à effusion) et par une vanne papillon permettant de contrôler la pression d'oxygène envoyée dans le réacteur. La pression dans la préchambre est complètement indépendante de celle du réacteur : elle est contrôlée via une boucle de rétroaction asservie via la jauge Baratron par un débitmètre massique situé en amont de la vanne pointeau. Le pompage différentiel de la préchambre permet de maintenir une pression (ajustable grâce au débitmètre) de quelques mTorr dans cette zone, et la pression dans le réacteur dépend de l'ouverture de la vanne papillon. Cette dernière est pilotée via une boucle de régulation asservie sur la jauge flux montée sur le manipulateur. Le « palier de décompression », constitué par cette préchambre, permet de contrôler très finement des pressions d'oxygène très faibles (de quelques 10^{-9} Torr) dans la chambre de croissance et limite fortement, voire supprime les overshoots lors de l'ouverture de la vanne coulissante.

L'autre avantage de cette géométrie est qu'elle permet l'insertion d'une antenne RF permettant de créer un plasma d'oxygène dans la préchambre. La pression dans la préchambre, de l'ordre de quelques centaines de mTorr à quelques Torr, permet un allumage confortable du plasma tout en maintenant dans le réacteur une pression d'oxygène contrôlée et

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

éventuellement faible ou nulle (vanne coulissante fermée). Comme signalé dans la section II.3.2, notre réacteur dispose d'une telle source plasma, à boîte d'accord automatique, entièrement pilotée via le logiciel Crystal. La nature du plasma dépend de la pression d'oxygène dans la préchambre, et de la puissance du plasma. La Fig. II.14 indique le domaine de fonctionnement du plasma d'oxygène

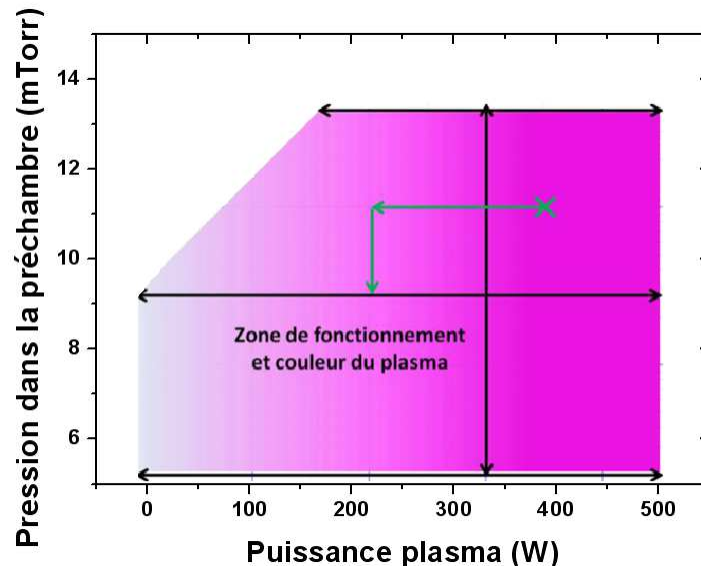


Figure II.14 : Domaine de fonctionnement et couleur du plasma d'oxygène dans la préchambre en fonction de la pression d'oxygène et de la puissance RF.

II.4.1.c) Mesure et régulation du flux d'oxygène:

A ouverture constante de la vanne papillon, la pression d'oxygène dans le réacteur dépend de la pression dans la préchambre. Il est par ailleurs possible de choisir la pression dans la préchambre en fonction de la pression souhaitée dans le réacteur, pour optimiser par exemple le temps d'établissement de cette dernière, ou limiter/supprimer les overshoots.

La Figure II.15 montre comment la pression dans le réacteur évolue en fonction du pourcentage d'ouverture de la vanne papillon (boucle de rétroaction désactivée) pour une pression dans la préchambre de 1 Torr.

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

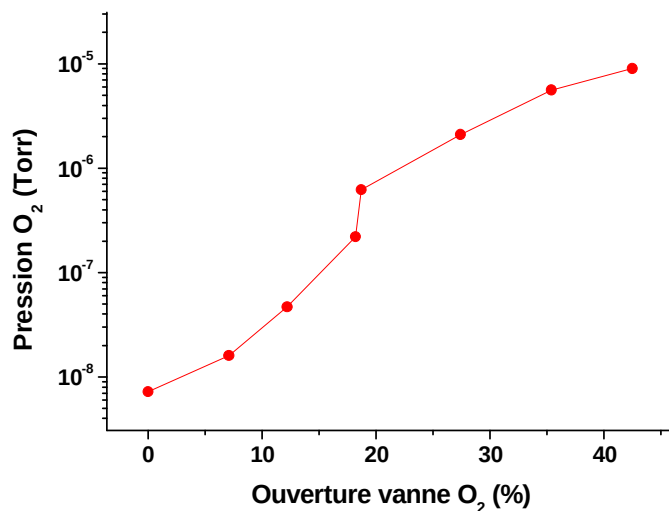


Figure II.15 : Pression d'O₂ mesurée à la jauge flux pour différentes ouvertures de la vanne papillon (en %).

Cette pression de préchambre permet de couvrir toute la gamme utile de pression dans le réacteur pour la croissance des oxydes.

La Figure II.16 montre le comportement de la source oxygène lorsque la régulation via la jauge flux est utilisée. La valeur de consigne est atteinte en moins de 2 min. même pour les faibles valeurs de pression d'oxygène, et l'overshoot n'excède pas 15% de la valeur de consigne.

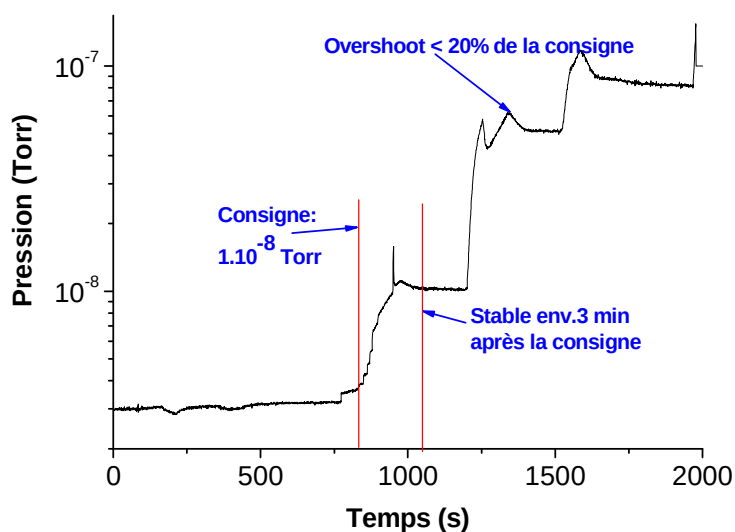


Figure II.16 : Régulation de la pression d'oxygène dans le réacteur à différentes valeurs avec une pression dans la préchambre de 6m Torr.

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

II.4.2) Les cellules Sr et Ba:

Le Sr et le Ba sont des éléments s'évaporant à relativement basse température. Les flux de quelques 10^{-8} Torr utilisés pour la croissance des oxydes sont atteints dans notre réacteur pour des températures de cellule d'environ 400°C pour le Sr, et d'environ 540°C pour le Ba. Ces éléments s'oxydent par ailleurs facilement (à l'air et à température ambiante), et présentent deux degrés d'oxydation. Quelques données physiques sur ces éléments et leurs oxydes sont résumées dans le tableau II-1:

Composé	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Masse atomique/masse de formule
Sr	777	1655	87.62
SrO	2530	3000	103.62
SrO ₂	Se décompose en SrO + O ₂ à 215°C		119.62
Ba	727	1570	137.33
BaO	1973	2000	153.33
BaO ₂	Se décompose en BaO + O ₂ à 450°C		169.33

Tableau 0-1 : Quelques propriétés physiques du Sr, du Ba et de leurs oxydes.

Par ailleurs, si le Ba et le Sr ne forment pas d'alliages binaires stables avec le Bore, élément entrant dans la composition des creusets « standard » en PBN (nitrure de Bore Pyrolytique) pour les cellules à effusion, des alliages ternaires stables entre le Ba, B et O (borate de baryum BaB₂O₄) ou Sr, B et O (borate de strontium SrB₂O₄) peuvent se former. L'utilisation de creuset en PBN pour le Sr n'a jamais causé de problème. Par contre, des réactions chimiques entre le Ba et les creusets de PBN ont été observées, et nous utilisons donc pour cet élément des creusets en tantale.

II.4.2.a) Cellules à effusion « standard »: problématique de l'oxydation des charges:

Nous avons tout d'abord testé l'utilisation de cellules à effusion standard pour l'évaporation du Sr et du Ba. L'utilisation de ce type de cellule conduit à l'observation d'importants phénomènes de dégazage, notamment pour le baryum mais aussi pour le

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

strontium. Ces phénomènes se traduisent par une dégradation marquée du vide de base (qui peut atteindre plusieurs 1.10^{-8} Torr) et par un comportement typique observé lors des mesures de flux (Fig.II.17).

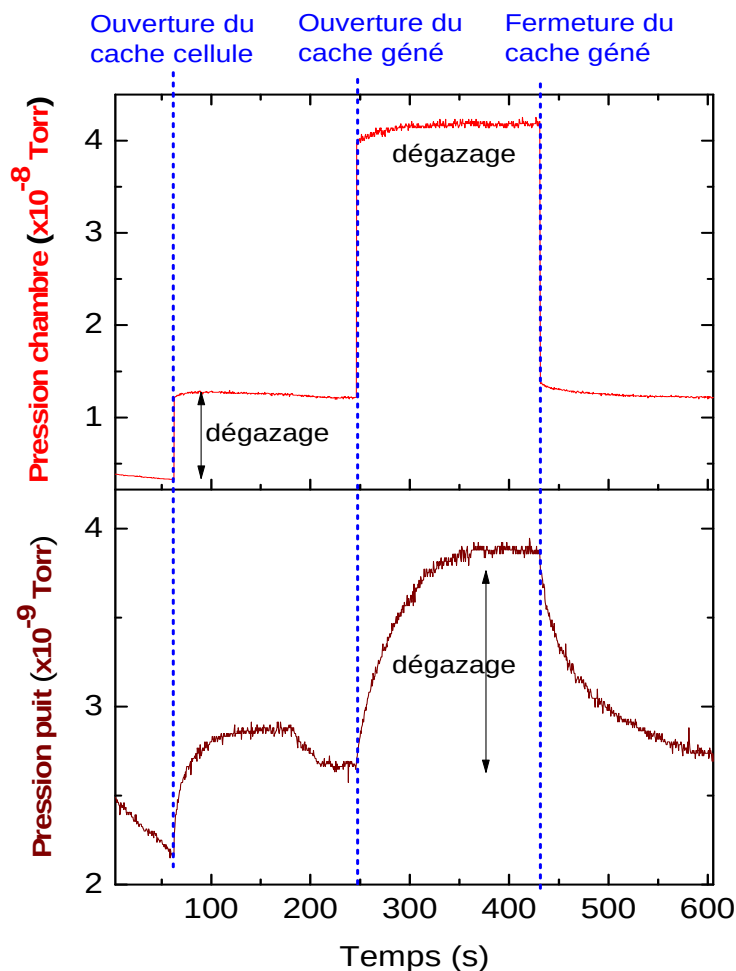


Figure II.17 : Courbe de pression dans le puit et la chambre de croissance montrant le dégazage de la cellule Ba.

Sur la figure II.17, relevée lors d'une procédure de mesure du flux de baryum (température de la cellule : 540°C), on voit tout d'abord que le vide de base est dégradé avant l'ouverture du cache cellule (4.10^{-9} Torr à la jauge flux). On voit également que l'ouverture du cache conduit à une forte augmentation de la pression mesurée à la jauge flux, alors que le cache général est fermé et que cette dernière n'est donc pas exposée à un flux de baryum. Ceci indique que la cellule de baryum dégaze. Enfin, les transitoires mesurés à la jauge puits et à la jauge flux lors de l'ouverture et de la fermeture du cache général sont également une indication d'un dégazage marqué de la cellule.

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

Nous avons fait l'hypothèse que ce phénomène était lié à l'oxydation de la charge de baryum dans la cellule. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons mesuré l'évolution de la vitesse de croissance du baryum à la balance à quartz en fonction de la pression d'oxygène. Les résultats sont présentés sur la Fig.II.18.

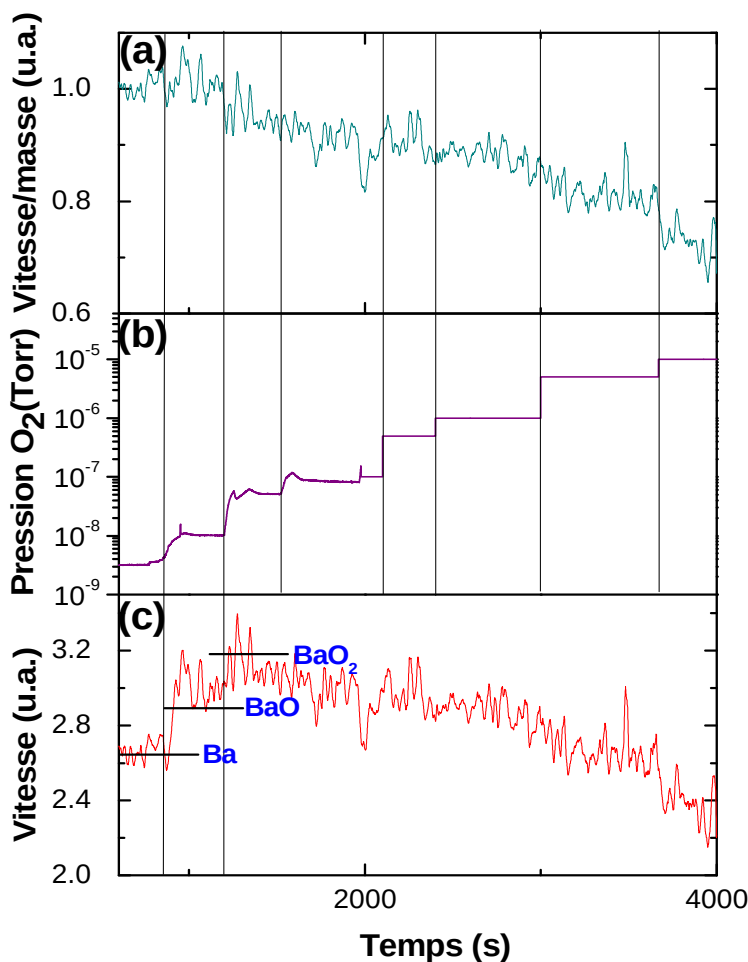


Figure II.18 : Mesures de la vitesse de dépôt du Ba (en unité arbitraire) à la balance à quartz sous différentes pressions d'oxygène en fonction du temps.

Sur cette figure sont présentés en fonction du temps :

- L'évolution de la pression d'oxygène mesurée à la jauge flux (Fig.II.18.b),
- L'évolution de la vitesse mesurée à la balance à quartz qui est donnée en unité arbitraires (Fig.II.18.c) car les paramètres de la balance ont été optimisés pour maximiser la sensibilité et ne correspondent pas au Ba (voir annexe).

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

-L'évolution de la vitesse divisée par la masse des molécules se déposant sur la balance, normalisée à la vitesse initiale (Fig.II.18.a). Le graphe donne donc les variations relatives du rapport vitesse/masse). Rappelons ici que la balance à quartz mesure une variation de masse, et que cette variation de masse est convertie en vitesse de croissance connaissant la densité du matériau déposé (voir annexe).

Lors de la mesure de la courbe de la figure II.18.c, le Ba est susceptible de réagir avec l'oxygène présent dans la chambre lors de l'expérience pour former du BaO et du BaO₂. Si de telles réactions se produisent dans la chambre ou au niveau de la surface de la balance à quartz, le signal mesuré par la balance va augmenter à vitesse de dépôt constante en proportion de l'augmentation de la masse formulaire du composé formé. C'est ce qu'on observe sur la figure II.18.c : à t=900s, alors que la pression d'oxygène dans la chambre passe de 0 à 10⁻⁸ Torr, la vitesse de croissance de Ba augmente brutalement. Cette augmentation, d'un facteur 1.12, ne correspond pas à une augmentation réelle de la vitesse mais à la formation de molécules de BaO : le rapport des masses de BaO et de Ba, mBaO/mBa est en effet égal à 1.12. Le même phénomène se produit vers 1200s, lorsque la pression dans le réacteur passe de 1.10⁻⁸ à 5.10⁻⁸ Torr : la vitesse de croissance apparente augmente d'un rapport proche (mais cependant légèrement inférieur) au rapport mBaO₂/mBaO, indiquant que le baryum tend, sous cette pression d'oxygène, à former du BaO₂.

Ces analyses sont intéressantes car elles permettent de connaître l'état d'oxydation du Ba en fonction de la pression d'oxygène, ce qui peut avoir un impact sur le procédé de croissance. La Fig.II.18.c montre également que la vitesse de croissance de Ba décroît globalement quand la pression d'oxygène augmente. Cette tendance est mieux visible sur la Fig.II.18.a sur laquelle la vitesse de croissance est divisée par la masse des éléments se déposant sur la balance (v/mBa jusqu'à 900s, v/mBaO de 900 à 1200s, et v/mBaO₂ à partir de 1200s), et normalisée à la vitesse de croissance de départ. On voit ainsi que la vitesse de croissance de Ba baisse d'environ 5% quand la pression d'O₂ vaut 5.10⁻⁸ Torr, de près de 10% à partir de 1.10⁻⁷ Torr et de plus de 20% à partir de 5.10⁻⁶ Torr. Ces variations sont considérables et ont un impact sur le procédé de croissance. Elles sont liées à l'oxydation de la charge à l'intérieur de la cellule, qui conduit à une réduction de l'efficacité d'évaporation car les oxydes de Ba ont un point d'ébullition plus élevé que le Ba (voir Tab.II-1). Ce sont ces

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

mêmes phénomènes d'oxydation qui conduisent aux dégazages importants décrits plus haut. Il est donc nécessaire de revoir le design des cellules pour éviter l'oxydation des charges.

Une étude similaire a été réalisée pour le Sr et sont représentées sur la figure II.19 l'évolution en fonction du temps de la vitesse de dépôt du Sr (Fig.II.19.a) sous différentes pressions d'oxygène (Fig.II.19.b). On voit que la vitesse du Sr est également sensible à l'oxygène.

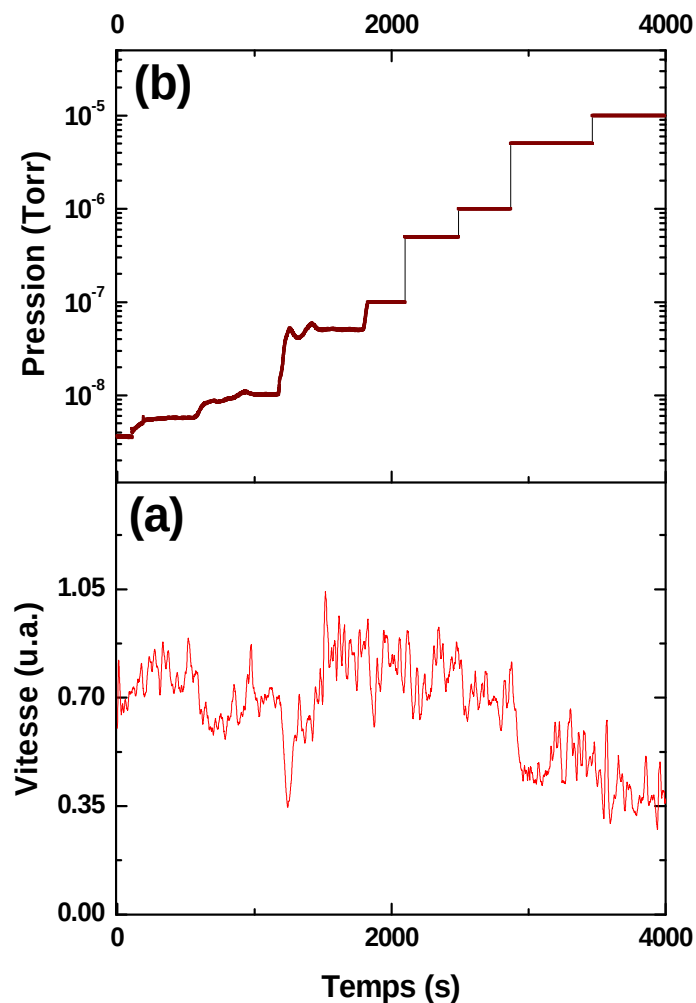


Figure II.19 : Mesures de la vitesse de dépôt du Sr (en unité arbitraire) par la balance à quartz (a) sous différentes pressions d'oxygène.

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

II.4.2.b) Utilisation de cellules DZMM à insert:

L'oxydation des charges dans les cellules peut être évitée en utilisant des designs spécifiques. Les études d'Y.S.Kim & al.¹⁶⁵ ont ainsi démontré que l'utilisation de capuchons percés, insérés dans le creuset, permettait de considérablement réduire l'oxydation du Sr évaporé sous pression partielle d'oxygène, et donc de réduire la sensibilité de la vitesse de croissance du Sr à la pression d'oxygène.

La figure II.20 montre l'effet du positionnement des inserts en tantale et en alumine AlO avec différents diamètres. On voit que plus l'insert est proche de la charge, plus le flux est sensible à la pression partielle d'oxygène. La meilleure résistance à l'oxydation (faible variation du flux normalisé même sous forte pression d'oxygène) est obtenue lorsque l'insert est placé à l'extrémité du creuset.

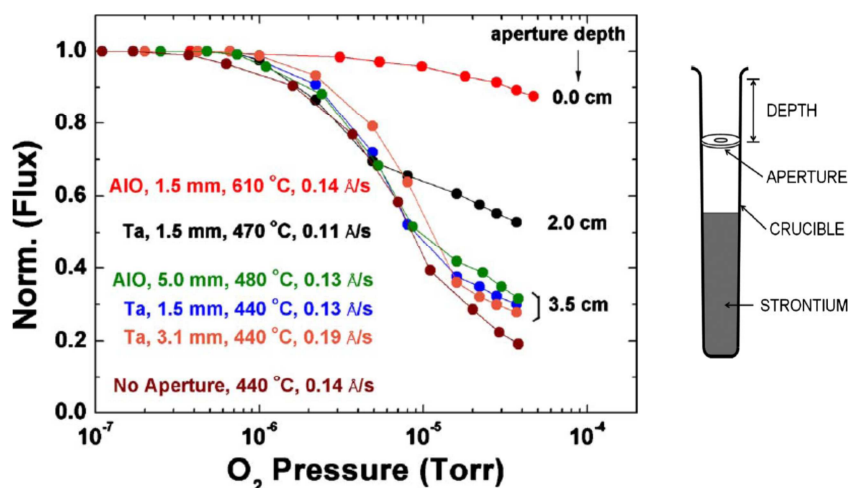


Figure II.20 : Étude de l'effet des inserts (en Ta et AlO) avec différents diamètres de l'orifice ainsi que leur positionnement en profondeur¹⁶⁵.

RIBER a par ailleurs développé avec succès des cellules adaptées à l'évaporation du Zn dans un environnement oxydant, pour équiper des réacteurs EJM pour la fabrication de ZnO ¹⁶⁶. Ce modèle de cellule, dite DZMM, est schématisé sur la figure II.21.

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes



Figure II.21 : Schéma d'une cellule double zone et photo de la cellule RIBER DZMM avec insert.

Cette cellule est équipée d'un capuchon percé fermant la cellule et limitant l'oxydation de la charge dans le creuset ainsi que de deux zones de chauffe : la première, en bas de la cellule près de la charge, permet d'évaporer le matériau présent dans le creuset. La deuxième, proche du haut du creuset, est maintenue à une température supérieure à la température basse et permet d'éviter le redépôt de matière et le bouchage des capuchons. La différence de température entre les deux zones de chauffe, $DT = T_{\text{haut}} - T_{\text{bas}}$, doit être aussi grande que possible pour éviter toute condensation au niveau de l'orifice, du capuchon, et du haut de la cellule. Pour définir DT , on chauffe uniquement la partie supérieure de la cellule. Ce chauffage induit un échauffement de la cellule au niveau de la partie basse même si le filament bas n'est pas alimenté. La différence entre les deux températures mesurées dans ces conditions est le DT optimal. .

Nous avons testé ces cellules pour l'évaporation de Sr et Ba. Nous avons pour ce faire utilisé un creuset en PBN pour le Sr, et un creuset en tantale pour le Ba. Le DT optimal pour les deux matériaux a été déterminé selon la méthode décrite ci-dessus. Il vaut 100°C pour le Sr, et 110°C pour le Ba. Le diamètre des orifices percés dans les capuchons étaient pour ces essais de 3 mm pour le Sr, et 2 mm pour le Ba. La figure II.22 montre l'évolution du flux issus de ces deux cellules en fonction de la température en partie basse.

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

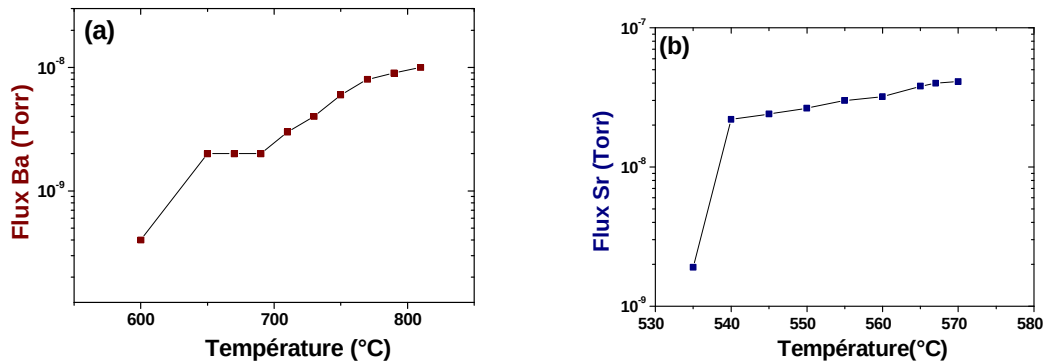


Figure II.22 : Évolution des flux de Ba (a) et Sr (b) en fonction de la température en partie basse de la cellule. Les mesures sont faites par la jauge flux.

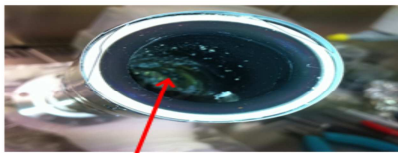
Ces deux courbes présentent des comportements anormaux. Ainsi, pour le Ba, même pour une température en partie basse de 800°C (limite haute pour la cellule), il n'est pas possible d'obtenir le flux de Ba nécessaire pour la croissance de BTO (de l'ordre de $5 \cdot 10^{-8}$ Torr). Pour le Sr, il faut chauffer la partie basse de la cellule jusqu'à 540°C pour obtenir le flux requis de $2 \cdot 10^{-8}$ Torr, contre environ 300°C pour une cellule à simple zone de chauffe. Par ailleurs, nous avons constaté pour les deux cellules la nécessité d'augmenter la température fortement au fil des jours pour maintenir le même flux.

Nous avons démonté les cellules, et observé pour le Sr et le Ba que les capuchons avaient été bouchés par le matériau évaporé (Fig.II.23).

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes



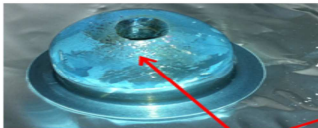
Condensation du Ba sur l'arrière du capuchon



Cellule vide après 15 jours d'utilisation



Dépôt du Sr sur les parois



Condensation du Sr sur l'arrière du capuchon



Orifice Condensation du Sr

*Figure II.23 : (haut) Condensation du baryum sur l'arrière de l'insert induisant l'obstruction de l'orifice.
(bas) État du de l'insert de la cellule Sr et son emplacement dans la chambre de croissance après quelques semaines d'utilisation.*

Par ailleurs, pour les deux cellules, nous avons également observé un phénomène de condensation après l'orifice sur les parois du capuchon. Ces phénomènes de condensation ne sont pas compatibles avec un bon fonctionnement des cellules. Leur origine est double :

- ❖ Le DT (de 100°C pour Sr et de 110°C pour Ba) n'est pas suffisant pour garantir que le matériau ne se dépose pas sur les capuchons.
- ❖ Le contact thermique entre le corps de la cellule et le capuchon n'est pas assez bon, et la température des capuchons est trop basse pour éviter la condensation.

Nous avons essayé d'agrandir les orifices percés dans les capuchons, à 5 mm pour le Sr et à 7 mm pour le Ba, ce qui n'a pas amélioré la situation. RIBER est actuellement en train d'étudier un nouveau modèle de cellule à thermique améliorée, devant permettre d'augmenter le DT et la conduction de la chaleur vers les capuchons. La difficulté est tout à la fois de

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

découpler au maximum le chauffage du bas (réservoir) et du haut (insert) et de surchauffer le haut pour éviter d'avoir du dépôt sur l'insert qui conduit inévitablement à un bouchage. Le principe est de jouer sur le design des deux filaments (en assurant une zone intermédiaire non chauffée) et sur le design des écrantages. Ce dernier point est optimisé en écrantant au maximum la cellule au niveau des deux filaments et en favorisant le rayonnement et les pertes thermiques dans la zone intermédiaire non chauffée.

En attendant de pouvoir tester ces nouvelles cellules, nous avons poursuivi nos études avec les cellules DZMM sans capuchon.

II.4.2.c) Utilisation de cellules DZMM sans insert:

Dans cette section, nous décrivons les essais faits avec des cellules DZMM sans insert (capuchon) pour le Sr et le Ba. La Fig.II.24 montre pour la cellule Sr l'évolution du flux mesuré lors d'une séquence de fermeture/ouverture du cache général, cache cellule fermé. Ces mesures ont été faites pour une température de cellule de 400°C en partie basse, et 500°C en partie haute.

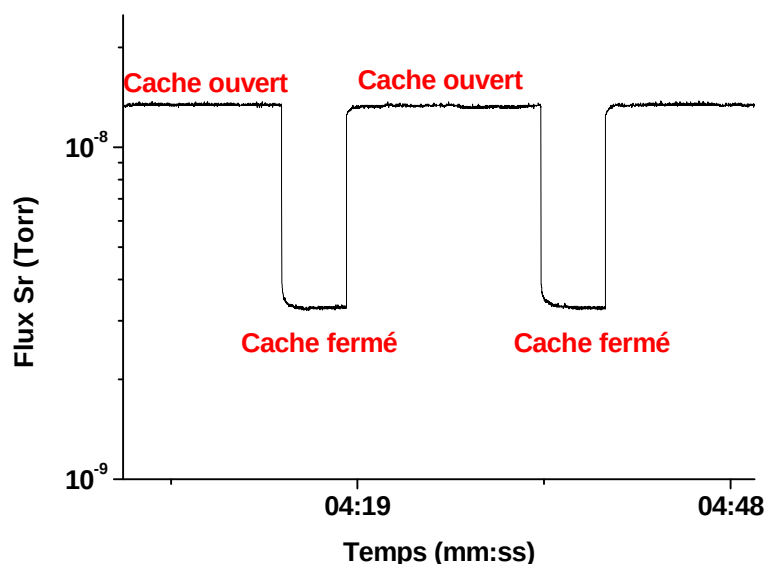


Figure II.24 : Mesure du flux de Sr pendant une séquence de fermetures/ouvertures du cache général.

On voit sur cette figure que le vide de base, 2.10^{-9} Torr, est meilleur que lorsque des cellules standard simple zone de chauffe sont utilisées (plus de 10^{-8} Torr sur la Fig II.17). Par ailleurs, les transitoires d'ouverture et de fermeture sont beaucoup plus courts que dans le cas de la cellule à simple zone de chauffe, et l'établissement du flux lors de l'ouverture du cache

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

général beaucoup plus rapide. Ces éléments indiquent que le dégazage est beaucoup plus faible pour les cellules DZMM, même non pourvues de leur capuchon, que pour des cellules à simple zone de chauffage. Il est probable que le chauffage en partie haute évite ou au moins limite la condensation du Sr en haut du creuset, et donc la formation d'oxydes de Sr, car c'est le haut du creuset qui est le plus exposé à l'oxygène. Des observations similaires ont été faites pour la cellule de Ba.

Nous avons également évalué la stabilité et la reproductibilité à long terme des DZMM Sr et Ba. Pour ce faire, nous avons relevé pendant plus de deux mois l'évolution des flux des deux cellules en fonction de leur température (les températures indiquées dans la suite sont les températures de la partie basse des cellules). Ces mesures ont été systématiquement réalisées le matin avant introduction d'oxygène dans le réacteur. Les résultats pour les deux cellules sont présentés sur la figure II.25.

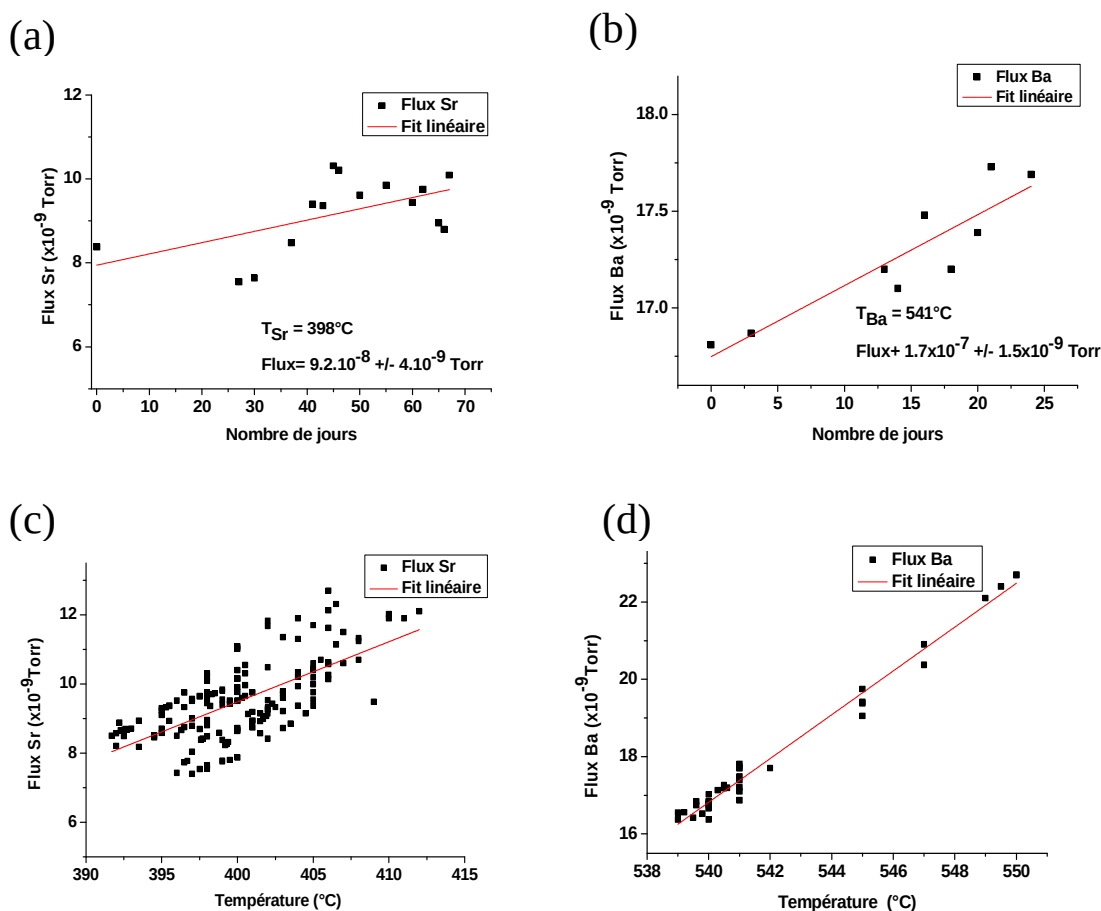


Figure II.25 : Étude de la stabilité des cellules Sr (a) et Ba (b) : le flux en fonction des jours pour $T_{Sr}=398^{\circ}C$ et $T_{Ba}=541^{\circ}C$. Étude de la stabilité du flux du Sr (c) et du Ba (d) en fonction de la température sur une période de relevés.

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

Pour la cellule Sr, les figures II.25 (a) et (c) montrent d'assez fortes dispersions. En particulier, sur 60 jours, l'écart au flux moyen de Sr mesuré à température constante est de près de $\pm 5\%$. La cellule Ba présente un meilleur comportement : la variation du flux avec la température est très linéaire (Fig.II.25.d), et l'écart au flux moyen de Ba mesuré à température constante est à peine supérieur à $\pm 1\%$ sur 25 jours (Fig.II.25.b).

La figure II.26 montre l'écart à la moyenne des flux pour chacune des cellules. On voit que le Sr présente une plus grande dispersion ($>5\%$) que le Ba ($<5\%$), ce qui montre que la cellule Sr est moins stable à cause de la forte oxydation et réactivité de la charge.

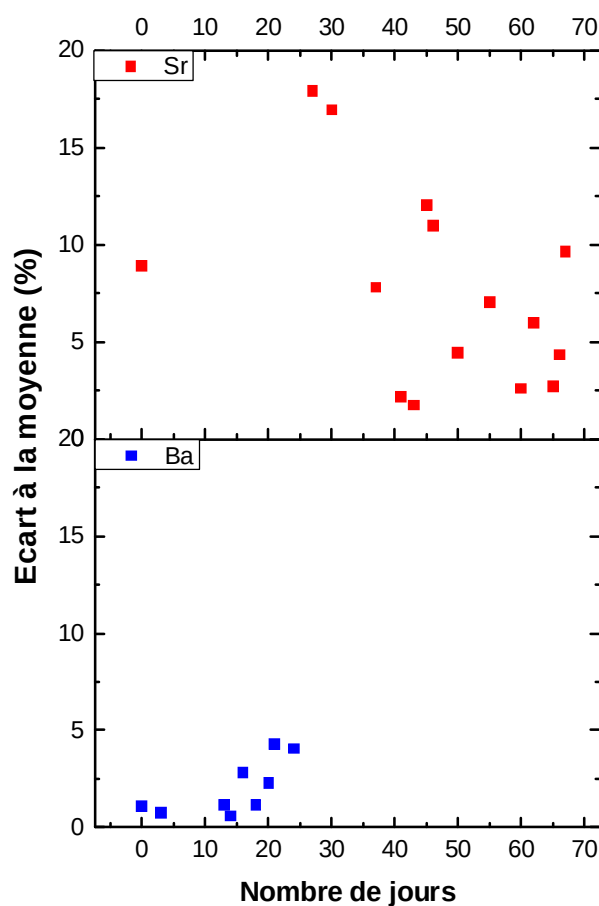


Figure II.26 : Écarts type aux flux ciblés pour chacune des cellules Sr et Ba en fonction des jours.

Ces résultats indiquent globalement que les cellules DZMM, même sans capuchon, ont un meilleur comportement que les cellules à simple zone de chauffe pour le Sr et le Ba. Des instabilités de flux persistent cependant, notamment pour le Sr. Elles sont certainement liées à une oxydation progressive de la charge au cours du temps.

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

II.4.2.d) Conclusion sur les cellules DZMM pour le Sr et le Ba:

D'après les résultats précédents, la stabilité des flux de la cellule DZMM du Ba sans insert s'avère être convaincante et permet la reproductibilité des mesures sur de longues périodes, contrairement à la cellule DZMM du Sr qui présente une instabilité et dispersion non négligeables. Comme expliqué dans la section II.4.2.b le design des cellules et des inserts est en cours d'optimisation par RIBER afin d'éviter la condensation des matériaux sur l'insert et son obstruction, et d'augmenter le DT. Les nouvelles cellules DZMM devraient limiter encore les phénomènes d'oxydation décrits ci-dessus.

II.4.3) Développement d'une source pour l'évaporation du titane

II.4.3.a) Problématique de l'évaporation du Ti:

Le Ti est un métal réfractaire (point de fusion 1668°C , point d'ébullition 3287°C) extrêmement réactif, notamment avec l'oxygène mais aussi avec d'autres éléments. Ces propriétés rendent difficile l'utilisation de cellules à effusion pour le titane dans un réacteur d'EJM. Au début de cette thèse, le titane était évaporé dans une cellule de Knudsen haute température (cellule MHT) équipée d'un creuset en tantale (point de fusion est de 3017°C). Pour atteindre le flux de Ti de travail (autour de $3 \cdot 10^{-9}$ Torr), il fallait chauffer la cellule au-delà de 1500°C , ce qui est proche de la température limite de fonctionnement de la cellule (1600°C). Une courbe de calibration de cette cellule est présentée sur la figure II.27.

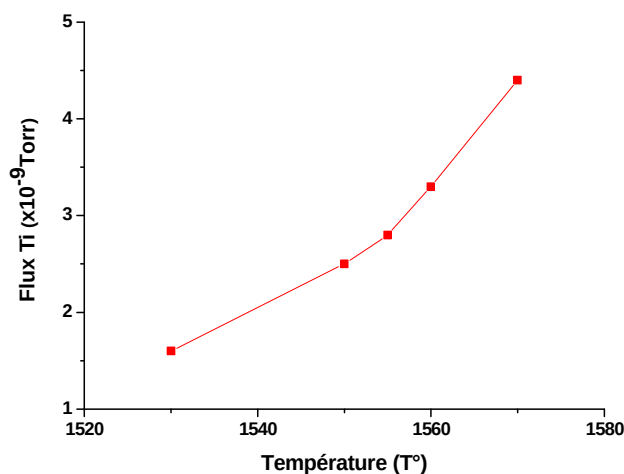


Figure II.27 : Variation du flux de titane en fonction de la température (creuset en tantale).

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

Le problème récurrent lié à l'utilisation de creusets est illustré sur la figure II.28:

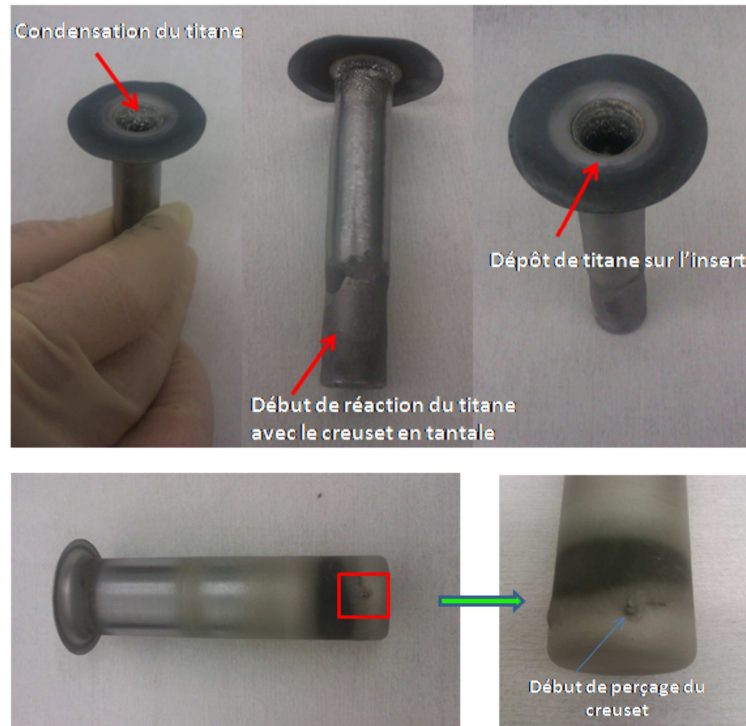


Figure II.28 : Illustration de la métallisation et du percement du creuset de tantale.

Après quelques semaines d'utilisation d'un creuset neuf, des réactions chimiques ont lieu entre le Ta et le Ti conduisant au percement du creuset, et à la métallisation du thermocouple de la cellule. Cette situation conduit à d'importants problèmes de régulation de la température de la cellule, ce qui la rend inutilisable pour la croissance des oxydes. Nous avons donc testé, dans le cadre de cette thèse et en étroite collaboration avec RIBER, des solutions alternatives pour l'évaporation du Ti. Ces études sont relatées dans cette section.

II.4.3.b) Source « Ti-Ball »:

Nous avons tout d'abord testé une solution proposée dans certaines machines VEECO, à savoir la Ti-Ball. Ce système est schématisé sur la figure II.29 :

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

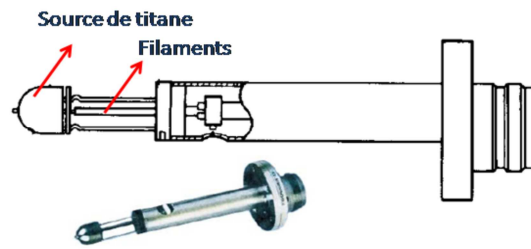


Figure II.29 : Schéma de la Ti-Ball.

Il s'agit d'une boule de titane reliée à des filaments d'amenée de courant. Le passage de courant dans la boule conduit à l'évaporation du Ti, et le flux peut être contrôlé en faisant varier le courant injecté. L'intérêt est que le Ti n'est pas en contact avec un creuset comme dans le cas des cellules à effusion, ce qui évite les réactions chimiques parasites.

Typiquement, pour le système que nous avons testé, une quantité de Ti de 0.25g/h est évaporée pour un courant de 50 A et une tension de 7.6 V. Schlom & al ont¹⁶⁷ testé ce système en collaboration avec VEECO. Ils ont rapporté une dérive de 2% du flux sur une période de 4h30 pour une vitesse de croissance de 0.85Å/s. Ils ont également montré que la durée de vie de la boule de Ti était relativement courte, et qu'elle dépendait fortement du courant injecté (Fig.II.30).

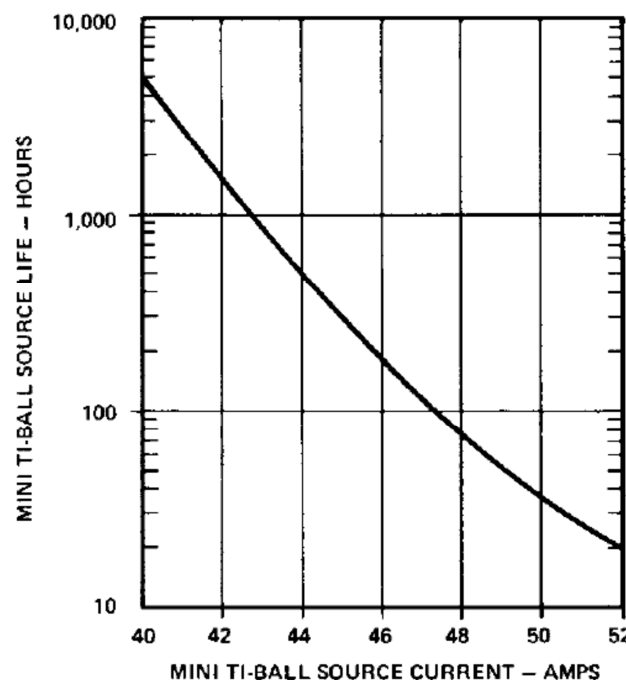


Figure II.30 : Durée de vie en heures de la titane ball en fonction du courant appliqué.

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

La figure II.31 montre une courbe de calibration de la Ti-ball.

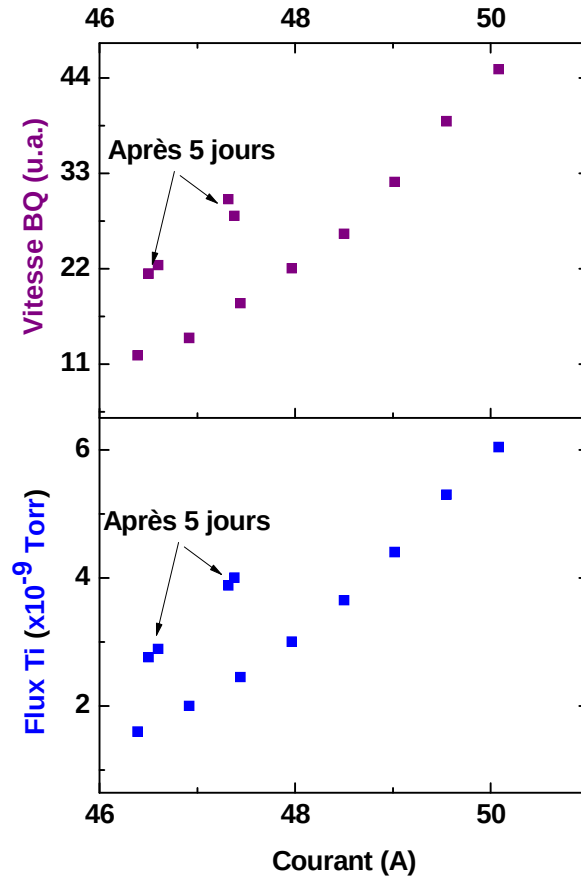


Figure II.31 : Évolution de la vitesse de croissance mesurée à la balance à quartz (en unité arbitraire) ainsi que le flux en fonction du courant de la Ti-Ball.

Cette figure montre une forte dérive du flux. En particulier, à courant constant, le flux issu de la Ti-Ball a fortement augmenté après 5 jours d'utilisation. Ce même phénomène est représenté sur la figure II.32 où l'on voit qu'à courant constant (46.6A), le flux a fortement augmenté après quelques heures d'utilisation.

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

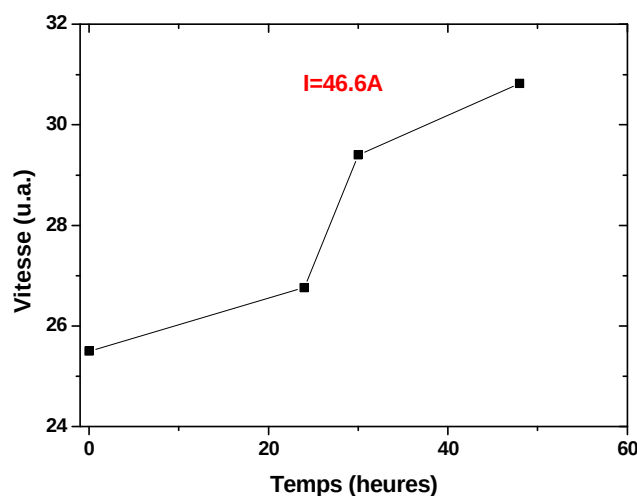


Figure II.32 : Mesures de la vitesse par balance à quartz de dépôt (en unité arbitraire) en fonction du temps d'utilisation pour un courant de $I=46.6A$.

Ceci est lié à l'évolution de la forme de la boule (Fig.II.33.a). A ce courant d'utilisation, la durée de vie de la Ti-Ball est d'environ 90h, soit 12 jours de fonctionnement. Cette durée est bien trop courte pour que ce système soit utilisable dans un réacteur EJM dans lequel les ouvertures représentent des maintenances lourdes. La figure II.33.a montre l'état du Ti-ball après les 90 h d'utilisation.

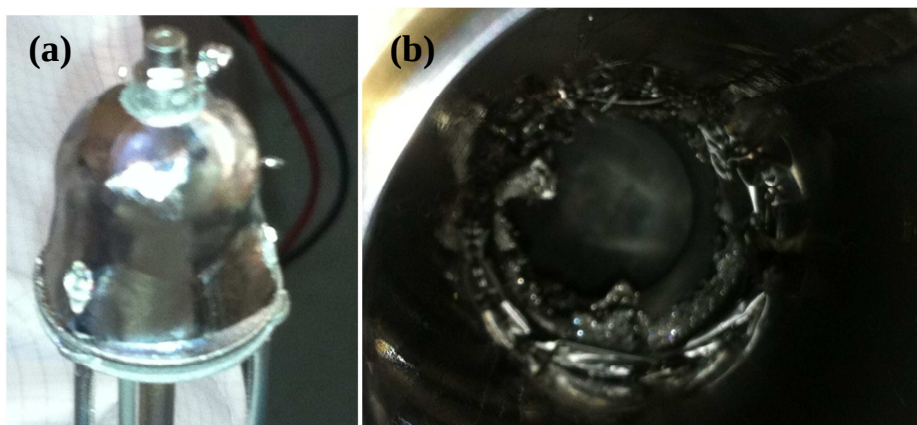


Figure II.33 : (a) État du titane Ball après 90h d'utilisation (b) Dépôt de titane sur les parois de l'emplacement de la Ti-Ball.

La « boule » n'est plus sphérique, et la quantité de Ti a fortement diminué ce qui est la cause de l'augmentation du flux à courant constant : la même puissance est dissipée dans un

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

volume de Ti plus petit. Par ailleurs, la figure II.33.b montre aussi que l'évaporation du Ti n'est pas directionnelle, ce qui engendre la formation de dépôt de titane sur les parois du piquage de la cellule et donc une perte importante de matière.

Cette étude montre que la courte durée de vie de la Ti-Ball et l'instabilité de son flux en fonction du temps rendent son utilisation impossible pour notre application. Nous avons donc étudié d'autres moyens d'évaporation du Ti.

II.4.3.c) Évaporation du titane au canon à électrons:

Comme expliqué à la section II.3.3, le canon à électron présente l'avantage de permettre l'évaporation de matériaux très réfractaires : le bombardement électronique permet de transférer une grande quantité d'énergie à la charge et de l'évaporer même si elle est très réfractaire. Les charges sont placées dans des creusets en cuivre refroidis à l'eau glacée, ce qui empêche toute réaction entre le matériau à évaporer et le creuset. Par contre, le flux émanant du canon est particulièrement sensible à la forme de la charge. Ceci est particulièrement vrai dans le cas des matériaux qui ne peuvent pas être complètement fondus, comme c'est le cas du Ti, car il n'est alors pas possible de former au fond du creuset un ménisque régulier permettant de stabiliser le flux et limiter les dérives. La figure II.34 illustre de point.

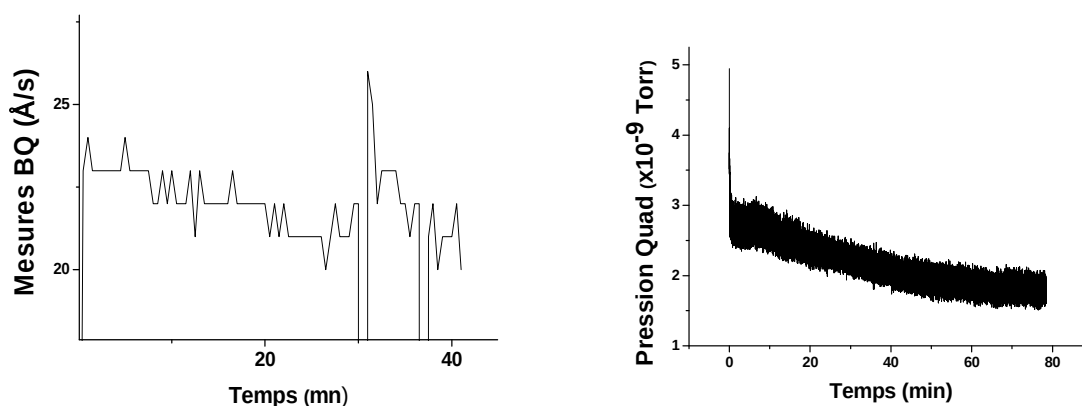


Figure II.34 : Évolution de la vitesse de Ti mesurée à la balance à quartz (a) et de la pression partielle de Ti mesurée au spectromètre de masse (b) en fonction du temps pour une évaporation au canon à électrons.

Sur cette figure, l'évolution de la vitesse relative mesurée à la balance à quartz haute (en position échantillon) et de la pression partielle de Ti mesurée au spectromètre de masse en fonction du temps à puissance appliquée sur le canon à électrons constante est présentée. On

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

voit que le flux émanant du canon à électrons diminue sensiblement avec le temps à puissance constante. Ceci illustre la nécessité de mettre en œuvre une boucle de rétroaction sur la puissance appliquée au canon à électrons, en utilisant comme signal de mesure soit la balance à quartz située en partie basse soit le spectromètre de masse situé lui aussi en partie basse (voir Fig.II.7). Le réacteur avait d'ailleurs été conçu pour que l'un ou l'autre de ces moyens de mesure puisse être utilisé pour une boucle de rétroaction sur le canon à électrons.

Régulation à la balance à quartz:

Le principe de fonctionnement d'une balance à quartz est rappelé en annexe. L'une des difficultés de l'utilisation d'une balance à quartz pour la mesure du flux de Ti est que cet outil de mesure est extrêmement sensible aux variations de température, et que le canon à électrons est une source de chaleur importante. La balance à quartz, située en visée du canon à une trentaine de cm de la charge de Ti, est donc sensible aux variations de puissance appliquée sur le canon, même faibles. Par ailleurs, le flux de Ti nécessaire pour la croissance des titanates est faible (3.10^{-9} Torr environ) car ces matériaux doivent être épitaxiés à faible vitesse. Il faut donc ajuster les paramètres de la balance à quartz pour mesurer un flux de manière satisfaisante (voir annexe). La vitesse instantanée est effectuée par un logiciel d'acquisition programmé en Labview qui relève les valeurs mesurées par la balance à quartz moyenné sur un temps d'intégration. Quant aux mesures des vitesses pour lesquelles l'unité est « Å/30s », elles sont réalisées en mesurant manuellement les épaisseurs déposées sur le quartz toutes les 30s pendant une durée donnée. Cette méthode permet de moyennner les variations rapides du signal mesuré par la balance.

La figure II.35 montre l'évolution de la vitesse de Ti mesurée simultanément avec les deux balances (haute et basse).

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

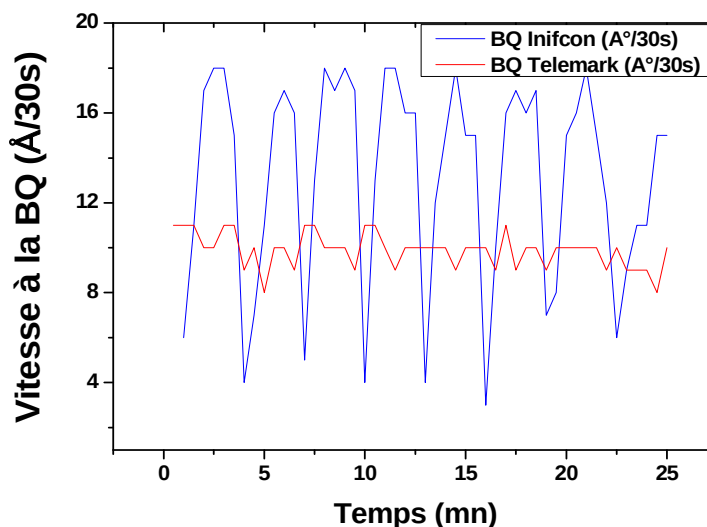


Figure II.35 : Mesure du flux de titane par les deux balances à quartz : la balance basse (Télemark) et haute (Inficon) en fonction du temps.

La mesure à la balance basse Telemark (balance de régulation) est stable, mais la mesure à la balance haute (en position croissance) présente des oscillations périodiques. Ces oscillations sont synchronisées avec la période d'allumage du compresseur du groupe froid servant à abaisser la température de l'eau de refroidissement de la balance. Quand le compresseur s'allume, la température de l'eau de refroidissement chute d'environ 0.8°C puis remonte progressivement jusqu'au prochaine allumage, créant des instabilités périodiques dans la mesure de la vitesse de croissance du Ti. Ceci montre que dans nos conditions expérimentales, la température de l'eau doit être régulée à mieux que quelques dixièmes de °C (ce qui est le cas dans la nouvelle salle blanche de l'INL où a été installé le réacteur après que les mesures de la Fig. II.35 aient été faites) pour garantir une mesure fiable.

La figure II.36 montre l'évolution de la vitesse instantanée de dépôt de Ti mesurée par la balance basse de régulation quand la puissance appliquée sur le canon à électrons diminue.

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

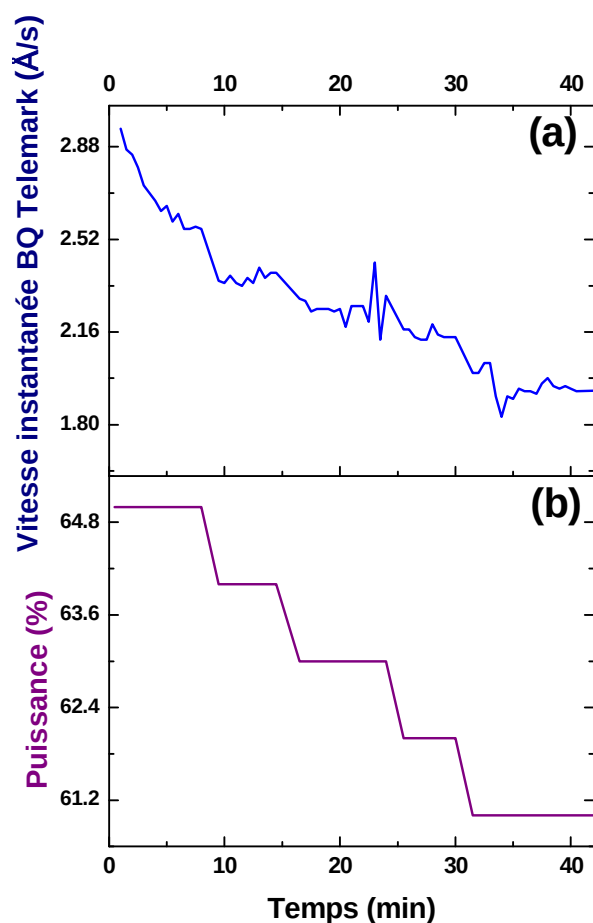


Figure II.36 : (a) Évolution de la vitesse de dépôt mesurée à la balance basse (de régulation) lors d'une série de paliers descendant appliqués à la puissance du canon à électrons (évolution de la puissance représentée sur (b)).

La vitesse diminue globalement quand la puissance diminue ; on distingue des paliers (de 5 min environ) sur la courbe de vitesse instantanée de la balance correspondant aux paliers de puissance (Fig.II.36). Cependant, ces paliers sur la mesure de la vitesse instantanée sont fortement « déformés ». Ces déformations sont dues à des transitoires importants correspondant au temps nécessaire pour que la balance à quartz se thermalise en fonction de la puissance appliquée au canon à électrons.

On comprend que cette extrême sensibilité de la balance aux effets thermiques dans nos conditions de mesure constitue une difficulté supplémentaire pour la mise en place d'une régulation du flux de Ti émis par le canon. Nous avons tout de même mis en place une boucle de rétroaction. Le schéma de principe de cette boucle est illustré sur la figure II.37.

Son principe est le suivant: la balance à quartz mesure le flux provenant du canon. Ces mesures sont traitées par son boîtier d'acquisition et fournies au régulateur sous forme d'un signal de tension 0-10 V correspondant à une plage de vitesses adéquates pour la croissance.

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

Le régulateur est lui-même relié à la supervision (ordinateur) qui applique la consigne de vitesse sous forme de valeur numérique (en unité arbitraire) correspondant à l'image d'une vitesse de croissance ciblée. Le régulateur contrôle l'alimentation du canon à électrons sous forme de signal 0-10 V proportionnellement à sa puissance.

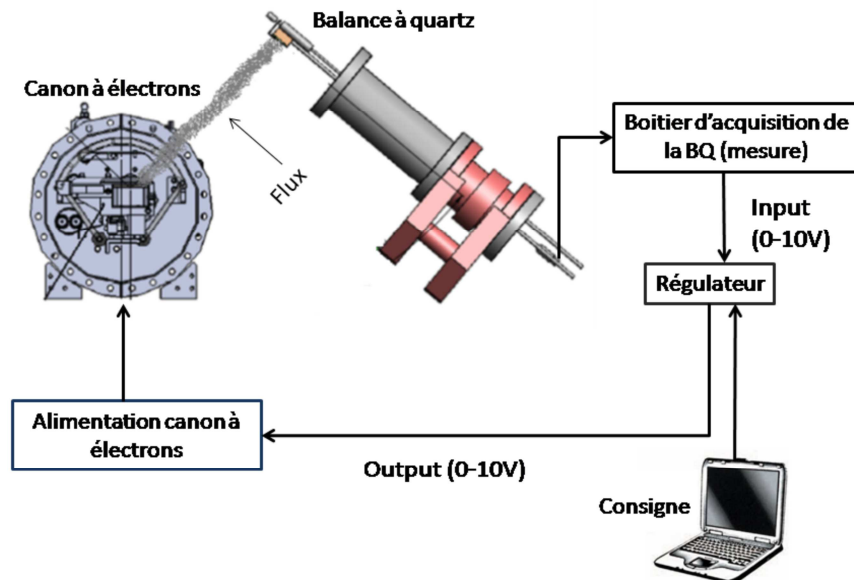


Figure II.37 : Schéma de la boucle de rétroaction canon à électrons/balance à quartz.

La figure II.38 montre la réponse obtenue (vitesse de Ti et puissance du canon à électron en fonction du temps) lorsqu'une consigne est donnée à la boucle de rétroaction, avant optimisation des paramètres PID (Proportionnel, Intégral, Dérivé).

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

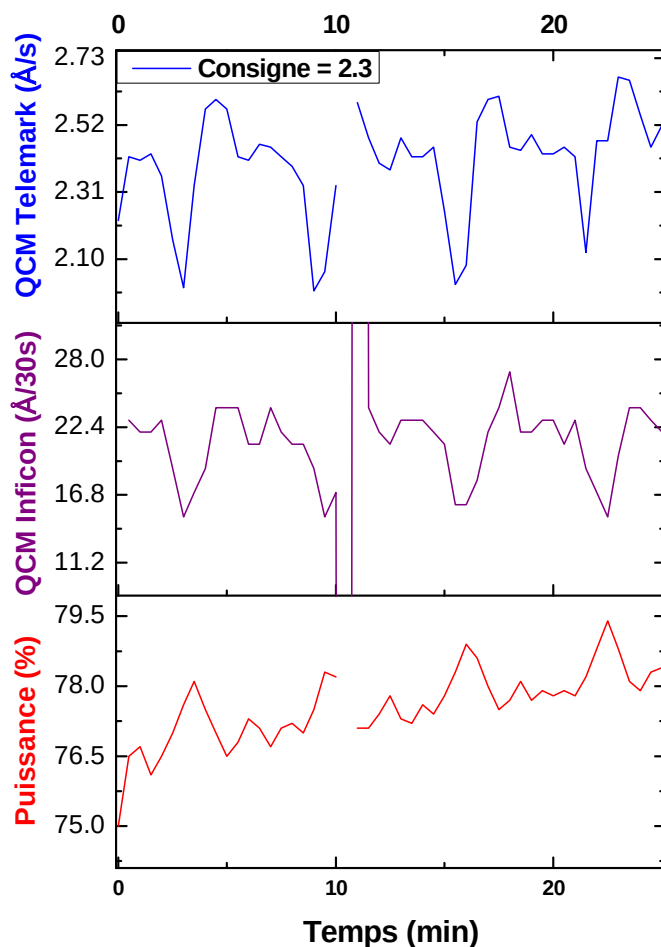


Figure II.38 : Régulation du canon à électrons à l'aide de la balance Télémark (balance basse de régulation) avec une consigne de 2.3 Å/s (paramètres PID non optimisés). Le suivi de la variation de la puissance du canon ainsi que des mesures avec la balance à quartz Inficon (balance haute en position échantillon) sont représentés.

La réponse globale de cette régulation est satisfaisante: la puissance du canon augmente avec le temps pour compenser la dérive à la baisse évoquée plus haut. Par contre la vitesse de croissance de Ti présente des creux périodiques liée aux effets thermiques évoqués plus haut.

Nous avons donc travaillé sur l'optimisation des paramètres d'acquisition de la boucle en faisant des moyennes glissantes sur un temps d'intégration ajustable, pour limiter les effets du bruit liés au faible flux de Ti. De plus, les paramètres propres de la balance à quartz associées aux différents matériaux (tooling factor, Z ratio, densité) ont été modifiés et ajustés, bien que ne correspondant pas au titane, afin d'optimiser le rapport signal/bruit de la mesure de vitesse de dépôt

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

La figure II.39 montre un essai de régulation de la vitesse de Ti avec les paramètres PID optimisés.

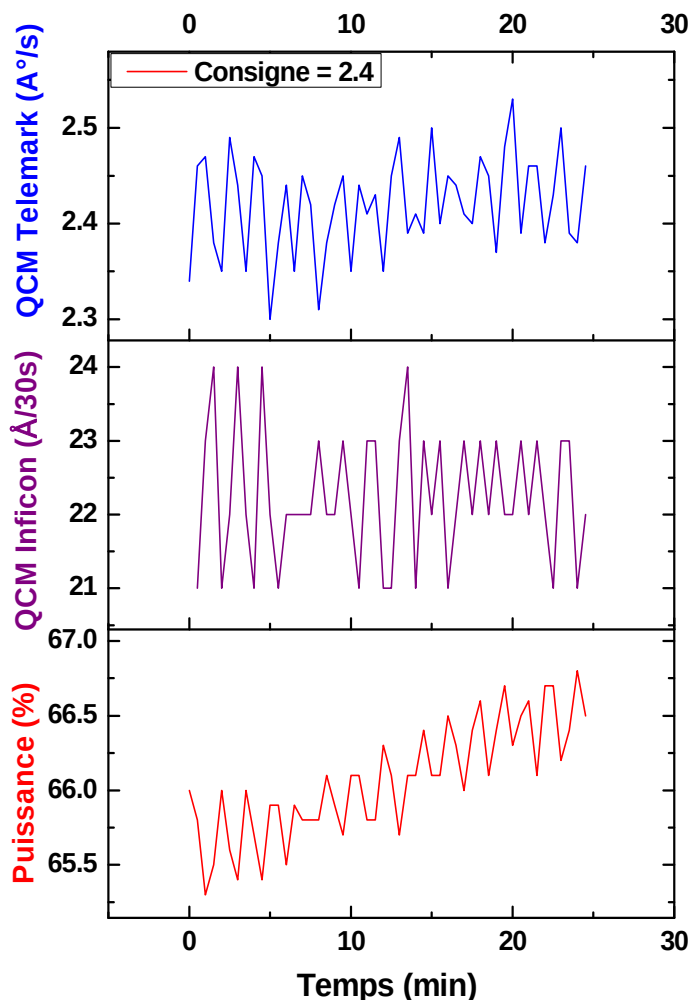


Figure II.39 : Régulation du canon à électrons avec la balance Télemark (balance basse de régulation) en utilisant les paramètres PID optimisés. Le suivi de la variation de la puissance du canon ainsi que des mesures de vitesse effectuées avec la balance Inficon (balance haute de mesure) sont également représentés.

En comparant cette régulation avec les paramètres PID optimisés à celle non optimisé (Fig. II.38 & II.39), on voit que cette régulation fonctionne mieux: la puissance du canon augmente progressivement pour compenser la dérive à la baisse de la vitesse de Ti liée au changement de forme de la charge, et la déviation standard de la vitesse de croissance de Ti à la valeur consigne est de moins de 5%, ce qui correspond au bruit de mesure de la balance. Cette boucle permet donc de tenir constante des consignes sur la vitesse de croissance. Elle ne permet cependant pas de gérer des sauts de grande amplitude dans les consignes de vitesse : la

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

gestion de tels sauts par la boucle de rétroaction conduit à des variations de la puissance du canon à électrons conduisant eux-mêmes à des variations dans la réponse de la balance qui déstabilisent la régulation.

Sur la base de ces résultats encourageant, nous avons étudié la réponse des balances à quartz en présence d'un flux de Ti dans une ambiance d'oxygène. Lors de la croissance des oxydes, le flux de Ti doit en effet être régulé en présence d'oxygène.

La figure II.40 montre l'évolution de la réponse de la balance basse (Télémark) de régulation exposée à un flux de Ti en fonction de la pression d'oxygène mesurée dans la chambre, au spectromètre de masse et à la jauge flux.

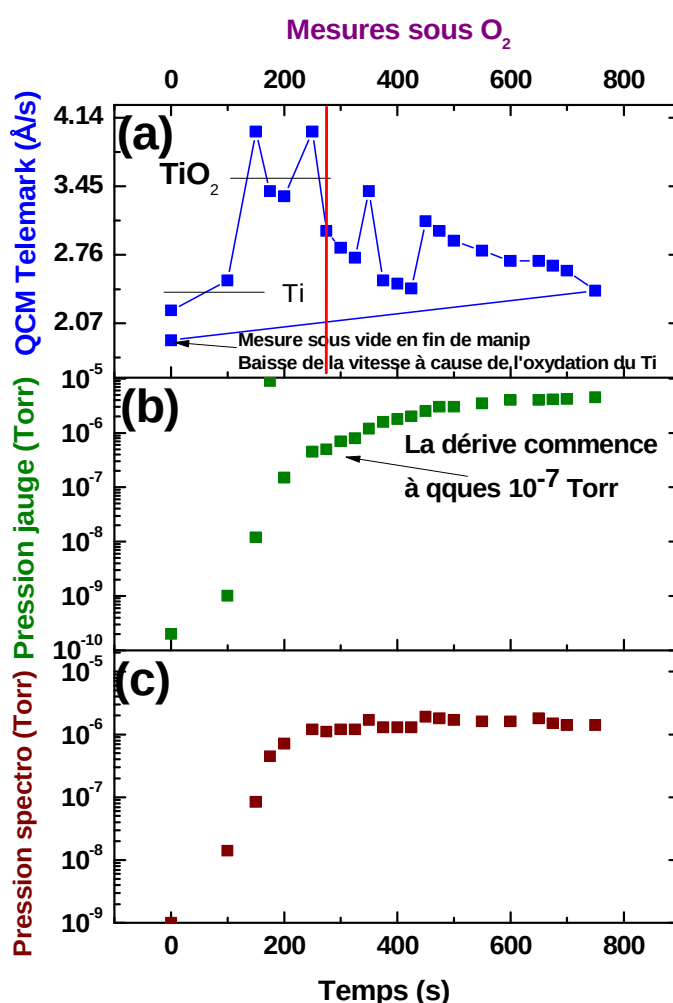


Figure II.40 : Mesures de la vitesse de dépôt de Ti à la balance à quartz Télémark (a) lors d'une rampe en pression d'oxygène. Cette dernière étant mesurée à la jauge flux(b) et au spectromètre de masse(c).

Aux faibles pressions d'oxygène, la vitesse mesurée par la balance augmente brutalement, et cette augmentation correspond au rapport des masses formulaires $m_{\text{TiO}_2}/m_{\text{Ti}}$.

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

Elle est liée à la réaction du Ti avec l'oxygène, sur la surface de la balance ou dans la chambre, pour former du TiO_2 (voir section II.4.2, similaire au cas du Ba et Sr). La vitesse de Ti reste ensuite stable puis commence à diminuer sensiblement quand la pression d'oxygène augmente dans la chambre. Cette diminution est liée à l'oxydation de la charge de Ti, et elle est similaire à celle observée pour la cellule de Ba.

Cette sensibilité de la vitesse de croissance de Ti à la pression d'oxygène constitue une difficulté pour la régulation, d'autant que dans le procédé de croissance des oxydes, il est nécessaire de faire varier la pression d'oxygène. La régulation est possible à faible pression d'oxygène, comme le montre la figure II.41.

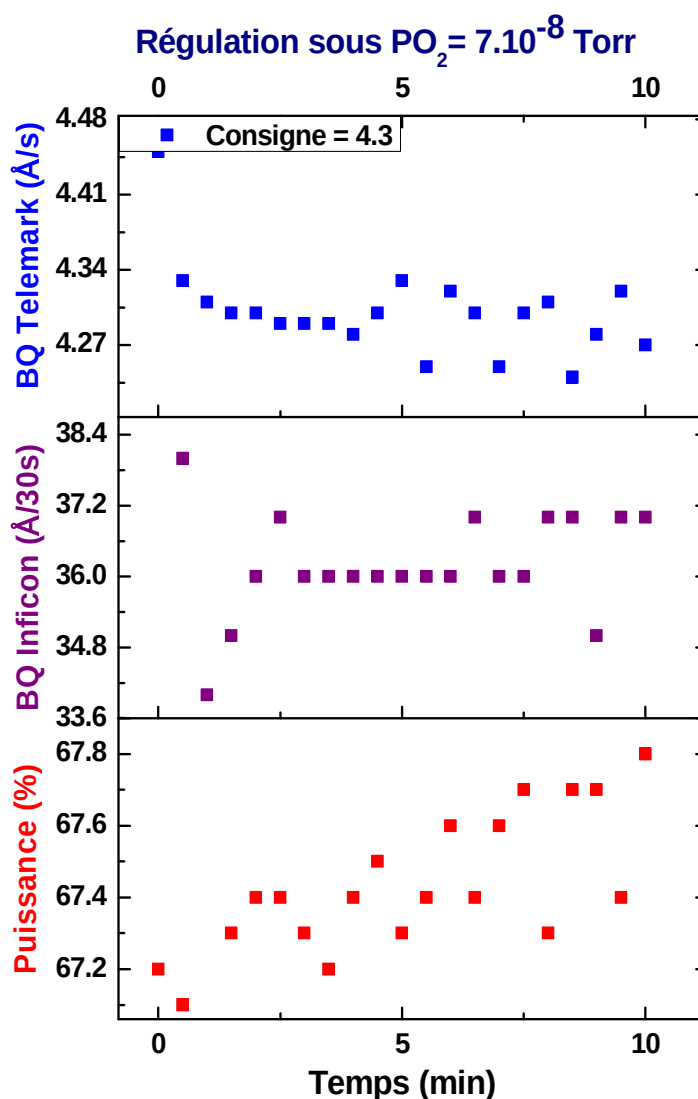


Figure II.41 : Régulation du canon à électrons avec la balance à quartz Télémart sous une pression d' O_2 de 7.10^{-8}Torr .

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

Cependant, la régulation ne fonctionne pas à plus forte pression d'oxygène, comme le montre la figure II.42.

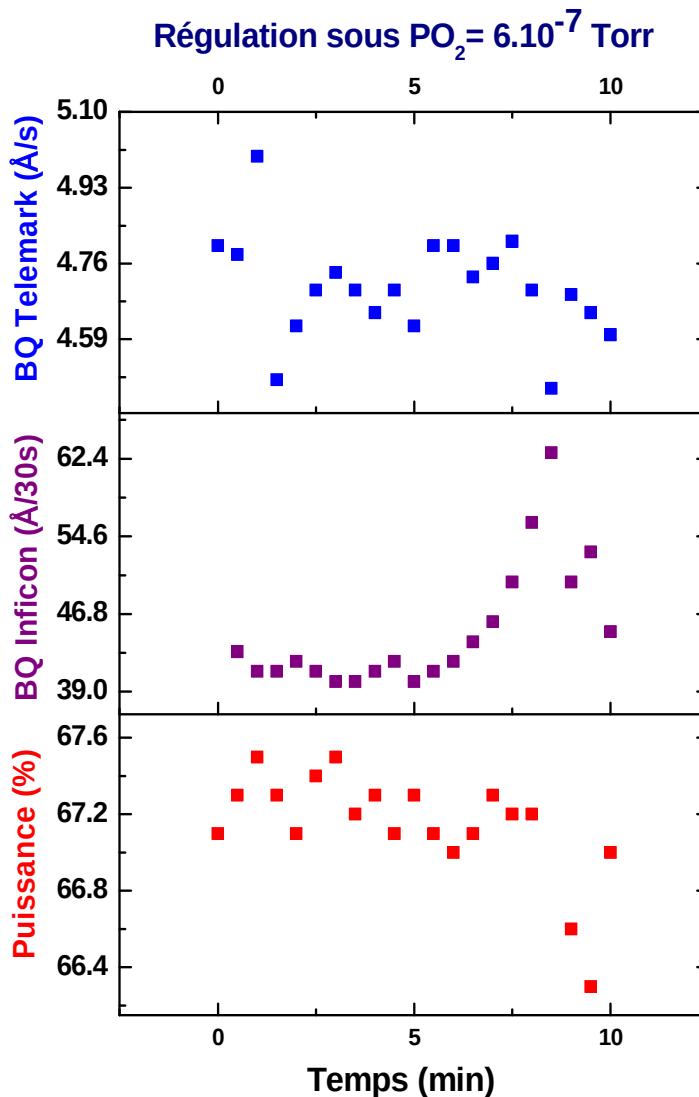


Figure II.42 : Régulation du canon à électrons avec la balance à quartz Télémart sous pression O_2 de 6.10^{-7} Torr.

Cette figure montre que l'évolution de la charge de Ti sous « forte » pression d'oxygène déstabilise la régulation. La régulation à la balance à quartz n'est donc pas suffisamment stable pour notre procédé. Ce problème pourrait être partiellement résolu en mettant en place un système de pompage différentiel au niveau de la balance à quartz pour l'isoler au maximum des fortes pressions d'oxygène et permettre cette régulation, ce qui ne

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

résoudrait la forte sensibilité de la balance aux variations thermiques liées à l'utilisation du canon.

Régulation au spectromètre de masse:

Le spectromètre de masse, dont le principe de fonctionnement est expliqué en annexe, est un outil extrêmement sensible permettant de faire des mesures de pression d'une grande précision. Étant donné qu'il est exposé en permanence aux flux provenant du canon, même cache fermé, une plaque à trous (Fig.II.43) est mise en place pour protéger les différents composants de la tête de détection, laissant passer qu'une proportion suffisante des flux, qui a été optimisé pour notre utilisation.

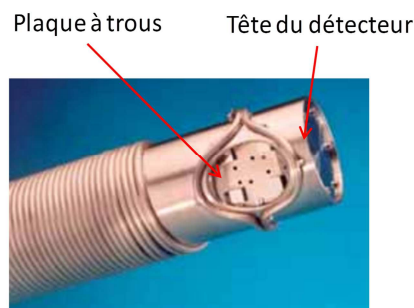


Figure II.43 : Tête détectrice du canon à électrons.

Nous avons mis au point une boucle de rétroaction sur la puissance du canon à électron en utilisant le spectromètre de masse. Le schéma fonctionnel de cette boucle de rétroaction est donné sur la figure II.44. Son principe, similaire à celui de la balance à quartz décrit dans la section II.4.3.c, est le suivant : Le spectromètre mesure le flux provenant du canon et traite ces mesures par son boîtier d'acquisition qui est commandé par le PC1, sur lequel est installé le logiciel de programmation du spectromètre. Ce dernier sert à choisir le mode de détection (SEM ou Faraday), paramétrer le spectromètre ainsi qu'à afficher les mesures. Le signal du spectromètre est transformé en un signal 0-10 V proportionnel à une pression partielle d'éléments, qui est transmis au régulateur, lui-même relié à la supervision (PC2). Les flux souhaités sont préalablement calibrés et associés à la valeur numérique de consigne (en unité arbitraire). Cette consigne est envoyée au régulateur qui contrôle l'alimentation du canon à électrons grâce à un signal 0-10 V et qui ajustera sa puissance de sortie jusqu'à atteindre la consigne en fonction des PID.

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

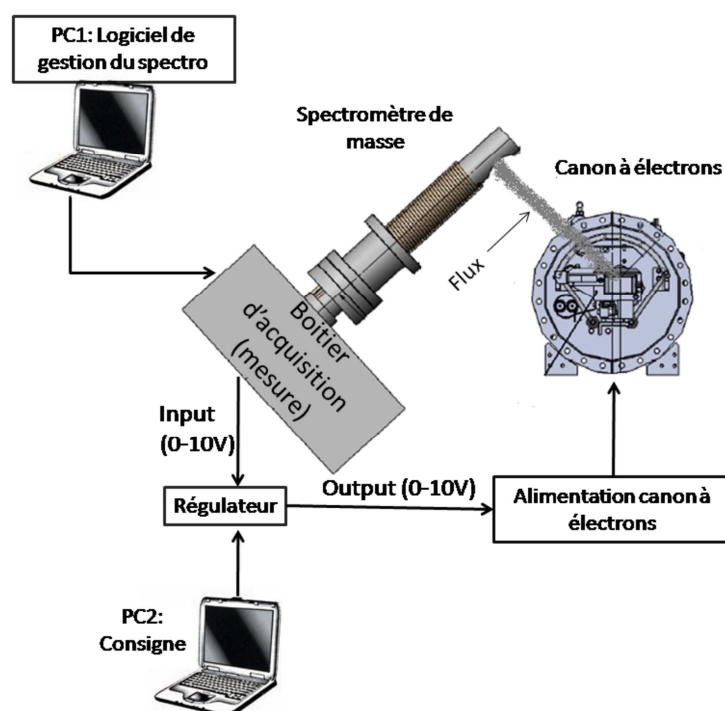


Figure II.44 : Boucle de rétroaction de la régulation du canon à électrons par le spectromètre de masse.

Avec cette boucle, la régulation du flux de Ti (sur le pic de la masse 48 correspondant au Ti atomique) fonctionne parfaitement bien, comme le montre la figure II.45.

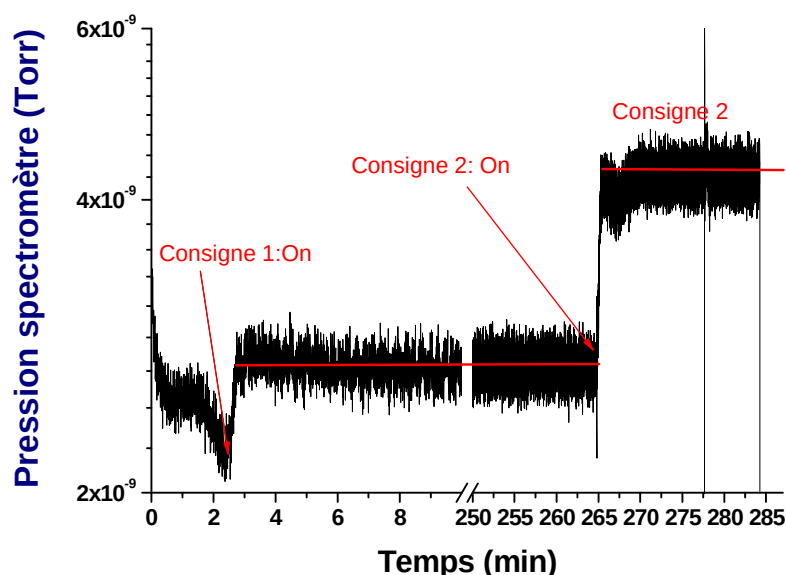


Figure II.45 : Régulation du flux de titane au spectromètre de masse ($M=48$) avec deux consignes différentes montrant un temps de réponse court et des transitoires peu marqués.

La régulation permet d'atteindre rapidement des consignes cibles même éloignées de la pression de Ti initiale. Les transitoires sont très courts et peu marqués, et la régulation est

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

stable dans le temps. Il est donc possible de réguler le flux de Ti sous ultravide en utilisant le spectromètre de masse.

Comme dans le cas de la balance à quarte, la situation devient plus compliquée lorsqu'il s'agit de réguler le flux de Ti sous pression partielle d'oxygène. En effet, tout d'abord, nous utilisons la masse 48 pour la mesure de la pression de Ti. Or cette masse correspond également à celle de l'ozone, et la figure II.46 montre que de l'ozone est formée dans la cage de détection du spectromètre lorsque celui-ci est exposé à de l'oxygène dans le réacteur.

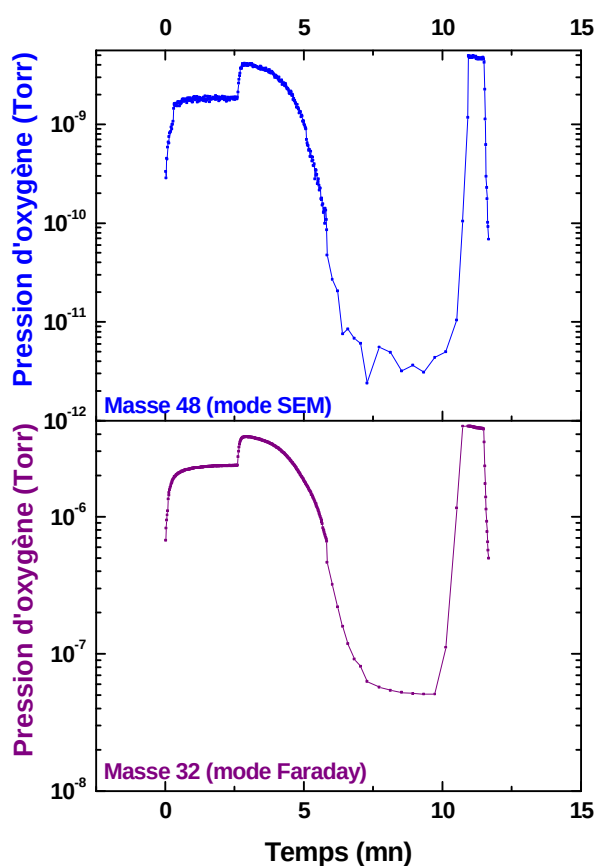


Figure II.46 : Réponse du spectromètre sous O_2 sans titane. On voit la même tendance sur la masse 48 (celle du Ti) et sur la masse 32 correspondant à O_2 .

On voit que la réponse à la masse 48 suit exactement la réponse de l'oxygène à la masse 32 alors même qu'il n'y a pas de Ti dans la chambre. La masse 48 n'est donc pas utilisable pour mesurer le Ti sous oxygène.

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

Pour savoir quelle masse utiliser pour la mesure du Ti sous oxygène, nous avons mesuré différentes masses auxquelles le Ti est susceptible de répondre en exposant le spectromètre de masse à différentes pressions partielles d'oxygène. Les résultats de ces mesures sont présentés sur la figure II.47.

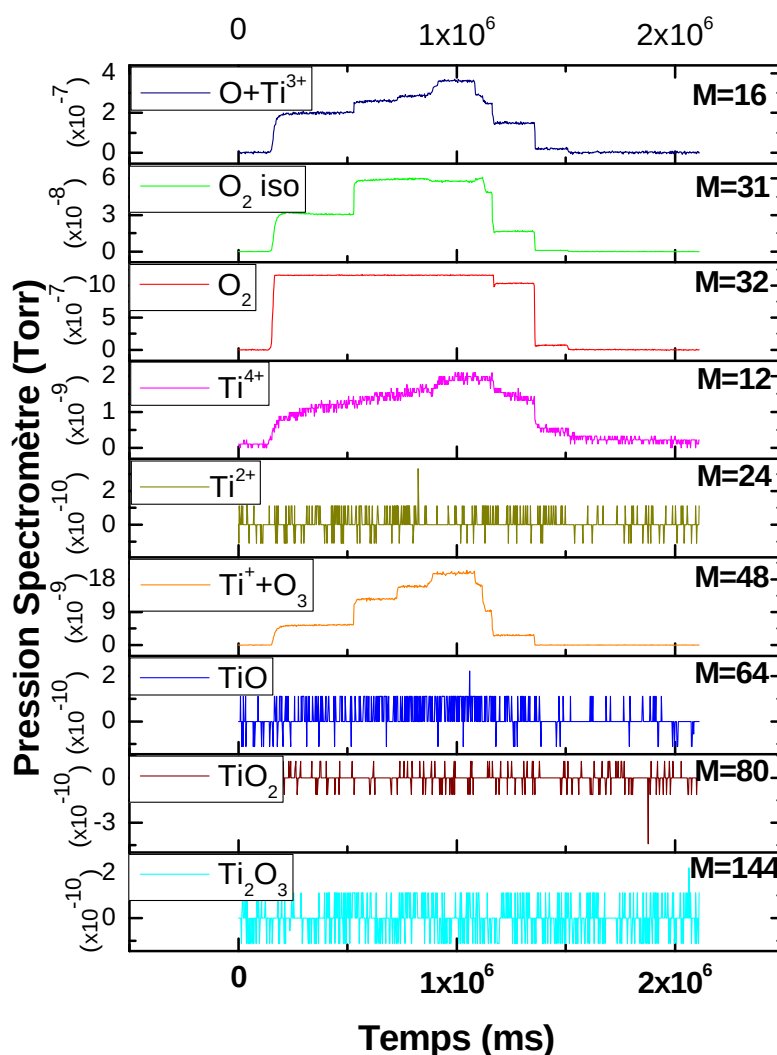


Figure II.47 : Suivi des différentes masses en fonction de la pression d'oxygène (sans évaporation du titane).

Cette figure indique que la masse 24, correspondant à des ions Ti^{2+} , ne répond pas lorsque le spectromètre est exposé à une pression partielle d'oxygène, même forte. Cette masse est donc a priori utilisable pour la régulation du Ti à l'aide du spectromètre de masse. Nous avons procédé à des mesures en présence de Ti et d'oxygène, sous différentes pressions d'oxygène. Les résultats sont présentés sur la figure II.48.

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

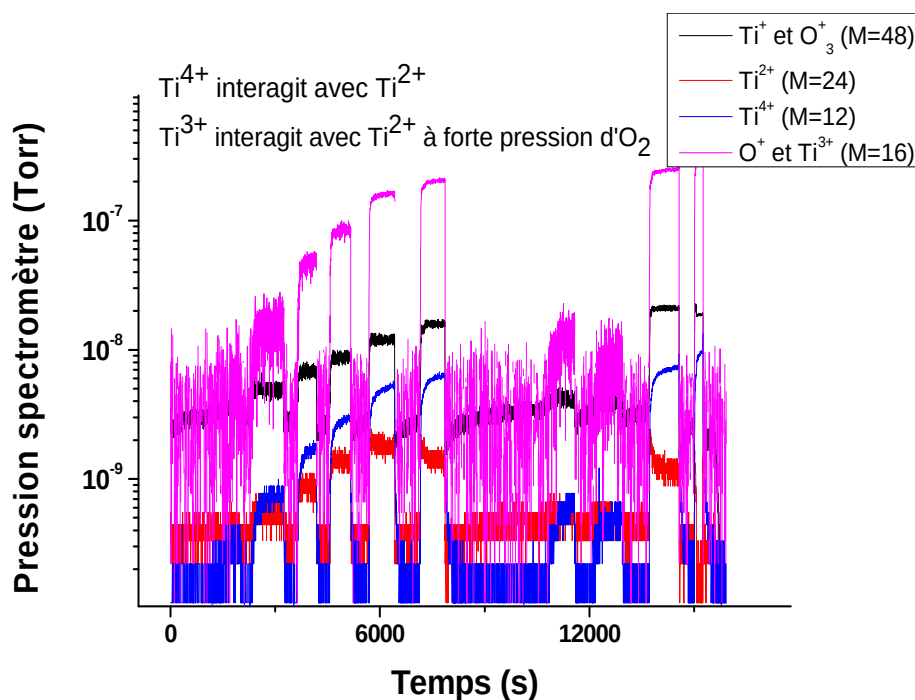


Figure II.48 : Suivi au spectromètre des pressions de différentes masses relatives aux sous-espèces de Ti (Ti^+ , Ti^{4+} , Ti^{2+} , Ti^{3+}) en variant la pression d'oxygène (M=16 et 48).

Cette figure indique qu'à flux de Ti constant, la pression mesurée sur la masse 24 dépend fortement de la pression d'oxygène. Cette dépendance est liée au fait que les ions Ti^{2+} interagissent avec l'oxygène pour former d'autres ions Ti, dans la cage du détecteur. Ces interactions sont illustrées par les transitoires pointés sur la figure II.49. Ainsi par exemple, à forte pression d'oxygène, la formation d'ions Ti^{3+} et Ti^{4+} au détriment des ions Ti^{2+} est un signe que le degré d'oxydation du Ti augmente, c'est-à-dire que le Ti s'oxyde :

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

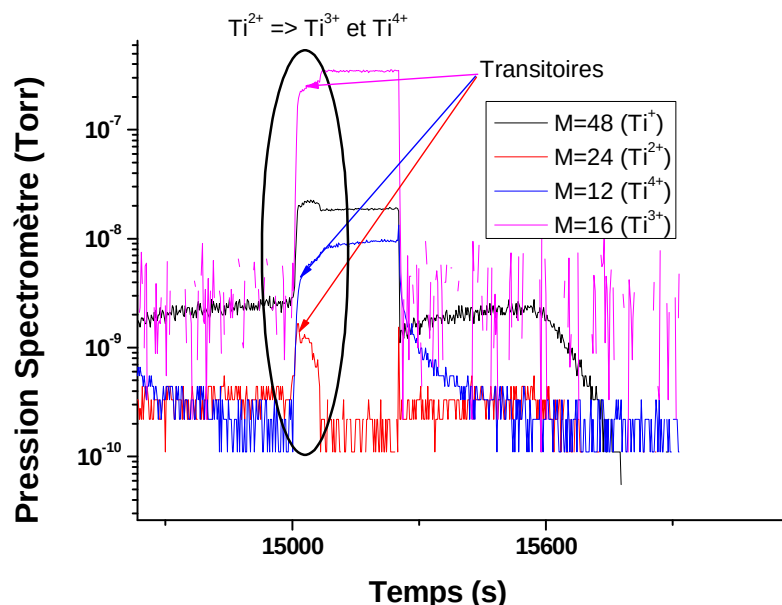


Figure II.49 : Suivi des différentes sous-espèces du Ti (Ti^+ , Ti^{2+} , Ti^{3+} , Ti^{4+}) lors de l'application d'un « créneau » de pression d'oxygène.

Dans la cage du détecteur, la présence d'ions Ti^{2+} résulte de la dissociation d'espèces TiO . Quand la quantité d'oxygène augmente, des espèces plus oxydées comme TiO_2 (Ti^{4+}), Ti_2O_3 (Ti^{3+}) peuvent se former dans le détecteur, être craquées et donner lieu à la détection de différents ions. Ces effets rendent impossible la mise en place d'une régulation sur le flux de Ti avec le spectromètre de masse sous oxygène, car la réponse de l'instrument de mesure dépend de la pression d'oxygène. La Fig. II.50 montre comment la régulation est perturbée lors de l'injection d'oxygène dans la chambre.

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

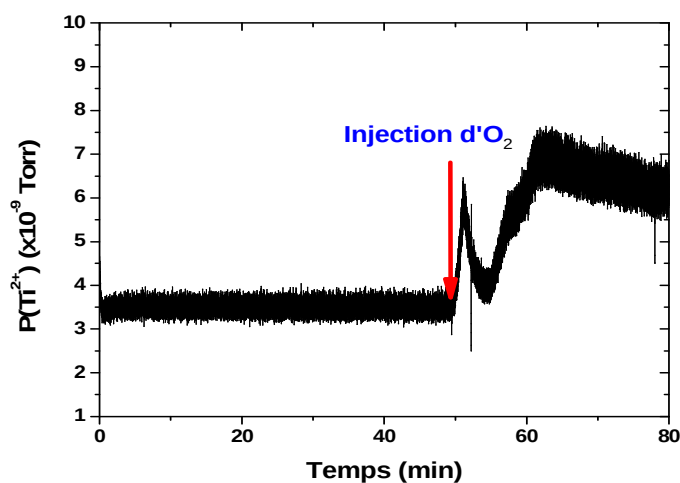


Figure II.50 : Régulation du titane (Ti^{2+}) sans oxygène au spectromètre de masse, puis modification du flux après l'injection d'oxygène.

Nous avons essayé de modifier les paramètres du spectromètre de masse pour limiter ces effets d'interactions sous oxygène entre les différentes sous-espèces de Ti, en augmentant la tension multiplicatrice de 900V à 1600V (la limite étant de 2000V) afin d'améliorer la sensibilité du détecteurs pour mesurer les masses des différentes sous espèces du titane à l'état de traces, mais sans succès. Il n'est donc pas possible dans l'état actuel de notre réacteur de réguler le flux de Ti émanant du canon en utilisant le spectromètre de masse.

II.4.3.d) Perspectives:

Afin de parvenir à réguler à l'aide du spectromètre les faibles flux du titane évaporé par le canon, qui sont sensibles à l'oxygène, plusieurs solutions peuvent être testées:

- ❖ Isoler le spectromètre de l'oxygène en mettant un pompage différentiel au niveau de la tête détectrice pour s'affranchir des effets de l'oxygène discuté précédemment.
- ❖ Augmenter le flux mesuré pour améliorer la sensibilité de la détection du spectromètre en optant pour des creusets de plus grande capacité. Pour adapter de tels flux à nos faibles vitesses de croissance, on peut concevoir une plaque trouée qui réduira le flux sur l'échantillon.

De telles solutions sont intéressantes à développer de toutes façons pour les éléments très réfractaires que nous souhaitons évaporer au canon (Hf , Al_2O_3 , Gd_2O_3 ,...). Cependant, pour le Ti, dont la température d'effusion permet théoriquement d'envisager l'utilisation de cellules

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

de Knudsen, il est intéressant de chercher des creusets non réactifs. C'est l'objet de la section suivante.

II.4.3.e) Recherche d'un creuset inerte pour la cellule Ti:

La cellule à effusion est le système d'évaporation idéal dans un environnement EJM, notamment car elle procure un flux extrêmement stable au cours du temps si elle est bien conçue. Sur la base de ce constat, nous avons testé différents types de creusets et de liner (système contenant la charge qui s'insère dans le creuset pour le matériau à évaporer n'entre pas en contact avec ce dernier) pour l'évaporation du Ti. Ces essais sont relatés dans cette section.

Test de liner en alumine:

L'alumine est un matériau très stable jusqu'à au moins 2000°C, et a donc été testé pour l'évaporation du Ti. Dans nos tests, un liner a été inséré dans un creuset en tantale, et les flux de titane ont été calibrés. L'évolution du flux en fonction de la température est représentée sur la figure II.51.

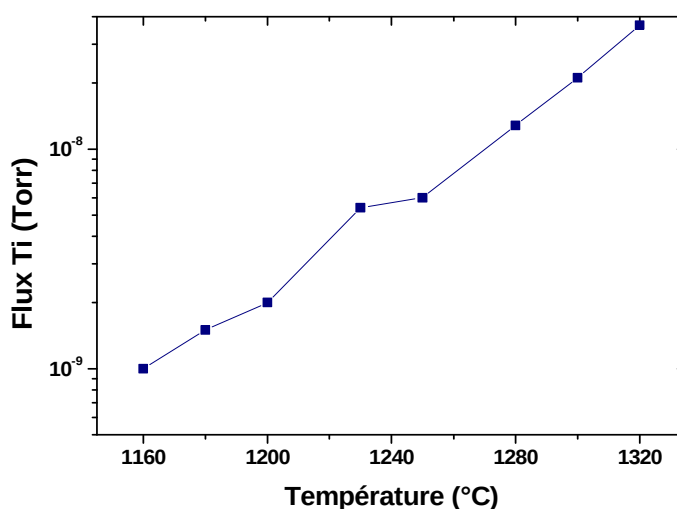


Figure II.51 : Étude du flux de titane en fonction de la température (titane évaporé avec un liner en alumine).

La réponse de la cellule est à priori étonnante: des flux de Ti de $3 \cdot 10^{-9}$ Torr sont obtenus dès 1230°C, alors qu'il faut monter au-delà de 1400°C dans un creuset en Ta pour obtenir le même flux. Des essais de croissance de STO menés avec cette cellule ont abouti à des échantillons complètement amorphes. Nous avons procédé à des analyses XPS d'une

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

couche mince de 30 nm de Ti déposées sur substrat de Si avec cette cellule, afin de comprendre l'origine de ces problèmes. Les résultats de ces analyses sont présentés sur la Fig.II.52.

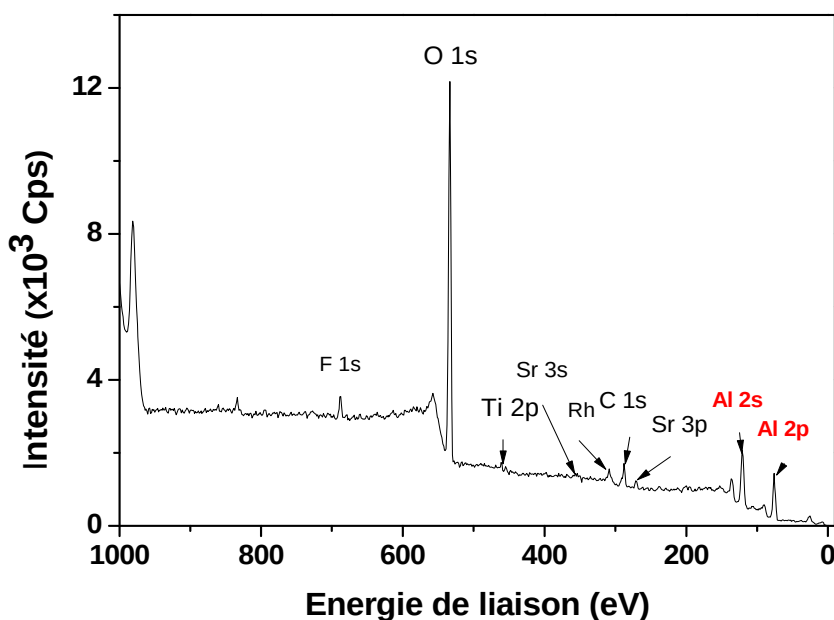


Figure II.52 : Analyse XPS menée sur une couche de 30nm de Ti évaporé avec un liner en alumine, déposée sur substrat STO. On voit les pics relatifs à l'Al montrant une évaporation significative du liner.

Les résultats montrent qu'il n'y pas de Ti dans la couche mince, mais une signature marquée de la présence d'Al. On a donc évaporé essentiellement de l'aluminium, et quasiment pas de titane, ce qui montre que ce dernier a réagi avec le liner. A noter que les flux obtenus avec le liner, beaucoup plus forts que ceux obtenus à température équivalente sans le liner, soulevait déjà un doute quant à de possibles réactions Ti-liner. Les potentiels d'oxydo-réduction de quelques métaux sont donnés dans le Tableau II-2.

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

Ion	Oxyde	Potentiel redox
Ti ⁺	TiO	-0.9 V
Ti ³⁺	Ti ₂ O ₃	-1.37 V
Ti ²⁺	TiO ₂	-1.63 V
Al ³⁺	Al ₂ O ₃	-1.662 V
Mg ²⁺	MgO ₂	-2.372 V
Mg ⁺	MgO	-2.7 V

Tableau 0-2 : Les potentiels de redox des différents ions.

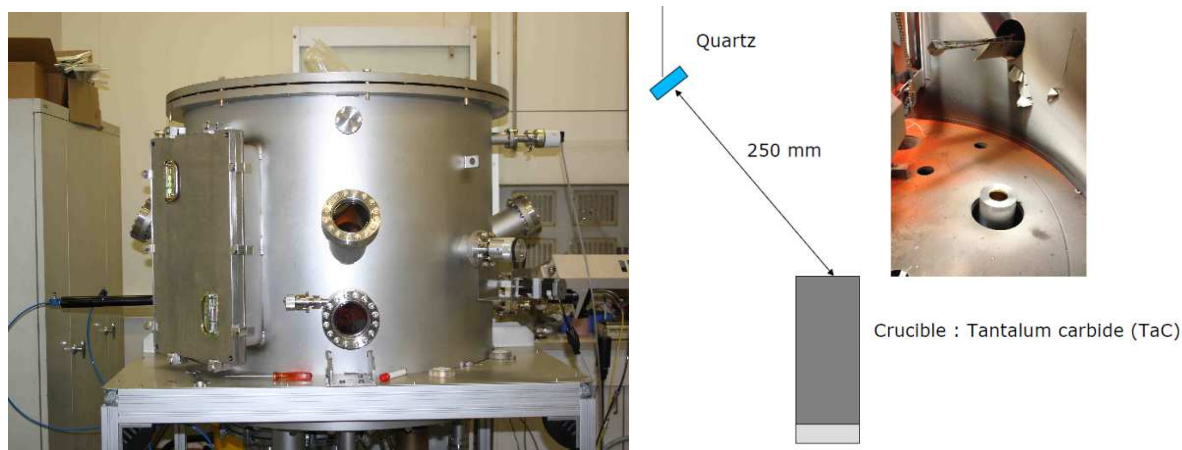
On voit en particulier que l'oxyde de titane TiO₂ est plus stable que l'oxyde d'aluminium, ce qui peut expliquer pourquoi il a réagi avec le creuset en Al₂O₃, pour former un oxyde de Ti. Cette étude montre qu'un liner en alumine ne peut être une solution à l'évaporation du titane.

Creuset en TaC:

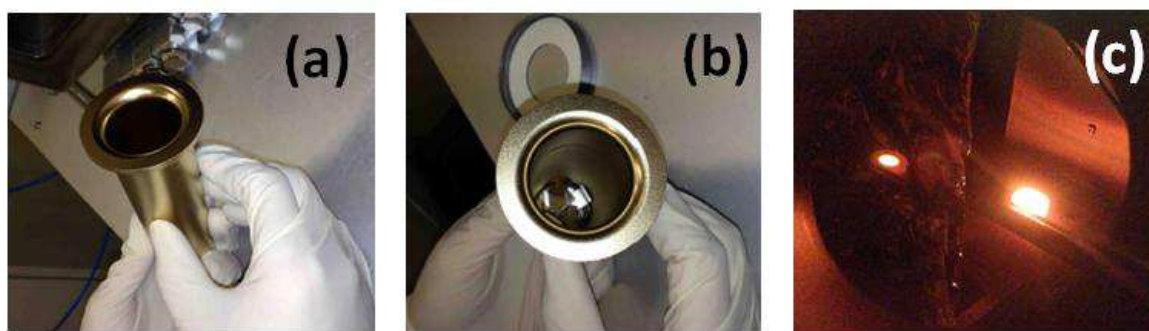
Le TaC est un matériau extrêmement dur (utilisé pour des applications au sciage) et réfractaire (température d'évaporation 3880°C). C'est donc un matériau potentiellement intéressant pour l'évaporation du Ti. Nous avons donc testé des creusets en graphite pyrolytique recouvert par un revêtement de quelques centaines de µm en TaC.

Les tests d'évaporation de titane avec un creuset en TaC ont été effectués dans une chambre test chez RIBER (Fig.II.53) par David Esteve. La cellule est calibrée et les flux sont mesurés à l'aide d'une balance à quartz.

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes



Avant les tests, le creuset en TaC était d'une couleur dorée et d'une masse de 138g. 15.4g de titane ont été placés dans le creuset. La cellule a été montée à 1550-1600°C (Fig. II.54).



Le Ti a été évaporé pendant 3 jours dans ces conditions, puis le creuset a été sorti pour vérification. Nous avons alors constaté qu'il avait changé de couleur, tant à l'intérieur que sur sa surface externe. L'insert qui servait à fixer le creuset à la cellule a également changé de couleur comme on peut le voir sur la figure II.55.

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

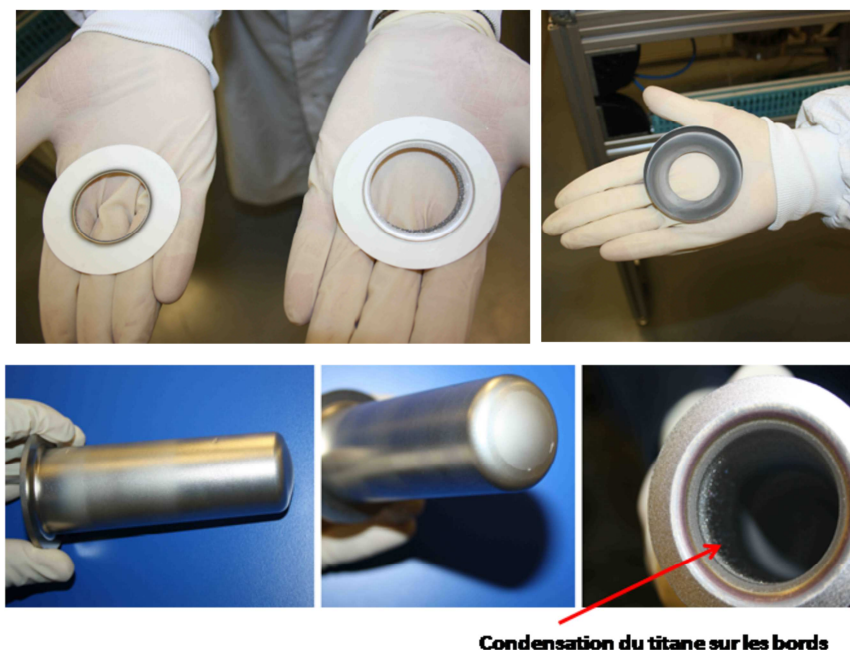


Figure II.55 : État du creuset après 3 jours d'évaporation.

Le changement de couleur du creuset a été attribué à une dégradation du revêtement en TaC, et cette solution a donc été abandonnée.

Creuset en Tungstène:

Le tungstène (température d'évaporation 3422°C) est également un matériau pouvant être utilisé pour la fabrication de creusets pour cellule à effusion. Des creusets en W ont d'ailleurs été utilisés par une équipe du CEA Saclay¹⁶⁸ pour équiper des cellules de Knudsen pour le Ti pour fabriquer des couches minces de BTO/STO. Nous avons contacté cette équipe (A. Barbier), qui nous a indiqué qu'elle utilisait une température d'évaporation de 1270°C pour le Ti et des vitesses de croissance très lente. Cette température est nettement inférieure à celle nécessaire dans nos conditions de croissance ($>1400^{\circ}\text{C}$), mais nous avons décidé de tester les creusets en tungstène. RIBER nous a donc fourni des creusets en Tungstène de 12cc pour test dans notre cellule haute température.

La cellule s'est avérée très stable à long terme, et nous a permis de fabriquer des couches minces de titanates de bonne qualité exemptes de toute contamination au W. Nous avons relevé sur une période de 2 mois les variations du flux de Ti avec la température de la cellule. Les résultats sont présentés sur la figure II.56.

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

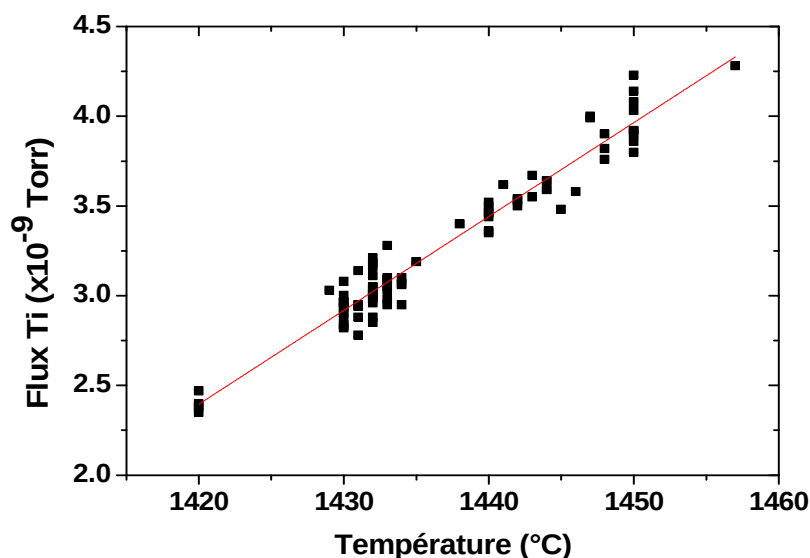


Figure II.56 : Variation du flux de Ti en fonction de la température sur 60 jours.

Cette dépendance est très linéaire, ce qui est un signe du bon comportement de la cellule. L'évolution du flux de Ti en fonction des jours à température constante (1430 $^{\circ}\text{C}$) est tracée sur la figure II.57.

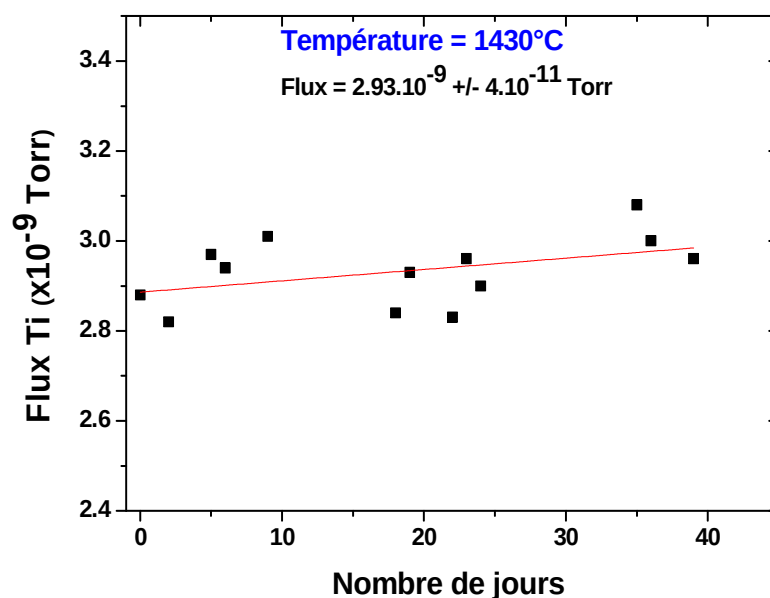


Figure II.57 : Étude de la stabilité du flux de titane sur une période de 40 jours.

Sur la figure II.58, on voit que l'écart type à la valeur moyenne des flux est très faible pour le titane (<5%), ce qui témoigne d'une cellule très stable sur plus de 40 jours et des températures reproductibles.

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

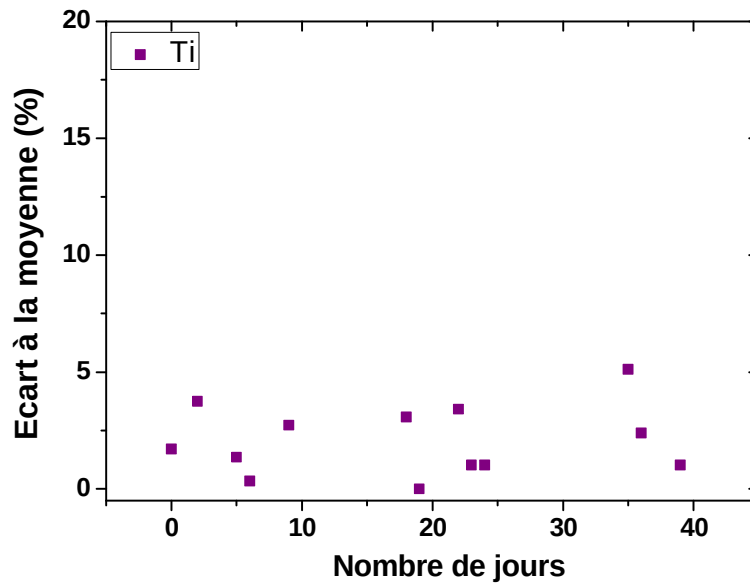


Figure II.58 : Écarts type aux flux ciblé (3.10^{-9} Torr) pour la cellule Ti.

La figure II.59 représente la variation de la vitesse du titane mesurée à la balance à quartz (Inficon) en fonction de la pression d'oxygène. On voit que le titane évaporé par la cellule à effusion n'est pas sensible à l'oxygène car il ne varie pas en fonction de la pression, contrairement à celui évaporé par le canon à électrons mais aussi par rapport au baryum et au strontium. Cela pourrait provenir du fait que le titane est mieux protégé de l'oxydation dans une cellule à effusion et moins réactif avec l'oxygène que quand il est évaporé au canon.

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

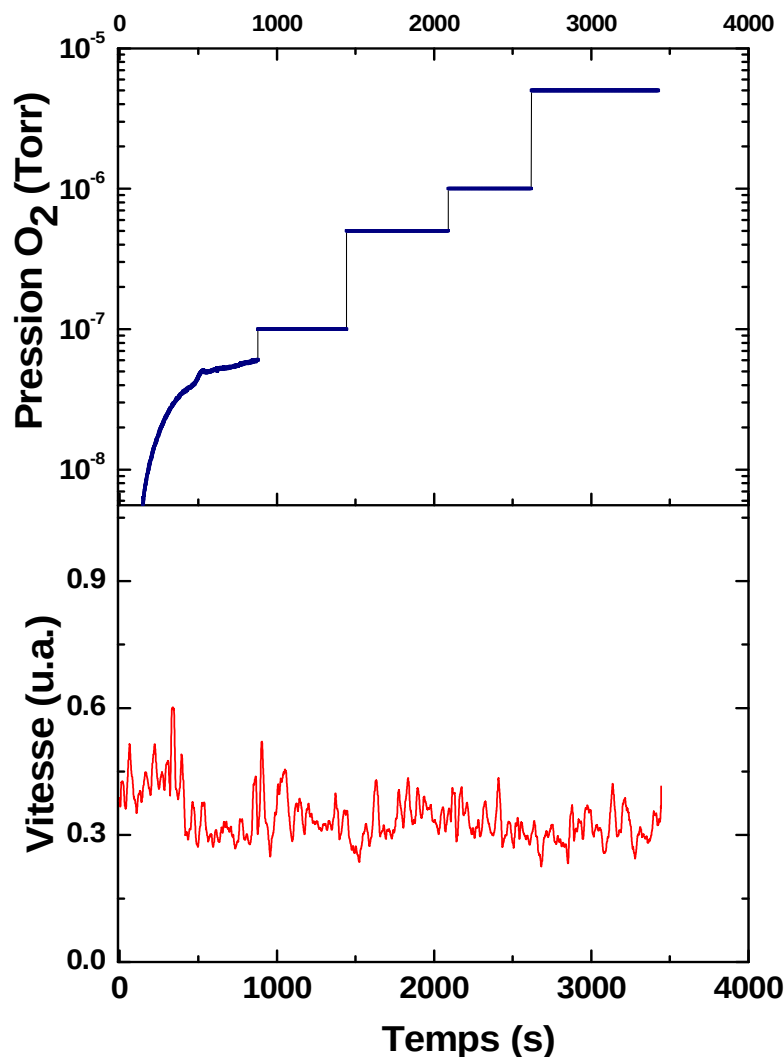


Figure II.59 : Mesures de la vitesse du Ti à la balance à quartz (inficon) sous différentes pressions d'oxygène.

En conclusion, l'utilisation d'une cellule à effusion haute température équipée d'un creuset en Tungstène donne d'excellents résultats pour l'évaporation du Ti : le creuset est inerte vis à vis du matériau à évaporer et ne se dégrade pas au cours du temps. Le flux de Ti est extrêmement stable sur plusieurs mois et est insensible à la pression d'oxygène. Notre étude montre que cette solution est parfaitement adaptée à l'évaporation du Ti dans un environnement EJM.

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

II.5) Conclusions et Perspectives:

Nous avons montré dans ce chapitre la conception du nouveau bâti RIBER COMPACT 21 oxyde. Nous avons testé plusieurs solutions pour résoudre les problématiques de la croissance des oxydes, et spécialement des titanates, qui sont : l'évaporation du titane, des éléments métalliques (Sr et Ba) ainsi que le contrôle de la pression d'oxygène dans la chambre de croissance.

Nous avons mis au point une cellule d'oxygène permettant de contrôler finement et sans overshoot la pression d'oxygène injectée dans le réacteur.

En ce qui concerne l'évaporation du Ba et du Sr, nous avons vu que les charges s'oxydent en présence d'oxygène. Le strontium est particulièrement sensible et présente une plus grande instabilité. Pour remédier à ces problèmes, l'utilisation de cellules de type DZMM est particulièrement efficace. RIBER travaille actuellement sur l'amélioration du design de ces cellules pour augmenter le DT et isoler au mieux, grâce à des inserts adaptés, la charge de l'oxygène dans la chambre.

Diverses techniques d'évaporation du titane ont été testées. L'évaporation à l'aide de la Ti-Ball n'a pas abouti à cause de sa forte dérive et la faible durée de vie de la charge. Il n'a pas été possible de mettre en place des systèmes de régulation efficace sous oxygène du flux émanant du canon à électron.

Enfin, nous avons testé l'évaporation du titane à l'aide d'une cellule à effusion. L'utilisation de liners en Al_2O_3 est inadaptée, mais nous avons montré qu'une cellule haute température équipée d'un creuset en Tungstène donnait d'excellents résultats. Nous envisageons dans un futur proche d'améliorer encore notre contrôle de la stœchiométrie des oxydes en adaptant à notre réacteur un système de mesure des flux par absorption atomique à l'aide d'un spectromètre. Les études de M.E.Klaudsmeier-Brown & al.¹⁶⁹ et de Hideki Yamamoto & al.¹⁷⁰ ont montré l'efficacité de cette technique pour la calibration des flux pour la fabrication d'un alliage complexe tel que BiSrCaCuO . Le principe de fonctionnement de cette technique est expliqué en annexe. Un tel système devrait permettre de contrôler à l'aide d'une boucle de rétroaction insensible à la pression d'oxygène les flux émanant du canon à électron et des cellules à effusion. Par ailleurs, ces systèmes sont multicanaux et permettent

Chapitre II: Développement technique de l'EJM pour la croissance des oxydes

donc de contrôler simultanément les flux émanant de plusieurs sources. Nous envisageons leur utilisation « en direct » pendant la croissance pour contrôler au mieux la stœchiométrie des alliages et éviter les dérives liées à l'instabilité des sources et à la sensibilité des charges à l'oxygène.

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

Chapitre III : Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

III.1) Introduction	87
III.2) Homoépitaxie de STO sur STO	87
III.2.1) Préparation de la surface	88
III.2.2) Détermination de la stœchiométrie cationique du STO	89
III.2.2.a) Méthode de reconstruction de surface par RHEED	89
III.2.2.b) Méthode des oscillations d'intensité RHEED	91
III.2.2.c) Analyse de la structure	91
III.2.3) Conditions de croissance de STO sur STO	91
III.3) Présentation du système épitaxial STO/Si:	96
III.4) État de l'art de la croissance de STO/Si et état des lieux à l'INL au début de la thèse	97
III.4.1) Préparation de la surface du Si	98
III.4.1.a) Traitement chimique	98
III.4.1.b) Passivation de la surface Si(001) au strontium	99
III.4.2) La fenêtre de croissance	102
III.4.3) Méthodes de croissance de STO/Si	105
III.4.3.a) Croissance directe	105
III.4.3.b) Croissance par KCSD	106
III.4.4) Défauts caractéristiques dans les couches minces de STO/Si	107
III.5) Contrôle et effet de la stœchiométrie lors de la croissance de STO/Si	110
III.5.1) Effet de la stœchiométrie cationique	110
III.5.1.a) Stœchiométrie cationique, composition et cristallisation du STO	110
III.5.1.b) Effet du recuit de recristallisation après l'étape 1	130
III.5.1.c) Optimisation de l'excès en Sr nécessaire à la cristallisation	133
III.5.2) Contrôle de l'oxydation des couches minces de STO/Si	137
III.6) Intégration d'oxydes fonctionnels sur des pseudosubstrats de STO/Si	141
III.6.1) Stabilité thermique des couches de STO/Si	141
III.6.2) Croissance de STO sur substrats de 2 pouces	143

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

III.6.3) Épitaxie de STO sur substrat SOI _____	144
III.6.4) Démonstrations de l'intégration de quelques oxydes fonctionnels sur des templates _____	145
III.6.4.a) Épitaxie de BTO par EJM sur STO/Si et STO/SOI _____	145
III.6.4.b) Épitaxie d'oxydes fonctionnels par d'autres techniques que l'EJM sur des templates de STO/Si _____	146
III.7) Conclusion du chapitre _____	147

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

III.1) Introduction:

Dans ce chapitre nous allons détailler la croissance par épitaxie par jet moléculaire (EJM) de STO sur Si(100) et sur SOI (silicium sur Isolant). Comme expliqué au chapitre I, le STO revêt une importance particulière car il est utilisé sous forme massive comme substrat pour la croissance d'un grand nombre d'oxydes fonctionnels (ferroélectriques, ferromagnétiques,...). La fabrication de templates de STO/Si permet d'envisager l'intégration de ces oxydes sur silicium. La croissance de STO sur Si nécessite une étape de préparation et de passivation de la surface du silicium ainsi que des conditions de début de croissance très spécifiques, qu'on détaillera dans ce chapitre, afin d'éviter ou de limiter les réactions chimiques à l'interface oxyde/Si.

Après avoir présenté les conditions d'homoépitaxie de STO sur STO par EJM, nous décrirons la préparation et la passivation de la surface Si, primordiale pour démarrer la croissance de STO/Si. Ensuite nous présenterons le procédé de croissance préalablement établi à l'INL, qui a été réadapté et optimisé dans le cadre de cette thèse, suite notamment aux améliorations techniques que nous avons apportées au réacteur. Nous avons également étudié l'influence de différents paramètres de croissance (stœchiométrie Sr/Ti, conditions d'oxydation utilisées,...) sur la qualité structurale du STO. Ces résultats sont présentés dans ce chapitre. Enfin, dans le cadre de différents projets, nous avons optimisé la croissance de STO sur des substrats de SOI visant à fabriquer des composants photoniques intégrés et des micro-leviers pour la récupération d'énergie vibratoire à base d'oxydes ferroélectriques et piézoélectriques. Ces études sont présentées ici.

III.2) Homoépitaxie de STO sur STO:

L'étude du système STO/STO est importante et utile pour la croissance de STO/Si car elle permet:

- de déterminer les conditions optimales de croissance de l'oxyde sans la difficulté supplémentaire liée aux réactions d'interface entre STO et Si.
- de déterminer le rapport de flux Sr/Ti stœchiométrique (en étudiant les reconstructions de surface de l'oxyde et les paramètres de maille notamment).

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

III.2.1) Préparation de la surface:

Un traitement chimique des substrats de STO orientés (001) avec une solution tamponnée $\text{NH}_4\text{F}/\text{HF}$ solution (BHF) de pH 4.5 permet d'obtenir une surface terminée TiO_2 à 95%, alors que les substrats commerciaux présentent un mélange des deux terminaisons^{171,172,173,174}. À l'INL, nous utilisons une solution commerciale (*Honeywell*) AF 7:1 modified BOE (15% NH_4F and 5.2% HF). Suivant la méthode présentée par Koster et al.¹⁷⁴, le substrat STO est d'abord trempé dans l'eau désionisée (DI) dans un bain d'ultrasons afin d'accroître la sélectivité du traitement BOE grâce à la formation de groupes hydroxydes et carbonates sur les zones du substrat terminées SrO ($\text{Sr}(\text{OH})_2$ et SrCO_3), ce qui facilite leur dissolution dans l'acide. Le substrat STO est ensuite plongé ~20s dans cette solution puis rincé à l'eau DI. Suite à ce traitement chimique, le substrat est introduit dans la chambre de croissance et recuit à 600°C sous $\text{PO}_2 = 5.10^{-6}$ Torr environ pour éliminer les impuretés carbonées résiduelles et améliorer l'état de la surface (formation de marches macroscopiques par diffusion de surface). Nous observons au RHEED des lignes fines et nettes avec un très bon contraste ainsi que des lignes de Kikuchi témoignant d'une surface plate et d'une bonne qualité cristalline. Sur les azimuts [100] et [010], nous observons des reconstructions de demi ordre relatives aux domaines (2x1)+(1x2) caractéristique d'une surface STO terminée TiO_2 ou TiO_x et à une organisation des lacunes d'oxygènes de surface formées lors du recuit^{175,176,177,178}. Ces reconstructions de surface caractéristiques sont discernées par RHEED (voir Fig.III.1). Les deux terminaisons de surface peuvent aussi être distinguées par AFM à l'aide d'images de phases (en mode tapping)¹⁷⁹ ou de frictions (en mode contact), et leur morphologie de bord de marche par AFM¹⁸⁰. La morphologie de surface d'un substrat de STO soumis à ce traitement est présentée sur la figure III.2.

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

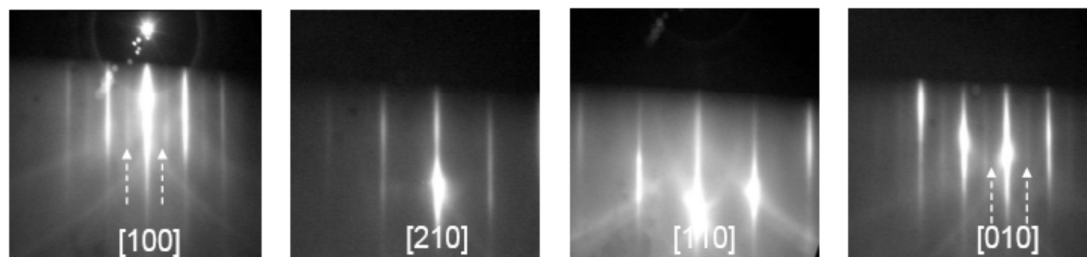


Figure III.1 : Diagrammes RHEED du substrat STO après traitement chimique et recuit sous oxygène in situ. Les flèches indiquent la reconstruction x2 le long des azimuts [100] et [010] (These G.Niu).

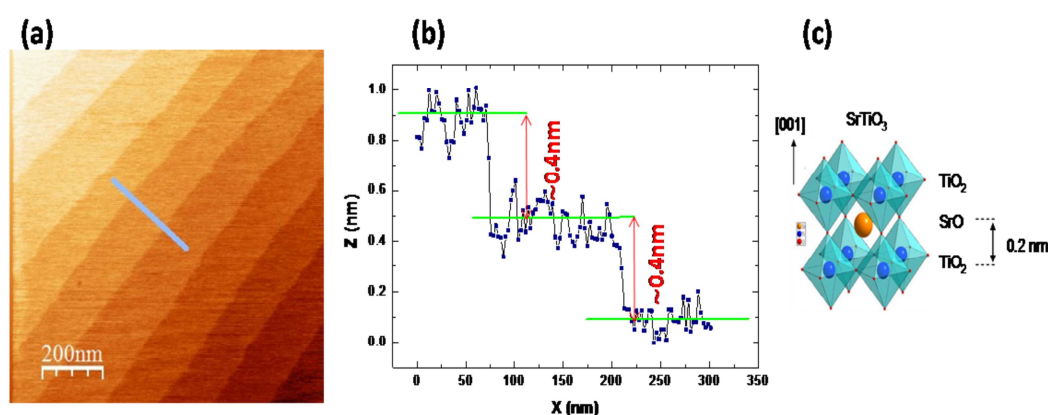


Figure III.2 : (a) Image AFM d'une surface de substrat de STO $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ avec terrasses (b) Profil correspondant à la ligne montrant des marches de hauteur $\sim 0.4\text{nm}$ correspondant à une maille atomique de STO (c).

À noter que si la terminaison TiO_2 de la surface de STO est maintenue lors de recuit sous vide ou sous atmosphère faiblement oxydante (de 0 à quelques 10^{-5} Torr, gamme caractéristique des pressions d'oxygène utilisées lors de l'EJM d'oxydes), des recuits sous atmosphère plus fortement oxydante tendent à conduire à des mécanismes de ségrégation de surface de Sr menant à la formation de SrO en surface^{172,174,181,182}. De tels recuits ont d'ailleurs été utilisés pour contrôler la terminaison de surface des substrats de STO¹⁷⁹.

III.2.2) Détermination de la stœchiométrie cationique du STO:

III.2.2.a) Méthode de reconstruction de surface par RHEED:

Le STO orienté (001) peut être épitaxié par EJM selon deux méthodes : en co-déposition en envoyant tous les éléments Sr, Ti et O en même temps ou bien en déposant couche par

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

couche alternant plans SrO et TiO_2 . L'un des intérêts du dépôt couche par couche est qu'il permet de mesurer le temps qu'il faut pour le dépôt de chaque plan (SrO et TiO_2) en se basant sur l'observation des reconstructions RHEED. En effet, la surface terminée TiO_2 du $\text{STO}(001)$ présente une reconstruction $\times 2$ sur l'azimut $[100]$, alors que la surface terminée SrO présente une reconstruction $\times 2$ sur l'azimut $[110]$ ^{183,184}. Pour déterminer les flux de Sr et de Ti correspondant à un alliage STO stœchiométrique, on ajuste ces flux en déposant alternativement du SrO et du TiO_2 , jusqu'à ce que les temps d'apparition des reconstructions sur les azimuts correspondant soient égaux (voir Fig.III.3). Dans notre réacteur, les conditions de stœchiométrie cationique sont obtenues pour un rapport de vitesse de croissance $\text{Sr}/\text{Ti}=1.35$ pour des vitesses mesurées à la balance à quartz lorsque le canon à électron est utilisé pour le Ti (Chapitre II): ce rapport ne correspond pas à une valeur absolue de la stœchiométrie mais à une valeur mesurée en utilisant un paramétrage de la balance à quartz permettant d'optimiser sa sensibilité), et à un rapport de flux nets mesurés à la jauge BA $\text{Sr}/\text{Ti} = 2.9$ (flux de $P_{\text{Sr}} = 8.7 \cdot 10^{-9}$ Torr et $P_{\text{Ti}} = 3 \cdot 10^{-9}$ Torr) lorsqu'une cellule à effusion est utilisée pour l'évaporation du Ti .

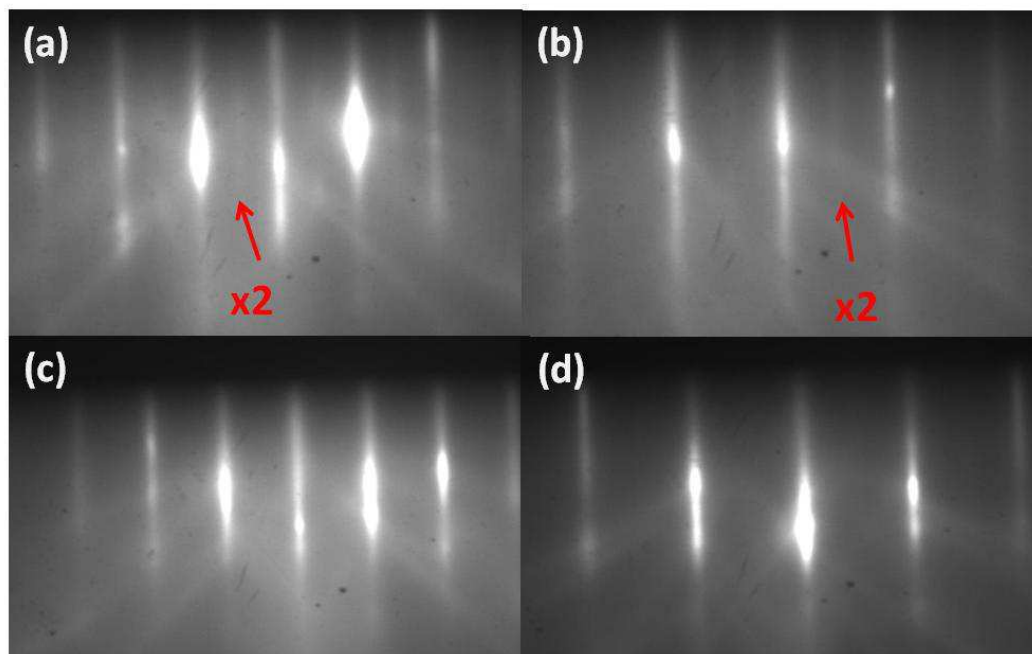


Figure III.3 : Apparition d'une reconstruction $\times 2$: (a) Sur l'azimut $[100]$ du STO (riche Ti) (b) Sur l'azimut $[110]$ du STO (riche Sr). (c) et (d) : le STO stœchiométrique ne montre pas de reconstructions sur les deux azimuts $[100]$ et $[110]$.

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

III.2.2.b) Méthode des oscillations d'intensité RHEED:

Une autre méthode de calibration consiste à suivre l'évolution de l'intensité RHEED, qui est relative au taux de recouvrement, lors de la croissance couche par couche de chaque plan (TiO_2 et SrO). On peut ainsi adapter les vitesses de croissances de chaque espèce sur la surface et les ajuster pour qu'elles soient identiques et ainsi avoir un rapport cationique stœchiométrique, comme le montre Brooks et al.¹⁸⁵ (cf. Fig. III.4.a.). Des oscillations d'intensité RHEED de grandes amplitudes et persistantes peuvent ainsi être obtenues après calibration (cf. Fig. III.4.b).

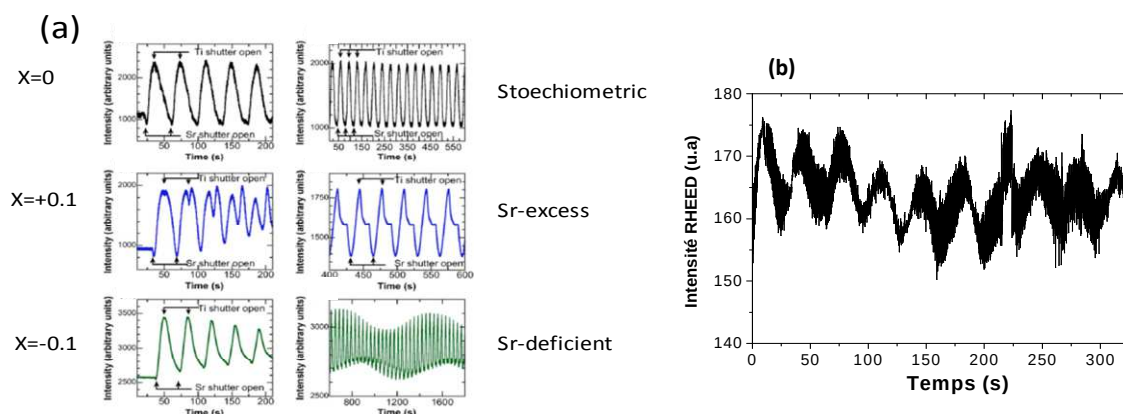


Figure III.4 : (a) Oscillations d'intensité RHEED lors d'un dépôt alterné de TiO_2 et SrO dans des conditions stœchiométriques et non stœchiométriques. (d'après Brooks & al.¹⁸⁵) (b) Oscillations d'intensité RHEED persistantes lors d'une croissance STO/STO après calibration des flux.

III.2.2.c) Analyse de la structure:

Tout écart à la stœchiométrie a pour effet d'augmenter le paramètre de maille du STO^{186,185}, du fait du caractère fortement ionique des liaisons de l'alliage. Une analyse structurale par diffraction des rayons X permet donc aussi d'estimer l'écart à la stœchiométrie d'une couche mince épitaxiée. Une telle analyse nécessite cependant de prendre des précautions, car d'autres effets comme la contrainte épitaxiale ou la contrainte liée au différentiel de dilatation thermique entre le STO et le Si modifie également le paramètre de maille du matériau.

III.2.3) Conditions de croissance de STO sur STO:

Les conditions d'homoépitaxie de STO ont été optimisées à l'INL lors des thèses de G. Delhay et G. Niu avec l'ancien réacteur oxyde :

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

Température de croissance: Une température de croissance du STO sur STO de 500°C permet d'avoir une croissance 2D couche par couche de qualité. Les oscillations RHEED persistantes, ainsi que des raies fines et un excellent contraste sur le diagramme RHEED permettent de juger de la qualité de la croissance. (cf. Fig.III.5). La qualité cristalline de ces couches mince est confirmée par rayons X.

Pression d'oxygène: il n'y a pas, au contraire du cas de l'épitaxie sur Si, de contrainte liée aux réactions du substrat avec l'oxygène lors de l'homoépitaxie de STO sur STO. Pour éviter les lacunes d'oxygène et oxyder au maximum le Sr et le Ti, la pression d'oxygène de croissance utilisée est le maximum toléré dans le réacteur, de 5.10^{-6} à 1.10^{-5} Torr.

Vitesse de croissance: La vitesse de croissance varie entre 1 et 3 MC/min pour la plage de flux utilisés dans nos travaux. (1MC de STO = $3.905\text{\AA}$, une maille entière)).

Nous avons étudié l'effet de l'écart à la stœchiométrie Sr/Ti sur les propriétés structurales de couches minces de STO/STO, et ce afin notamment de mieux interpréter nos résultats sur la croissance de STO/Si (voir section III.3). Nous avons pour cela épitaxié une série d'échantillons de STO/STO, dans les conditions de croissance utilisées lors des premiers stades de la croissance de STO/Si (section III.3), en faisant varier le rapport Sr/Ti. Ces 3 échantillons d'une épaisseur de 10 nm ont été épitaxiés à 500°C sous $\text{PO}_2 = 5.10^{-8}$ Torr. Nous avons utilisé la cellule à effusion équipée d'un creuset en Tungstène pour l'évaporation du Ti. Les rapports des flux Sr/Ti mesurés à la jauges BA sont respectivement 2.7, 2.9 (rapport stœchiométrique d'après la calibration des flux selon la méthode des reconstructions de surface, voir la section III.2.2.1) et 3.3 pour les échantillons cox436, cox435 et cox434.

Les diagrammes RHEED de ces 3 échantillons sont présentés sur la figure III.5. Ces diagrammes montrent que tous les échantillons sont cristallins et ce quel que soit le rapport Sr/Ti utilisé, ce qui diffère des observations faites lors de la croissance de STO/Si (section III.3).

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

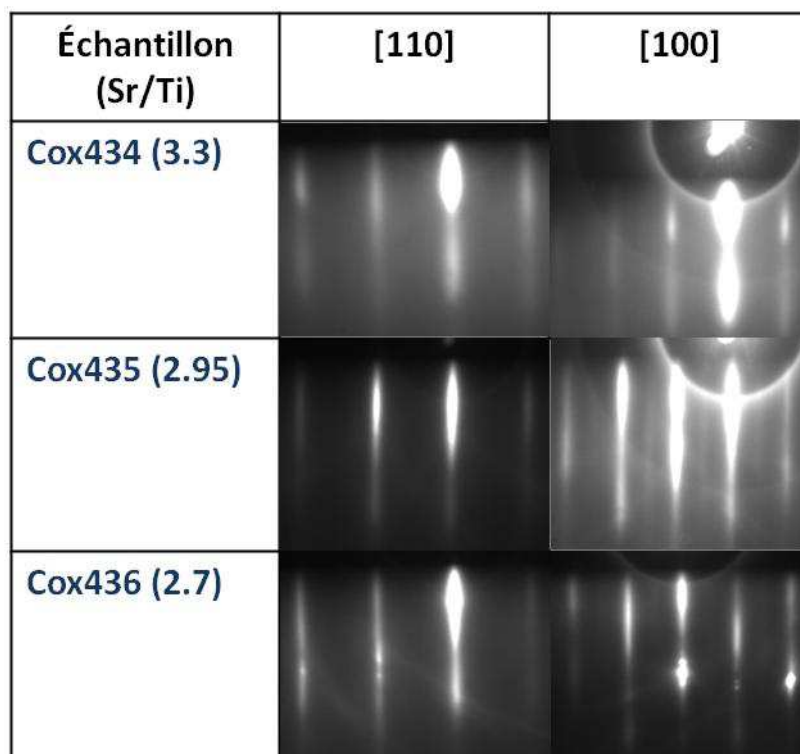


Figure III.5 : Diagrammes RHEED des échantillons de STO/STO épitaxiés en utilisant différents rapports Sr/Ti.

Ces échantillons ont été analysés par diffraction des rayons X (mesures hors plan et dans le plan). Les scans des réflexions (002) (hors plan) et (200) (dans le plan) du STO sont présentés sur la figure III.6:

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

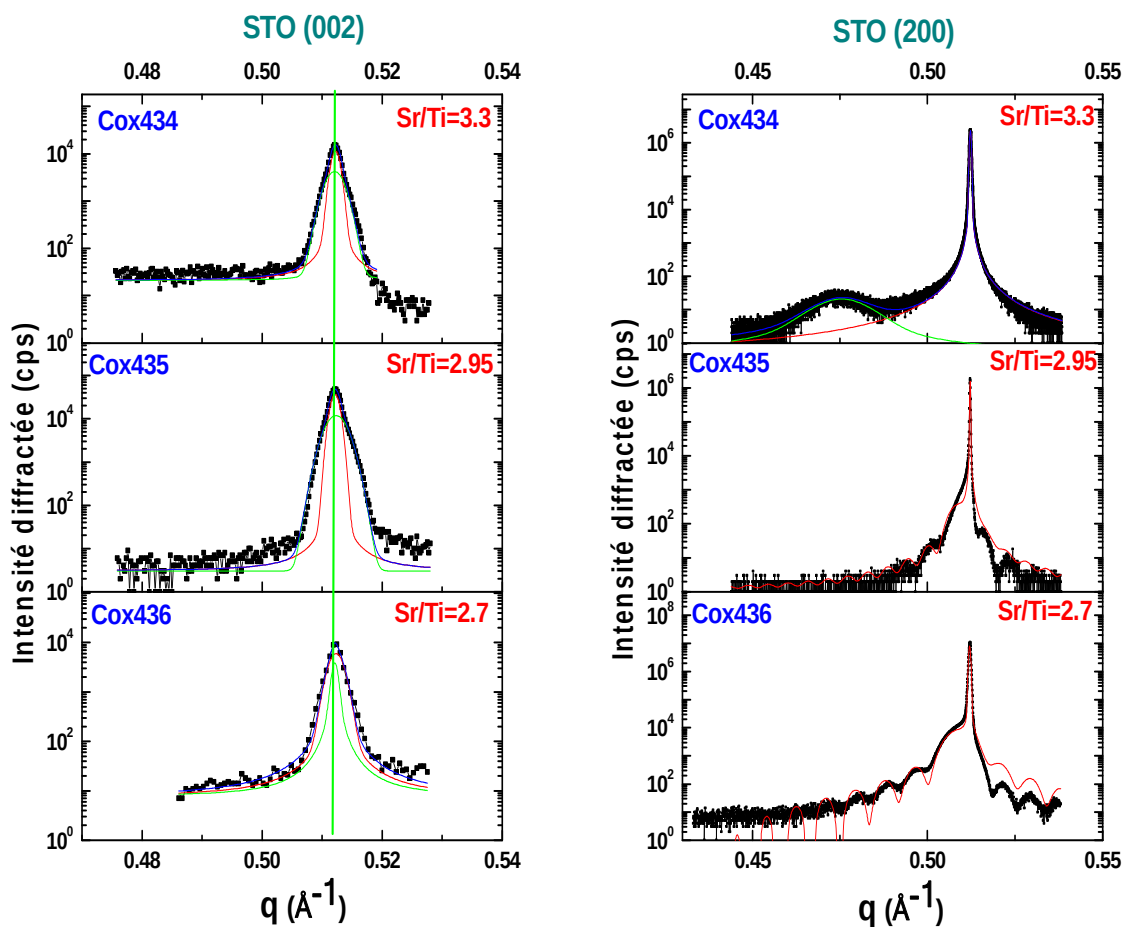


Figure III.6 : Spectres de diffraction des rayons X relevés sur les échantillons de la série homoépitaxie de STO/STO.

L'évolution des paramètres de maille dans le plan (noté a) et hors plan (noté c) en fonction du rapport Sr/Ti, extraite de ces spectres, est présentée sur la figure III.7 :

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

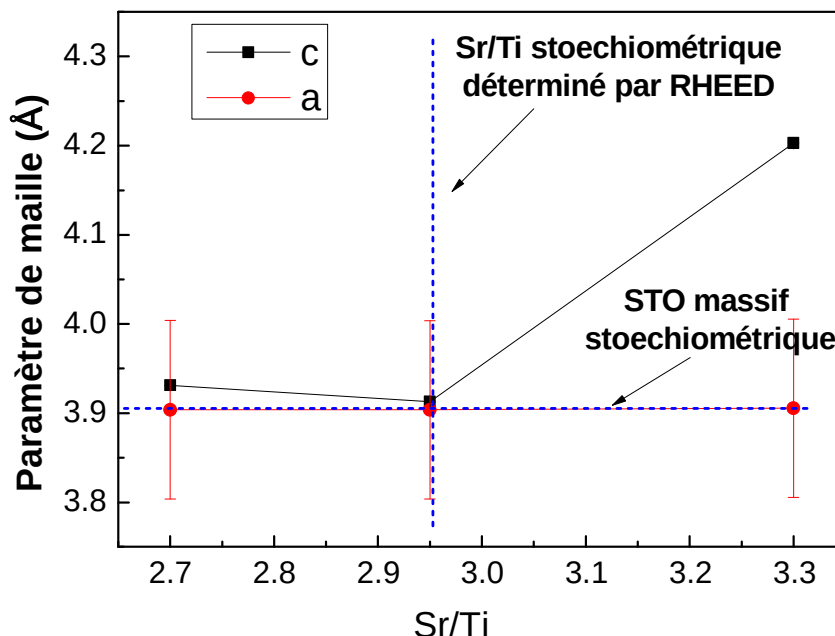


Figure III.7 : Évolution des paramètres de maille dans le plan (noté a) et hors plan (noté c) des échantillons de la série homoépitaxie de STO/STO.

La figure III.7 indique tout d'abord que tous les échantillons de la série sont contraints : dans tous les cas, le paramètre de maille dans le plan de la couche mince est égal à celui du substrat (3.905 Å). Par contre, le paramètre de maille hors plan dépend du rapport Sr/Ti. Cette variation, à épaisseur de couche mince constante, est liée à une variation de la composition des couches minces de STO. Dans notre série, l'échantillon présentant le paramètre de maille hors plan le plus proche de la valeur attendue pour le STO massif stœchiométrique est l'échantillon épitaxié avec un rapport Sr/Ti de 2.95 permettant d'obtenir un matériau stœchiométrique en Sr et Ti en accord avec la méthode des reconstructions de surface. Les deux autres échantillons présentent un paramètre de maille hors plan supérieur car ils ne sont pas stœchiométriques. Ceci confirme que la méthode de détermination par RHEED du rapport Sr/Ti stœchiométrique est fiable. On peut cependant noter une légère expansion du paramètre de maille même pour l'échantillon stœchiométrique en termes de rapport Sr/Ti. Cet échantillon présente en effet une valeur de c de 3.913 Å. Cette expansion est vraisemblablement associée à la présence de lacunes d'oxygène liée à la faible pression partielle d'oxygène utilisée pour la fabrication de ces échantillons ($\text{PO}_2 = 5 \cdot 10^{-8}$ Torr).

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

III.3) Présentation du système épitaxial STO/Si:

Le système STO/Si se caractérise par une grande inhomogénéité structurale et chimique, qui rend sa croissance épitaxiale particulièrement délicate.

❖ Désaccord structural:

Le SrTiO_3 cristallise dans une structure pérovskite de type ABO_3 ($\text{pm}3\text{m}$) cubique avec un paramètre de maille $a_{\text{STO}}=3.905 \text{ \AA}$. Quant au silicium, il cristallise dans une structure diamant avec un paramètre de maille $a_{\text{Si}}=5.431 \text{ \AA}$. L'épitaxie de STO sur Si(001) se fait par rotation de la maille du STO de 45° autour de l'axe $[001]$ de croissance. Le STO aligne sa direction $[100]$ du plan de croissance avec la direction $[110]$ du Si, et la relation d'épitaxie est donnée par: $[100] \text{ STO}(001) // [110] \text{ Si}(001)$ (Fig.III.8).

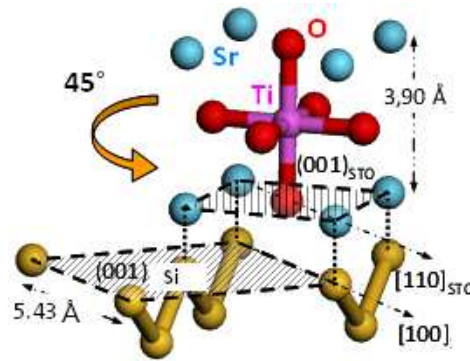


Figure III.8 : Relation d'épitaxie entre STO et Si.

Dans cette configuration, le désaccord de maille effectif entre le STO et le Si est de 1.69% en compression. Le paramètre de maille hors plan d'une couche mince complètement contrainte de STO/Si est ainsi théoriquement de $3.946 \text{ \AA}$.

❖ Désaccord thermique:

La conductivité thermique du Si ($\alpha_{\text{Si}} = 2.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) est plus de 3.5 fois plus petite que celle du STO ($\alpha_{\text{STO}} = 9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)¹⁸⁷. Il résulte de cela que les couches minces de STO épitaxiées sur Si subissent, lorsqu'elles sont relaxées plastiquement, une mise en tension apparaissant lors de la descente en température qui suit l'épitaxie de l'oxyde. Lors de cette descente, le paramètre de maille dans le plan de l'oxyde « suit » celui du substrat et dépend donc du coefficient de dilatation thermique du Si. Il est possible, connaissant les constantes

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

élastiques du STO¹⁸⁸, de calculer les paramètres de maille dans le plan (noté a) et hors plan (noté c) d'une couche mince de STO déposée sur Si et relaxée plastiquement à la température de croissance : $a = 3.913 \text{ \AA}$ et $c = 3.899 \text{ \AA}$.

La contrainte en tension résultant de ce phénomène est susceptible d'introduire des défauts dans les couches minces d'oxyde lorsqu'elle relaxe plastiquement. Cependant, nous n'avons jamais observé de tels défauts expérimentalement, du fait de l'épaisseur limitée (au plus quelques dizaines de nm) des films que nous étudions.

❖ Désaccord chimique:

La croissance de STO nécessite l'injection d'oxygène dans le réacteur. Or le Si est extrêmement réactif à l'oxygène et de la SiO_2 amorphe se forme lorsque ce matériau est exposé à de l'oxygène. Cette couche de silice empêche la croissance cristalline de l'oxyde sur le semiconducteur. Il est donc nécessaire, comme nous le verrons dans la suite, de mettre en œuvre des stratégies de passivation de la surface de Si pour éviter la formation de cette couche de SiO_2 dans les conditions de reprise de croissance de STO/Si.

Par ailleurs, le Sr, le Ti et l'oxygène sont susceptibles de réagir avec le Si du substrat pour former des silicates. Ces silicates sont polycristallins et empêchent également la croissance cohérente de STO/Si. Il est également nécessaire d'adapter les conditions de croissance pour éviter la formation de ces composés parasites d'interface.

La forte réactivité chimique de l'interface STO/Si impose ainsi l'utilisation d'une fenêtre de croissance très restreinte, que nous décrivons dans la suite, et qui constitue l'une des difficultés de la croissance de STO/Si.

III.4) État de l'art de la croissance de STO/Si et état des lieux à l'INL au début de la thèse:

La stratégie permettant d'épitaxier du STO/Si a été proposée par McKee et son équipe^{143,144} puis développée notamment par Motorola¹⁸⁹ et quelques équipes dans le monde dont l'INL. Elle est présentée dans cette section. Nous résumons également ici l'état des connaissances à l'INL au début de cette thèse.

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

III.4.1) Préparation de la surface du Si :

Dans cette partie nous allons détailler la procédure de préparation de la surface du silicium utilisée pour la croissance de STO.

III.4.1.a) Traitement chimique :

La procédure de traitement chimique des substrats de Si a été mise au point à l'INL avant le début de cette thèse. Elle comporte les étapes suivantes :

1-Traitement du substrat à l'ozone : Le substrat est insolé dans un ozoneur pendant au moins 20 mn. Ceci permet d'épaissir la couche de silice présente à sa surface et « d'enterrer » dans la silice les pollutions carbonées initialement présentes à l'interface SiO_2/Si .

2-Traitement au BOE pendant 30s : une fois que le substrat est ozoné, il est plongé dans un bain de BOE (Buffered Oxide Etch) afin de retirer la couche de SiO_2 . Pour tous nos traitements, nous utilisons la solution commerciale (*Honeywell*) AF 7:1 modified BOE (15% NH_4F and 5.2% HF) diluée dans l'eau (1volume de BOE pour 4 volumes d'eau DI). Ce traitement grave sélectivement la couche de SiO_2 formée lors de l'ozonation et permet en particulier de retirer les impuretés carbonées initialement présentes à l'interface SiO_2/Si .

3-Rinçage à l'eau DI pendant 90s puis séchage sous flux d'azote.

4-Formation d'une couche propre de SiO_2 : l'échantillon est ensuite remplacé dans l'ozoneur pendant 2min pour reformer une couche de protection de SiO_2 d'environ 1nm qui sera désorbée in situ dans le réacteur (voir la section suivante).

Cette procédure permet d'avoir une surface plane, et permet d'éviter la formation de SiC lors du recuit sous vide à haute température grâce au retrait des impuretés carbonées avant chauffage (Fig.III.9).

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

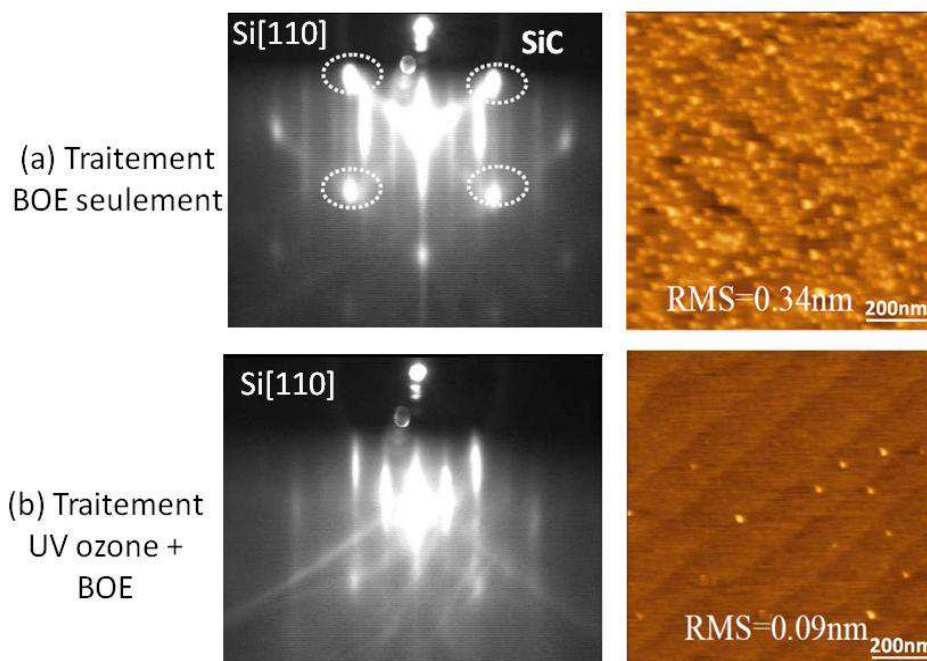


Figure III.9 : Images RHEED du Si[100] et AFM $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ (a) d'une surface de Si pour laquelle l'oxyde natif a été retiré par simple traitement BOE, et ayant été chauffée à 800°C sous UHV et (b) d'une surface de Si ayant subi le même recuit sous vide mais ayant été traitée en utilisant la procédure décrite dans le texte. Dans la figure (a), les surintensités sur le diagramme RHEED et les îlots détectés en AFM sont liés à la formation de SiC à la surface du substrat, par réaction entre le Si et les impuretés carbonées résiduelles. Le traitement « ozone + BOE » permet de fortement limiter la formation de SiC (thèse de G.Niu).

III.4.1.b) Passivation de la surface Si(001) au strontium:

Après le traitement chimique décrit précédemment, l'échantillon protégé avec une couche de 1 nm de SiO_2 est transféré dans la chambre de croissance dans laquelle cette couche est retirée par l'une ou l'autre des deux méthodes décrites ci-dessous:

1- Retrait de la couche de SiO_2 par chauffage à haute température: l'échantillon est chauffé jusqu'à 950°C sous UHV pendant 30 mn jusqu'à apparition d'une surface reconstruite 2×1 du Si(001) (Fig.III.10).

Comme cette méthode implique une montée à haute température, elle nécessite que la chambre et l'environnement soit très propre (dégazage journalier du four) sinon le carbone résiduel de la chambre réagit avec la surface du Si pour former du SiC. Pour éviter ce problème il est possible de catalyser la désorption de la silice en exposant la surface à du Sr.

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

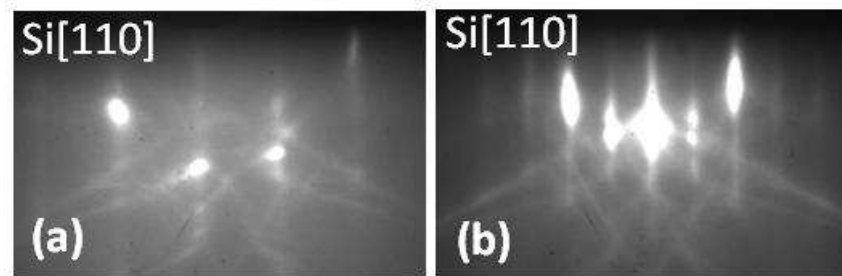


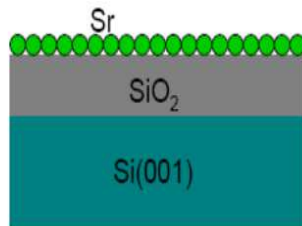
Figure III.10 : Diagrammes RHEED relevés sur l'azimut $[110]$ du Si (a) Avant désorption de la silice, et (b) après désorption de la silice. Le diagramme de la figure 10(b) présente des raies fines et contrastées ainsi qu'une reconstruction $x2$ indiquant que la surface de Si est propre et que la silice a bien été désorbée.

2-Désoxydation et passivation au strontium: Cette méthode a été proposée en 2002 par Motorola¹⁸⁹. Elle conduit à l'obtention d'une surface de Si couverte d'une $\frac{1}{2}$ monocouche de Sr jouant le rôle de passivation de la surface pour la croissance de STO. Les différentes étapes sont illustrées sur la Fig.III.11, et les diagrammes RHEED correspondant sont présentés sur la figure III.12.

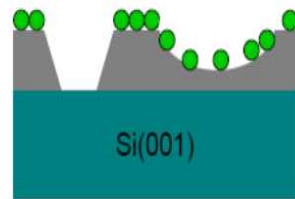
- a- Dépôt d'une couche de Sr à 500°C pendant 2 min, d'une épaisseur équivalente à environ 4 MC (de SrO dans une structure STO), sur la surface de Si encore couverte de SiO_2 (fig.III.12.b).
- b- Chauffage de l'échantillon jusqu'à 700°C environ avec une rampe de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ pendant 15min. Ce recuit conduit à la désorption complète de la couche de SiO_2 grâce à la présence de Sr en surface (qui catalyse la désorption : sans Sr, la silice ne désorbe pas en dessous de 850 à 900°C). On observe après cette étape une reconstruction 2×1 de la surface du silicium recouverte de Sr (Fig.III.12.c).
- c- Diminution de la température du substrat jusqu'à 500°C . On observe à cette température une reconstruction mixte $x3/x6$ du Sr sur l'azimut $[110]$ du Si (Fig.III.12.d), ce qui correspond à un taux de couverture en Sr de $\frac{1}{3}$ de monocouche.
- d- Dépôt de Sr à 500°C jusqu'à disparition de la reconstruction $x3/x6$ (qui évolue vers une reconstruction $x2$), ce qui correspond à un taux de couverture de la surface de Si d' $\frac{1}{2}$ MC de Sr (Fig.III.12.e)).

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

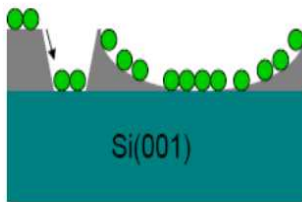
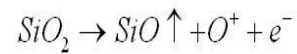
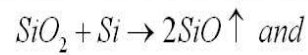
La surface de Si ainsi passivée au Sr peut être exposée à une pression d'oxygène de quelques 10^{-8} Torr jusqu'à environ 400°C sans que le Si ne réagisse avec l'oxygène pour former de la silice. Dans ces conditions, le STO peut être épitaxié.



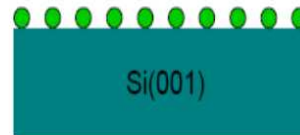
(a) Dépôt de Sr amorphe



(b) Sr active la désorption du SiO et l'interface de réaction SiO_2/Si :



(c) Formation de trous
A l'aide de la passivation Sr. La
décomposition du SiO_2 continue.



(d) Surface de Si(001) propre et terminé Sr

Figure III.11 : Méthode de désoxydation du SiO_2 au strontium.

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

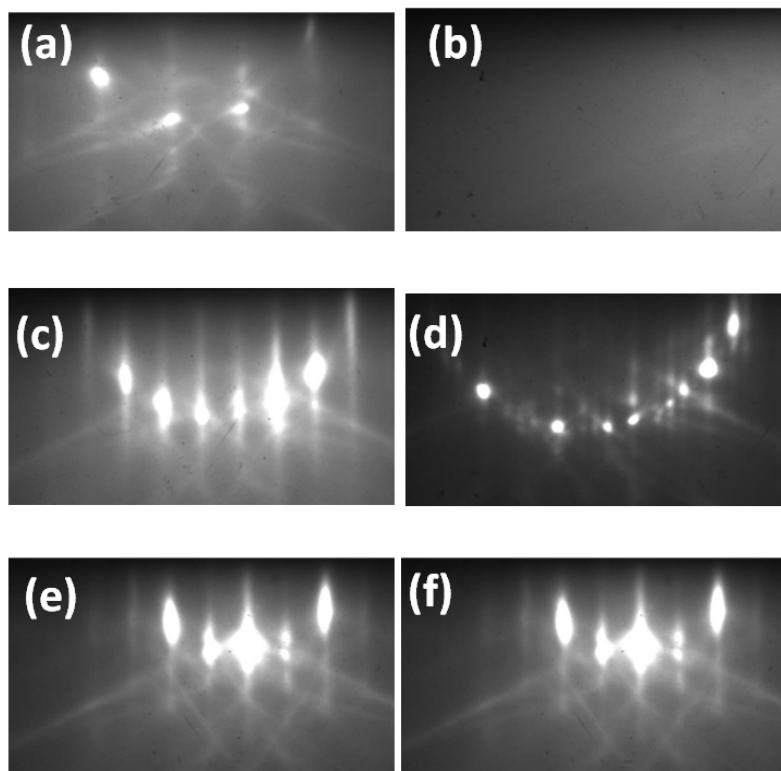


Figure III.12 : Passivation de la surface du Si(001) au Sr vue au RHEED : (a) Surface après traitement chimique (b) Dépôt de Sr amorphe à 500°C (c) Désorption du SiO_2 à 700°C (d) Apparition de la reconstruction 3×6 du Sr sur Si lors de la descente de 700°C à 500°C (e) Complément au Sr à 500°C jusqu'à l'apparition de la reconstruction 2×1 correspondant à $1/2$ MC de Sr (f) état de la surface passivée au Sr après une exposition d'1 min à une pression partielle d'oxygène de 5.10^{-8} Torr à la température de croissance du STO (environ 400°C).

A noter que dans le cas où la silice de surface est désorbée sans Sr par recuit à 950°C, il est également possible de passiver au Sr la surface du Si en exposant cette dernière après désorption de la silice à un flux de Sr à 500°C. On observe alors la succession de reconstructions décrite sur la figure III.12, et il est en particulier possible de déposer $1/2$ MC de Sr.

III.4.2) La fenêtre de croissance:

Sans la passivation de surface du Si au Sr décrit dans la section précédente, il est impossible d'épitaxier du STO sur Si : on obtient, en fonction de la température de croissance et de la pression d'oxygène appliquées, soit du STO amorphe, soit un silicate polycristallin. La passivation au Sr décrite ci-dessus ouvre une fenêtre pour la croissance de STO épitaxié sur Si, comme illustré sur la figure III.13 ci-dessous extraite de la thèse de Gang Niu^{190, 191}.

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

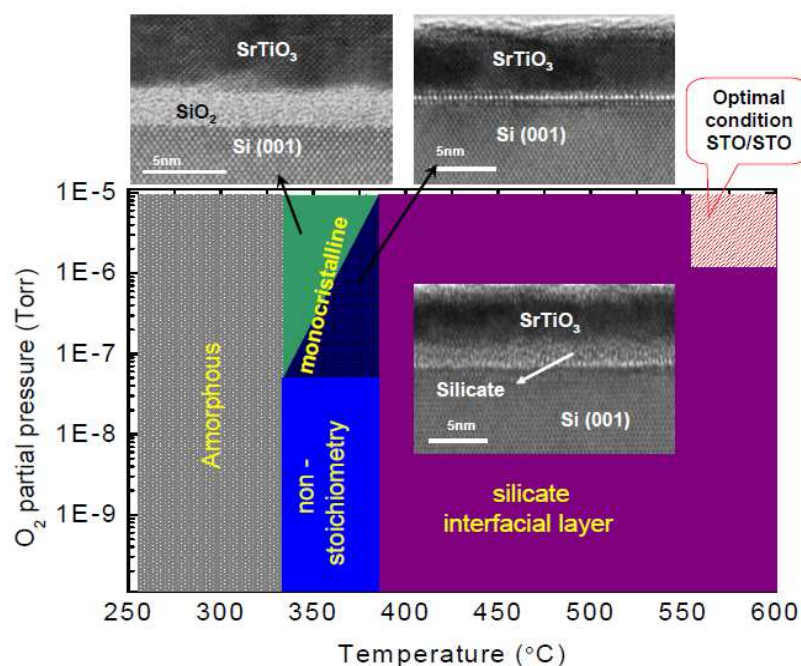


Figure III.13 : Fenêtre de croissance du STO/Si (thèse G.Niu).

Comme l'indique cette figure, cette fenêtre de croissance correspond à une température comprise entre 350 et 400°C, et à une pression d'oxygène de quelques 10^{-8} Torr. A plus basse température, le STO est amorphe, et à plus haute température et/ou pression d'oxygène, la formation de silice, d'un silicate ou d'un siliciure d'interface empêche l'épitaxie de STO^{192,193}. Les analyses TEM et XPS présentées sur la Fig.III.14 et III.15, extraites également de la thèse de G. Niu, montrent comment les propriétés structurales de couches minces de STO/Si sont impactées par la pression d'oxygène et la température de croissance.

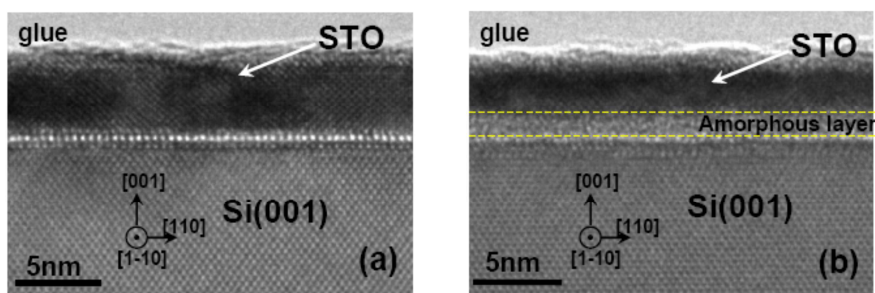


Figure III.14 : Images TEM en coupe transversale de couches minces de STO/Si épitaxiées sous une pression partielle d'oxygène de 5.10^{-8} Torr à (a) 360°C et (b) 450°C (Thèse G.Niu).

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

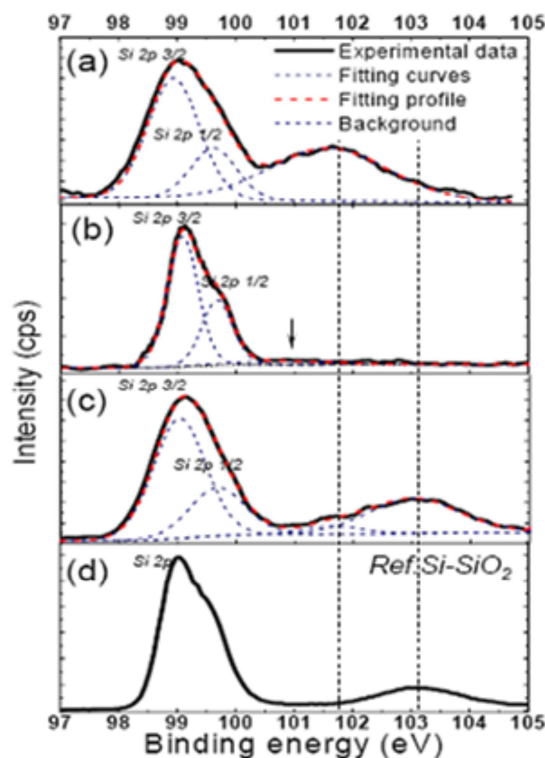


Figure III.15 : Spectres XPS(fait au labo) des niveaux de cœur Si 2p de couches minces de STO/Si(001) épitaxiées à 360°C sous différentes pressions partielles d'oxygène : (a) 2×10^{-8} Torr, (b) 5×10^{-8} Torr (c) 8×10^{-8} Torr et (d) Spectre de référence relevé sur un substrat Si recouvert de son oxyde native SiO_2 en surface (thèse G.Niu).

Sous une pression d'oxygène de 5.10^{-8} Torr, une interface abrupte est obtenue entre STO et Si pour une température de croissance de 360°C, alors qu'un silicate amorphe d'interface est formé à 450°C (images TEM de la figure III.14). Ce silicate induit une forte dégradation de la qualité structurale de la couche mince de STO, voire une perte complète de la cohérence épitaxiale entre la couche mince et le substrat. Les analyses XPS présentées sur la figure II.15 ont été menées sur des échantillons de STO/Si préparés à 360°C, sous des pressions partielles d'oxygène de 2.10^{-8} , 5.10^{-8} et 8.10^{-8} Torr. L'échantillon épitaxié sous 5.10^{-8} Torr d'oxygène présente une interface abrupte avec le Si, comme par ailleurs montré par l'image TEM de la figure III.14. Le spectre de l'échantillon épitaxié à $\text{PO}_2=8.10^{-8}$ Torr présente un pic caractéristique de la formation de silice à l'interface, et l'échantillon épitaxié à $\text{PO}_2=2.10^{-8}$ Torr présente un silicate d'interface^{190, 194}. La réactivité de l'interface STO/Si a été étudiée par plusieurs auteurs, et notamment par Norga et al.^{192, 195}.

Ces analyses démontrent la sensibilité de l'interface STO/Si à la pression d'oxygène utilisée lors de la reprise de croissance. Elles montrent en particulier qu'un contrôle très fin de

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

la pression d'oxygène lors des premiers stades de la croissance de STO est important pour la maîtrise des propriétés structurales des couches minces, ce qui justifie les efforts mis en œuvre pour développer une source d'oxygène fiable et contrôlée (section II.4.1).

Il est également important de noter que la réactivité chimique de l'interface STO/Si impose l'utilisation de conditions de reprise de croissance de STO/Si ($T \sim 360^\circ\text{C}$, $\text{PO}_2 \sim 5 \cdot 10^{-8}$ Torr) éloignées des conditions optimales de croissance de STO sur substrat de STO ($T \sim 550^\circ\text{C}$, $\text{PO}_2 = 10^{-6}$ à 10^{-5} Torr). Pour optimiser la qualité structurale de couches minces de STO/Si, il est donc nécessaire de mettre en œuvre des stratégies « en deux étapes », la première utilisant des conditions de croissance adaptées à la réactivité chimique de l'interface STO/Si, et la deuxième étape mettant en œuvre des conditions de croissance aussi proches que possible des conditions optimales pour l'homoépitaxie. Ces stratégies, mises en place à l'INL avant le début de cette thèse, sont brièvement décrites dans la section suivante.

III.4.3) Méthodes de croissance de STO/Si:

Il existe deux méthodes de croissance de STO/Si(001) : par croissance directe en deux étapes (méthode optimisée à l'INL¹⁹⁶) et par la méthode dite « KCSD » (Kinetically Controlled Sequential Deposition^{197,198}), développée par Motorola.

III.4.3.a) Croissance directe:

Cette méthode, schématisée sur la figure III.16, consiste à déposer le STO en deux étapes :

Étape 1:

Quelques monocouches de STO (épaisseur optimale : 10MC) sont déposées sur Si dans la fenêtre de croissance discutée dans la section précédente (entre 360 et 400°C , 390°C mesurés au thermocouple dans notre compact 21, pression d'oxygène de $5 \cdot 10^{-8}$ Torr). Cette couche « tampon » présente une interface abrupte avec le silicium et est partiellement amorphe (voir la section suivante). Elle est ensuite recuite sous vide à environ 440°C (mesurés au thermocouple), ce qui conduit à sa recristallisation.

Étape 2:

Sur le template formé lors de l'étape 1, on dépose ensuite l'épaisseur souhaitée de STO dans les conditions optimales d'homoépitaxie, à savoir $T = 550^\circ\text{C}$ et $\text{PO}_2 = 5 \cdot 10^{-6}$ Torr. À noter

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

que lors de cette étape, l'oxygène diffuse à travers la couche tampon et réagit avec le silicium à l'interface pour former 1 à 2 nm de silice.

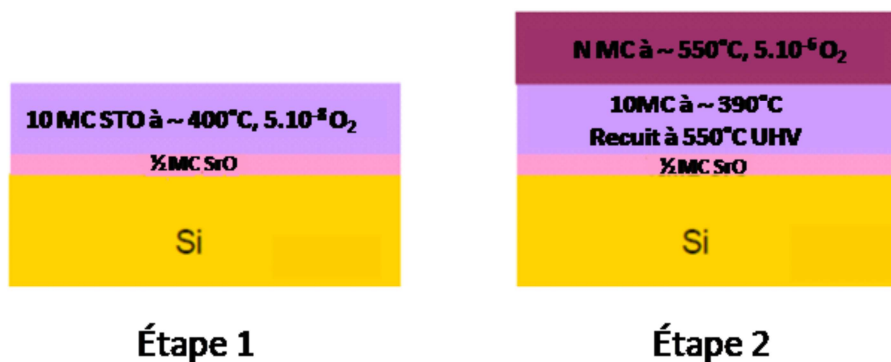
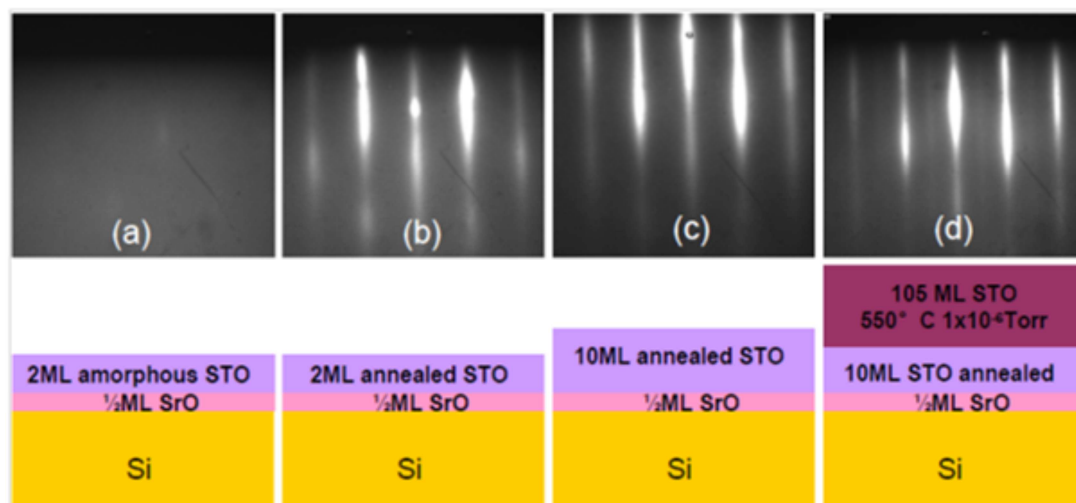


Figure III.16 : Croissance directe du STO sur Si(001) en deux étapes.

III.4.3.b) Croissance par KCSD:

Cette méthode proposée en 2003 par H.Li & al.¹⁹⁸, schématisée sur la figure III.17, consiste à déposer 2MC de STO à basse température ($<200^\circ\text{C}$) sous une faible pression d'oxygène de 5.10^{-8}Torr , puis à recuire cette fine couche sous ultravide entre 500 et 600°C pour obtenir sa recristallisation. Ce procédé est ensuite répété jusqu'à obtention de l'épaisseur de STO désirée. Cette méthode, très fastidieuse car nécessitant de nombreuses étapes de recuits longs, est cependant plus simple à mettre en œuvre que la méthode de croissance directe, peu tolérante aux erreurs sur la température de croissance choisie pour l'étape 1. Il est possible d'utiliser un procédé mixte dans lequel un tampon de 10MC est fabriqué par KCSD, et dans lequel le reste de la couche est épitaxié dans les conditions optimales d'homoépitaxie¹⁹⁶.

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium



III.4.4) Défauts caractéristiques dans les couches minces de STO/Si:

Des études menées dans le cadre de la thèse de G. Niu à l'INL ont démontré l'existence de deux phases dans des couches minces de STO épitaxiées sur silicium¹⁹⁹. La figure III.18 montre une image TEM d'une couche de 10MC de STO/Si ainsi qu'un spectre de rayons X relevé sur une couche de STO/Si de 42 MC :

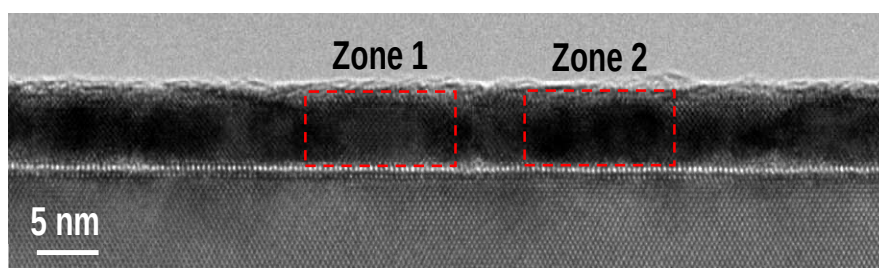


Figure III.18 : Image TEM à haute résolution d'une coupe verticale de 10MC de STO sur Si. Les zones 1 et 2 représentent respectivement la phase cubique contrainte et tétragonale du STO (thèse de G. Niu). TEM réalisé par J.L. Maurice (LPICM)

L'image TEM de la figure III.18 présente des zones claires (zone 1) dans lesquelles le cristal de STO est bien ordonné et des zones sombres (zone 2) dans lequel le cristal est plus désordonné. Une analyse des transformées de Fourier locales relevées sur cette image¹⁹⁹ indique que le paramètre de maille du STO n'est pas le même dans ces deux zones : dans les zones claires, le STO présente un paramètre de maille proche de celui attendu pour du STO conventionnel, alors que dans les zones sombres, le STO présente un paramètre de maille plus

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

grand que celui attendu pour du STO. Les deux « phases » de STO coexistent et donnent lieu à une structure colonnaire de la couche mince (alternance de zones claires et de zones sombres). Le diagramme de diffraction présenté sur la figure III.19, relevé sur une couche de 42 MC confirme la présence de ces deux phases. Le pic présente deux composantes correspondant à deux paramètres de maille hors plan distincts : $c = 3.91 \text{ \AA}$ et $c = 3.97 \text{ \AA}$. La valeur de $3.91 \text{ \AA}$ est proche de celle attendue pour du STO stœchiométrique relaxé. Elle est cependant légèrement supérieure, puisque du STO stœchiométrique relaxé aurait un paramètre de maille hors plan de $3.89 \text{ \AA}$ à cause de la contrainte en tension générée par la différence de coefficient de dilatation thermique entre STO et Si. La valeur de $3.97 \text{ \AA}$ est nettement supérieure à celle attendue pour du STO stœchiométrique.

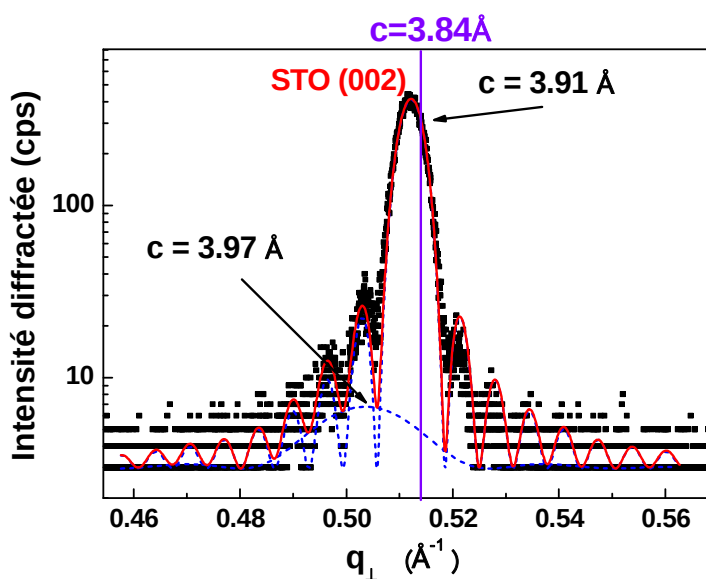


Figure III.19 : Analyse XRD hors plan d'une couche de 42MC de STO/Si, présentant deux phases. Les paramètres de mailles correspondant à ces deux phases sont supérieurs au STO stœchiométrique relaxé ($c=3.84\text{\AA}$).

Il est connu que dans les réseaux de type pérovskite, les écarts à la stœchiométrie conduisent à une augmentation du paramètre de maille du matériau (cf. section III.2.3). Dans le cadre de la thèse de G. Niu, la présence de STO à grand paramètre de maille avait été attribuée à la présence de lacunes d'oxygène, liées aux conditions peu oxydantes utilisées pour la croissance des couches minces¹⁹⁹. Nous verrons dans la suite que cette hypothèse est fausse.

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

Il avait été également montré que le STO est initialement amorphe lorsqu'il est déposé sur silicium, et croît initialement sous forme de cristallites incluses dans une matrice amorphe (Fig.III.20).

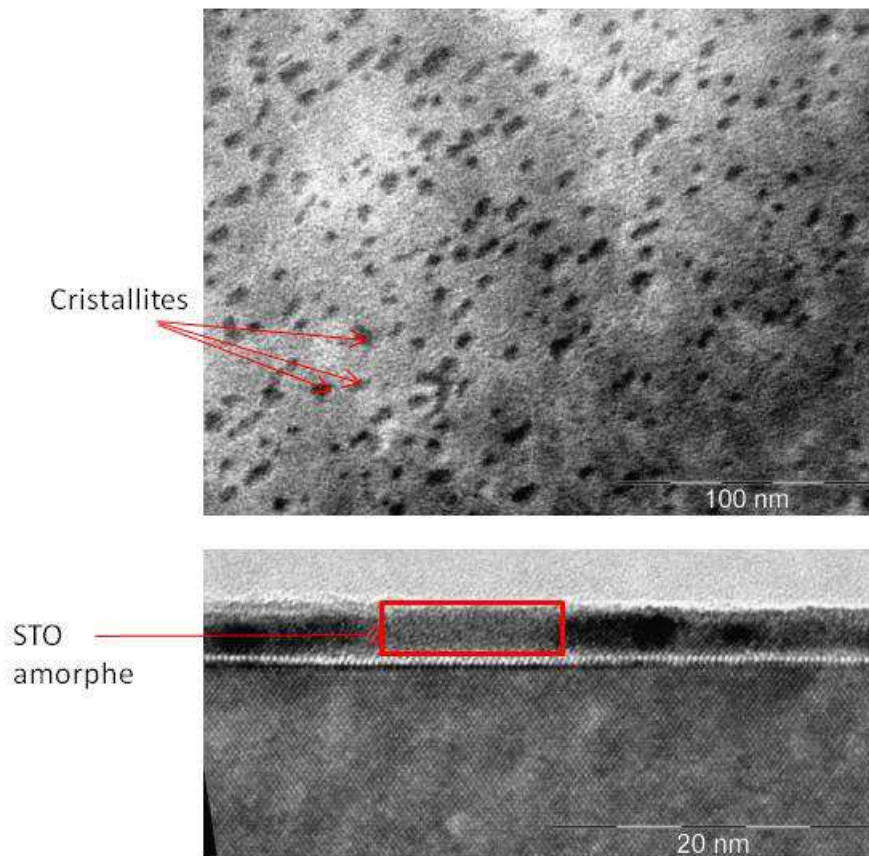


Figure III.20 : Image TEM (vue plane et coupe) d'une couche mince de STO/Si épitaxiée à 250°C sous une pression partielle de 10^{-8} Torr. Le matériau se présente sous forme de cristallites incluses dans une matrice amorphe (Image TEM réalisée par Jean-Luc Maurice (laboratoire LPICM)).

Le STO amorphe cristallise complètement lors des recuits sous vide menés pendant la croissance, en prenant probablement appui sur les cristallites formés en début de croissance.

La présence de deux phases conduit donc à une morphologie colonnaire, avec des colonnes dont l'extension latérale est de l'ordre de la dizaine de nanomètres (Fig.III.20). A la jonction de deux colonnes, des défauts cristallins sont inévitablement formés puisque les « grains », même s'ils sont orientés de la même manière, ne présentent pas le même paramètre de maille. Par ailleurs, les problèmes de stœchiométrie évoqués plus haut, dont nous verrons dans la suite qu'ils résultent d'une part de lacunes d'oxygène, et d'autre part d'un excès de Sr

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

dans les couches minces, sont également la cause de la formation de défauts dans les films minces. Les études menées dans le cadre de cette thèse et présentées dans la suite montrent comment les développements techniques présentés au chapitre II nous ont permis de comprendre l'origine de ces défauts et de limiter leur formation, grâce notamment à la cellule plasma oxygène et à la stabilité de la nouvelle cellule Ti.

III.5) Contrôle et effet de la stœchiométrie lors de la croissance de STO/Si:

III.5.1) Effet de la stœchiométrie cationique:

III.5.1.a) Stœchiométrie cationique, composition et cristallisation du STO:

La figure III.21 compare les diagrammes RHEED de deux couches minces de STO épitaxiées sur Si (en utilisant la cellule Ti), avec un procédé en deux étapes : 10 MC déposées à 360°C sous une pression partielle de 5.10^{-8} Torr, suivi d'un recuit à 420°C , puis 20 MC déposées à 420°C sous une pression partielle d'oxygène de 5.10^{-6} Torr. L'échantillon Cox503 a été déposé en utilisant un rapport de flux $\text{Sr/Ti}=2.9$, correspondant au rapport stœchiométrique calibré par la méthode des reconstructions RHEED (section III.2.2.a). L'échantillon Cox512 a quant à lui été déposé en utilisant un rapport de flux $\text{Sr/Ti}=3.15$, légèrement enrichi en Sr (correspondant à une composition $\text{Sr}_{1.09}\text{Ti}_1\text{O}_3$).

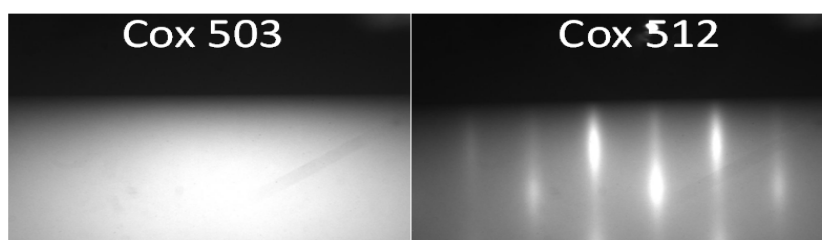


Figure III.21 : Images RHEED de deux échantillons de STO/Si épitaxiés dans les mêmes conditions mais en utilisant des rapports Sr/Ti différents : le Cox503 avec un rapport Sr/Ti de 2.9 (rapport stœchiométrique mesuré à la balance à quartz d'après la méthode de calibration des reconstructions RHEED) et le Cox512 avec un rapport Sr/Ti de 3.15.

Ces expériences indiquent que dans les conditions expérimentales utilisées, le STO stœchiométrique (Cox503) est amorphe. Différents recuits ont été faits sur cet échantillon, et

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

il reste amorphe quelle que soit la température de recuit, jusqu'à la température de formation de silicates. L'échantillon enrichi en Sr (Cox512) est quant à lui cristallin. La diffraction des rayons X (Fig.III.22) indique que l'échantillon Cox503 n'est pas complètement amorphe, mais qu'il comporte une petite proportion de matériau cristallin dont le paramètre de maille hors plan est proche de la valeur attendue pour du STO stœchiométrique. Le paramètre de maille hors plan du Cox512 est supérieur à la valeur attendue pour du STO stœchiométrique, ce qui est cohérent avec le fait qu'il a été épitaxié avec un excès de Sr. Le spectre de diffraction de cet échantillon comporte par ailleurs deux composantes. Ce point sera commenté dans la suite.

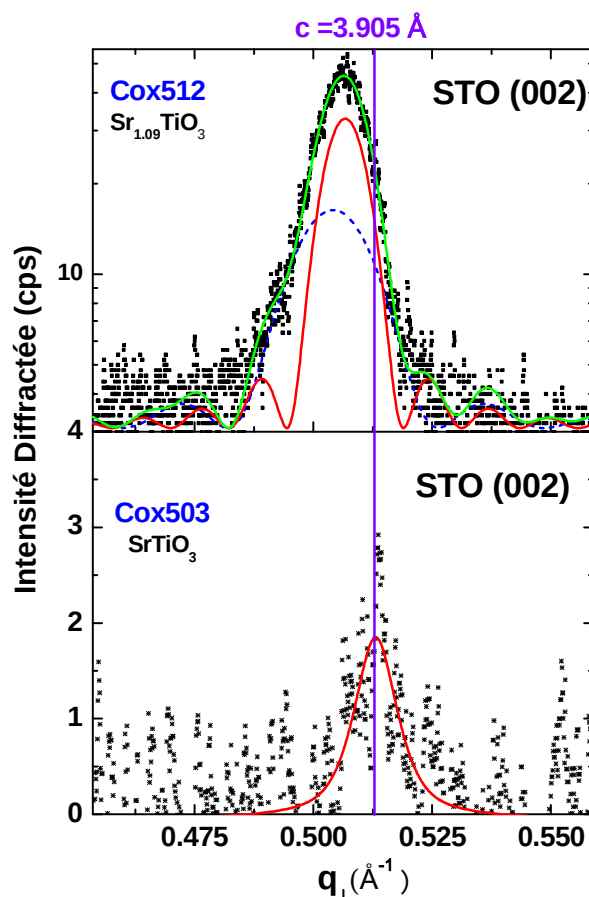


Figure III.22 : Spectres XRD (réflexion (002) hors plan du STO) des échantillons Cox512 (Sr/Ti=3.15) et Cox503 (Sr/Ti=2.9) de STO/Si.

Un excès de Sr semble donc nécessaire pour obtenir la cristallisation du STO sur Si dans les conditions de croissance spécifiques imposées par la réactivité chimique de

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

l'interface STO/Si. Pour comprendre cet effet, nous avons étudié une série d'échantillons de STO/Si d'une épaisseur d'environ 30 MC, épitaxiés à 365°C sous une pression partielle d'oxygène $\text{PO}_2=5.10^{-8}\text{Torr}$.

Ces échantillons ont été épitaxiés en utilisant le canon à électrons pour l'évaporation du Ti, et en faisant varier le rapport Sr/Ti autour de la stœchiométrie. Le rapport Sr/Ti a été mesuré à l'aide de la balance à quartz (BQ) et la composition chimique de trois échantillons a été mesurée par RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) par Bruno Canut de l'INL pour une calibration. Les résultats de ces mesures sont donnés dans le tableau III.1. A noter que pour les mesures à la balance à quartz, nous avons utilisé des conditions permettant de maximiser la sensibilité de l'appareil, à savoir :

-Tooling factor = 0.1

-Masse = masse du Ti pour le Ti, mais aussi pour le Sr (tous les éléments sont mesurés avec les mêmes réglages)

N° de l'échantillon	Sr/Ti BQ	%Sr RBS	%Ti RBS	Sr/Ti RBS
Cox81	0.9	0.4	0.6	0.67
Cox82	1.2	0.47	0.53	0.89
Cox83	1.5	0.53	0.47	1.13

Tableau 0-1 : Rapports Sr/Ti (mesurés à la balance à quartz) utilisés pour la croissance des échantillons de la série, et composition de ces échantillons mesurée par RBS..

L'évolution du rapport Sr/Ti mesuré par RBS en fonction du rapport Sr/Ti mesuré à la balance à quartz est présentée sur la figure III.23:

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

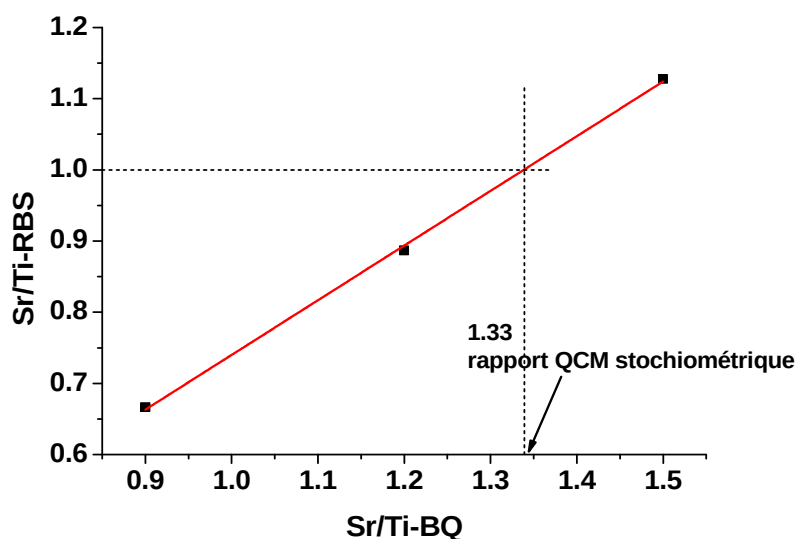


Figure III.23 : Évolution du rapport Sr/Ti mesuré par RBS en fonction du rapport Sr/Ti mesuré à la balance à quartz.

Les mesures sont cohérentes (variation linéaire du rapport Sr/Ti RBS avec le rapport Sr/Ti BQ). Grâce à ces mesures de calibration, nous avons pu faire un quatrième échantillon (Cox86) avec un rapport Sr/Ti stœchiométrique (rapport 1.33 mesuré par BQ).

Les échantillons Cox81 et Cox82 sont largement sous-stœchiométriques en Sr, et l'échantillon Cox83 est au contraire riche en Sr. L'échantillon Cox86 est proche de la stœchiométrie. Dans la suite, le rapport Sr/Ti donné sera le rapport atomique issu des mesures RBS. Les diagrammes RHEED et les images AFM de ces échantillons sont présentés dans le tableau III-2 ci-dessous:

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

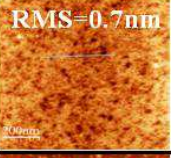
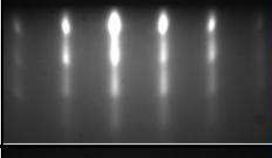
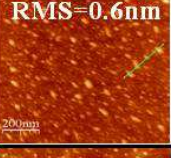
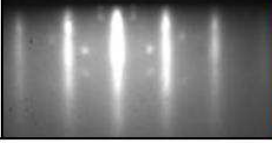
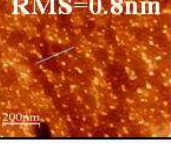
Échantillons	Rapport Sr/Ti (RBS)	Images RHEED	Images AFM
Cox81	0.67		 RMS=0.3nm
Cox82	0.89		 RMS=0.7nm
Cox86	1		 RMS=0.6nm
Cox83	1.13		 RMS=0.8nm

Tableau 0-2 : Diagrammes RHEED relevés en fin de croissance sur l'azimut STO [110] et images AFM des échantillons de la série de STO/Si (Tableau III-1).

L'échantillon Cox81, riche en Ti, est quasiment totalement amorphe. L'échantillon Cox82, également riche en Ti, est partiellement cristallin et les échantillons Cox86 et Cox83 sont complètement cristallins. Ceci confirme le lien décrit au début de section entre cristallisation et quantité de Sr dans les échantillons. À noter que le fait que l'échantillon Cox82, riche en Ti, soit partiellement cristallin est contradictoire avec l'observation que l'échantillon Cox503, stœchiométrique, est amorphe. Ceci est probablement lié à la dérive et les fluctuations du flux de Ti caractéristique du canon à électrons (voir chapitre II). Les images AFM montrent que des îlots sont formés à la surface des échantillons les plus riches en Sr (Cox 86 et Cox83), dont la taille et la densité augmentent quand la quantité de Sr augmente. Des surintensités sur les raies de diffraction RHEED pour l'échantillon Cox86, et des tâches de diffraction sur le cliché RHEED de l'échantillon Cox83 constituent également une signature de la présence de ces îlots. Il s'agit d'îlots de SrO à la surface de l'échantillon, résultant d'un phénomène de ségrégation de $\text{Sr}^{200,201,202}$ qui sera commenté à la section III.5.3.

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

Les échantillons de la série ont été étudiés par diffraction des rayons X dans les mêmes conditions de mesures. Les spectres relevés autour des réflexions (002) (hors plan) du STO, l'évolution du paramètre de maille c (hors plan) et l'évolution de l'intensité intégrée du pic (002) en fonction du rapport Sr/Ti sont présentés sur la figure III.24. Globalement, le paramètre de maille hors plan des échantillons est d'autant plus proche de sa valeur attendue pour un alliage stœchiométrique que l'écart à la stœchiométrie est faible. On peut aussi remarquer que l'échantillon le plus riche en Sr est celui qui diffracte le plus, c'est à dire qui est le plus cristallisé et le plus riche en Ti ne diffracte pas.

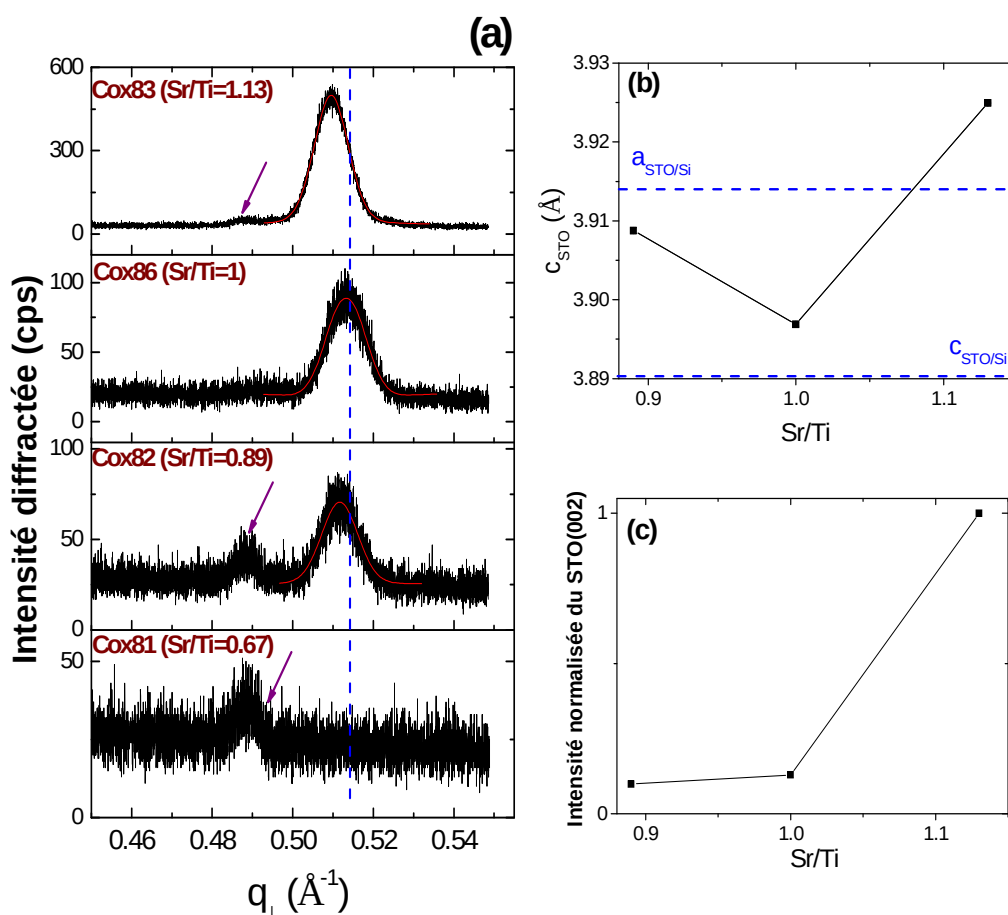


Figure III.24 : (a) Analyse XRD (réflexion STO (002) hors plan) des échantillons de la série STO/Si du tableau III-1 (le pic à $0.49\text{\AA}^{-1}$ pointé par une flèche correspond au porte échantillon), (b) évolution du paramètre de maille hors plan et (c) évolution de l'intensité intégrée en fonction du rapport Sr/Ti .

Les échantillons de cette série ont été étudiés par spectroscopie de photoélectrons (XPS) au synchrotron SOLEIL, sur la ligne TEMPO (coll. M. Silly et F. Sirotti). Cette ligne

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

comporte une chambre d'analyse équipée d'un analyseur rapide Scienta 2002 doté d'un détecteur 2D à ligne à retard permettant de faire des mesures résolues en temps. La chambre d'analyse, dans laquelle l'échantillon peut être chauffé par effet Joule, est connectée sous vide à une chambre de préparation permettant d'effectuer des recuits sous différentes atmosphères et de réaliser des dépôts (piquages pour le montage de cellules à effusion).

Les niveaux de cœur $\text{Sr}3d$, $\text{Ti}2p$ et $\text{O}1s$ ont été mesurés pour tous les échantillons de la série, en utilisant une énergie de photons de 800 eV. Les écarts en énergie entre les différents niveaux de cœur ont été comparés à ceux observés pour un échantillon étalon : substrat de STO monocristallin non dopé mesuré sur notre système de laboratoire à une énergie d'excitation de 1486 eV (les déplacements chimiques dans un alliage sont indépendants de l'énergie d'excitation mais la résolution et la profondeur analysée en dépendent). Les spectres des niveaux de cœurs $\text{Sr}3d$, $\text{Ti}2p$ et $\text{O}1s$ de ce substrat sont présentés sur la figure II.25 (après soustraction du fond Shirley).

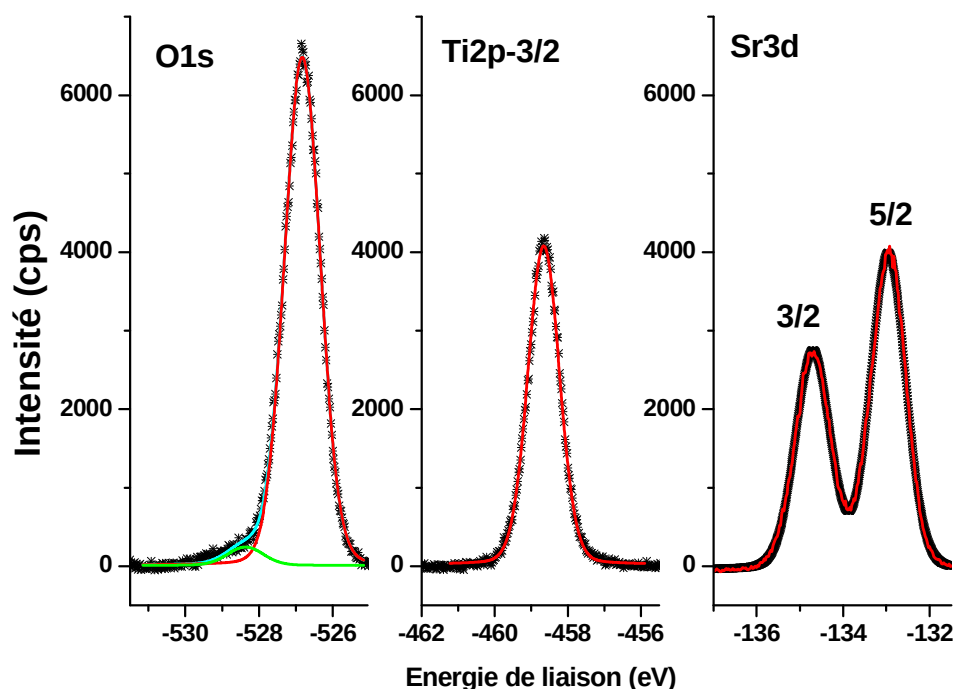


Figure III.25 : Spectres XPS de référence mesurés au laboratoire sur un de substrat STO.

Les spectres expérimentaux ont été ajustés avec des fonctions pseudo-voigt. Les paramètres de ces fonctions sont :

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO₃ sur silicium

μ : ratio Lorentzienne/Gaussienne ($\mu=0$: fonction Gaussienne, $\mu=1$: fonction Lorentzienne) et $0<\mu<1$.

w : largeur à mi-hauteur.

x_c : centre de la courbe.

A : amplitude de la courbe.

Le doublet Sr3d a été ajusté à l'aide d'une somme de deux fonctions pseudo-voigt dont les paramètres sont présentés dans le tableau III-3. Dans ce tableau, Δx est l'écart en énergie de liaison entre les deux composantes du doublet. Le rapport des aires des deux composantes est $R = \frac{Aire(Sr3d_{3/2})}{Aire(Sr3d_{5/2})} = 0.68$.

	Énergie de liaison (eV)	μ	Δx	Aire	w (eV)
Sr3d_{5/2}	-132.96	0.16	1.74	2551.86	0.95
Sr3d_{3/2}	-134.7	0.16		1755.68	0.95
Ti2p_{3/2}	-458.66	0.15	NA	4596.44	1.013
O1s	-526.82	0.102	NA	8169.66	1.146

Tableau 0-3 : Paramètres d'ajustement des spectres de la figure III.25.

Les décalages entre les niveaux de cœur Sr3d_{5/2} et Ti2p_{3/2} (325.6 eV) et Sr3d_{5/2} et O1s (393.9 eV), ainsi que l'écart de spin orbite entre Sr3d_{5/2} et Sr3d_{3/2} sont conformes à ceux reportés dans la littérature pour du STO²⁰³. A noter que dans le spectre du niveau de cœur O1s une composante correspondant à la présence de pollutions de surface, l'échantillon ayant été passé à l'air avant analyse.

La figure III.26 présente les spectres des niveaux de cœur Sr3d et Ti2p_{3/2} relevés au synchrotron sur les échantillons de la série, après soustraction du fond Shirley.

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

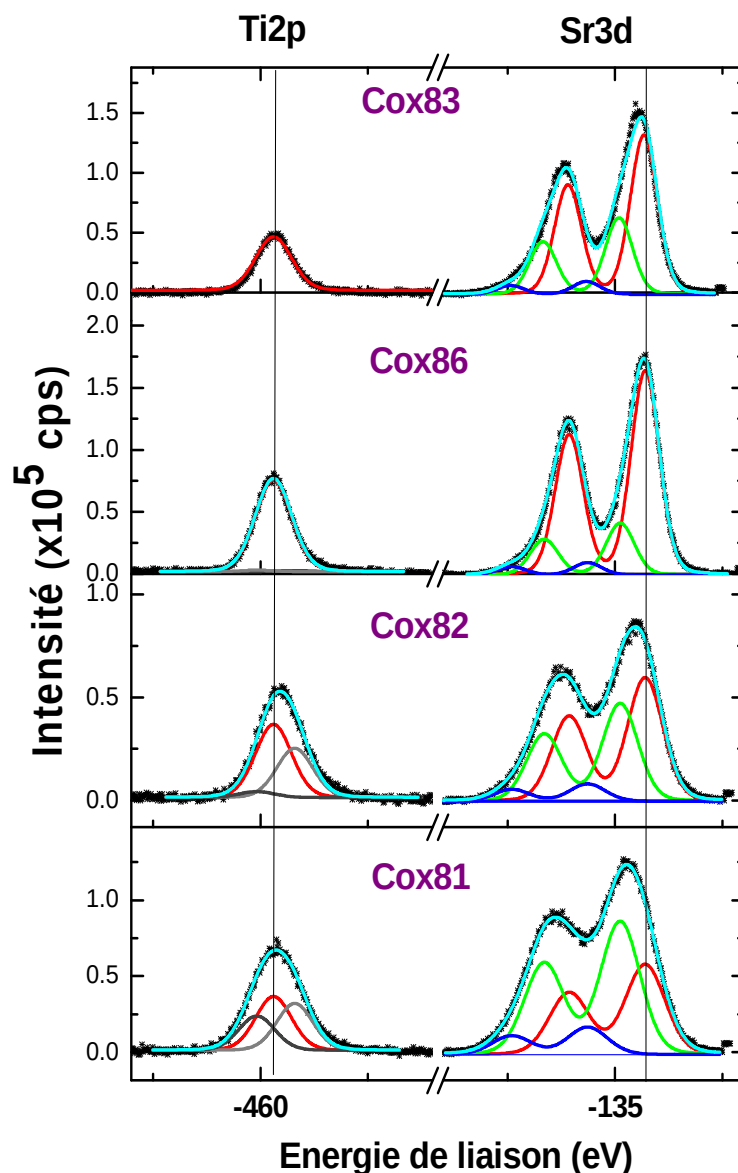


Figure III.26 : Spectres de photoémission (faits au synchrotron SOLEIL) des niveaux de cœur Sr3d et Ti2p des échantillons de la série, relevés au synchrotron Soleil à une énergie d'excitation de 800eV.

Trois composantes sont identifiées dans le niveau de cœur Sr3d. Le shift chimique entre la composante rouge et la composante bleue est de -1.34 eV. Cette valeur est proche du décalage chimique entre Sr en environnement STO et Sr en environnement SrO^{204} . La composante rouge sera donc notée Sr-STO, et la composante bleue Sr-SrO. La composante verte (notée Sr-SF) correspond à du Sr plus oxydé que dans du STO, et moins oxydé que dans du SrO. Son origine sera discutée dans la suite.

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

La proportion d'atomes correspondant à Sr-SF augmente quand l'écart à la stœchiométrie augmente, que ce soit vers l'enrichissement en Sr ou vers l'enrichissement en Ti. L'énergie de liaison de la composante Sr-STO (-134.29 eV) ayant été prise comme référence pour aligner les niveaux de cœur, une composante rouge a été définie dans les niveaux de cœur Ti2p pour les échantillons Cox86 et Cox83 (riches Sr), dont le décalage énergétique avec le niveau de cœur Sr3d_{5/2} (325.5 eV) est proche de celui mesuré pour le substrat de STO étalon (325.6 eV). Cette composante sera notée Ti-STO. Pour les échantillons riches en Ti (Cox81 et Cox82), deux composantes supplémentaires apparaissent dans le niveau de cœur Ti2p_{3/2}. La composante gris foncé correspond à du Ti plus oxydé que dans STO. Le décalage chimique entre cette composante et la composante Ti-STO est de 0.39 eV, très proche du décalage chimique entre Ti en environnement TiO₂ et Ti en environnement STO (0.4 eV)²⁰⁵. Cette composante est donc attribuée à la présence de Ti en environnement TiO₂ et notée Ti-TiO₂. Enfin, la composante gris clair, correspond à du Ti moins oxydé qu'en environnement STO ou TiO₂. Si cette composante était liée à la désoxydation de l'alliage SrTiO₃, alors qu'une composante correspondant à du Sr désoxydé devrait être identifiée dans le niveau de cœur Sr3d à une énergie de liaison moins négative que Sr-STO, ce qui n'est pas le cas. La composante gris clair est donc attribuée à du Ti en environnement chimique de type TiO_{2-x} et notée Ti-TiO_{2-x}. À noter que la proportion globale de Ti en environnement TiO₂ (TiO₂ + TiO_{2-x}) augmente quand l'enrichissement en Ti des échantillons augmente.

Cette première analyse indique la présence de différents alliages dans les couches minces de STO, dont la quantité relative dépend du rapport Sr/Ti. Les échantillons contiennent :

- du STO stœchiométrique (composantes rouges notées Sr-STO et Ti-STO)
- du SrO (composantes bleues notées Sr-SrO)
- du TiO₂ et du TiO_{2-x} (composantes gris foncé et gris clair notées Ti-TiO₂ et Ti-TiO_{2-x})
- du Sr en configuration notée Sr-SF dont l'origine est discutée dans la suite

Pour toute la gamme de rapports Sr/Ti explorés, les couches minces comportent une proportion de SrTiO₃ stœchiométrique. Tous les échantillons, même ceux riches en Ti, contiennent du SrO. Cette tendance à former du SrO par ségrégation lors de la croissance de STO est bien connue¹⁸². La composante Sr-SF est présente dans tous les échantillons, mais

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

son importance relative croît lorsque la composition de l'échantillon s'éloigne de la stœchiométrie, que ce soit vers l'enrichissement en Sr ou vers l'enrichissement en Ti. Pour les échantillons riches en Ti (Cox82 et Cox81), l'augmentation de la composante Sr-SF est associée à une augmentation des composantes Ti-TiO₂ et Ti-TiO_{2-x}, ce qui n'est pas le cas pour les échantillons riches en Sr (Cox86 et Cox83).

L'excès de Sr dans le SrTiO_3 est connu pour donner lieu à la formation de phases ordonnées dites de Ruddlesden Popper (RP)^{206,207,208,209,210,211}. Ces phases résultent de l'insertion de plans supplémentaires de SrO le long d'un axe [001] de la pérovskite (faute d'empilement SrO-SrO), comme schématisé sur la figure III.27.

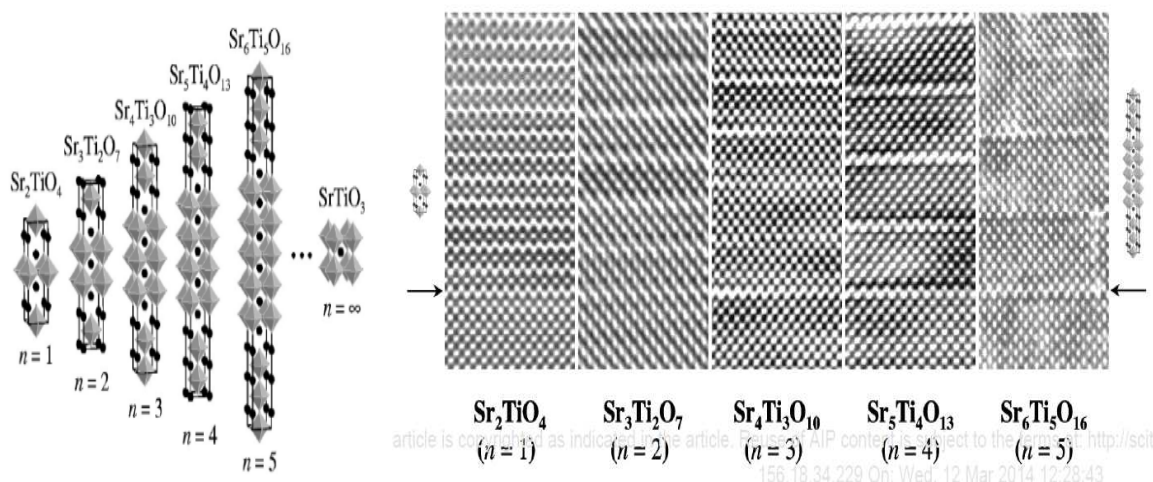


Figure III.27 : Différentes phases ordonnées de Ruddlesden Popper²⁰⁷.

L'insertion d'un plan de SrO supplémentaire dans la maille conduit à un décalage du réseau d'une demi-maille dans le plan parallèle à la faute d'empilement, comme schématisé sur la figure III.28.

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

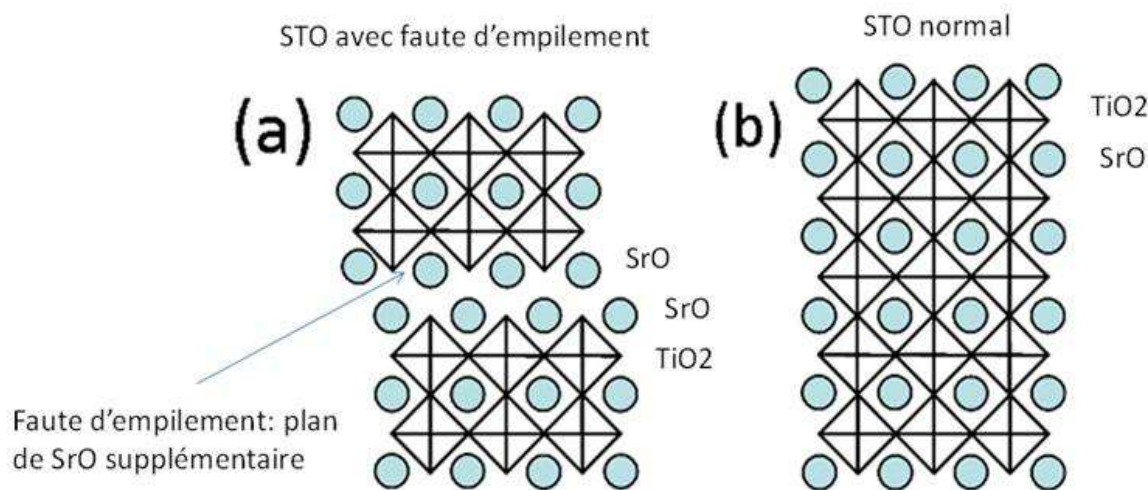


Figure III.28 : STO avec faute d'empilement de type plan supplémentaire de SrO (a) et STO sans faute d'empilement (b).

Après formation de la faute d'empilement, le réseau continue à croître en position décalée, jusqu'à la formation d'une deuxième faute d'empilement qui replace le réseau en position normale. L'ordre n de la phase RP $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ correspond au nombre de mailles de STO comprises entre deux fautes d'empilement. Quand elles sont ordonnées, ces phases RP conduisent donc à la formation de surstructures détectables par diffraction de rayons X²¹². Les fautes d'empilement peuvent aussi se former dans le réseau sans ordre à grande distance²¹³. À noter enfin que la formation de ces fautes d'empilement peut résulter, de manière strictement équivalente, de l'ajout d'un plan SrO ou du retrait d'un plan TiO_2 dans le réseau. Dans les deux cas, le réseau contenant ces fautes d'empilement est globalement enrichi en Sr par rapport au réseau STO.

Au niveau de la faute d'empilement, les liaisons chimiques entre les deux plans de SrO sont comparables à celles observées dans le réseau cubique simple (de type NaCl) du monoxyde de strontium SrO . De part et d'autre de la faute d'empilement, les plans de SrO forment avec les plans de TiO_2 voisins des liaisons chimiques similaires à celles observées dans la pérovskite STO ²¹⁴. L'état d'oxydation du Sr au niveau de la faute d'empilement est donc intermédiaire entre l'état d'oxydation du Sr dans SrO , et l'état d'oxydation du Sr dans STO , ce qui est cohérent avec la position de la composante Sr-SF dans les niveaux de cœur

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

Sr3d de la figure III.26. Ceci nous amène à faire l'hypothèse que cette composante Sr-SF est liée à la présence de fautes d'empilement SrO-SrO dans les couches minces. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons procédé à une analyse semi-quantitative des spectres XPS de la figure III.27. L'aire mesurée d'un niveau de cœur est proportionnelle au nombre d'atomes présents dans l'échantillon ayant l'environnement chimique correspondant. Elle doit être corrigée par la section efficace de photoionisation pour l'élément considéré, par la profondeur d'échappement des électrons et par la réponse du détecteur qui peut dépendre de l'énergie cinétique. Ces paramètres peuvent être estimés, mais il est plus précis de normaliser l'aire mesurée à l'aide d'une référence interne. C'est ce que nous avons fait pour les échantillons de cette série : les résultats RBS du tableau III.1 donnent la composition globale des échantillons. Nous avons donc normalisé les aires XPS de manière à ce que le rapport des aires totales des composantes Sr3d et Ti2p : $\frac{\text{Aire}(\text{Sr3d})}{\text{Aire}(\text{Ti2p})}$, soit égal au rapport Sr/Ti mesuré par RBS. Par ailleurs, la présence de fautes d'empilement SrO-SrO n'affecte pas significativement les niveaux de cœur du Ti, car elle ne modifie pas les premiers voisins des atomes de Ti dans le réseau. Ainsi, le Ti donnera la même réponse en XPS qu'il soit dans le réseau STO normal ou à proximité d'une faute d'empilement. Dans un réseau exempt de fautes d'empilement, le nombre d'atomes de Ti est égal au nombre d'atomes de Sr. Dans un réseau contenant des fautes d'empilements, le nombre d'atomes de Ti en configuration Ti-STO est égal au nombre d'atomes de Sr en configuration Sr-STO, auxquels il faut ajouter la moitié du nombre d'atomes de Sr au niveau des fautes d'empilement, puisque la faute d'empilement affecte l'environnement chimique des atomes de Sr de deux plans de SrO successifs :

$$n(\text{Ti-STO}) = n(\text{Sr-STO}) + n(\text{Sr-SF})/2$$

Ceci est illustré sur la figure III.29 :

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

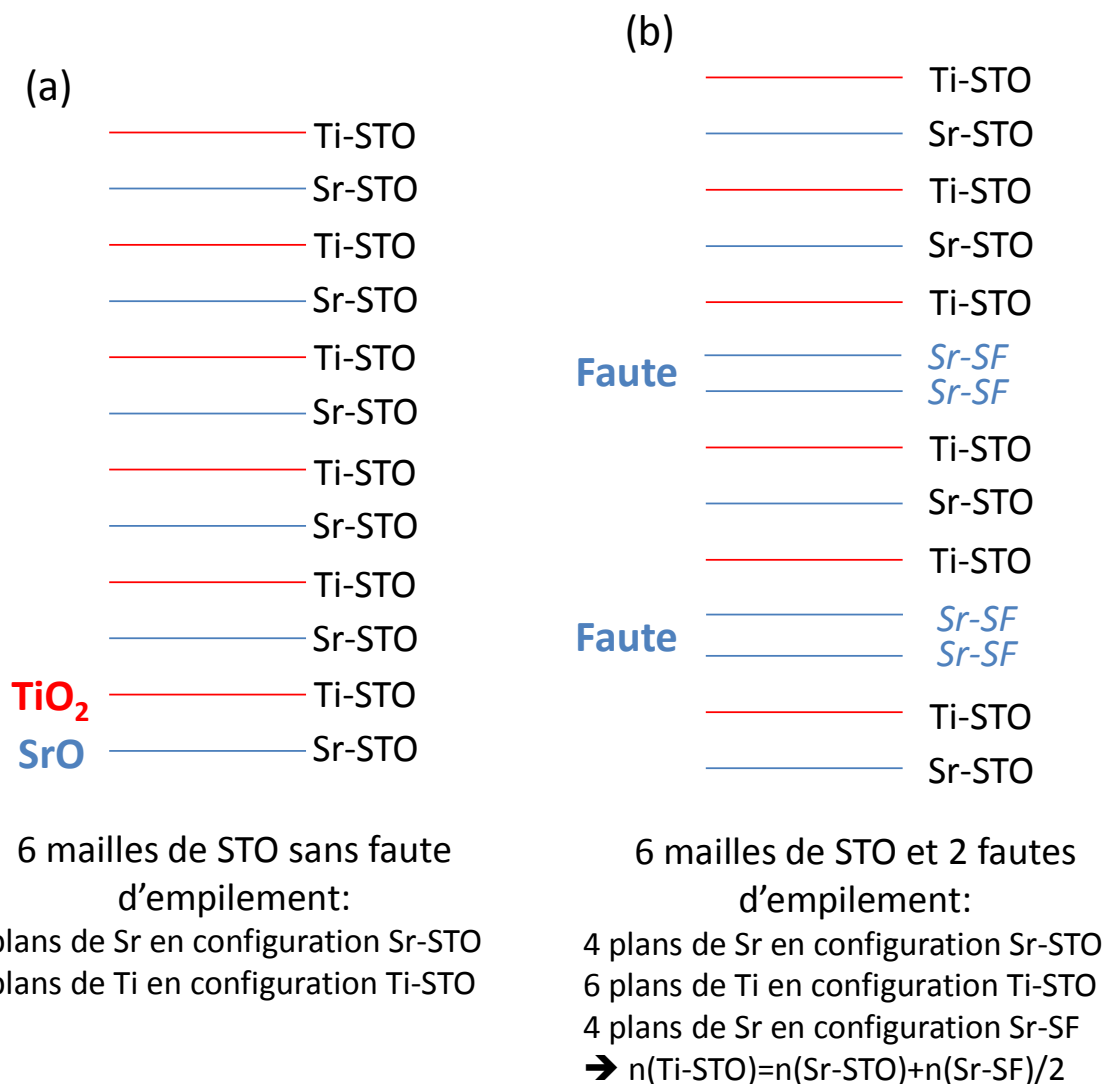


Figure III.29 : 6 plans de STO exempts de faute d'empilement (a) et contenant 2 fautes d'empilement (b).

Ainsi, l'aire normalisée des composantes XPS étant proportionnelle au nombre d'atomes dans l'état chimique correspondant, si la composante Sr-SF observée correspond à la présence de fautes d'empilement SrO-SrO dans le réseau, alors la relation suivante entre les aires des composantes XPS doit être vérifiée : $A_{\text{Ti-STO}} = A_{\text{Sr-STO}} + \frac{A_{\text{Sr-SF}}}{2}$

La figure III.30 présente l'évolution de $A_{\text{Ti-STO}}$ et de $A_{\text{Sr-STO}} + \frac{A_{\text{Sr-SF}}}{2}$ en fonction du rapport Sr/Ti mesuré en RBS.

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

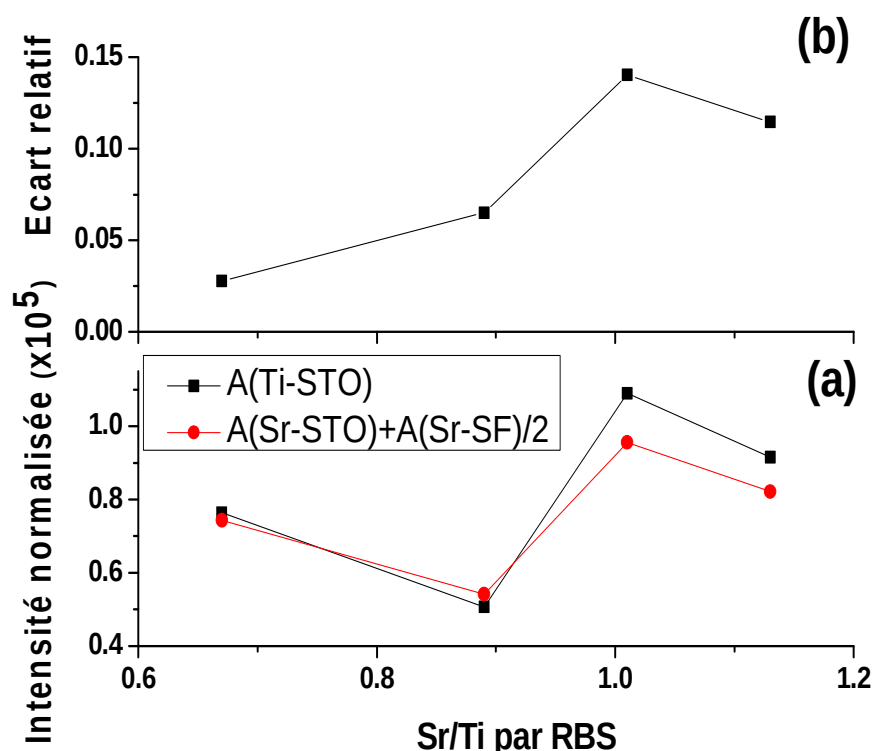


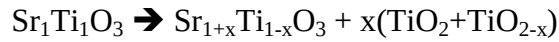
Figure III.30 : (a) Évolution de $A(\text{Ti-STO})$ et de $A(\text{Sr-STO}) + A(\text{Sr-SF})/2$ en fonction du rapport Sr/Ti de la série STO/Si analysée et extraite de la figure III.23 . (b) Écart relatif entre les deux grandeurs en fonction de Sr/Ti .

Pour tous les échantillons, $A(\text{Ti-STO})$ est très proche de $A(\text{Sr-STO}) + A(\text{Sr-SF})/2$. L'écart relatif entre les deux grandeurs est faible et toujours inférieur à 15%. Cette analyse confirme que la composante Sr-SF est associée à la présence dans les échantillons de fautes d'empilement correspondant à l'insertion de plans supplémentaires de SrO dans le réseau. À noter que dans nos conditions de croissance, la formation de ces fautes d'empilement n'est pas associée à la formation de phases RP organisées à grande distance, puisque leur signature n'a pas été détectée par diffraction des rayons X.

Si la formation de fautes d'empilement SrO dans les échantillons riches en Sr (Cox83 et Cox86) n'est pas étonnante, et déjà bien connue dans la littérature, la formation de telles fautes d'empilement dans les échantillons riches en Ti (Cox81 et Cox82) est beaucoup plus surprenante. Dans les échantillons Cox81 et Cox82, l'évolution de la composante Sr-SF est corrélée à celle de composantes attribuées à du Ti en configuration chimique TiO_2 (composantes Ti-TiO_2 et Ti-TiO_{2-x}). Ces composantes croissent quand la composante Sr-SF

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

croît. Ceci suggère que la formation de fautes d'empilement dans ces échantillons est liée au fait qu'il est plus favorable pour le Ti de former du TiO_2 que de former de SrTiO_3 . On a donc pour ces échantillons riches en Ti une séparation de phase partielle du type:



Dont la signature est la présence de la composante Sr-SF corrélée à la présence de TiO_2 et de TiO_{2-x} dans l'échantillon. Là encore, une analyse semi-quantitative permet de confirmer l'hypothèse d'une séparation de phase partielle.

Les échantillons Cox81 et Cox82 sont épitaxiés avec un excès de Ti. L'excès de Ti global correspond à la différence entre l'aire totale du niveau de cœur Ti2p et celle du niveau de cœur Sr3d moins l'aire de la composante Sr-SrO (la formation de SrO ne consomme pas de Ti): $\Delta\text{Ti} = A_{\text{tot}}(\text{Ti}2p) - (A_{\text{tot}}(\text{Sr}3d) - A(\text{Sr-SrO}))$. La quantité totale de TiO_2 et de TiO_{2-x} correspond à $\text{TiO}_2(\text{tot}) = A(\text{Ti-TiO}_2) + A(\text{Ti-TiO}_{2-x})$. Dans l'hypothèse où cet excès de Ti serait totalement « absorbé » par la formation de TiO_2 et de TiO_{2-x} , l'excès de Ti (ΔTi) devrait être égal à $\text{TiO}_2(\text{tot})$. Ce ΔTi et $\text{TiO}_2(\text{tot})$ sont comparés sur la figure III.31:

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

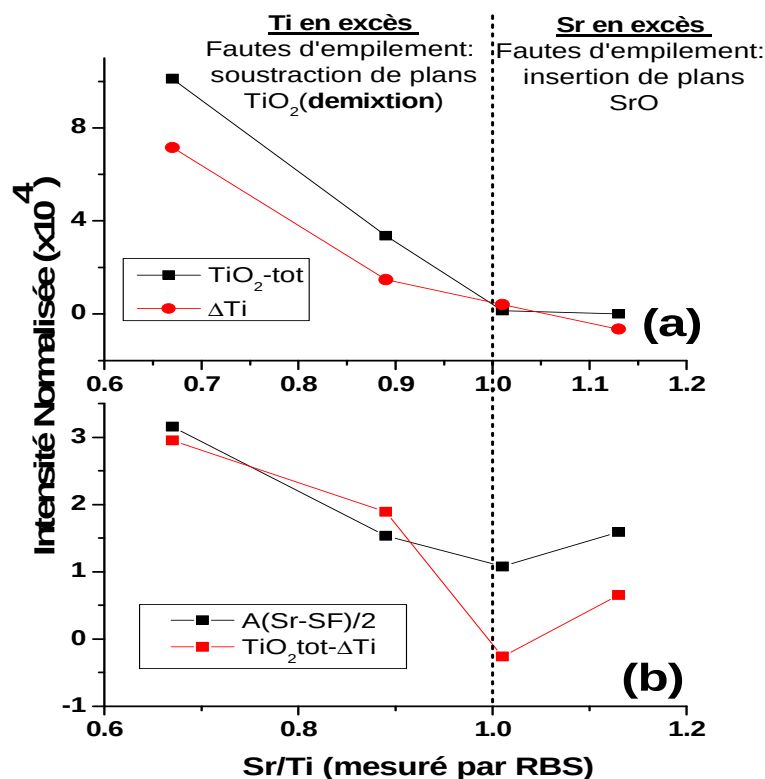
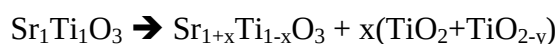


Figure III.31 : Évolution de ΔTi et TiO_2tot (a) ainsi que de $A(\text{Sr-SF})/2$ et de $\text{TiO}_2(\text{tot})-\Delta\text{Ti}$ de la série analysée et extraite de la figure III.23 (b) en fonction du rapport Sr/Ti mesuré par RBS.

$\text{TiO}_2(\text{tot})$ est bien supérieur à ΔTi pour les échantillons riches en Ti, ce qui montre que l'excès de Ti apporté lors du dépôt n'est pas la seule source de TiO_2 dans ces échantillons. Par ailleurs, la différence entre $\text{TiO}_2(\text{tot})$ et l'excès de Ti (ΔTi) est très proche de $A(\text{Sr-SF})/2$ dans la zone « riche Ti », ce qui montre que l'apport de TiO_2 , hors excès de Ti, est lié à la formation des fautes d'empilement. Ceci démontre clairement le phénomène de séparation de phase décrit plus haut:



En résumé, cette analyse XPS montre que:

- ❖ L'excès de Sr lors du dépôt de STO/Si conduit à la formation de fautes d'empilement de type « insertion de plans supplémentaires de SrO », ce qui était déjà connu.
- ❖ L'excès de Ti lors du dépôt de STO/Si conduit également, dans nos conditions de croissance, à la formation de fautes d'empilement de type « insertion de plans

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

supplémentaires de SrO », dans l'alliage SrTiO_3 . Ce deuxième point constitue par contre une nouveauté.

Il faut rappeler ici que les échantillons « riches Ti » (Cox81 et Cox82) sont amorphes ou partiellement amorphes, même si les atomes qu'ils contiennent ont un environnement chimique local similaire à celui qu'ils ont dans le cristal (échantillons Cox83 et Cox86). Un excès de Ti dans les échantillons conduit donc, comme nous venons de le montrer, à une séparation de phase partielle, mais aussi à une amorphisation partielle des couches minces. Une autre manière de présenter ce résultat est de dire qu'un apport suffisant de Sr est nécessaire pour catalyser la dissociation du TiO_2 et former l'alliage ordonné SrTiO_3 cristallin: à faible rapport Sr/Ti (Cox81), la séparation de phase est forte et le matériau est quasi-complètement amorphe: il n'y a pas assez de Sr pour dissocier le TiO_2 et former le cristal. Quand le rapport Sr/Ti augmente, l'apport de Sr permet de dissocier le TiO_2 et de former du SrTiO_3 cristallin. La séparation de phase est ainsi moins forte dans le Cox82, et l'oxyde plus cristallin. Dans le Cox83, légèrement riche en Sr, il n'y a plus de séparation de phase « STO appauvri en Ti- TiO_2 » et le matériau est complètement cristallin. La figure.III.32 illustre bien ce mécanisme:

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

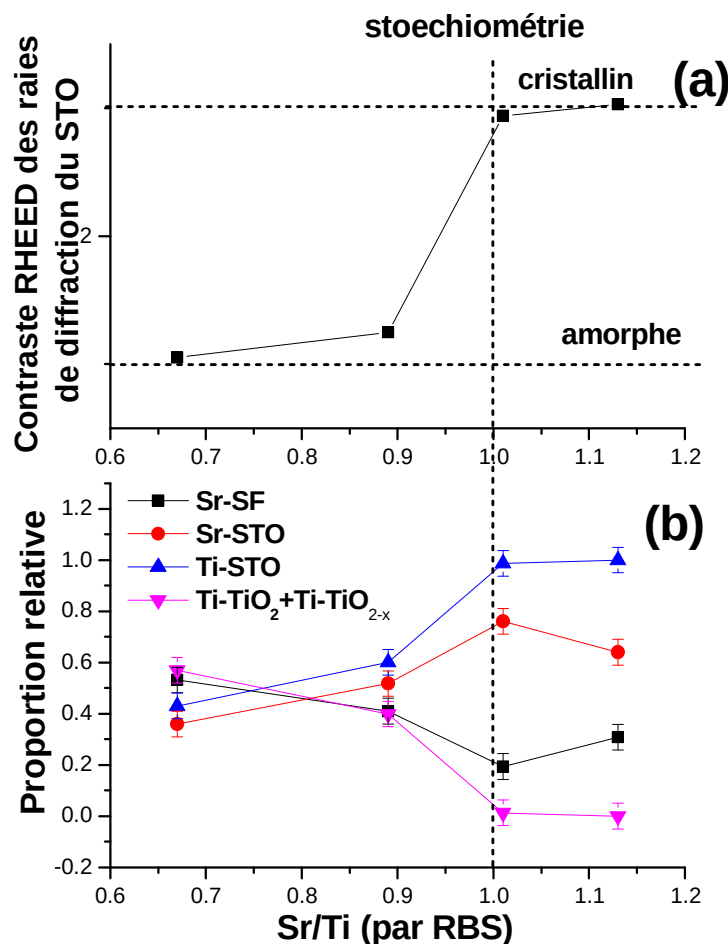


Figure III.32 : (a) Évolution du contraste des raies de diffraction RHEED en fonction du rapport Sr/Ti mesuré par RBS, reflétant l'état de cristallinité des couches minces. (b) Évolution de la proportion d'atomes de Ti et de Sr dans les différents environnements chimiques, déduite de l'évolution des aires des composantes XPS de la série STO/Si analysée et extraite de la figure III.23, en fonction du rapport Sr/Ti.

Sur cette figure, on voit clairement que:

- ❖ La quantité de cations en environnement STO augmente quand le rapport Sr/Ti se rapproche de la stœchiométrie, et que cette augmentation est corrélée à une baisse de la quantité de Ti en environnement TiO₂ ou TiO_{2-x}, et de la quantité de Sr en environnement Sr-SF. L'augmentation de la quantité de Sr permet de réduire la séparation de phase et catalyser la dissociation du TiO₂ et du TiO_{2-x} pour former l'alliage STO.

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

- ❖ Lorsque le rapport Sr/Ti est supérieur à 1, la quantité de Sr en environnement STO diminue quand l'excès de Sr augmente au profit de la quantité de Sr en environnement Sr-SF, alors que cette fois la quantité de Ti en environnement STO reste constante et qu'il n'y a plus ni de TiO_2 ni de TiO_{2-x} . Ceci montre que l'excès de Sr est « absorbé » par la formation de fautes d'empilement de type « insertion de plans de SrO supplémentaires ».
- ❖ La réduction de la séparation de phase est corrélée à la cristallinité. L'alliage amorphe formé à faible rapport Sr/Ti est certainement constitué d'un mélange amorphe de TiO_2 + TiO_{2-x} et de $\text{Sr}_{1+x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$. L'ajout d'une quantité suffisante de Sr permet d'obtenir la cristallisation de l'alliage STO stœchiométrique à relativement basse température (le cas nécessaire de STO/Si).

Une remarque importante pour la suite : l'étude présentée ici ne permet pas de savoir si un échantillon dont la composition globale est exactement à la stœchiométrie peut cristalliser complètement. Par contre, l'échantillon Cox503 présenté plus haut et déposé dans des conditions d'exakte stœchiométrie est amorphe, ce qui indique que non seulement le Sr catalyse la dissociation du TiO_2 et du TiO_{2-x} , mais qu'un excès de Sr est nécessaire pour obtenir la cristallisation du STO.

Il faut également rappeler que les échantillons partiellement amorphes comme le Cox81 et le Cox82 présentent une morphologie de type cristallites dans une matrice amorphe (figure III.20, section III.4.4). Cette morphologie suggère que ces cristallites sont formées par un enrichissement local en Sr permettant de dissocier le TiO_2 . Lors de la suite de la croissance, et notamment de l'étape de cristallisation menée après le dépôt de STO partiellement amorphe à basse température, le matériau amorphe cristallise en prenant appui sur ces cristallites formées lors de l'étape 1. Ce scénario est compatible avec la morphologie colonnaire évoquée à la section III.4.4. Avant ces travaux, cette morphologie avait été attribuée à une répartition inhomogène des lacunes d'oxygène. L'étude présentée ici montre que cette hypothèse était fausse, et que la morphologie colonnaire résulte d'une répartition inhomogène du Sr, qui conditionne la formation de cristallites aux premiers stades de la croissance.

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

III.5.1.b) Effet du recuit de recristallisation après l'étape 1:

La croissance du STO comporte, après l'étape 1 de dépôt à basse température et sous pression partielle d'oxygène faible d'une couche de STO partiellement amorphe, une étape de recuit sous vide lors de laquelle l'alliage recristallise. Pour étudier l'effet du recuit sur la composition de l'alliage, nous avons épitaxié l'échantillon Cox617 (en utilisant la cellule à effusion pour le Ti). Cet échantillon d'une trentaine de MC de STO a été déposé à 390°C , sous une pression partielle d'oxygène de 5.10^{-8} Torr, en utilisant un rapport de flux $\text{Sr}/\text{Ti}=3.15$ (mesuré à la jauge), ce qui correspond à une stœchiométrie globale $\text{Sr}_{1.09}\text{Ti}_1\text{O}_3$.

Cette composition est déduite des rapports de flux et n'a pas été vérifiée par RBS, mais l'échantillon a été déposé sous un excès de Sr. Cet échantillon a été analysé par XPS et par XRD, puis recuit sous vide à 420°C pendant 20min, dans des conditions équivalentes à celles utilisées lors du procédé « 2 étapes ». L'échantillon recuit sous vide a ensuite à nouveau été analysé par XPS et par XRD.

Les diagrammes RHEED de l'échantillon relevés avant et après recuit sont comparés sur la figure III.33.

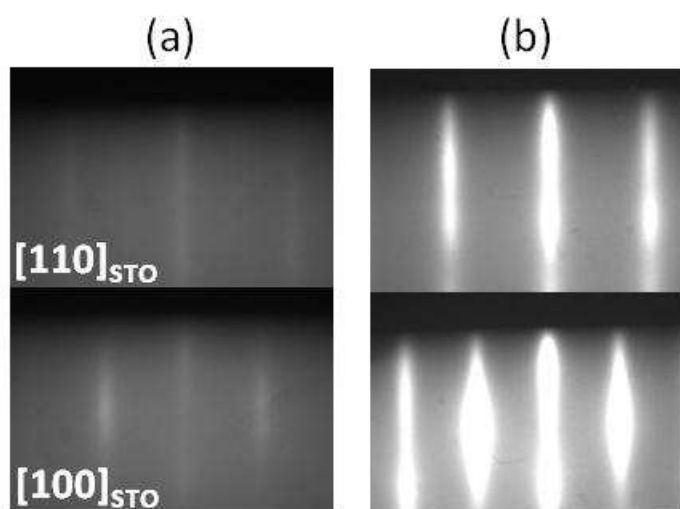


Figure III.33 : RHEED de l'échantillon Cox617 (STO/Si) avant (a) et après recuit (b).

Le recuit conduit clairement à une recristallisation du STO. Les spectres de diffraction de rayons X des échantillons non recuit et recuit sont comparés sur la figure III.34.

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

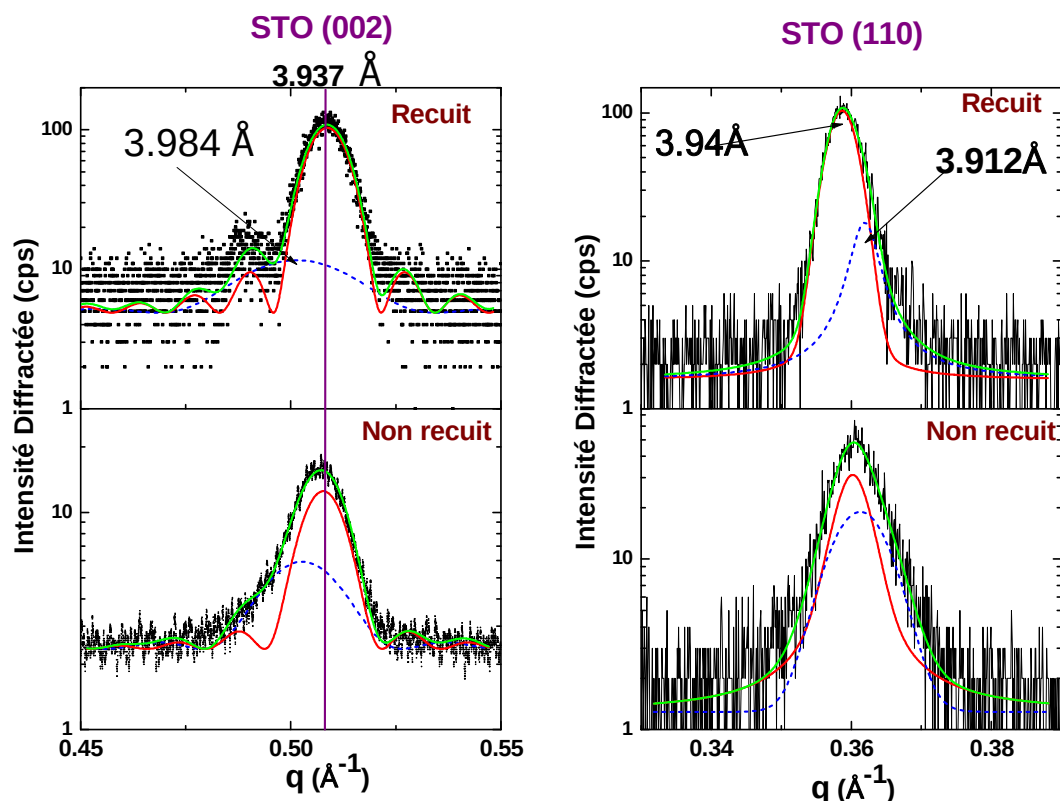


Figure III.34 : Spectres de diffraction des rayons X relevés sur l'échantillon Cox617(STO/Si) avant et après recuit. : réflexion STO(002) (hors plan) et STO (110) (dans le plan).

Les spectres présentent deux composantes distinctes. La composante rouge majoritaire dans les deux échantillons correspond à du STO cubique ayant un paramètre de maille de $3.94 \text{ \AA}$. La composante bleue correspond à du STO ayant un paramètre de maille dans le plan $a = 3.91 \text{ \AA}$ et hors plan $c = 3.98 \text{ \AA}$. Aucun de ces deux cristaux n'est stœchiométrique, car les deux réseaux présentent des paramètres de maille supérieurs à la valeur attendue pour l'alliage stœchiométrique. Le recuit conduit à une augmentation de la proportion de la composante rouge au détriment de la composante bleue. À noter que la diffraction des rayons X ne permet de sonder que la partie cristalline des échantillons. L'intensité diffractée par la couche mince recuite est d'ailleurs supérieure d'un ordre de grandeur à celle relevée pour la couche mince non recuite, ce qui confirme que le recuit conduit à une cristallisation de l'échantillon.

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

Les spectres XPS de ces deux échantillons relevés au laboratoire sont présentés, avec ceux d'un substrat de STO de référence relevé dans les mêmes conditions expérimentales, sur la figure III.35.

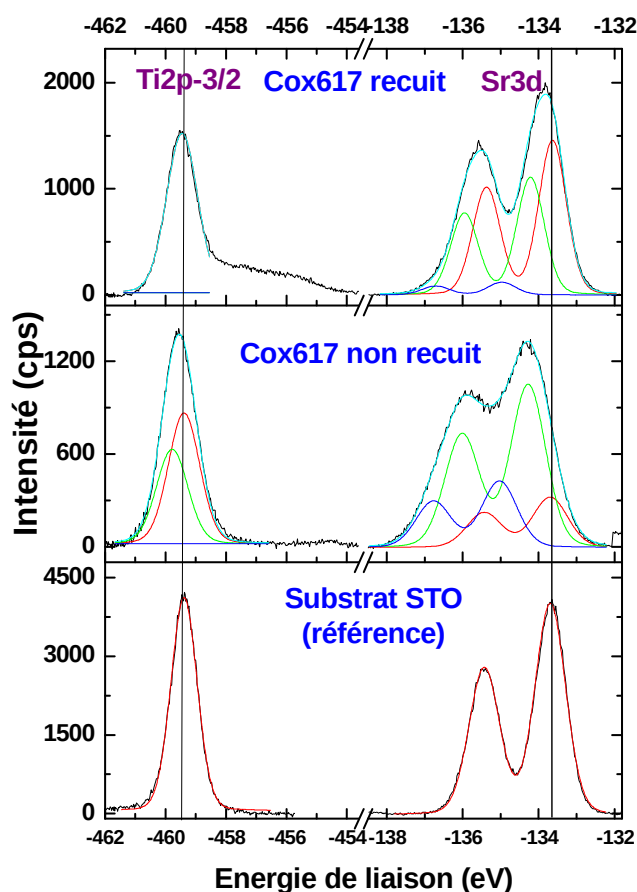


Figure III.35 : Niveaux de cœur $\text{Ti}2p$ et $\text{Sr}3d$ de l'échantillon Cox617 (STO/Si) avant et après recuit, et d'un substrat de STO de référence.

Sur le spectre de l'échantillon non recuit, et donc partiellement amorphe, on retrouve les mêmes caractéristiques que dans les échantillons partiellement amorphes de la série analysée dans la section précédente, signature d'une séparation de phase. Dans l'échantillon recuit par contre, le niveau de cœur $\text{Ti}2p$ ne présente plus qu'une seule composante, indiquant qu'il n'y a plus de séparation de phase. Le recuit permet donc, comme l'excès de Sr, de favoriser la formation de l'alliage ordonné STO au détriment de l'alliage SrO-TiO_2 . La formation de STO cristallin est bien associée à une réduction de la séparation de phase,

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

comme dans le cas de la série précédente. Par ailleurs, l'évolution des différentes composantes XPS et XRD tend à montrer:

-que le STO cubique présentant un paramètre de maille de $3.94\text{\AA}$ correspond à du STO de rapport Sr/Ti stœchiométrique. À noter que, bien que stœchiométrique du point de vue des cations, le paramètre de maille de cette partie du STO est supérieur à sa valeur pour le matériau massif. Nous verrons dans la suite que cette dilatation du paramètre de maille est liée à la présence de lacunes d'oxygène.

-que le STO ayant des paramètres de maille $a=3.91\text{\AA}$ et $c=3.98\text{\AA}$ correspond au STO contenant des fautes d'empilement SrO (composante Sr-SF en XPS). Ces fautes d'empilement conduisent à une expansion marquée du paramètre de maille du STO, notamment pour le paramètre hors plan (en fait le paramètre dans le plan $a=3.91\text{\AA}$ a la valeur attendue pour du STO stœchiométrique, en tenant compte du différentiel de dilatation thermique entre Si et STO). Ceci suggère que les plans supplémentaires de SrO s'insèrent parallèlement à l'axe de croissance. Cette anisotropie dans la répartition des défauts suggère d'ailleurs que le substrat a une influence sur leur formation (contrainte, présences de charges à l'interface,...).

III.5.1.c) Optimisation de l'excès en Sr nécessaire à la cristallisation:

Sur la base des analyses présentées dans les sections précédentes, nous avons modifié le procédé de croissance du STO en prenant en compte le fait qu'un excès de Sr était nécessaire en début de croissance pour obtenir une bonne cristallinité en fin de croissance. Nous avons fabriqué 4 échantillons, en utilisant la méthode « deux étapes »: 10MC épitaxiées à 390°C sous une pression partielle d'oxygène de 510^{-8}Torr , recuites sous vide à 420°C , puis 20MC déposées à 410°C sous une pression partielle d'oxygène de 5.10^{-7}Torr . Pour tous ces échantillons, sauf pour le Cox503, un rapport de flux excédentaire en Sr ($\text{Sr/Ti}=1.09$) a volontairement été utilisé en début de croissance, pendant un nombre variable de MC, selon le tableau III-4 ci-dessous:

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

Échantillon	Nombre de monocouche à $\text{Sr}/\text{Ti}=1.09$	Composition Globale
Cox503	0	Sr_1TiO_3
Cox566	4	$\text{Sr}_{1.006}\text{TiO}_3$
Cox510	20	$\text{Sr}_{1.03}\text{TiO}_3$
Cox512	30	$\text{Sr}_{1.09}\text{TiO}_3$

Tableau 0-4 : Conditions de croissance et composition globale des échantillons de la série.

Ces échantillons ont été analysés par RHEED et AFM. Les résultats sont présentés dans le tableau III-5.

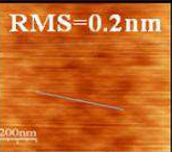
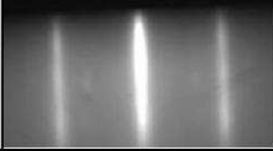
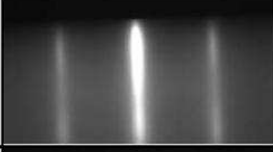
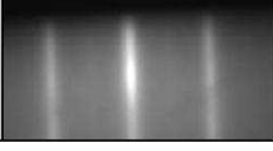
Échantillons	Composition globale	Images RHEED	Images AFM
Cox503	Sr_1TiO_3		
Cox566	$\text{Sr}_{1.006}\text{TiO}_3$		
Cox510	$\text{Sr}_{1.03}\text{TiO}_3$		
Cox512	$\text{Sr}_{1.09}\text{TiO}_3$		

Tableau 0-5 : Images RHEED (azimut $[110]$ du STO) et images AFM des échantillons de la série du tableau III-4.

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

Il apparait clairement, comme nous l'avons déjà montré, qu'un excès de Sr est nécessaire à la cristallisation. Dans cette série d'échantillons, le RHEED montre que la cristallinité globale du STO est d'autant meilleure que la quantité de Sr augmente. Tous les échantillons de la série ont été analysés par XPS (au laboratoire) et par diffraction des rayons X hors plan et dans le plan. Les résultats de ces caractérisations sont présentés sur les figures III.36 et III.37:

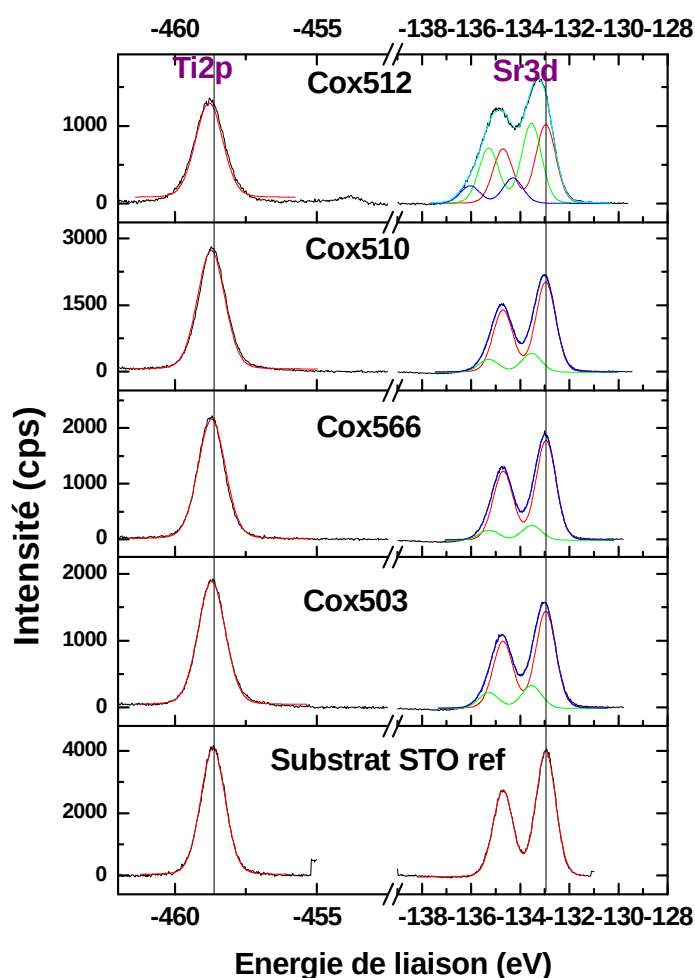


Figure III.36 : Analyse XPS faite au laboratoire des échantillons de la série (tableau III-4) : niveaux de cœur Ti2p et Sr3d. Les niveaux de cœur ont été déconvolués avec les mêmes composantes que celles utilisées à la section III.5.1.a.

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

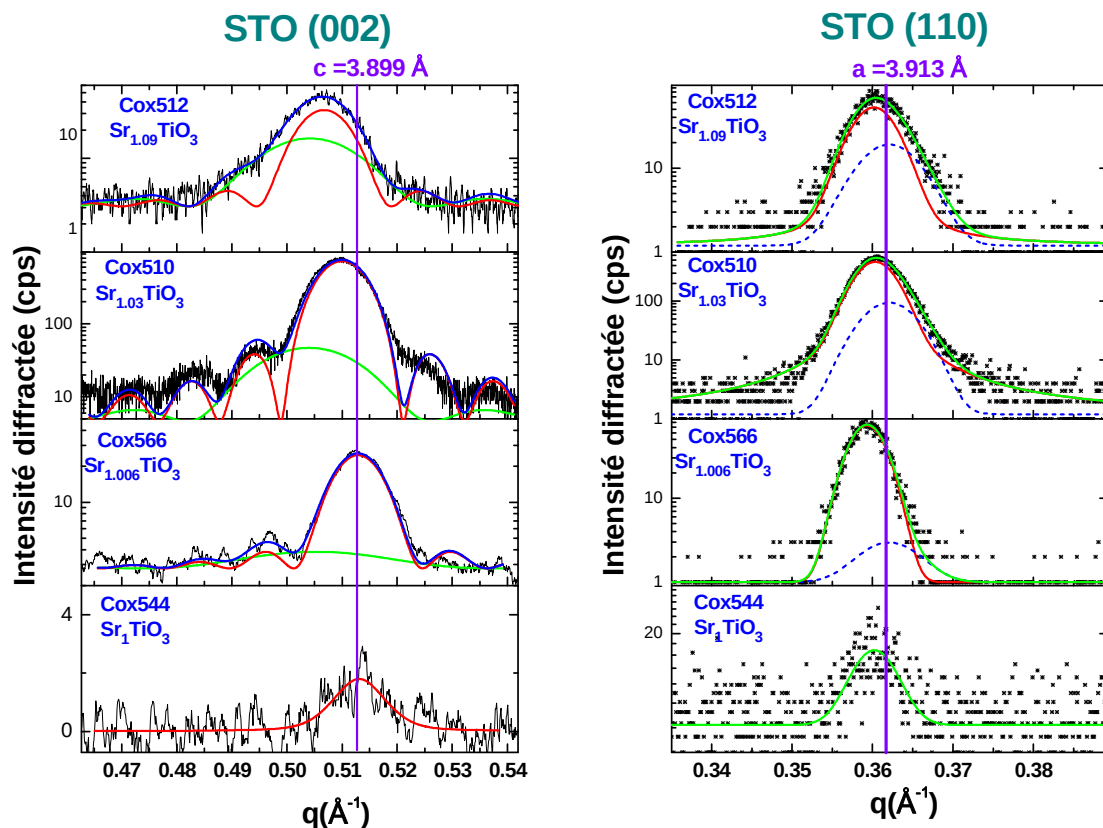


Figure III.37 : Spectres de diffraction X relevés sur les échantillons de la série (tableau III-4), hors plan (réflexion STO(002)) et dans le plan (réflexion STO(110)). Les positions attendues pour du STO stœchiométrique relaxé en tenant compte du différentiel de dilatation thermique entre Si et STO ($a=3.913 \text{ \AA}$ et $c=3.899 \text{ \AA}$) sont indiquées par les barres.

On retrouve comme attendu en XPS une seule composante dans le niveau de cœur Ti2p, puisqu'aucun échantillon n'est riche en Ti. La composante Sr-SF est détectée dans tous les échantillons, et est d'autant plus importante que les échantillons sont enrichis en Sr, notamment pour l'échantillon Cox512. Les spectres de diffraction des rayons X comportent eux aussi, comme attendu, deux composantes, correspondant à du STO stœchiométrique du point de vue du rapport Sr/Ti (composantes rouges dans la Fig.III.37) et à du STO contenant des fautes d'empilement SrO-SrO (composantes vertes dans la Fig.III.37). L'échantillon présentant la meilleure qualité cristalline est l'échantillon Cox510 (présence de franges de Pendellösung sur le spectre de rayons X, forte intensité diffractée). Des rocking curves ont également été mesurées sur ces échantillons. Les largeurs à mi-hauteur de ces rocking-curves sont présentées dans le tableau III-6.

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

Échantillon	ω (°)
Cox512	2.12
Cox510	0.54
Cox566	2.35

Tableau 0-6 : Largeur à mi-hauteur (FWHM extraite du ω scan du $\text{STO}(002)$ de la figure III.37) des échantillons.

La largeur à mi-hauteur (FWHM) issue de la rocking curve (ω -scan du $\text{STO}(002)$) de l'échantillon Cox510 est bien plus faible que celle des autres échantillons, confirmant que la qualité cristalline de cette couche mince est la meilleure. Par contre, cet échantillon présente une composante forte correspondant à du STO contenant des fautes d'empilement SrO-SrO. Cette étude montre ainsi qu'il n'est pas possible, avec notre procédé actuel, d'obtenir du STO stœchiométrique et correctement cristallisé, puisqu'un excès de Sr est nécessaire à la bonne cristallisation de l'oxyde. Nous envisageons de tester d'autres procédés pour améliorer ce point. L'une des idées peut par exemple être de commencer la croissance par une ou quelques monocouches de TiO_2 amorphe, et de recuire ce TiO_2 en présence de Sr pour obtenir, éventuellement du STO cristallin stœchiométrique. À noter enfin que le STO stœchiométrique du point de vue Sr/Ti, formé dans les conditions de croissance, utilisées pour cette série d'échantillon, présente un paramètre de maille de $3.94\text{\AA}$, supérieur à la valeur attendue pour du STO « normal ». Nous montrons dans la section suivante que cette dilatation du paramètre de maille est liée à la présence de lacunes d'oxygène dans le matériau.

III.5.2) Contrôle de l'oxydation des couches minces de STO/Si:

Nous montrons dans cette section qu'une bonne oxydation du STO nécessite la mise en œuvre de conditions de croissance adaptées. Dans cette étude, nous considérons une série d'échantillons comportant des couches minces de STO de 30 MC d'épaisseur déposées en utilisant la technique en deux étapes. Ces échantillons ont été fabriqués en utilisant le canon à électrons comme source de Ti. La première étape consiste en une couche mince de STO de 10MC déposée à 360°C sous une pression partielle d'oxygène de 5.10^{-8} Torr. Cette couche mince est ensuite recuite à 420°C jusqu'à recristallisation complète, et le reste de la couche est déposé à cette température sous une pression partielle de 5.10^{-6} Torr. Pour ces échantillons, nous avons par ailleurs utilisé de l'oxygène atomique pendant la deuxième, et

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

nous avons fait varier la puissance RF utilisée pour exciter ce plasma en fonction des échantillons, comme indiqué dans le tableau III-7.

Échantillons	Puissance RF (W)
Cox106	400
Cox120	300
Cox117	100
Cox122	0

Tableau 0-7: Échantillons de la série STO/Si en fonction de la puissance RF utilisée;

Les images RHEED relevées en fin de croissance et les images AFM de ces échantillons sont présentées dans le tableau III-8.

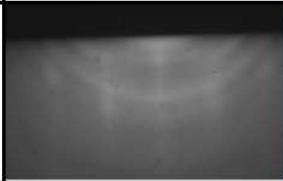
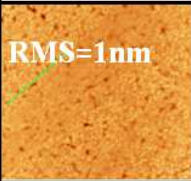
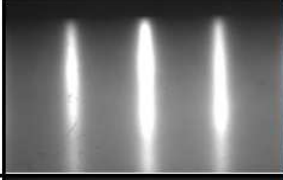
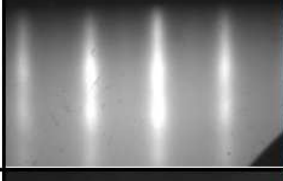
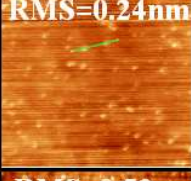
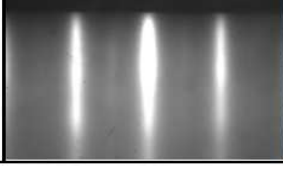
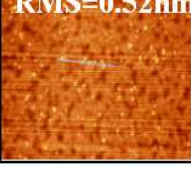
Échantillons	Puissance RF (W)	Images RHEED	Images AFM
Cox106	400		 RMS=1nm
Cox120	300		 RMS=0.21nm
Cox117	100		 RMS=0.24nm
Cox122	0		 RMS=0.52nm

Tableau 0-8 : Diagrammes RHEED et images AFM des échantillons du tableau III-7 fabriqués en utilisant différentes puissances plasma en étape 2.

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

La qualité cristalline de ces échantillons est globalement correcte, sauf pour l'échantillon épitaxié sous un plasma d'oxygène de 400W, qui présente en particulier une rugosité importante. Ces échantillons ont été analysés en XRD et les spectres XRD des réflexions STO (002) (hors plan) des échantillons de cette série sont présentés sur la figure III.38.

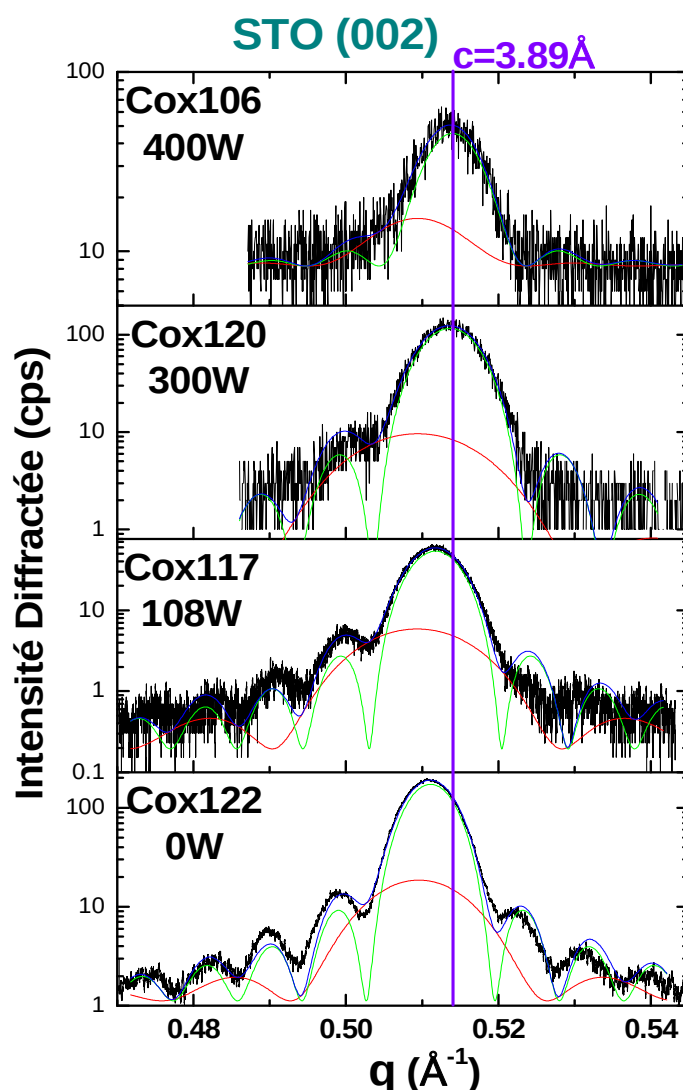


Figure III.38 : Spectres de diffraction des rayons X des échantillons STO/Si de la série décrite dans le tableau III-7 (réflexion STO(002) hors plan).

Comme dans la section précédente, les pics ont été ajustés en utilisant deux composantes : la composante verte correspond à du STO stœchiométrique du point de vue du rapport Sr/Ti, et la composante rouge correspond à du STO contenant des fautes

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

d'empilement SrO-SrO . Pour l'échantillon Cox122 fait sans plasma (sous oxygène moléculaire), la composante verte correspond à un paramètre de maille hors plan $c=3.912 \text{ \AA}$, valeur supérieure à celle attendue pour du STO stœchiométrique. L'évolution du paramètre de maille correspondant à la composante verte en fonction de la puissance plasma est présentée sur la figure III.39.

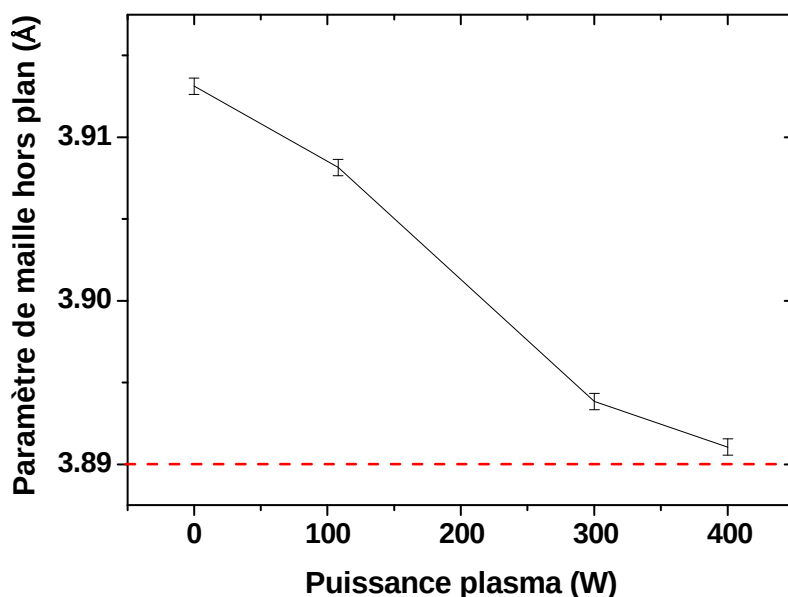


Figure III.39 : Évolution du paramètre de maille extrait de la composante verte de la figure III.38 (correspondant à du STO stœchiométrique du point de vue du rapport Sr/Ti) en fonction de la puissance du plasma.

Quand la puissance plasma augmente, le paramètre de maille diminue et se rapproche de la valeur correspondant à du STO stœchiométrique. Ceci montre que les lacunes d'oxygène sont à l'origine de la dilatation de la maille du STO stœchiométrique du point de vue du rapport Sr/Ti quand ce dernier est épitaxié sous oxygène moléculaire, et que l'utilisation d'un plasma d'oxygène excité avec une puissance RF suffisante (400W) permet de combler ces lacunes d'oxygène et d'obtenir un STO complètement stœchiométrique. Cependant, ce résultat est obtenu au prix d'une forte dégradation de la qualité des couches minces : alors que l'intensité diffractée est forte pour l'échantillon fabriqué sous oxygène moléculaire, et que le spectre de diffraction présente des franges de Pendellösung signe d'une interface abrupte et d'une surface plate, l'intensité diffractée par l'échantillon épitaxié sous une puissance plasma

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

de 400W est beaucoup plus faible et l'interface et la surface sont plus rugueuse, probablement du fait de l'agressivité du plasma d'oxygène.

III.6) Intégration d'oxydes fonctionnels sur des pseudosubstrats de STO/Si:

Les templates de STO/Si sont destinés à servir de pseudo-substrats pour la reprise de croissance d'oxydes fonctionnels. Ces oxydes fonctionnels sont généralement épitaxiés par des techniques « classiques » de croissance des oxydes (pulvérisation cathodique, ablation laser, CVD) qui nécessitent de travailler à des pressions d'oxygène élevées et à relativement haute température (typiquement entre 500 et 900°C). Dans ces conditions, les couches minces de STO/Si peuvent se dégrader. En particulier, elles peuvent être entièrement transformées en silicate par réaction avec le Si du substrat, ou désorber sous l'effet des recuits. Dans cette section, nous présentons tout d'abord une analyse de la stabilité thermique des couches minces de STO/Si. Nous montrons ensuite comment nous avons pu adapter nos conditions de croissance pour faire croître des couches minces de STO sur substrats Si de 2 pouces (alors que les études discutées jusqu'à maintenant concernaient des échantillons de petite taille) et sur substrats de SOI, pour les besoins de certains de nos projets contractuels. Enfin, nous décrivons quelques démonstrations d'intégration d'un certain nombre d'oxydes fonctionnels sur Si réalisées en utilisant nos templates de STO/Si.

III.6.1) Stabilité thermique des couches de STO/Si:

La figure III.40 présente les images RHEED d'une couche de STO/Si de 4 nm soumise à un recuit progressif sous UHV. La couche mince est stable jusqu'à 650°C. Au-delà de cette température, un changement brutal du diagramme RHEED est observé accompagné d'une remontée de pression à $2 \cdot 10^{-8}$ Torr. Les images RHEED mesurées ensuite correspondent à une surface de Si(004) rugueuse. Ces observations indiquent que le STO épitaxié sur Si désorbe à partir de 650-700°C sous UHV, en accord avec les observations d'autres groupes²¹⁵.

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

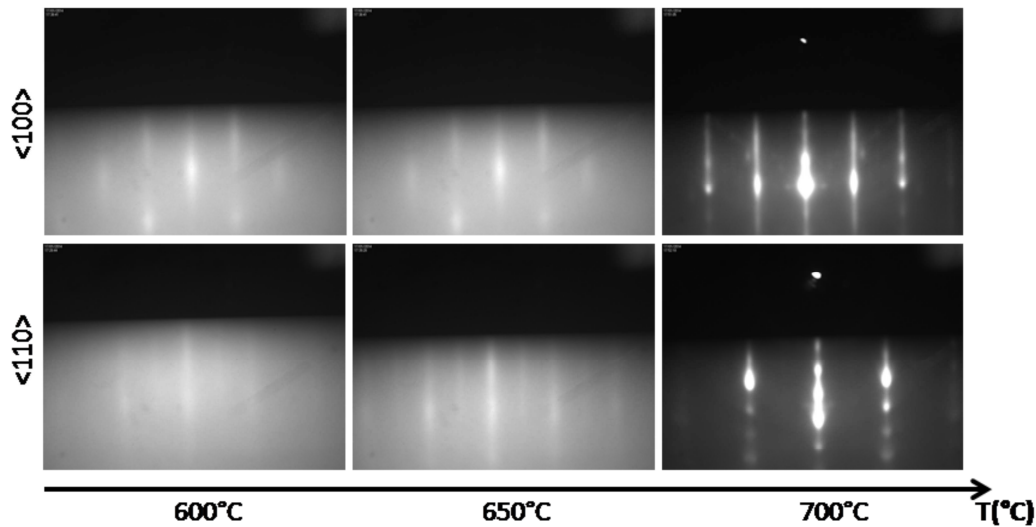


Figure III.40 : Désorption d'une couche de STO de 4nm épitaxiée sur Si lors d'un recuit sous UHV.

En collaboration avec le CEA List (J.C. Arnault), il a été observé par SEM des couches STO/Si de 12-40 nm d'épaisseur ayant subi des recuits sous vide à 900°C-1000°C pendant 1h-5h.

La figure III.41 (a-b) représente l'image SEM d'une couche de 12nm de STO sur Si après recuit pendant 5h à 980°C. La figure III.41 (c-d) représente une image SEM d'une couche de 27nm de STO sur Si recuite pendant une heure à 920°C. La figure III.41 (d) représente une image zoomée sur le centre de la couche en (c).

En comparant les échantillons (12 et 27 nm), on constate que la couche fine de 12nm a subi un démouillage et une structuration de la surface (a-b), contrairement à la couche épaisse de 27nm (c-d) recuite moins longtemps, qui est plus continue. De plus, on observe en (c) autour du centre de la couche, une inhomogénéité de la surface représentée par les zones grises claires et foncées. Ceci est dû au cône d'évaporation émanant des cellules et notamment de celle du titane qui est de plus petite taille que les cellules standards. Sur l'image (d), la couche est homogène et résistante au recuit à haute température en comparaison à l'image (a-b).

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

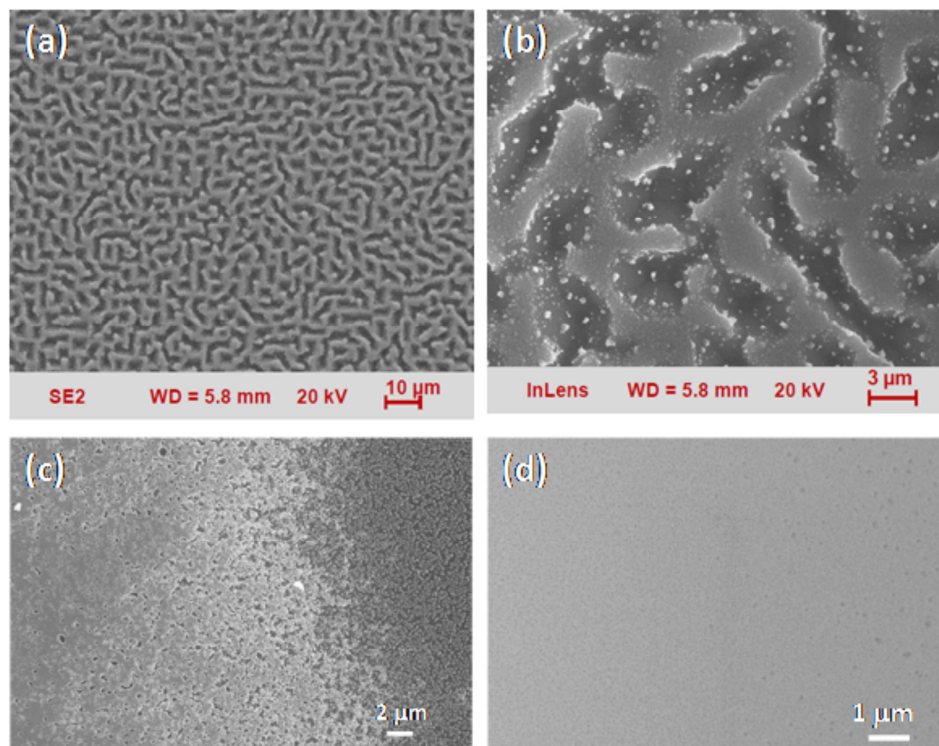


Figure III.41 : Images SEM de couches STO/Si (a-b) de 12nm d'épaisseur après recuit sous vide pendant 5h à 980°C ; (c-d) de 27nm d'épaisseur après recuit sous vide pendant une heure à 920°C.

III.6.2) Croissance de STO sur substrats de 2 pouces:

Dans le cadre d'un certain nombre de projets, nous avons été amenés à faire croître des couches minces de STO sur des substrats Si de 2 pouces et sur des substrats de SOI. Nous présentons ici brièvement les adaptations du procédé de croissance que ces croissances ont nécessité, et quelques caractérisations structurales des couches minces obtenues.

La croissance de STO sur Si substrat de 2 pouces a nécessité un ajustement des températures de croissance. Les températures de croissance optimales sont sur ces substrats et avec notre porte-échantillon $T_{\text{étape1}}=360^\circ\text{C}$, $T_{\text{étape2}}=390^\circ$, à comparer avec 390°C et 420°C , températures utilisées pour nos échantillons de petite taille. La figure III.42 (a) présente un diagramme RHEED relevé sur une couche de 27 nm de STO épitaxiée sur Si 2 pouces. Le diagramme est 2D et les lignes de diffractions sont très contrastées. Les tâches apparaissant sur l'azimut $[110]$ sont liées à la formation d'îlots de SrO à la surface de l'échantillon par ségrégation de Sr. La faible intensité de ces tâches est remarquable pour une couche aussi épaisse.

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

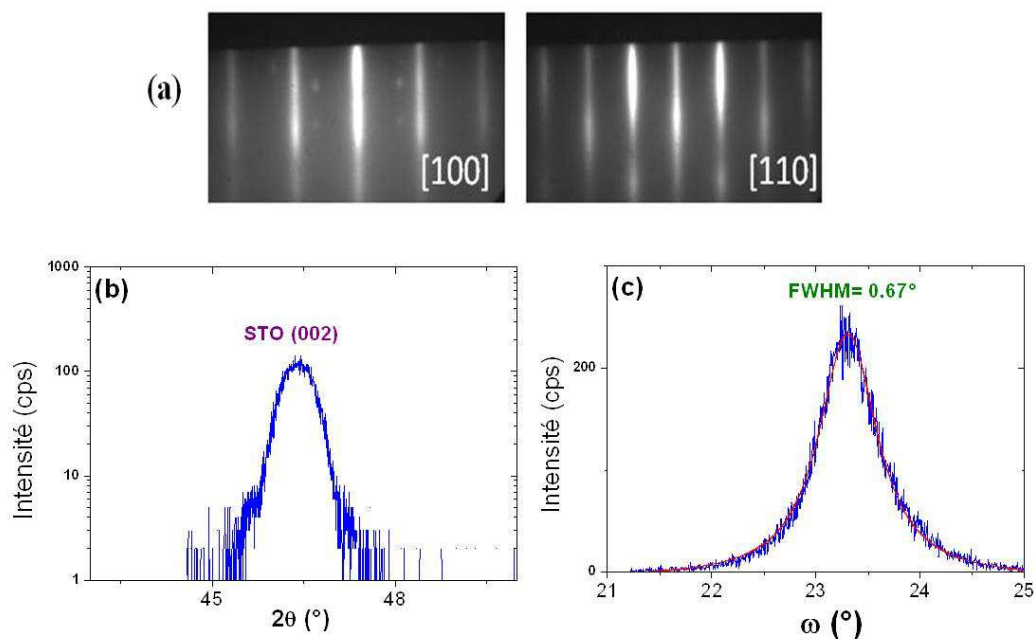


Figure III.42 : (a) Diagramme RHEED relevés sur les azimuts [100] et [110] d'une couche de STO de 27nm épitaxiée sur un substrat de Si de 2 pouces. (b) et (c) Spectres de diffraction de rayons X relevés sr cette couche mince. La rocking curve mesurée autour de la réflexion (002) présente une largeur à mi-hauteur de 0.67°(b).

La largeur à mi-hauteur de la rocking curve mesurée autour de la réflexion (002) du STO est de 0.67°, ce qui est à l'état pour ce type de couche mince.

III.6.3) Épitaxie de STO sur substrat SOI:

Dans le cadre d'un certain nombre de projets (fabrication de cantilever pour la récupération d'énergie vibratoire avec des oxydes piézoélectriques, intégration de modulateur ultrarapides à base de BTO sur Si), nous devons fabriquer des couches minces de STO/SOI. Nous avons adapté nos conditions de croissance pour ces substrats. Les températures de croissance utilisées sur SOI sont ainsi de 360°C en étape 1, et de 385°C en étape 2. La figure III.43 présente quelques caractérisations structurales d'une couche mince de STO de 24 nm épitaxiée sur SOI.

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

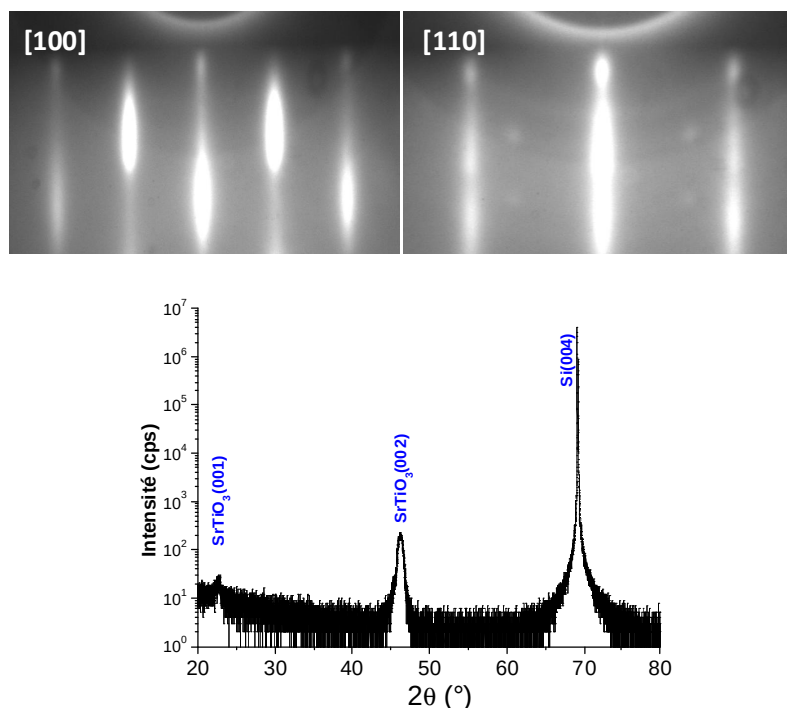


Figure III.43 : (haut) Diagrammes RHEED de l'azimut [110] et [100] du STO (bas) Analyse XRD hors plan des couches STO/SOI.

La couche mince présente une très bonne qualité cristalline, comparable à celle obtenue sur des substrats de Si standard.

III.6.4) Démonstrations de l'intégration de quelques oxydes fonctionnels sur des templates:

III.6.4.a) Épitaxie de BTO par EJM sur STO/Si et STO/SOI:

Nous avons utilisé nos templates de STO/Si pour épitaxier, par EJM, des couches minces de BTO ferroélectrique. La figure III.44 présente quelques caractérisations structurales d'une couche mince de BTO d'une épaisseur de 40MC épitaxiée à 480°C sous une pression d'oxygène $\text{PO}_2 = 5.10^{-7}$ Torr. Cette couche mince a été épitaxiée sur une couche tampon de STO de 14 MC. Après croissance, elle a été recuite à 480°C sous plasma d'oxygène (puissance plasma 200W, pression partielle d'oxygène 5.10^{-7} Torr) pour réduire la quantité de lacunes d'oxygène.

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

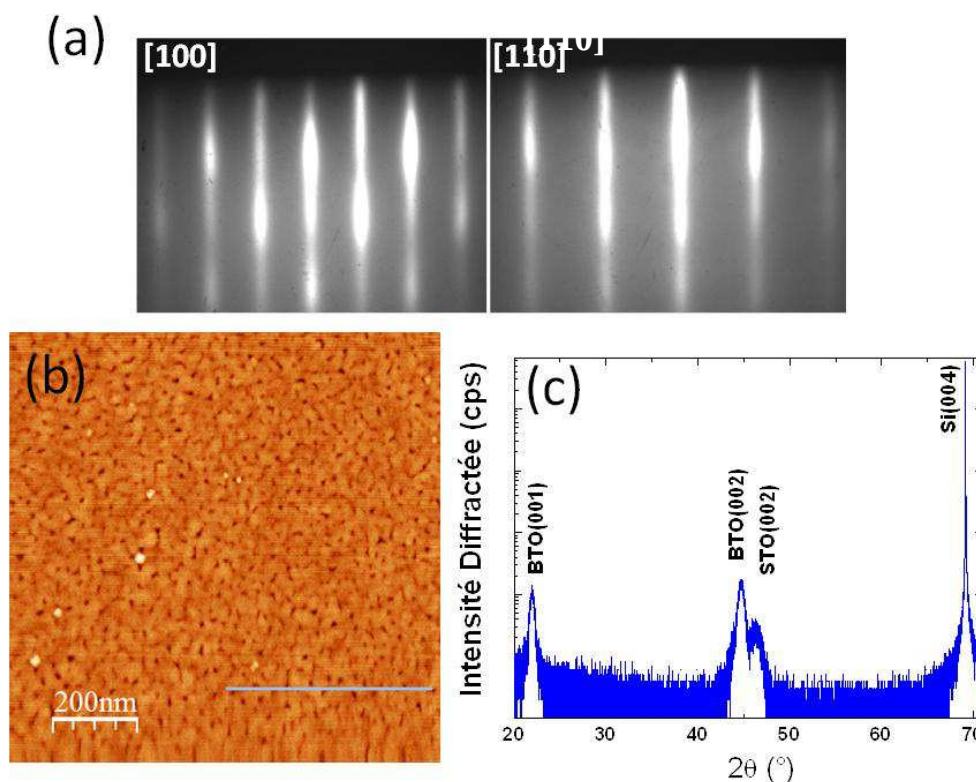


Figure III.44 : (a) Diagrammes RHEED relevés sur les azimuts [100] et [110] d'une couche mince de BTO de 40MC (16 nm) épitaxiée sur STO/Si. (b) image AFM relevée sur cette couche mince. (c) spectre de diffraction X de la couche mince.

Le diagramme RHEED est bien contrasté, indiquant une bonne qualité cristalline de la couche mince, par ailleurs confirmée par la diffraction des rayons X. La RMS de l'échantillon, déduite d'analyses AFM est de 0.3nm.

Nous avons également développé la croissance de BTO sur des templates de STO/SOI. Des largeurs à mi-hauteur de rocking-curve de 0.75° ont été mesurées sur de telles couches, ce qui représente une qualité cristalline à l'état de l'art.

III.6.4.b) Épitaxie d'oxydes fonctionnels par d'autres techniques que l'EJM sur des templates de STO/Si :

Dans le cadre de différentes collaborations, nous avons pu démontrer l'efficacité de nos templates de STO/Si pour l'intégration de différents oxydes fonctionnels. Nous avons par exemple :

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

-démontré l'intégration de PZT piézoélectrique (en interne par sol-gel et pulvérisation cathodique, en collaboration avec le LETI par sol-gel et en collaboration avec l'IEF par ablation laser).

-démontré l'intégration de CoFe_2O_4 (CFO) magnétique par PLD en collaboration avec l'ICMAB (Barcelone) pour des applications en spintronique.

-démontré l'épitaxie du diamant par CVD sur des templates de STO/Si, pour la fabrication de dosimètres à rayons X pour la radiothérapie, en collaboration avec le CEA-LIST.

III.7) Conclusion du chapitre:

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence de différents paramètres tels que la stœchiométrie cationique des couches de STO épitaxiées sur Si, l'oxydation de ces couches ainsi que l'effet du recuit. Ces études ont été menées par des analyses structurales et microstructurales (RHEED, XRR, XRD et AFM) ainsi que des analyses chimiques (RBS et XPS).

Nous avons tout d'abord étudié l'effet du rapport cationique Sr/Ti sur la cristallisation de STO et de ses propriétés structurales et chimiques. Nous avons observé que les couches de STO avec un rapport cationique stœchiométrique ne pouvaient pas cristalliser sur Si. Les premières monocouches de STO doivent être légèrement riches en Sr pour permettre une cristallisation et une épitaxie aux températures de croissance nécessairement basses sur Si (ces températures de croissance, exceptionnellement basses pour du STO, permettent de limiter la réactivité de l'interface avec Si et permettent ainsi l'épitaxie). L'enrichissement nécessaire en Sr génère des défauts dans la couche: des fautes d'empilement où des plans SrO supplémentaires s'intercalent dans la structure, mais aussi une rugosité de surface créée par la ségrégation de surface de Sr. L'écart à la stœchiométrie cationique résulte également en une expansion du paramètre de maille, comme STO/STO. Nous avons également observé en corrélant des analyses de XRD et XPS que des couches de STO proches de la stœchiométrie (ou riches en Ti) contenaient aussi des Sr dans un environnement SrO laissant penser à un système démixé avant la dissociation (intercalation) dans TiO_2 menant à la cristallisation du STO.

Chapitre III: Développement de la croissance de SrTiO_3 sur silicium

Un excès de Sr au début de la croissance est nécessaire pour catalyser la dissociation du TiO_2 et former du STO cristallin à ces températures exceptionnellement basses pour du STO.

Nous avons également étudié l'effet du recuit d'un même échantillon, après le dépôt de 10 monocouches de STO (étape1), en comparant les analyses XRD et XPS avant et après son recuit sous vide. Avant recuit, l'échantillon est amorphe et présente les mêmes composantes en XPS qu'un échantillon partiellement amorphe (précédemment analysé) indiquant une séparation de phase, qui disparaît après recuit. Il est clair qu'un recuit est nécessaire après l'étape 1. Cependant, la stabilité thermique des couches fines de STO/Si reste limitée. En accord avec la littérature, les couches de STO/Si se décomposent vers 800°C-850°C sous vide.

Comme les lacunes d'oxygène peuvent conduire à l'expansion du paramètre de maille, nous avons également étudié l'effet de l'oxydation des couches, en comparant différents échantillons faits dans les mêmes conditions de stœchiométrie cationique et même conditions de croissance (température et pression d'oxygène). Nous avons fait varier le type d'oxygène: moléculaire ou atomique (plasma RF) en faisant varier la puissance plasma. Nos résultats d'analyse par XRD ont montré que les paramètres de maille des échantillons diminuaient en fonction de la puissance plasma jusqu'à atteindre celui du STO stœchiométrique (à la plus forte puissance plasma, 400W), mais au détriment de la qualité cristalline de la couche, probablement dû à la réaction avec l'interface.

Enfin, nous avons adapté nos conditions de croissance, notamment thermique, pour l'épitaxie de STO sur d'autres substrats tels que : SOI et le Si 2pouces. Nous avons aussi démontré l'intégration d'autres matériaux sur ces templates de STO/Si dans le cadre de différents projets :

- Le BTO épitaxié par EJM sur STO/Si et sur STO/SOI
- Le PZT épitaxié par sol gel, pulvérisation cathodique et PLD sur STO/Si et STO/SOI
- L'Ir épitaxié par évaporation sur STO/Si
- Le CoFe_2O_4 ferromagnétique épitaxié par PLD sur STO/Si

Chapitre IV: Développement de l'épitaxie de SrTiO_3 sur GaAs

Chapitre IV : Développement de l'épitaxie de SrTiO_3 sur GaAs

IV.1) Introduction	153
IV.2) État de l'art de la croissance d'oxydes cristallins sur GaAs	155
IV.3) Croissance de SrTiO_3 sur GaAs	155
IV.3.1.b) Préparation de la surface du GaAs au titane	156
IV.3.1.c) Croissance du STO sur GaAs	157
Procédure de croissance	157
Caractérisations structurales	159
IV.4) Intégration de PZT ferroélectrique sur STO/GaAs	161
IV.4.1.a) Le $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ PZT	161
IV.4.1.b) Épitaxie de PZT sur templates de STO/GaAs par PLD	161

Chapitre IV: Développement de l'épitaxie de SrTiO_3 sur GaAs

IV.1) Introduction:

Le procédé de passivation au Sr décrit dans le chapitre précédent permet d'épitaxier des couches minces de STO sur Si. Dans le cadre de cette thèse, nous avons également initié à l'INL l'étude de la croissance de STO sur substrat de GaAs. Le GaAs est en effet avec l'InP le substrat de base de l'optoélectronique. Ses propriétés optiques (gap direct, émission efficace dans le proche infrarouge), et la possibilité d'épitaxier des hétérostructures complexes sur ces substrats, sont exploitées à l'échelle industrielle pour réaliser des composants pour la photonique (lasers, détecteurs, modulateurs, composants passifs) pour des applications aux télécommunications optiques notamment. Les propriétés électroniques et de transport du GaAs et de ses composés (InGaAs, AlGaAs, ...) sont également exploitées industriellement pour la fabrication de transistors de type HEMT ou HBT et de composants pour l'électronique ultra-haute fréquence et les applications RF^{216,217,218}. Certaines de ces propriétés sont résumées et comparées à celle du silicium dans la figure IV.1:

	Ge	Si	GaAs	InSb	InP
Bande interdite E_g (eV)	0.66	1.12	1.42	0.17	1.35
Affinité électronique χ (eV)	4.05	4.0	4.07	4.59	4.38
Mobilité des trous μ_t (cm^2/Vs)	1900	450	400	1250	150
Mobilité des électrons μ_e (cm^2/Vs)	3900	1500	8500	80000	4600
Paramètre de maille (nm)	0.565	0.543	0.565	0.648	0.587
Constante diélectrique	16.0	11.9	13.1	17.7	12.4
Point de fusion T_f ($^\circ\text{C}$)	937	1412	1240	527	1060

Figure IV.1 : Comparaison des différentes caractéristiques de quelques semiconducteurs²¹⁹.

La fabrication de MOSFET à base de GaAs et de ses composés a été envisagée dès les années 80, mais se sont heurtée aux fortes densités d'états électroniques caractéristiques des interfaces oxydes/GaAs. Ces recherches ont récemment été relancées dans le cadre des

Chapitre IV: Développement de l'épitaxie de SrTiO_3 sur GaAs

stratégies de type More than Moore, sur la base du constat que le couple SiO_2/Si ne pourrait plus supporter la diminution de taille régulière des MOSFET planifiée par la loi de Moore. L'enjeu dans ce contexte est double: il s'agit d'une part de concevoir un empilement de grille permettant de limiter la densité d'états électroniques à l'interface oxyde de grille/III-V, et de définir un procédé d'intégration du III-V sur plateforme silicium^{24,220,221}.

L'objectif des travaux menés à l'INL est de développer une filière d'intégration d'oxydes fonctionnels sur des templates de STO/GaAs s'inscrivant dans la stratégie More than Moore comme nous l'avons fait pour le silicium, et ce afin de proposer de nouveaux concepts de composants pour la photonique exploitant le couplage entre les propriétés fonctionnelles de l'oxyde (ferroélectricité, piézoélectricité) et du semiconducteur (émission/absorption de lumière efficace dans le proche infrarouge). L'une des idées est, par exemple, d'exploiter dans des géométries de dispositifs originales, la ferroélectricité des oxydes, pour réaliser des mémoires optiques non-volatiles ou des émetteurs bistables rémanents. Dans cette optique, la cristallinité de la couche d'oxyde épitaxiée sur GaAs est essentielle, car dans ces matériaux, la ferroélectricité et la piézoélectricité, propriétés intimement liées à l'ordre cristallin et au réseau, sont exaltées pour des monocristaux en comparaison de couches minces polycristallines ou amorphe. Ceci renforce la stratégie « tout-épitaxiale » que nous nous proposons de mettre en œuvre. Le développement des composants évoqués ci-dessus sort du cadre de cette thèse. Nous avons focalisé nos efforts sur l'étude de la croissance de templates de STO/GaAs et démontré l'intégration de PZT piézoélectrique sur STO/GaAs, en collaboration avec l'IEF. La structure réalisée (PZT piézoélectrique/STO/GaAs) constitue l'empilement de base pour la réalisation d'un dispositif permettant de contrôler de manière non-volatile, par application d'une tension, la longueur d'émission du semiconducteur par transfert de la contrainte générée dans ce dernier.

Dans ce chapitre, nous décrivons tout d'abord les différentes étapes de la croissance du STO sur GaAs par EJM, et les propriétés structurales de ces templates. Nous présentons ensuite l'étude, réalisée en collaboration avec l'IEF (équipe de Philippe Lecoeur et Guillaume Agnus) visant à intégrer des couches minces de PZT piézoélectrique sur ces templates. Nous

Chapitre IV: Développement de l'épitaxie de SrTiO_3 sur GaAs

proposons enfin quelques perspectives à ce travail, perspectives actuellement mises en œuvre par Benjamin Meunier dans le cadre de sa thèse.

IV.2) État de l'art de la croissance d'oxydes cristallins sur GaAs:

Il existe peu de travaux dans la littérature sur la croissance d'oxydes cristallins sur GaAs. La plupart d'entre eux visent la réalisation de transistors MOS à canal de haute mobilité (dans une vision More Moore). Robey & al.²²² ainsi que Tarsa & al.²²³ ont étudié la croissance de MgO sur GaAs par EJM et PLD respectivement. Ils ont obtenu une qualité de MgO médiocre, du fait de la croissance initialement tridimensionnelle du MgO ainsi que des réactions chimiques à l'interface MgO/GaAs. Hong & al. ont étudié la croissance de Gd_2O_3 sur GaAs par EJM. Ils ont démontré d'excellentes propriétés diélectriques de l'oxyde et des densités d'états électroniques d'interface faibles^{224,225,226}.

D'autres oxydes ont été déposés par épitaxie sur GaAs comme le NiO sur une couche tampon de LiF/NaCl/GaAs^{227,228} ou le TiO_2 rutile par PLD²²⁹. En 2004, l'équipe de Droopad de Motorola²³⁰ a réussi à faire croître des couches minces monocristallines de STO sur GaAs par EJM en utilisant une préparation de la surface du semiconducteur à base de Ti, que nous avons également utilisée et que nous détaillons dans la suite. Le même groupe a montré que cette préparation au Ti permettait d'éviter l'ancrage du niveau de Fermi (le pinning) à l'interface STO/GaAs²³¹. Droopad a ensuite quitté Motorola et rejoint l'université du Texas, où il a très récemment, en 2013, démontré l'intégration de BaTiO_3 ferroélectrique sur STO/GaAs par EJM²³².

IV.3) Croissance de SrTiO_3 sur GaAs:

Le GaAs possède une structure cristalline de type Zinblende avec un paramètre de maille de 5.653Å (Fig.IV.2). L'épitaxie de STO avec $a=3.905\text{Å}$ (chapitre II) sur GaAs se fait, comme dans le cas du système STO/Si, avec une rotation de la maille du STO de 45° par rapport à celle du GaAs : $[100] \text{ STO}(001) // [110] \text{ GaAs}(001)$ pour minimiser le désaccord de maille qui est dans ce cas en tension de -2.4%. La différence de coefficients d'expansion thermique est plus favorable dans ce cas que dans le cas de STO/Si ($5,73 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour le GaAs).

Chapitre IV: Développement de l'épitaxie de SrTiO_3 sur GaAs

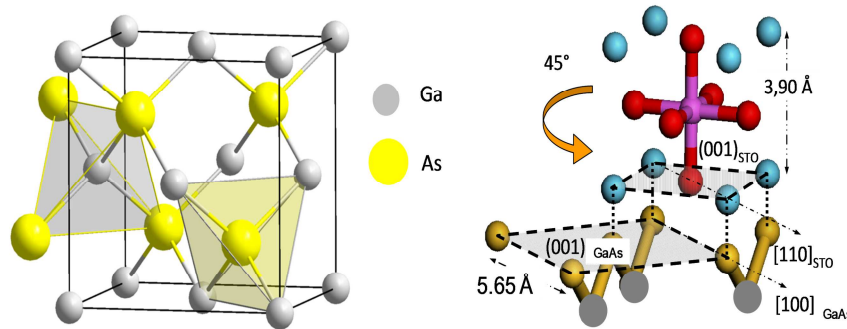


Figure IV.2 : (a) La maille du GaAs (b) Illustration de la relation épitaxiale entre STO et GaAs(001).

IV.3.1.b) Préparation de la surface du GaAs au titane:

Nous présentons dans cette section la procédure de préparation de la surface de GaAs au Ti telle que proposée par l'équipe de Droopad. La première étape consiste à épitaxier un buffer de GaAs et à préparer une reconstruction 2×4 de la surface de ce buffer dans un réacteur EJM dédié à la croissance des III-V. Les substrats utilisés sont des substrats GaAs (001) epi-ready. Les étapes suivantes sont appliquées :

- 1- Désorption de l'oxyde natif avec un recuit à 600°C sous flux d'As.
- 2- Croissance du buffer de GaAs (500 nm) à 520°C sous une pression d'As de $5 \cdot 10^{-5}$ Torr. Dans ces conditions, la surface de GaAs présente une reconstruction (2×4).
- 3- Descente en température sous la même pression d'As, puis maintien de l'échantillon à température ambiante sous As pendant 2 heures pour déposer une couche d'As amorphe. Le rôle de cette couche est de protéger la surface de GaAs pendant le transfert à l'air de l'échantillon du réacteur III-V vers le réacteur oxyde.

L'échantillon ainsi traité est ensuite transféré dans le réacteur oxyde après un passage à l'air. Les étapes de passivation du GaAs avec le titane sont les suivantes :

- 1- Désorption de la couche amorphe de protection d'As sous UHV avec une rampe en température. À 350°C , la désorption du As est abrupte et un mélange de reconstructions 2×2 / 2×3 (mal définies) est observé au RHEED (figure IV.3.a).
- 2- Recuit sous UHV à 400°C induisant l'apparition d'une reconstruction 2×4 , signature d'une surface de GaAs propre et riche As (figure IV.3.b).

Chapitre IV: Développement de l'épitaxie de SrTiO_3 sur GaAs

- 3- Dépôt d'une demi-monocouche de passivation de Ti à 400°C , qui se traduit par une apparition rapide d'une reconstruction 3×2 après 5s de dépôt (figure IV.3.c) et qui évolue en une reconstruction 4×2 après 10s (figure IV.3.d). Cette reconstruction est stable sous UHV et n'évolue pas en baissant la température de 400° à 250°C .
- 4- Oxydation de cette couche de Ti à 250°C sous une pression d'oxygène de 5.10^{-8}Torr . La reconstruction 4×2 demeure stable.

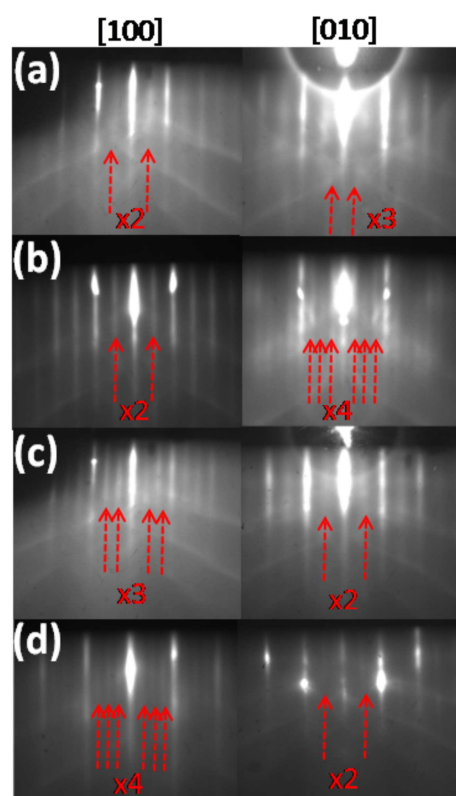


Figure IV.3 : Images RHEED relevées lors des différentes étapes de préparation de la surface de GaAs au titane le long des azimuts $[100]$ et $[010]$ de la surface (a) Reconstruction $2 \times 2 - 2 \times 3$ du GaAs à 350°C après la désorption de la couche d'As amorphe. (b) Reconstruction 2×4 du GaAs à 400°C . (c) Reconstruction 3×2 après dépôt de 5 s de Ti. (d) Recondution 4×2 du GaAs après dépôt de 1/2MC de Ti à 400°C .

IV.3.1.c) Croissance du STO sur GaAs:

Procédure de croissance:

Après préparation de la surface au Ti et exposition de cette dernière pendant une minute à une pression partielle d'oxygène de 5.10^{-8}Torr à 250°C , les caches Sr et Ti sont ouverts (températures des cellules calibrées pour avoir un STO stœchiométrique) afin de démarrer la

Chapitre IV: Développement de l'épitaxie de SrTiO_3 sur GaAs

croissance sous cette pression d'oxygène et à cette température, à une vitesse de croissance d'environ 2MC/min. Les étapes suivantes sont appliquées:

- 1- Six monocouches de STO sont déposées à 250°C sous une pression de 5.10^{-8} Torr d'oxygène moléculaire, conduisant à la formation d'une couche de STO partiellement amorphe (figure IV.4.a).
- 2- Cette couche est recuite pendant 20mn sous UHV à 450°C pour recristalliser complètement le STO comme le montre le diagramme RHEED de la figure IV.4.b.
- 3- La croissance est ensuite poursuivie à 450°C sous une pression d'oxygène $\text{PO}_2 = 2.10^{-6}$ Torr pour oxyder correctement le matériau. La figure IV.4.c montre le diagramme RHEED observé après la croissance d'une couche mince de 8 nm d'épaisseur. Le bon contraste et la finesse des raies attestent d'une surface 2D d'une bonne qualité cristalline.

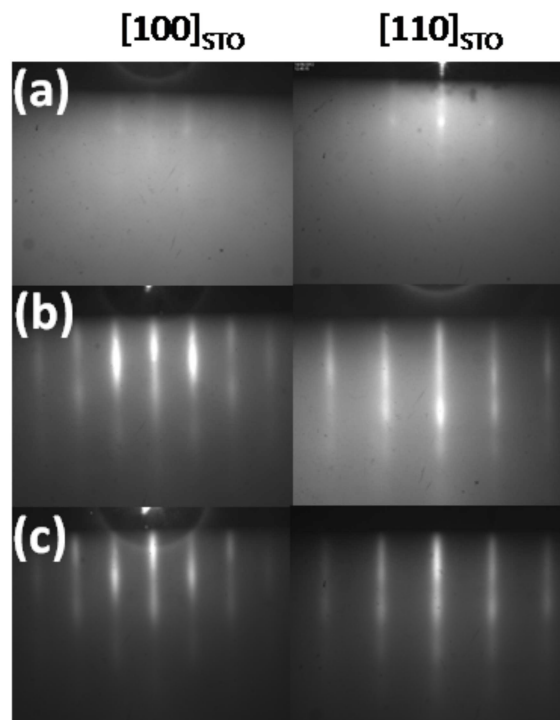


Figure IV.4 : Images RHEED relevées lors des différentes étapes de la croissance de STO sur GaAs (a) Dépôt du 6MC de STO à 250°C sous pression d' O_2 de 5.10^{-8} Torr . (b) Après recuit des 6MC de STO à 450°C pendant 20mn. (c) Après croissance de 8nm de STO à 5.10^{-6} Torr d' O_2 .

Chapitre IV: Développement de l'épitaxie de SrTiO_3 sur GaAs

Caractérisations structurales:

Une couche mince de 8 nm de STO a été épitaxiée sur GaAs selon la procédure décrite dans les sections précédentes. La Fig. IV.5 présente une image AFM de la surface de cet échantillon. La surface est très plate (RMS de 4 Å). Le profil montre la présence de marches atomiques d'une hauteur approximative de 4 Å correspondant au paramètre de maille du STO (figure IV.5.b).

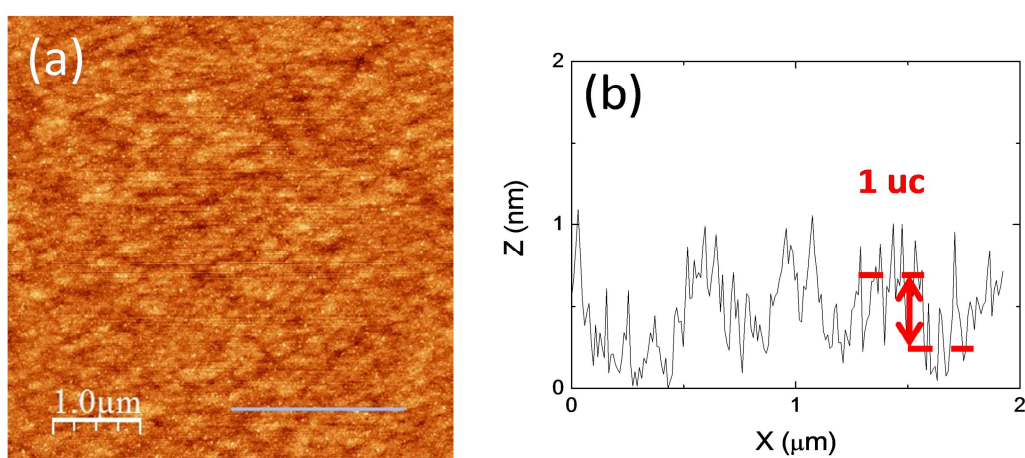


Figure IV.5 : (a) Image AFM topographique de la surface du STO/GaAs (RMS 4Å). (b) Profil relevé sur l'image au niveau du trait gris montrant la présence de marches d'une hauteur de 4Å

L'échantillon a été analysé par TEM (collaboration avec Ludovic Largeau, LPN-Marcoussis). La Fig. IV.6 présente une image en coupe transverse relevée en mode HAADF-STEM (High angle annular dark field scanning transmission electron microscopy). Cette figure indique que le STO est monocristallin, de très bonne qualité, et qu'il forme une interface abrupte à l'échelle atomique avec le GaAs.

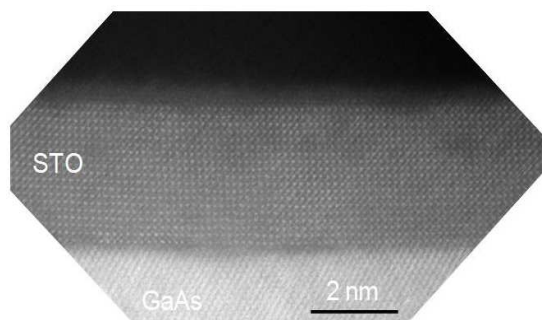


Figure IV.6 : Image HAADF STEM de la couche de STO/GaAs (Image réalisée par Ludovic Lagreau du LPN).

Chapitre IV: Développement de l'épitaxie de SrTiO_3 sur GaAs

L'échantillon a été analysé macroscopiquement par XRD. La figure IV.7.a montre le scan général $\theta/2\theta$ confirmant que la couche de STO/GaAs est monocristalline. La figure II.7.b montre le scan de la réflexion (200) dans le plan du STO, située proche de la réflexion (220) du GaAs. Les positions attendues pour le STO contraint ($a=3.997\text{\AA}$) et pour le STO relaxé ($a=3.91\text{\AA}$, en tenant compte de la différence de dilation thermique) sont indiquées. La couche mince de STO présente un paramètre de maille dans le plan $a=3.955\text{\AA}$ qui est une valeur plus grande que le STO massif ($a=3.905\text{\AA}$). Ceci peut être dû à une relaxation partielle ou peut être lié à une sur-stœchiométrie en Sr, comme discuté dans le cadre de la croissance de STO/Si au chapitre III. Une partie de la couche peut aussi être complètement contrainte.

Le scan de la réflexion (002) (hors plan) du STO est présenté sur la Fig. IV.7.b La position du pic correspond à un paramètre de maille hors plan $c=3.906\text{\AA}$. Cette valeur correspondrait à du STO partiellement relaxé mais qui est légèrement non-stœchiométrique (lacunes d'oxygène ou $\text{Sr}\neq\text{Ti}$ par exemple) ayant pour effet de gonfler la maille. La largeur à mi-hauteur du pic, $0.012\text{\AA}^{-1}$, correspond par application de la formule de Scherrer à une distance sans défaut perpendiculaire à la surface de 7.4 nm , ce qui est proche de l'épaisseur physique de la couche mesuré par TEM (8.2 nm), confirmant la très bonne qualité cristalline du STO.

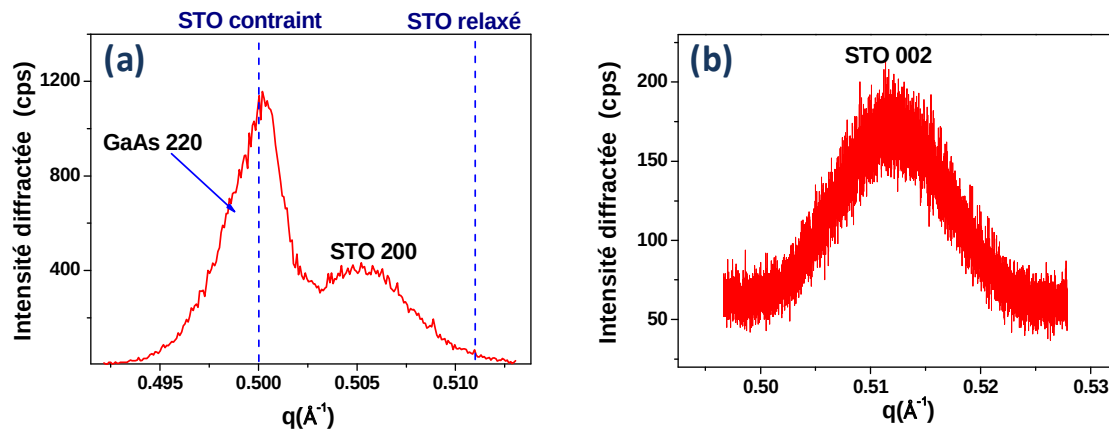


Figure IV.7 : Spectres de diffraction des rayons X relevés sur la couche mince de STO (a) réflexions dans le plan STO 200 et GaAs (220). (b) réflexion hors plan STO (002).

Chapitre IV: Développement de l'épitaxie de SrTiO_3 sur GaAs

IV.4) Intégration de PZT ferroélectrique sur STO/GaAs:

Ces couches minces monocristallines STO/GaAs de 4 nm d'épaisseur de bonne qualité cristalline peuvent servir de template pour l'intégration d'oxydes fonctionnels de structure pérovskite sur plateforme de GaAs (001). Nous décrivons dans cette section comment nous avons utilisé nos templates de STO/GaAs pour intégrer des couches minces de PZT piézoélectrique épitaxiées par ablation laser sur GaAs en collaboration avec l'IEF. Ces études constituent une première étape vers la réalisation des émetteurs à longueur d'onde contrôlée évoqués en introduction de ce chapitre.

IV.4.1.a) Le $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ PZT:

Le PZT ($\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$) est un matériau ferroélectrique (et donc piézoélectrique) particulièrement intéressant du fait de sa forte polarisation rémanente, de son faible champ coercitif, et de ses excellentes propriétés mécaniques et piézoélectriques²³³. Les cristaux massifs de PZT présentent ainsi une polarisation rémanente allant de 20 à 50 $\mu\text{C}\times\text{cm}^{-2}$ et un champ coercitif de 6-30 $\text{kV}\times\text{cm}^{-1}$ ²³⁴. L'intégration de couches minces de PZT sur des substrats semiconducteurs doit permettre de fabriquer des mémoires²³⁵, des MEMS et des composants RF23, et des composants reconfigurables pour l'optoélectronique^{236,237}. Des procédés sol-gel²³⁸ et de pulvérisation²³⁹ ont ainsi été utilisés pour déposer du PZT sur des substrats mixtes Pt/Si ou TiN/Si, ou même sur GaN^{240,241}. Ces procédés conduisent à la formation de films polycristallins ou texturés utilisés pour fabriquer des MEMS et des mémoires ferroélectriques. Très récemment, la possibilité d'épitaxier du PZT monocristallin sur des templates de MgO/GaN a été démontrée²⁴². Par ailleurs, des templates de STO/Si ont été utilisés pour démontrer l'intégration de PZT monocristallin ferroélectrique sur silicium^{243,244,245,246,247}.

IV.4.1.b) Épitaxie de PZT sur templates de STO/GaAs par PLD:

Procédé de croissance:

La structure schématisée sur la Fig.IV.8 a été réalisée par ablation laser à l'IEF (coll. P. Lecoer et G. Agnus) sur le template de STO/GaAs épitaxié à l'INL dont les propriétés structurales ont été décrites dans les sections précédentes. Cette structure comporte une couche mince de 30 nm de $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LSMO), oxyde conducteur servant d'électrode

Chapitre IV: Développement de l'épitaxie de SrTiO_3 sur GaAs

inférieure, et une couche mince de 100nm de PZT ($\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$). Ces couches ont été épitaxiées à une température de croissance de 600°C sous une pression partielle d'oxygène de 120mTorr. Le template de STO/GaAs a supporté ces conditions très oxydantes.

Propriétés structurales:

La structure (PZT/LSMO/STO/GaAs) a été analysée par diffraction des rayons X (après dépôt d'électrodes de Pd interdigitées pour réaliser des caractérisations électriques, voir la suite). La figure IV.8 montre les résultats de ces caractérisations.

Nous voyons que le pic correspondant à la réflexion (002) du PZT présente deux composantes qu'on peut déconvoluer à l'aide de deux fonctions pseudo-Voigt. Les paramètres de maille correspondants à ces deux composantes sont 4.094Å et 4.060Å. Ceci indique que le PZT est relaxé et qu'il est bidomaine : il présente des domaines pour lesquels le grand paramètre de maille c de sa structure tétragonale est alignée à la direction de croissance (domaines c), et d'autres pour lesquels le petit paramètre de maille a est aligné à la direction de croissance (domaines a). Le désaccord de maille en compression de plus de 4.1% entre le PZT et le LSMO devrait favoriser l'alignement du grand axe du PZT avec la direction de croissance. Cependant une relaxation progressive de la contrainte peut prendre place avec l'épaisseur et la différence entre les coefficients d'expansion thermique entre le PZT ($1.1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$)^{247,248} et le GaAs induit une contrainte en tension dans l'oxyde lors de la descente en température qui suit la croissance de l'oxyde, ce qui conduit à la formation des domaines orientés « a ». La Figure IV.8.c montre la rocking curve relevée autour de la réflexion PZT(002) de laquelle est extraite une largeur à mi-hauteur de 2.2°. Cette valeur est comparable à celle obtenue par nos seuls concurrents, travaillant en utilisant une EJM laser²⁴.

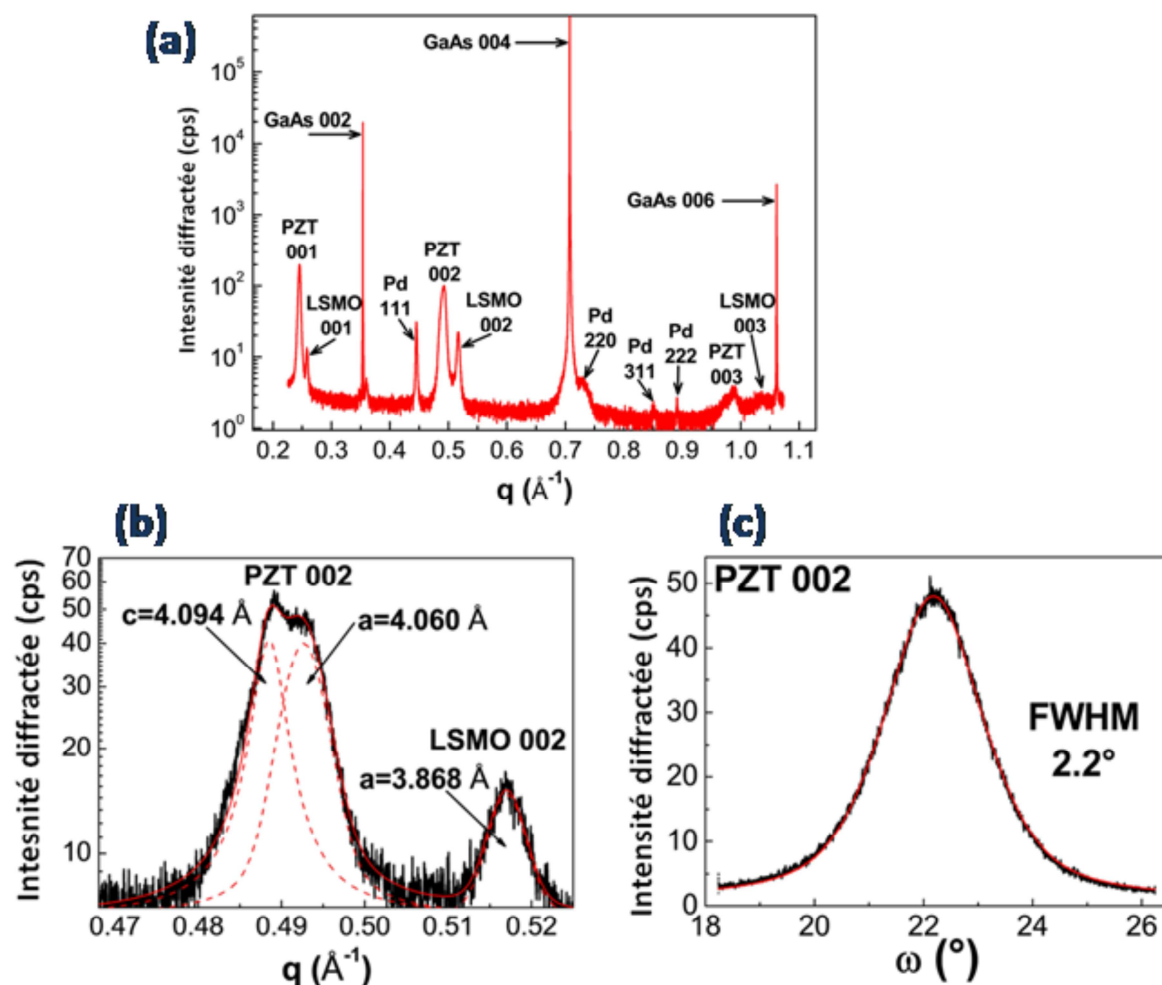


Figure IV.8 : (a) Spectre de diffraction des rayons X relevé sur la structure PZT/LSMO/STO/GaAs. La diffraction de l'électrode métallique supérieure de Pd est également détectée. (b) Spectres XRD hors plan des réflexions PZT (002) et LSMO (002). Le pic de PZT est déconvolué en deux pics correspondants aux domaines a et c de l'oxyde. (c) ω -scan de autour de la réflexion (002) à du PZT.

Caractérisation électriques:

Afin de caractériser la réponse piézoélectrique du film de PZT, des mesures microscopiques par PFM verticale à température ambiante ont été réalisées par Lucie Mazet, en collaboration avec l'équipe dispositifs électroniques de l'INL (B. Gautier et D. Albertini) (Fig.IV.9). Des domaines ont été écrits en appliquant des tensions continues : $V_{dc} = -10\text{V}$ pour le carré intérieur et $V_{dc} = +10 \text{ V}$ pour le carré extérieur. Les images PFM montrent (Fig.IV.9) que la polarisation a pu être renversée par l'application de tensions opposées avec

Chapitre IV: Développement de l'épitaxie de SrTiO_3 sur GaAs

un déphasage de 180° entre les domaines. De plus ces domaines sont stables dans le temps. Ces observations sont la signature du caractère ferroélectrique de la couche d'oxyde.

La figure IV.10 montre une caractéristique C-V macroscopique relevée en utilisant les électrodes de Pd interdigitées, avec une fréquence d'excitation de 1MHz sous 30mV AC, réalisé avec un capacimètre HP4280A à l'IEF. Nous voyons clairement la forme papillon du cycle C-V avec une fenêtre d'écriture de 1.1 V. Ceci démontre que la couche PZT est bien ferroélectrique.

De ces mesures, nous pouvons extraire la permittivité relative du PZT, qui est $\epsilon_r = 164$. Cette valeur est parmi les plus fortes mesurées pour des couches minces d'oxydes intégrées sur semiconducteur^{249, 250}.

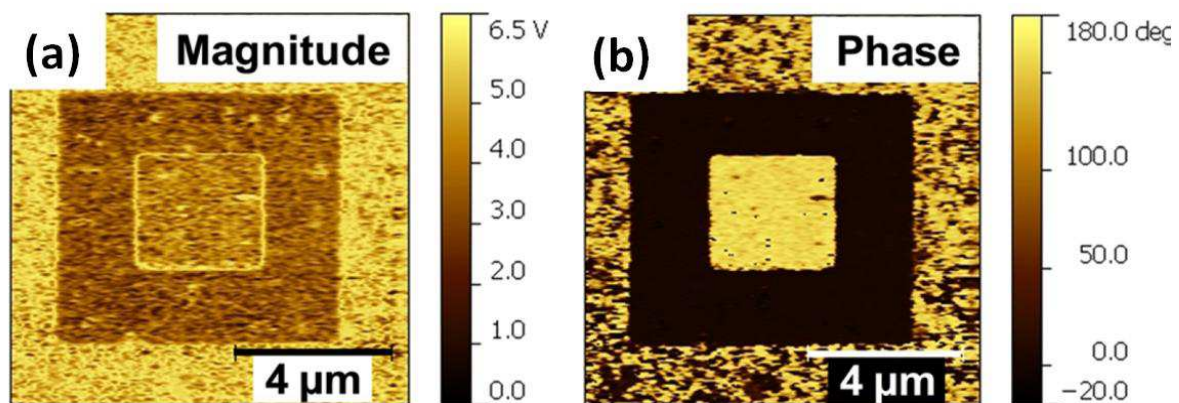


Figure IV.9 : Images de l'amplitude PFM (a) et de la phase (b) après polarisation de $\pm 10\text{V}$.

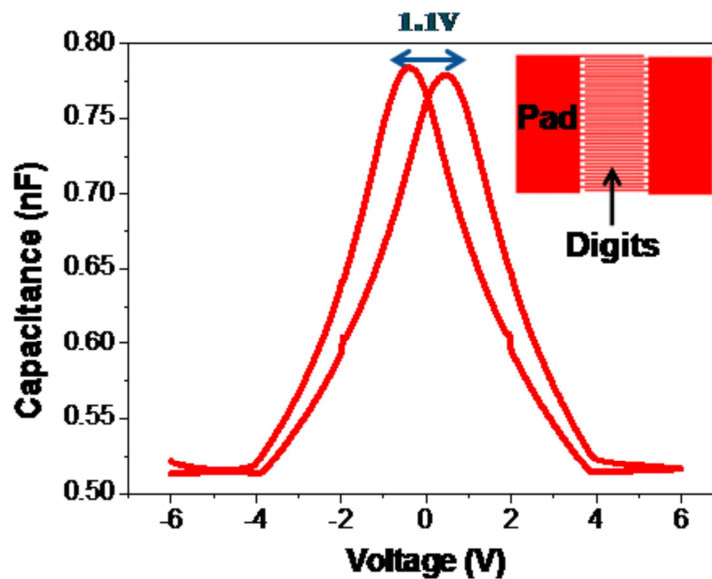


Figure IV.10 : Caractéristique C-V de la couche de PZT épitaxiée sur GaAs, et schéma de l'électrode interdigitée.

IV.5) Conclusion et perspectives:

Nous avons montré l'épitaxie de couches de très bonne qualité de STO monocristallin sur des substrats GaAs avec surface plate et une interface abrupte. Similairement à l'étude de la passivation au strontium sur STO/Si, la passivation au titane du substrat de GaAs passe par différentes reconstructions de surface que l'on a pu suivre *in-situ* au RHEED. Ces études de passivation seront poursuivies et étudiées plus en détails par XPS et diffraction de rayons X de surface dans le cadre de la thèse de B. Meunier.

Nous avons également intégré une couche de PZT par PLD sur un template LSMO/STO/GaAs, où la couche de LSMO sert d'électrode inférieure pour les mesures électriques. La ferroélectricité du PZT a ainsi pu être démontrée. Dans le cadre de la thèse de B. Meunier d'autres études seront menées pour explorer les propriétés de ferroélectricité et piézoélectricité du PZT mais également celle du BTO, et pour réaliser des composants innovants basés sur ces hétérostructures pour des applications en optoélectronique.

Chapitre IV: Développement de l'épitaxie de SrTiO_3 sur GaAs

Conclusion générale et perspectives

Dans une perspective More Than Moore, l'intégration de nouveaux dispositifs sur plateformes de silicium nécessiterait de combiner diverses propriétés (diélectricité, piézoélectricité, ferroélectricité, pyroélectricité, électro-optique,...) qu'apporterait notamment la large panoplie d'oxydes fonctionnels. En effet, les oxydes fonctionnels ne peuvent être intégrés sur substrats silicium qu'avec l'intermédiaire de couches tampons, particulièrement la pérovskite SrTiO_3 (STO), possible uniquement par EJM. C'est pour cela que l'étude et l'optimisation des pseudo-substrats de STO/Si est cruciale. Nous nous sommes donc principalement focalisés dans un premier temps sur les aspects techniques qui reposent sur le montage et l'optimisation d'un réacteur EJM dédié aux oxydes (technique encore peu mature pour les oxydes). En deuxième temps, nous avons principalement étudié la croissance et la qualité de couches minces épitaxiées de STO sur Si et GaAs.

Ce travail de thèse a mené à une avancée importante, notamment d'un point de vue technique, en développant un nouveau réacteur oxyde d'EJM prototype (RIBER COMPACT 21 oxyde), grâce au labo commun RIBER/INL. Les problèmes majeurs qui rendaient l'épitaxie des titanates (SrTiO_3 , BaTiO_3) sur silicium compliquée, tel que l'évaporation du titane et des éléments métalliques (Sr et Ba), ainsi que le contrôle de la pression d'oxygène ont été principalement résolus. Tout d'abord, les overshoots de la pression d'oxygène injectée dans l'ancien réacteur oxyde EJM de l'INL ne permettaient pas le contrôle précis de cette pression (de $5 \cdot 10^{-8}$ Torr) qui est crucial pour l'épitaxie des premières monocouches d'oxydes sur Si (étape 1). Nous avons mis en place une cellule d'oxygène où l'oxygène est d'abord contrôlé dans la préchambre grâce à un débitmètre. La pression injectée dans la chambre de croissance est régulée grâce à une boucle de régulation à l'aide d'une jauge Bayard-Alpert, reliée à une vanne « papillon », qui ajuste l'ouverture de cette dernière. Le second point crucial de l'épitaxie des titanates est l'évaporation du titane réfractaire. Le creuset en tantale classiquement utilisé à cet usage dans l'ancien réacteur EJM oxyde de l'INL réagissait avec le titane à haute température et se perçait après une courte durée d'utilisation, ce qui rendait le

Conclusion générale et perspectives

contrôle du flux du Ti impossible. Pour remédier à ce problème, nous avons testé divers moyens d'évaporation:

- ❖ La titane Ball, en plus de sa courte durée de vie (1 mois), ne permettait pas d'obtenir des flux stables au cours du temps (dérive constante au cours du temps en fonction de la masse de titane restante), et il n'était pas possible d'implanter une boucle de régulation pour obtenir un flux stable.
- ❖ Le liner en alumine réagissait avec le titane induisant l'évaporation d'aluminium au lieu du titane.
- ❖ Le canon à électrons permettait d'évaporer correctement le titane mais avec un flux très instable même sur de courtes durées. Nous avons essayé différents moyens de régulation de flux (balance à quartz et spectromètre de masse) en mettant en place, comme pour l'oxygène, des boucles de régulation. La balance à quartz est sensible aux bruits thermiques présents dans la chambre de croissance et la régulation n'est plus possible en présence d'oxygène. Quant au spectromètre de masse, la régulation est possible sans présence d'oxygène et impossible pour des pressions d'O₂ au-delà de 10⁻⁷ Torr. Comme la croissance des oxydes se fait à fortes pressions d'oxygène en deuxième étape pour minimiser les lacunes d'oxygènes dans les couches, l'utilisation du canon à électrons pour l'évaporation du titane a été abandonnée.
- ❖ Enfin, le creuset en tungstène s'est avéré être un excellent moyen d'évaporation de titane par une cellule à effusion. Celui-ci ne réagit pas avec le titane et les flux sont reproductibles et stables sur des mois. Cependant, comme la cellule utilisée pour l'évaporation du Ti est plus petite (12cc) que la taille des cellules classiquement utilisés (25cc) dans les RIBER COMPACT 21, les images SEM (chapitre III) ont montré que les couches épitaxiées ne sont pas homogènes sur toute la surface d'un échantillon de 2,5 x 3 cm². Ce point sera amélioré avec une cellule de taille standard de 25cc fournie par RIBER et qui est en cours de test.

Concernant l'évaporation des métaux alcalino-terreux tels que le Sr et le Ba à l'aide d'une cellule double zone DZMM, nous avons testé des inserts, dont l'intérêt est d'isoler au maximum les charges (fortement oxydable), de la pression d'oxygène dans la chambre. Cependant, la taille des orifices de ces inserts, permettant l'échappement des flux, ainsi que leur design et leur contact thermique avec la cellule n'étaient pas optimisés, ce qui a obstrué

Conclusion générale et perspectives

l'orifice. Nous avons donc mené nos travaux en évaporant ces éléments à l'aide de la cellule mais sans insert. Le flux de Sr s'est avéré instable au cours du temps et fortement oxydable comparé au Ba. Des inserts correctement adaptés aux cellules DZMM amélioreraient la stabilité sous oxygène des flux de Sr et Ba par diminution de l'oxydation des charges. RIBER travaille actuellement pour améliorer ce point et de nouvelles cellules avec des inserts adaptés seront testées prochainement. Par ailleurs, nos outils de mesure ne permettent pas de mesurer précisément les flux d'éléments et notamment sous présence d'oxygène ou après oxydation des charges (Ba et Sr). Nous envisageons donc en perspectives de tester un autre système optique de mesure de flux basé sur l'absorption atomique (Annexe I). Ce système serait plus précis et indépendant de l'influence de l'oxygène, ce qui permettrait de mesurer et contrôler le flux de tous les éléments en même temps pendant la croissance.

Ces avancées techniques de contrôle de la pression d'oxygène, l'évaporation du Ti et des métaux alcalino-terreux nous ont permis d'épitaxier des couches de STO sur Si avec plus de facilité et de reproductibilité qu'auparavant. Ceci nous a permis de réaliser quelques études sur la croissance et qualité des couches minces épitaxiées de STO/Si. Afin d'étudier l'influence de la déviation des éléments cationiques (Sr et Ti) par rapport aux conditions stœchiométriques, nous avons analysé principalement par XRD et XPS, après calibration par RBS, une série d'échantillons faite à différents rapports Sr/Ti. Grâce aux analyses par XRD, nous avons vu que tout écart au rapport stœchiométrique conduisait à une expansion du paramètre de maille, comme observé pour STO/STO.

Des analyses d'XPS au synchrotron SOLEIL, en se basant sur les shifts chimiques et des calculs quantitatifs des spectre de niveaux de cœur (Sr3d, Ti2p), nous ont permis de déduire que les échantillons surstoechiométriques en Sr et en Ti conduisaient tous les deux à la présence de fautes dans les couches de type « insertion de plans SrO ». Cependant, nous avons clairement observé par RHEED et XRD qu'un excès suffisant de Sr est nécessaire pour catalyser la dissociation du TiO_2 et du TiO_{2-x} et permettre la formation et la cristallisation du STO sur Si à nécessairement basse température de croissance. Par ailleurs, un recuit après l'étape1 de la croissance s'est avéré nécessaire. En effet, l'échantillon non recuit présentait des composantes Ti2p et Sr3d similaires à celles observées pour des échantillons partiellement amorphes. Nous avons étudié l'influence de l'oxygène atomique et moléculaire en faisant varier la puissance du plasma RF nécessaire pour l'obtention de l'oxygène

Conclusion générale et perspectives

atomique. Les analyses XRD ont clairement démontré la nécessité de l'oxygène atomique à forte puissance plasma (400W) pour l'obtention d'un STO stœchiométrique en oxygène, mais ceci est au détriment de sa qualité cristalline (probablement à cause de l'agressivité du plasma sur les couches et les interfaces). L'excès de Sr indispensable à la cristallisation du STO au début de la croissance, nécessite d'être réajusté au cours de la croissance afin de minimiser la présence de fautes (plans SrO) et éviter la ségrégation du Sr en surface.

En perspectives, les points suivants seront approfondis:

- ❖ Étudier la ségrégation du Sr par XRR, AFM, XPS synchrotron (en faisant varier l'énergie) et par RHEED.
- ❖ Caractériser les fautes d'empilement (les insertions de plans SrO) par TEM.
- ❖ Épitaxier des couches épaisses de STO sans ségrégation Sr en surface et optimiser la quantité de Sr suffisante. Pour cela, il est nécessaire d'améliorer le procédé de la croissance.
- ❖ Caractériser électriquement les couches de STO sur Si afin d'étudier et d'optimiser les propriétés diélectriques des couches de STO.

Dans le cadre de diverses collaborations, nous avons adapté la croissance de STO sur d'autres substrats comme le Si 2 pouces ainsi que des substrats SOI, présentant une différence d'ordre thermique (adaptation de la température de croissance). Nous avons également démontré l'épitaxie de couches de BTO de très bonnes qualités sur template STO/Si et STO/SOI (étude approfondie dans le cadre de la thèse de L. Mazet), mais également l'intégration de couches minces épitaxiées de PZT piézoélectrique (par sol gel, pulvérisation et PLD), d'iridium et de CoFeO₄ ferromagnétique sur des pseudo-substrats de STO/Si.

Pour étendre notre étude, nous avons exploré les conditions de croissance de STO sur des substrats de GaAs. Similairement à la passivation de la surface de silicium au strontium, nous avons établi le procédé de passivation de la surface du GaAs au titane à l'aide des reconstructions RHEED *in situ*. Nous avons ensuite adapté les conditions de croissance du STO sur GaAs. Cette passivation sera étudiée et approfondie par analyse XPS dans le cadre de la thèse de B. Meunier. L'obtention de pseudo-substrats de STO/GaAs de très bonnes qualités nous a permis de pouvoir intégrer du PZT ferroélectrique sur un template STO/GaAs par PLD, en collaboration avec l'IEF.

Conclusion générale et perspectives

Dans le cadre de différents projets ainsi que la thèse de B. Meunier, d'autres études seront menées pour explorer les propriétés de ferroélectricité et piézoélectricité du PZT mais également celle du BTO, et leur couplage électro-optique avec le substrat de GaAs. Il s'agit d'étudier l'influence des contraintes générées par les couches ferroélectriques sous un champ électrique sur l'émission des puits quantiques InGaAs/GaAs épitaxiés sur GaAs par photoluminescence. À terme, le projet prévoit d'implanter ces hétérostructures dans des mémoires opto-électroniques.

Annexes

Annexe I: Les outils de mesure de flux	174
1) Jauge Bayard-Alpert	174
2) Balance à quartz	175
3) Le spectromètre de masse	176
4) Mesure de flux par absorption atomique (AA)	178
5) Autres mesures optiques des flux (système EIES)	179
Annexe II: L'épitanie par jet moléculaire	181
1) Principe de l'épitanie:	181
2) Notion de flux directionnel (condition de Knudsen)	181
3) Mécanismes de croissance	182
4) Les modes de croissance	184
5) L'hétéroépitanie : Les modes de relaxation et déformation	185
Annexe III : Techniques de caractérisation	189
1) RHEED (Reflection High Energy Electron Energy Diffraction)	189
2) Analyses par diffraction des rayons X	195
3) Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	200

Annexe I: Les outils de mesure de flux

Le bâti oxyde est équipé de différents outils de mesures de pressions et de vitesse correspondant et adaptés aux différents sources (canon ou cellules) :

1) Jauge Bayard-Alpert:

C'est une jauge triode composée d'un filament émetteur d'électrons relié à la masse, une grille accélératrice reliée à un potentiel positif (200V) et un collecteur d'ions placé dans l'axe de la grille relié à un potentiel négatif (figure A1.1). Les électrons émis ionisent pendant leur parcours les molécules du gaz environnant, qui seront attirés par le collecteur (la grille). C'est le dispositif de mesure de pressions de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-11} mbar le plus fiable et le plus utilisé dans les réacteurs de EJM.

Le flux (pression) est donné par la formule suivante :

$$P = \frac{I^+}{I^- \times S}$$

Ou I^+ : le courant des ions, I^- : le courant des électrons,

S : Le facteur de sensibilité des gaz (coefficient de correction S des gaz dont on souhaite mesurer la pression).

Le bâti est équipé de deux jauges de ce type, une située sur le manipulateur comme décrit dans le chapitre II, permettant la mesure des flux provenant des cellules à effusions lorsqu'elle est mise en position adéquate. Une autre jauge placée dans le compartiment puis, permet la mesure du vide loin des flux et près des pompes.

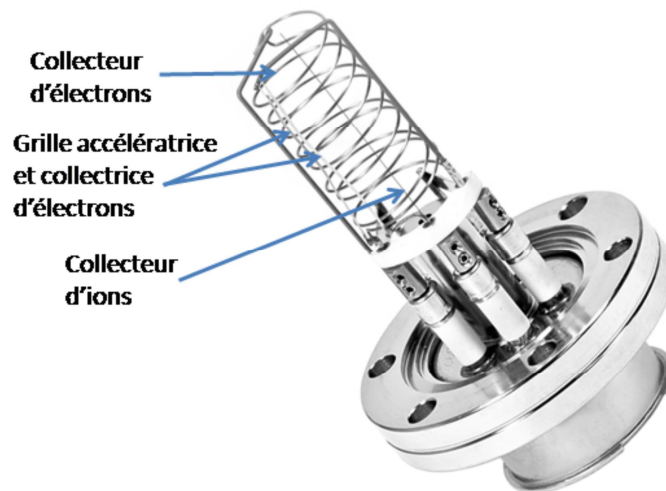


Figure A1-1: Jauge d'ionisation Bayard-Alpert

Les limites de mesure des flux par la jauge Bayard-Alpert:

La jauge Bayard-Alpert est un moyen de mesure de flux indispensable et répandu dans le monde de l'épitanie par jet moléculaire. Cependant cette jauge est sensible à la présence du canon à électrons dans le bâti lorsqu'il est en marche, elle est perturbée, rendant la mesure de flux au canon impossible (affichage d'une valeur 0).

La deuxième problématique de cette jauge est la saturation due aux longues expositions aux fortes pressions d'oxygène, qui engendre des artefacts pour les mesures de flux de matériaux (voir chapitre II). Il est donc nécessaire d'effectuer toutes les calibrations de flux avant d'introduire l'oxygène dans la chambre.

2) Balance à quartz:

La balance à quartz est un outil basique, efficace et indispensable en techniques de dépôt afin d'estimer la vitesse et les faibles masses des matériaux évaporés.

Le principe de son fonctionnement est très simple : il s'agit d'un résonateur en quartz qui vibre à vide à une fréquence de résonance donnée. Lorsqu'une couche de matériau est déposée dessus, sa fréquence de vibration change. Il existe une relation entre la fréquence de vibration et cette quantité de masse déposée, qui nous permet de déduire ces paramètres.

La mesure des vitesses dépend de trois paramètres de sensibilité du quartz, qui sont choisis en fonction des matériaux :

Annexe I : Les outils de mesure de flux

Tooling factor : désigne la différence entre la vitesse de dépôt sur le quartz et celle sur l'échantillon. Un étalonnage à l'aide d'autres techniques peut être utile afin de calibrer ce facteur.

Z-ratio : Un facteur de correction qui dépend de la position du quartz par rapport au flux (100% quand il reçoit tout le flux en face et 0% quand il ne reçoit pas de flux, et qui se règle pour compenser sa position selon la proportion du flux qu'il reçoit.

La densité : donnée par la bibliothèque des différents matériaux.

$$\Delta f = - C_f \cdot \Delta m$$

Δf : La variation de la fréquence en Hz

Δm : La variation de la masse sur une surface donnée (g/cm^2)

C_f : Le facteur de sensibilité du cristal de quartz utilisé (i.e. $56.6 \text{ Hz } \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ for a 5MHz AT-cut quartz crystal à température ambiante.)

Connaissant la surface du quartz on peut déduire facilement la quantité de masse déposée sur une durée donnée, ce qui nous donne la vitesse de dépôt.

Nous disposons dans notre réacteur de deux balances à quartz :

-Une balance à quartz rétractable, permettant de la positionner à la place du porte-échantillon, en face des flux lors des calibrations. Cette position stratégique permet de s'approcher au maximum de la quantité de matière que reçoit l'échantillon.

-Une balance à quartz équipée de deux quartz, elle est destinée au canon à électrons, ne mesurant que les flux provenant de ce dernier en permanence dans sa position de mesure.

Limitations de la balance à quartz:

Malgré la puissance de ce moyen de mesure, il reste néanmoins limité en termes de sensibilité. Il est notamment très sensible à la température.

3) Le spectromètre de masse:

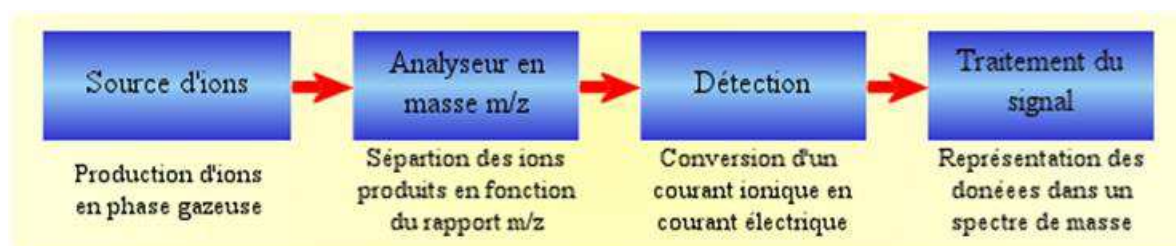
Le spectromètre est positionné de façon à recevoir en permanence le flux latéral provenant du canon à électron (voir figure A1-2). C'est un outil d'analyse qualitatif et quantitatif performant et très sensible aux atomes et molécules résiduelles ou en provenance de jets directionnels. Il est basé sur le principe d'ionisation des molécules par bombardement électronique à un potentiel suffisamment grand pour casser les liaisons chimiques (jusqu'à 150eV).

Annexe I : Les outils de mesure de flux

Le spectromètre est constitué de 4 barres parallèles (cylindrique ou hyperbolique) et sur chaque paire est appliqué un potentiel résultant d'une tension alternative V à haute fréquence (2MHz) superposé à une tension continue U , ce qui génère un champ électrique oscillant (figure A1-2). Le mouvement des ions est décrit par les équations dites de Mathieu, que nous ne détaillerons pas ici, dont la résolution montre que leur trajectoire dépend de leur masse et de leur charge (le rapport m/z). Certains auront une trajectoire instable, qui n'atteindra pas le détecteur et sont absorbés par les électrodes. D'autres dont le rapport m/z est situé dans une bande passante auront une trajectoire stable le long du parcours jusqu'à atteindre le détecteur. Le spectre de masse est obtenu en augmentant progressivement U et V (de 0 à leur valeur maximale) mais tout en maintenant leur rapport U/V constant. Ce qui modifiera la trajectoire des ions résultant en un suivi en fonction de leur m/z croissant.

$$\varphi_0 = U - V \cos(2\pi ft)$$

La spectrométrie de masse suit donc la procédure d'analyse suivante :



Détection: Notre spectromètre quadripolaire dispose de deux types de détecteurs :

Le mode Faraday: il s'agit du cylindre de Faraday qui a pour principe : le transfert de charge de l'ion est détecté sur une surface conductrice, puis le signal est amplifié. Cette technique est précise mais peu sensible, avec une certaine lenteur de mesure et un bruit de fond important.

Le mode SEM (Multiplicateur d'électrons secondaires): le signal est amplifié par la formation d'électrons secondaires à l'aide de tubes en verre dopés au plomb (dynode) jusqu'à trois fois sa vraie valeur, c'est pour cela qu'il est nécessaire de le calibrer à l'aide du mode Faraday pour connaître la valeur du flux réel. Il possède une grande sensibilité pour mesurer les très faibles flux mais au détriment de la précision comparée au mode Faraday. Il a en outre une durée de vie limitée.

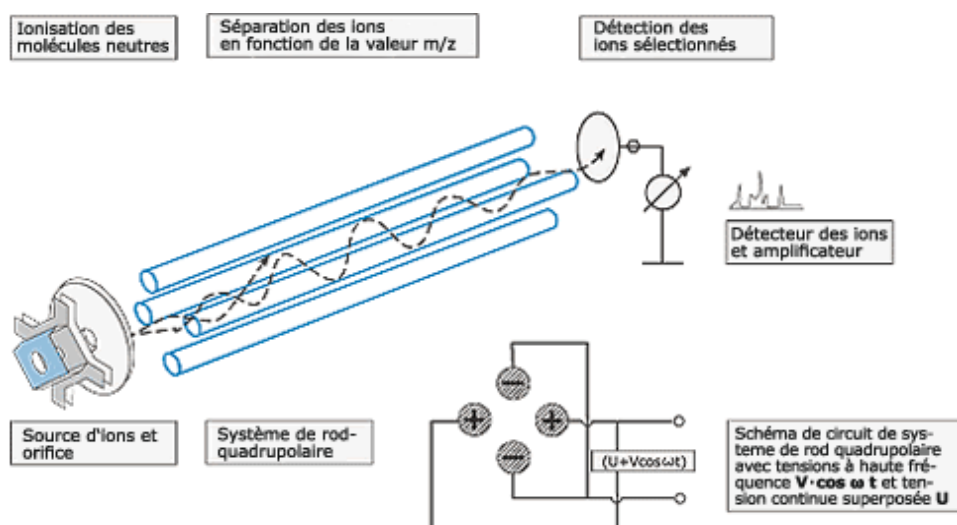


Figure A1-2 : Schéma de fonctionnement d'un spectromètre de masse.

4) Mesure de flux par absorption atomique (AA):

Principe de fonctionnement:

Une fibre optique émet de la lumière à une longueur d'onde donnée correspondant à une transition atomique spécifique pour chaque élément. Lorsque cette onde traverse un milieu absorbant en présence de différents atomes, chaque atome présentera un spectre d'absorption spécifique, enregistré après passage sur une cavité de filtre triple puis multiplié à l'aide d'un photomultiplicateur à faible bruit relié à un lock-in pour filtrer au maximum et amplifier le signal récolté. Un système de chopper tournant motorisé permet de changer de filtres (voir figure A1-3) et d'émettre toutes les secondes pour permettre la mesure et la régulation des flux.

Le flux est déterminé par la formule suivante où le I_{open} représente l'intensité transmise après absorption et I_{close} représente le flux incident:

$$F = -K \cdot \ln\left(\frac{I_{\text{open}}}{I_{\text{close}}}\right) (*)$$

K : est une constante extraite de la calibration préalable pour chaque élément qui permettra de l'intégrer dans une boucle de régulation et donc de réguler le flux.

L'AA permet également de s'affranchir de calibration après modification de la source (par mise à l'air ou changement de charge).

Le point fort de cette technique réside dans le fait qu'elle ne dépend pas des fluctuations environnementales telles que la température du substrat ou les agents oxydants (oxygène atomique et moléculaire).

Annexe I : Les outils de mesure de flux

Y.Kasai & al. ont montré en étudiant les flux par AA des éléments du BiSrCaCuO que le Cu et Ca présentent un comportement linéaire comme prédit par la formule précédente, qui permet de déduire le coefficient K pour la régulation des flux. Le Sr présente un comportement non linéaire mais analysé en tenant compte de d'autres paramètres pour fitter et déterminer la valeur de K. Le Ca par exemple montre une influence sous oxygène car les courbes sont modifiées en fonction de la présence de l'ozone (jusqu'à 23% de réduction de flux).

Cette technique reste limitée pour les très faibles flux comme le Bi où le K est très grand devant la variation de flux. Cependant, la précision de mesure pour les éléments Cu, Ca et Sr est de 10^{10} – 10^{11} cm⁻² s⁻¹ (0.1-1% du flux ciblé). La raison pour laquelle le flux du Ca (jusqu'à 23% de réduction de flux) et Sr (jusqu'à 10% de réduction) décroît est que les charges s'oxydent, ce qui réduit la pression de vapeur des flux et donc le flux lui-même. Ce résultat confirme les travaux de E.S. Hellfman sur ces deux éléments mesurés par le spectromètre de masse ainsi que nos études. En effet, la baisse du flux du Sr est un réel effet lié à l'oxydation de la charge qui ne peut être réduit qu'en protégeant la cellule avec un insert comme discuté précédemment.

Il est donc important d'étudier et calibrer les matériaux dont on veut mesurer et réguler le flux pour déterminer la faisabilité et la cohérence de la technique, qui n'est pas performante dans l'absolue.

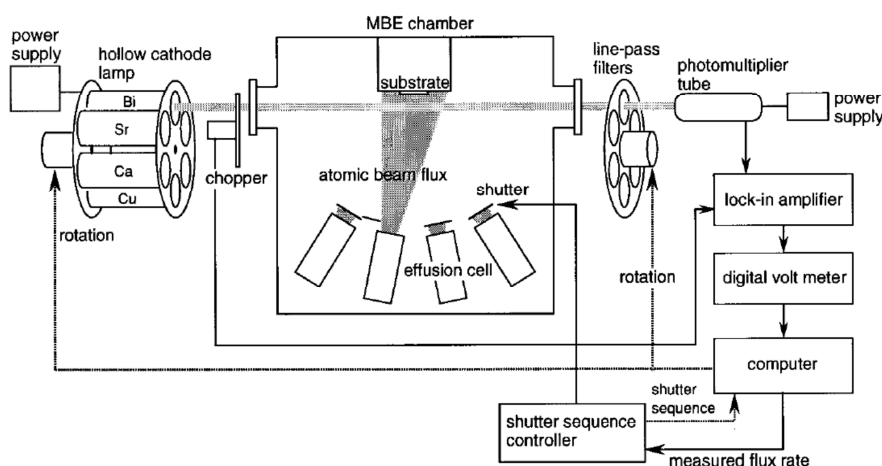


Figure A1-3 : Schéma illustrant le dispositif de l'absorption atomique intégrée au bâti d'épitaxie.

5) Autres mesures optiques des flux (système EIES):

Nous envisageons avec RIBER de tester un autre système optique utilisé et testé par l'équipe japonaise de Hideki Yamamoto & al.²⁵¹ Il s'agit d'un dispositif (Fig.A1-4) couplant différents outils de mesures comprenant :

Annexe I : Les outils de mesure de flux

- Un spectromètre de masse quadripolaire.
- Une jauge ionique avec un cache pour l'isoler de l'oxygène pendant la croissance d'oxydes.

- Un EIES (Electron Impact Emission Spectroscopy) pour les mesures des espèces individuellement. Des électrons thermiques excitent les atomes qui émettent de la lumière détectée par un détecteur qui permet de mesurer l'émission caractéristique de chaque élément. La quantification du flux mesuré optiquement se fait par calibration à l'aide de la jauge. Ensuite le flux est régulé en intégrant ces correspondances entre flux réel et intensité absorbée dans une boucle de régulation.

Cependant, l'utilisation du système EIES requiert d'avoir les informations sur les longueurs d'onde principales des éléments à mesurer mais aussi les gaz environnants présents pour l'acquisition des spectres. Il permet de mesurer et de réguler jusqu'à huit éléments avec des vitesses de dépôt de 0.1 à 10000 Å/s.

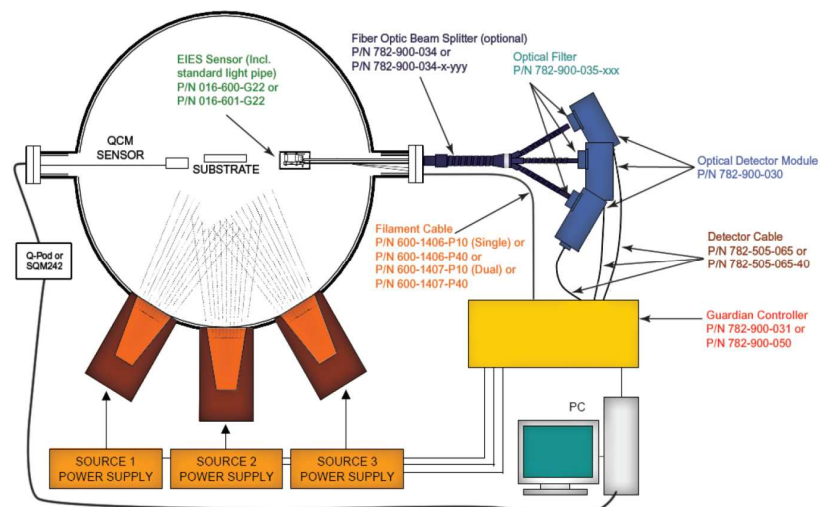


Figure A1-4 : Schéma de l'intégration du système EIES à l'EJM²⁵¹.

Annexe II: L'épitaxie par jet moléculaire

1) Principe de l'épitaxie:

L'épitaxie provient du grec « Epi » qui signifie « sur » et « taxis » qui signifie « arrangement ».

L'épitaxie par jet moléculaire (ou Molecular Beam Epitaxy, MBE en anglais) est une technique de croissance de cristaux orientée de couches minces sur un substrat monocristallin développée dans les laboratoires Bell à la fin des années 1960 pour la croissance contrôlée des semi-conducteurs.

Le substrat de structure ordonnée de départ sur lequel s'arrangent et se déposent d'autres atomes sous forme de couches minces contrôlées à la fraction de monocouche près dans l'état le plus pur de la matière qui est le cristal, avec un minimum de défauts.

On distingue donc deux types de croissance par épitaxie :

- 1- L'homoépitaxie : qui consiste à croître un cristal sur un substrat de même nature chimique.
- 2- L'hétéroépitaxie : qui consiste à croître un cristal de nature différente du substrat. Ce type de croissance se fait selon des modes qu'on expliquera par la suite.

La température du substrat doit être inférieure à celle de la phase vapeur-solide des éléments déposés afin de créer un processus de condensation sur la surface et permettre l'empilement.

2) Notion de flux directionnel (condition de Knudsen):

La croissance des cristaux se fait sous ultra vide (UHV) typiquement sous une pression d'environ 10^{-10} Torr, afin de minimiser les contaminations indésirables et permettre aux atomes évaporés par la source d'avoir un libre parcours moyen d'une distance plus grande que la distance source-substrat (conditions de Knudsen)²⁵², ce qui engendre un flux directionnel contrôlé.

Le libre parcours moyen des atomes évaporés est donné par la formule suivante:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi n d^2}$$

Où **d**: la distance à partir de laquelle les molécules sont en collision (quelques Å)

Annexe II : L'épitaxie par jet moléculaire

n : la concentration des molécules dans la phase gazeuse. Elle est donnée par la relation des gaz parfaits $n = \frac{P}{k_b T}$.

Où : P : la pression T : La température et k_b : la constance de Boltzmann.

D'après ces deux relations, on voit que pour avoir le libre parcours moyen le plus faible, il faut diminuer au maximum la pression de travail.

Exemple : En supposant que $d=10\text{\AA}$, on obtient $\lambda=1\text{m}$ pour une pression résiduelle de 7.10^{-9} Torr. Le libre parcours moyen λ peut atteindre jusqu'à 10^6m , ce qui est largement supérieur à la distance échantillon-source, qui est de 25cm. Les atomes évaporés se déplacent donc en ligne droite sur de très grandes distances.

3) Mécanismes de croissance:

Sur la surface d'un cristal, il existe différents sites d'incorporation d'atomes : Les marches atomiques, les lacunes, les centres de nucléation... La croissance des couches se fait par la compétition entre les différents mécanismes hors équilibre que nous allons expliquer (figure A2-1).

On distingue deux types d'adsorption :

Physisorption : qui se fait sans transfert d'électrons d'un atome à un autre ou la principale force attractive est la force de Van Der Waals (10-100 meV). Cette force entre en compétition avec la diffusion des adatoms, ce qui permet leur arrangement sur la surface.

Chimisorption : les atomes se lient par une force plus importante (covalente ou ionique) et changent leur structure électronique en se fixant sur la surface.

Les adatoms en phase vapeur arrivent sur la surface et s'adsorbent grâce à la physisorption selon laquelle ils sont faiblement liés et peuvent se mouvoir sur la surface. Ensuite ils peuvent former des liaisons chimiques avec la surface sur substrat par chimisorption. Ainsi, il y a aura compétition entre les différentes énergies: l'énergie thermique E_{th} des atomes et l'énergie d'adsorption E_a .

Ré-évaporation: Si $E_{th} > E_a$ les adatoms se désorbent et se ré-évalorent.

Condensation: Si $E_{th} < E_a$: Les adatoms s'accrochent à la surface et tentent de se mettre dans les positions favorables en sautant d'un site à un autre jusqu'à se lier et former des nuclei métastables. Durant cette phase, ils diffusent et rencontrent d'autres atomes avec lesquels ils

Annexe II : L'épitaxie par jet moléculaire

se combinent jusqu'à atteindre une taille critique de stabilité, qui leur permet par la suite de s'incorporer au réseau cristallin du substrat ou à la couche atomique en cours de croissance. Cela peut se faire sous forme de terrasses atomiques bidimensionnelles ou d'îlots tridimensionnels.

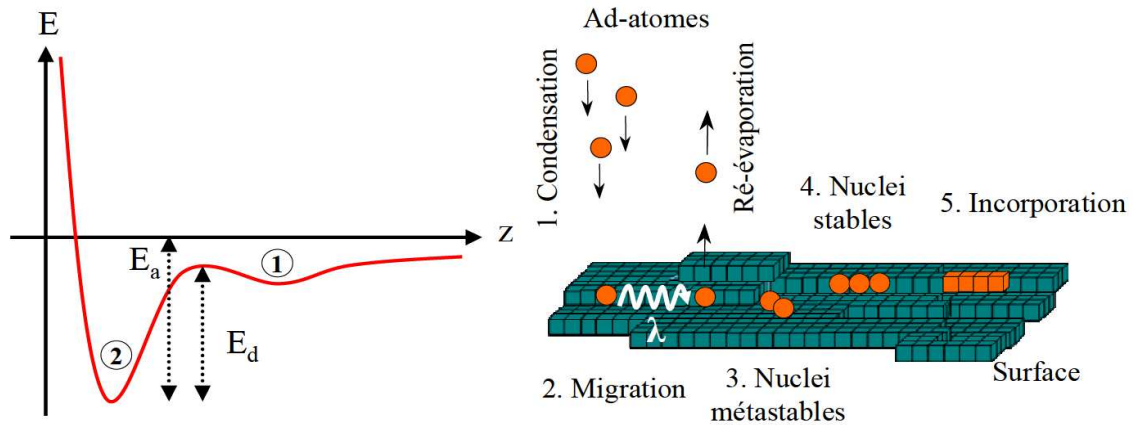


Figure A2-1 : Interaction de Van der Waals en fonction de la distance (à droite) et représentation schématique du processus de nucléation lors de l'épitaxie (à gauche).

Le phénomène principal qui régit la cinétique du mécanisme de la croissance cristalline est donc l'interdiffusion des atomes. En effet, il est caractérisé par deux paramètres:

-Le taux moyen de résidence des ad-atomes en surface :

$$\tau = \frac{1}{\nu_0} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

Où ν_0 est la fréquence de vibration atomique de l'ordre de 1-10 THz, k : la constante de Boltzmann et T : la température de la surface.

Si $kT > E_a$: le taux de résidence des atomes est faible et donc les atomes se désorbent.

Si $kT < E_a$: la migration des atomes en surface est définie par :

-Le coefficient de diffusion :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right)$$

Où E_d est l'énergie de la diffusion en surface, D_0 est la constante de diffusion et T la température du substrat.

De ces deux paramètres, on peut définir la longueur moyenne de diffusion λ , qui est la distance parcourue par l'ad-atome pendant son taux d'adsorption selon la relation d'Einstein :

$$\lambda = \sqrt{2\tau D}.$$

Annexe II : L'épitaxie par jet moléculaire

4) Les modes de croissance :

L'épitaxie se fait selon un des trois modes (figure A2-2) que nous allons décrire et est déterminée théoriquement par des conditions en fonction des paramètres thermodynamiques des surfaces: les énergies de surface du substrat (γ_{sub}), de la couche épitaxiée (γ_{couche}) et l'énergie (ou tension) d'interface entre la couche et le substrat (γ_{int}).

Le mode de croissance est principalement déterminé par la minimisation des énergies élastiques de surface ainsi que les liaisons chimiques entre les atomes.

- ❖ **Le mode Frank-Van der Merve:** autrement dit le mode couche par couche, dans lequel les atomes recouvrent complètement la surface pour abaisser son énergie. Autrement dit, pour que cela se réalise, la température du substrat doit être suffisante pour assurer la mobilité nécessaire aux adatoms. Le matériau mouille complètement le substrat, ce qui forme une surface atomique bidimensionnelle lisse. Ce mode obéit à l'inégalité $\gamma_{sub} > \gamma_{couche} + \gamma_{int}$.
- ❖ **Le mode Volmer-Werber:** dans ce mode, la couche correspond à une croissance tridimensionnelle. Ainsi pour minimiser son énergie, ils ne mouillent pas complètement le substrat et forment des îlots selon l'inégalité $\gamma_{sub} < \gamma_{couche} + \gamma_{int}$.
- ❖ **Le mode Stranski-Krastanov :** qui est un mode intermédiaire des deux précédents, la croissance est d'abord bidimensionnelle puis au-delà d'une certaine épaisseur, le matériau croît tridimensionnellement. Ce mode nécessite un bilan de l'énergie élastique pour déterminer l'épaisseur critique au-delà de laquelle la couche relaxe et forme des îlots.

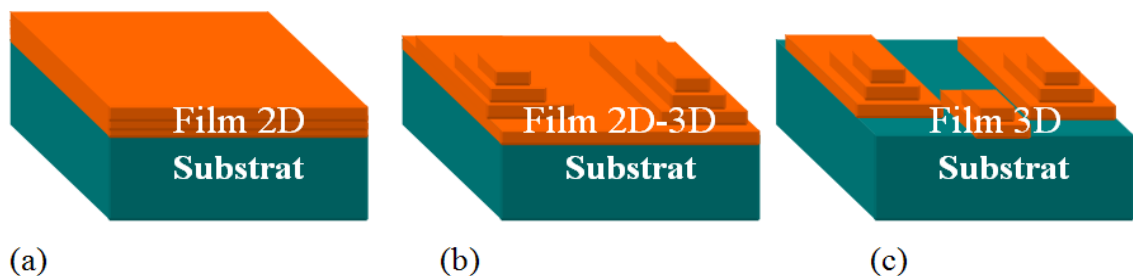


Figure A2-2 : Illustration des différents modes de croissance : (a) Frank - Van der Merwe (film 2D), (b) Stranski-Krastanov (transition 2D-3D), (c) Volmer-Weber (film 3D).

5) L'hétéroépitaxie : Les modes de relaxation et déformation :

Pour que l'hétéroépitaxie ait lieu, il ne suffit pas de déposer n'importe quel matériau sur un substrat cristallin, car le mode de croissance d'un matériau cristallin dépend fortement de l'écart du paramètre de maille du matériau épitaxié a_m par rapport à celui du substrat a_s . Cet écart appelé « Mismatch » est défini comme :

$$\varepsilon = \frac{\Delta a}{a} = \frac{a_m - a_s}{a_s}$$

Dans le cas où ce mismatch est très grand, le matériau peut être épitaxié en adaptant son paramètre de maille de différentes manières et minimiser son énergie totale. Cela se fait par relation épitaxiale indirecte comme par exemple une rotation de 45° (comme pour le système STO/Si dans le plan par rapport au substrat (figure A2-3)).

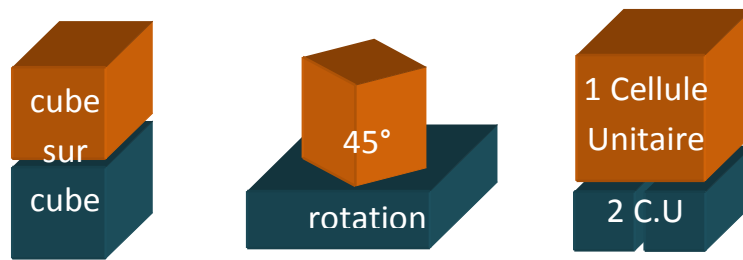


Figure A2-3 : Schéma de diverses relations épitaxiales entre la couche et le substrat.

Considérons un substrat cubique de paramètre de maille a_s et le matériau épitaxié de structure cubique avec un paramètre de maille a_m .

Au début de la croissance cube sur cube, le substrat impose au matériau d'avoir le même paramètre de maille dans le plan $a_{//}$ que lui : $a_{//} = a_s$, engendrant ainsi une déformation élastique (figure A2-4) créant des contraintes.

La suite de la croissance dépendra du mismatch. On distingue deux cas :

Si $a_m > a_s$: dans ce cas la maille se comprime pour adapter son paramètre de maille dans le plan $a_{//} = a_s$. La maille se déforme en s'allongeant selon l'axe de croissance pour préserver son volume, et donc $a_{\perp} > a_{//}$. C'est la contrainte de compression.

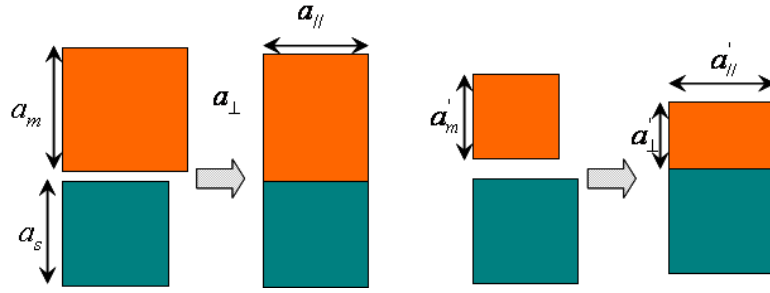


Figure A2-4 : Déformation élastique de la maille du matériau épitaxié sur le substrat.

Si $a_m < a_s$: dans ce cas la maille se dilate pour adapter son paramètre de maille dans le plan $a_{//} = a_s$. La maille se déforme en s'allongeant selon l'axe de croissance pour préserver son volume, et donc $a_{\perp} < a_{//}$. C'est la contrainte dilatation.

Mais le matériau pendant sa croissance va emmagasiner de l'énergie due à ces contraintes et engendrer différentes relaxations (élastiques ou plastiques) créant ainsi des défauts dans les couches. Ces défauts dépendent du désaccord de paramètre de maille ainsi que de l'épaisseur de la couche.

On définit un coefficient de déformation quadratique :

$$\varepsilon_{\perp} = -\frac{2\nu}{1-\nu} \varepsilon_{//} \Leftrightarrow \frac{a_{\perp} - a_m}{a_m} = -\frac{2\nu}{1-\nu} \frac{a_{//} - a_m}{a_m}$$

Où ν est le coefficient de Poisson qui est compris entre -1 et 0,5, 0,5 étant la valeur limite pour un corps chauffé devenant alors liquide (incompressible). Les valeurs expérimentales obtenues pour un matériau quelconque sont souvent voisines de 0,3. Le coefficient de déformation quadratique ε est obtenu d'après la loi de Hook :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl}$$

C_{ijkl} est le tenseur des modules d'élasticités (C_{ij}) et σ_{ij} est le tenseur de contrainte. Pour le cas d'un matériau de symétrie cubique, ce tenseur se réduit à :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} \end{pmatrix}$$

Annexe II : L'épitaxie par jet moléculaire

Le coefficient de Poisson est défini en fonction des modules d'élasticité par l'expression :

$$\nu = \frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}}$$

Et donc, on peut écrire:

$$\frac{a_{\perp} - a_m}{a_m} = -\frac{2C_{12}}{C_{11}} \frac{a_{\parallel} - a_m}{a_m}$$

Comme : $a_{\parallel} = a_s$ on obtient :

$$\frac{a_m - a_s}{a_s} = \frac{C_{11}}{C_{11} + 2C_{12}} \frac{a_{\perp} - a_s}{a_s}$$

L'énergie élastique E_v emmagasinée dans une couche contrainte est défini par :

$$E_v = 2G\varepsilon_{\parallel}^2 h \frac{1 + \nu}{1 - \nu}$$

Ou h : l'épaisseur de la couche épitaxiée et $\varepsilon_{\parallel}$: le désaccord du paramètre de maille dans le plan et G est le module de cisaillement défini par : $G = \frac{C_{11} - C_{12}}{2}$.

On voit que cette énergie est directement proportionnelle à l'épaisseur de la couche, et au-delà d'une épaisseur critique h_c l'énergie élastique accumulée est tellement importante que le l'hétérostructure doit relaxer en récupérant son paramètre de maille massif pour l'abaisser. Cette relaxation se fait selon deux façons : Élastique (linéaire et non définitive) et plastique (définitive) comme représentée sur la figure A2-5.

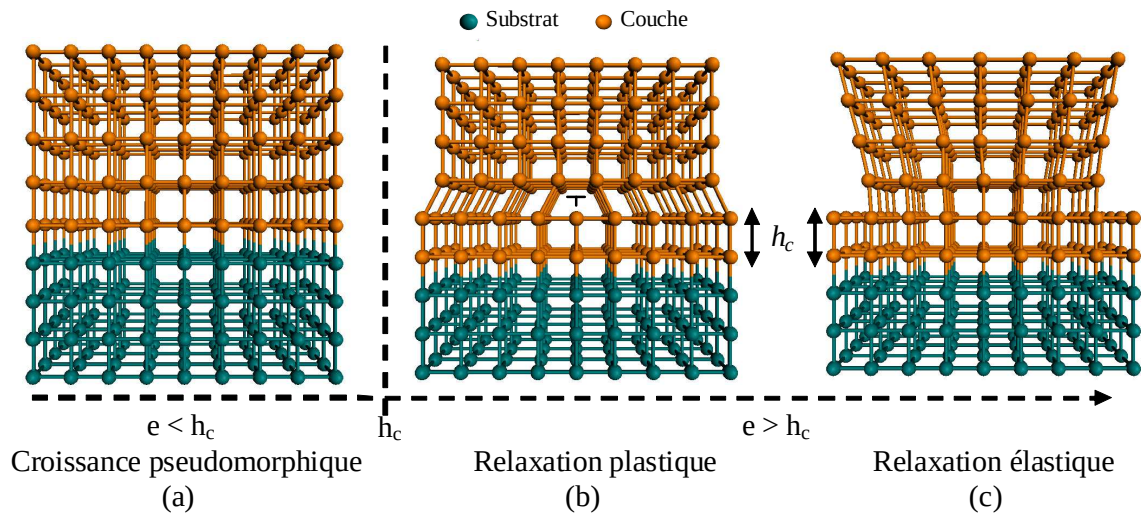


Figure A2-5 : Illustration des différents modes de relaxation des couches épitaxiées sur le substrat.

Annexe II : L'épitaxie par jet moléculaire

Tant que l'épaisseur de la couche $e < h_c$ la croissance est pseudomorphique (a).

Lorsque $e > h_c$ on distingue deux mode de relaxation :

- ❖ **La relaxation élastique** : qui précède généralement la relaxation plastique (figure A2-6). Ce mode assure la continuité du paramètre de maille (le même que la couche sous-jacente) sans formation de dislocation, pour des épaisseurs inférieures à l'épaisseur critique h_c .
- ❖ **La relaxation plastique** : qui est permanente et irréversible. Pour permettre l'adaptation du paramètre de maille de la couche au substrat, cette relaxation engendre des discontinuités dans le réseau cristallin laissant des liaisons pendantes et formant des défauts tels que les dislocations (coin, vis ou un mix des deux) comme représenté sur la figure A2-6. Plusieurs modèles décrivant ces défauts dans les cristaux ont été établies par Matthews et Blakeslee décrivant ces relaxations²⁵³.

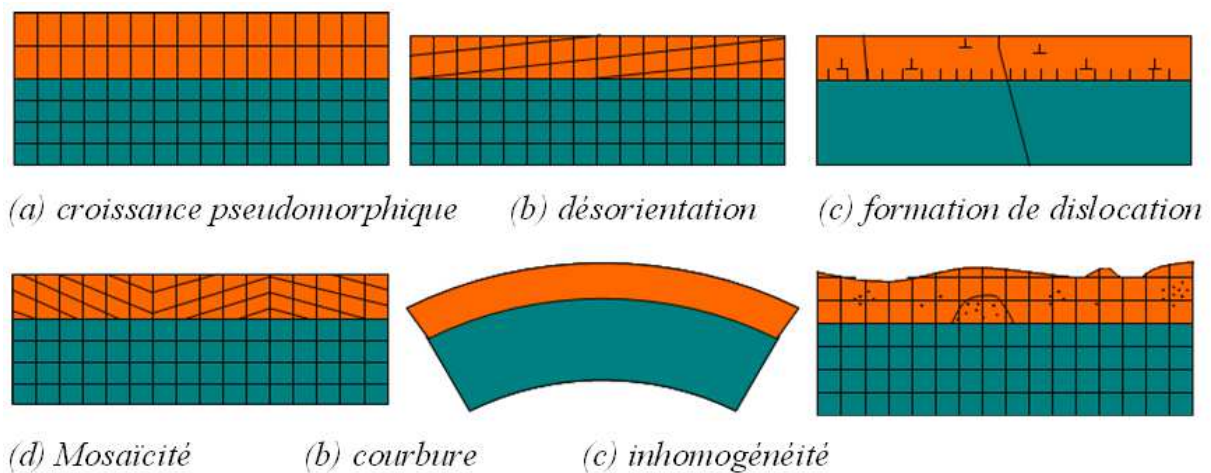


Figure A2-6 : Différentes caractéristiques des couches épitaxiées.

Annexe III : Techniques de caractérisation

1) RHEED (Reflection High Energy Electron Energy Diffraction):

La diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante est une technique non destructive *in situ*, qui permet d'analyser l'évolution de la structure cristalline d'une surface pendant la croissance. Le système est constitué d'un faisceau d'électrons accéléré sous une haute tension allant de 25 à 30 kV sur une surface donnée avec un angle d'incidence rasant de 1° à 3° qui permet de sonder quelques monocouches. Les faisceaux réfléchis et diffractés sont collectés sur un écran phosphorescent situé en vis-à-vis du canon à électrons et le cliché de diffraction enregistré par une caméra CCD. Il est ensuite interprété d'après les bases de la diffraction pour extraire diverses informations telles que : la vitesse et le mode de croissance, les paramètres de maille de la surface,... Ce cliché correspond à la projection sur l'écran de l'intersection entre la sphère d'Ewald avec le réseau réciproque de la surface (figure A3-1).

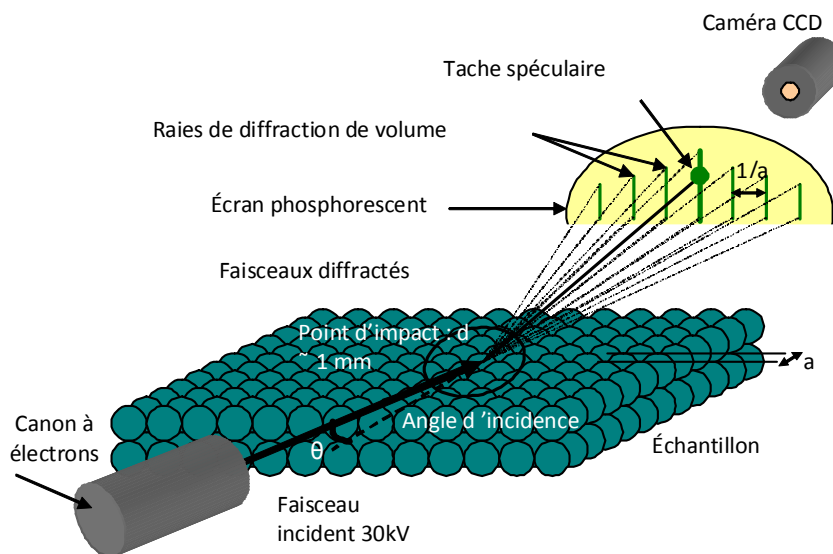


Figure A3-1 : Schéma expérimental du principe du RHEED.

Comme on le sait, le réseau réciproque d'un cristal est un réseau tridimensionnel de points. Ici, il s'agit du réseau réciproque d'une surface cristalline : on obtient donc un réseau bidimensionnel de tiges semi-infinies. Dans le cas idéal d'une surface parfaitement 2D, les tiges de diffraction sont infiniment fines, et l'épaisseur de la sphère d'Ewald est nulle ; l'intersection de la sphère d'Ewald avec le réseau réciproque de la surface donne des taches

Annexe III : Techniques de caractérisation

infiniment fines réparties sur un anneau (voir la partie suivante). Des exemples d'interprétation qualitatifs de quelques clichés RHEED sont représentés sur la figure A3-2.

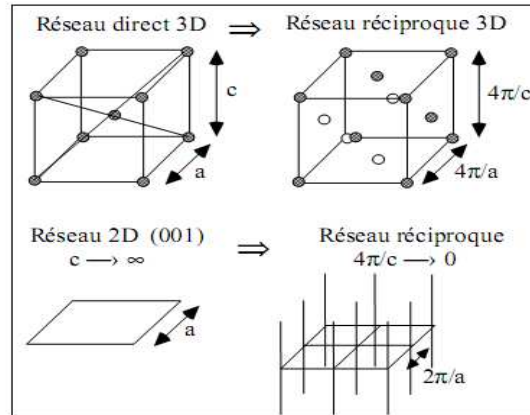


Figure A3-2 : Illustration du réseau réciproque 2D et 3D.

Construction d'Ewald : Cas de la diffraction RHEED :

Le principe de la construction d'Ewald appliqué à la diffraction (figure A3-9) de surface consiste à amener les différentes tiges du réseau réciproque sur la sphère d'Ewald pour s'assurer que dans une direction donnée du faisceau incident, la diffraction est possible. La condition de Laue est satisfaite si l'extrémité du vecteur $\vec{k} - \vec{k}'$ rencontre une tige du réseau réciproque. La condition de diffusion élastique assure un maximum d'intensité dans les directions pour lesquelles la pointe du vecteur $\vec{k} - \vec{k}'$ se trouve à l'intersection d'une tige du réseau réciproque et de la sphère d'Ewald. Le faisceau diffracté qui correspond à cette intersection particulière est la ligne imaginaire partant de l'origine (l'échantillon) suivant le vecteur $\vec{k}'$ qui heurte l'écran fluorescent. Comme le rayon de la sphère d'Ewald est grand devant la distance séparant les plans de tiges du réseau réciproque perpendiculaires au faisceau incident, la sphère coupe plusieurs plans parallèles du réseau réciproque. Ceux-ci vont donc apparaître dans le diagramme sous forme de zones circulaires concentriques appelées zones de Laue (figure A3-3 et A3-4).

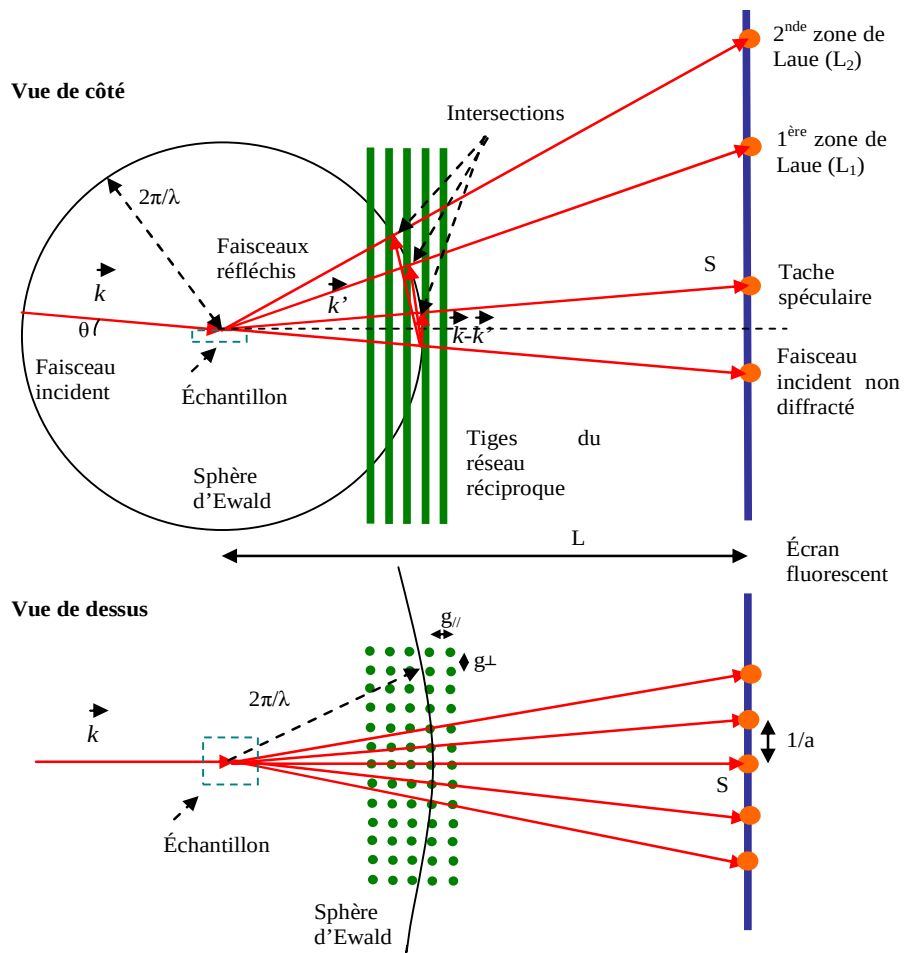


Figure A3-3 : Schéma du principe de la diffraction RHEED.

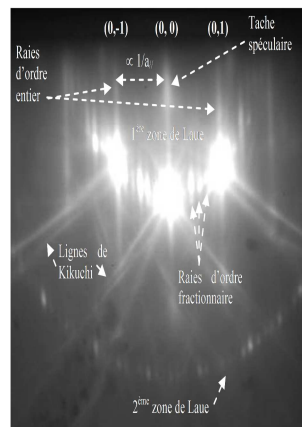


Figure A3-4 : Diagramme RHEED d'une surface Si(111) reconstruite 7x7.

Informations déduites de l'analyse RHEED :

D'un diagramme de diffraction RHEED d'une surface on peut tirer des informations sur:

- la qualité cristalline
- le mode de croissance
- les reconstructions de surface
- la vitesse de croissance

L'information principale que nous donne la diffraction RHEED concerne la qualité cristalline de la couche (ou du substrat avant croissance).

Les **matériaux amorphes**, pour lesquels l'arrangement atomique est désordonné ne possèdent pas d'ordre à longue distance. On observe donc sur le diagramme RHEED un fond diffus.

Les **matériaux polycristallins** donnent lieu à la juxtaposition de domaines monocristallins désorientés les uns par rapport aux autres. Le diagramme RHEED d'une couche polycristalline est caractérisé par l'apparition d'anneaux de Debye-Scherrer sur l'écran (Fig A3-10). Par rapport à une couche amorphe où le diagramme RHEED provient de la diffusion, les anneaux de Debye-Scherrer résultent de la diffraction dans toutes les directions cristallines.

Une couche monocristalline 2D idéale relève plus de la théorie que de l'expérience. Le diagramme RHEED d'une telle couche est un diagramme de points très fins placés sur des demi-cercles « Zones de Laue » définies précédemment. De plus, les surfaces des couches de très bonne qualité et très lisses, peuvent présenter des lignes très fines et obliques - appelées lignes de Kikuchi (figure A3-5) - qui croisent les raies d'ordres entiers et fractionnaires (comme on peut le voir pour des substrats de Si très propres après désorption de silice ou de substrat de STO).

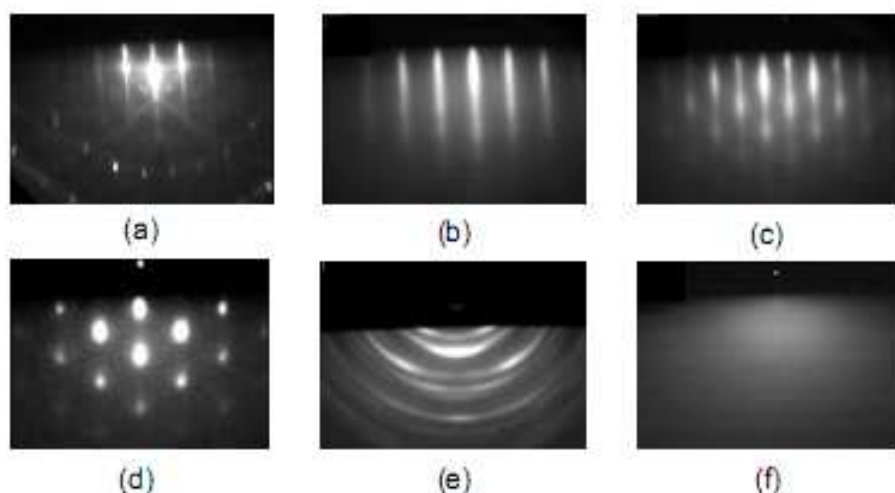


Figure A3-5: Exemples de diagrammes de diffraction pour une surface (a) 2D très lisse, (b) 2D lisse, (c) 2D rugueuse, (d) 3D, (e) polycristalline et (f) amorphe.

Mode de croissance :

Le RHEED permet également de déterminer le mode de croissance. Dans le cas d'une croissance bidimensionnelle classique (plane et un peu rugueuse), ou Frank - Van der Merwe, il existe toujours un élargissement des tiges du réseau réciproque qui deviennent alors des cylindres. Le diamètre des cylindres est d'autant plus grand que la surface 2D sera rugueuse. Comme la sphère d'Ewald possède un très grand rayon, la longueur des bâtonnets peut devenir suffisamment grande pour que les « zones d'intersection » soient assez longues et que leurs projections sur l'écran soient celles d'un ensemble de lignes parallèles, plus ou moins épaisses suivant la qualité de la surface. Le diagramme type d'un film 2D est représenté figure A3-5.a et b.

Dans un mode de croissance tridimensionnelle, ou Volmer-Weber, le diagramme de diffraction composé de bâtonnets plus ou moins longs (caractéristique d'une surface 2D) tend vers un diagramme de diffraction en volume. Il est important de noter que la diffraction par transmission n'est possible qu'à la surface de ces îlots pour des dimensions devant être du même ordre de grandeur que celui du libre parcours moyen des électrons. L'intersection entre les nœuds du réseau réciproque d'un cristal 3D et la sphère d'Ewald donne un diagramme de taches dites « taches de Bragg », comme illustré figure A3-5.d. Suivant la morphologie 3D de la surface, ces taches sont plus ou moins allongées.

Il est possible de mesurer l'épaisseur critique de transition dans le cas d'une croissance de type Stranski-Kratanov (transition 2D/3D du mode de croissance). En effet, de il s'agit de

Annexe III : Techniques de caractérisation

déposer quelques monocouches atomiques et de surveiller précisément l'épaisseur à partir de laquelle on observe la transition ligne 2D/apparition des taches de Bragg.

Reconstructions de surface :

Sur les diagrammes RHEED d'une surface 2D plane ou légèrement rugueuse, voire même 3D, on peut observer l'apparition de raies d'ordre fractionnaire, entre les raies d'ordre entier (cf. figure A3-4). Ce phénomène est lié aux reconstructions de surface. Les reconstructions proviennent des réarrangements des premières couches atomiques en surface dans des périodicités différentes de celles du cristal en volume. Les reconstructions de surface dépendent de nombreux paramètres (matériau, éléments en surface, température, pression d'oxygène, ...). Les atomes en surface sont arrangés selon une maille $x \times y$ fois plus grande que la maille de surface non reconstruite. Ces reconstructions peuvent donner une indication sur la température réelle de calibration d'un porte échantillon dans le réacteur d'EJM lors du recuit d'un substrat dont la température d'apparition/disparition de reconstructions au RHEED est connue (exemple : disparition de la reconstruction $\times 4$ d'un substrat InP à 460°C).

Paramètre de maille :

La diffraction RHEED permet de remonter au paramètre de maille dans le plan du matériau en croissance en mesurant l'écart entre les lignes de diffraction, qui est inversement proportionnel au paramètre de maille de surface du réseau sondé. La mesure de l'évolution du paramètre de maille sur le diagramme RHEED en fonction de l'épaisseur déposée permet en particulier d'étudier le comportement de la relaxation des hétérostructures contraintes. Elle détermine, avec une bonne précision, l'épaisseur critique du système.

Vitesse de croissance :

Lorsque le mode de croissance épitaxiale est de type couche par couche, on peut observer des oscillations, de l'intensité de la tache spéculaire. Ces oscillations RHEED sont associées à la variation périodique de la morphologie de la surface au cours d'une croissance par îlots 2D. Elles donnent *in-situ* et en temps réel des informations sur la dynamique de la croissance par EJM. L'intensité de la tâche spéculaire dépend de la réflectivité de la surface, qui est inversement proportionnelle à la rugosité. Lors de la croissance d'une monocouche, la nucléation et la croissance d'îlots 2D conduisent à une augmentation de la rugosité de la surface et donc à une diminution de la réflectivité : le minimum est atteint lorsque la moitié de

la surface est recouverte (maximum de rugosité). Au-delà de la demi-monocouche, la rugosité diminue à nouveau et la réflectivité réaugmente jusqu'à sa valeur maximale pour laquelle le remplissage de la monocouche est complet (figure A3-6). Au cours de la croissance, l'intensité varie sinusoïdalement et la période correspond au temps de croissance d'une monocouche²⁵⁴.

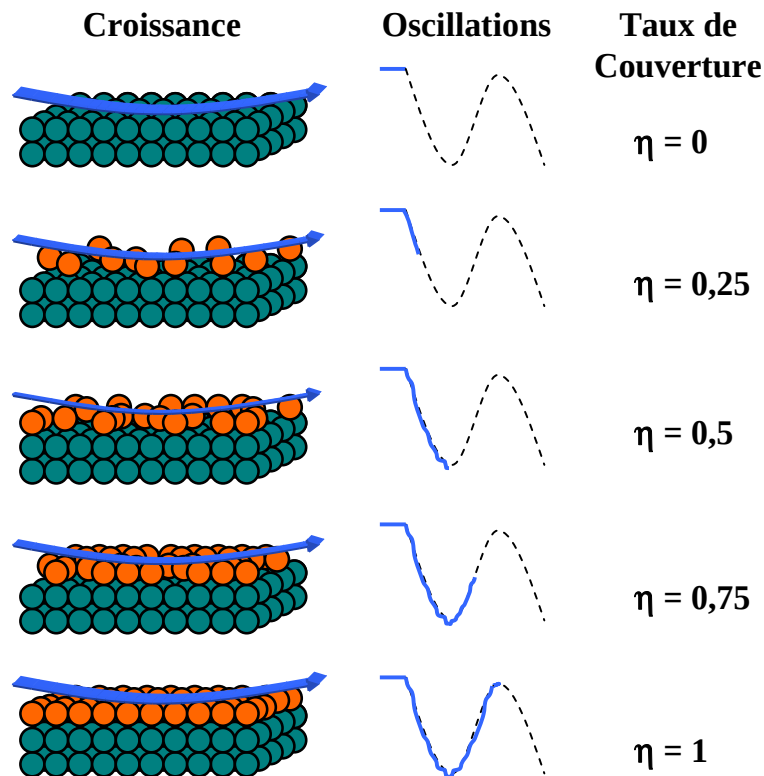


Figure A3-6 : Variation de l'intensité de la tache spéculaire du RHEED en fonction du taux de couverture.

2) Analyses par diffraction des rayons X :

La diffraction rayons X (XRD) est une technique incontournable de la caractérisation des matériaux cristallins qui permet d'étudier leur structure cristalline. Elle est complémentaire au RHEED car elle permet d'analyser les couches en surface et en profondeur. La taille typique d'un faisceau RX est de 1 cm² 50 mm avec une pénétration de quelques dizaines de microns. C'est une méthode non destructive qui ne nécessite pas de préparation de l'échantillon. Les rayons X interagissent et sont diffractés par le réseau cristallin selon la loi de Bragg.

Annexe III : Techniques de caractérisation

Principe de fonctionnement : Lorsque des rayons parallèles frappent des plans atomiques, les atomes diffusent de ces derniers diffusent et émettent des ondes secondaires qui contribuent à former les rayons réfléchies. Comme représenté sur la figure A3-7, en prenant deux rayons, le second est déphasé et parcourt un chemin plus long d'une distance ACB :

$$ACB=2d.\sin\theta$$

θ : L'angle de Bragg

d : la distance entre deux plans atomiques (hkl)

La diffraction a lieu seulement si l'interférence est constructive et la différence de phase est un multiple de la longueur d'onde : $ACB=n\lambda$.

On obtient la loi de Bragg :

$$2d.\sin\theta= n\lambda$$

Où : n : nombre entiers

λ : la longueur d'onde du rayon

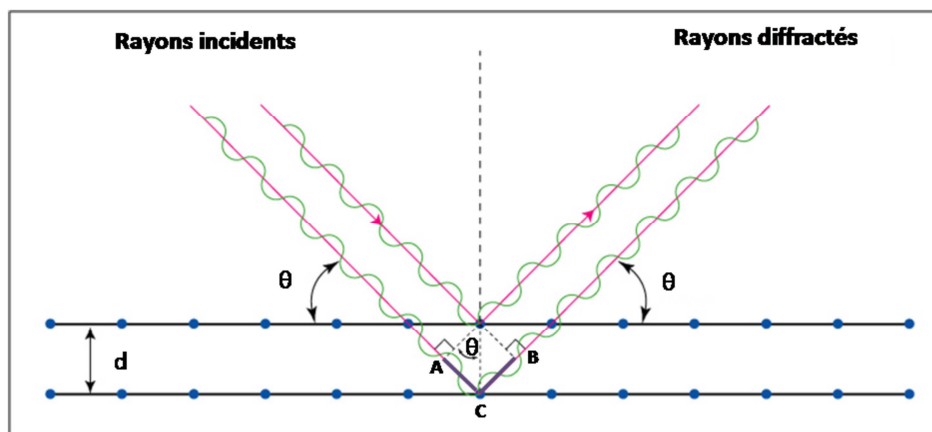


Figure A3-7: Illustration de la loi de Bragg.

Diffractomètre de l'INL :

L'INL est équipé d'un diffractomètre 4 cercles Smartlab© Rigaku. Les rayons X sont produits dans une source à anode tournante. L'anode est en cuivre pour une production d'une onde correspondant à la raie K du cuivre ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$). Dans les tubes à rayons X pour diffractomètre de laboratoire, on utilise la propriété de fluorescence de la matière.

Les atomes de l'anode sont bombardés par les électrons et sont ionisés. La désexcitation des atomes donne lieu à l'émission d'un photon X d'énergie caractéristique des niveaux électroniques du cuivre, en plus d'un fond polychromatique dû au ralentissement des électrons au contact de l'anode (appelé Bremsstrahlung).

Ce rayonnement est focalisé à l'aide d'une optique haute résolution, dans nos études on utilise un monochromateur composé de deux monocristaux de Ge(220), comme représenté sur la

Annexe III : Techniques de caractérisation

figure A3-8. Mais cette haute résolution est au détriment de l'intensité des pics. En effet, pour les matériaux qui ne diffractent pas beaucoup, il est conseillé d'ouvrir un maximum les fentes, pour obtenir un signal de diffraction.

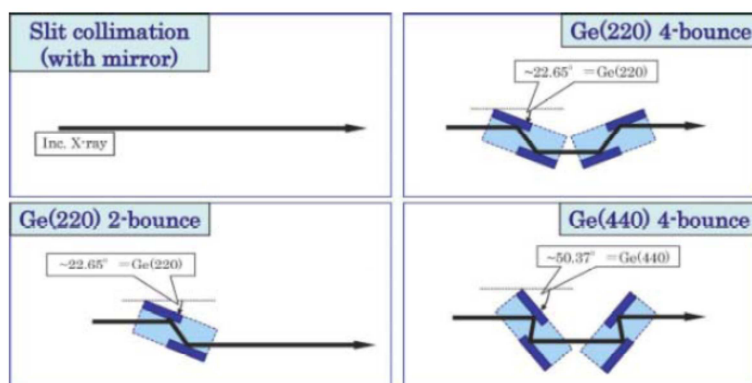


Figure A3-8 : Différents monochromateurs.

La géométrie du diffractomètre est représentée sur la figure A3-15.

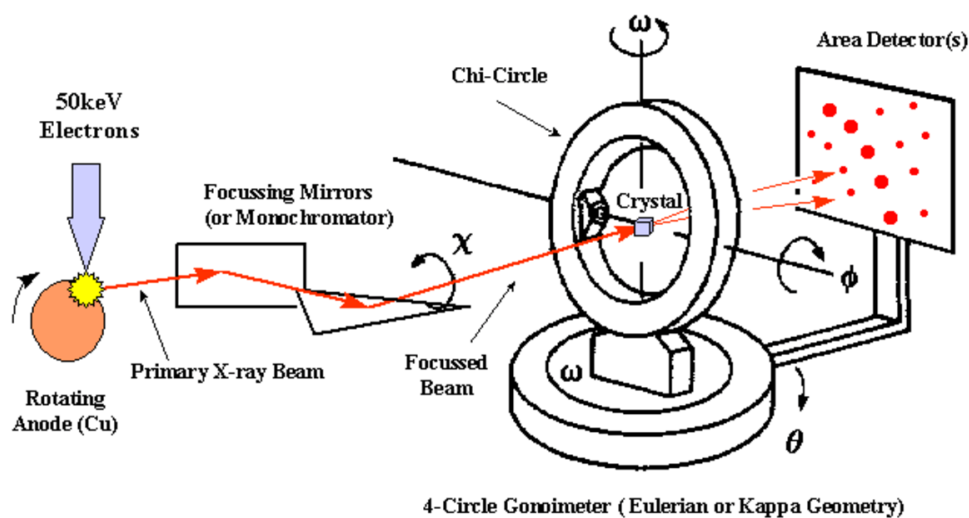


Figure A3-9 : Schéma du diffractomètre.

Mesures de réflectivité :

La réflectivité des rayons X (XRR) est une méthode qui permet d'effectuer des mesures exactes de l'épaisseur des couches (jusqu'à quelques angström) cristallines ou amorphes. Mais aussi, elle permet d'obtenir un profil de densité ainsi que la rugosité de la

Annexe III : Techniques de caractérisation

surface et de l'interface. Pour cela, les rayons X arrivent sous incidence rasante (θ allant de 0° à 8°) et sont entièrement réfléchis pour des $\theta < \theta_c$ (l'angle critique). Pour $\theta > \theta_c$, une partie du faisceau pénètre dans l'échantillon et l'intensité de la réflexion diminue. Pour les multicouches, les réflexions par les interfaces interfèrent avec celle réfléchie à la surface de l'échantillon.

Les différentes informations sont extraites de la courbe de réflectivité en utilisant des modèles de simulation, comme représenté sur une courbe de réflectivité sur la figure A3-16.

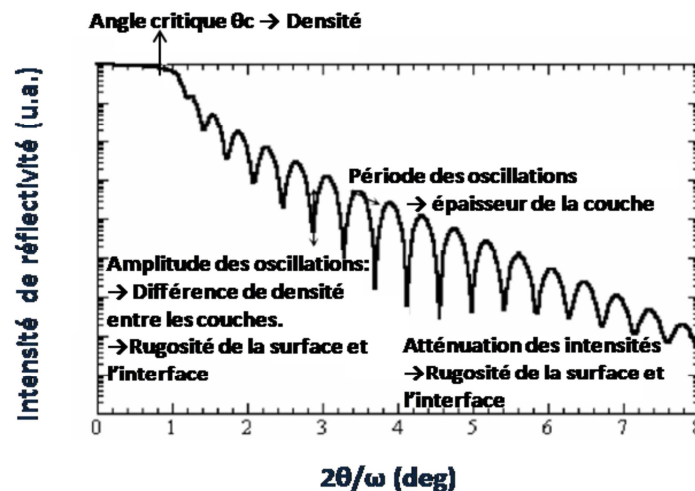


Figure A3-10 : Courbe de réflectivité et extraction d'information à partir de celle-ci.

Mesures des paramètres de maille et des déformations épitaxiales ($2\theta/\omega$ scan):

L'appréciation de la qualité monocristalline/polycristalline d'une couche mince est faite à l'aide d'une mesure $2\theta/\omega$, avec $\omega \sim \theta$. Si la couche est polycristalline, différentes familles de réflexions apparaîtront et leur intensité relative (par rapport au fiches JCPDS de référence) déterminera le degré de texturation par rapport à certains plans cristallographiques. Si la couche mince est complètement texturée ou épitaxiée, seules les réflexions de même famille $\{hkl\}$ apparaîtront. On appellera ces plans symétriques (globalement parallèle à la surface). La position de ces pics renseigne sur la distance inter-réticulaire d entre plans (hkl) symétriques via la loi de Bragg et donc renseigne sur le paramètre de maille c , selon la normale au plan (hors plan). La relation entre d et le paramètre de maille dans un cubique est $d = a / (h^2 + k^2 + l^2)^{0.5}$. Les diagrammes peuvent être tracés dans le réseau réciproque (en fonction du vecteur de diffusion q en $\text{\AA}^{-1}$) pour plus de faciliter d'extraction des paramètres:

$$q = 2\pi/d = 4\pi \sin\theta / \lambda.$$

Annexe III : Techniques de caractérisation

La mesure du paramètre de maille dans le plan (a) peut se faire dans deux configurations. La première consiste en la diffraction de plans asymétriques (non parallèle aux plans de surface), en faisant une mesure $2\theta/\omega$ avec $\omega \neq \theta$. Le mieux est alors de faire une cartographie de l'espace réciproque autour du noeud de cette réflexion asymétrique en faisant des scans $2\theta/\omega$ à différents ω . Les paramètres a et c pourront alors être déterminés. La deuxième méthode consiste à faire de la diffraction de surface (dans le plan) en incidence rasante (GIXRD, pour grazing incidence XRD, avec $\omega = 0.2^\circ$ - 1.5°) sur les plans cristallographiques orthogonaux et émergents à la surface, en faisant une mesure de type " $\theta/2\theta$ " mais dans le plan: $2\theta_\chi/\phi$ (en amenant le détecteur dans le plan d'un angle $2\theta_\chi$ et de tourner l'échantillon autour de sa normale selon ϕ). Ces différentes configurations de mesures sont schématisées en figure A3-11.

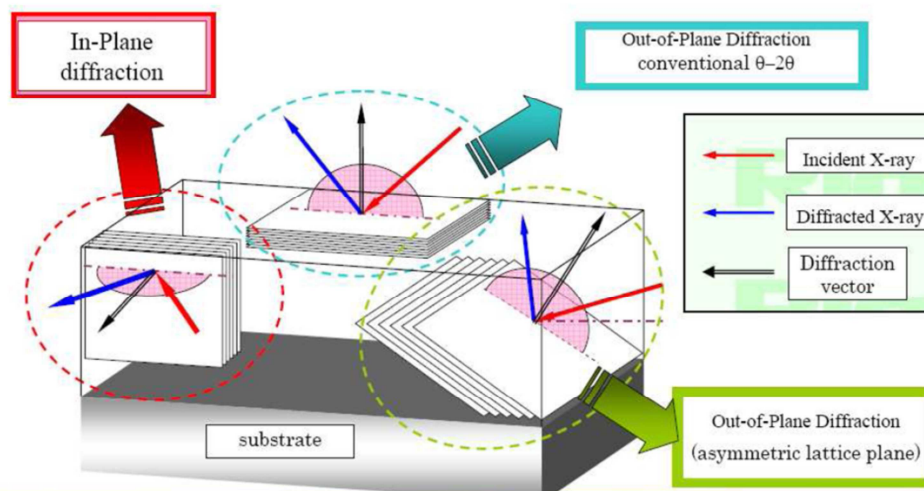


Figure A3-11: Schéma des différentes conditions de mesures de diffraction

Mesures de la mosaïcité par "rocking curve" (ω scan) : Ce mode consiste à fixer le détecteur à un angle 2θ d'une réflexion hkl donnée, et à faire tourner l'échantillon autour de l'axe ω . Il nous renseigne sur la distribution d'orientation des plans cristallographiques. La largeur à mi-hauteur du pic obtenu est appelé « mosaïcité » et détermine la qualité cristalline d'une couche mince épitaxiée.

Mesures d'orientations dans le plan (ϕ scan):

Les deux configurations peuvent être utilisées pour la détermination de l'orientation dans le plan (diffraction hors plan sur plans asymétriques ou diffraction dans le plan GIXRD). Dans les deux configurations, la rotation de l'échantillon selon ϕ , la normale aux plans de surface donnera la périodicité des pics de diffraction par rapport à ceux du substrat qui nous renseignera sur l'orientation dans le plan des domaines cristallins. La largeur à mi-hauteur de chaque pic nous renseigne sur la distribution d'orientation dans le plan (parfois appelée "twist").

Effet de taille et microdéformations:

La diminution en taille des cristaux (sous le μm) induit un élargissement des pics de diffraction (en 2θ). La taille des cristaux et la largeur des pics de diffraction sont reliées par la formule de Scherrer: $\langle D \rangle = 0.9\lambda / (\beta \cdot \cos\theta)$. Dans les couches minces d'épaisseurs nanométriques, les pics de diffraction des plans symétriques sont élargis. L'élargissement des pics pouvant être aussi dû à des effets de microdéformations (distribution du paramètre de maille), on devra corroborer les résultats avec d'autres méthodes de mesures complémentaires (épaisseur par XRR par exemple) et microdéformations en faisant diffracter des plans parallèles de plusieurs ordres de réflexion et tracer un diagramme de Williamson et Hall ($\beta \cdot \cos\theta / \sin\theta$).

3) Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

L'XPS (X Ray photoélectrons Spectroscopy) est une méthode de caractérisation chimique non destructive de la surface et de l'interface permettant de sonder jusqu'à une dizaine de nanomètres de la surface. Cette technique sous ultra vide permet l'analyse de la composition chimique du matériau en mesurant l'énergie cinétique des électrons arrachés (photoélectrons) par le faisceau RX monoénergétique atteignant la surface sans interaction inélastique.

L'énergie de liaison d'un électron d'un niveau électronique est donnée à partir de la conservation de l'énergie de l'effet photoélectrique (relation d'Einstein) qui s'écrit :

$$E_{\text{liaison}} = h\nu - E_{\text{cinétique}}$$

Annexe III : Techniques de caractérisation

Où : $h\nu$: l'énergie des photons $E_{cinétique}$: L'énergie cinétique des électrons

Cette énergie de liaison permet d'accéder au diagramme des énergies électroniques spécifiques à un atome donné.

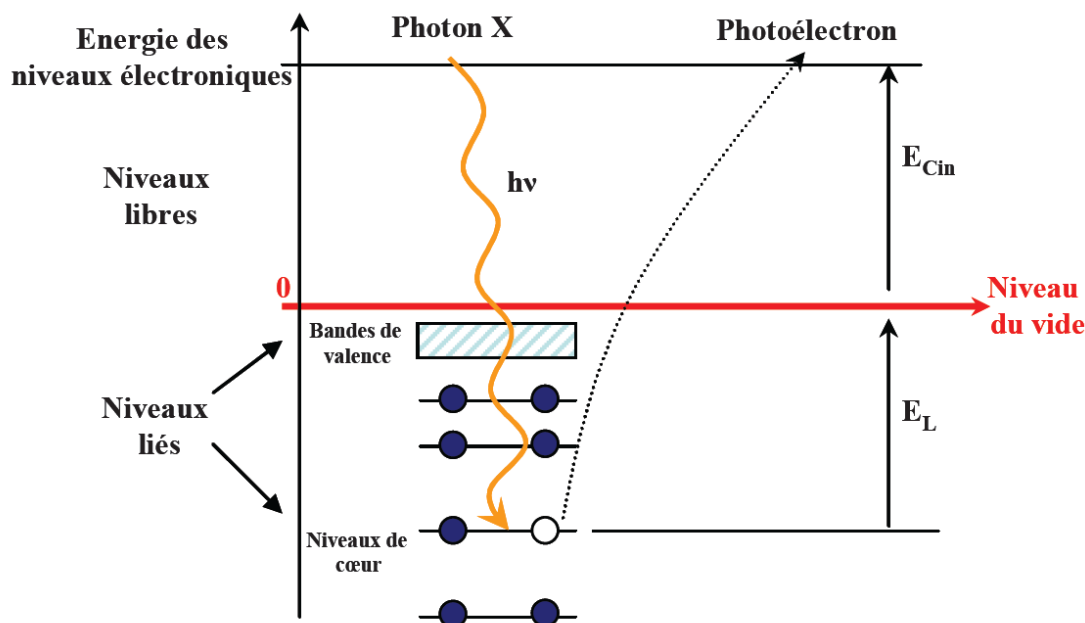


Figure A3-12 : Diagramme d'énergie de l'effet photoélectrique.

Informations extraites des spectres XPS :

- À partir du shift des pics d'énergies de liaison des niveaux de cœur dépendant de l'environnement chimique de l'atome (connaissant l'énergie de liaison), on peut remonter à l'état chimique de l'échantillon analyse.
- Analyse de la stœchiométrie d'un composé à partir de la mesure des aires sous les pics des niveaux de cœur. Le rapport entre deux différentes contributions atomiques A et B d'un composé analysé sur une profondeur z peut être déterminé d'après la formule suivante :

$$\frac{N_B}{N_A} = \frac{I_Z^B}{I_Z^A} \times \frac{\sigma_A \lambda_A}{\sigma_B \lambda_B} \times \left(\frac{1 - \exp\left(\frac{-z}{\lambda_A \sin \theta}\right)}{1 - \exp\left(\frac{-z}{\lambda_B \sin \theta}\right)} \right)$$

Où : N_x : la densité atomique de l'élément x , σ_x sa section efficace de photoionisation, λ_x : le libre parcours moyen associé au photoélectron émis par l'élément x et I_x : l'intensité sous le pic du niveau de cœur associé.

Annexe III : Techniques de caractérisation

L'INL dispose d'un XPS relié sous ultra vide à un réacteur EJM oxyde et III-V comme décrit dans le chapitre II. La source de photons X monochromatique étant la raie $AlK\alpha$ à 1486.6 eV. L'XPS est très complémentaire aux autres techniques de caractérisations tel que la diffraction XRD, le RHEED, et l'AFM. Notamment dans nos études de composés complexes tels que le STO, elle nous a permis de réaliser des études de compositions de nos échantillons

Références bibliographiques

- [1] Liang, Y., Kulik, J., Eschrich, T. C., Droopad, R., Yu, Z., & Maniar, P.. “Hetero-epitaxy of perovskite oxides on GaAs (001) by molecular beam epitaxy”. *Applied physics letters*, 85(7), 1217-1219 (2004).
- [2] Dai, J. Y., Lee, P. F., Wong, K. H., Chan, H. L., & Choy, C. L. “Epitaxial growth of yttrium-stabilized HfO₂ high-k gate dielectric thin films on Si. *Journal of applied physics*”, 94(2), 912-915 (2003).
- [3] Balog, M., Schieber, M., Michman, M., & Patai, S. “Chemical vapor deposition and characterization of HfO₂ films from organo-hafnium compounds”. *Thin Solid Films*, 41(3), 247-259 (1977).
- [4] Wilk, G. D., & Wallace, R. M. (1999). “Electrical properties of hafnium silicate gate dielectrics deposited directly on silicon”. *Applied Physics Letters*, 74(19), 2854-2856 (1999).
- [5] <http://www.itrs.net/Links/2012ITRS/2012Chapters/2012Overview.pdf>
- [6] Martin, L. W., Chu, Y.-H., & Ramesh, R. “Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films”. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 68(4-6), 89–133 (2010).
- [7] Schlom, D. G., Haeni, J. H., Lettieri, J., Theis, C. D., Tian, W., Jiang, J. C., & Pan, X. Q. “Oxide nano-engineering using MBE”. *Materials Science and Engineering: B*, 87(3), 282-291 (2001).
- [8] J. Heber, *Nature (London)* 459, 28 (2009).
- [9] Reiner, J. W., Kolpak, A. M., Segal, Y., Garrity, K. F., Ismail-Beigi, S., Ahn, C. H., & Walker, F. J. “Crystalline oxides on silicon”. *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 22(26-27), 2919–38 (2010).
- [10] B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Academic, London (1971).
- [11] Setter, N., Damjanovic, D., Eng, L., Fox, G., Gevorgian, S., Hong, S. & Streiffer, S. “Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications”. *Journal of Applied Physics*, 100(5), 051606 (2006).
- [12] B Xiao, B., Avrutin, V., Liu, H., Rowe, E., Leach, J., Gu, X., ... & Pond, J. M. “Effect of large strain on dielectric and ferroelectric properties of Ba_{0.5} Sr_{0.5} TiO₃ thin films”. *Applied Physics Letters*, 95(1), 012907-012907. (2009).

Références bibliographiques

- [13] L. C. Angela, R. B. Rand, S. Guru, K. Gregory, A. K. Richard, N. Z. Hollie, C. H. Simon, A. G. Bartek, D. R. Bonnie, and L.P. Timothy, "Microwave characterization of nanostructured ferroelectric Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ thin films fabricated by pulsed laser deposition ». *Nanotechnology* **19**, 485704 (2008).
- [14] T Harigai, T., Adachi, H., & Fujii, E. "Vibration energy harvesting using highly (001)-oriented Pb (Zr, Ti) O₃ thin film". *Journal of Applied Physics*, 107(9), 096101-096101 (2010).
- [15] Noheda, B., Gonzalo, J. A., Cross, L. E., Guo, R., Park, S. E., Cox, D. E., & Shirane, G. "Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: the structure of PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃". *Physical Review B*, 61(13), 8687. (2000).
- [16] Choi, S. W., Shrout, R. T., Jang, S. J., & Bhalla, A. S. "Dielectric and pyroelectric properties in the Pb (Mg_{1/3}Nb_{2/3}) O₃-PbTiO₃ system. *Ferroelectrics*, 100(1), 29-38(1989)
- [17] Yin, Z. W., Luo, H. S., Wang, P. C., & Xu, G. S. (1999). „Growth, characterization and properties of relaxor ferroelectric PMN-PT single crystals. *Ferroelectrics*", 229(1), 207-216.
- [18] Scott, J. F. "in Ferroelectric Memories" Ch. 2,12 (Springer, 2000).
- [19] Salahuddin, S. & Datta, S. "Use of negative capacitance to provide voltage amplification for low power nanoscale devices". *Nano Lett.* 8, 405–410 (2008).
- [20] Reed, G. T. et al. « Silicon optical modulators ». *Nat. Photon* 4, 518–526 (2010).
- [21] Girouard, P., Chen, P., Jeong, Y. K., Liu, Z., & Wessels, B. W.. "BaTiO₃ Modulator Devices for Silicon Photonics". In *Integrated Photonics Research, Silicon and Nanophotonics* (pp. IW3A-2). Optical Society of America (2014, July).
- [22] Damjanovic, D., Muralt, P., & Setter, N. (2001). Ferroelectric sensors. *IEEE sensors journal*, 1(3), 191-206.
- [23] Muralt, P. "Ferroelectric thin films for micro-sensors and actuators: a review." *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 10(2), 136. (2000).
- [24] Baek, S. H., Park, J., Kim, D. M., Aksyuk, V. A., Das, R. R., Bu, S. D., ... & Eom, C. B. "Giant piezoelectricity on Si for hyperactive MEMS". *Science*, 334(6058), 958-961. (2011).
- [25] Wessels, B. W. "Ferroelectric epitaxial thin films for integrated optics". *Annu. Rev. Mater. Res.*, 37, 659-679 (2007).
- [26] Dimos, D. (1995). "Ferroelectric thin films for photonics: properties and applications". *Annual Review of Materials Science*, 25(1), 273-293.
- [27] Bowen, C. R., Kim, H. A., Weaver, P. M., & Dunn, S. "Piezoelectric and ferroelectric materials and structures for energy harvesting applications". *Energy & Environmental Science*, 7(1), 25-44 (2014).

Références bibliographiques

- [28] Sambri, A., Isarakorn, D., Torres-Pardo, A., Gariglio, S., Janphuang, P., Briand, D., ... & Ahn, C. H. "Epitaxial Piezoelectric Pb (Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ Thin Films on Silicon for Energy Harvesting Devices". *Smart Materials Research* (2012).
- [29] Lu, X. B., Liu, Z. G., Wang, Y. P., Yang, Y., Wang, X. P., Zhou, H. W., & Nguyen, B. Y. "Structure and dielectric properties of amorphous LaAlO₃ and LaAlO_xNy films as alternative gate dielectric materials". *Journal of Applied Physics*, 94(2), 1229-1234 (2003).
- [30] Pradhan, A. K., Dadson, J. B., Hunter, D., Zhang, K., Mohanty, S., Jackson, E. M., ... & Burger, A. "Ferromagnetic properties of epitaxial manganite films on SrTiO₃/Si heterostructures". *Journal of applied physics*, 100(3), 033903-033903 (2006).
- [31] Kim, J. H., Khartsev, S. I., & Grishin, A. M. Epitaxial colossal magnetoresistive La_{0.67}(Sr, Ca)_{0.33}MnO₃ films on Si. *Applied physics letters*, 82(24), 4295-4297(2003).
- [32] Koster, G., Klein, L., Siemons, W., Rijnders, G., Dodge, J. S., Eom, C.-B., ... Beasley, M. R. "Structure, physical properties, and applications of SrRuO₃" thin films. *Reviews of Modern Physics*, 84(1), 253–298 (2012).
- [33] Yoon, K. H., Sohn, J. H., Lee, B. D., & Kang, D. H. "Effect of LaNiO₃ interlayer on dielectric properties of (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ thin films deposited on differently oriented Pt electrodes". *Applied physics letters*, 81(26), 5012-5014. (2002).
- [34] Garcia-Barriocanal, J., Perez-Muñoz, A. M., Sefrioui, Z., Arias, D., Varela, M., Leon, C., ... & Santamaria, J. "Disorder-controlled superconductivity at YBa₂Cu₃O₇/SrTiO₃ interfaces". *Physical Review B*, 87(24), 245105. (2013).
- [35] Martin, L. W., Chu, Y.-H., & Ramesh, R. "Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films". *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 68(4-6), 89–133 (2010).
- [36] Yeo, Y. C., King, T. J., & Hu, C. "Direct tunneling leakage current and scalability of alternative gate dielectrics". *Applied Physics Letters*, 81(11), 2091-2093 (2002).
- [37] H. Wu, Y. Zhao, M.H. White, "Quantum mechanical modeling of MOSFET gate leakage for high-k gate dielectrics", *Solid-State Electronics* **50**, 1164 (2006)
- [38] Robertson, J., & Chen, C. W. (1999). "Schottky barrier heights of tantalum oxide, barium strontium titanate, lead titanate, and strontium bismuth tantalite". *Applied Physics Letters*, 74(8), 1168-1170 (1999).
- [39] Robertson, J. "Band offsets of wide-band-gap oxides and implications for future electronic devices". *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 18(3), 1785-1791 (2000).
- [40] Chambers, S. A., Liang, Y., Yu, Z., Droopad, R., & Ramdani, J. "Band offset and structure of SrTiO₃/Si (001) heterojunctions". *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 19(3), 934-939 (2001).

Références bibliographiques

- [41] M. El Kazzi, C. Merckling, G. Saint-Girons, G. Grenet, M. Silly, B. Siaud, G. Hollinger, F. Sirotti, “High oxidation state at the epitaxial interface of gamma-Al₂O₃ thin films grown on Si(111) and Si(001)”, *Applied Physics Letters* 97 151902 (2010).
- [42] Först, C. J., Ashman, C. R., Schwarz, K., & Blöchl, P. E. “The interface between silicon and a high-k oxide”. *Nature*, 427(6969), 53-56 (2004).
- [43] Schlom, D. G., & Haeni, J. H. “A thermodynamic approach to selecting alternative gate dielectrics”. *MRS bulletin*, 27(03), 198-204.(2002).
- [44] Laha, A., Fissel, A., & Osten, H. J. “Engineering the interface between epitaxial lanthanide oxide thin films and Si substrates: a route towards tuning the electrical properties”. *Microelectronic engineering*, 84(9), 2282-2285 (2007).
- [45] Ngo, T. Q., Posadas, A., McDaniel, M. D., Ferrer, D. a., Bruley, J., Breslin, C., Ekerdt, J. G. “Epitaxial growth of LaAlO₃ on SrTiO₃-buffered Si (001) substrates by atomic layer deposition”. *Journal of Crystal Growth*, 363, 150–157(2013).
- [46] Reiner, J. W., Posadas, A., Wang, M., Sidorov, M., Krivokapic, Z., Walker, F. J., ... & Ahn, C. H. “Electrical properties and interfacial structure of epitaxial LaAlO₃ on Si (001)”. *Journal of Applied Physics*, 105(12), 124501-124501 (2009).
- [47] Pelloquin, S., Becerra, L., Saint-Girons, G., Plossu, C., Baboux, N., Albertini, D., Hollinger, G. “Molecular beam deposition of LaAlO₃ on silicon for sub-22nm CMOS technological nodes: Towards a perfect control of the oxide/silicon heterointerface”. *Microelectronic Engineering*, 86(7-9), 1686–1688 (2009).
- [48] Edge, L. F., Schlom, D. G., Sivasubramani, P., Wallace, R. M., Hollander, B., & Schubert, J. “Electrical characterization of amorphous lanthanum aluminate thin films grown by molecular-beam deposition on silicon”. *Applied physics letters*, 88(11), 112907-112907(2006).
- [49] Pelloquin, S., G. Saint-Girons, N. Baboux, D. Albertini, W. Hourani, J. Penuelas, G. Grenet, C. Plossu, G. Hollinger, “LaAlO₃/Si capacitors: Comparison of different molecular beam deposition conditions and their impact on electrical properties” *Journal of Applied Physics* 113 034106 (2013).
- [50] Pelloquin, S., Becerra, L., Saint-Girons, G., Plossu, C., Baboux, N., Albertini, D., Hollinger, G. “Molecular beam deposition of LaAlO₃ on silicon for sub-22nm CMOS technological nodes: Towards a perfect control of the oxide/silicon heterointerface”. *Microelectronic Engineering*, 86(7-9), 1686–1688 (2009).
- [51] Ohtomo, A., & Hwang, H. Y. “A high-mobility electron gas at the LaAlO₃/SrTiO₃ heterointerface”. *Nature*, 427(6973), 423-426 (2004).
- [52] Wang, X., Baskaran, G., Liu, Z. Q., Huijben, J., Yi, J. B., Annadi, A., ... & Venkatesan, T. 3 Electronic phase separation at the LaAlO₃/SrTiO₃ interface.3 *Nature communications*, 2, 188 (2011).

Références bibliographiques

- [53] Willmott, P. R., Pauli, S. A., Herger, R., Schlepütz, C. M., Martocchia, D., Patterson, B. D., ... & Yacoby, Y. “Structural basis for the conducting interface between LaAlO₃ and SrTiO₃”. *Physical review letters*, 99(15), 155502. (2007).
- [54] Caviglia, A. D., Gariglio, S., Reyren, N., Jaccard, D., Schneider, T., Gabay, M., ... & Triscone, J. M. “Electric field control of the LaAlO₃/SrTiO₃ interface ground state”. *Nature*, 456(7222), 624-627(2008).
- [55] Li, L., Richter, C., Mannhart, J., & Ashoori, R. C. “Coexistence of magnetic order and two-dimensional superconductivity at LaAlO₃/SrTiO₃ interfaces”. *Nature Physics*, 7(10), 762-766. (2011).
- [56] Bert, J. A., Kalisky, B., Bell, C., Kim, M., Hikita, Y., Hwang, H. Y., & Moler, K. A. “Direct imaging of the coexistence of ferromagnetism and superconductivity at the LaAlO₃/SrTiO₃ interface”. *Nature physics*, 7(10), 767-771 (2011).
- [57] Jun, J. H., & Choi, D. J. “A study on the lanthanum aluminate thin film as a gate dielectric material. *Japanese journal of applied physics*, 43(11R), 7576 (2004).
- [58] Herranz, G., Sánchez, F., Dix, N., Scigaj, M., & Fontcuberta, J. “High mobility conduction at (110) and (111) LaAlO₃/SrTiO₃ interfaces”. *Scientific reports*, 2 (2012).
- [59] Reyren, N., Bibes, M., Lesne, E., George, J. M., Deranlot, C., Collin, S., ... & Jaffrès, H. “Gate-controlled spin injection at LaAlO₃/SrTiO₃ interfaces”. *Physical review letters*, 108(18), 186802 (2012).
- [60] Kwo, J., Hong, M., Kortan, A. R., Queeney, K. L., Chabal, Y. J., Opila, R. L., ... & Rosamilia, J. M. “ Properties of high κ gate dielectrics Gd₂O₃ and Y₂O₃ for Si”. *Journal of Applied Physics*, 89(7), 3920-3927 (2001).
- [61] Gottlob, H. D. B., Echtermeyer, T., Schmidt, M., Mollenhauer, T., Efavi, J. K., Wahlbrink, T., ... & Kurz, H. “ 0.86-nm CET Gate Stacks With Epitaxial High-Dielectrics and FUSI NiSi Metal Electrodes”. *Electron Device Letters, IEEE*, 27(10), 814-816 (2006).
- [62] Niu, G., Vilquin, B., Baboux, N., Plossu, C., Becerra, L., Saint-Grions, G., & Hollinger, G. “Growth temperature dependence of epitaxial Gd₂O₃ films on Si(111)”. *Microelectronic Engineering*, 86(7-9), 1700–1702 (2009).
- [63] Rossel, C., Sousa, M., Marchiori, C., Fompeyrine, J., Webb, D., Caimi, D., ... Babich, K. “SrHfO₃ as gate dielectric for future CMOS technology”. *Microelectronic Engineering*, 84(9-10), 1869–1873 (2007).
- [64] Sawkar-Mathur, M., Marchiori, C., Fompeyrine, J., Toney, M. F., Bargar, J., & Chang, J. P. “Structural properties of epitaxial SrHfO₃ thin films on Si (001)”. *Thin Solid Films*, 518(6), S118–S122 (2010).
- [65] Sousa, M., Rossel, C., Marchiori, C., Siegwart, H., Caimi, D., Locquet, J.-P., ... Dieker, C. “Optical properties of epitaxial SrHfO₃ thin films grown on Si”. *Journal of Applied Physics*, 102(10), 104103 (2007).

Références bibliographiques

- [66] Chen, L. et al. “Compact electric field sensors based on indirect bonding of lithium niobate to silicon microrings”. *Opt. Express* 20, 4032–4038 (2012).
- [67] Ito, D., Fujimura, N., Yoshimura, T. & Ito, T. “Ferroelectric properties of YMnO₃ epitaxial films for ferroelectric-gate field-effect transistors”. *J. Appl. Phys.* 93, 5563–5567 (2003).
- [68] Choi, K. J., Biegalski, M., Li, Y. L., Sharan, A., Schubert, J., Uecker, R., ... & Eom, C. B. “ Enhancement of ferroelectricity in strained BaTiO₃ thin films”. *Science*, 306(5698), 1005-1009 (2004).
- [69] Yeh, P., & Yariv, A. “Optical waves in crystals”. *A Wiley Interscience Publication, John Wiley & Sons* (1984).
- [70] Petraru, A., Siegert, M., Schmid, M., Schubert, J., & Buchal, C. “ Ferroelectric BaTiO₃ Thin Film Optical Waveguide Modulators. In *MRS Proceedings* (Vol. 688, pp. C8-1). Cambridge University Press (2001).
- [71] Theis, T. N., & Solomon, P. M. “It’s time to reinvent the transistor!” *Science* (New York, N.Y.), 327(5973), 1600–1 (2010).
- [72] Warusawithana, M. P. et al. “A ferroelectric oxide made directly on silicon”. *Science* 324, 367–370 (2009).
- [73] Salahuddin, S., & Datta, S. “Use of negative capacitance to provide voltage amplification for low power nanoscale devices”. *Nano Letters*, 8(2), 405–10 (2008).
- [74] Zhirnov, V. V. & Cavin, R. K. “Negative capacitance to the rescue?” *Nature Nanotech.* 3, 77–78 (2008).
- [75] Shaikholeslami, A.; Gulak, P. G. “A survey of circuit innovations in Ferroelectric Random Access Memories”. *Proc. IEEE* (2000) 88, 5.
- [76] H. Zhang, E.S. Kim, “Micromachined acoustic resonant mass sensor,” *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 14, no. 4, pp. 699–706, (Aug. 2005).
- [77] Caliano, G., Lamberti, N., Iula, A., & Pappalardo, M. “A piezoelectric bimorph static pressure sensor. *Sensors and Actuators*”. A: *Physical*, 46(1), 176-1781 (1995).
- [78] G Uma, G., Umapathy, M., Jose, S., Natarajan, V., & Kathiresan, M. “Design and Simulation of PVDF-MOSFET Based MEMS Hydrophone”. *Instrumentation Science and Technology*, 35(3), 329-339 (2007).
- [79] Ko, S. C., Kim, Y. C., Lee, S. S., Choi, S. H., & Kim, S. R. “Micromachined piezoelectric membrane acoustic device. *Sensors and Actuators*”. A: *Physical*, 103(1), 130-13 (2003).
- [80] Wang, L. P., Deng, K., Zou, L., Wolf, R., Davis, R. J., & Trolier-McKinstry, S. “ Microelectromechanical systems (MEMS) accelerometers using lead zirconate titanate thick films”. *Electron Device Letters, IEEE*, 23(4), 182-184 (2002).

Références bibliographiques

- [81] Madni, A. M., Costlow, L. E., & Knowles, S. J. “ Common design techniques for BEI GyroChip quartz rate sensors for both automotive and aerospace/defense markets. *Sensors Journal, IEEE*, 3(5), 569-578. 2003
- [82] Kruse, P. W. “Uncooled IR focal plane arrays”. In *SPIE's 1995 International Symposium on Optical Science, Engineering, and Instrumentation* (pp. 556-563). International Society for Optics and Photonics (1995).
- [83] Akasheh, F., Myers, T., Fraser, J. D., Bose, S., & Bandyopadhyay, A. “Development of piezoelectric micromachined ultrasonic transducers”. *Sensors and Actuators A: Physical*, 111(2), 275-287 (2004).
- [84] P. W. Kruse, “Uncooled IR focal plane arrays,” *Proc. SPIE* 2552, Infrared Technology XXI, pp. 556–63 (1995).
- [85] Akasheh, F., Myers, T., Fraser, J. D., Bose, S., & Bandyopadhyay, A. “Development of piezoelectric micromachined ultrasonic transducers”. *Sensors and Actuators A: Physical*, 111(2), 275-287 (2004).
- [86] Filhol, F., Defay, E., Divoux, C., Zinck, C., & Delaye, M. T. “Resonant micro-mirror excited by a thin-film piezoelectric actuator for fast optical beam scanning”. *Sensors and Actuators A: Physical*, 123, 483-489 (2005).
- [87] Nguyen, N. T., & Truong, T. Q. “ A fully polymeric micropump with piezoelectric actuator”. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 97(1), 137-143 (2004).
- [88] Chakraborty, I., Tang, W. C., Bame, D. P., & Tang, T. K. “ MEMS micro-valve for space applications”. *Sensors and Actuators A: Physical*, 83(1), 188-193 (2000).
- [89] Brünahl, J., & Grishin, A. M. “Piezoelectric shear mode drop-on-demand inkjet actuator. *Sensors and Actuators A: Physical*, 101(3), 371-382 (2002).
- [90] Uchino, K., Cagatay, S., Koc, B., Dong, S., Bouchilloux, P., & Strauss, M. “ Micro piezoelectric ultrasonic motors”. *Journal of electroceramics*, 13(1-3), 393-401 (2004).
- [91] Lin, M. H., Hsieh, H. T., Hsu, W. Y., Cheng, Y. C., Wu, C. H., & Su, G. D. J. “Auto-focus imaging systems with MEMS deformable mirrors”. In *SPIE Optical Engineering+ Applications* (pp. 74280Q-74280Q). International Society for Optics and Photonics (2009).
- [92] Lee, H. C., Park, J. Y., & Bu, J. U. “Piezoelectrically actuated RF MEMS DC contact switches with low voltage operation”. *Microwave and Wireless Components Letters, IEEE*, 15(4), 202-204 (2005).
- [93] Piazza, G., Stephanou, P. J., & Pisano, A. P. “Single-chip multiple-frequency ALN MEMS filters based on contour-mode piezoelectric resonators”. *Microelectromechanical Systems, Journal of*, 16(2), 319-328 (2007).

Références bibliographiques

- [94] Park, J. Y., Yee, Y. J., Nam, H. J., & Bu, J. U. “Micromachined RF MEMS tunable capacitors using piezoelectric actuators. In *Microwave Symposium Digest, 2001 IEEE MTT-S International* (Vol. 3, pp. 2111-2114). IEEE (2001).
- [95] Ruby, R. “11E-2 Review and Comparison of Bulk Acoustic Wave FBAR, SMR Technology”. In *Ultrasonics Symposium, 2007. IEEE* (pp. 1029-1040). IEEE.
- [96] Zander, T., Herklotz, A., Kiravittaya, S., Benyoucef, M., Ding, F., Atkinson, P., ... & Schmidt, O. G. “Epitaxial quantum dots in stretchable optical microcavities”. *Optics express*, 17(25), 22452-22461 (2009).
- [97] Ottman, G. K., Hofmann, H. F., Bhatt, A. C., & Lesieutre, G. A. “Adaptive piezoelectric energy harvesting circuit for wireless remote power supply”. *Power Electronics, IEEE Transactions on*, 17(5), 669-676 (2002).
- [98] Wang, Z. L., & Song, J. “Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays”. *Science*, 312(5771), 242-246 (2006).
- [99] Herdier, R., Detalle, M., Jenkins, D., Remiens, D., Gréville, D., & Bouregba, R. “The properties of epitaxial PMNT thin films grown on SrTiO₃ substrates”. *Journal of Crystal Growth*, 311(1), 123-127 (2008).
- [100] Lee, J. H., Choi, M. R., Jo, W., Jang, J. Y., & Kim, M. Y. “Structural properties of 0.65 Pb (Mg_{1/3}Nb_{2/3}) O₃-0.35 PbTiO₃ relaxor ferroelectric thin films on SrRuO₃ conducting oxides”. *Ultramicroscopy*, 108(10), 1106-1109 (2008).
- [101] Baek, S. H., Park, J., Kim, D. M., Aksyuk, V. A., Das, R. R., Bu, S. D., ... & Eom, C. B. “Giant piezoelectricity on Si for hyperactive MEMS”. *Science*, 334(6058), 958-961 (2011).
- [102] Shi, Y., Cueff, M., Niu, G., Le Rhun, G., Vilquin, B., Saint Girons, G., Dkhil, B. “Phase transitions in [001]-oriented morphotropic PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃ thin film deposited onto SrTiO₃-buffered Si substrate”. *Journal of Applied Physics*, 115(21), 214108 (2011).
- [103] Lang, S. B. “Pyroelectricity: from ancient curiosity to modern imaging tool”. *Physics Today*, 58(8), 31-36 (2005).
- [104] Tang, P., Towner, D., Hamano, T., Meier, A., & Wessels, B. “Electrooptic modulation up to 40 GHz in a barium titanate thin film waveguide modulator”. *Optics express*, 12(24), 5962-5967.
- [105] Tang, P., Meier, A. L., Towner, D. J., & Wessels, B. W. “High-speed travelling-wave BaTiO₃ thin-film electro-optic modulators”. *Electronics Letters*, 41(23), 1296-1297 (2005).
- [106] Tang, P., Towner, D. J., Meier, A. L., & Wessels, B. W. “Low-loss electrooptic BaTiO₃ thin film waveguide modulator”. *Photonics Technology Letters, IEEE*, 16(8), 1837-1839 (2005).
- [107] Wooten, E. et al. “A review of lithium niobate modulators for fiber-optic communications systems”. *IEEE J. Sel. Topics Quantum Electron* 6, 69–82 (2000).

Références bibliographiques

- [108] Wessels, B. W. “*Ferroelectric epitaxial thin films for integrated optics*”. *Annu. Rev. Mater. Res.* 37, 659–679 (2007)
- [109] Abel, S., Stöferle, T., Marchiori, C., Rossel, C., Rossell, M. D., Erni, R., Fompeyrine, J. “A strong electro-optically active lead-free ferroelectric integrated on silicon”. *Nature Communications*, 4, 1671(2013).
- [110] Xiong, C., Pernice, W. H., Ngai, J. H., Reiner, J. W., Kumah, D., Walker, F. J., ... & Tang, H. X. (2014). Active silicon integrated nanophotonics: ferroelectric BaTiO₃ devices. *Nano letters*, 14(3), 1419-1425.
- [111] Fert, A. “Nobel lecture: Origin, development, and future of spintronics”. *Reviews of Modern Physics*, 80(4), 1517 (2008).
- [112] Wolf, S. A., Awschalom, D. D., Buhrman, R. A., Daughton, J. M., Von Molnar, S., Roukes, M. L., ... & Treger, D. M. “Spintronics: a spin-based electronics vision for the future”. *Science*, 294(5546), 1488-1495 (2001).
- [113] Awschalom, D. D., & Flatté, M. E. “Challenges for semiconductor spintronics”. *Nature Physics*, 3(3), 153-159(2008).
- [114] Zhao, T., Ogale, S. B., Shinde, S. R., Ramesh, R., Droopad, R., Yu, J., ... & Misewich, J. “Colossal magnetoresistive manganite-based ferroelectric field-effect transistor on Si”. *Applied physics letters*, 84(5), 750-752 (2004).
- [115] Prestgard MC, Siegel GP, Tiwari A. “Oxides for spintronics: A review of engineered materials for spin injection”. *Advanced Materials Letters* 5(5):242-7 (2014).
- [116] Langenberg E, Fina I, Ventura J, Noheda B, Varela M, Fontcuberta J. “Dielectric properties of (bi 0.9La 0.1) 2NiMnO 6 thin films: Determining the intrinsic electric and magnetoelectric response”. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 86(8) (2012).
- [117] Bibes, M., Villegas, J. E., & Barthelemy, A. “Ultrathin oxide films and interfaces for electronics and spintronics”. *Advances in Physics*, 60(1), 5-84 (2011).
- [118] Bibes, M., & Barthelemy, A. “Oxide spintronics”. *Electron Devices, IEEE Transactions on*, 54(5), 1003-1023 (2011).
- [119] Mogro-Campero, A. “A review of high-temperature superconducting films on silicon”. *Superconductor Science and Technology*, 3(4), 155 (1990).
- [120] Hwang, D. M., Ramesh, R., Chen, C. Y., Wu, X. D., Inam, A., Hegde, M. S., ... & Shohata, N. “Epitaxial relations between insitu superconducting YBa₂Cu₃O_{7-x} thin films and BaTiO₃/MgAl₂O₄/Si substrates”. *Journal of Applied Physics*, 68(4), 1772-1776 (1990).
- [121] Fork, D. K., Ponce, F. A., Tramontana, J. C., & Geballe, T. H. “Epitaxial MgO on Si (001) for Y-Ba-Cu-O thin-film growth by pulsed laser deposition”. *Applied Physics Letters*, 58(20), 2294-2296 (1990).

Références bibliographiques

- [122] Miao, G. X., Chang, J. Y., van Veenhuizen, M. J., Thiel, K., Seibt, M., Eilers, G., ... & Moodera, J. S. “ Epitaxial growth of MgO and Fe/ MgO/ Fe magnetic tunnel junctions on (100)-Si by molecular beam epitaxy”. *Applied Physics Letters*, 93(14), 142511 (2008).
- [123] Wang, S. J., Ong, C. K., You, L. P., & Xu, S. Y. “Epitaxial growth of yttria-stabilized zirconia oxide thin film on natively oxidized silicon wafer without an amorphous layer”. *Semiconductor science and technology*, 15(8), 836 (2000).
- [124] Wang, S. J., Ong, C. K., Xu, S. Y., Chen, P., Tjiu, W. C., Chai, J. W., ... & Choi, W. K. “ Crystalline zirconia oxide on silicon as alternative gate dielectrics”. *Applied Physics Letters*, 78(11), 1604-1606 (2001).
- [125] Wang, S. J., & Ong, C. K. “Epitaxial Y-stabilized ZrO₂ films on silicon: Dynamic growth process and interface structure”. *Applied physics letters*, 80(14), 2541-2543 (2002).
- [126] Copel, M., Gribelyuk, M., & Gusev, E. “ Structure and stability of ultrathin zirconium oxide layers on Si (001)”. *Applied Physics Letters*, 76(4), 436-438 (2000).
- [127] Fompeyrine, J., Seo, J. W., Seigwart, H., Rossel, C., & Locquet, J. P. “Zirconates heteroepitaxy on silicon. In *APS March Meeting Abstracts*(Vol. 1, p. 8005).
- [128] Guha, S., Bojarczuk, N. A., & Narayanan, V. “Lattice-matched, epitaxial, silicon-insulating lanthanum yttrium oxide heterostructures”. *Applied physics letters*, 80(5), 766-768 (2002).
- [129] Merckling, C., El-Kazzi, M., Delhay, G., Gendry, M., Saint-Girons, G., Hollinger, G., ... & Patriarche, G. “Pseudomorphic molecular beam epitaxy growth of γ -Al₂O₃ (001) on Si (001) and evidence for spontaneous lattice reorientation during epitaxy”. *Applied physics letters*, 89(23), 232907-232907 (2006).
- [130] Osten, H. J., Bugiel, E., Czernohorsky, M., Elassar, Z., Kirfel, O., & Fissel, A. “Molecular beam epitaxy of rare-earth oxides”. In *Rare earth oxide thin films* (pp. 101-114). Springer Berlin Heidelberg (2007).
- [131] Chaudhuri, A. R., Fissel, A., Archakam, V. R., & Osten, H. J. “Improving dielectric properties of epitaxial Gd₂O₃ thin films on silicon by nitrogen doping”. *Applied Physics Letters*, 102(2), 022904 (2013).
- [132] Gottlob, H. D. B., Echtermeyer, T., Mollenhauer, T., Efavi, J. K., Schmidt, M., Wahlbrink, T., ... & Fissel, A. “CMOS integration of epitaxial Gd₂O₃ highK gate dielectrics. *Solid-state electronics*, 50(6), 979-985 (2006).
- [133] Niu, G., Vilquin, B., Baboux, N., Plossu, C., Becerra, L., Saint-Girons, G., & Hollinger, G. “Growth temperature dependence of epitaxial Gd₂O₃ films on Si(111)”. *Microelectronic Engineering*, 86(7-9), 1700–1702 (2009).
- [134] Cho, M. H., Ko, D. H., Choi, Y. K., Lyo, I. W., Jeong, K., Kim, T. G., ... & Whang, C. N. “ Structural characteristics of Y₂O₃ films grown on oxidized Si (111) surface”. *Journal of Applied Physics*, 89(3), 1647-1652 (2001).

Références bibliographiques

- [135] Hunter, M. E., Reed, M. J., El-Masry, N. A., Roberts, J. C., & Bedair, S. M. “Epitaxial Y_2O_3 films grown on Si (111) by pulsed-laser ablation”. *Applied Physics Letters*, 76(14), 1935-1937 (2000).
- [136] T. Watahiki, B. P. Tinkham, B. Jenichen, R. Shayduk, W. Braun, K. H. Ploog, “Praseodymium silicide formation at the $\text{Pr}_2\text{O}_3/\text{Si}$ interface”, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 758 (2008).
- [137] Schroeder, T., T.-L. Lee, L. Libralesso, I. Joumard, and J. Zegenhagen, P. Zaumseil, C. Wenger, G. Lupina, G. Lippert, J. Dabrowski, and H.-J. Müssig, “Structure and strain relaxation mechanisms of ultrathin epitaxial Pr_2O_3 films on Si(111)”, *J. Appl. Phys.* 97, 074906 (2005).
- [138] Weisemoeller, T., Deiter, C., Bertram, F., Gevers, S., Giussani, A., Zaumseil, P., ... & Wollschläger, J. “Epitaxy of single crystalline PrO_2 films on Si (111). *Applied Physics Letters*, 93(3), 032905-032905 (2008).
- [139] Klenov, D. O., Edge, L. F., Schlom, D. G., & Stemmer, S. “Extended defects in epitaxial Sc_2O_3 films grown on (111) Si”. *Applied Physics Letters*, 86(5), 051901 (2005).
- [140] Schamm, S., Coulon, P. E., Miao, S., Volkos, S. N., Lu, L. H., Lamagna, L., ... & Fanciulli, M. “ALD-Grown Rare Earth Oxides for Advanced Gate Stacks”. *ECS Transactions*, 13(1), 77-88 (2008).
- [141] Tachi, K., Iwai, H., Hattori, T., Sugii, N., Tsutsui, K., Ahemt, P., & Kakushima, K. “Effect of oxygen for ultra-thin La_2O_3 film deposition”. *ECS Transactions*, 3(3), 425-434 (2006).
- [142] C. G. Kim, “Initial growth analysis of Si overlayers on cerium oxide layers ” *J. Vac. Sci. Technol. B*, 18, 2650 (2000).
- [143] McKee, R. A., Walker, F. J., Conner, J. R., Specht, E. D., & Zelmon, D. E. “Molecular beam epitaxy growth of epitaxial barium silicide, barium oxide, and barium titanate on silicon”. *Applied physics letters*, 59(7), 782-784. (1991).
- [144] McKee, R. A., Walker, F. J., & Chisholm, M. F. “Crystalline oxides on silicon: the first five monolayers”. *Physical Review Letters*, 81(14), 3014 (1998).
- [145] McKee, R. A., Walker, F. J., & Chisholm, M. F. “Physical structure and inversion charge at a semiconductor interface with a crystalline oxide”. *Science*, 293(5529), 468-471 (2001).
- [146] Lettieri, J. “Critical issues of complex, epitaxial oxide growth and integration with silicon by molecular beam epitaxy” (Doctoral dissertation, The Pennsylvania State University) (2002).
- [147] Wei, Y., Hu, X., Liang, Y., Jordan, D. C., Craigo, B., Droopad, R., ... & Ooms, W. J. “Mechanism of cleaning Si (100) surface using Sr or SrO for the growth of crystalline SrTiO_3

Références bibliographiques

films”. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 20(4), 1402-1405 (2002).

[148] Yu, Z., Liang, Y., Overgaard, C., Hu, X., Curless, J., Li, H., ... & Fejes, P. “Advances in heteroepitaxy of oxides on silicon”. *Thin Solid Films*, 462, 51-56 (2004).

[149] X. Hu, Z. Yu, J. A. Curless, R. Droopad, K. Eisenbeiser, J. L. Edwards Jr., W. J. Ooms and D. Sarid, “Comparative study of Sr and Ba adsorption on Si(100)”, *Appl. Surf. Sci.*, **181**, 103 (2001)

[150] Z. Yu, J. Ramdani, J. A. Curless, C. D. Overgaard, J. M. Finder, R. Droopad, K. W. Eisenbeiser, J. A. Hallmark and W. J. Ooms, “Epitaxial oxide thin films on Si(001)”, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**(4), 2134 (2000).

[151] K. Eisenbeiser, J. M. Finder, Z. Yu, J. Ramdani, J. A. Curless, J. A. Hallmark, R. Droopad, W. J. Ooms, L. Salem, S. Bradshaw, and C. D. Overgaard, “Field effect transistors with SrTiO₃ gate dielectric on Si”, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1324 (2000).

[152] Li, H., Hu, X., Wei, Y., Yu, Z., Zhang, X., Droopad, R., ... & Fejes, P. “Two-dimensional growth of high-quality strontium titanate thin films on Si”. *Journal of applied physics*, 93(8), 4521-4525 (2003).

[153] Zhang, X., Demkov, A. A., Li, H., Hu, X., Wei, Y., & Kulik, J. “ Atomic and electronic structure of the S i/SrT iO₃ interface”. *Physical Review B*, 68(12), 125323 (2003).

[154] Niu, F. & Wessels, B. W. “Epitaxial growth and strain relaxation of BaTiO₃ thin films on SrTiO₃ buffered (001) Si by molecular beam epitaxy”. *J. Vac. Sci. Technol. B* 25, 1053–1057 (2007).

[155] Niu, G. et al. “Epitaxy of BaTiO₃ thin film on Si(001) using a SrTiO₃ buffer layer for non-volatile memory application”. *Microelectron. Eng.* 88, 1232–1235 (2011).

[156] Dubourdieu, C., Bruley, J., Arruda, T. M., Posadas, A., Jordan-Sweet, J., Frank, M. M., Narayanan, V. “Switching of ferroelectric polarization in epitaxial BaTiO₃ films on silicon without a conducting bottom electrode”. *Nature Nanotechnology*, 8(10), 748–54. (2013).

[157] Shi, Y., Cueff, M., Niu, G., Le Rhun, G., Vilquin, B., Saint Girons, G., Dkhil, B. « “Phase transitions in [001]-oriented morphotropic PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃ thin film deposited onto SrTiO₃-buffered Si substrate”. *Journal of Applied Physics*, 115(21), 214108 (2014).

[158] Belmeguenai, M., Mercone, S., Adamo, C., Moch, P., Schlom, D. G., & Monod, P. “Structural and magnetic properties of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ thin films integrated onto Si (100) substrates with SrTiO₃ as buffer layer”. *Journal of Applied Physics*, 109(7), 07C120 (2011).

[159] Eom, C. B., Van Dover, R. B., Phillips, J. M., Werder, D. J., Marshall, J. H., Chen, C. H., ... & Fork, D. K. (1993). Fabrication and properties of epitaxial ferroelectric heterostructures with (SrRuO₃) isotropic metallic oxide electrodes. *Applied physics letters*, 63(18), 2570-2572.

Références bibliographiques

- [160] Scigaj, M., Dix, N., Fina, I., Bachelet, R., Warot-Fonrose, B., Fontcuberta, J., & Sánchez, F. Ultra-flat BaTiO₃ epitaxial films on Si(001) with large out-of-plane polarization. *Applied Physics Letters*, 102(11), (2013).
- [161] Gobaut, B., Penuelas, J., Cheng, J., Chettaoui, A., Largeau, L., Hollinger, G., & Saint-Girons, G. “Direct growth of InAsP/InP quantum well heterostructures on Si using crystalline SrTiO₃/Si templates”. *Applied Physics Letters*, 97(20), 201908 (2010).
- [162] Saint-Girons, G., Cheng, J., Chettaoui, A., Penuelas, J., Gobaut, B., Regreny, P., ... & Hollinger, G. “Direct epitaxial growth of InP based heterostructures on SrTiO₃/Si (001) crystalline templates”. *Microelectronic Engineering*, 88(4), 469-471 (2011).
- [163] Largeau, L., Cheng, J., Regreny, P., Patriarche, G., Benamrouche, A., Robach, Y., ... & Saint-Girons, G. “Crystal orientation of GaAs islands grown on SrTiO₃ (001) by molecular beam epitaxy”. *Applied Physics Letters*, 95(1), 011907-011907 (2009).
- [164] Cheng, J., Chettaoui, A., Penuelas, J., Gobaut, B., Regreny, P., Benamrouche, A., ... & Saint-Girons, G. “Partial arsenic pressure and crystal orientation during the molecular beam epitaxy of GaAs on SrTiO₃ (001). *Journal of Applied Physics*, 107(9), 094902-094902 (2010).
- [165] Kim, Y. S., Bansal, N., Chaparro, C., Gross, H., & Oh, S. (2010). Sr flux stability against oxidation in oxide-molecular-beam-epitaxy environment: Flux, geometry, and pressure dependence. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 28(2), 271-276.
- [166] Laumer, B., Wassner, T. A., Schuster, F., Stutzmann, M., Schoermann, J., Rohnke, M., ... & Eickhoff, M. (2011). “Exciton confinement in homo-and heteroepitaxial ZnO/Zn_{1-x}MgxO quantum wells with $x < 0.1$ ”. *Journal of Applied Physics*, 110(9), 093513.
- [167] Theis, C. D., & Schlom, D. G. “Cheap and stable titanium source for use in oxide molecular beam epitaxy systems”. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 14(4), 2677-2679 (1996).
- [168] Barbier, A., Mocuta, C., Stanescu, D., Jegou, P., Jedrecy, N., & Magnan, H. “Surface composition of BaTiO₃/SrTiO₃ (001) films grown by atomic oxygen plasma assisted molecular beam epitaxy”. *Journal of Applied Physics*, 112(11), 114116 (2012).
- [169] Klausmeier-Brown, M. E., Eckstein, J. N., Bozovic, I., & Virshup, G. F. “Accurate measurement of atomic beam flux by pseudo-double-beam atomic absorption spectroscopy for growth of thin-film oxide superconductors”. *Applied physics letters*, 60(5), 657-659 (2012).
- [170] Yamamoto, H., Krockenberger, Y., & Naito, M. (2013). *Journal of Crystal Growth*, 1–5
- [171] M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto and H. Koinuma, “Atomic control of SrTiO₃ crystal surface”, *Science* **266**, 1540 (1994).

Références bibliographiques

- [172] T. Ohnishi, K. Shibuya, M. Lippmaa, D. Kobayashi, H. Kumigashira, M. Oshima and H. Koinuma, “*Preparation of thermally stable TiO₂ terminated STO (100) substrate surfaces*”, *Appl. Phys. Lett.*, 85, 272 (2004).
- [173] T. Nishimura, A. Ikeda, H. Namba, T. Morishita and Y. Kido, “*Structure change of TiO₂-terminated SrTiO₃ (001) surfaces by annealing in O₂ atmosphere and UHV*”, *Surf. Sci.* **421**, 273 (1999).
- [174] Koster, G., Kropman, B. L., Rijnders, G. J., Blank, D. H., & Rogalla, H. “Quasi-ideal strontium titanate crystal surfaces through formation of strontium hydroxide”. *Applied Physics Letters*, 73(20), 2920-2922 (1998).
- [175] Erdman, N., Poeppelmeier, K. R., Asta, M., Warschkow, O., Ellis, D. E., & Marks, L. D. “The structure and chemistry of the TiO₂-rich surface of SrTiO₃ (001)”. *Nature*, 419(6902), 55-58 (2002).
- [176] Castell, M. R. “Scanning tunneling microscopy of reconstructions on the SrTiO₃ (001) surface”. *Surface science*, 505, 1-13 (2002).
- [177] Herger, R., Willmott, P. R., Bunk, O., Schlepütz, C. M., Patterson, B. D., & Delley, B. “Surface of strontium titanate. *Physical review letters*, 98(7), 076102 (2007).
- [178] Deak, D. S. “strontium titanate surfaces”. *Materials science and technology*, 23(2), 127-136 (2007).
- [179] Bachelet, R., Sanchez, F., Palomares, F. J., Ocal, C., & Fontcuberta, J. “Atomically flat SrO-terminated SrTiO₃ (001) substrate”. *Applied Physics Letters*, 95(14), 141915 (2009).
- [180] Fompeyrine, J., Berger, R., Lang, H. P., Perret, J., Mächler, E., Gerber, C., & Locquet, J. P. “Local determination of the stacking sequence of layered materials”. *Applied physics letters*, 72(14), 1697-1699 (1998).
- [181] Szot, K., & Speier, W. (1999). “Surfaces of reduced and oxidized SrTiO₃ from atomic force microscopy”. *Physical Review B*, 60(8), 5909.
- [182] Szot, K., Speier, W., Breuer, U., Meyer, R., Szade, J., & Waser, R. “Formation of micro-crystals on the (100) surface of SrTiO₃ at elevated temperatures”. *Surface science*, 460(1), 112-128 (2000).
- [183] Thèse de G. Delhaye, “*Oxydes cristallins à haute permittivité diélectrique épitaxiés sur silicium: SrO et SrTiO₃*”, France, (2006).
- [184] Iijima, K., Terashima, T., Bando, Y., Kamigaki, K., & Terauchi, H. “Atomic layer growth of oxide thin films with perovskite-type structure by reactive evaporation”. *Journal of applied physics*, 72(7), 2840-2845 (1992).
- [185] Brooks, C. M., Kourkoutis, L. F., Heeg, T., Schubert, J., Muller, D. A., & Schlom, D. G. “Growth of homoepitaxial SrTiO₃ thin films by molecular-beam epitaxy”. *Applied Physics Letters*, 94(16), 162905 (2009).

Références bibliographiques

- [186] Jalan, B., Moetakef, P., & Stemmer, S. "Molecular beam epitaxy of SrTiO₃ with a growth window". *Applied Physics Letters*, 95(3), 032906 (2009).
- [187] Zener, C. "Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure" *Physical Review*, 82(3), 403 (1951).
- [188] Yamada, T., Astafiev, K. F., Sherman, V. O., Tagantsev, A. K., Murali, P., & Setter, N. "Strain relaxation of epitaxial SrTiO₃ thin films on LaAlO₃ by two-step growth technique". *Applied physics letters*, 86(14), 142904-142904 (2005).
- [189] Wei, Y., Hu, X., Liang, Y., Jordan, D. C., Craig, B., Droopad, R., ... & Ooms, W. J. "Mechanism of cleaning Si (100) surface using Sr or SrO for the growth of crystalline SrTiO₃ films". *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 20(4), 1402-1405 (2002).
- [190] Thèse N. Gang « Epitaxie d'oxydes cristallins pour l'intégration de matériaux fonctionnels sur silicium », France (2010).
- [191] Niu, G., Saint-Girons, G., Vilquin, B., Delhay, G., Maurice, J. L., Botella, C., ... & Hollinger, G. "Molecular beam epitaxy of SrTiO₃ on Si (001): Early stages of the growth and strain relaxation". *Applied Physics Letters*, 95(6), 062902 (2009).
- [192] Norga, G. J., Marchiori, C., Rossel, C., Guiller, A., Locquet, J. P., Siegwart, H., ... & Dieker, C. "Solid phase epitaxy of SrTiO₃ on (Ba, Sr) O/Si (100): The relationship between oxygen stoichiometry and interface stability". *Journal of applied physics*, 99(8), 084102 (2006)
- [193] Xiaoming Hu, H. Li, Y. Liang, Y. Wei, Z. Yu, D. Marshall, J. Edwards, Jr., R. Droopad, X. Zhang, A. A. Demkov, K. Moore and J. Kulik, "The interface of epitaxial SrTiO₃ on silicon: in situ and ex situ studies", *Appl. Phys. Lett.* **82**, 203 (2003)
- [194] H. Li, X. Hu, Y. Wei, Z. Yu, X. Zhang, R. Droopad, A. A. Demkov, J. Edwards Jr., K. Moore, W. Ooms, J. Kulik, and P. Fejes Two-dimensional growth of high-quality strontium titanate thin films on Si, *Journal of Applied Physics* **93**, 4521 (2003)
- [195] Norga, G. J., Guiller, A., Marchiori, C., Locquet, J. P., Siegwart, H., Halley, D., ... & Fompeyrine, J. "Growth of Perovskites with Crystalline Interfaces on Si (100). In *MRS Proceedings* (Vol. 786, pp. E7-3)". Cambridge University Press (2003).
- [196] Niu, G., Vilquin, B., Penuelas, J., Botella, C., Hollinger, G., & Saint-Girons, G. "Heteroepitaxy of SrTiO₃ thin films on Si (001) using different growth strategies: Toward substratelike quality". *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 29(4), 041207(2011).
- [197] Woicik, J. C., Li, H., Zschack, P., Karapetrova, E., Ryan, P., Ashman, C. R., & Hellberg, C. S. "Anomalous lattice expansion of coherently strained SrTiO₃ thin films grown on Si (001) by kinetically controlled sequential deposition". *Physical Review B*, 73(2), 024112 (2006).

Références bibliographiques

- [198] Li, H., Hu, X., Wei, Y., Yu, Z., Zhang, X., Droopad, R., ... & Fejes, P. "Two-dimensional growth of high-quality strontium titanate thin films on Si". *Journal of applied physics*, 93(8), 4521-4525 (2003).
- [199] Niu, G., Penuelas, J., Largeau, L., Vilquin, B., Maurice, J. L., Botella, C., ... & Saint-Girons, G. "Evidence for the formation of two phases during the growth of SrTiO₃ on silicon". *Physical Review B*, 83(5), 054105 (2011).
- [200] Ohnishi, T., Shibuya, K., Lippmaa, M., Kobayashi, D., Kumigashira, H., Oshima, M., & Koinuma, H. "Preparation of thermally stable TiO₂-terminated SrTiO₃ (100) substrate surfaces". *Applied physics letters*, 85(2), 272-274 (2004).
- [201] Fister, T. T., Fong, D. D., Eastman, J. A., Baldo, P. M., Highland, M. J., Fuoss, P. H., ... & Salvador, P. A. "In situ characterization of strontium surface segregation in epitaxial La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ thin films as a function of oxygen partial pressure". *Applied Physics Letters*, 93(15), 151904-151904 (2008).
- [202] Bertacco, R., Contour, J. P., Barthélemy, A., & Olivier, J. "Evidence for strontium segregation in La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ thin films grown by pulsed laser deposition: consequences for tunnelling junctions". *Surface science*, 511(1), 366-372.
- [203] Vasquez, R. P. "X-ray photoelectron spectroscopy study of Sr and Ba compounds". *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 56(3), 217-240 (1991).
- [204] NIST-XPS: <http://srdata.nist.gov/xps>
- [205] Murata, J. *Electron. Spectrosc. Rel. Phen.* 6, 459, (1975)
- [206] Ruddlesden, S. N., & Popper, P. "The compound Sr₃Ti₂O₇ and its structure". *Acta Crystallographica*, 11(1), 54-55 (1958).
- [207] Haeni, J. H., Theis, C. D., Schlom, D. G., Tian, W., Pan, X. Q., Chang, H., ... & Xiang, X. D. "Epitaxial growth of the first five members of the Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1} Ruddlesden–Popper homologous series". *Applied Physics Letters*, 78(21), 3292-3294 (2001).
- [208] Okude, M., Ohtomo, A., Kita, T., & Kawasaki, M. "Epitaxial Synthesis of Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1} (n= 2–5) Ruddlesden–Popper Homologous Series by Pulsed-Laser Deposition". *Applied physics express*, 1(8), 081201 (2008).
- [209] Shibuya, K., Mi, S., Jia, C. L., Meuffels, P., & Dittmann, R. "Sr₂TiO₄ layered perovskite thin films grown by pulsed laser deposition". *Applied Physics Letters*, 92(24), 241918-241918 (2008).
- [210] Hungria, T., MacLaren, I., Fuess, H., Galy, J., & Castro, A. "HREM studies of intergrowths in Sr₂[Sr_{n-1}Ti_nO_{3n+1}] Ruddlesden–Popper phases synthesized by mechanochemical activation". *Materials Letters*, 62(17), 3095-3098 (2008).

Références bibliographiques

- [211] Clima, S., Pourtois, G., Menou, N., Popovici, M., Rothschild, A., Kaczer, B., & Kittl, J. A. "Sr excess accommodation in ALD grown SrTiO₃ and its impact on the dielectric response". *Microelectronic engineering*, 86(7), 1936-1938(2009).
- [212] Nien, C. H., & Lu, H. Y. "Crystallographic Orientation Relationships Between SrTiO₃ and Ruddlesden-Popper Phase". *Journal of the American Ceramic Society*, 95(5), 1676-1681 (2012).
- [213] Šturm, S., Rečnik, A., Scheu, C., & Čeh, M. "Formation of Ruddlesden–Popper faults and polytype phases in SrO-doped SrTiO₃. *Journal of Materials Research*, 15(10), 2131-2139 (2000).
- [214] Šturm, S., Rečnik, A., & Čeh, M. "Nucleation and growth of planar faults in SrO-excess SrTiO₃". *Journal of the European Ceramic Society*, 21(10), 2141-2144 (2001).
- [215] Goncharova, L. V., Starodub, D. G., Garfunkel, E., Gustafsson, T., Vaithyanathan, V., Lettieri, J., & Schlom, D. G. "Interface structure and thermal stability of epitaxial SrTiO₃ thin films on Si (001)". *Journal of applied physics*, 100(1), 014912 (2006).
- [216] Yoon, J., Jo, S., Chun, I. S., Jung, I., Kim, H. S., Meitl, M., ... & Rogers, J. A. "GaAs photovoltaics and optoelectronics using releasable multilayer epitaxial assemblies". *Nature*, 465, 329-333 (2010).
- [217] Mokkapati, S., & Jagadish, C. "III-V compound SC for optoelectronic devices". *Materials Today*, 12(4), 22-32 (2009).
- [218] Passlack, M., Zurcher, P., Rajagopalan, K., Droopad, R., Abrokwhah, J., Tutt, M., ... & Thayne, I. G. "High mobility III-V MOSFETs for RF and digital applications". In *Electron Devices Meeting, 2007. IEDM 2007. IEEE International* (pp. 621-624). IEEE (2007).
- [219] Y. Kamata, "High- κ / Ge MOSFETs for future nanoelectronics", *Materials Today* **11**, 30,(2008).
- [220] Del Alamo, J. A. "Nanometre-scale electronics with III-V compound semiconductors". *Nature*, 479(7373), 317-323 (2011).
- [221] Hasegawa, H., & Akazawa, M. "Interface models and processing technologies for surface passivation and interface control in III–V semiconductor nanoelectronics". *Applied Surface Science*, 254(24), 8005-8015 (2008).
- [222] Robey, S. W. " Interfacial reaction effects in the growth of MgO on GaAs (001) by reactive molecular beam epitaxy". *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 16(4), 2423-2428 (1998).
- [223] Tarsa, E. J., De Graef, M., Clarke, D. R., Gossard, A. C., & Speck, J. S. "Growth and characterization of (111) and (001) oriented MgO films on (001) GaAs". *Journal of applied physics*, 73(7), 3276-3283 (1993).

Références bibliographiques

- [224] Hong, M., Kwo, J., Kortan, A. R., Mannaerts, J. P., & Sargent, A. M. “ Epitaxial cubic gadolinium oxide as a dielectric for gallium arsenide passivation”.*Science*, 283(5409), 1897-1900 (1999).
- [225] H.Hong, Z.H. Lu, J. Kwo, A.R. Kortan, J.P. Mannaerts, J.J. Krajewski, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 312.
- [226] Kwon, K. H., Yang, J. K., Park, H. H., Kim, J., & Roh, T. M. “ Rare-earth gate oxides for GaAs MOSFET application”. *Applied surface science*, 252(21), 7624-7630 (2006).
- [227] Saiki, K., Nishita, K., & Koma, A. “A complex heterostructure to achieve a single-crystalline MgO film on GaAs (001)”. *Japanese journal of applied physics*, 37(12A), L1427 (1998).
- [228] Nishita, K., Koma, A., & Saiki, K. “Growth of NiO films on various GaAs faces via electron bombardment evaporation”. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 19(5), 2282-2286 (2001).
- [229] Liu, X., Chen, X. Y., Yin, J., Liu, Z. G., Liu, J. M., Yin, X. B., ... & Wang, M. “Epitaxial growth of TiO₂ thin films by pulsed laser deposition on GaAs (100) substrates”. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 19(2), 391-393. (2001).
- [230] Liang, Y., Kulik, J., Eschrich, T. C., Droopad, R., Yu, Z., & Maniar, P. “ Hetero-epitaxy of perovskite oxides on GaAs (001) by molecular beam epitaxy”.*Applied physics letters*, 85(7), 1217-1219 (2004).
- [231] Klie, R. F., Zhu, Y., Altman, E. I., & Liang, Y. “Atomic structure of epitaxial SrTiO₃-GaAs(001) heterojunctions”. *Applied Physics Letters*, 87(14) (2005).
- [232] Contreras-Guerrero, R., Veazey, J. P., Levy, J., & Droopad, R. « Properties of epitaxial BaTiO₃ deposited on GaAs”. *Applied Physics Letters*, 102(1), 012907 (2013).
- [233] Ramesh, R., Aggarwal, S., & Auciello, O. “Science and technology of ferroelectric films and heterostructures for non-volatile ferroelectric memories.” *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 32(6), 191-236 (2001)..
- [234] Haertling, G. H. “Ferroelectric ceramics: history and technology”. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(4), 797-818 (1999).
- [235] Scott, J. F. “Applications of modern ferroelectrics”. *science*, 315(5814), 954-959 (2007).
- [236] G.H. Haertling and C.E. Land, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 1, (1971)
- [237] Adachi, H., Kawaguchi, T., Setsune, K., Ohji, K., & Wasa, K. “ Electro-optic effects of (Pb, La)(Zr, Ti) O₃ thin films prepared by rf planar magnetron sputtering”. *Applied Physics Letters*, 42(10), 867-868 (1983).

Références bibliographiques

- [238] Ledermann, N., Muralt, P., Baborowski, J., Gentil, S., Mukati, K., Cantoni, M., ... & Setter, N. "{1 0 0}-Textured, piezoelectric Pb (Zrx Ti< 1- xO 3 thin films for MEMS: integration, deposition and properties". *Sensors and Actuators A: Physical*, 105(2), 162-170 (2003).
- [239] Kushida-Abdelghafar, K., Miki, H., Torii, K., & Fujisaki, Y. " Electrode-induced degradation of Pb (ZrxTi1- x) O3 (PZT) polarization hysteresis characteristics in Pt/PZT/Pt ferroelectric thin-film capacitors". *Applied physics letters*, 69(21), 3188-3190 (1996).
- [240] Gruverman, A., Cao, W., Bhaskar, S., & Dey, S. K. "Investigation of Pb (Zr, Ti) O 3/GaN heterostructures by scanning probe microscopy". *Applied physics letters*, 84(25), 5153-5155 (2004).
- [241] Xiao, B., Gu, X., Izyumskaya, N., Avrutin, V., Xie, J., Liu, H., & Morkoç, H. " Structural and electrical properties of Pb (Zr, Ti) O 3 grown on (0001) GaN using a double PbTiO 3/PbO bridge layer". *Applied Physics Letters*, 91(18), 182908-182908 (2007).
- [242] Paisley, E. A., Craft, H. S., Losego, M. D., Lu, H., Gruverman, A., Collazo, R., ... & Maria, J. P. (2013). Epitaxial Pb x Zr 1-x TiO 3 on GaN. *Journal of Applied Physics*, 113(7), 074107-074107.)
- [243] Wang, Y., Ganpule, C., Liu, B. T., Li, H., Mori, K., Hill, B., ... & Eisenbeiser, K. " Epitaxial ferroelectric Pb (Zr, Ti) O 3 thin films on Si using SrTiO 3 template layers". *Applied physics letters*, 80(1), 97-99 (2002).
- [244] Lin, A., Hong, X., Wood, V., Verevkin, A. A., Ahn, C. H., McKee, R. A., ... & Specht, E. D. "Epitaxial growth of Pb (Zr 0.2 Ti 0.8) O 3 on Si and its nanoscale piezoelectric properties". *Applied Physics Letters*, 78(14), 2034-2036 (2001).
- [245] S. Yin, G. Niu, B. Vilquin, B. Gautier, G.L. Rhun, E. Defay, and Y. Robach, *Thin Solid Films* **520**, 4595, (2012)
- [246] Borowiak, A. S., Niu, G., Pillard, V., Agnus, G., Lecoœur, P., Albertini, D., ... & Vilquin, B. " Pulsed laser deposition of epitaxial ferroelectric Pb (Zr, Ti) O3 films on silicon substrates". *Thin Solid Films*, 520(14), 4604-4607 (2012).
- [247] Sambri, A., Gariglio, S., Pardo, A. T., Triscone, J. M., Stéphan, O., Reiner, J. W., & Ahn, C. H. " Enhanced critical temperature in epitaxial ferroelectric Pb (Zr0. 2Ti0. 8) O3 thin films on silicon". *Applied Physics Letters*, 98(1), 012903 (2011).
- [248] Shi, Y., Cueff, M., Niu, G., Le Rhun, G., Vilquin, B., Saint Girons, G., ... Dkhil, B. "Phase transitions in [001]-oriented morphotropic PbZr0.52Ti0.48O3 thin film deposited onto SrTiO3-buffered Si substrate". *Journal of Applied Physics*, 115(21), 214108 (2014).
- [249] Sambri, A., Isarakorn, D., Torres-Pardo, A., Gariglio, S., Janphuang, P., Briand, D., ... & Ahn, C. H. " Epitaxial Piezoelectric Pb (Z r 0. 2 T i 0. 8) O 3 Thin Films on Silicon for Energy Harvesting Devices". *Smart Materials Research*, 2012.

Références bibliographiques

- [250] Fujisawa, H., Nakashima, S., Kaibara, K., Shimizu, M., & Niu, H. “Size effects of epitaxial and polycrystalline Pb (Zr, Ti) O₃ thin films grown by metalorganic chemical vapor deposition”. *Japanese journal of applied physics*, 38(9S), 5392 (1999).
- [251] Kasai, Y., & Sakai, S. “ Atomic absorption spectroscopy system for flux monitoring and atomic-layer control of molecular beam epitaxial growth of BiSrCaCuO”. *Review of scientific instruments*, 68(7), 2850-2855v(1997).
- [251] Matsumoto, O., Utsuki, A., Tsukada, A., Yamamoto, H., Manabe, T., & Naito, M. “Generic phase diagram of “electron-doped” T' cuprates”. *Physica C: Superconductivity*, 469(15), 924-927 (2009).
- [252] R. Kern, G. Le Lay and J. J. Métois, "*Basic Mechanisms in the Early Stages of Epitaxy*". In current Topics in Materials Science (1979). Ed. Kaldis, vol.3, Chapter 3.
- [253] Matthews, J. W. “ Defects associated with the accommodation of misfit between crystals”. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 12(1), 126-133 (1975).
- [254] Neave, J. H., Joyce, B. A., Dobson, P. J., & Norton, N. “Dynamics of film growth of GaAs by MBE from RHEED observations”. *Applied Physics A*, 31(1), 1-8v(1983).

Développement de l'épitaxie par jets moléculaires pour la croissance d'oxydes fonctionnels sur semiconducteurs

Résumé

Le développement de l'industrie microélectronique a été jusqu'à récemment essentiellement basé sur une augmentation régulière des performances des composants liée à une réduction toujours plus poussée de leurs dimensions dans la continuité de la loi de Moore. Cette évolution se heurte cependant aux limitations intrinsèques des propriétés physiques du couple silicium-silice sur lesquelles elle repose. La diversification des matériaux intégrés sur Si devient ainsi un enjeu majeur du développement de cette industrie.

Dans ce contexte, les oxydes dits fonctionnels forment une famille de matériaux particulièrement intéressante : leurs propriétés physiques (ferroélectricité, ferromagnétisme, diélectricité, piézoélectricité, effet Pockels fort) ainsi que la possibilité de les combiner sous forme d'hétérostructures par épitaxie ouvrent la voie à la fabrication de composants innovants et ultraperformants pour des applications dans les domaines de la micro et de l'optoélectronique, de la spintronique, des micro-ondes et des MEMS. Ces oxydes, et plus spécifiquement ceux appartenant à la famille des pérovskites, sont classiquement épitaxiés par ablation laser (PLD), pulvérisation cathodique ou dépôt de vapeur chimique (CVD) sur des substrats de SrTiO_3 (STO). Cependant, ces substrats sont inadaptés aux applications industrielles du fait de leur taille limitée au cm^2 et de leur qualité structurale médiocre. Par ailleurs, définir une stratégie pour intégrer ces matériaux sur Si est indispensable pour le développement d'une filière susceptible d'avoir des débouchés applicatifs.

Dans ce contexte, l'utilisation de l'épitaxie par jets moléculaires (l'EJM) pour la croissance de ces oxydes est particulièrement pertinente, puisque cette technique permet de fabriquer des couches minces monocristallines de STO sur Si et sur GaAs, ce qui ouvre la voie à l'intégration d'oxydes fonctionnels sur ces substrats via des templates de STO. Cependant, l'EJM est une technique peu mature pour la croissance des oxydes fonctionnels, et doit donc être développée pour cet objectif. C'est le but de ce travail de thèse, financé par un contrat CIFRE avec la société RIBER, équipementier pour l'épitaxie par jets moléculaires, et entrant dans le cadre d'un laboratoire commun entre RIBER et l'INL pour le développement de l'EJM d'oxydes fonctionnels.

Nous présentons tout d'abord les développements techniques que nous avons menés autour d'un réacteur EJM « oxydes » prototype. Nous montrons notamment comment nous avons pu améliorer la fiabilité des sources d'oxygène, Sr, Ba et Ti nécessaires à l'épitaxie de matériaux clés que sont le STO et le BaTiO_3 ferroélectrique.

Nous montrons ensuite comment ces développements techniques nous ont permis de mieux comprendre et mieux maîtriser la croissance de templates de STO sur Si, et en particulier que la cristallisation du STO, initialement amorphe sur Si, est catalysée par un excès de Sr aux premiers stades de la croissance. Nous montrons comment il est possible de contrôler cet excès de Sr pour qu'il ne détériore pas la qualité des couches minces, et nous proposons d'une manière plus générale une étude de l'influence de la stœchiométrie de l'alliage sur ses propriétés structurales. Nous montrons également comment l'utilisation de notre source d'oxygène à plasma permet d'obtenir une oxydation satisfaisante des couches minces d'oxyde. Nous donnons enfin quelques exemples d'intégration sur Si d'oxydes fonctionnels (PZT piézoélectrique, BaTiO_3 ferroélectrique) réalisés sur des templates de STO/Si.

Nous avons enfin initié l'étude de la croissance par EJM de STO sur des substrats de GaAs et enfin, réaliser la première démonstration d'intégration de PZT ferroélectrique monocristallin sur GaAs.

Development of molecular beam epitaxy of functional oxides on semiconductors

Abstract

The development of microelectronics industry has been, until recently, essentially based on the regular improvement of device performances thanks to the downscaling strategy as a continuity of Moore's law. This evolution is now confronted to the intrinsic physical properties limitations of the material used in the silicon industry (Si and SiO₂). Integrating different materials on silicon thus becomes a major challenge of industry development.

In this context, functional oxides form a very interesting family of materials: their physical properties (ferroelectricity, ferromagnetism, piezoelectricity, strong Pockels effect) and the possibility to combine them (heterostructures) by epitaxy opens a way for fabricating innovating and high-performance components for applications in micro and optoelectronic, spintronic, micro-waves and MEMs...

These oxides and specifically those belonging to the perovskite family are classically grown by Laser Ablation (PLD), sputtering or by chemical vapour deposition (CVD) on STO substrates. These substrates are inappropriate for industry applications due to their limited size (1cm²) and their relatively bad structural quality. On the other hand, defining a strategy for integrating these materials on silicon is essential for future applications.

In this context, using molecular beam epitaxy (MBE) for the growth of oxides is particularly relevant since this technique allows fabricating monocrystalline thin films of STO on Silicon and on GaAs, which open the way of integrating other functional oxides on this substrates via templates of STO. However, MBE is not a mature technique for functional oxides growth.

The purpose of this PhD work, financed by a CIFRE contract with the RIBER Company, equipment manufacturer for molecular beam epitaxy, is to develop the growth of functional oxides by MBE. It enters into the framework of a joint laboratory signed between RIBER and INL

In this work, we first present technical development performed on a prototype MBE reactor dedicated to oxide growth. We show by then how these technical developments allow a better understanding and control of the growth of STO on Si templates, in particular the crystallisation of initially amorphous STO on Silicon, which is catalysed by an excess of Sr at the first stage of the growth. We demonstrate how it is possible to control this Sr excess so that it does not affect the film quality. We propose a study of the effect of STO cationic stoichiometry on the structural properties. We also show how the use of a conveniently designed oxygen plasma source allows for obtaining good oxidation of the oxide thin films. Finally, we detail a few examples of integration of functional oxides (piezoelectric PZT, ferroelectric BTO) on templates STO/Si.

We have also studied the growth of STO on GaAs substrates by MBE and we demonstrate the first integration of monocrystalline ferroelectric PZT on GaAs.

Communication et publications

Publications Internationales :

- Louahadj, L., Le Bourdais, D., Largeau, L., Agnus, G., Mazet, L., Bachelet, R., ... & Saint-Girons, G. (2013). Ferroelectric Pb (Zr, Ti) O₃ epitaxial layers on GaAs. *Applied Physics Letters*, 103(21), 212901.

- Louahadj, L., Bachelet, R., Regreny, P., Largeau, L., Dubourdieu, C., & Saint-Girons, G. (2014). *Molecular beam epitaxy of SrTiO₃ on GaAs (001): GaAs surface treatment and structural characterization of the oxide layer*. *Thin Solid Films*, vol.563.p2-5 (proceeding EMRS fall Meeting 2013).

L. Mazet, R. Bachelet, L.Louahadj, D.Albertini, B. Gautier, S. Schamm Chardon G. SaintGirons, C. Dubourdieu. *Structural study and ferroelectricity of epitaxial BaTiO₃ films on silicon grown by molecular beam epitaxy* (Accepted in Journal of Applied Physics).

- D. Ferrah, M. El Kazzi, G. Niu, C. Botella, J. Penuelas, Y. Robach, L. Louahadj, R. Bachelet, L. Largeau, G. Saint- Girons, Q. Liu, B. Vilquin, G. Grenet. *Pt on Gd₂O₃(111)/ Si(111) templates : a XPS/XPD investigation* (Submitted to J. Cryst. Growth).

Présentations à congrès Internationaux:

-Molecular beam epitaxy of functional oxides on silicon (presentation poster)

L. Louahadj, R. Bachelet, P. Regreny, C. Chaix, G. Niu, G.Saint-Girons
17th EuroMBE conference, march 10-13 2013, Levi (Finland)

- Molecular beam epitaxy of perovskite oxides on semiconductor platforms (présentation poster)

L. Louahadj, R. Bachelet, C. Dubourdieu, N. Baboux, P. Regreny, C. Chaix, G.Saint-Girons
Workshop on functional oxides, april 7-10 2013, Autrans (France)

- Piezoelectric Pb(Zr,Ti)O₃ thin films on SrTiO₃/GaAs (présentation orale)

L. Louahadj, D. Le Bourdais, L. Largeau, G. Agnus, L. Mazet, R. Bachelet, P. Regreny, D. Albertini, V. Pillard, C. Dubourdieu, B. Gautier, P. Lecoeur, G. Saint-Girons
E-MRS Fall meeting, sept 16-20 2013, Warsaw (Poland)

- Molecular beam epitaxy for the growth of perovskite oxides on semiconductor platforms (presentation orale)

L. Louahadj, R. Bachelet, C. Dubourdieu, P. Regreny, C. Chaix, G.Saint-Girons
EMRS Spring meeting, may 27-31 2013, Strasbourg (France)

Autres:

Integration of functional oxides with semiconductors

R. Bachelet, G. Niu, S. Yin, L. Louahadj, L. Mazet, I. Fina, V. Skumryev, P. de Coux, B. Warot-Fonrose, L. Largeau, P. Regreny, C. Dubourdieu, B. Vilquin, G. Le Rhun, E. Defaÿ, G. Agnus, P. Lecoœur, J. Fontcuberta, F. Sanchez, G. Saint-Girons
Colloque annuel du GDR pulse, 3-5 juillet 2013, Aix en Provence (France)

Silicon CMOS compatible transition metal oxide technology for boosting highly integrated photonic devices with disruptive performance.

P. Sanchis, L. Sánchez, P. Castera, A. Rosa Escutia, A. M. Gutierrez, A. Brimont, G. Saint-Girons, R. Orobtcchouk, S. Cuffe, P. Rojo-Romeo, R. Bachelet, P. Regreny, B. Vilquin, C. Dubourdieu, X. Letartre, G. Grenet, J. Penuelas, X. Hu, L. Louahadj, J.-P. Locquet, L. Zimmermann, C. Marchiori, S. Abel, J. Fompeyrine, A. Håkansson
16th International Conference on Transparent Optical Networks - ICTON (July 2014). Graz (Austria)

Integration of functional oxides on silicon for nanoelectronics and energy

R. Bachelet, L. Louahadj, L. Mazet, R. Moalla, G. Niu, P. Regreny, B. Vilquin, C. Dubourdieu, J. Fontcuberta, F. Sanchez, G. Saint-Girons
International Conference on Materials and Characterization Techniques (ICMCT), March 10 – 12, 2014, Chennai, (India)

Epitaxy of ferroelectric complex oxides on semiconductors for field-effect devices

L. Mazet, R. Bachelet, G. Saint-Girons, L. Louahadj, D. Albertini, B. Gautier, J. Jordan-Sweet, M. Frank, V. Narayanan, M. Hytch, S. Schamm-Chardon, C. Dubourdieu
10th International Conference on Physics of Advanced Materials, sept 22-28 2014, Iasi (Romania)

Epitaxy of ferroelectric complex oxides on semiconductors for field-effect devices

L. Mazet, R. Bachelet, G. Saint-Girons, L. Louahadj, D. Albertini, B. Gautier, J. Jordan-Sweet, M. Frank, V. Narayanan, M. Hytch, S. Schamm-Chardon, C. Dubourdieu
ICPAM-10 Iasi, Roumanie 22-28 September 2014

Integration of ferromagnetic spinel oxides on silicon using structurally-compatible epitaxial buffer-layers

R. Bachelet, L. Louahadj, G. Niu, C. Dubourdieu, G. Saint-Girons, P. de Coux, B. Warot-Fonrose, V. Skumryev, J. Fontcuberta, F. Sánchez
EMRS Spring meeting, may 27-31 2013, Strasbourg (France)*

Monolithic integration of functional oxides on GaAs

G. Agnus, P. Regreny, P. Lecoœur, L. Largeau, V. Pillard, L. Louahadj, R. Bachelet, N. Baboux, C. Dubourdieu and G. Saint-Girons
Workshop on functional oxides, april 7-10 2013, Autrans (France)

Slot waveguide electro-optic modulator with ferroelectric oxide BaTiO₃ on Silicon.

X. Hu, R. Orobtcchouk, S. Cuffe, P. R. Rojo Romeo, P. Regreny, R. Bachelet, L. Mazet, L. Louahadj, Ramah Moalla, C. Dubourdieu, B. Vilquin, G. Saint Girons, P. Castera, N. Sanchez, T. Angelova, A. Griol, A. M. Gutierrez, P. Sanchis
11th International Conference on Group IV Photonics, August 27-29 2014, Paris (France)

Ferroelectric Pb Zr,Ti)O₃ thin layers on SrTiO₃/GaAs

B Meunier, L. Louahadj, D Le Bourdais, L Largeau, G Agnus, L Mazet, R Bachelet, P Regreny, D Albertini, V Pillard, C Dubourdieu, B Gautier, P Lecoœur, G Saint-Girons
26th IPRM conference, may 11-15 2014, Montpellier, (France)

Epitaxial growth of BaTiO₃ on semiconductor substrates by molecular beam epitaxy for ferroelectric devices

L. Mazet, R. Bachelet, L. Louahadj, C. Botella, M.M. Frank, J. Jordan-Sweet, I. Lauer, V. Narayanan, D. Albertini, B. Gautier, G. Saint-Girons, M. Hÿtch, S. Schamm-Chardon, C. Dubourdieu

EMRS 2014 Fall meeting, sept 15-18 2014, Warsaw (Poland)

Epitaxial growth of BaTiO₃ on Si and SOI by molecular beam epitaxy for ferroelectric applications

L. Mazet, R. Bachelet, L. Louahadj, S. Schamm-Chardon, M. Hytch, D. Albertini, B. Gautier, G. Saint-Girons, C. Dubourdieu

ISAF 2014, May 12-16, 2014, Penn State University, PA, (USA)

Ferroelectric BaTiO₃ thin films grown on Si(001) by molecular beam epitaxy

L. Mazet, R. Bachelet, L. Louahadj, R. Moalla, D. Albertini, B. Gautier, G. Saint-Girons, C. Dubourdieu

European Conference on Application of Polar Dielectrics (ECAPD), July 7-11, 2014, Vilnius, (Lithuania)

Epitaxial pyroelectric thin films on silicon for thermal energy harvesting

R. Moalla, L. Mazet, L. Louahadj, Q. Liu, J. Penuelas, B. Vilquin, G. Saint-Girons, C. Dubourdieu, R. Bachelet

E-MRS 2014 Spring Meeting, may 26-30 2014, Lille, (France)

Epitaxial pyroelectric thin films on silicon for thermal energy harvesting

R. Moalla, L. Mazet, L. Louahadj, Q. Liu, J. Penuelas, B. Vilquin, G. Saint-Girons, C. Dubourdieu, R. Bachelet

Nanotech MEET conference 2014, April 24-26, 2014, Hammamet, (Tunisa)

Epitaxial Growth of Ferroelectric Pb(Zr,Ti)O₃ Layers on GaAs

B. Meunier, L. Louahadj, D. Le Bourdais, L. Largeau, G. Agnus, L. Mazet, R. Bachelet, P. Regreny, C. Botella, G. Grenet, D. Albertini, V. Pillard, C. Dubourdieu, B. Gautier, P. Lecoer, G. Saint-Girons

MRS 2014 Spring meeting, april 21-25 2014, San Francisco, (USA)

Présentations à congrès Nationaux :

Croissance de SrTiO₃/Si : réactivité de l'interface et impact sur les propriétés structurales de la couche épitaxiée

L. Louahadj, G. Niu, R. Bachelet, C. Chaix, G. Saint-Girons

Conference JMC 2012, august 27-31 (2012), Montpellier (France)

Catalyse par le Sr de la cristallisation de SrTiO₃ lors des premiers stades de sa croissance sur Si

G. Saint-Girons, R. Bachelet, G. Grenet, J. Penuelas, L. Louahadj, A. Carretero-Genevri, B. Canut, M. Silly, F. Sirotti

Colloque annuel du GDR PULSE, 27-29 octobre 2014, Toulouse (France)

Epitaxy of piezoelectric Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT) film on silicon for energy harvesting

R. Bachelet, A. Borowiak, B. Gautier, Q. Liu, L. Louahadj, C. Malhaire, O. Marconot, G. Niu, J. Penuelas, J. Pezard, M. Piquemal, Y. Robach, P. Rojo-Romeo, G. Saint-Girons, B. Vilquin

Colloque 2012 de l'UMI LN2, 15 au 18 juillet 2012, Sherbrooke (Canada)

Epitaxial perovskite oxides on silicon for thermal energy harvesting in monolithic nanoelectronic devices

R. Bachelet, L. Louahadj, G. Niu, C. Dubourdieu, J. Penuelas, B. Vilquin, G. Saint-Girons
Réunion du GDR Thermoélectricité, 05-06 décembre 2012, Lyon

Les développements de l'épitaxie par jets moléculaires pour la croissance d'oxydes pérovskites sur silicium

P. Regreny, C. Botella, J.B. Goure, L. Louahadj, R. Bachelet, C. Chaix, G. Saint-Girons
Colloque annuel du GDR pulse, 3-5 juillet 2013, Aix en Provence (France)

Monolithic integration of functional oxides on GaAs

D. Le Bourdais, G. Agnus, P. Regreny, P. Lecoœur, L. Largeau, V. Pillard, P. Gogol, R. Bachelet, L. Louahadj, C. Dubourdieu and G. Saint-Girons
Journées nationales des technologies émergentes, 21-23 mai 2013, Evian les Bains (France).

Oxide films and nanostructures on silicon for thermal energy harvesting in microelectronic devices

R. Moalla, A. Carretero-Genevri, L. Mazet, L. Louahadj, J. Penuelas, B. Vilquin, C. Dubourdieu, G. Saint-Girons, R. Bachelet
Réunion du GDR Thermoélectricité, 9-10 décembre 2013, Nancy (France)

Croissance de Pt sur la couche mince d'oxyde Gd₂O₃ (111) épitaxie sur Si(111) : Etude par photoémission

D. Ferrah, G. Grenet, Y. Robach, Q. Liu, L. Louahadj, J. Penuelas, G. Niu, G. Saint-Girons, B. Vilquin
Journées surfaces et interfaces, 20 janvier – 1 février 2013, Orléans (France)

BaTiO₃ grown on Si (001) by Molecular Beam Epitaxy for low power field-effect devices

L. Mazet, R. Bachelet, L. Louahadj, D. Albertini, B. Gautier, G. Saint-Girons, C. Dubourdieu
28èmes Journées Surfaces et Interfaces, 29-31 Janvier 2014, Ecully, (France)

Ti-based interface engineering for heteroepitaxial growth of SrTiO₃ on GaAs

B. Meunier, L. Louahadj, G. Grenet, C. Botella, P. Regreny, R. Bachelet, J. Penuelas, G. Renaud, G. Saint-Girons
28èmes Journées Surfaces et Interfaces, 29-31 Janvier 2014, Ecully, (France)

BaTiO₃ grown on Si and SOI by molecular beam epitaxy for nanoelectronics

L. Mazet, R. Bachelet, L. Louahadj, D. Albertini, B. Gautier, G. Saint-Girons, C. Dubourdieu
13èmes Journées de Caractérisation Microondes et Matériaux, 24-26 Mars 2014, Nantes, (France)

AUTORISATION DE SOUTENANCE

Vu les dispositions de l'arrêté du 7 août 2006,

Vu la demande du Directeur de Thèse

Monsieur G. SAINT-GIRONS

et les rapports de

Monsieur A. BARBIER

Ingénieur HDR - Alternative Energie and Atomic Energy Commission - CEA Saclay - DSM/IRAMIS/SPEC
- 91191 GIF-SUR-YVETTE

Et de

Madame M. GUILLOUX-VIRY

Professeur - Université RENNES 1 - Unité Sciences Chimiques de Rennes - Equipe Chimie du Solide et
Matériaux - UMR CNRS 6226 - Bât. 10A - Campus de Beaulieu - 35042 RENNES cédex

Madame LOUAHADJ Lamis

est autorisée à soutenir une thèse pour l'obtention du grade de **DOCTEUR**

Ecole doctorale G. SCORLETTI

Fait à Ecully, le 24 novembre 2014

P/Le directeur de l'E.C.L.
La directrice des Etudes

