HAL
open science

Croissance d'hétérostructures III-V sur des couches tampons de SrTiO3/Silicium

Azza Chettaoui

To cite this version:

Azza Chettaoui. Croissance d'hétérostructures III-V sur des couches tampons de SrTiO3/Silicium. Autre. Ecole Centrale de Lyon, 2013. Français. NNT : 2013ECDL0005 . tel-00967056

HAL Id: tel-00967056

https://theses.hal.science/tel-00967056

Submitted on 27 Mar 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ECOLE CENTRALE DE LYON
THESE

Présentée publiquement en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'ECOLE CENTRALE DE LYON

Ecole Doctorale : Electronique, Electrotechnique, Automatique
Spécialité : Matériaux pour la micro- et l'opto-électronique

Azza CHETTAOUI

Croissance d'hétérostructures III-V sur des couches tampons de $SrTiO_3$/Silicium

Thèse préparée à l'INL-Ecole Centrale de Lyon
Sous la direction de Guillaume SAINT-GIRONS

Soutenue le 22/03/2013 devant la Commission d'Examen

Rapporteurs :	**Jean-Luc Maurice**	Directeur de recherches CNRS
	Didier Dentel	Maître de conférences
Examinateurs:	**Philippe Lecoeur**	Professeur
	Yvon Cordier	Directeur de Recherches CNRS
Directeur de thèse :	**Guillaume SAINT-GIRONS**	Chargé de Recherches CNRS

Remerciements

Je remercie mon directeur de thèse, Guillaume Saint-Girons, pour ses encouragements au cours de ces années, pour son optimisme et indulgence, ainsi que toute l'équipe et les collègues, pour leur accueil et sympathie.

À mes parents, à ma sœur Ouiem et à mon frère Wael…

Sommaire

Introduction *9*

Chapitre I : Contexte, motivations et état de l'art *11*

I.1) Introduction *12*

I.2) Motivations *12*

I.2.1) Intégration de fonctionnalités optoélectroniques sur Si **13**

I.2.2) Les cellules photovoltaïques **14**

I.2.3) Les systèmes CMOS à base de matériaux à haute mobilité **15**

I.3) Défis de l'épitaxie des III-V sur Si *16*

I.3.1) Désaccord de maille **17**

I.3.2) Parois d'inversion **18**

I.4) Les différentes stratégies d'intégration de III-V/Si *21*

I.4.1) Epitaxie directe des III-V sur Si **21**

I.4.2) Technologie du collage direct **22**

I.5) Notre approche : croissance de semiconducteurs III-V sur des templates d'oxydes/Si *24*

I.5.1) Justification de l'approche : épitaxie des systèmes hétérogènes **24**

I.5.2) Etat de l'art de la croissance de semiconducteurs/oxyde/Si **25**

Chapitre II : Etude et optimisation de la croissance des templates $SrTiO_3$/Si(001) ... *28*

II.1) Introduction *29*

II.2) Le système $SrTiO_3$/Si *29*

II.3) Problématique de la croissance du $SrTiO_3$ sur Si *30*

II.3.1) Passivation de la surface du Si **31**

II.3.2) Fenêtre de croissance **34**

II.4) Fabrication du $SrTiO_3$/Si par croissance directe *35*

II.5) Mise en évidence de deux phases dans les couches minces de $SrTiO_3$ *35*

II.6) Stratégies pour l'amélioration de la qualité structurale du $SrTiO_3$ *38*

II.6.1) Croissance en 2 étapes **38**

II.6.2) Croissance KCSD **40**

II.6.3) Comparaison des 3 méthodes **42**

II.7) Bilan et conclusion ***44***

Chapitre III : Croissance d'InP et d'autres semiconducteurs III-V sur des templates de $SrTiO_3$/Si ***45***

III.1) Introduction ***46***

III.2) Epitaxie d'InP sur $SrTiO_3$: mode de croissance, accommodation du désaccord de maille et orientation cristallographique ***46***

III.2.1) Préparation de la surface d'oxyde et mode de croissance **46**

III.2.2) Accommodation du désaccord paramétrique **49**

III.2.3) Relation d'épitaxie et orientation cristalline **50**

III.3) Contrôle de l'orientation et conditions de croissance ***53***

III.3.1) Description des deux orientations **53**

III.3.2) Etude de désorption de Ge par XPS et RHEED **54**

III.3.3) Influence de la température de croissance et du rapport V/III **62**

III.3.3.a) Influence de la température de croissance : système InP/$SrTiO_3$ **62**

III.3.3.b) Influence de la pression d'élément V : système GaAs/$SrTiO_3$ **67**

III.3.3.c) Bilan sur l'influence des conditions de croissance **72**

III.4) La coalescence ***72***

III.4.1) Stratégie pour la coalescence **73**

III.4.1.a) Etape I : nucléation et formation d'îlots d'InP/$SrTiO_3$ **73**

III.4.1.b) Etape II : coalescence **75**

III.4.1.c) Etape III : croissance **76**

Conclusion **76**

III.4.2) Spécificités liées à l'utilisation de templates de $SrTiO_3$/Si **76**

III.5) Qualité structurale et optique des couches d'InP intégrées sur substrat de $SrTiO_3$ et sur template de $SrTiO_3$/Si 80

III.6) Conclusion du chapitre 87

Chapitre IV : Vers d'autres templates d'oxydes : le cas du $LaAlO_3$ 89

IV.1) Introduction 90

IV.2) Caractéristiques du $LaAlO_3$ 91

IV.3) Préparation des substrats de $LaAlO_3$(001) 93

IV.4) Température de croissance et orientation du semiconducteur 95

IV.5) Analyse par AFM 96

IV.6) Comparaison avec l'InP/$SrTiO_3$(001) 99

IV.7) Essai de coalescence des îlots InP sur $LaAlO_3$(001) 100

IV. 8) Essai d'épitaxie alternée d'InP sur $LaAlO_3$(001) 102

IV.9) Conclusion 103

ANNEXE 114

Techniques expérimentales 114

1. L'épitaxie par jets moléculaires 114

2. Caractérisation in situ de l'épitaxie en MBE : le RHEED 116

Introduction

Le développement futur de la microélectronique silicium passera par la diversification des matériaux employés dans ses filières, afin de proposer l'intégration de nouvelles fonctionnalités sur plateforme silicium. Parmi les matériaux d'intérêt, les semiconducteurs III-V sont particulièrement importants. Leur intégration sur silicium permettrait de combiner les fonctions digitales classiques avec des fonctions optiques, pour les transmissions de données notamment. Elle ouvrirait la voie à la mise au point des systèmes innovants et performants.

L'intégration de semiconducteurs III-V sur Si a fait l'objet de nombreuses recherches. Les seules ayant à ce jour aboutit à des résultats viables pour les applications sont les approches de collage hétérogène (combinant des technologies de report hétérogène associées ou non à une étape de SmartCut). Ces techniques donnent d'excellents résultats mais restent limitées par leur coût et leur complexité technologique. Une intégration monolithique par épitaxie constituerait une alternative favorable à ces méthodes d'un point de vue économique. En plus, elle permettrait un meilleur contrôle des composants à l'échelle de l'interface et de l'hétérostructure.

L'un des principaux défis de la croissance des semiconducteurs III-V sur silicium est le grand désaccord paramétrique entre ces matériaux qui induit de fortes densités de dislocations traversantes lors du processus de relaxation plastique. Cependant, une propriété intéressante de la croissance des semiconducteurs III-V sur des surfaces d'oxydes cristallins de la famille des pérovskites, le $SrTiO_3$ (STO), a été découverte à l'INL : L'interface oxyde/semiconducteur permet la croissance de ces systèmes hétérogènes sans aucun défaut lié à la relaxation plastique. Cette spécificité est due à une accommodation préférentielle du désaccord paramétrique par la formation d'un réseau régulier de dislocations géométriques confinées à l'interface entre le semiconducteur et l'oxyde. Ceci permet une croissance du semiconducteur sans formation de dislocations traversantes. Des couches de $SrTiO_3$ pouvant par ailleurs être fabriquées sur des substrats de silicium, notre stratégie consiste à intégrer par croissance épitaxiale (épitaxie par jets moléculaires) des hétérostructures à base de semiconducteurs III-V (et notamment InP) sur des templates de $SrTiO_3$/Si. Ces travaux, amorcés 3 ans avant le début de la présente thèse dans le cadre de la thèse de Jun Cheng, entrent dans le cadre du projet ANR COMPHETI.

Ce manuscrit présente quatre chapitres.

- Le premier chapitre est destiné à identifier le contexte ainsi que les enjeux scientifiques de la thèse.

- Le deuxième chapitre est dédié à l'étude et à l'optimisation de la croissance des templates de $SrTiO_3$/Si.

- Le troisième chapitre exposera les études de la croissance des semiconducteurs sur des templates d'oxyde, l'influence des différents paramètres de croissance sur leur orientation cristalline, l'optimisation du procédé de coalescence et la réalisation d'un puits quantique d'InAsP/InP intégré sur une template de $SrTiO_3$/Si ainsi que les résultats de caractérisations structurales et optiques de cette structure.

- Le quatrième chapitre présentera l'étude d'un oxyde alternatif, le $LaAlO_3$. On fera un récapitulatif des résultats obtenus à partir des études sur la croissance d'un semiconducteur sur oxyde et on comparera le comportement du système III-V intégré sur cet oxyde au système III-V sur $SrTiO_3$.

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

I.1) Introduction *12*

I.2) Motivations *12*

I.2.1) Intégration de fonctionnalités optoélectroniques sur Si **13**

I.2.2) Les cellules photovoltaïques **14**

I.2.3) Les systèmes CMOS à base de matériaux à haute mobilité **15**

I.3) Défis de l'épitaxie des III-V sur Si *16*

I.3.1) Désaccord de maille **17**

I.3.2) Parois d'inversion **18**

I.4) Les différentes stratégies d'intégration de III-V/Si *21*

I.4.1) Epitaxie directe des III-V sur Si **21**

I.4.2) Technologie du collage direct **22**

I.5) Notre approche : croissance de semiconducteurs III-V sur des templates d'oxydes/Si *24*

I.5.1) Justification de l'approche : épitaxie des systèmes hétérogènes **24**

I.5.2) Etat de l'art de la croissance de semiconducteurs/oxyde/Si **25**

I.1) Introduction

L'objet de ce chapitre est de présenter les motivations qui sous-tendent ce travail de thèse ainsi que le contexte dans lequel il a été réalisé. Un bilan sur l'état de l'art de l'intégration de III-V sur silicium, tant par voie monolithique qu'hétérogène, est dressé. Les spécificités de l'approche étudiée, à savoir l'utilisation de templates d'oxydes cristallins, sont présentées et justifiées.

I.2) Motivations

Au cours des dernières décennies, la loi de Moore a stimulé la plupart des progrès en microélectronique par la miniaturisation continue des dispositifs basés sur le système Si/SiO_2. Cette stratégie purement basée sur le silicium est maintenant confrontée aux limitations intrinsèques du système Si/SiO_2. La diversification des matériaux et des concepts utilisés dans les procédés microélectroniques (appelée « More than Moore strategy ») est largement considérée comme étant la clé pour ouvrir la porte à la combinaison, sur une même puce, de fonctionnalités variées permettant d'envisager la mise au point de systèmes innovants ultraperformants. Il est considéré que la stratégie dite « More than Moore » sera bientôt indispensable à la croissance du marché de la microélectronique. Les « puces » de l'avenir vont pouvoir combiner de plus en plus de fonctionnalités pour la connectivité RF, les senseurs intégrés, le stockage de data, les circuits photoniques, etc. Cette stratégie de diversification a atteint une maturité industrielle d'un certain degré. Pour l'instant, depuis le nœud technologique du 90nm, le couple silicium-germanium a été utilisé pour remplacer le silicium dans les parties source-drain des transistors pMOS[1]. Dans le nœud technologique actuel de 45nm chez Intel, qui a débuté une production de masse en 2007, le diélectrique de grille high-K HfO_2 et une électrode de grille métallique sont utilisés pour remplacer le couple SiO_2/polysilicicium comme empilement de grille dans les transistors CMOS[2].

On voit donc que l'intégration de nouveaux matériaux sur silicium, et plus généralement la combinaison sur le même wafer de matériaux ayant des propriétés physiques différentes, est un enjeu majeur. Ces matériaux peuvent être combinés au niveau du système pour réaliser des fonctionnalités variées. Ils peuvent être aussi combinés au niveau du dispositif. Dans ce cas, des fonctionnalités innovantes sont susceptibles d'émerger du couplage de leurs propriétés

physiques. Parmi les matériaux potentiels, les semiconducteurs III-V font l'objet d'un intérêt spécifique car leurs propriétés optoélectroniques (bande interdite directe, sources lasers et détecteurs efficaces)[3] et de transport (haute mobilité, bande interdite basse)[4] sont supérieures à celles du silicium. De même, les oxydes fonctionnels, notamment ceux de la famille des pérovskites, possèdent des propriétés physiques uniques (ferroélectricité, ferromagnétisme, piézoélectricité, etc.) les rendant très attrayants pour une large gamme d'applications en microélectronique, spintronique, biophysique, MEMS, etc. Un des plus grands intérêts de cette famille d'oxyde est qu'ils peuvent être combinés ensemble par épitaxie pour former des hétérostructures multifonctionnelles. Les travaux pionniers de McKee et al ont ouvert la voie à la réalisation des hétérostructures fonctionnelles combinant oxydes et semiconducteurs en montrant que le $SrTiO_3$ (STO) peut être directement épitaxié sur silicium par Epitaxie par Jets Moléculaires (EJM)[5].

I.2.1) Intégration de fonctionnalités optoélectroniques sur Si

Le silicium est le matériau de base de la microélectronique du fait entre autres de ses excellentes propriétés de transport. Cependant, comme le Ge, il possède un gap indirect empêchant l'émission de lumière et donc la réalisation de nombreux composants optoélectroniques. Les semiconducteurs III-V, comme l'InP et le GaAs, possèdent un gap direct et sont utilisés dans des filières optoélectroniques très matures (lasers, diodes électroluminescentes, détecteurs, systèmes de guidage et de routage de l'information optique)[6 7 8 9 10]. Par ailleurs, la miniaturisation des transistors dans les circuits intégrés pose de nouveaux défis associés à la saturation en débit et à l'échauffement des interconnections métalliques utilisées dans les procédés standards. Pour remédier à ce problème, le remplacement des interconnections métalliques par des interconnections optiques associées à des dispositifs optoélectroniques (LED, Laser et Photodétecteur) basés sur des matériaux III-V a été proposé dans les années 80.

La mise en place de systèmes de traitement optique de l'information est un enjeu majeur, car la décennie précédente a été marquée par une croissance importante du volume du trafic sur les réseaux de télécommunication. Le besoin d'augmenter les capacités de transmission

nécessite des systèmes de communication efficaces. Dans ce contexte, des solutions photoniques sont maintenant considérées comme étant les mieux appropriées pour satisfaire la demande mondiale, qui devrait atteindre 640 Gbit/canal dans les dix prochaines années[11]. Les dispositifs (sources, modulateurs, photodétecteurs…) pour les réseaux de télécommunication optique doivent donc fonctionner à des débits très élevés (40 Gbit et plus), être dynamiquement reconfigurables, fournir de la flexibilité dans le management des réseaux de télécommunication complexes et être fiables et économiques en terme de fabrication et d'utilisation. L'intérêt porté par les grands industriels de la microélectronique (INTEL, IBM, ST Microélectronique,…) pour ces thématiques témoigne de leur importance stratégique.

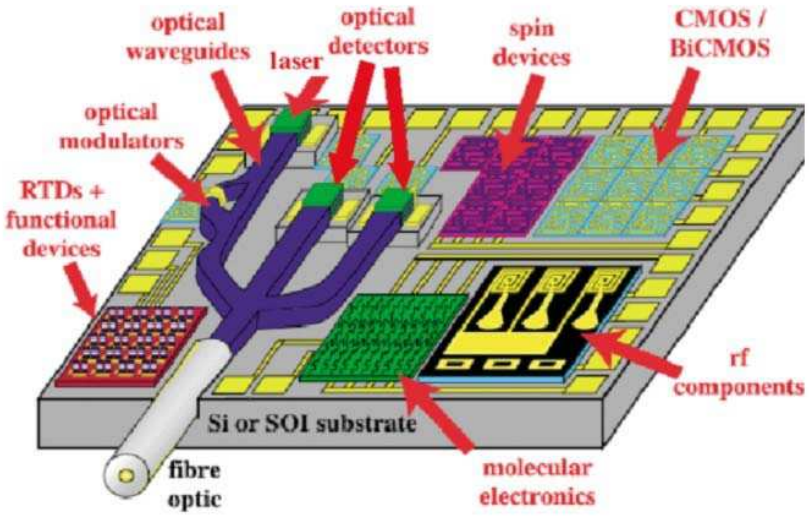


Figure I.1 : « System on chip » ou la feuille de route européenne pour l'intégration de plusieurs fonctionnalités optoélectroniques sur la même puce.

I.2.2) Les cellules photovoltaïques

Les cellules photovoltaïques « grand public » sont essentiellement fabriquées à partir du silicium polycristallin pour des raisons de coût. Le rendement typique de ces cellules est de l'ordre de 17%. Les semiconducteurs III-V, du fait de leur absorption optique supérieure à celle du silicium, permettent d'atteindre des rendements de l'ordre de 30%, voir même

supérieurs à 40% pour des cellules de type « multijonction »[12 13 14]. Les cellules à base de III-V sont cependant très coûteuses, ce qui limite leur utilisation à des marchés de niche (spatial, fermes photovoltaïques). L'intégration de III-V sur des substrats de Si moins coûteux constituerait une première étape vers des applications solaires grand public pour ces matériaux.

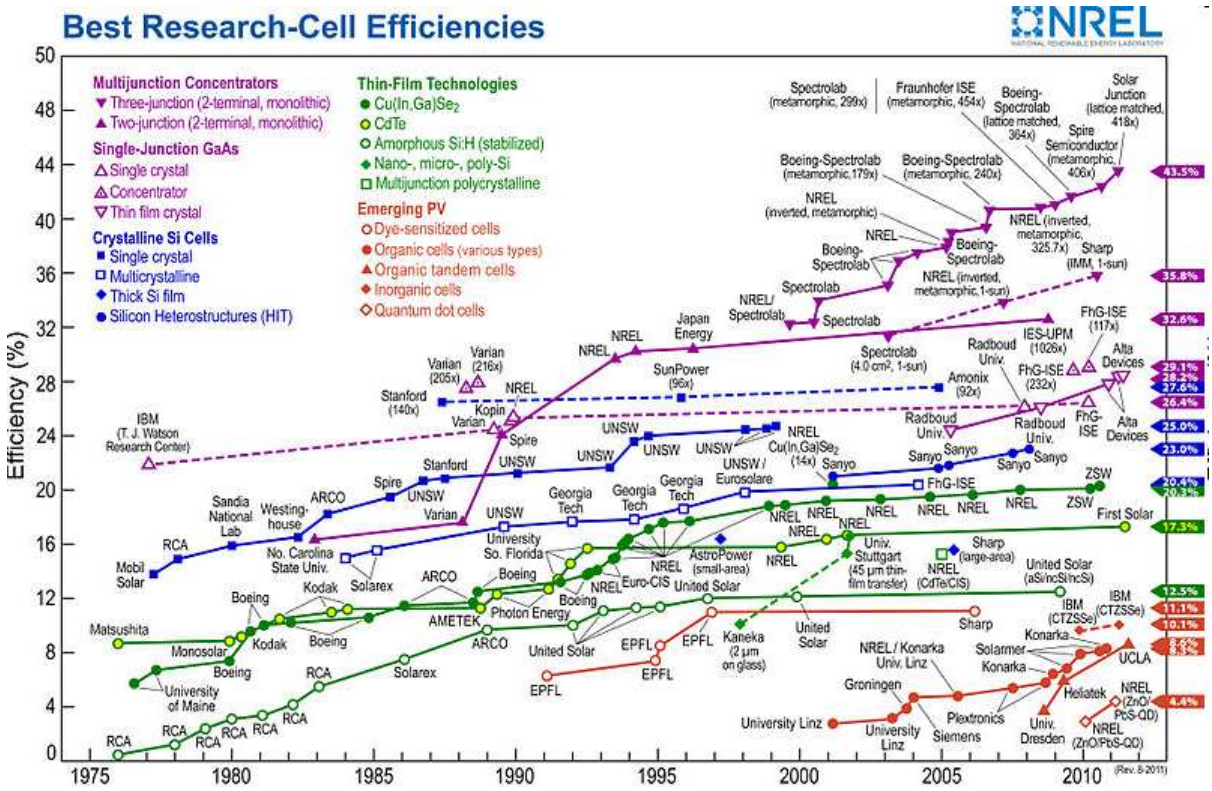


Figure I.2 : Evolution des performances des cellules photovoltaiques.

I.2.3) Les systèmes CMOS à base de matériaux à haute mobilité

La forte mobilité caractéristique des composés III-V (voir le tableau I.1) permet d'envisager la réalisation de transistors MOS ultrarapides.

	Si	Ge	GaAs	InSb	InP
Largeur de bande interdite Eg (eV)	1.12	0.66	1.42	0.17	1.35
Affinité électronique χ (eV)	4.0	4.05	4.07	4.59	4.38
Mobilité des trous μ_t (cm²/Vs)	**450**	**1900**	400	1250	150
Mobilité des électrons μ_e (cm²/Vs)	**1500**	3900	**8500**	**80000**	**4600**

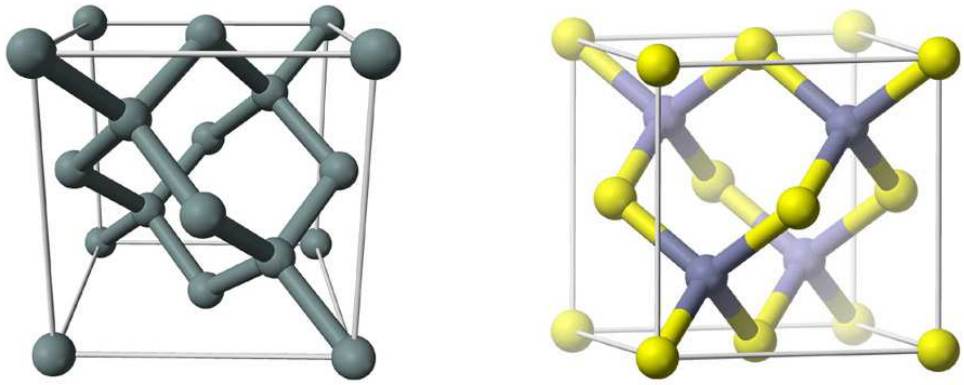
Tableau I.1 : Caractéristiques de matériaux alternatifs pour le canal de MOSFET et comparaison avec le silicium[15].

De nombreuses recherches sont actuellement en cours sur ce sujet, elles posent notamment la question d'un procédé efficace de passivation de l'interface III-V/oxyde de grille.

I.3) Défis de l'épitaxie des III-V sur Si

L'épitaxie est d'autant plus difficile que le matériau épitaxié est différent du substrat en terme de structure cristalline, paramètre de maille et réactivité chimique.

Le silicium possède une structure de type « Diamant » (Figure I.3(a)) forme dérivée de la structure cubique faces centrées (cfc), où chaque atome est lié par une liaison covalente à 4 voisins placés aux sommets d'un tétraèdre, le paramètre de maille du Si est de 5,4307 Å. Quant aux semiconducteurs III-V (InP, GaAs), ils ne possèdent pas les mêmes réseaux cristallographiques que le Si. L'InP et le GaAs appartiennent à la famille blende de zinc (Figure I.3(b)). Le paramètre de maille du GaAs est de 5,65 Å, celui de l'InP est de 5,87 Å.



a) Structure « Diamant » du silicium *b) Structure Blende de Zinc des III-V*
Figure I.3 : Structures cristallographiques a) « Diamant » et b) Blende de zinc.

Cette structure cristallographique peut être décrite comme résultant de l'interpénétration de deux sous réseaux (cfc) avec une structure de base tétraédrique. La base de la structure des III-V consiste en deux atomes différents (Ga et As pour le GaAs). La structure du Si est similaire sauf qu'elle est basée sur un seul atome, le Si. Par conséquence, la structure des III-V ne possède pas une symétrie d'inversion contrairement à celle du Si. La structure zinc blende offre aussi des plans (111) alternés du GaAs conduisant à des propriétés très différentes selon la terminaison surfacique du plan.

I.3.1) Désaccord de maille

Le désaccord de maille entre un matériau en croissance et son substrat est une limitation majeure pour les techniques d'hétéroépitaxie. Pour la plupart des systèmes de matériaux communs, le matériau désaccordé en croissance adopte au départ le paramètre de maille dans le plan du substrat, et subit une déformation élastique jusqu'à une épaisseur dite « critique ». Au-delà de cette épaisseur, un mécanisme de relaxation a lieu[16] (éventuellement précédé par une formation d'îlots élastiquement relaxés) qui permet de réduire l'énergie élastique par la formation de défauts comme les dislocations.

Comme dit précédemment, l'intégration des systèmes hétérogènes tels les III-V sur Si a été longtemps découragée par le fort désaccord de paramètre de maille entre ces matériaux. Les désaccords de maille entre les différents III-V et le Si sont de l'ordre de 4% à 8%, ainsi

l'épitaxie directe des III-V sur Si conduit à la formation de dislocations de forte densité dans la couche épitaxiée. Par exemple, dans le cas d'une croissance de GaAs sur Si, la densité moyenne de dislocations émergentes dans la couche GaAs est de l'ordre de 10^9 cm^{-2} (Figure I.4), ce qui dégrade très fortement ses propriétés électroniques. Notons que les dislocations constituent des centres de recombinaisons non radiatives et dégradent la qualité optique et électronique des matériaux. Elles peuvent aussi faciliter la diffusion d'impuretés et conduire à la formation d'un dopage non intentionnel des structures[17]. L'utilisation de couches III-V épaisses et relaxées est l'un des moyens permettant de réduire la denstié de dislocations, grâce à leur recombinaison par coalescence ou annihilation dans ces couches épaisses.

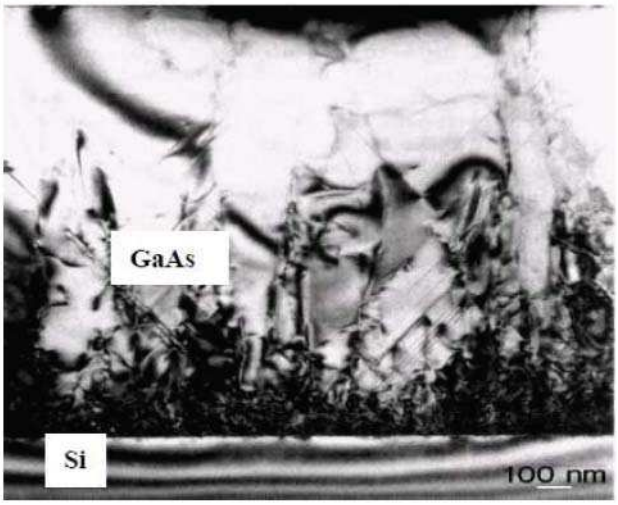


Figure I.4 : Image TEM d'une couche de GaAs épitaxiée sur Si[18].

I.3.2) Parois d'inversion

Durant l'épitaxie des III-V sur Si, si les éléments III et V arrivent simultanément à la surface du Si, il peut y avoir des zones dont la première couche est composée d'éléments III et d'autres où elle est composée d'éléments V. A la frontière de ces zones, il peut se former de « mauvaises liaisons » III-III et V-V[19] contenues dans des plans appelés « parois d'inversion » et délimitant ces zones appelées domaines d'inversion, Figure I.5.

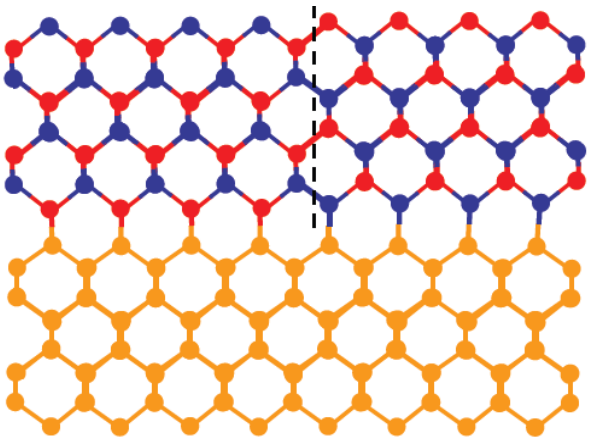


Figure I.5 : Formation d'une paroi d'inversion sur une surface atomiquement plane.

Dans chacun de ces domaines le cristal III-V prend sa structure blende de zinc, mais d'un domaine à l'autre cette structure cristalline tourne de 90° ce qui conduit à une rupture de symétrie du réseau du cristal et à une dégradation de la qualité électrique et optique du matériau[20].

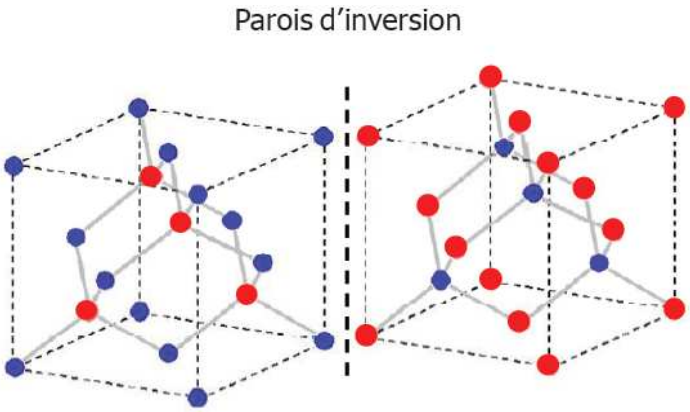


Figure I.6 : Deux orientations possibles du cristal III-V. En bleu les atomes III et en rouge les atomes V.

Ces parois d'inversion froment des pièges et des centres de recombinaisons non radiatives pour les porteurs, dans le sens où une liaison III-III se comporte comme un défaut accepteur et une liaison V-V se comporte comme un défaut donneur.

Les parois d'inversion peuvent également apparaître au niveau d'une marche monoatomique. Le saut d'une couche atomique du Si à une autre fait passer les atomes du III-V d'un sous réseau à l'autre (Figure I.7) donnant lieu à la formation d'une paroi d'inversion. L'utilisation de substrats désorientés de Si pourrait réduire la densité des parois d'inversion ainsi que le nombre de dislocations émergentes[21 22].

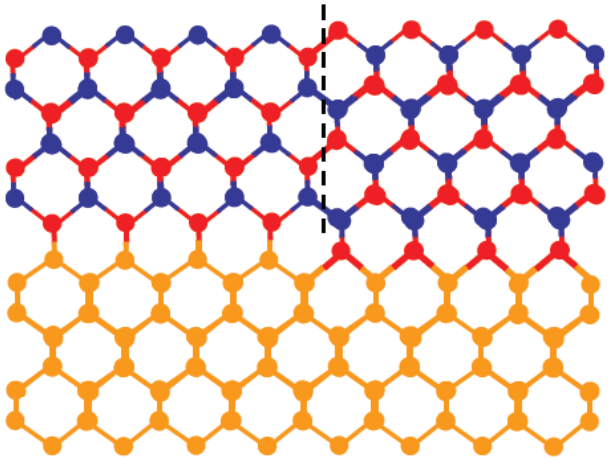


Figure I.7 : Formation d'une paroi d'inversion au niveau d'une marche atomique.

I.3.3) La dilatation thermique

Les III-V ont un coefficient de dilatation thermique globalement supérieur à celui du Si : à température ambiante, α_{GaAs} = 6.0x10^{-6} K^{-1}, α_{InP} = 4.6x10^{-6} K^{-1} et α_{Si} = 2.5x10^{-6} K^{-1}. Les variations de température appliquées à des hétérostructures III-V/Si conduisent donc à des effets de dilatation différentielle qui induisent des contraintes dans la couche de III-V. Ces contraintes sont relaxées par la formation de fissures (figure I.8), qui constituent des défauts non-radiatifs dégradant la qualité optoélectronique du matériau. Malheureusement, il n'y a pas encore de moyens qui permettraient d'empêcher ces conséquences liées à la différence des coefficients de dilatation thermique.

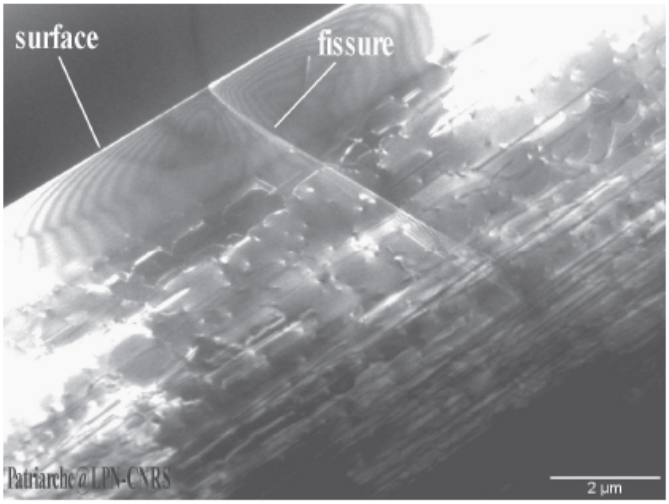


Figure I.8 : Coupe transverse au MET (Microscope Electronique de Transmission) d'un pseudo-substrat graduel de Ge/SiGe/Si désorienté : présence de fissures dans la couche de Ge et la couche graduelle de SiGe, $\alpha_{Ge}=5.9x10^{-6}K^{-1}$, et $\alpha_{Si}= 2.5x10^{-6}K^{-1}$.

I.4) Les différentes stratégies d'intégration de III-V/Si

Dans cette section nous présentons l'état d'art des différentes méthodes suivies ces 20 dernières années pour contourner les difficultés liées à l'intégration des III-V sur Si et pour minimiser la densité des défauts dans ces couches et optimiser leur qualité. Deux méthodes principales d'intégration sont exposées : l'épitaxie directe des III-V sur Si et la technologie du collage direct.

I.4.1) Epitaxie directe des III-V sur Si

Trouver des solutions pour surmonter les limitations du désaccord paramétrique aurait un fort impact non seulement d'un point de vue fondamental mais aussi d'un point de vue applicatif. En particulier, l'intégration du Ge ou des III-V sur Si constituerait une percée technologique majeure. De nombreuses solutions ont été explorées[23 24 25 26 27] avec un succès relatif. La croissance directe du GaAs ou d'InP sur Si a été activement étudiée il y a 20 ans[28]. Une des approches développées consiste à faire croître des couches III-V épaisses et plastiquement relaxées, et à utiliser des traitements thermiques et/ou des hétérostructures contraintes pour

freiner la propagation de dislocations dans les hétérostructures III-V[29]. Suivant la même idée, des pseudosubstrats Ge/Si consistant en des couches de Ge plastiquement relaxées sur Si[30 31] ou de Ge/SOI préparé par la condensation de Ge[32] ont été utilisés pour la croissance monolithique de GaAs. En effet, le désaccord paramétrique entre le Ge et le GaAs est très faible, produisant une faible densité de défauts en comparaison à la croissance directe du GaAs sur Si. L'équipe de Fitzgerald au MIT a développé cette approche, et a obtenu les résultats les plus convaincants jusqu'à aujourd'hui sur l'intégration monolithique de Ge et de GaAs sur Si (Réf.26). D'autres stratégies pour l'adaptation du paramètre de maille ont été ou sont encore investiguées, basées sur l'utilisation de polymères visqueux[33], silicium poreux[34], ou la structuration des substrats[35]. Un substrat idéal doit être capable d'agir comme un germe cristallin qui oriente le paramètre de la couche en croissance sans transférer aucune déformation. Un tel substrat est dit compliant. Le concept de compliance a été tout d'abord introduit par Lo et al[36]. Quelques tentatives de fabrication de substrats compliants ont été réalisées[37] conduisant à des résultats intéressants d'un point de vue physique. Cependant, le comportement compliant de ces substrats est loin d'être idéal, et leur fabrication reste encore complexe. Ces approches sont limitées car elles impliquent une étape technologiquement complexe de préparation/structuration du substrat, et car la qualité cristalline résultante est médiocre.

I.4.2) Technologie du collage direct

Cette technologie consiste à relier mécaniquement deux matériaux à température ambiante grâce aux forces de Van Der Waals. La méthode la plus rentable de la stratégie du collage direct est la technologie « Smart Cut », celle-ci est relativement plus économique et permet d'obtenir des couches ultra fines (qqs nm à qqs μm) sur le substrat et garantit un contrôle précis de l'épaisseur et de la qualité. Le procédé du collage « Smart Cut » consiste à (Figure I.9):

1) Implanter de l'hydrogène dans le substrat de III-V capé par une couche diélectrique.

2) Nettoyer, lier et coller les deux substrats ensemble.

3) Recuire le matériau pour le séparer en 2 le long des microfissures induites par les ions hydrogène implantés. Une fine couche de III-V reste collée sur l'isolant/Si et le reste du III-V séparé peut être recyclé.

4) Minimiser la rugosité de la surface fendue par lissage.

Ce procédé produit des résultats de haute qualité, mais reste assez coûteux, complexe et ne permet pas de traiter des substrats de Si de grande taille à cause de la taille souvent limitée du substrat III-V.

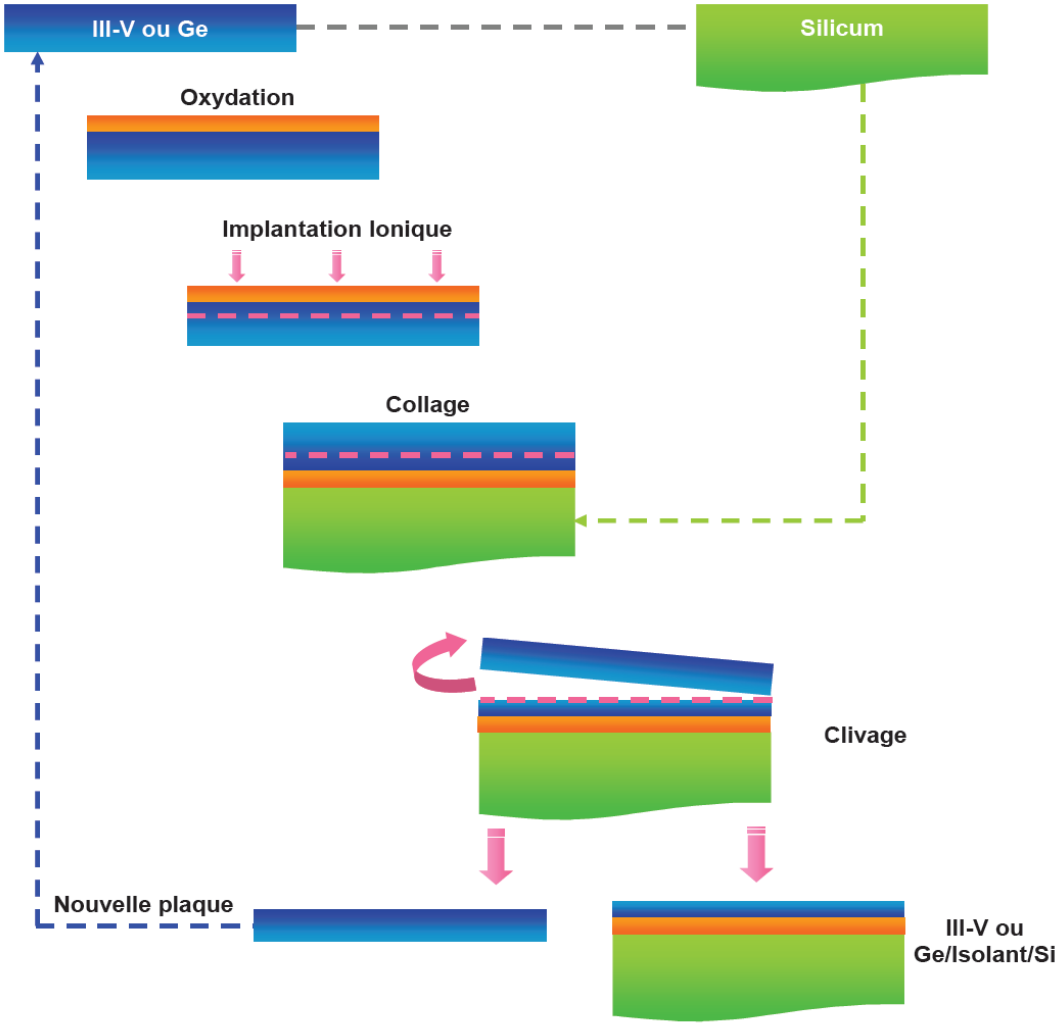


Figure I.9 : Les 4 étapes de la technologie 'Smart Cut'.

I.5) Notre approche : croissance de semiconducteurs III-V sur des templates d'oxydes/Si

I.5.1) Justification de l'approche : épitaxie des systèmes hétérogènes

Toutes les approches présentées au (I.4.1) partent du principe bien ancré dans la communauté « matériaux » que le paradigme de la croissance contrainte est incontournable, c'est-à-dire qu'un matériau désaccordé est forcément initialement contraint sur son substrat. Or ceci n'est vrai que dans la mesure où le système considéré présente un degré d'homogénéité cristallochimique relativement élevé (système à faible énergie d'interface), c'est-à-dire si les liaisons interfaciales sont fortes. Si la plupart des systèmes actuellement étudiés entrent dans la catégorie des systèmes à faible énergie d'interface, de nombreux travaux plus anciens portant notamment sur la croissance de métaux sur Si ont mis en évidence certaines spécificités des systèmes à forte hétérogénéité cristallographique. Plus récemment, en étudiant la croissance de nitrures grand gap sur Al_2O_3 ou sur Si, Narayan et al a mis en évidence[38] un mode d'accommodation spécifique à ces systèmes, pour lesquels l'interface est formée en mettant en correspondance n mailles du matériau épitaxié avec m mailles du substrat, n et m pouvant être différents et tous deux supérieurs à 1 (concept de « Domain Matching Epitaxy »). Nos travaux récents vont au-delà de ce concept et mettent en évidence les particularités de l'accommodation du désaccord paramétrique propre aux **systèmes épitaxiés à forte énergie d'interface** : l'INL a montré que si l'énergie d'interface d'un système est grande, c'est-à-dire si le matériau épitaxié est faiblement lié au substrat, alors les liaisons d'interface sont faciles à rompre. En conséquence, la rupture ou la distorsion de liaisons d'interface peut s'avérer plus rentable que la déformation élastique du matériau en croissance. Pour ces systèmes, le désaccord est accommodé dès la nucléation par la formation d'un réseau de dislocations confinées à l'interface[39]. Le matériau croît alors dès les tout premiers stades de la croissance avec son paramètre de maille massif (Réf.37). En l'absence d'accumulation d'énergie élastique, aucune dislocation liée à un quelconque mécanisme de relaxation plastique n'est formée lors de la croissance. Ce type d'accommodation est favorisé si le désaccord paramétrique est grand et si la compatibilité cristallographique entre le substrat et le matériau en croissance est faible. Ce comportement, observé comme nous allons le montrer

pour les systèmes III-V/$SrTiO_3$ est particulièrement intéressant et ouvre des perspectives importantes dans le domaine de l'intégration monolithique de matériaux hétérogènes.

I.5.2) Etat de l'art de la croissance de semiconducteurs/oxyde/Si

a) Etat de l'art international

Croissance d'oxydes sur Si

R. A. McKee et al ont démontré la possibilité de croître du $BaTiO_3$ (BTO) pérovskite sur Si via une hétérostructure de type $BaTiO_3$/BaO/$BaSi_2$/Si(001)[40], la reconstruction $BaSi_2$ agissant comme une « couche de passivation » pour éviter la formation du SiO_2 à l'interface oxyde/Si. Cette équipe a aussi réalisé la première épitaxie d'un film cristallin et commensurable de $SrTiO_3$ (STO) sur Si, ceci par l'emploi d'une couche de siliciure ($SrSi_2$) pour empêcher la formation d'une couche interfaciale amorphe de SiO_2[41 42]. Depuis, plusieurs équipes comme PennState Univ., Motorola, IBM Zurich et l'INL ont investigué le système $SrTiO_3$/Si(001)[43 44 45 46].

Croissance de semiconducteurs/oxyde/Si

Motorola a proposé au début des années 2000 l'utilisation de buffers de STO pour l'intégration de GaAs sur Si et la réalisation de MESFETs[47]. Cependant, les publications de Motorola sur cette thématique sont plutôt rares et focalisées sur les résultats « composants ». Une analyse fine des brevets déposés par cette équipe[48 49 50] tend en particulier à indiquer que l'idée de Motorola reposait sur une vision classique de type croissance contrainte, dans laquelle la dilatation d'une couche de silice à l'interface entre le STO et le Si permettait d'ajuster le paramètre de maille du STO à celui du GaAs. Ceci explique en particulier pourquoi cette équipe n'a jamais essayé de faire croître de l'InP ou de l'InAs sur STO/Si. Motorola a procédé à une communication un peu hâtive de ses résultats, et a cessé toute activité sur cette thématique en 2004. L'équipe de Demokritos en Grêce, en collaboration avec IBM Zürich, a travaillé plus récemment sur l'intégration de Ge sur $SrHfO_3$/Si, mais semble avoir abandonné cette activité. Enfin l'équipe de Thomas Schroeder à l'IHP-Francfort

(Allemagne) focalise ses efforts sur l'intégration monolithique de Ge sur $(Y,Pr)_2O_3/Si(111)$[51] [52] [53].

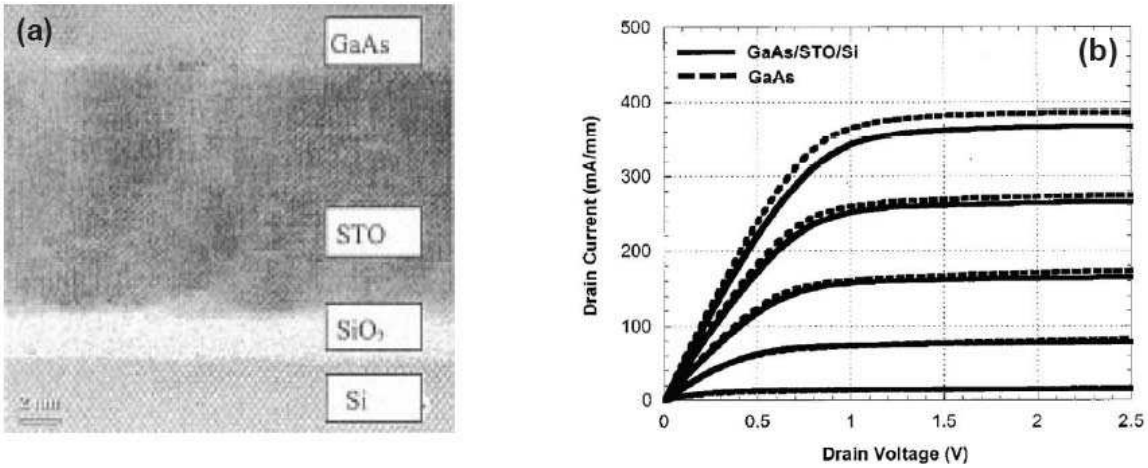


Figure I.10 : (a) Image TEM d'un transistor GaAs épitaxié sur STO/Si (b) Mesure I-V sur des MESFET 0.7µm×10µm[54].

b) Etat de l'art à l'INL au début de cette thèse

Oxyde/Si, et notamment STO/Si

l'INL a acquis un savoir faire à l'état de l'art international sur la croissance de $(Ba,Sr)TiO_3/Si(001)$[55], d'$Al_2O_3/Si(001)$ et Si(111)[56] [57] de $Gd_2O_3/Si(001)$ et Si(111)[58] et de $LaAlO_3$ amorphe/Si(001)[59].

L' INL maitrise l' épitaxie de différents oxydes sur silicium par jets moléculaires et notamment des composés de $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$, l'Al_2O_3 et le Gd_2O_3.

Semiconducteur/oxyde/Si

L'équipe « Hétéroépitaxie et Nanostructures » de l'INL a découvert une spécificité particulièrement intéressante des interfaces cristallines semiconducteur/oxyde : elles permettent la croissance de matériaux à forte différence de paramètre de maille ne contenant pas de défauts liés à un quelconque mécanisme de relaxation plastique, alors que dans les systèmes standards de type semiconducteur/semiconducteur, les fortes différences de paramètre de maille conduisent à la formation de défauts qui dégradent les propriétés (opto)électroniques des matériaux. Cette spécificité des systèmes cristallins semiconducteur/oxyde repose sur une accommodation préférentielle du désaccord paramétrique par rupture de liaisons à l'interface et formation d'un réseau de dislocations géométriques confinées à l'interface, plutôt que par relaxation plastique d'une couche initialement contrainte.

Cette thèse est une continuité du travail réalisé par J.Cheng durant sa thèse réalisée à l'INL sur « l'intégration monolithique de semiconducteur III-V et de Ge sur Si en utilisant des buffers d'oxydes cristallins ».

I.6) Conclusion

Cette thèse s'intègre dans un projet de recherche (soutenu par le contrat ANR-P3N COMPHETI) dont l'objectif est de définir des nouvelles stratégies pour l'intégration monolithique d'hétérostructures de semiconducteurs III-V ou de germanium sur substrat de silicium en utilisant des couches d'oxydes cristallines. Comme précédemment indiqué, ce travail est une suite de la thèse de J.Cheng, qui s'est focalisée notamment sur les premiers stades de la croissance d'InP sur STO et sur Gd_2O_3. Dans ce travail, nous nous sommes attachés à réaliser l'intégration d'hétérostructures 2D à base d'InP sur des templates de STO/Si. Ceci implique notamment l'optimisation de la qualité des templates de STO/Si, ce qui fera l'objet du chapitre suivant.

Chapitre II : Etude et optimisation de la croissance des templates $SrTiO_3$/Si(001)

II.1) Introduction *29*

II.2) Le système $SrTiO_3$/Si *29*

II.3) Problématique de la croissance du $SrTiO_3$ sur Si *30*

II.3.1) Passivation de la surface du Si **31**

II.3.2) Fenêtre de croissance **34**

II.4) Fabrication du $SrTiO_3$/Si par croissance directe *35*

II.5) Mise en évidence de deux phases dans les couches minces de $SrTiO_3$ *35*

II.6) Stratégies pour l'amélioration de la qualité structurale du $SrTiO_3$ *38*

II.6.1) Croissance en 2 étapes **38**

II.6.2) Croissance KCSD **40**

II.6.3) Comparaison des 3 méthodes **42**

II.7) Bilan et conclusion *44*

II.1) Introduction

Ce chapitre expose les études et les démarches suivies pour la réalisation du $SrTiO_3$ épitaxié sur Si. Cette étape a été réalisée en collaboration avec G.Niu, qui a développé durant sa thèse l'épitaxie des oxydes cristallins pour l'intégration des matériaux fonctionnels sur silicium, où il a mené une étude approfondie et détaillée sur l'épitaxie du $SrTiO_3$ sur Si pour conclure sur les conditions et les procédures optimales de la croissance. Au cours de ce chapitre, nous exposons brièvement les différentes études de croissance du système $SrTiO_3$/Si dans le but d'optimiser sa qualité pour servir comme template pour la croissance éventuelle des semiconducteurs III-V, abordée dans le chapitre III.

II.2) Le système $SrTiO_3$/Si

Le titanate de Strontium, $SrTiO_3$ (STO) fait partie de la famille des oxydes pérovskites. Le $SrTiO_3$ cristallise dans une structure pérovskite, cubique à température et pression ambiante. Il est utilisé sous forme de monocristal en tant que substrat ou sous forme de céramique pour ses propriétés diélectriques.

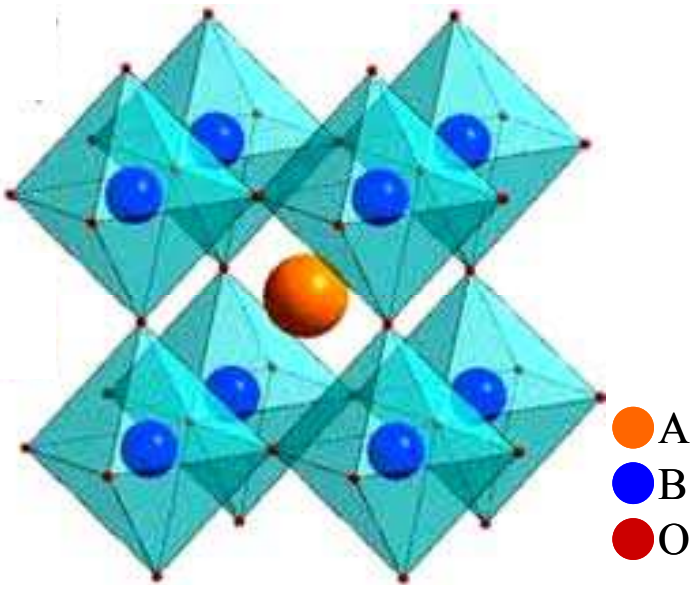


Figure II.1 : Schéma de la structure pérovskite ABO_3 avec l'octaèdre BO_6 (A=Sr, B=Ti).

Les oxydes pérovskites ont fait l'objet de nombreuses études durant ces dernières années pour leurs propriétés ferroélectriques, piézoélectriques, supraconductrices, ferromagnétiques et diélectriques[60].

Une multitude de dispositifs fonctionnels sont basés sur ces oxydes pérovskites et sont normalement épitaxiés sur des substrats de $SrTiO_3$, du fait de leur similarité structurelle et de leur faible désaccord de maille avec le $SrTiO_3$, dont le paramètre de maille est 3.905 Å. On voit donc en particulier l'intérêt, au-delà du cadre de cette thèse, de développer l'épitaxie de $SrTiO_3$/Si.

Comme indiqué dans le chapitre précédent, le Si possède une structure cubique diamant et un paramètre de maille de 5.4307Å. Le désaccord du paramètre de maille entre le STO et le Si est cependant assez faible (1.69%) du fait de la mise en place entre les deux matériaux d'une relation d'épitaxie indirecte mettant en correspondance la direction [110] du STO avec la direction [100] du Si. L'énergie de surface du STO terminé SrO et de l'interface STO-Si est de 0.801 J/m^2 et 0.574 J/m^2 [61] respectivement. Sachant que l'énergie de surface du Si est 1.7 J/m^2 (Réf.60), on constate que $\gamma_{Si} > \gamma_{STO} + \gamma_{interface}$, ce qui induit que le STO mouille la surface du Si (Réf.60). Par conséquent, la croissance épitaxiale 2D du STO sur Si est théoriquement possible.

II.3) Problématique de la croissance du STO sur Si

Le silicium se caractérise en particulier par sa forte réactivité vis-à-vis de l'oxygène. La silice, résultant de la réaction du silicium avec l'oxygène, est extrêmement stable et se forme spontanément à l'air et à température ambiante sur une surface propre du Si. On conçoit ainsi aisément que cette tendance naturelle à former de la silice (ou un silicate, c'est-à-dire un composé contenant du Si, de l'oxygène et un ou plusieurs autres éléments) soit une des principales difficultés de la croissance des oxydes cristallins sur Si : la formation de silice amorphe ou d'un silicate cristallin ou amorphe à l'interface oxyde/silicium empêche dans la plupart des cas la croissance cristalline de l'oxyde, et si elle ne l'empêche pas, modifie les propriétés diélectriques de l'empilement oxyde/silicate-silice/Si. Il convient donc d'éviter la formation de silice ou de silicates à l'interface.

II.3.1) Passivation de la surface du Si

Ainsi, la croissance directe du STO cristallin sur Si est impossible : aussi faible que soit la pression d'oxygène, les températures suffisamment faibles pour éviter la formation d'un silicate d'interface[62] donnent lieu à une croissance amorphe du STO. McKee et al[63] puis les équipes d'IBM Zürich[64] ont donc proposé un procédé de passivation de la surface du Si permettant la croissance du STO sur Si.

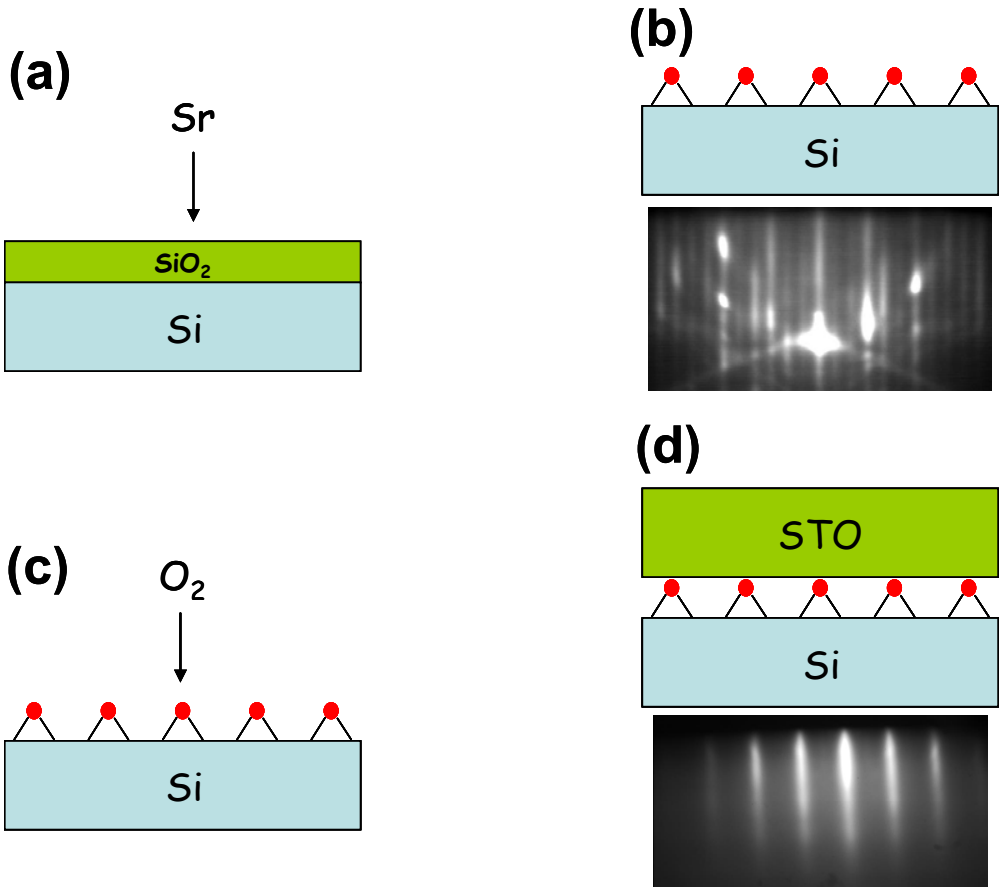


Figure II.2 : procédé de reprise de croissance de STO sur Si(001). (a) : exposition de la silice de surface au Sr. (b) : réduction de la silice par le Sr, formation de SrO volatile et d'une demi-monocouche de SrSi. RHEED : azimut [110] du Si. Les ronds rouges symbolisent les atomes de Sr (c) : oxydation du Sr de surface et formation d'une demi-monocouche de SrO. (d) : croissance de STO sur la surface passivée. RHEED : azimut [110] du Si.

Ce procédé repose sur le caractère réducteur du Sr vis-à-vis de la silice. Le substrat de silicium recouvert de son oxyde natif est exposé à un flux de Sr atomique, puis chauffé à environ 700°C. Il se produit alors la réaction suivante[65] :

$$Sr + SiO_2 \rightarrow Sr + SiO_{(g)} + \frac{1}{2} O_2$$

Le Sr en excès se lie au Si du substrat pour former une couche de SrSi stable jusqu'à environ 600°C. Le Sr de surface est ensuite oxydé sous faible pression partielle d'oxygène moléculaire (10^{-8} à 10^{-7} Torr) entre 380 et 420°C. Le STO peut ensuite être épitaxié dans cette gamme de température et sous une pression partielle n'excédant pas quelques 10^{-6} Torr, sans formation de silicate d'interface (Fig.II.3(a)). Si l'épitaxie est effectuée à une température trop élevée ou sous une pression partielle d'oxygène trop forte, un silicate d'interface se forme, clairement détectable en TEM (Fig.II.3(b)) ou en XPS.

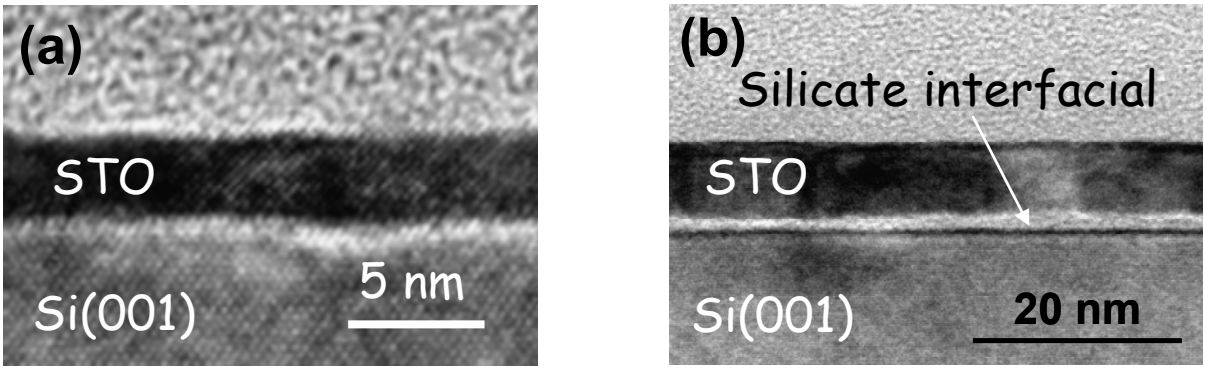


Figure II.3 : vue TEM en coupe de deux couches de STO épitaxiées sur Si. (a) : après le dépôt de 5 nm de STO, l'interface est abrupte. (b) : après dépôt de 15 nm supplémentaires de STO à 500°C : l'interface s'est ré-oxydée pour donner lieu à la formation d'un silicate.

A noter enfin qu'un silicate (ou de la silice) interfacial est susceptible de se former pendant la croissance du STO, même si l'interface était initialement abrupte. En effet, l'oxygène est très mobile dans le réseau de STO, et cette mobilité est encore favorisée par le caractère lacunaire de l'oxyde lié aux contraintes relatives à la pression partielle d'oxygène lors de la croissance. Si la croissance est menée à trop haute température (typiquement au-delà de 430°C), l'oxygène migre vers l'interface et réagit avec le Si pour y former un silicate (alliage contenant du Si, O et Sr ou Ti) ou de la silice.

Une fois la silice de surface évaporée, le Sr de surface restant passive la surface du Si. Cette étape permet de récupérer une surface atomiquement lisse, sans oxygène ni carbone et laisse 1/6 à 1/3 MC (Monocouche) de Sr sur la surface de Si. Les reconstructions x2, x3 et x6 sur le RHEED le long du Si [110] correspondent à un mélange de (3x2) et c (6x2) de la surface de Sr/Si, Figure II.4.

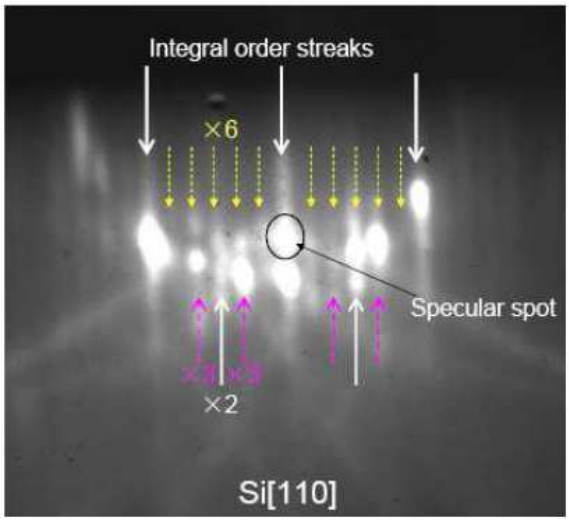


Figure II.4 : Reconstruction de surface du Si couverte par 1/6~1/3MC de Sr.

Lorsque du Sr est rajouté à 600°C, la reconstruction le long du Si [110] devient une x2, correspondant à la formation d' ½ MC de Sr sur la surface de Si. Le Sr de surface est ensuite oxydé à environ 400°C pendant une minute, cependant; la surface (2x1) reste stable et forme ½ MC de SrO sur la surface du Si, servant pour la croissance ultérieure du $SrTiO_3$ sur Si(001).

Figure II.5: Clichés RHEED de surface de Si couverte par 1/2MC Sr, ce qui produit une reconstruction x2 le long de l'azimut [110].

II.3.2) Fenêtre de croissance

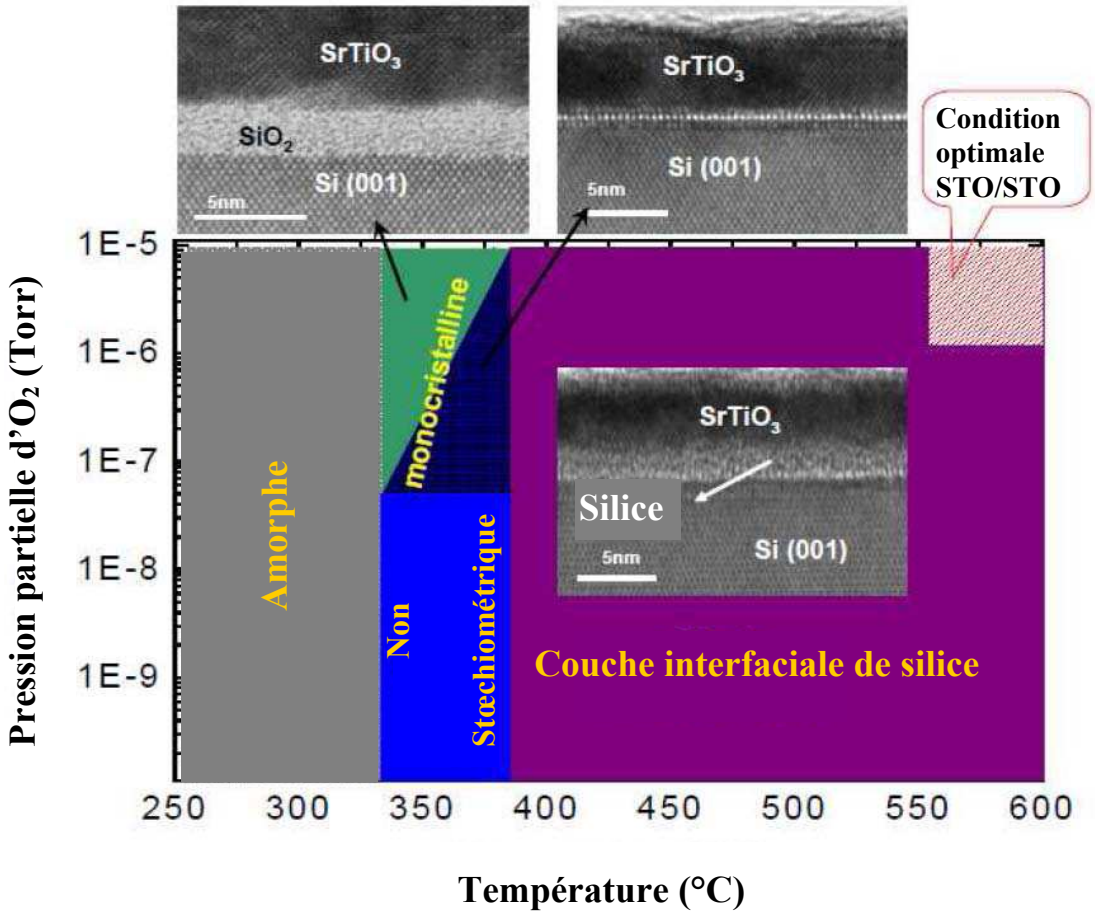


Figure II.6 : Fenêtre de croissance épitaxiale du système STO/Si(001), (thèse G.Niu).

La figure II.6 représente la fenêtre de croissance épitaxiale du système STO/Si, sur silicium passivé au strontium. Les températures très élevées ou très basses donnent lieu à une couche interfaciale amorphe entre le STO et le Si, et la température optimale est d'environ 360°C. A cette température, des pressions partielles d'oxygène trop élevées ou trop faibles (pour les premiers 2MC~4MC du STO) induisent la formation d'une couche interfaciale amorphe et la pression partielle optimale d'oxygène est de $5x10^{-8}$ Torr. D'un autre côté, une pression d'oxygène supérieure à $5x10^{-7}$ Torr~$1x10^{-6}$ Torr est requise pour une croissance ultérieure afin d'établir la bonne stœchiométrie du $SrTiO_3$. Comparé aux conditions de croissance optimales de l'homoépitaxie du STO/STO (~550°C et $1x10^{-6}$ Torr), les conditions de croissance optimales de l'hétérosystème STO/Si tombent dans un régime de relativement faible température et faible pression partielle initiale d'oxygène.

II.4) Fabrication du STO/Si par croissance directe

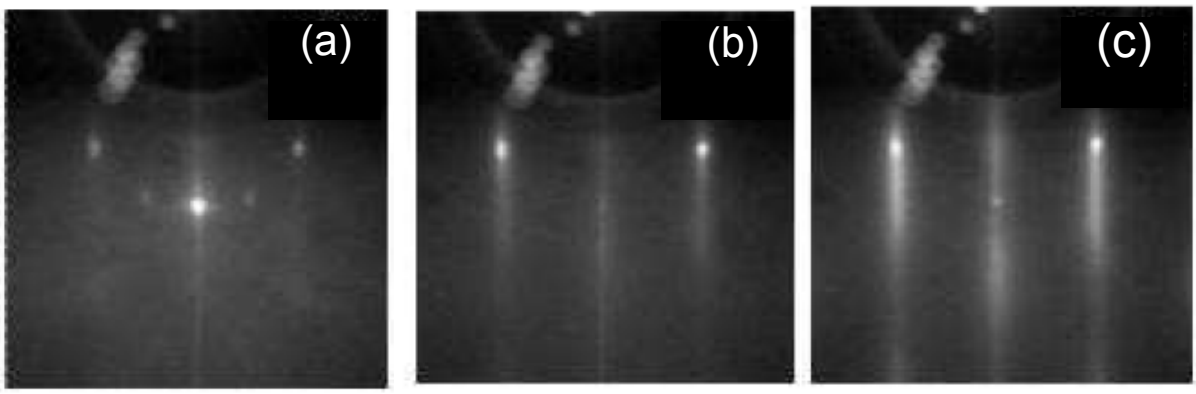


Figure II.7 : a)1MC : partiellement amorphe b)2MC : cristallites dans une matrice amorphe c)3MC : STO recristallisé. (Thèse G.Niu).

La figure II.7 représente l'évolution du RHEED aux stades initiaux de la croissance du STO pour a) 1MC (Monocouche), b) 2MC et c) 3MC déposées sur Si, sous les conditions de croissance correspondant à la fenêtre de croissance présentée dans la section précédente (PO_2= $5x10^{-8}$ Torr, T= 360°C). Pour 1MC, (figure II.7(a)), le contraste des lignes de diffraction est assez faible dû à un fond relativement brillant. Ceci indique que le STO est partiellement amorphe au début de croissance[66]. La partie amorphe du STO recristallise ensuite, figure II.7(b), entraînant un meilleur contraste des lignes de diffraction, figure II.7(c). Ces évolutions du RHEED montrent en particulier que les réactions d'interface imposent une température de croissance trop basse et donc une couche initialement partiellement amorphe.

II.5) Mise en évidence de deux phases dans les couches minces de $SrTiO_3$

Trois échantillons de STO/Si de différentes épaisseurs (10MC, 15MC et 22MC) et préparés sous les conditions de croissance correspondant à la fenêtre de croissance présentée dans la section précédente (PO_2= $5x10^{-8}$ Torr, T= 360°C), ont été analysés par diffraction des rayons X (XRD). La tâche 110 dans le plan du $SrTiO_3$ a été mesurée. Elle donne accès au paramètre de maille dans le plan du STO (Figure II.8).

Les pics de diffraction des différents échantillons présentent tous un comportement assez particulier. Pour les trois échantillons on peut noter la présence de trois pics, dont un correspondant au STO contraint ayant un paramètre de maille dans le plan (noté « a » par la suite) d'environ 3.84 Å et égal à celui du Si, un deuxième pic correspondant au STO relaxé (a=3.90 Å) et un troisième correspondant à un paramètre de maille dans le plan a=3.935 Å, valeur supérieure à celle du STO massif. Cette observation est expliquée par la présence de deux « phases » du STO; en effet, les deux premiers paramètres de maille correspondent à ceux calculés pour un STO « standard » cristallisant dans la structure pérovskite cubique Pm3m, respectivement contraint ou relaxé, et le troisième correspond à une phase anomale du STO. Par ailleurs, on peut aussi noter qu'à 10MC, le STO relaxé ne l'est que partiellement.

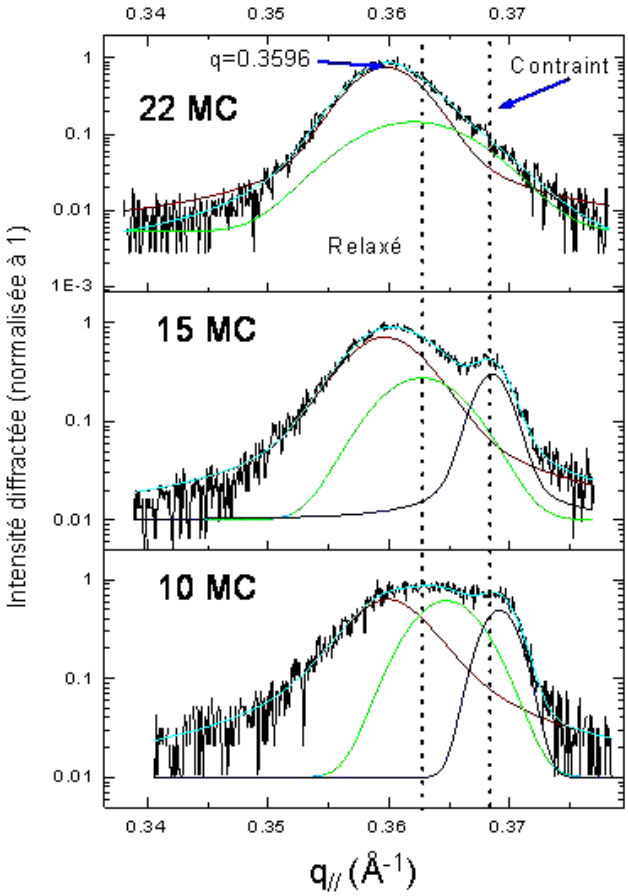


Figure II.8 : Scans dans le plan des réflexions 110 du STO pour 10MC,15MC et 22MC de STO/Si. q = 1/d (avec d la distance interréticualire) est le vecteur de diffraction. En bleu : STO contraint, en vert, STO relaxé « standard » et en rouge, STO relaxé « anomal » sous-stoechiométrique en oxygène.

Une analyse TEM haute résolution a été également réalisée sur un échantillon de 10MC de STO sur Si (collaboration Jean-Luc Maurice, école Polytechnique), afin d'interpréter ces mesures XRD. Une vue en coupe de l'échantillon est montrée sur figure II.9. On peut bien distinguer des zones claires bien définies coexistant avec des zones plus sombres. Les mesures obtenues à partir de la transformée de Fourier de l'image TEM et à partir des clichés de diffraction d'électrons confirment la présence des deux phases du STO dans l'échantillon. Plus précisément, les zones claires correspondent au STO contraint en phase cubique Pm3m, et les zones plus sombres correspondent au STO présentant un paramètre de maille dans le plan anormalement élevé. Le contraste plus sombre correspondant à la phase anomale du STO indique que ce dernier présente une mosaïcité marquée, alors que les domaines du STO stoechiométrique sont parfaitement orientés.

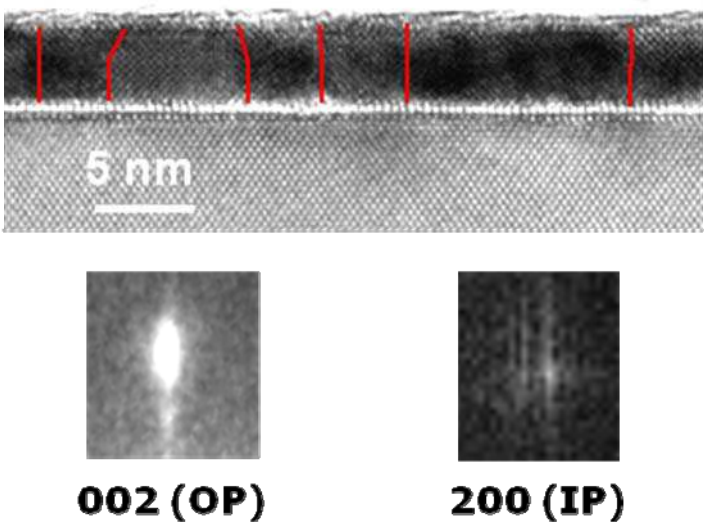


Figure II.9 : Section TEM haute résolution de l'échantillon de 10MC de STO/Si.

L'origine de cette phase anomale du STO est liée à la présence de lacunes d'oxygène. Ces lacunes sont liées au fait que dans nos conditions de croissance, la quantité d'oxygène fournie durant les stades initiaux de croissance est insuffisante pour oxyder entièrement le matériau. Par ailleurs, il est connu[67 68] que les lacunes d'oxygène causent un gonflement de la maille du STO. En particulier, le STO de stœchiométrie $SrTiO_{2,5}$ constitue une phase stable qui présente un paramètre de maille massif de l'ordre de 3.95Å, proche de celui mesuré ici pour le STO anomal.

Les résultats exposés dans cette section indiquent que le STO déposé sur Si est initialement partiellement amorphe et que deux phases coexistent dans le STO, dont une (STO anomal) est lacunaire en oxygène. Ces résultats impliquent que le STO/Si n'a pas la même qualité que les substrats du STO. Nous avons donc essayé d'améliorer le STO déposé sur Si pour faire des templates de qualité optimales avant de reprendre la croissance des III-V sur STO/Si.

II.6) Stratégies pour l'amélioration de la qualité structurale du STO

II.6.1) Croissance en 2 étapes

Dans cette approche, (Figure II.10), le film STO déposé jusqu'à 10 MC sous les conditions optimales précédemment identifiées (360°C et flux initial d'oxygène de $5x10^{-8}$ Torr) est recuit sous UHV à 550°C afin de servir comme couche tampon qui empêche l'oxydation du Si à haute température et sous une pression d'oxygène élevée. L'épitaxie du STO est ensuite poursuivie à 550°C et sous un flux d'oxygène de $5x10^{-7}$ à $1x10^{-6}$ Torr.

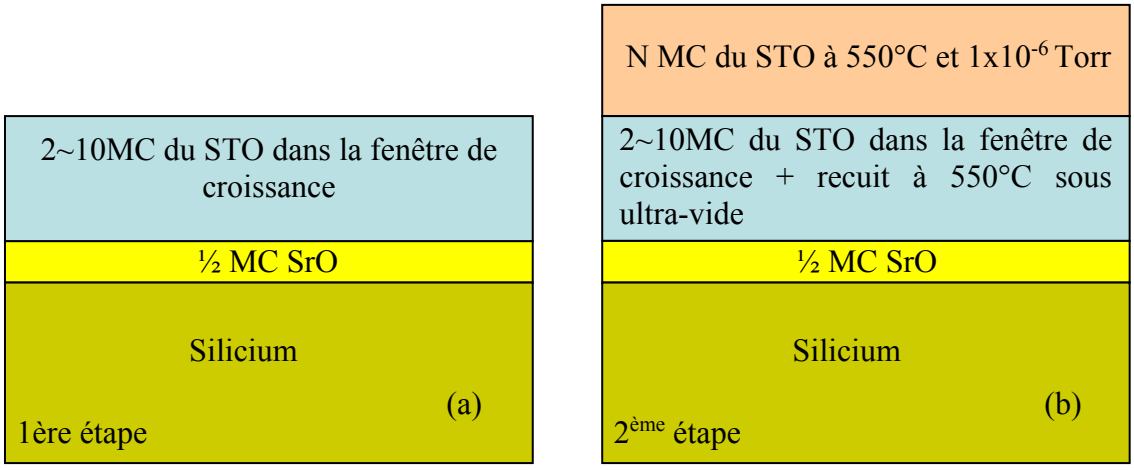


Figure II.10 : Illustration de la méthode « 2 étapes » d'épitaxie du STO. (a) représente la première étape de la croissance du STO dans la fenêtre de croissance définie dans II.3.2. (b) représente l'étape 2 : recuit et croissance à température et flux d'oxygène élevés.

Un échantillon de STO/Si de 45 nm d'épaisseur préparé par cette démarche et examiné par des mesures BF-STEM (Bright Field STEM) présente une bonne cristallinité, une surface atomiquement plane mais on détecte une couche de 2nm de SiO_2 amorphe à l'interface (Figure II.11). Selon une étude antérieure (Réf.54), cette couche de silice se forme à la deuxième étape de croissance, par diffusion de l'oxygène à travers le STO vers la surface du

Si du fait de la température élevée (550°C) et de la forte pression d'oxygène, mais à priori elle n'affectera pas la croissance des III-V dans la suite.

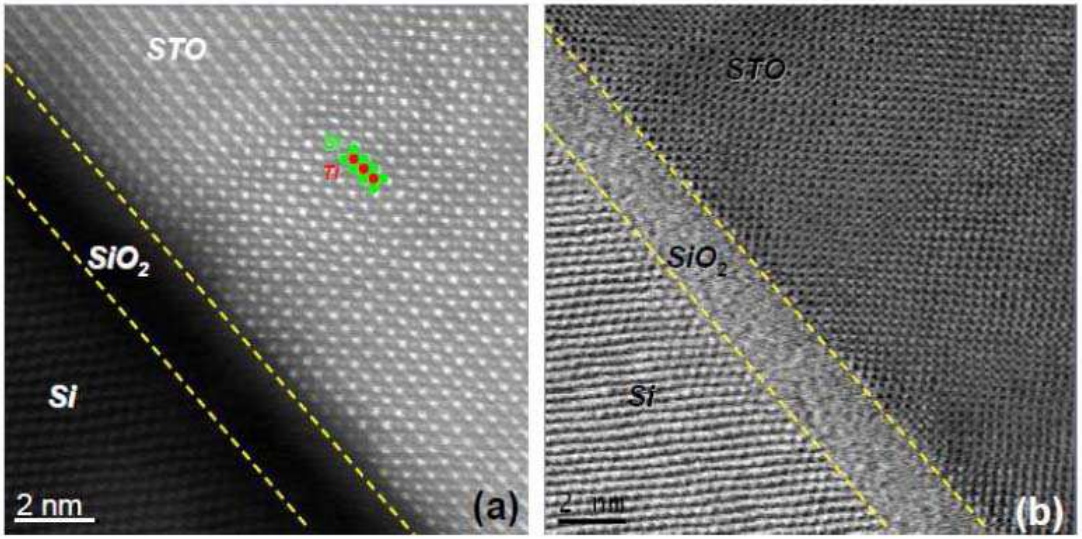


Figure II.11 : Vues en coupe de la couche de 45 nm de STO/Si obtenues par a) HAADF-STEM et b) BF-STEM..

La qualité de la surface est également très bonne, comme indiqué par les images RHEED et AFM ci-dessous (RMS = 0.11 nm).

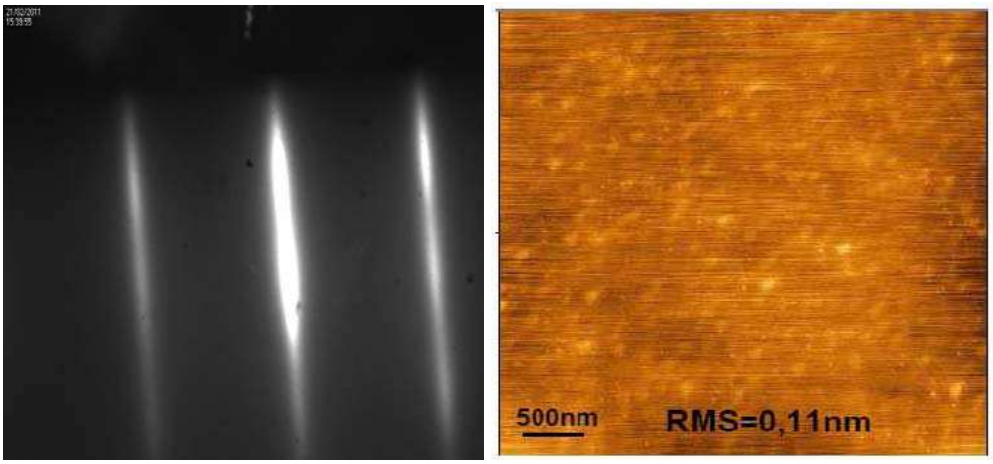


Figure II.12 : A gauche, diagramme RHEED de l'échantillon préparé par la méthode « 2 étapes » indiquant la bonne cristallinité de surface. A droite, l'image AFM 4µmx4µm de cet échantillon indique une surface plane à l'échelle atomique.

L'effet de la méthode « 2 étapes » sur la présence des deux phases de STO sera analysé dans la section II.6.3.

II.6.2) Croissance KCSD

Cette méthode a été mise en place par H. Li et al en 2003 pour garantir une interface abrupte du STO avec le Si (Réf.44). Cette méthode consiste en un dépôt initial de 2MC de STO amorphe à basse température (200°C) et faible flux d'oxygène (1 à $5x10^{-8}$ Torr), suivi d'un recuit à 550°C sous UHV, la procédure est répétée jusqu'à 10MC de STO. Sur ce buffer de STO, la croissance de STO est ensuite poursuivie à 550°C sous une pression d'oxygène de 10^{-6} Torr. La figure II.13 présente l'évolution du RHEED du STO à chaque étape de la croissance.

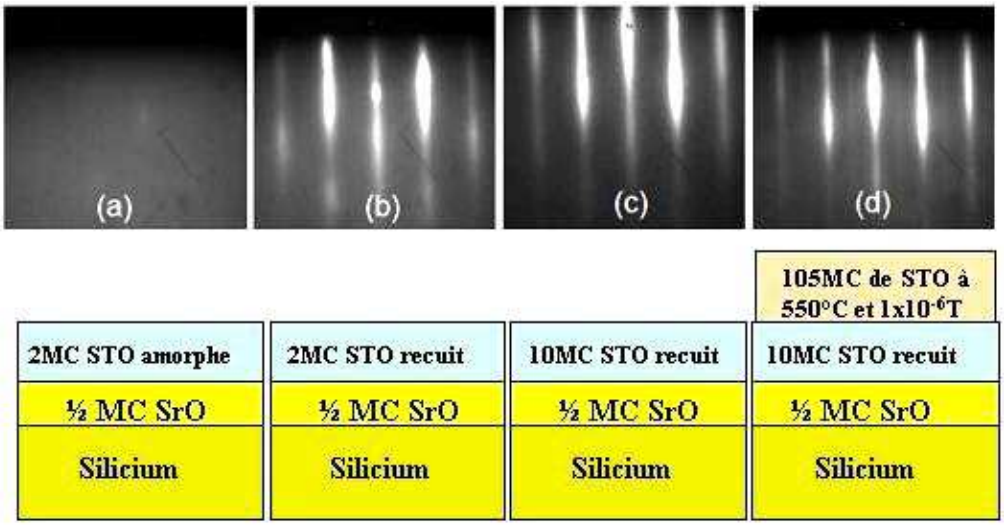


Figure II.13 : Evolution des clichés RHEED pour chaque étape de dépôt du STO par KCSD.

Après le recuit à 550°C sous UHV, le RHEED des 2MC de STO initialement amorphes présente des lignes bien définies. Le RHEED du STO final (après 105 MC, Fig.II.13.d) est semblable à celui du STO préparé par la méthode précédente, indiquant un STO monocristallin de haute qualité.

L'AFM (4µmx4µm) relevé sur un échantillon de 105 MC préparé par cette méthode, figure II.14, indique une excellente planéité de la surface avec une RMS=0.16nm.

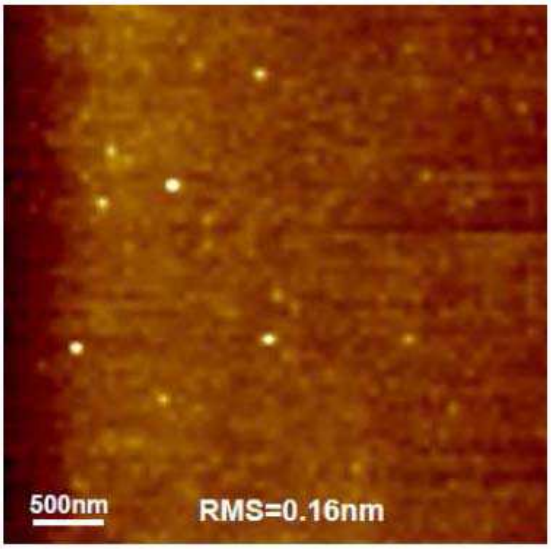


Figure II.14 : Image AFM 4µmx4µm de l'échantillon STO/Si préparé par « KCSD ».

Le TEM (figure II.15) indique que les 10MC recristallisées du STO présentent une interface abrupte avec le Si, et qu'une couche interfaciale de 2nm de SiO_2 amorphe se forme à l'interface lorsque le STO est déposé à 550°C sous flux d'oxygène de $1x10^{-6}$ Torr. Ceci est dû à la diffusion d'oxygène à travers le STO en croissance, comme dans le cas de la méthode « 2 étapes ».

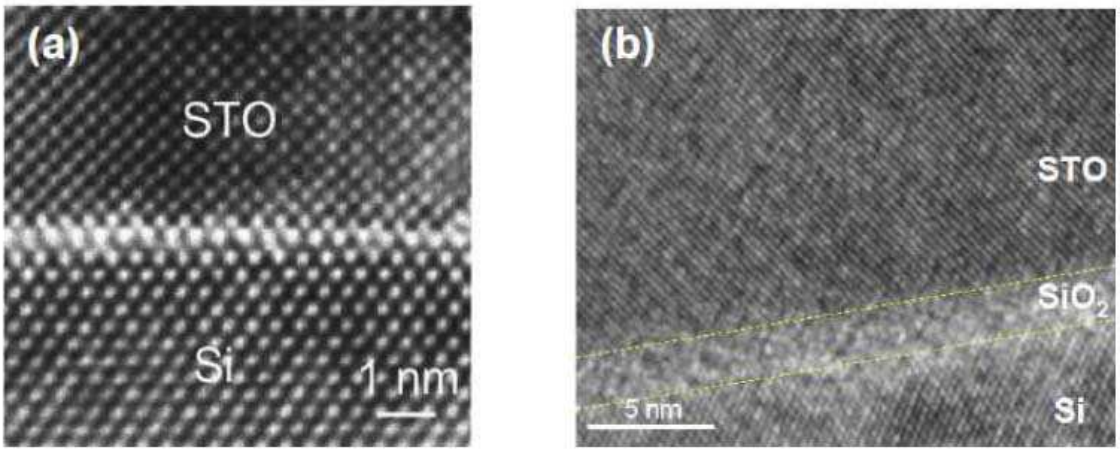


Figure II.15 : Vues TEM de l'interface entre STO/Si pour a) 10MC de STO recristallisées et b) l'échantillon de 105 MC épitaxiées à 550°C et sous flux d'oxygène de $1x10^{-6}$Torr sur le buffer de 10 MC.

Des mesures XRD 2θ-ω ont été réalisées sur l'échantillon de 105 MC fabriqué par la méthode KCSD (figure II.16). Le pic 002 du STO apparaît à 2θ=46.6°, (FWHM=0.22°) indiquant que le STO est complètement relaxé. La rocking curve correspondante présente un FWHM de 0.14°, attestant de l'excellente qualité structurale du STO.

En considérant l'épaisseur finie de l'échantillon (45nm), la largeur à mi hauteur (FWHM) du pic de diffraction d'un cristal parfait peut être estimée par la formule de Scherrer :

$t = 0.89\lambda/B\cos\theta_B$

Où t est l'épaisseur du cristal, λ la longueur d'onde des rayons X (1.54059 Å), B la largeur à mi-hauteur (FWHM) (rad) et θ_B l'angle de Bragg. En comparant la FWHM calculée (0.18°) et la FWHM expérimentale, on voit que la qualité du STO épitaxié sur Si par cette méthode est proche de celle d'un crystal parfait.

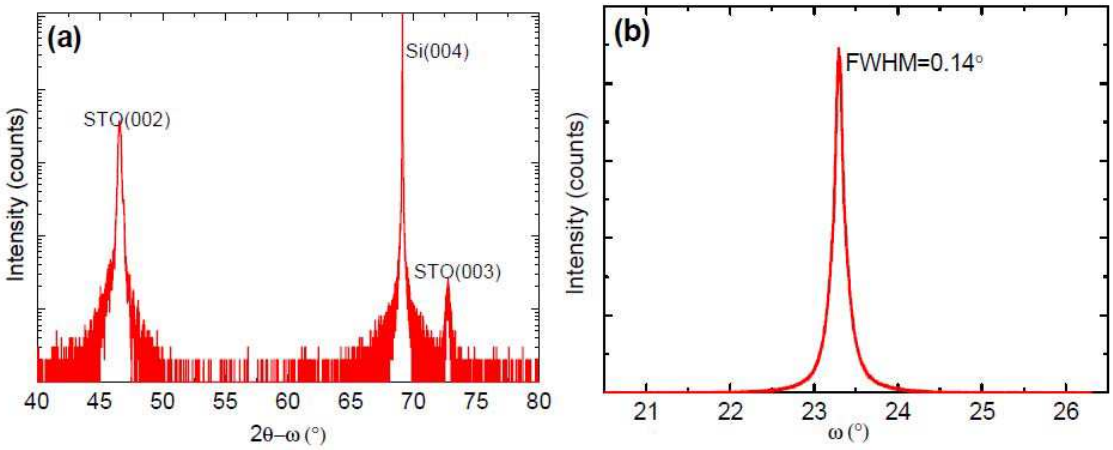


Figure II.16 : a) Scan XRD 2θ-ω et b) scans en ω « rocking curve » autour de la réflexion 002 du STO pour la couche de 105 MC de STO réalisée selon la méthode KCSD.

II.6.3) Comparaison des 3 méthodes

Des mesures XRD dans le plan, autour de la réflexion du STO 110 ont été effectuées pour 10MC de STO déposées sur Si par croissance directe dans la fenêtre de croissance (T=360°C PO_2= $5x10^{-8}$ Torr), « 2 étapes » et « KCSD », figure II.17. Le spectre du STO produit par croissance directe présente un pic assez intense correspondant à la phase anomale du STO,

indiquant une présence abondante de cette phase dans le STO. Cependant, ce pic est beaucoup moins intense pour le STO préparé par les deux autres méthodes, surtout pour le STO préparé par « KCSD ». Ces observations confirment que la phase anomale du STO est bien celle qui est lacunaire en oxygène et que les autres méthodes « 2 étapes » et « KCSD » font diminuer la proportion du STO lacunaire en oxygène et donc améliorent la qualité du matériau.

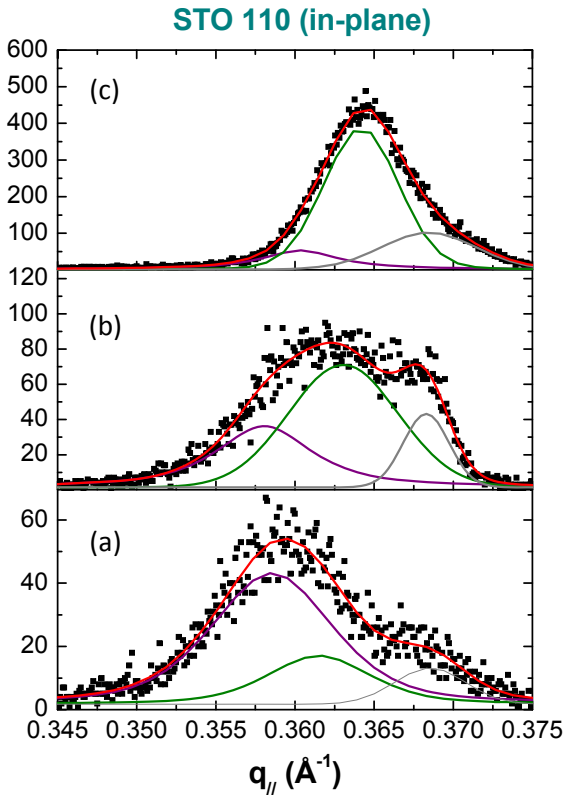


Figure II.17 : mesures XRD dans le plan, autour de la réflexion STO 110 pour 10MC de STO déposées sur Si par croissance directe (a), « 2 étapes » (b) et « KCSD » (c). Les pics sont déconvolués en 3 gaussiennes. La composante grise correspond au STO contraint, la composante verte au STO relaxé stœchiométrique en oxygène et la composante mauve au STO relaxé lacunaire en oxygène (phase anomale).

II.7) Bilan et conclusion

Ce chapitre a exposé les différentes étapes de la réalisation du système STO/Si, de la préparation de surface à l'optimisation de la croissance. Il est clair que la principale difficulté c'est de garantir la qualité et la stœchiométrie du STO tout en évitant la formation de la silice à l'interface avec Si. Il n'est pas possible de former du STO stœchiométrique sans former une couche d'interface de silice. Cependant, dans le cadre de cette thèse, la présence de la couche de silice n'est à priori pas gênante. Nous avons donc choisi de réaliser nos templates de STO/Si pour la croissance de semiconducteur par la méthode KCSD, qui garantit une excellente qualité cristalline du STO et une bonne oxydation du matériau.

Chapitre III : Croissance d'InP et d'autres semiconducteurs III-V sur des templates de $SrTiO_3$/Si

III.1) Introduction *46*

III.2) Epitaxie d'InP sur $SrTiO_3$: mode de croissance, accommodation du désaccord de maille et orientation cristallographique *46*

III.2.1) Préparation de la surface d'oxyde et mode de croissance **46**

III.2.2) Accommodation du désaccord paramétrique **49**

III.2.3) Relation d'épitaxie et orientation cristalline **50**

III.3) Contrôle de l'orientation et conditions de croissance *53*

III.3.1) Description des deux orientations **53**

III.3.2) Etude de désorption de Ge par XPS et RHEED **54**

III.3.3) Influence de la température de croissance et du rapport V/III **62**

III.3.3.a) Influence de la température de croissance : système InP/$SrTiO_3$ **62**

III.3.3.b) Influence de la pression d'élément V : système GaAs/$SrTiO_3$ **67**

III.3.3.c) Bilan sur l'influence des conditions de croissance **72**

III.4) La coalescence *72*

III.4.1) Stratégie pour la coalescence **73**

III.4.1.a) Etape I : nucléation et formation d'îlots d'InP/$SrTiO_3$ **73**

III.4.1.b) Etape II : coalescence **75**

III.4.1.c) Etape III : croissance **76**

Conclusion **76**

III.4.2) Spécificités liées à l'utilisation de templates de $SrTiO_3$/Si **76**

III.5) Qualité structurale et optique des couches d'InP intégrées sur substrat de $SrTiO_3$ et sur template de $SrTiO_3$/Si *80*

III.6) Conclusion du chapitre *87*

III.1) Introduction

Le précédent chapitre s'est focalisé sur l'étude, la caractérisation et l'optimisation des différentes méthodes de croissance épitaxiale du $SrTiO_3$ sur Si. Ces études ont débouché sur une procédure de croissance du STO sur Si permettant d'optimiser sa qualité cristalline et sa stœchiométrie. Ce chapitre décrit la croissance du semiconducteur III-V (InP notamment) sur des templates d'oxyde optimisés. Dans un premier temps, nous analysons les premiers stades de croissance du semiconducteur sur un substrat de STO(001), ensuite nous abordons l'influence des conditions de croissance et le contrôle de l'orientation du semiconducteur, enfin, nous exposons les résultats concernant la coalescence du semiconducteur sur l'oxyde/Si et la réalisation d'hétérostructures à puits quantique d'InAsP/InP épitaxiées sur substrat de STO(001) et sur STO/Si(001).

III.2) Epitaxie d'InP sur STO : mode de croissance, accommodation du désaccord de maille et orientation cristallographique

Cette section rappelle les principales spécificités des premiers stades de la croissance d'InP/STO (mode de croissance, accommodation du désaccord paramétrique et orientation cristallographique de l'InP/STO), telles qu'identifiées avant le début de cette thèse. Ces rappels sont nécessaires pour la compréhension de la suite du travail.

III.2.1) Préparation de la surface d'oxyde et mode de croissance

Préparation des substrats de $SrTiO_3$

Avant la croissance du semiconducteur, le substrat de STO est nettoyé chimiquement : immersion dans une solution commerciale tamponnée d'HF/NH_4F dilué à 4% pendant 30s, puis rincé à l'eau désionisée pendant 10s et séché. Le but de ce traitement chimique est d'obtenir une terminaison purement TiO_2 de la surface du STO[69 70]. Le substrat est ensuite recuit sous vide dans la chambre de croissance du bâti d'épitaxie (EJM) à environ 700°C pendant une quarantaine de minutes, pour éliminer l'essentiel des impuretés carbonées de surface. Ce recuit conduit également à la formation de lacunes d'oxygène dans le STO et en surface où se forme une reconstruction de (2x1), correspondant à l'évaporation d'oxygène de

la surface et à l'organisation des lacunes d'oxygène de surface ainsi formées. Figure III.1 explique par le RHEED et par un modèle de structure la différence entre une surface STO non reconstruite et une surface STO reconstruite (2x1).

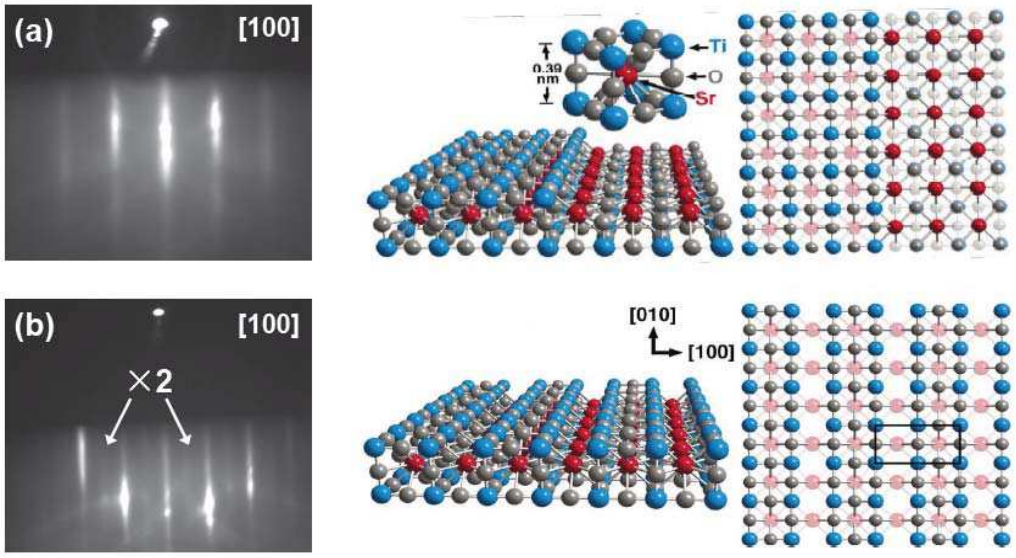


Figure III.1 : Diagrammes RHEED et structure de surface du (a) STO(001) non reconstruit (1×1) (b) STO(001) reconstruit (2×1)[71].

L'image AFM d'un substrat de STO traité chimiquement et thermiquement (recuit) (figure III.2) témoigne la présence d'une succession de terrasses planes, séparées par des marches atomiques de hauteur égale à une maille de $SrTiO_3$, confirmant ainsi que les plans terminaux de surface sont de même composition chimique (terminaison TiO_2).

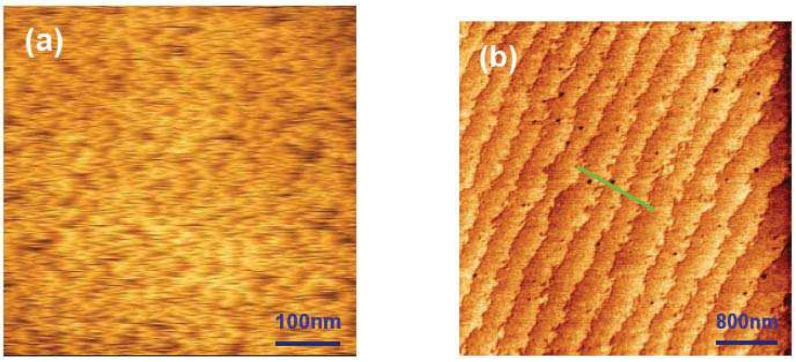


Figure III.2: Images AFM réalisés sur un substrat de STO (a) avant la préparation chimique et thermique (b) après la préparation chimique et thermique.

Croissance d'InP/STO

Après la préparation d'un substrat de STO telle que décrite précédemment, 3MC d'InP sont déposées à 430°C et à une vitesse de croissance de 0,2MC/s. Comme l'indique le RHEED et l'AFM, figure III.3, la croissance du semiconducteur est initialement 3D. L'image TEM indique que l'ilot d'InP se forme directement sur l'oxyde sans couche de mouillage, suivant le mode de croissance Vollmer-Weber. L'angle de contact de l'ilot est assez élevé, de l'ordre de 60°, indiquant une grande énergie d'interface[72]. Par ailleurs, aucun défaut étendu n'est détecté dans l'ilot, malgré son fort volume et les grands désaccords paramétriques mis en jeu (6,3%, voir la suite) entre l'InP et le STO.

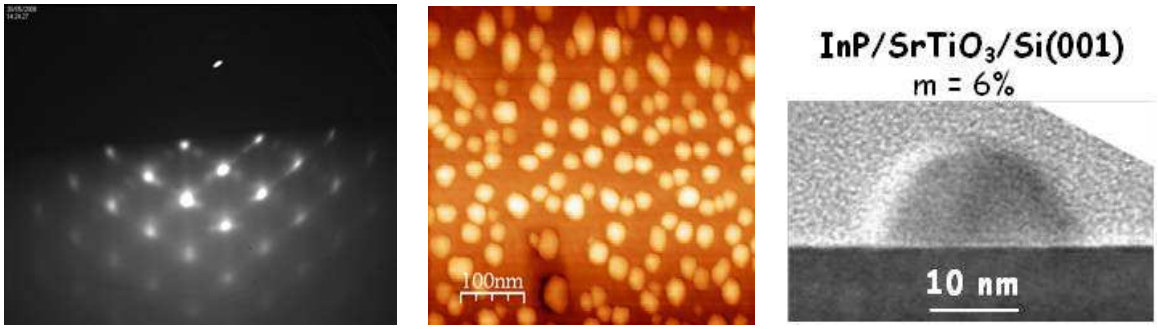


Figure III.3: Diagramme RHEED, Image AFM et coupe TEM d'un échantillon comportant 3MC d'InP déposées sur STO(001) à 430°C.

L'orientation cristallographique de l'InP sur le substrat de STO, telle que déduite du RHEED et du TEM est pour ces conditions de croissance :

-Hors plan : axe <001> de l'InP aligné avec l'axe <001> du STO (axe de croissance).

-Dans le plan de croissance : axe <110> de l'InP aligné avec l'axe <100> du STO.

Ainsi, le réseau de l'InP tourne de 45° par rapport à celui du STO. Cette relation d'épitaxie indirecte, identique à celle observée dans le cas de la croissance de STO/Si, conduit à un désaccord paramétrique effectif de 6.3%, bien inférieur au désaccord paramétrique de la relation d'épitaxie cube sur cube (de près de 50%).

III.2.2) Accommodation du désaccord paramétrique

Une analyse par RHEED a permis d'enregistrer *in-situ* l'évolution du paramètre de maille de l'InP au début de croissance sur STO(001). Cette analyse consiste à suivre sur le diagramme RHEED la distance entre la tâche transmise et l'une des tâches de diffraction du faisceau d'électron par les îlots en fonction du temps. Sur figure III.4, on peut voir que le semiconducteur prend son paramètre de maille massif dès que les tâches de diffraction apparaissent (après le dépôt d'environ 0,5Å d'InP).

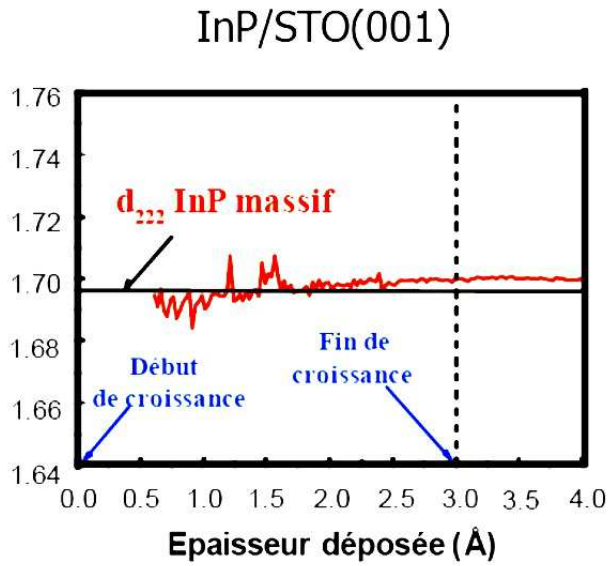


Figure III.4 : Evolution de la distance interréticulaire 222 de l'InP/STO(001) pendant les premiers stades de la croissance.

La figure III.5, montre une image TEM haute résolution de l'interface InP/STO associée à une image filtrée par transformée de Fourier sur laquelle on ne voit que les plans (200) du STO et les plans (220) de l'InP, qui sont alignés dans la direction de croissance. L'image TEM indique la présence d'un réseau de dislocations confinées à l'interface entre les deux matériaux (InP et STO). Par ailleurs, l'absence de défauts traversant la structure sur la figure témoigne d'un mécanisme autre que la relaxation plastique d'une contrainte dans une couche 2D par formation de dislocations traversantes. Sur l'image TEM, on dénombre une dislocation tous les 16 ou 17 plans (200) du STO, soit en moyenne une distance de Δ~64nm. Ces dislocations interfaciales accommodent un désaccord de maille effectif entre l'InP et le

STO de 6,08%, exactement égal au désaccord paramétrique entre l'InP et le STO à la température de croissance (6.09% si l'on tient compte de la différence entre les coefficients de dilatation thermique). Ce mécanisme, similaire à celui observé dans le cas du GaSb/GaAs[73], fait tout l'intérêt du système InP/STO : malgré un fort désaccord paramétrique, l'InP croît sur le STO avec son paramètre de maille massif sans contenir de défaut traversant lié à un quelconque mécanisme de relaxation plastique.

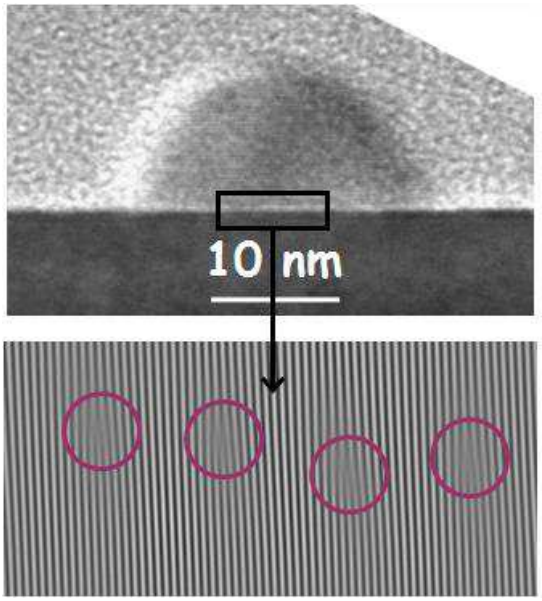


Figure III.5: Vue TEM en haute résolution de l'interface InP(001)/STO(001), image filtrée de la zone de l'interface en insert, mettant en évidence la présence de dislocations interfaciales (encerclées).

III.2.3) Relation d'épitaxie et orientation cristalline

Nous considérons ici deux échantillons de 100nm d'InP déposés sur STO(001). L'un des échantillons est épitaxié sur une surface STO(001) propre et non reconstruite, et l'autre est épitaxié sur une surface STO(001) propre et reconstruite (2x1). Les deux échantillons ont été préparés dans les mêmes conditions de croissance : température de croissance de 410°C, pression de phosphore de $4x10^{-6}$ Torr et vitesse de croissance de 0,2MC/s. Les clichés RHEED relevés après la croissance de ces deux échantillons (figure III.6) montrent que l'InP épitaxié sur STO non reconstruit est orienté (111), alors que l'InP épitaxié sur STO(001) reconstruit (2x1) est orienté (001).

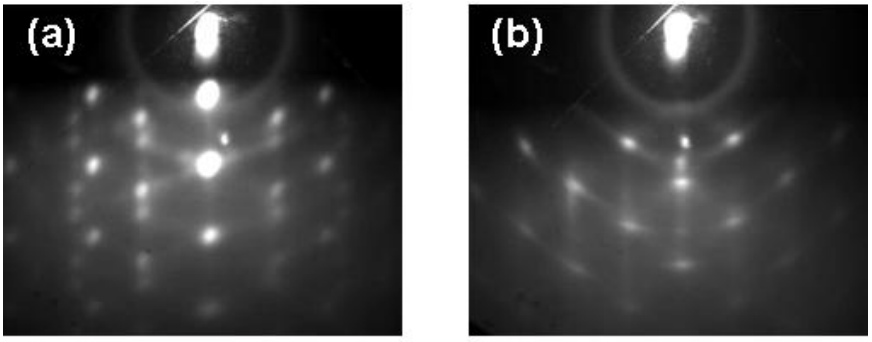


Figure III.6: Diagrammes RHEED relevés après croissance de 100nm d'InP épitaxié sur (a) STO(001) non reconstruit et (b) STO(001) reconstruit.

Des figures de pôle enregistrées pour les réflexions 111 de l'InP ont été obtenues par diffraction des rayons X (XRD) pour deux échantillons réalisées dans des conditions équivalentes à celles décrites ci-dessus, comprenant un dépôt d'InP de 100 nm (figure III.7, collaboration L. Largeau, LPN). La figure de pôle de l'échantillon épitaxié sur STO non reconstruit présente un pic central intense indiquant que l'InP est orienté (111) sur la surface STO orientée (001). Un ensemble de 12 pics est détecté à ψ=70,5°, correspondant à l'angle entre deux familles de plans {111} dans la structure blende de zinc de l'InP, autrement dit, l'InP est orienté (111) sur le STO(001). De plus, les plans (111) présentent une symétrie d'ordre 6 dans l'InP. La présence d'une symétrie d'ordre 12 sur la figure, indique la coexistence de deux orientations dans le plan d'InP, ces orientations définies par [110]InP//[100]STO et [110]InP//[010]STO (la coexistence de ces deux orientations conduit à l'existence de domaines de phase dans l'InP).

La figure de pôle de l'échantillon épitaxié sur STO(001) reconstruit (2x1) diffère largement de la précédente. En effet, on peut observer un jeu de 4 pics intenses à ψ=54,7°, correspondant à l'angle entre les plans (001) et (111) dans la structure d'InP. Ces éléments indiquent que l'InP est majoritairement orienté (001) dans cet échantillon. Par ailleurs, la figure de pôle montre également que la croissance d'InP est bidomaine, avec l'InP alignant ses directions [110] dans le plan de croissance aux directions [100] et [010] de la surface (001) du STO.

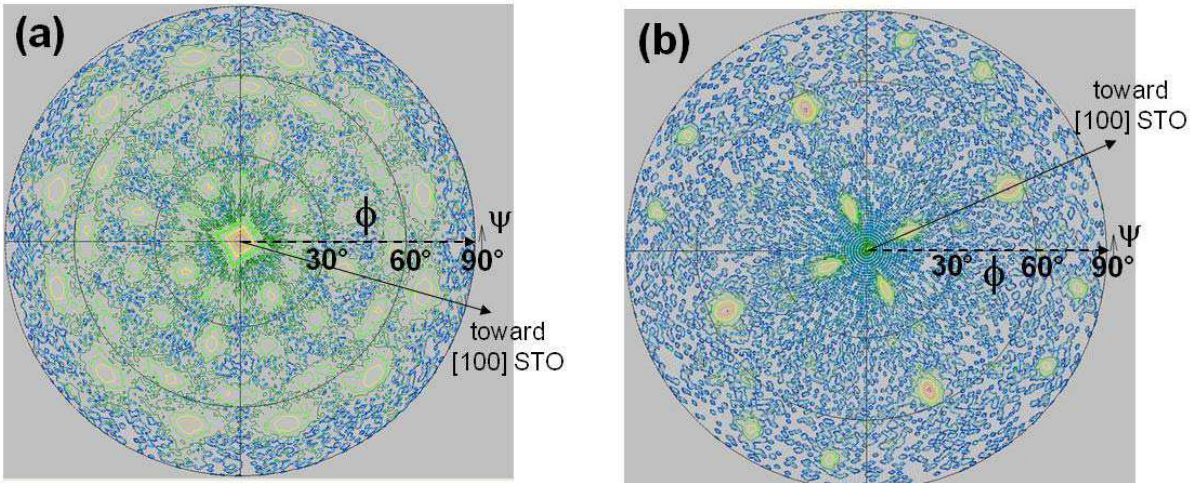


Figure III.7 : Figures de pôles 111 observées par diffraction de rayons X sur des couches d'InP epitaxiées sur STO (001) non reconstruit (a) et sur STO(001) reconstruit (b).

Ces analyses RHEED et XRD montrent respectivement la compétition entre deux principales orientations cristallines (001) et (111) pour l'InP épitaxié sur STO(001) et la relation d'épitaxie spécifique à chacune de ces orientations, voir figure III.18. Pour les deux orientations (111) et (001), la mise en place d'une relation d'épitaxie indirecte permet de réduire le désaccord de maille effectif, qui sinon aurait été supérieur à 50% pour une croissance directe « cube sur cube ». Les îlots d'InP orientés (111) présentent par ailleurs un fort twist dans le plan (voir RHEED Fig.III.6.a) ce qui rend difficile leur coalescence pour former des couches 2D d'InP/STO. Pour atteindre cet objectif, il est donc nécessaire de pouvoir contrôler une orientation (001) des îlots d'InP.

Conclusion

Dans cette section, on a vu que la forte hétérogénéité entre l'InP et le STO conduit à une croissance initialement 3D et à un mode d'accommodation spécifique du désaccord de maille, par formation d'un réseau de dislocations confinées à l'interface. Ce mécanisme d'accommodation ne s'accompagnant pas d'une relaxation plastique d'une couche initialement contrainte, ne produit pas de dislocations traversantes, ce qui constitue l'intérêt principal de l'utilisation de templates de STO/Si pour l'intégration monolithique d'InP et d'autres semiconducteurs III-V sur silicium. Cependant, d'autres études sont à mener pour contrôler l'orientation du semiconducteur sur l'oxyde, ainsi que son mode de croissance afin

d'optimiser la coalescence des îlots produits et réduire le plus possible les éventuels défauts dans les couches 2D.

III.3) Contrôle de l'orientation et conditions de croissance

III.3.1) Description des deux orientations

Le motif de base pour les réseaux cristallins des III-V et de Ge est un tétraèdre. Pour un semiconducteur orienté (111) sur STO, la configuration interfaciale la plus probable est illustrée sur figure III.8, et consiste en une liaison interfaciale par tétraèdre entre le semiconducteur et l'oxyde. A l'inverse, deux liaisons interfaciales par tétraèdre entre le semiconducteur et l'oxyde conduisent à une orientation (001) du semiconducteur. Par ailleurs, dans le cas des III-V, il est probable que les liaisons d'interface soient de type III-O et non V-O, les oxydes d'éléments III étant bien plus stables que les oxydes d'éléments V[74 75].

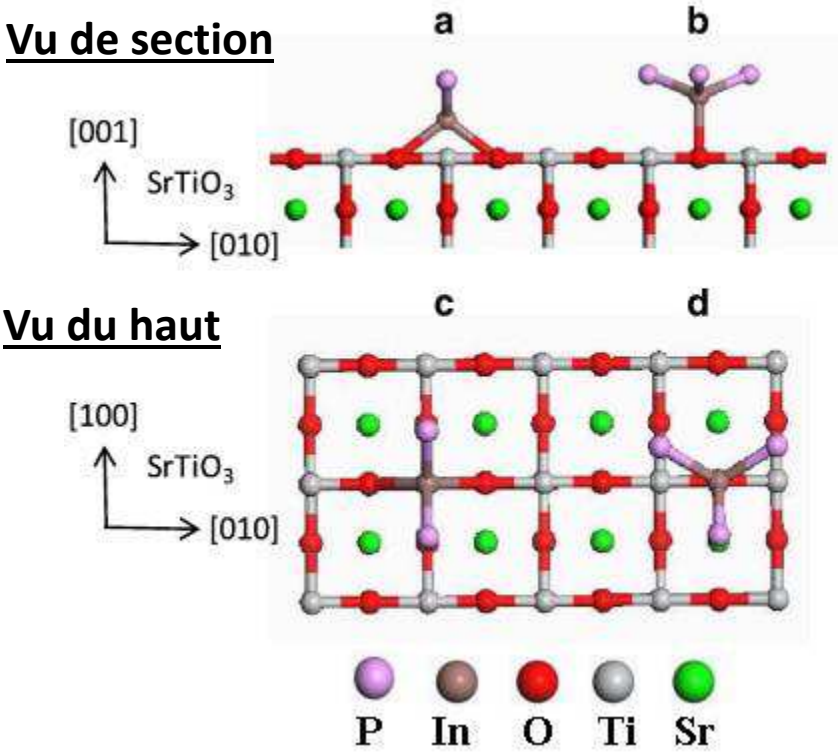


Figure III.8 : InP orienté (001) et (111) sur STO(001).

III.3.2) Etude de désorption de Ge par XPS et RHEED

Afin de mieux comprendre la compétition entre les orientations (111) et (001), nous avons réalisé des expériences de désorption de dépôt de Ge sur des substrats de STO. Ces expériences ont été suivies par spectroscopie de photoémission (XPS) sur la ligne TEMPO du synchrotron à Soleil (collaboration M. El-Kazzi, M. Silly et F. Sirotti). Cette ligne est équipée d'un détecteur ultrarapide monté sur une chambre ultravide équipée d'un porte échantillon chauffant. Une autre chambre sous vide connectée à la chambre de mesure permet de déposer du germanium. Le dépôt d'InP n'étant pas disponible dans cette chambre, les expériences ont été menées sur du Ge dont nous avons montré par ailleurs qu'il présentait le même comportement que l'InP en termes de compétition entre orientations (111) et (001) sur substrat de STO. Nous avons donc déposé à température ambiante 0.5 MC de Ge sur une surface de STO reconstruite (2x1), puis nous avons transféré sous vide l'échantillon dans la chambre de mesure. Nous avons ensuite procédé au chauffage progressif de l'échantillon, tout en mesurant par XPS le niveau de cœur Ge3d du germanium. Le résultat de ces mesures est présenté sur figure III.9.

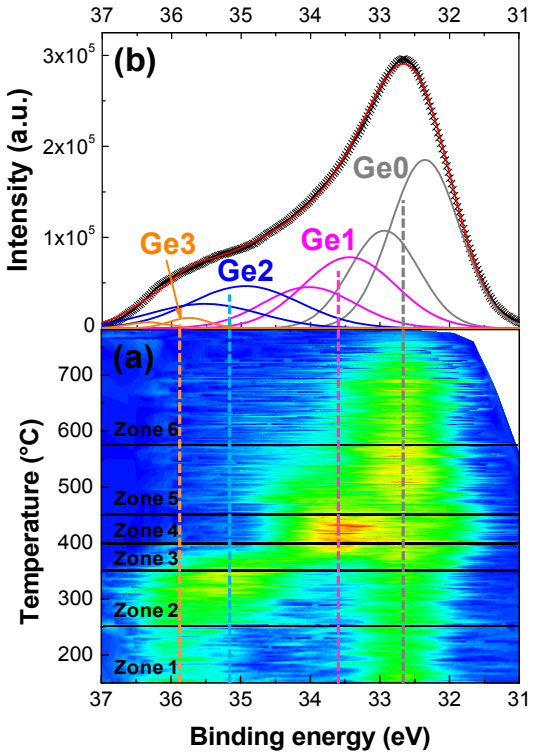


Figure III.9 : (a) Evolution du niveau de cœur Ge3d en fonction de la température du recuit. (b) Spectre de photoémission artificiel obtenu en sommant tous les spectres individuels obtenus aux différentes températures.

La cartographie de la figure III.9(a) montre une évolution claire du niveau de cœur Ge3d en fonction de la température de recuit. Le spectre artificiel de la figure III.9(b), obtenu en sommant les spectres individuels aux différentes températures, a été fitté avec fonctions Voigt après soustraction d'un fond Shirley, ce qui permet d'identifier 4 composantes distinctes correspondant à 4 environnements chimiques pour les atomes de Ge. Le pic Ge0 correspond aux atomes de Ge dans leur configuration « massive » (entourés de 4 atomes de Ge), et les composantes Ge1, Ge2 et Ge3 correspondent à des atomes de Ge d'interface présentant 3 environnements chimiques différents. La position de ces pics d'interface, décalée vers les hautes énergies de liaison par rapport au pic massif, montre que le Ge se lie avec le STO par des liaisons avec les atomes d'oxygène de surface. Les pics Ge1, Ge2 et Ge3 correspondent globalement à des atomes de Ge avec des états d'oxydation Ge^{+}, Ge^{2+} et Ge^{3+} respectivement.

L'évolution de l'environnement chimique du Ge pendant le recuit connait 6 grandes phases, notées zones 1-6 sur la figure III.10.

La figure III.10, correspond aux spectres XPS obtenus en additionnant les spectres individuels relevés dans ces 6 zones de températures.

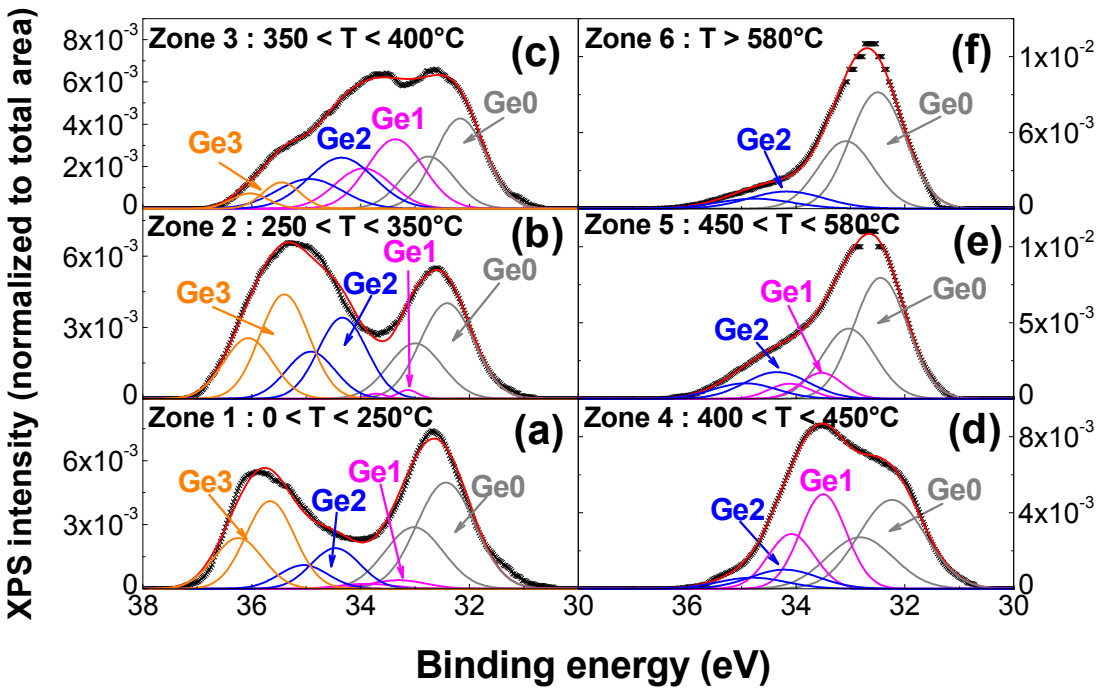


Figure III.10: Spectres XPS obtenus par sommation des spectres individuels dans les 6 zones indiquées sur la cartographie de la Figure III.9(a).

Dans la zone 1 (T<250°C), on détecte Ge3, Ge2 et Ge0. Dans la zone 2 (250°C<T<350°C), le Ge3 atteint son maximum pendant que Ge2 augmente. Dans la zone 3 (350°C<T<400°C), la composante Ge3 diminue pendant que Ge2 augmente et Ge1 apparaît. Dans la zone 4 (400°C<T<450°C), Ge3 disparaît en faveur de Ge2 qui est à son maximum, Ge1 est encore présent. Dans zone 5 (450°C<T<580°C), les mêmes composantes de Ge sont détectées mais l'intensité de Ge1 a fortement baissé. Cette tendance continue au-delà de 580°C (zone 6), où Ge1 n'est plus détecté. Uniquement Ge2 et Ge0 restent.

Afin de détecter d'éventuelles corrélations entre cette évolution de l'environnement chimique des atomes de Ge d'interface et la cristallographie du dépôt de Ge, nous avons reproduit cette expérience de désorption au laboratoire dans un réacteur d'EJM, en suivant l'évolution du diagramme RHEED (tension à 30KV) pendant la désorption du germanium. Pour ce faire, nous avons déposé dans le réacteur 0.5MC de Ge sur une surface de STO reconstruite (2x1), et nous avons procédé au chauffage progressif de l'échantillon tout en enregistrant le diagramme RHEED.
La figure III.11 résume ces résultats.

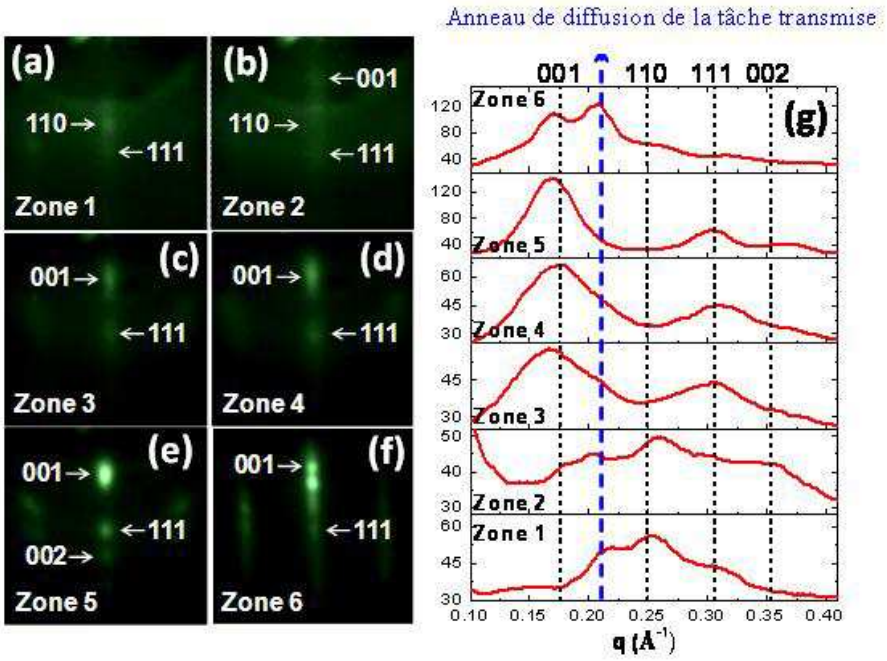


Figure III.11 : (a-f) : Clichés RHEED enregistrés pendant le processus de désorption de Ge le long de l'azimut [100] de la couche STO dans les six zones d'intérêt indiquées sur la cartographie XPS de Figure III.9(a). (g) : Profils d'intensité extraits de ces clichés RHEED, (ligne de coupe le long de la tige de diffraction (0,0)).

Dans la zone 1, le diagramme RHEED est flou avec un fond assez brillant indiquant la présence de Ge amorphe. Le profil d'intensité témoigne la présence des deux orientations (110) et (111) d'îlots Ge. Dans la zone 2 (250°C<T<350°C), le fond est encore brillant indiquant qu'une partie du Ge est encore amorphe. Le pic de diffraction (110) du Ge disparaît progressivement pendant que le pic de diffraction (001) du Ge apparaît progressivement, ce qui correspond à la disparition des îlots orientés (110) et la formation des îlots (001). Dans la zone 3 (350°C<T<400°C), l'intensité du fond du diagramme RHEED diminue progressivement pendant que l'intensité des tâches de diffraction augmente, indiquant que le Ge amorphe recristallise. La tâche de diffraction (110) n'est plus détectée et deux principales familles d'îlots (001) et (111) de Ge coexistent. Dans la zone 4 (400°C<T<450°C), le diagramme RHEED reste globalement inchangé. Dans la zone 5 (450°C<T<580°C), l'intensité de la tâche de diffraction (001) augmente visiblement par rapport à celle de la tâche (111), indiquant que le volume du Ge orienté (001) augmente par rapport à celui du Ge orienté (111). Dans la zone 6 (T>580°C), la désorption du Ge domine et les raies de diffraction du STO sont à nouveau détectées. L'intensité de la tâche de diffraction (111) diminue beaucoup plus rapidement que celle de la tâche (001) et donc les îlots orientés (001) sont les seuls à exister avant la désorption complète du Ge.

Afin de corréler l'orientation cristallographique des îlots Ge (mesurée par RHEED) avec l'environnement chimique du Ge à l'interface (mesurée par XPS), les variations d'intensité des réflexions RHEED et des composantes du niveau du cœur du Ge3d avec la température du recuit sont comparées sur figure III.12.

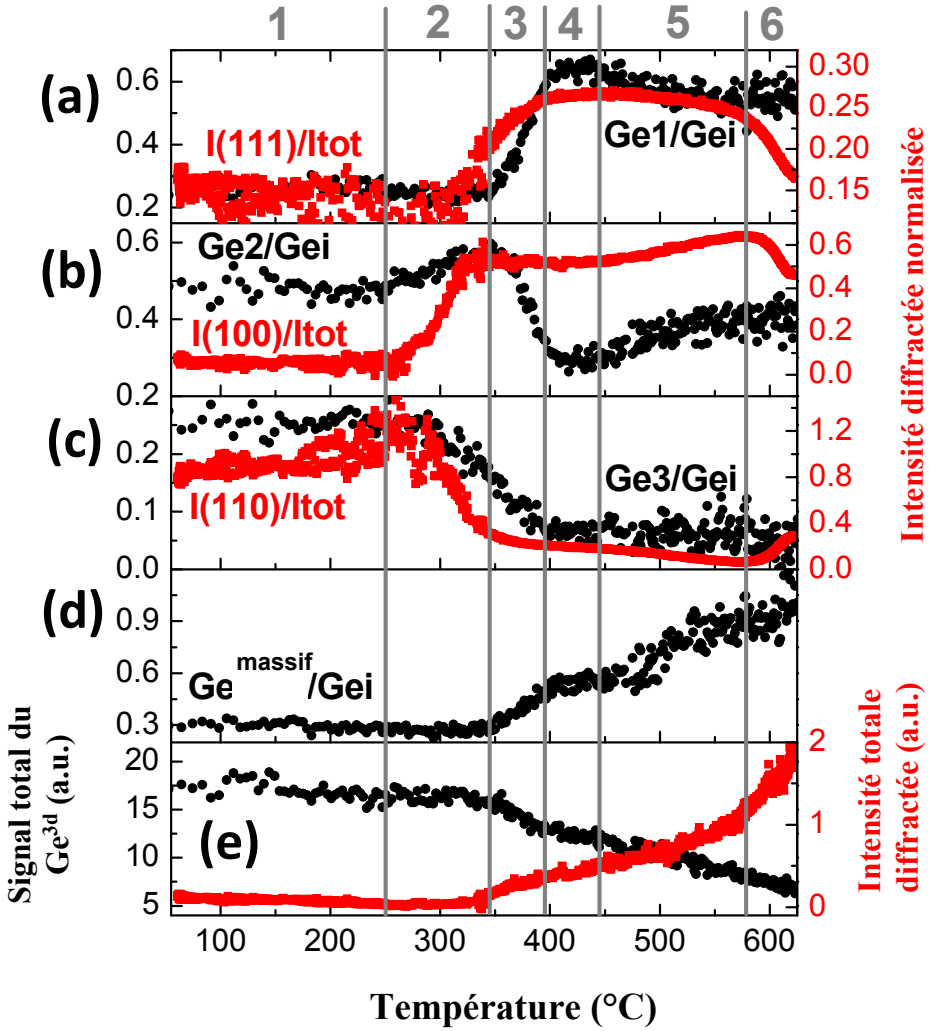


Figure III.12: Evolution de l'intensité des différents spots RHEED (courbes rouges) et de l'intensité des composantes des niveaux de cœur Ge3 (courbes noires,) en fonction de la température du recuit pendant les expériences de désorption. Les intensités RHEED sont normalisées à l'intensité diffractée totale (elle-même tracée sur le panneau (e)), les intensités XPS sont normalisées au signal d'interface total (Gei = Ge1+Ge2+Ge3). Les numérotations 1 à 6 sur le haut de la figure correspondent aux 6 zones de températures indiquées dans la cartographie XPS de figure III.9(a).

La figure III.12 indique que l'orientation cristallographique du Ge est visiblement corrélée à un changement dans l'environnement chimique à l'interface : dans la zone 2 (250°C<T<350°C), la diminution du signal du Ge3 est corrélée à la diminution de l'intensité de la tâche de diffraction (110) du Ge, et l'augmentation du signal du Ge2 est corrélée à une augmentation de l'intensité de la tâche de diffraction (100) du Ge. Similairement, dans la zone 3 (350°C<T<400°C), l'augmentation du signal du Ge1 est visiblement corrélée à une

augmentation de l'intensité de la tâche de diffraction (111) du Ge, et la diminution du signal de Ge2 est corrélée à un ralentissement de l'augmentation de l'intensité de la tâche (100) du Ge. Encore dans les zones 4 et 5, les intensités du Ge1 et Ge(111) ainsi que celles du Ge2 et Ge(100) présentent des tendances similaires. L'analyse ici permet d'associer orientation cristalline et environnement chimique du Ge à l'interface pour les trois différents types d'îlots de Ge. On a les corrélations suivantes :

- Îlots de type A : Îlots orientés (111) et environnement chimique Ge1 à l'interface.

- Îlots de type B : Îlots orientés (001) et environnement chimique Ge2 à l'interface.

- Îlots de type C : Îlots orientés (110) et environnement chimique Ge3 à l'interface.

Suite à ces corrélations, on peut dire que dans la zone 1 (T>250°C), le RHEED indique la présence d'îlots de types A et C, ce qui est en accord avec la détection des signaux XPS du Ge1 et Ge3. Malgré l'absence des îlots de types B, l'XPS (figure III.10) indique la présence d'une proportion importante d'atomes de Ge ayant l'environnement chimique Ge2. Ces atomes sont attribués à la phase amorphe du Ge, dont la présence est attestée par la détection d'un fond brillant du RHEED jusqu'à 350°C. Les profils dans la figure n'évoluent pas jusqu'à environ 250°C. A ce stade, la proportion des îlots de type C commence à diminuer (diminution de l'intensité de la tâche (110)) simultanément avec le signal XPS du Ge3. En même temps, le signal XPS de Ge2 et l'intensité de la tâche (001) augmentent, indiquant la formation des îlots (001) (type B). Les îlots type C se transforment en îlots type B jusqu'à la disparition complète des îlots type C à ~400°C. Il faut noter que ce processus se déroule à mouillage constant, comme la proportion Ge_{massif}/Gei ne varie pas dans la plage de température correspondante.

A 350°C, l'intensité totale diffractée commence à augmenter considérablement, indiquant que la phase Ge amorphe commence à recristalliser. A la même température, le signal XPS du Ge2 diminue assez brusquement, confirmant que les atomes de Ge dans la phase amorphe au-delà de 350°C possèdent un environnement chimique Ge2, ce qui montre aussi que cet environnement change durant la recristallisation. La recristallisation se déroule en même temps qu'une augmentation brusque de l'intensité (111) du RHEED et du signal XPS du Ge1, indiquant que le Ge amorphe recristallise en formant des îlots (111) du type A. Ce processus

finit à ~400°C. Sur la même plage de température (350°C<T<400°C), la proportion d'îlots type B orientés (001) se stabilise selon le RHEED, dû à une raréfaction progressive des îlots type A. La proportion Ge_{massif}/Gei augmente considérablement pendant la formation des îlots type A, indiquant que le démouillage est favorable à de tels îlots.

Entre 400°C et 450°C, la configuration de surface reste stable. A ~450°C, les signaux du RHEED et XPS correspondant aux îlots type A commencent à diminuer, pendant que le RHEED indique une légère augmentation du volume des îlots type B. Ceci suggère qu'une proportion du matériau formant les îlots type A est transférée aux îlots type B, et que ce processus est accompagné par un démouillage notable des îlots (confirmé par l'augmentation du signal de Ge_{massif}/Gei). A la fin, au-delà de 580°C, la désorption des îlots types B commence, comme indiqué par la diminution de l'intensité de la tâche (001) du RHEED, et la désorption des îlots type A accélère considérablement. Un schéma du processus de désorption des îlots de Ge est présenté sur figure III.13.

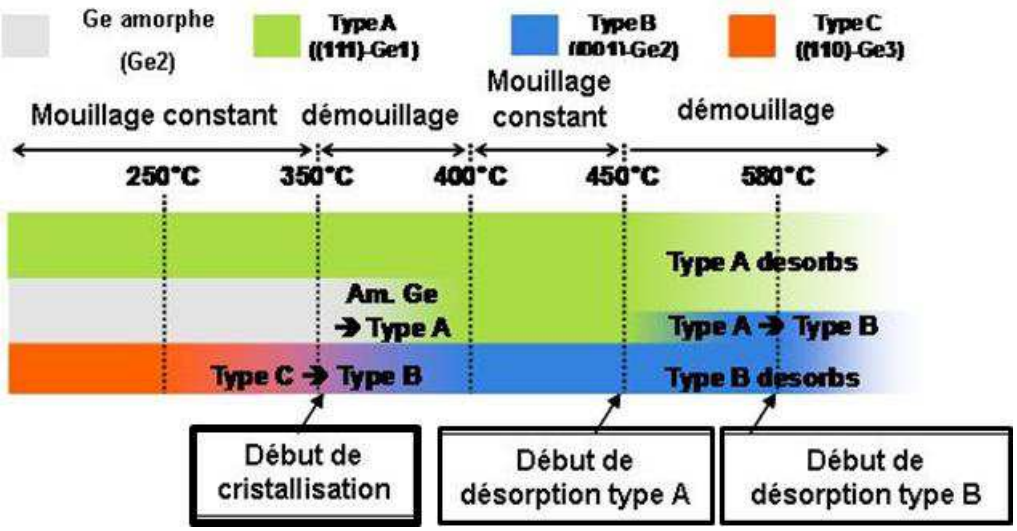


Figure III.13 : Schémas du processus de désorption.

A première vue, la formation des îlots (111) est surprenante, à cause du manque de correspondance cristallographique entre le plan (111) du Ge et le plan (001) du STO (voir III.2.3). Par ailleurs, une relation d'épitaxie claire existe entre Ge(001) et STO (une rotation de 45° de la maille du Ge par rapport à celle du STO autour de la normale à la surface), conduisant à un désaccord effectif de maille de 2,3%. Malgré cela, les îlots (111) du Ge sont détectés sur une large plage de température (de la température ambiante jusqu'au-delà de 580°C). Par ailleurs, la recristallisation du Ge à partir de 350°C conduit principalement à la

formation d'îlots (111), même si le Ge amorphe présente un environnement chimique de Ge2 correspondant à celui du Ge(001), et non à Ge(111). Alors que clairement moins favorables que les îlots (001) du point de vue de l'interface, les îlots (111) peuvent être plus favorables d'un point de vue de surfaces libres. En effet, l'énergie de surface des facettes du Ge(001) est supérieure à celle des facettes du Ge(111) (γ_{001} = 1,71 J.m^{-2} et γ_{111} = 1,3 J.m^{-2} pour les plans non reconstruits de Ge(001) et Ge(111)). Ceci peut induire une énergie de surface globale plus faible pour les îlots (111) dans le cas où les îlots présentent une forme tronquée impliquant une facette du haut parallèle au plan d'interface, dû à une énergie plus faible de cette facette par rapport à celle des îlots (001). En d'autres termes, une énergie plus faible de surface libre peut stabiliser les îlots (111) malgré une mauvaise correspondance d'interface, à condition que l'adhésion d'interface soit suffisamment faible (forte adhésion d'interface conduit à une orientation d'îlots purement imposée par le substrat). Le démouillage marqué de la zone 3 associé à la formation des îlots (111) du type A est une autre indication que ces îlots sont stabilisés par l'énergie relativement faible de leurs surfaces libres. En plus, nos résultats expérimentaux indiquent qu'au-delà de 450°C, les îlots type A deviennent instables et cette proportion du matériau composant ces îlots est transférée aux îlots type B. Ceci est attribué à la faible énergie d'adhésion des îlots type A : Au-delà de 450°C, l'énergie thermique pourrait provoquer le détachement des atomes de Ge du bord des plans de base des îlots type A, conduisant à une diminution du volume d'îlots et à une augmentation de leur rapport d'aspect. Une partie de ces atomes détachés s'évapore de la surface comme indiqué par la diminution du signal XPS, mais une proportion d'eux atteint des îlots (001) du type B après diffusion sur la surface, conduisant à une augmentation de leur volume.

Cette étude montre que les îlots (111) sont formés sur STO(001) malgré leur configuration interfaciale défavorable, grâce à la plus faible énergie de leurs facettes libres. Cette caractéristique est très spécifique des systèmes de faibles énergies d'adhésion, pour lesquels le substrat interagit faiblement avec le matériau en croissance. Ils expliquent pourquoi, dans le cas de l'InP, la reconstruction (2x1) du STO favorise une orientation (001) (section III.2.3) : la surface (2x1) du STO est bien plus réactive que la surface non reconstruite[76 77], ce qui conduit à une adhésion plus forte de l'InP sur cette surface. Ceci tend à stabiliser les îlots (001) par rapport aux îlots (111), car l'adhésion l'emporte sur l'énergie des facettes libres des îlots.

III.3.3) Influence de la température de croissance et du rapport V/III

Nous montrons dans cette partie qu'en plus des reconstructions de surface du STO, les paramètres de croissance telle la température de croissance (T) et la pression d'élément V (Pv) influencent sensiblement l'orientation du semiconducteur. Nous étudierons l'effet de la température de croissance dans le cas du système InP/STO, et l'effet du rapport V/III dans le cas du système GaAs/STO, car il est plus marqué pour ce système que pour le système InP/STO.

III.3.3.a) Influence de la température de croissance : système InP/STO

En vue d'étudier l'effet de la température de croissance sur l'orientation d'îlots d'InP, nous avons réalisé une série d'échantillons d'InP/STO à différentes températures de croissance. L'InP a été déposé sur surface de STO(001) propre et reconstruite (2x1). Nous avons fait varier la température de croissance de 330°C à 550°C. Pour cette série, la vitesse de croissance était de 0,2MC/s, la pression de phosphore de $4x10^{-6}$ Torr et 3MC d'InP ont été déposées.

Analyse RHEED

La figure III.14 présente les clichés RHEED relevés le long de l'azimut [001] du STO(001) après dépôt d'InP à différentes températures de croissance.

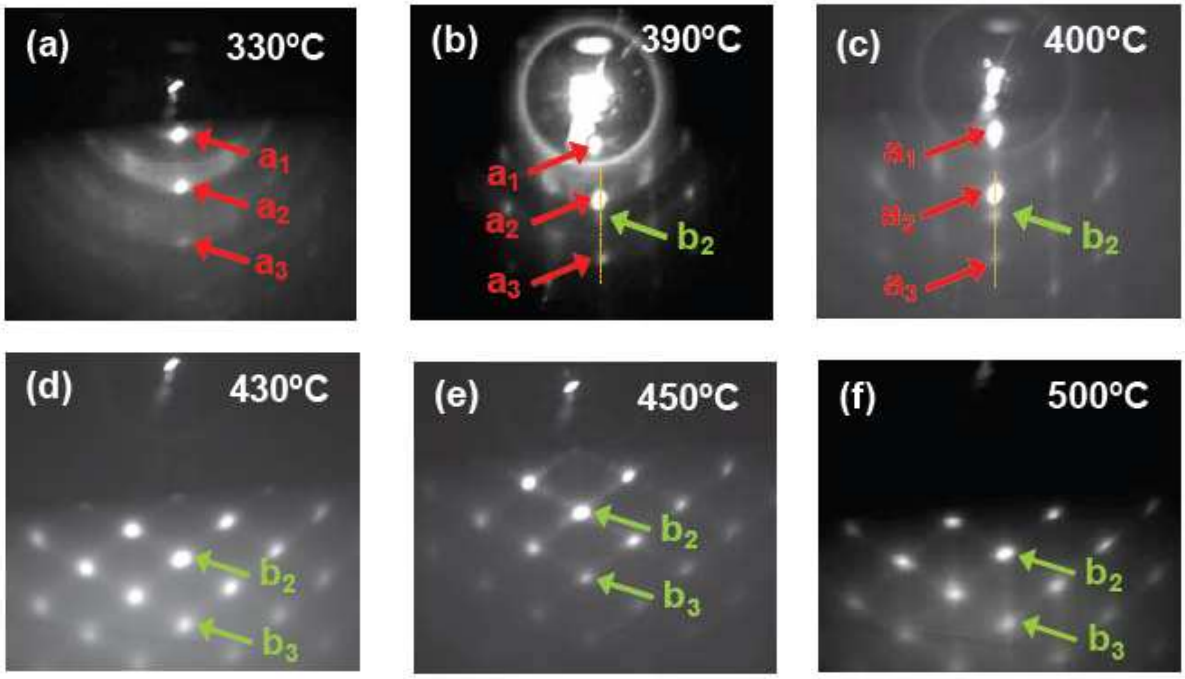


Figure III.14 : (a)-(f) Diagrammes RHEED relevés après le dépôt de 3MCs InP sur STO(001) à différentes températures de croissance.

L'allure générale des clichés RHEED dépend de la température de croissance. En effet :

- A 330°C, figure III.14(a), le jeu de tâches de diffraction indexé par la lettre 'a' résulte de la diffraction des îlots InP orientés (111), indiquant donc que les îlots sont majoritairement orientés (111). De plus, la présence des anneaux, caractéristiques des matériaux polycristallins, témoigne une forte tendance à la polycristallinité.

- A partir de 390°C, un autre jeu de tâches de diffraction indexé par la lettre 'b' apparaît, ce groupe de tâches résulte de la diffraction des îlots orientés (001). Entre 390°C et 400°C, on constate donc la coexistence des deux orientations (111) et (001), avec l'intensité des tâches correspondant à l'orientation (001) qui augmente avec la température ce qui indique une augmentation du nombre des îlots orientés (001) avec la température.

- A partir de 430°C, la signature des îlots orientés (111) a disparu du RHEED, et les îlots sont uniquement orientés (001).

Cette première analyse montre que l'orientation de l'InP dépend de la température de croissance.

Analyse XRD

Afin de confirmer cette évolution de l'orientation en fonction de T, les deux échantillons de 3MC d'InP/STO épitaxiés à 390 et 400°C, ainsi qu'un troisième épitaxié à 500°C ont été étudiés par diffraction des rayons X. Nous avons effectué des mesures de diffraction dans le plan sur ces échantillons. La réflexion 220 de l'InP a été mesurée en incidence rasante. Dans le cas d'îlots orientés (001), cette réflexion est détectée uniquement le long des azimuts <100> du STO. Dans le cas d'îlots orientés (111), la réflexion 220 de l'InP est également détectée le long des azimuts <100> du STO, mais elle est également détectée à 30° et 60° de ces azimuts dans le plan de croissance, étant donnée la symétrie d'ordre 12 de l'InP orienté (111) « bidomaine » (voir III.2.3). Pour déterminer l'orientation des îlots d'InP sur STO, il suffit donc d'effectuer des mesures de la réflexion 220 le long de l'azimut [100] du STO et à 30° de cet azimut, ce que nous avons fait pour les échantillons épitaxiés à 390, 400 et 500°C (figure III.15).

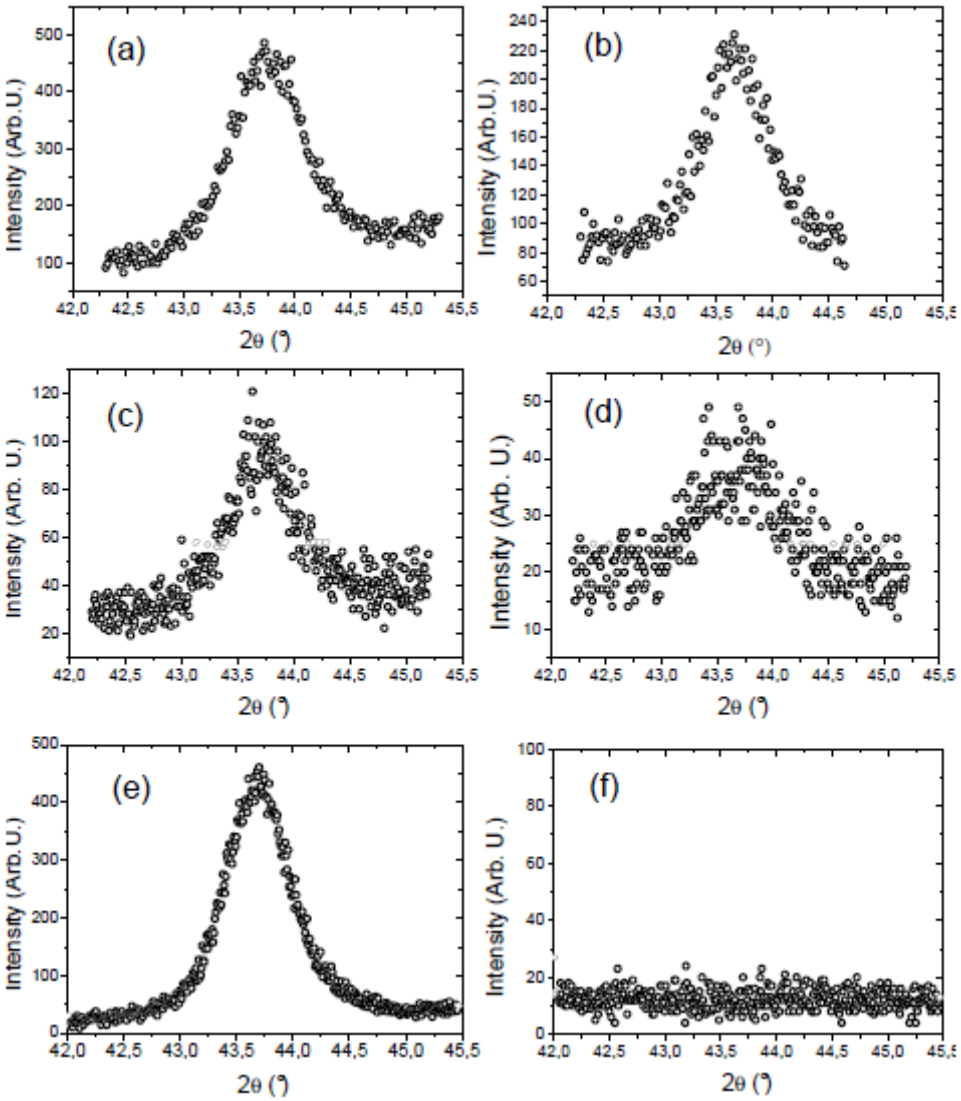


Figure III.15 : (a-f) : mesures XRD dans le plan de la réflexion 110 de l'InP le long de l'azimut [100] du STO et à 30° de cet azimut, pour les échantillons épitaxiés à 390°C, 400°C et 500°C. Echantillon à T=390°C : (a) (phi=0°) et (b) (phi=30°), échantillon à T=400°C : (c) (phi=0°) et (d) (phi=30°), et échantillon à T=500°C : (e) (phi=0°) et (f) (phi=30°).

Ces résultats confirment ceux du RHEED présentés ci-dessus : à 390°C, les deux orientations InP(001) et InP(111) sont détectées en proportions à peu près égales (puisque le long de l'azimut [100] du STO les 2 contributions sont mesurées simultanément et que le rapport d'intensité entre les deux pics est de l'ordre de 2. A 400°C, l'orientation (001) de l'InP est très fortement majoritaire, et à 500°C les îlots orientés (111) ne sont plus détectés du tout en diffraction des rayons X. L'augmentation de la température de croissance favorise donc les îlots orientés (001) par rapport aux îlots orientés (111).

Analyse AFM

Une série d'échantillons d'InP/STO a été épitaxiée dans les conditions décrites précédemment en faisant varier la température de croissance entre 300 et 500°C. Ces échantillons ont été analysés par AFM. La figure III.16 (a, d, c et d) montre les images obtenues pour les échantillons épitaxiés à 300, 400, 500 et 430°C. ,

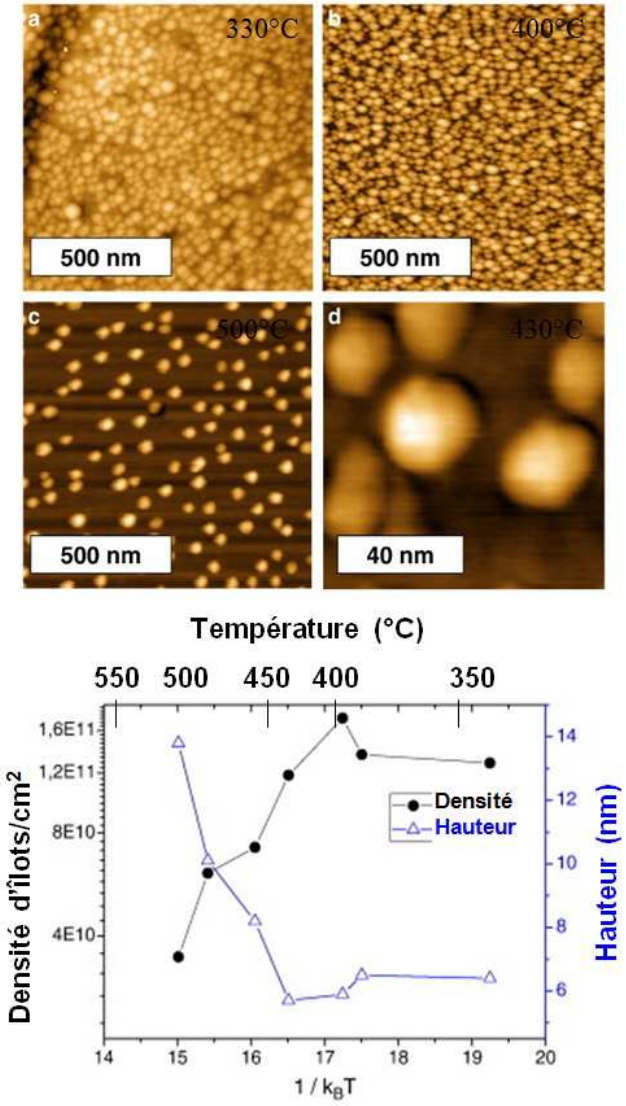


Figure III.16 : Images AFM des îlots d'InP/STO épitaxiés à (a) 330°C (b) 400°C (c) 500°C et (d) 430°C. (e) : Evolution de la densité d'îlots et de leur hauteur en fonction de la température.

A partir de ces images AFM ont été extraites les évolutions de la densité d'îlots et de leur hauteur moyenne en fonction de la température de croissance. Ces évolutions sont représentées sous forme de diagramme d'Arrhenius sur figure.III.16 (e). La densité d'îlots est

constante jusqu'à 400°C, puis diminue globalement au-delà de 430°C. De même, la hauteur des îlots est constante jusqu'à 400°C, et augmente globalement au-delà de 430°C. Ce comportement est conforme à celui attendu pour une croissance limitée par la cinétique, et résulte de l'augmentation de la longueur de diffusion des adatomes quand la température augmente, qui conduit à une diminution de la densité d'îlots et à une augmentation de leur hauteur. Cependant, on observe aux environs de 390°C, température de transition entre l'orientation (111) et l'orientation (001) de l'InP, un décrochement dans les courbes de variation de la hauteur et de la densité (augmentation brutale de la densité et diminution brutale de leur hauteur quand la température augmente). Ces décrochements sont dus à l'apparition des îlots (001) : comme expliqué dans la section III.3.1, l'adhésion de ces îlots est plus forte que celle des îlots (111). En conséquence, la longueur de diffusion des adatomes de surface donnant lieu à la formation des îlots (001) est plus courte, et ces îlots sont donc plus denses et moins hauts que les îlots (111).

III.3.3.b) Influence de la pression d'élément V : système GaAs/STO

En vue d'étudier l'effet de la pression des éléments V sur l'orientation du semiconducteur, nous avons élaboré une série d'échantillons GaAs/STO épitaxiés sous différents flux d'As. La même étude a été faite pour des échantillons d'InP/STO, mais les résultats étant moins clairs, nous préférons présenter ici l'étude concernant le GaAs/STO. Les tendances observées pour les deux systèmes de matériaux sont cependant identiques. Les échantillons ont été épitaxiés sur une surface de STO(001) reconstruite (2×1). Pour cette étude, nous avons fait varier la pression d'As entre 1.2×10^{-7} et 1.0×10^{-5} Torr. Les autres paramètres de croissance étaient conservés à l'identique pour tous les échantillons : T=430°C, v=0.2MC/s, 3MC de GaAs déposées.

Analyse RHEED

Des clichés RHEED selon l'azimut [100], figure III.17, ont été enregistrés après le dépôt de GaAs sur STO(001) à différentes pressions d'As. L'allure de ces clichés est visiblement liée à la pression d'As. En effet, on peut noter que :

- Pour $P_{As}<3.2\times10^{-6}$ Torr (figure III.17(a)-(d)), le RHEED est marqué par la présence de tâches de diffraction indexées par 'a', figure III.17(a), correspondant à la diffraction d'îlots GaAs orientés (001). Ces ilots présentent deux orientations disctinctes, les orientations dans le plan sont définies par GaAs [110]//STO [100] et GaAs [110]//STO [010].

- De nouvelles tâches apparaissent pour $P_{As}>3.2\times10^{-6}$ Torr (fig.III 17(e)-(h)). Ces tâches indexées par 'b', figure III.17(e), correspondent à la diffraction des îlots orientés (111), avec [110] GaAs// [100] STO et [-221] GaAs// [010] STO dans le plan de croissance.

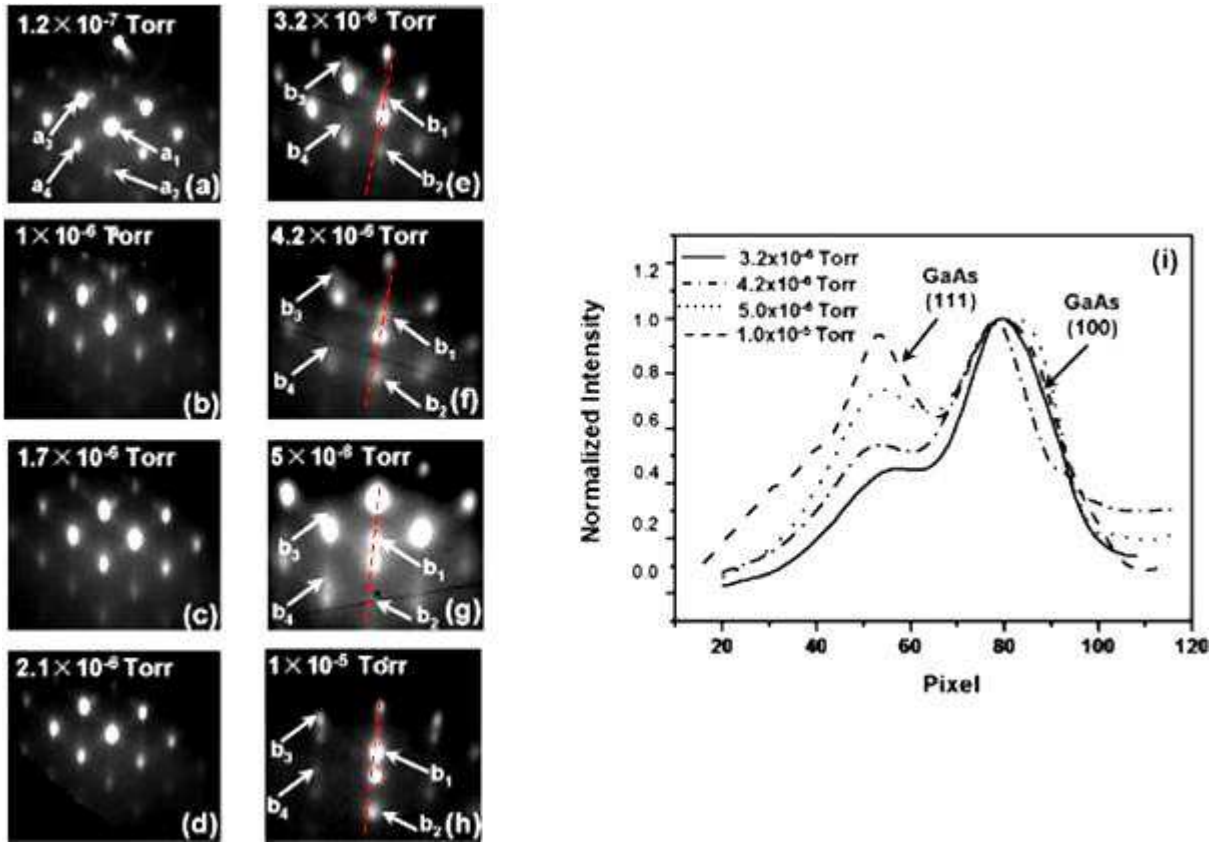


Figure III.17: (a)-(h) Diagrammes RHEED relevés après le dépôt de 3MC de GaAs sur STO(001) sous différente pression d'As. (i) Profils d'intensité extraits des clichés RHEED (e) à (h) le long des lignes pointillées.

Les profils d'intensité, figure III.17(i), extraits de figure III. 17(e) à (h) le long des lignes pointillées montrent bien que l'intensité de la diffraction des tâches de GaAs(111) augmente en augmentant P_{As}, ce qui indique que la proportion d'îlots orientés (111) augmente lorsque la pression d'As augmente.

Analyse XRD

Une analyse XRD a été réalisée dans le but de confirmer l'évolution de l'orientation d'îlots GaAs sur STO en fonction de P_{As}. Pour cela, des mesures de diffraction des rayons X dans le plan ont été effectuées sur une série de quatre échantillons préparés à différentes pressions d'As (Echantillon A: $P_{As}=1\times10^{-6}$ Torr, Echantillon B: $P_{As}=3.2\times10^{-6}$ Torr, Echantillon C: $P_{As}=5\times10^{-6}$ Torr et Echantillon D: $P_{As}=1\times10^{-5}$ Torr). Les φ-scans ont été relevés pour les réflexions 220 du GaAs, où le diffractomètre a été configuré en condition de Bragg pour ces réflexions dans le plan et où chaque échantillon étudié a été tourné autour de l'axe de croissance pour détecter la multiplicité associée à ces familles de plans ainsi qu'à l'angle entre deux plans successifs.

La figure III.18 (a) indique que les îlots GaAs orientés (001) et (111) possèdent des plans (110) normaux à la surface. La trace des plans (110) normales à la surface présente une symétrie quatre dans les ilots (001), mais une symétrie douze dans les ilots (111) du fait de leur croissance bidomaine.

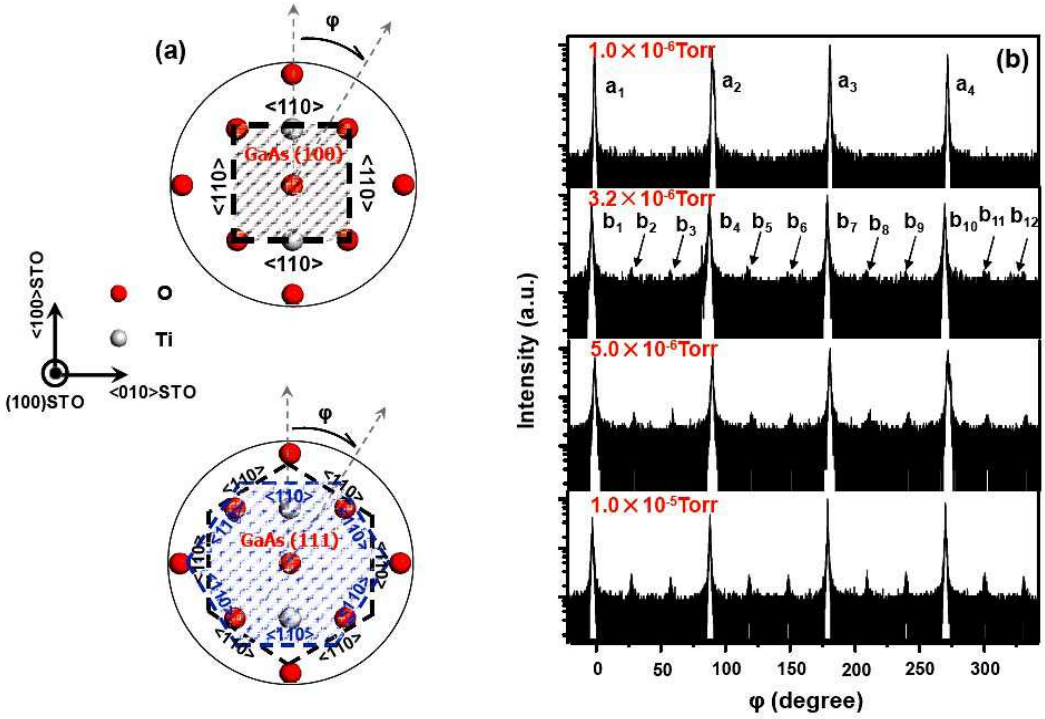


Figure III.18 : (a) Schéma des plans GaAs(100) et GaAs(111), avec les plans (110) perpendiculaires à la surface du STO(100) (b) φ-scan dans le plan des réflexions du GaAs(220).

La figure III. 18(b) correspond aux φ-scans obtenus pour les quatre échantillons autour de la réflexion 220 du GaAs. Pour l'échantillon A (P_{As}=1×10^{-6} Torr), la détection d'un pic tous les 90° (marqué 'a' sur la figure), indique que le GaAs est orienté (001). Des pics de diffraction supplémentaires correspondant à la diffraction d'îlots orientés (111) apparaissent à φ = 30, 60, 120, 150, 210 et 240° pour les autres échantillons B, C et D réalisés à P_{As} > 1x10^{-6} Torr. L'intensité des pics correspondant aux îlots orientés (111) croit avec la pression d'As, confirmant la tendance relatée par l'analyse RHEED. Cependant, la proportion des îlots orientés (111) ne peut pas être déterminée à partir des intensités relatives des pics de diffraction, car pour φ=0, 90, 180 et 270°, les plans (200) du STO contribuent aussi à la diffraction à cause de la résolution limitée de notre configuration de mesure.

Analyse AFM

Une analyse AFM de la morphologie de surface a également été réalisée sur tous les échantillons exposés dans les analyses précédentes. L'image AFM de l'échantillon préparé à

P_{As} = 3.2x10^{-6} Torr est illustrée sur figure III. 19(a). Cette image indique que la densité d'îlots à cette pression d'As est ~ 4.7×10^{11} cm^{-2}. Figure III. 19(b) présente une étude de l'évolution de la densité d'îlots en fonction de P_{As}, où on peut distinguer deux régimes corrélés à l'orientation du GaAs.

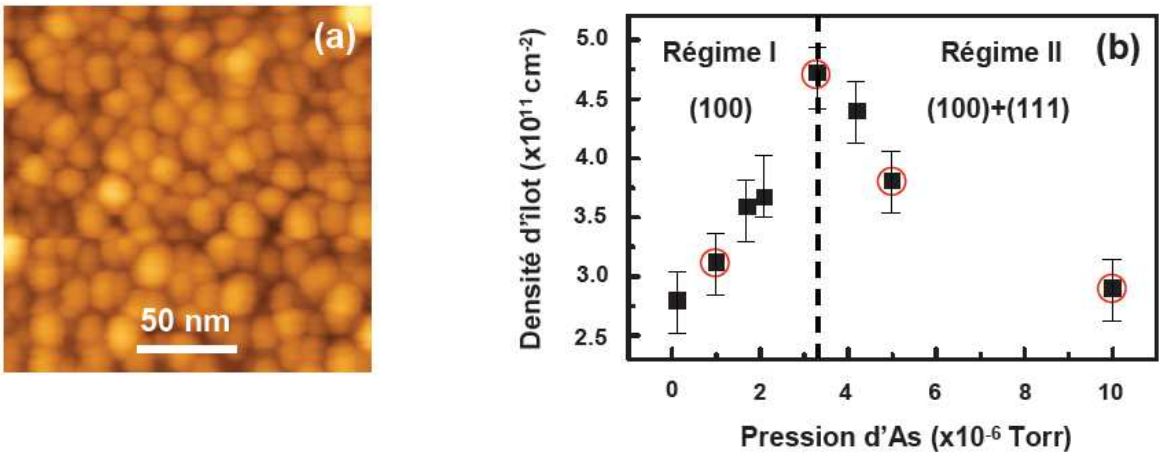


Figure III.19 : (a) Image AFM de l'échantillon épitaxié sous une pression d'As de 3.2×10^{-6} Torr (b) Evolution de la densité d'îlots en fonction de la pression d'As.

On peut noter que dans le régime I (P_{As}<3.2×10^{-6} Torr), où le GaAs est orienté (001), la densité d'îlots augmente avec P_{As}, alors qu'elle diminue avec P_{As} dans le régime II (P_{As}>3.2×10^{-6} Torr), où le GaAs est orienté (001) et (111). L'évolution de la densité dans le régime I avec P_{As} est liée au fait que l'augmentation de P_{As} conduit à une diminution de la longueur de diffusion λ des adatomes de Ga dans le régime I conduisant à une augmentation de la densité d'îlots. Dans le régime II, cette tendance est inversée, du fait de l'apparition des îlots orientés (111). Dans la section III.3.1, nous avons vu que les îlots orientés (111) forment une liaison par tétraèdre avec la surface du STO alors que les îlots orientés (001) forment deux liaisons par tétraèdre avec la surface du STO. Par conséquent, les îlots orientés (111) sont donc en première approximation moins fortement liés à la surface que les îlots orientés (001), ce qui conduit à une augmentation de la longueur de diffusion de surface et donc à une diminution de la densité d'îlots dans le régime II.

III.3.3.c) Bilan sur l'influence des conditions de croissance

Nous avons montré dans cette section que l'orientation du semiconducteur sur STO (InP ou GaAs) dépend des conditions de croissance. Globalement, les températures de croissance élevées favorisent l'orientation (001), et les pressions d'éléments V élevées favorisent l'orientation (111). Ceci peut-être interprété comme résultant de la compétition entre formation de liaisons III-O et III-V lors de la croissance, à condition de garder à l'esprit que dans la configuration (001), chaque atome d'éléments III est lié à deux oxygènes et à deux atomes d'élément V, alors que dans la configuration (111) chaque atome d'éléments III est lié à un atome d'oxygène et trois atomes d'éléments V. Par ailleurs, étant données les enthalpies de formation relatives des oxydes d'éléments III et des composés III-V, on peut supposer que les liaisons III-O sont plus stables que les liaisons III-V. L'élévation de la température de croissance du semiconducteur favorise donc la rupture des liaisons III-V et l'orientation (001), puisque cette dernière comporte moins de liaisons III-V par atome d'interface que l'orientation (111). Au contraire, l'augmentation de la pression d'éléments V pendant la croissance stabilise les liaisons III-V et favorise donc l'orientation (111) par rapport à l'orientation (001).

Cette étude permet également de définir, pour le système InP/STO, les conditions de croissance initiales permettant de former un ensemble d'îlots parfaitement orientés (001), ce qui est nécessaire pour l'étape suivante de coalescence visant à former des couches 2D d'InP intégrées sur STO/Si. Ces conditions sont une température de croissance supérieure à 430°C, et pression de phosphore de l'ordre de $5x10^{-6}$ Torr.

III.4) La coalescence

Dans cette section, nous présentons tout d'abord une stratégie permettant d'obtenir des couches 2D d'InP sur substrat de STO(001) par coalescence d'îlots formés lors des premiers stades de la croissance. Enfin, nous exposons les propriétés structurales et optiques d'hétérostructures à puits quantique d'InAsP inclus dans une matrice d'InP elle-même épitaxiée sur STO/Si(001). Nous comparerons ces propriétés à celles d'hétérostructures équivalentes directement epitaxiées sur Si, et nous étudierons en détail l'influence de la présence de défauts dans la structure sur les propriétés optiques du puits quantique.

III.4.1) Stratégie pour la coalescence

Nous avons mis au point les conditions de coalescence des îlots d'InP en travaillant sur des substrats de $SrTiO_3$, par souci de simplicité étant donnée la relative complexité de la fabrication des templates de STO/Si. Globalement, la formation de couches 2D d'InP sur substrat de STO comporte 3 étapes :

1-nucléation, formation d'îlots. C'est l'étape que nous avons étudiée en détails dans la section précédente.

2-coalescence des îlots formés lors de l'étape 1 pour obtenir des couches 2D

3-croissance de l'InP dans les conditions « standards ».

Ces 3 étapes sont détaillées dans la suite.

III.4.1.a) Etape 1 : nucléation et formation d'îlots d'InP/STO

Comme mentionné plus haut, la première condition pour réussir la coalescence des îlots est d'obtenir une orientation (001) de l'InP. Pour ce faire, comme décrit dans la section précédente, il faut que la température de croissance des îlots soit d'au moins 430°C pour une pression de phosphore de $4x10^{-6}$ Torr. Nous avons étudié l'évolution du diagramme RHEED d'îlots formés par dépôt de 3MC d'InP/STO sous $4x10^{-6}$ Torr de phosphore pour des températures de croissance supérieures à 430°C (figure III.20).

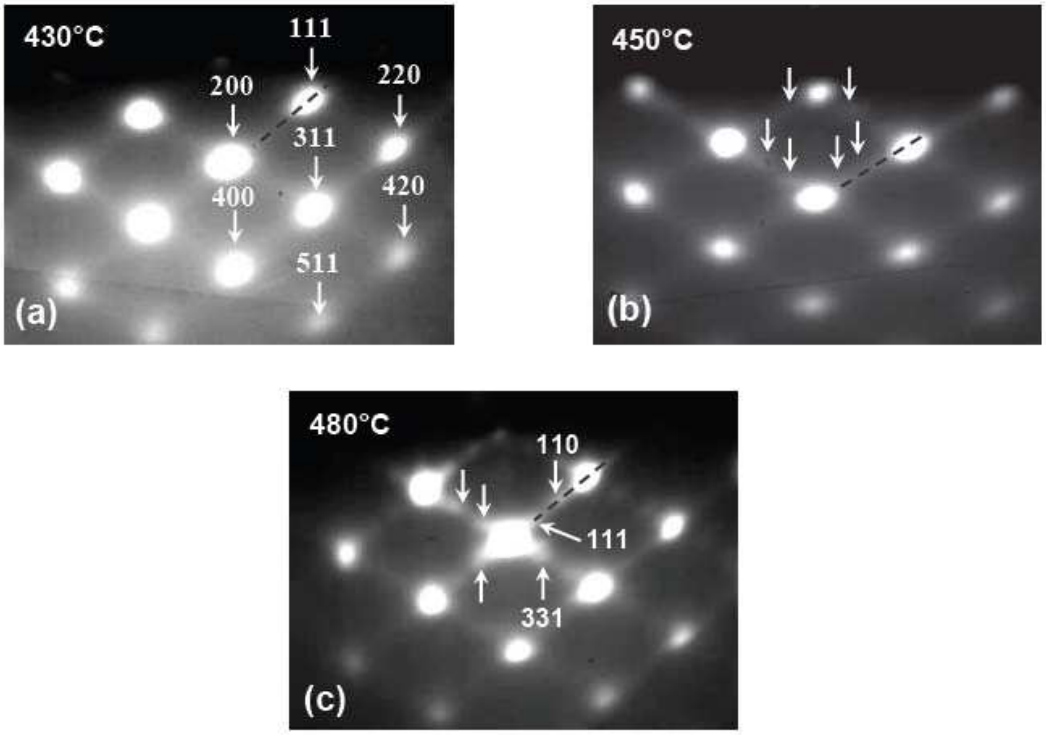


Figure III.20 : (a)-(c) Diagrammes RHEED relevés après le dépôt de 3MC de l'InP sur STO à différentes températures.

Les réflexions marquées par des flèches sur cette figure correspondent à la présence de macles dans les îlots. L'augmentation de la température de croissance au-delà de 430°C favorise la formation de ces macles. Nous pensons que ces macles se forment lors de la croissance latérale des îlots. En effet, comme dit plus haut, le démouillage des îlots d'InP sur STO est assez fort. Les îlots tendent donc probablement à former des facettes stables de type (111), qui sont connues pour être des plans de maclage faciles dans la structure blende de zinc de l'InP[78]. Pour la phase de nucléation, le dépôt de 3MC d'InP/STO sous une pression de phosphore de $4x10^{-6}$ Torr et à une température de 430°C permet donc de former des îlots purement orientés (001) ne contenant à ce stade, au moins du point de vue du RHEED, que très peu de macles.

III.4.1.b) Etape II : coalescence

Cette étape est cruciale dans la formation des couches 2D d'InP. Globalement, l'idée est d'augmenter la longueur de diffusion de surface des adatomes pour favoriser la croissance latérale des îlots formés lors de l'étape 1 et lisser la « couche » en croissance. Il faut donc, par rapport à l'étape 1, augmenter la température de croissance et diminuer la pression d'éléments V pour favoriser la diffusion de surface. Nous avons optimisé ces deux paramètres.

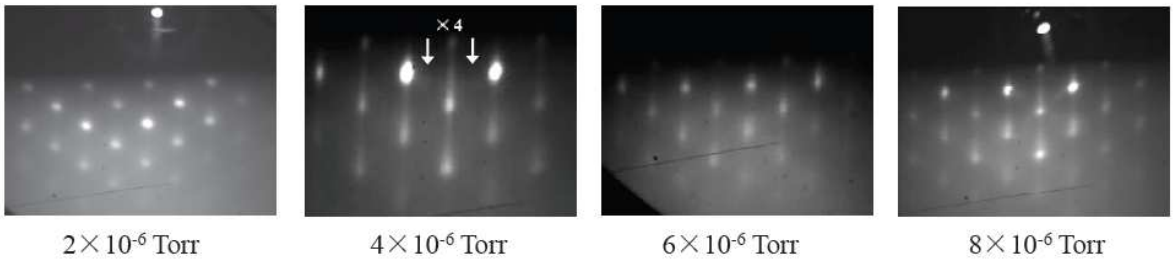


Figure III.21: Diagrammes RHEED de la surface d'InP à la fin de la croissance de couches de 100 nm d'épaisseur sur substrat de STO pour une température de croissance de 430°C et différentes pressions de phosphore.

La figure III.21 présente les diagrammes RHEED relevés après la croissance de 100 nm d'InP sur substrat de STO, à 430°C sous différentes pressions de phosphore. Sur tous ces clichés, on distingue l'apparition de lignes sur les diagrammes attestant un début de lissage de l'InP. Pour une pression de phosphore de $4x10^{-6}$ Torr, on distingue même l'apparition de la reconstruction x4 typique de la surface (001) de l'InP. C'est cette dernière pression de phoshpore qui donne les meilleurs résultats en termes de coalescence.

Nous avons donc choisi une pression de phosphore de $4x10^{-6}$ Torr, puis nous avons fabriqué une deuxième série d'échantillons de 100 nm d'InP sur substrats de STO à différentes températures de croissance, figure III.22.

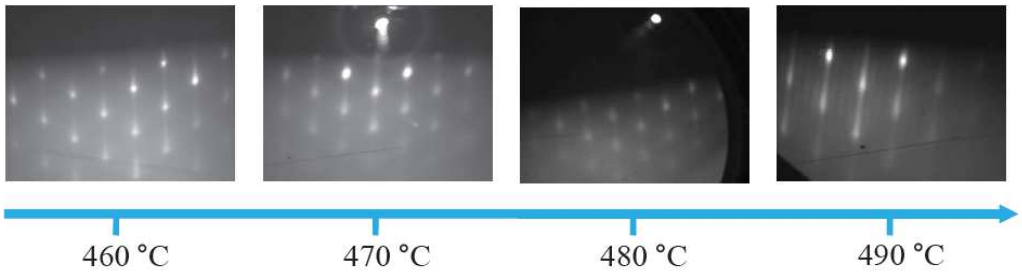


Figure III.22: Diagrammes RHEED de la surface d'InP à la fin de la croissance de couches de 100 nm d'épaisseur sur substrat de STO pour différentes températures de croissance.

Le RHEED indique clairement que la qualité de la surface de la couche d'InP s'améliore quand la température de croissance augmente. 490°C est une température maximale, au-delà de laquelle on commence à observer des phénomènes de désorption de l'InP, c'est donc la température optimale pour la coalescence.

III.4.1.c) Etape III : croissance

Après avoir formé des îlots d'InP sur substrat de STO à 430°C sous une pression de phosphore de $4x10^{-6}$ Torr par dépôt de 3MC d'InP, puis augmenté la température à 490°C pour obtenir une coalescence efficace de ces îlots, la suite de la croissance d'InP peut être réalisée dans les conditions de croissance standards de ce semiconducteur, soit une température de 480°C et une pression de phosphore de $1x10^{-5}$ Torr. Dans ces conditions, sur substrat de STO, la reconstruction x4 de l'InP commence à apparaitre après dépôt de 80 à 120 nm d'InP.

Conclusion

Les travaux relatés ci-dessus ont permis de définir les conditions de croissance permettant d'obtenir des couches 2D d'InP sur des substrats de STO. Nous verrons dans la suite que la fabrication de telles couches sur des templates épitaxiés de STO/Si pose un certain nombre de problèmes supplémentaires.

III.4.2) Spécificités liées à l'utilisation de templates de STO/Si

En utilisant les conditions de croissance optimisées décrites dans la section précédente, nous avons essayé d'épitaxier une couche bidimensionnelle d'InP(001) sur une couche tampon de STO/Si(001). Cet essai n'a pas donné de résultat concluant. En effet, la procédure à suivre pour l'épitaxie d'InP sur STO/Si(001) diffère de celle de l'épitaxie d'InP sur substrat de STO(001). La différence dans la démarche suivie est liée au fait que la conduction thermique du STO substrat diffère fortement de celle des tampons de STO/Si, et donc les températures de croissance pour chaque étape doivent être ajustées. De plus, nous avons vu précédemment que l'orientation du semiconducteur dépend de l'état de surface de l'oxyde sur lequel il est déposé, et que l'InP ne peut être orienté (001) sur une surface non reconstruite (2x1) du STO. Afin que la surface du STO soit terminée TiO_2 et reconstruite (2x1), il est indispensable que le STO soit nettoyé chimiquement et recuit sous vide à 700°C pendant 30 minutes à une heure

maximum, cependant, cette procédure ne peut être appliquée au STO/Si. En effet, le traitement chimique conduit à la destruction de la couche mince du STO déposée sur Si, du fait de sa faible épaisseur et probablement de sa relativement forte concentration en lacunes d'oxygène. D'un autre côté, un recuit sous vide prolongé à une température élevée, nécessaire à la formation de la reconstruction (2x1) conduit à la formation de silicates à l'interface STO/Si. Si la couche de STO/Si est trop mince, ou si le recuit est trop long ou effectué à trop haute température, la couche de STO peut-être entièrement consommée par réaction avec le silicium pour former une couche polycristalline de silicate impropre à la reprise de la croissance d'InP.

Par conséquent, les procédures de préparation de surface du substrat de STO ne pourront être appliquées au STO/Si. Cependant, il existe une autre méthode permettant de terminer la surface du STO déposé sur Si par un plan TiO_2 : cette reconstruction peut être induite lors de la croissance de STO/Si en terminant cette croissance par un plan de TiO_2 (fermeture du cache de Sr), on obtient ainsi un template de STO/Si terminé TiO_2, de la même manière qu'un substrat de STO traité chimiquement. Cette procédure peut être contrôlée par RHEED, ce qui facilite sa mise au point. Dans la suite, pour toutes les études présentées, nous avons donc utilisé des templates de STO/Si terminés TiO_2 par croissance d'un plan terminal de TiO_2.

Nous avons effectué plusieurs essais d'épitaxie de couches bidimensionnelles d'InP sur des couches tampons STO/Si(001) de différentes épaisseurs, préparées suivant les stratégies de croissance présentées et optimisées dans le chapitre 2.

Avant de procéder à l'épitaxie, les tampons du STO/Si ont été recuits pendant 15 à 20 minutes à une température allant de 500°C à 600°C selon leur épaisseur. En effet, pour des épaisseurs de STO/Si inférieures à 20MC, on observe une dégradation remarquable de la couche lors du recuit même à des températures insuffisantes pour la formation d'une reconstruction (2x1) de la surface du STO du fait de la formation d'un silicate par réaction entre le STO et le substrat de Si, silicate qui consomme entièrement la couche tampon, du STO (figure III.23).

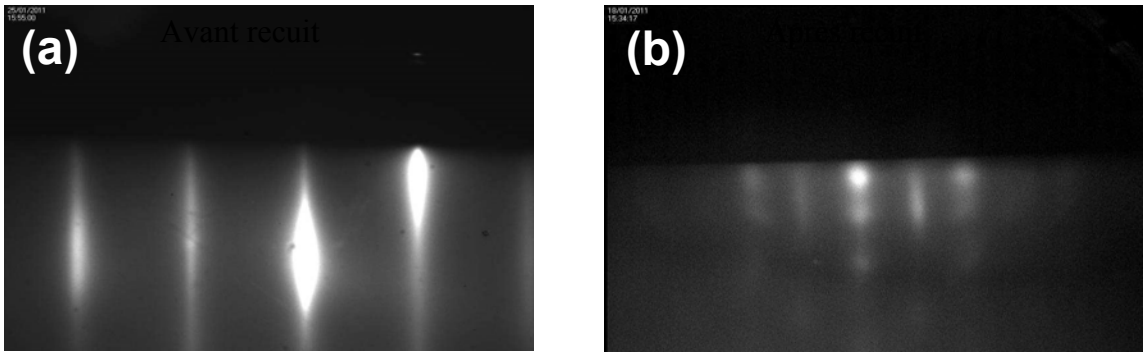


Figure III.23 : La surface des couches STO/Si de faible épaisseur sur (a) est dégradée après recuit à cause de la formation de silicates (b).

Après le recuit, nous avons procédé à l'épitaxie d'InP suivant les conditions de croissance optimisées dans la section précédente mais à des températures de croissance différentes dû à la différence de la conductivité thermique entre le STO et le Si. Pour cela, sur un tampon de 38Mc de STO déposées sur Si(001) par la méthode « KCSD », on a déposé 3MC d'InP vers 390°C, à une vitesse de 1um/h et sous un flux de Phosphore d'environ $1x10^{-5}$Torr, Figure III.24. Ces conditions ont bien donné lieu à la formation d'InP orienté (001) comme prévu par les essais dans III.1. La température est ensuite remontée à environ 450°C sous le même flux de Phosphore et à la même vitesse de croissance. La croissance est poursuivie pendant une heure, formant ainsi 1µm d'InP. Comme montré précédemment dans le cas de la coalescence d'InP sur STO(001), après environ 12 minutes les lignes de diffraction ont commencé à apparaître ainsi qu'une reconstruction x4 sur le RHEED indiquant le lissage de la surface.

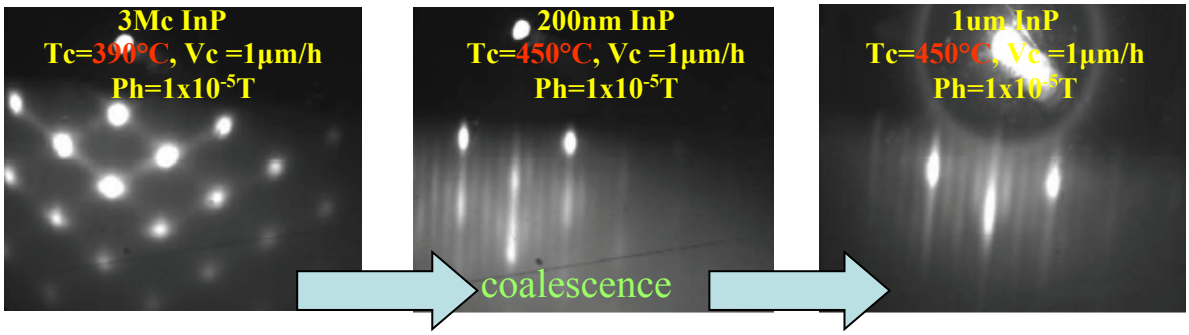


Figure. III.24 : Evolution du diagramme RHEED lors de la croissance d'InP sur STO/Si(001).

Il est à noter que la reconstruction x4 est observée le long de tous les azimuts 110 de la surface du STO, alors que nous nous attendons pour la surface d'InP(001) et à cette température à une reconstruction (2×4)[79] (reconstruction ×2 sur l'azimut perpendiculaire à celui pour laquelle une ×4 est observée). Cette reconstruction, de type (4×4), résulte en fait de la superposition d'une reconstruction (2×4) et d'une reconstruction (4×2). La croissance de l'InP est bidomaine sur la surface du STO, comme précisé dans III.2.3. Le phénomène est par ailleurs illustré à la figure III.25(b) : la surface (001) du STO présente une symétrie d'ordre 4, les directions à 90° les unes des autres sont strictement équivalentes d'un point de vue cristallographique. Cette symétrie est brisée par la reconstruction (2×1) du STO, cependant cette reconstruction est bidomaine de type (2×1) + (1×2), ce qui fait que même une surface reconstruite du STO présente globalement une symétrie d'ordre 4. Au contraire, la surface (001) de l'InP présente une symétrie d'ordre 2 : les deux directions orthogonales de cette surface n'ont pas les mêmes caractéristiques cristallines. En d'autres termes, il existe deux façons équivalentes de « poser » l'InP(001) sur le STO(001). Il résulte alors de ceci la présence de domaines dans la couche d'InP, très semblables aux domaines de phases observés lors de la croissance de III-V sur Si ou Ge[80 81 82].

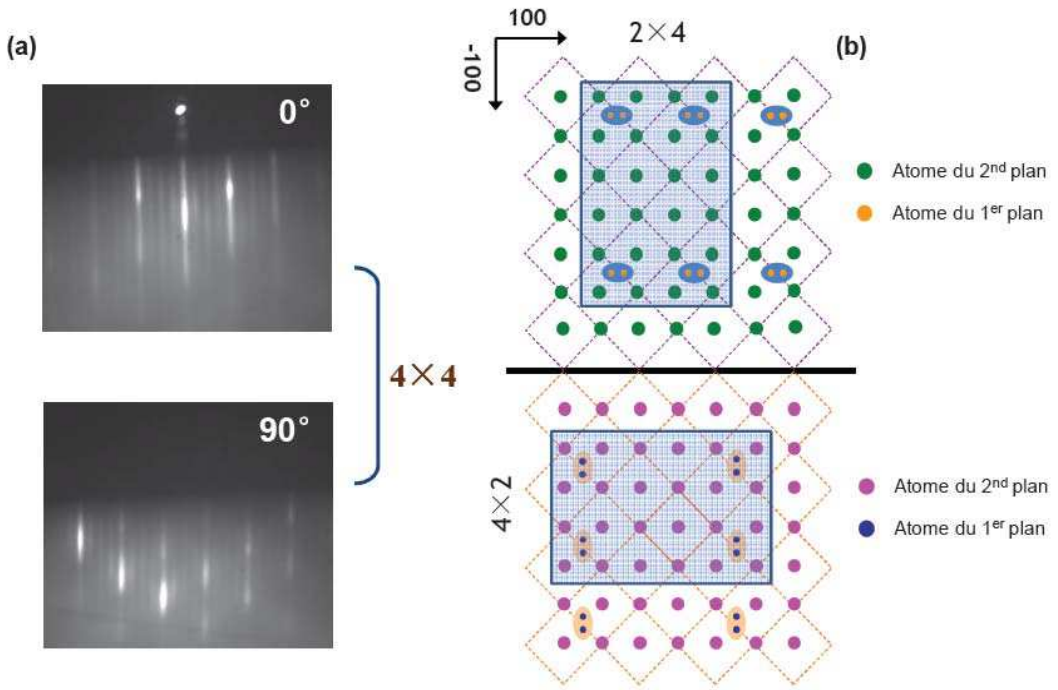


Figure III.25 : (a) Diagramme RHEED obtenus a 0° et a 90° après la croissance d' une couche de 1µm d'InP(001) sur STO/Si(001) (b) Reconstruction (2×4) de la surface InP (001) pour les deux domaines, (thèse J.Cheng).

Il faut également noter que seules les couches tampons de STO/Si fabriquées par la méthode KCSD (voir le chapitre II) permettent d'obtenir des îlots d'InP orientés (001). En particulier, pour toutes les couches tampons STO/Si préparées par la méthode « 2-étapes », l'InP a été toujours observé avec l'orientation (111). Nous n'avons pas pu expliquer clairement ce phénomène qui a donné lieu à un certain nombre de difficultés. Il est possible qu'il soit lié à la concentration de lacunes d'oxygène dans la couche tampon de STO/Si.

III.5) Qualité structurale et optique des couches d'InP intégrées sur substrat de STO et sur template de STO/Si

Nous présentons dans cette section un certain nombre de résultats expérimentaux concernant les propriétés structurales et optiques d'hétérostructures à puits quantique d'InAsP insérées dans une matrice d'InP épitaxiée sur substrat de STO(001) ou sur template de STO/Si(001). Nous avons épitaxié trois hétérostructures à puits quantique d'InAsP/InP, la première sur un substrat de STO(001), la deuxième sur une couche tampon STO/Si(001) et la troisième directement sur Si, sans couche tampon de STO. Pour ce faire, les conditions de croissance « optimales » décrites précédemment ont été utilisées pour la reprise de l'InP. A partir de l'étape III, l'InP a été épitaxié à 490°C, sous une pression de phosphore de 10^{-5} Torr et à une vitesse de 1 µm/h. Le puits quantique d'InAsP a été déposé sur une couche d'InP de 1µm d'épaisseur, et recouvert d'une couche d'InP de 20 nm. Le puits lui-même présente une épaisseur de 7 nm, et une composition en As de 52%. Il a été épitaxié à 510°C sous pression partielle de P et d'As de 4×10^{-6} Torr et 2.7×10^{-6} Torr, respectivement. Pour référence, nous avons épitaxié sur substrat d'InP(001) une hétérostructure équivalente (puits quantique d'$InAs_{0.63}P_{0.37}$ de 6nm). Les structures des 4 échantillons sont illustrées sur figure III.26.

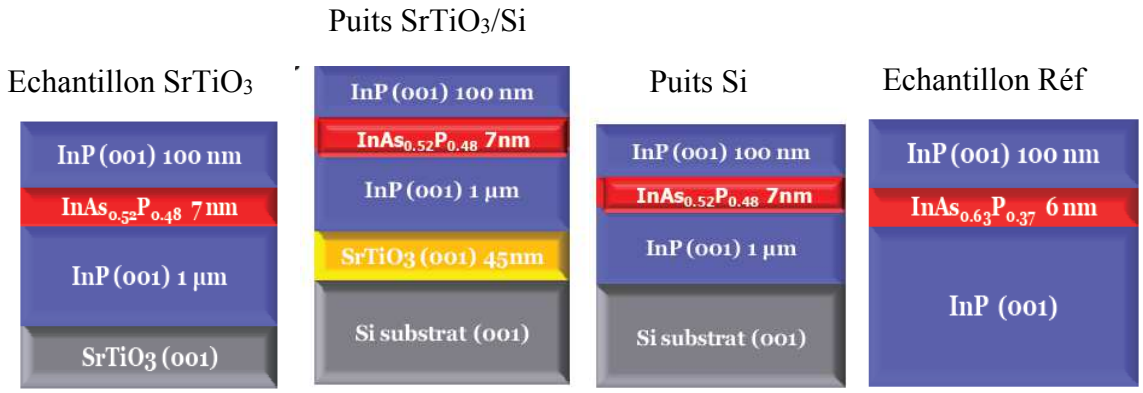


Figure III.26: Schéma représentant les hétérostructures d'InAsP/InP réalisé sur STO, STO/Si, Si et sur substrat d'InP.

Nous présentons dans la suite une analyse comparative des propriétés structurales et optiques de ces hétérostructures.

Analyse RHEED

Les figures III.27(a)-(b) présentent la comparaison des clichés RHEED relevés en fin de croissance pour les hétérostructures réalisées sur STO/Si et directement sur Si. Dans le cas de l'hétérostructure réalisée sur STO/Si, le cliché RHEED présente des lignes de diffraction et une reconstruction ×4 de la surface d'InP (001), attestant d'une bonne qualité de la couche épitaxiée et de sa surface. Par contre, pour le puits quantique épitaxié sur Si, le cliché présente des tâches de Bragg, signature d'une très forte rugosité de la couche épitaxiée.

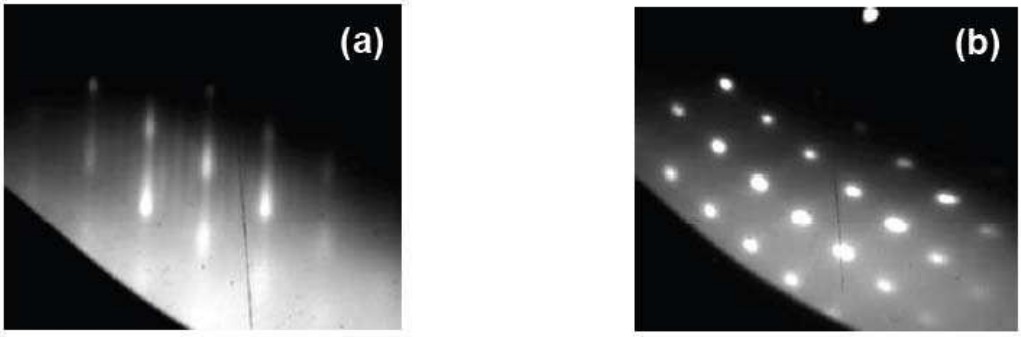
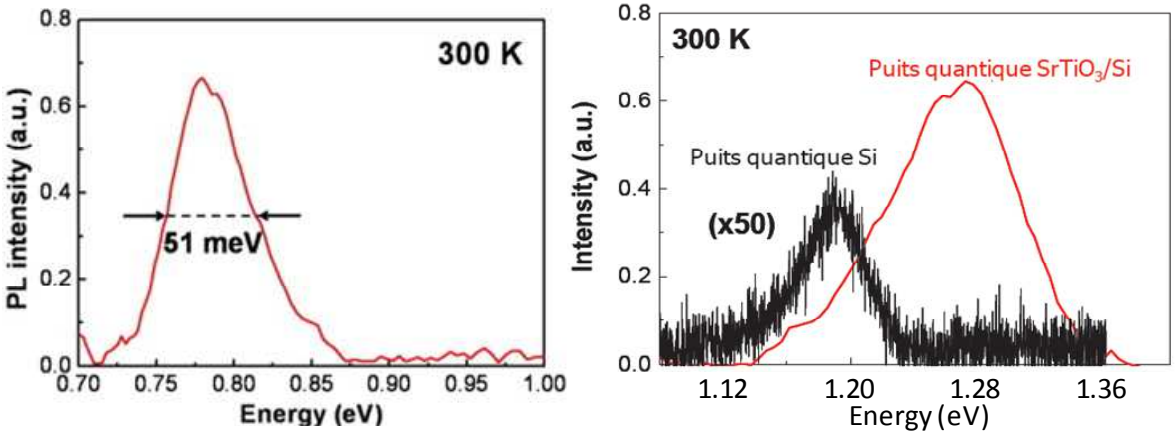


Figure III.27: Diagrammes RHEED obtenus après le dépôt du puits quantique d'InAsP/InP sur STO/Si(001) (a) et sur Si (001) directement (b).

Analyse par photoluminescence

Les quatre échantillons ont été étudiés par photoluminescence à température ambiante.
Les spectres des échantillons fabriqués sur STO/Si, sur substrat de STO et directement sur Si sont comparés sur figure III.28. L'intensité de photoluminescence (PL) du puits quantique épitaxié sur STO/Si est environ 100 fois plus faible que celle du puits de référence épitaxié sur InP, du fait de la présence de défauts (voir la suite). Cependant, on détecte un signal clair et intense de photoluminescence à température ambiante pour l'échantillon épitaxié sur STO/Si, ce qui est encourageant. Par ailleurs, la largeur du pic de PL est raisonnable, ce qui tend à indiquer que ce n'est pas le puits quantique lui-même qui est dégradé mais ses barrières d'InP. Enfin, cette expérience montre l'intérêt de l'utilisation des templates de STO pour la croissance d'InP/Si : le puits quantique directement épitaxié sur Si présente un signal de

photoluminescence très faible, bien moins intense que celui du puits quantique épitaxié sur STO/Si.



(a) (b)

Figure III.28 : Spectres de photoluminescence à température ambiante des hétérostructures : réalisées sur STO (a) et sur STO/Si et Si (b).

Analyse TEM

L'hétérostructure réalisée sur STO/Si a été caractérisée par TEM (collaboration L. Largeau, LPN). L'image TEM en coupe transverse de la structure est présentée sur figure III.29. Aucune dislocation traversante n'a été détectée dans la structure. Cependant, l'InP contient une forte densité de micromacles, dont l'origine a été discutée dans la section III.4. Ces micromacles partent de l'interface et se propagent en se recombinant progressivement dans la structure, la densité de macles dans la région de l'interface (10^{10} cm^{-2}) est ainsi plus grande que dans la région de la surface de la couche d'InP (quelques 10^{8} cm^{-2}). Ces macles sont probablement à l'origine de la dégradation du signal de photoluminescence pour le puits quantique sur STO/Si (voir plus haut).

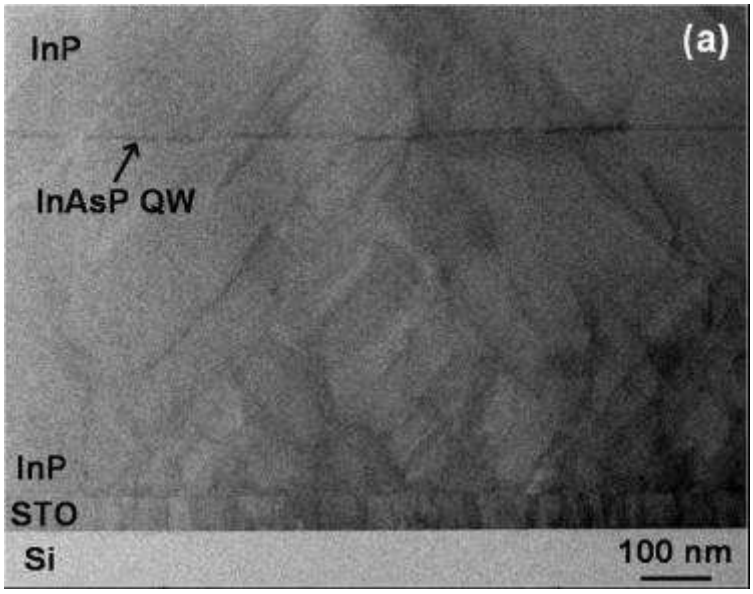


Figure III.29 : Image TEM en coupe transverse d'une structure d'InP/STO/Si(001).

Analyse par diffraction des rayons X

Des analyses XRD de l'échantillon déposé sur STO/Si et de l'échantillon directement déposé sur Si ont été menées. Les cartographies du réseau réciproque (RSM) autour des réflexions symétriques d'InP 004 pour les deux échantillons sont présentées à la figure III.30. Concernant le puits quantique STO/Si (figure III.30(a)), on peut observer des pics de diffraction correspondant aux Si 004, InP 004 et STO 002. Sur la cartographie de l'échantillon du puits quantique sur Si (figure III.30(b)), les réflexions InP 004 et Si 004 sont clairement visibles. On note également la présence d'un pic supplémentaire à $2\theta=69.5°$, correspondant à la diffraction de plans (221) de l'InP. Ce dernier pic résulte probablement de la présence en forte densité de dislocations émergentes dans la couche d'InP sur Si[83]. De plus, on peut noter que les pics de diffraction d'InP 004 et de Si 004 ne sont pas alignés, indiquant une assez forte désorientation entre l'InP et le Si, résultant probablement de la relaxation plastique d'InP.

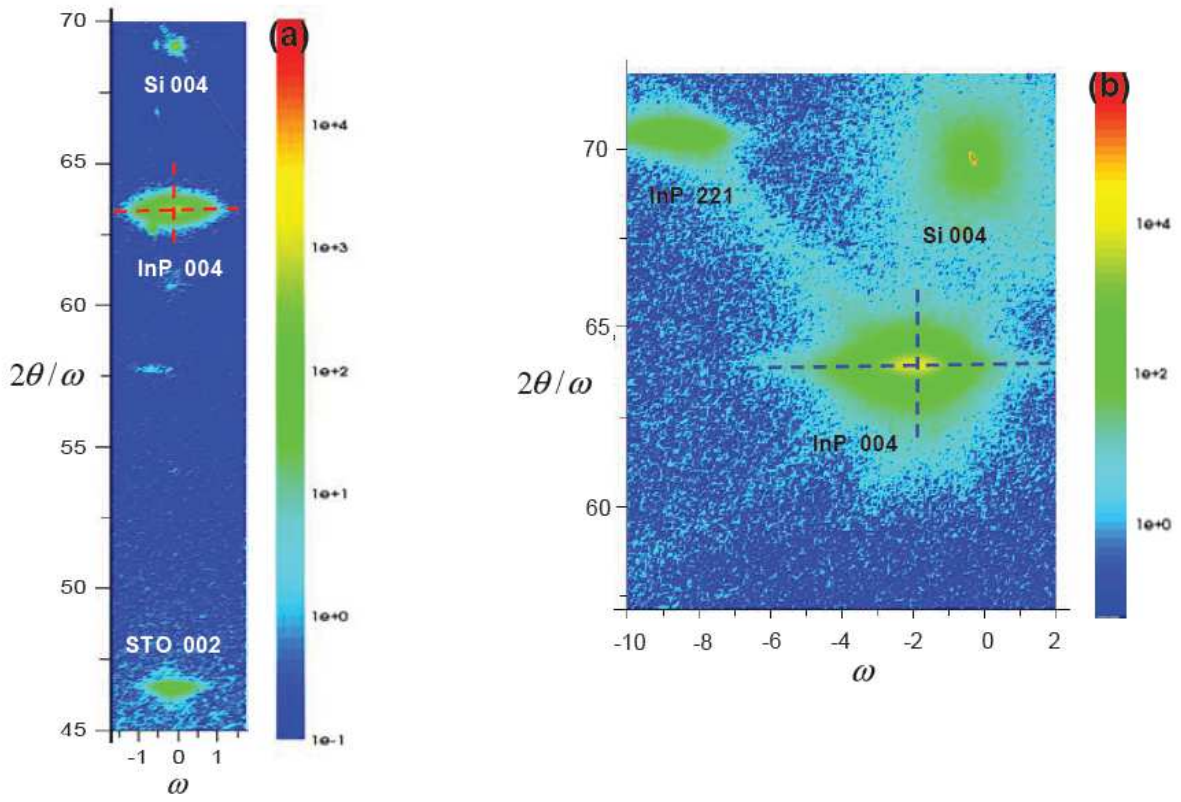


Figure III.30: Cartographie dans l' espace reciproque autour des reflexions symetriques d' InP 004 pour puits quantique sur STO/Si(001) (a) et pour puits quantique sur Si(001) (b).

Les profils 2θ/ω et ω extraits du RSM le long des lignes pointillées sur les réflexions InP 004 des deux échantillons sont présentés la figure III.31.

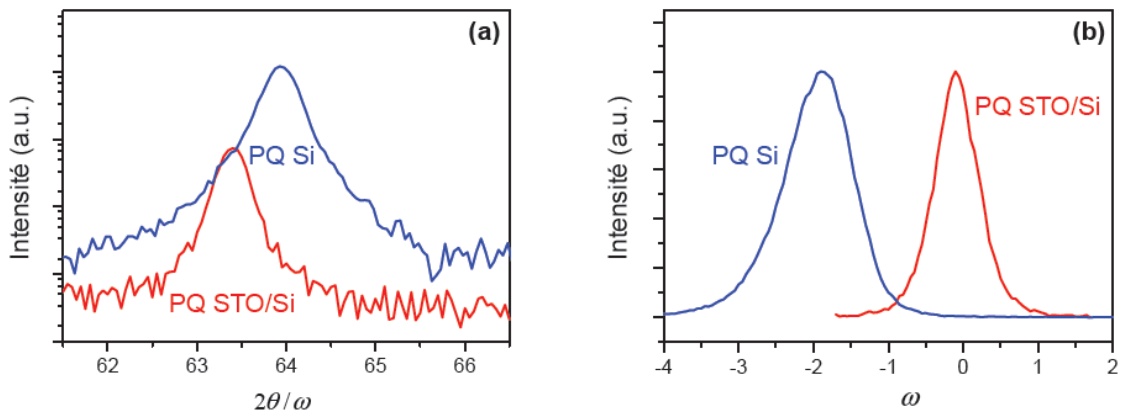


Figure III.31: (a) Scans 2θ-ω des réflexions 004 des deux échantillons (b) Scan ω sur les pics 004 d'InP des deux échantillons.

On peut noter que sur les profils 2θ/ω, les largeurs à mi-hauteur (FWMH) de l'échantillon STO/Si et l'échantillon Si sont 0.311° et 0.359° respectivement. A partir de ces valeur de FWHM, nous avons calculé la distance moyenne D entre deux défauts le long de l'axe de croissance calculée avec la formule de Scherrer et on a : $D_{STO/Si}$ = 26.60nm pour l'échantillon STO/Si et D_{Si}=26.01nm pour l'échantillon Si. Ces deux valeurs sont équivalentes, montrant que la densité de défauts dans les deux échantillons est comparable. C'est la nature des défauts qui change d'un échantillon à l'autre. Dans le cas de l'échantillon déposé sur Si, ces défauts sont des dislocations émergentes très recombinantes qui dégradent fortement les propriétés optiques du matériau, alors que dans le cas de l'échantillon déposé sur STO/Si, ces défauts sont des macles bien moins actives optiquement et électriquement. Sur les profils en ω, la largeur du pic du puits quantique STO/Si (0.634°) est sensiblement plus petite que celle du puits quantique Si (1.001°), montrant que la mosaïcité de la couche InP sur STO/Si est beaucoup plus petite que celle de l'InP épitaxié directement sur Si.

Nous avons également effectué des cartographies autours des réflexions asymétriques d'InP 115 afin d'extraire les paramètres de mailles de l'InP hors plan et dans le plan pour les deux échantillons. Afin de compenser les effets du tilt des couches epitaxiées, ces cartographies ont été relevées selon 4 azimuts orthogonaux. De plus, pour les réflexions asymétriques, nous avons mesuré les positions en 2θ et ω des réflexions 115 et -1-15 de l'InP. Les paramètres de maille de la couche ont été calculés en considérant les valeurs moyennes de ces positions pour les différentes cartographies.

La couche d'InP directement épitaxiée sur Si présente un paramètre de maille :

$a_{si\,//}$ = 5,867 ± 0,004 Å dans le plan

$a_{si\,\perp}$ = 5,866 ± 0,0017 Å hors plan

La couche épitaxiée sur STO/Si présente un paramètre de maille :

$b_{STO\,//}$ = 5,867 ± 0,004 Å dans le plan

$b_{STO\,\perp}$ = 5,858 ± 0,0017 Å hors plan

InP et le Si présentent des paramètres de maille massifs respectivement de 5.8687 Å et 5.431Å. De plus, concernant la template STO/Si(001) que nous élaborons, le STO est

complètement relaxé sur Si. Le désaccord de maille entre InP et Si est de 8% à température ambiante, et celui entre InP et STO vaut 6.3%. Dans ces conditions, l'observation d'une contrainte en tension pour l'InP épitaxié sur STO/Si ($b_{STO\perp} < b_{STO//}$) est à priori surprenante.

Ceci est lié à la différence entre les coefficients de dilatation thermique de l'InP et du Si. Pour les deux échantillons, l'InP a été déposé à 460°C. Le coefficient de dilatation thermique de l'InP (β InP) vaut 4.6×10^{-6} °C^{-1} et celui du Si (β Si) vaut 2.6×10^{-6} °C^{-1} [84]. Le substrat du Si étant bien plus épais que l'InP, et la contribution du STO étant négligeable étant donnée sa faible épaisseur, l'InP est soumis à une déformation anisotrope pendant la descente en température après la croissance : son paramètre de maille dans le plan suit celui du Si, et son paramètre de maille hors plan est piloté par un coefficient de dilatation thermique effectif β_{corr}, qui dépend de ceux de l'InP et du Si (β_{InP} et β_{Si}) et vaut:

$$\beta_{corr} = \beta_{InP} - \frac{2\upsilon}{1-\upsilon}(\beta_{Si} - \beta_{InP})$$

$\upsilon = 0.36$ étant le coefficient de Poisson de l'InP. Les effets de contrainte thermique masquent donc les effets de contrainte épitaxiale. Il est cependant possible, afin de révéler les effets de contraintes épitaxiales, de calculer les paramètres de maille de l'InP à la température de croissance (460°). Ils obéissent à la relation :

$$\alpha_{460} = \alpha_{20} \cdot (1 + \beta \cdot (460 - 20))$$

Avec $\beta = \beta_{Si}$ pour le paramètre de maille dans le plan, et $\beta = \beta_{corr}$ pour le paramètre de maille hors plan. On trouve ainsi pour les paramètres de maille de l'InP directement épitaxié sur Si :

$$a_{Si//}^{460} = 5{,}873 \pm 0{,}004 \text{ Å}$$

$$a_{Si\perp}^{60} = 5{,}883 \pm 0{,}0017 \text{ Å}$$

Pour l'InP épitaxié sur STO/Si :

$$a_{STO//}^{460} = 5{,}874 \pm 0{,}004 \text{ Å}$$

$$a_{STO\perp}^{60} = 5{,}875 \pm 0{,}0017 \text{ Å}$$

A 460°C, l'InP présente un paramètre de maille massif de 5.880 Å. En tenant compte des erreurs de mesure, l'InP épitaxié sur STO/Si est complètement relaxé ($a_{STO//}^{460} = a_{STO\perp}^{460} \sim$ 5,880 Å), alors que l'InP directement épitaxié sur Si est toujours légèrement contraint en compression ($a_{Si\perp}^{460} > a_{Si//}^{460}$). Ceci est lié à la différence d'accommodation du paramètre de maille pour les deux échantillons : sur STO, l'InP prend son paramètre de maille massif dès le début de la croissance, alors que sur Si, il est initialement contraint et relaxe progressivement, ce qui conduit à la détection d'une légère contrainte en compression dans la couche de 500nm d'épaisseur.

Conclusion

Les analyses détaillées présentées ci-dessus montrent l'intérêt d'utiliser un buffer de STO pour intégrer des hétérostructures III-V sur Si : le puits quantique épitaxié sur STO/Si présente une qualité cristalline et optique bien supérieure à celle du puits épitaxié sur Si directement sans couche tampon d'oxyde. Les principaux défauts détectés dans la structure sont des macles, essentiellement formées lors de l'étape de coalescence des îlots, au début de la croissance.

III.6) Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons exposé les différents aspects de la croissance d'InP sur STO. On a notamment vu que la forte hétérogénéité entre le matériau et le substrat induit un mode spécifique d'accommodation du désaccord paramétrique par formation d'un réseau interfacial de dislocations. Nous avons également mis au point une stratégie de croissance de couches bidimensionnelles d'InP sur couches tampons de STO/Si. Les caractérisations structurales ont montré que la couche d'InP(001) épitaxiée sur STO/Si(001), présente une bonne qualité cristalline et surfacique, mais contient une forte densité de macles, ainsi que des domaines d'inversion. Ces défauts structuraux conduisent à la dégradation des propriétés optiques de l'hétérostructure.

Chapitre IV : Vers d'autres templates d'oxydes : le cas du $LaAlO_3$

IV.1) Introduction 90

IV.2) Caractéristiques du $LaAlO_3$ 91

IV.3) Préparation des substrats de $LaAlO_3(001)$ 93

IV.4) Température de croissance et orientation du semiconducteur 95

IV.5) Analyse par AFM 96

IV.6) Comparaison avec l'InP/$SrTiO_3(001)$ 99

IV.7) Essai de coalescence des îlots InP sur $LaAlO_3(001)$ 100

IV. 8) Essai d'épitaxie alternée d'InP sur $LaAlO_3(001)$ 102

IV.9) Conclusion 103

IV.1) Introduction

Dans le précédent chapitre, nous avons exposé différentes études visant à comprendre et optimiser la croissance de l'InP sur STO/Si pour réaliser par coalescence des hétérostructures 2D à puits quantique d'InAsP/InP. Nous avons observé une qualité cristalline et optique bien supérieures à celles d'un puits équivalent directement épitaxié sur Si. Par contre, le rendement de photoluminescence de ce puits quantique à température ambiante reste environ 100 fois inférieure à celui d'un puits quantique équivalent, directement épitaxié sur substrat d'InP, et ce principalement du fait de la présence de macles. Ces dernières se formant essentiellement lors de la phase de coalescence des îlots initialement 3D du fait du développement de facettes (111), il devient nécessaire de chercher des solutions permettant de maximiser le mouillage du semiconducteur, l'idéal étant d'obtenir une croissance 2D, ce qui permettrait en particulier de fortement réduire la densité de macles dans le semiconducteur. Le mouillage d'un matériau sur son substrat dépend des énergies de surface du matériau et du substrat, et de l'énergie d'interface. Plus précisément, le mouillage est d'autant plus grand que le terme $\frac{\gamma_{AB}-\gamma_B}{\gamma_i}$ est petit, où γ_{AB} est l'énergie d'interface, γ_B et γ_i sont les énergies de surface du substrat et du matériau en croissance, respectivement. Quand $\frac{\gamma_{AB}-\gamma_B}{\gamma_i} < -1$ est vérifié (critère de Bauer), la croissance est bidimensionnelle. γ_{AB} peut s'écrire $\gamma_{AB} = \gamma_A+\gamma_B-\beta$, avec γ_A l'énergie de surface de la face du matériau en croissance en contact avec le substrat, et β l'énergie d'adhésion entre le matériau et le substrat. Il s'agit donc de trouver des conditions pour lesquelles $\frac{\gamma_{AB}-\gamma_B}{\gamma_i}$ est petit, c'est-à-dire augmenter l'adhésion (augmenter la réactivité entre le matériau et le substrat), et/ou augmenter l'énergie de surface du matériau en croissance. L'antimoine (Sb) est un surfactant bien connu des semiconducteurs III-V[85], et la croissance d'InP assistée par Sb est une piste intéressante pour augmenter le mouillage de l'InP. Cependant, les réacteurs utilisés dans le cadre de ce travail de thèse ne sont pas encore équipés de cellule d'antimoine. Dans une autre approche, nous proposons d'explorer d'autres templates d'oxydes pérovskites afin d'augmenter l'adhésion entre l'InP et l'oxyde et d'améliorer le mouillage du semiconducteur.

L'INL a acquis un savoir-faire important dans l'épitaxie de différents oxydes sur silicium, parmi lesquels le $LaAlO_3$ (LAO), qui s'avère le meilleur candidat comme isolant high-k

possible pour les nœuds MOSFET sub-22. S'il n'est pas possible de l'épitaxier directement sur silicium, il est en revanche possible de l'épitaxier sur des templates de STO/Si et d'obtenir ainsi des empilements LAO/STO/Si d'excellente qualité[86]. L'interface entre le l'InP et l'oxyde est essentiellement formée par des liaisons de type In-O[87 88]. L'adhésion entre le semiconducteur et l'oxyde est donc d'autant plus grande que la réactivité chimique de l'oxygène vis-à-vis de l'élément III est grande. La réactivité de l'oxygène dépend essentiellement, dans la structure pérovskite, de sa liaison avec l'atome central de la structure octaédrique de la pérovskite (liaison Ti-O dans le cas du STO, et liaison Al-O dans le cas du LAO). L'idée de ce chapitre est donc d'explorer la croissance d'InP sur $LaAlO_3$, afin d'évaluer l'impact du substrat et de ses propriétés chimiques sur la croissance. Le choix du LAO a également été dicté par l'existence de substrats commerciaux, qui ont été utilisés pour les études présentées dans la suite.

IV.2) Caractéristiques du $LaAlO_3$

Présenté par la roadmap de l'ITRS comme un candidat potentiellement intéressant au remplacement de la silice pour les générations futures de MOSFET, le $LaAlO_3$ est un oxyde high-k qui possède une structure de type pérovskite, comme celle du $SrTiO_3$. Ce matériau a la particularité d'avoir une structure rhomboédrique (pseudo-cubique) pour des températures inférieures à 544°C et de devenir cubique au-delà de cette température[89].

L'existence de cette transition a des conséquences importantes sur la morphologie des substrats de $LaAlO_3$. Comme l'a montré Bueble et al (Réf.89), un monocristal cubique (figure IV1.a) fabriqué à haute température est caractérisé lors du refroidissement en dessous de 544°C par l'apparition de grands domaines de macles formant des « chevrons » en surface avec des plans {100} et {110} de la structure pseudo cubique (figure IV.1).

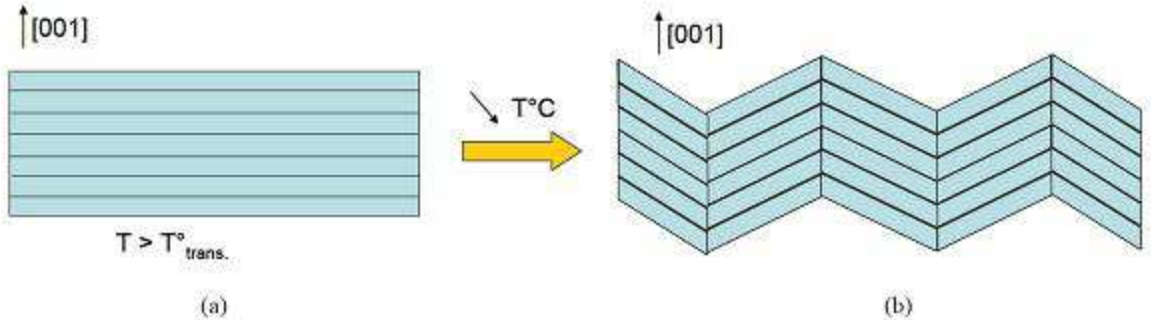


Figure IV.1 : Représentations schématiques de profil : (a) cristal cubique de LAO(001) fabriqué à T >$T_{transition}$, (b) après refroidissement en dessous de la température de transition, (thèse Sébastien Gaillard)[90].

Les substrats de $LaAlO_3$(001) sont obtenus par sciage puis par polissage du cristal de départ.

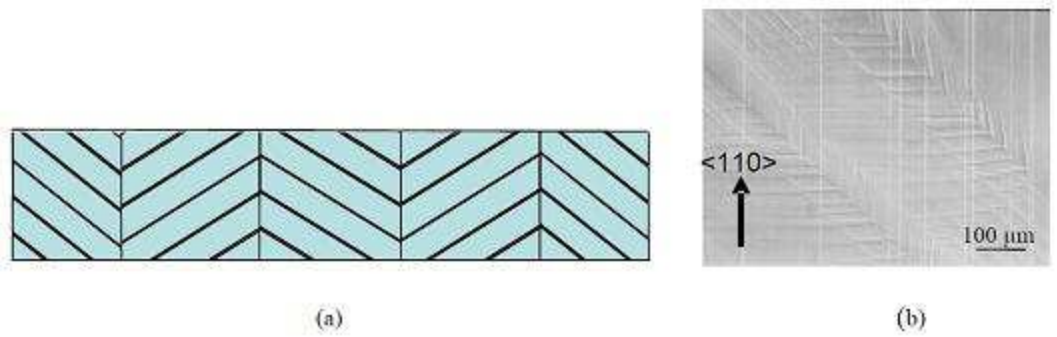


Figure IV.2 : (a) Schéma et (b) image en microscopie optique (Nomarski) de la surface d'un substrat de $LaAlO_3$(001) « as-received », (thèse Sébastien Gaillard).

Après polissage, les « zébrures » sont encore visibles à l'œil nu (et encore plus nettement au microscope optique : figure IV.2.b). Elles correspondent aux domaines des macles.

Le LAO consiste dans sa phase monocristalline en une succession de plans LaO et de plans AlO_2, (figure IV.3). Si l'on suppose qu'une relation d'épitaxie indirecte similaire à celle observée dans le cas du STO (rotation de 45° autour de l'axe de croissance) se met en place entre l'InP et le LAO, le désaccord de maille entre ces deux matériaux est de 9.49%.

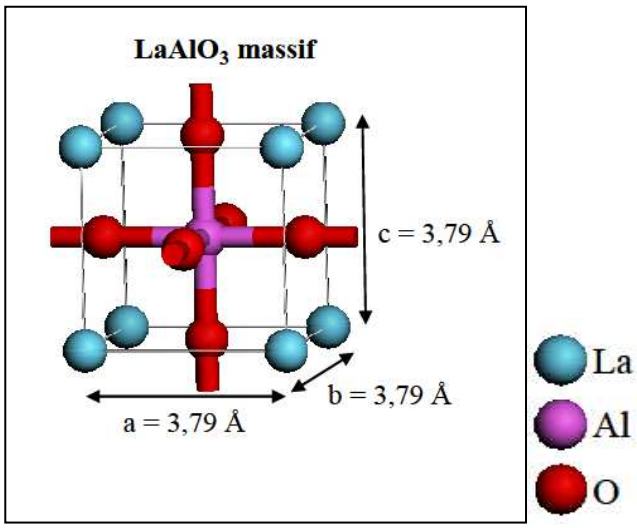


Figure IV.3 : Représentation de la maille cristalline du $LaAlO_3$ dans sa phase cubique.

IV.3) Préparation des substrats de LAO(001)

Les procédures de préparation de substrat, bien connues dans le cas du STO, le sont beaucoup moins dans le cas du LAO. Nous avons donc suivi la même procédure que celle utilisée pour les substrats du STO, à savoir 30 secondes d'attaque dans une solution tamponnée d'HF/NH_4F de type commercial diluée à 4%, puis rinçage pendant 10 secondes dans de l'eau désionisée et enfin séchage. Le substrat est ensuite introduit dans le réacteur et recuit sous vide à 700°C pendant 45 min. Ce traitement conduit à une morphologie de surface décrite en détails dans la thèse de Sébastien Gaillard, à grand champ, la surface présente un relief marqué lié à la présence de macles, figure IV.4.

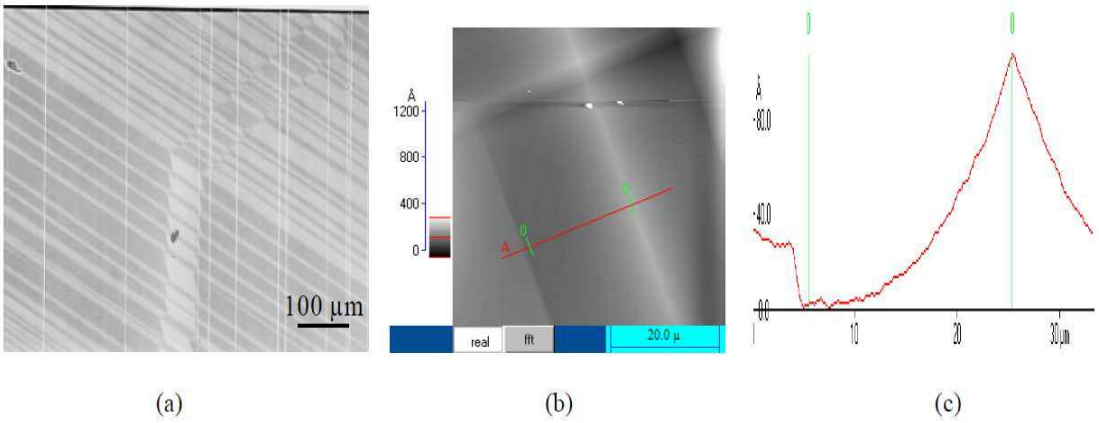


Figure IV.4 : (a) Images en microscopie optique (Nomarski) (b) et en AFM (50 µmx50 µm) de la surface d'un substrat $LaAlO_3$(001) recuit à 800°C pendant 1 heure sous $P_{O2} = 2.10^{-6}$Torr. (c) Profil de la surface en AFM, (thèse de S. Gaillard).

Et à faible champ, on distingue à l'AFM des marches atomiques, figure IV.5.

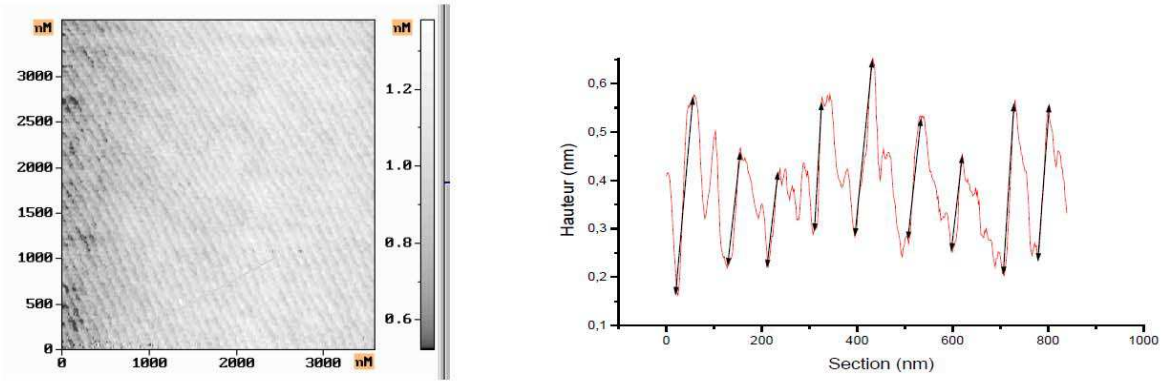


Figure IV.5 : (a) Morphologie de surface en AFM (4 µm x 4 µm) et (b) profil sur une section de 600 nm sur 600 nm d'un substrat de $LaAlO_3$(001) recuit à 800°C pendant 1 heure sous $PO_2 = 2.10^{-6}$Torr , (thèse de S. Gaillard).

La hauteur de ces marches atomiques, de l'ordre du paramètre de maille du substrat, ainsi que des expériences de reprise de croissance décrites dans la thèse de Sébastien Gaillard suggèrent que le substrat du LAO ainsi traité est essentiellement terminé par un plan de LaO.

Le RHEED ci-dessous, figure IV.6, reflète l'état de surface du substrat après le recuit, contrairement au STO, aucune reconstruction n'a été détectée sur le RHEED même après une heure de recuit. Cependant, la présence de raies de diffraction nettes témoigne d'une bonne cristallinité de surface.

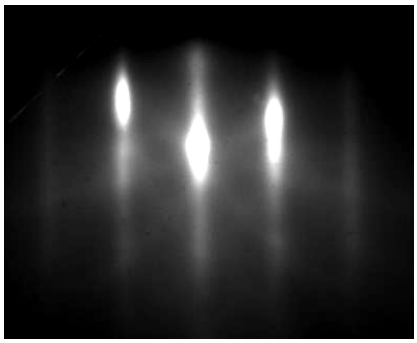


Figure IV.6 : Diagramme RHEED du $LaAlO_3$ après recuit relevé selon l'azimut [100] du LAO(001).

IV.4) Température de croissance et orientation du semiconducteur

On discute dans cette section de l'influence de la température de croissance sur l'orientation de l'InP/LAO, en se basant sur l'analyse d'images AFM d'îlots d'InP épitaxiés sur LAO. Pour cela, nous avons réalisé une série d'échantillons d'InP/LAO(001) en faisant varier la température de croissance. Les substrats de LAO ont été initialement préparés selon la procédure décrite ci-dessus. La série comprend six échantillons de 3MC d'InP déposées sur LAO sous un flux de phosphore de $1x10^{-5}$ Torr et à une vitesse de croissance de 1um/h, et à des températures de croissance variant de 400°C à 500°C.

Les clichés RHEED relevés après dépôt d'InP le long de l'azimut [001] du LAO(001) (figure IV.7), montrent bien que le semiconducteur suit une croissance 3D sur l'ensemble de la série, mais l'allure générale des clichés RHEED dépend de la température de croissance, avec une tendance assez similaire à celle observée dans le cas d'InP épitaxié sur STO. En effet :

- Jusqu'à 470°C, les clichés RHEED sont dominés par un jeu de tâches de diffraction indexés par la lettre 'a' sur la figure IV.7. Ce groupe de tâches résulte de la diffraction des îlots InP orienté (111).

- Au-delà de 470°C, un autre jeu de tâches de diffraction apparait, désigné par la lettre 'b' sur la figure IV.7. Ce groupe de tâches correspond à la diffraction des îlots orientés (001).

- A 490°C, la présence des deux types de tâches 'a' et 'b' correspondant aux orientations (111) et (001) respectivement témoigne la coexistence des deux orientations du semiconducteur.

- A 500°C, on ne voit quasiment que les tâches correspondant à l'orientation (001) indiquant que l'InP est uniquement orienté (001) sur le LAO à cette température de croissance.

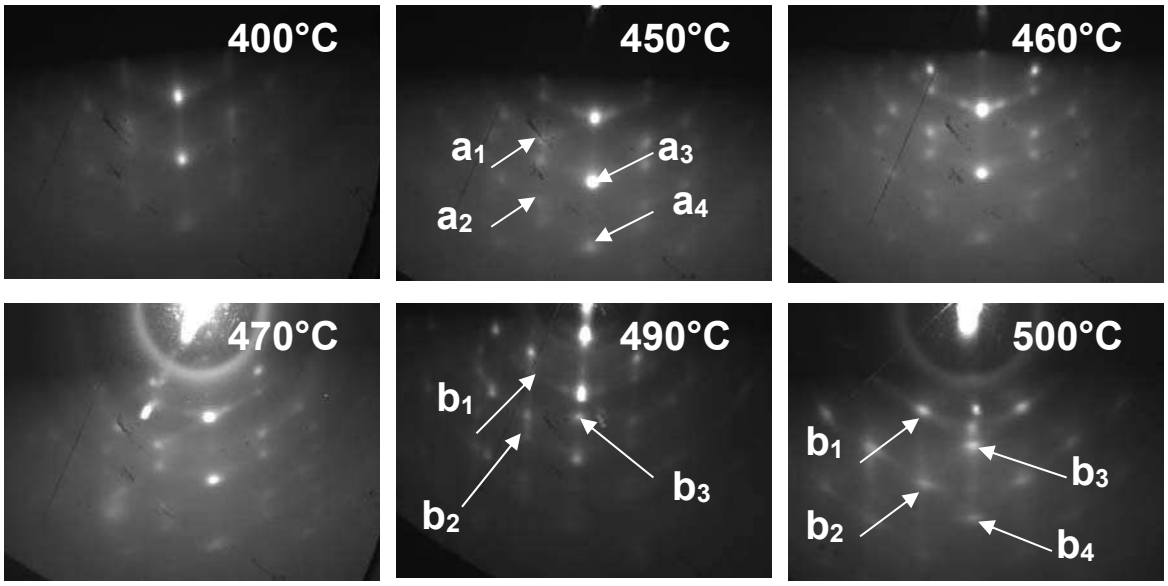


Figure IV.7 : Diagrammes RHEED relevés après le dépôt 3MC d'InP sur LAO(001) à différentes températures de croissance.

IV.5) Analyse par AFM

Tous les échantillons de cette série ont été également analysés par AFM. La figure IV.8 montre une image typique d'un échantillon épitaxié à 420°C. A cette température, la densité d'îlots est $2x10^{11}$ îlots/cm^2.

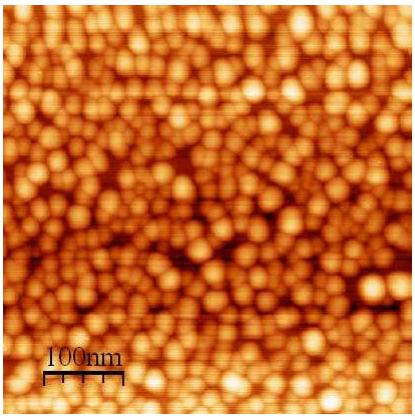


Figure IV.8 : Image AFM de l'échantillon déposé à 420°C.

L'évolution de la densité et du volume total d'îlots en fonction de 1/KT (où T est la température de croissance, k est la constante de Boltzmann) sont présentées sur figure IV.9. Le volume total des îlots a été estimé en utilisant le logiciel « Spip » dédié au traitement d'image à l'échelle micro-nanométrique. Le volume de la matière en surface (InP) calculé par le logiciel à partir d'une image AFM, est celui compris entre les deux hauteurs prédominantes relevées de l'image AFM.

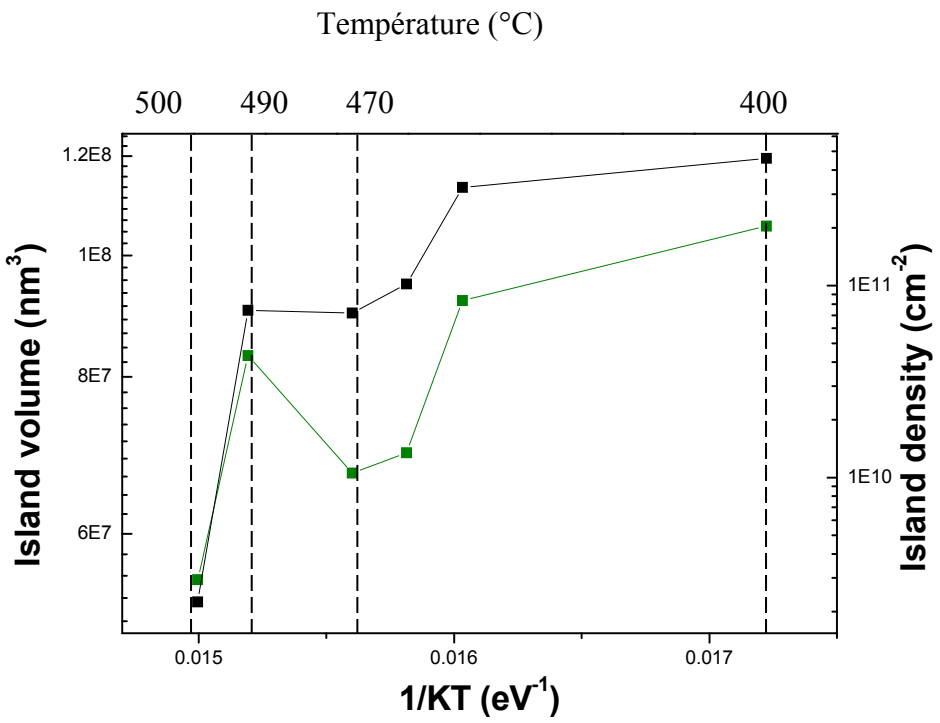


Figure IV.9: Evolution de la densité et du volume d'îlots d'InP/LAO en fonction de la température de croissance.

L'évolution de la densité d'îlots révèle trois régimes distincts. Dans la plage de températures (400°C<T<470°C) et (T>490°C) correspondant au régime I et III respectivement, nous pouvons constater que la densité d'îlots diminue avec l'augmentation de la température de croissance. Au contraire, pour le régime II (470°C<T<490°C), la densité augmente avec la température de croissance.

Cette tendance de l'évolution de la densité des îlots d'InP sur LAO(001) est très similaire à celle des îlots d'InP sur STO(001) (discutée dans la section III.3). Cette ressemblance entre le comportement des deux systèmes peut fournir une possible interprétation pour cette tendance.

Afin de mieux comprendre l'explication qui suit, nous ferons référence au modèle (exposé dans la section III.1) de l'orientation d'un semiconducteur III-V sur un oxyde pérovskite. Le motif de base pour les réseaux cristallins des III-V est un tétraèdre. Dans le cas d'InP/LAO(001), la configuration la plus probable pour l'InP orienté (111) consiste en une liaison interfaciale par tétraèdre entre l'InP est le LAO. Inversement, l'InP orienté (001) aura deux liaisons d'interface avec le LAO. Les îlots orientés (111) sont donc a priori moins fortement liés au substrat que les îlots orientés (001), comme déjà expliqué dans la section III.1.

Dans le régime I (400°C<T<470°C), la température de croissance est relativement faible. L'orientation dominante des îlots d'InP dans ce régime est (111). Comme prévu dans un régime purement cinétique, la longueur de diffusion des adatomes de surface augmente avec la température et donc la densité d'îlots diminue.

Dans le régime II (470°C<T<490°C), les deux orientations (111) et (001) de l'InP coexistent. Lorsque la température augmente, les îlots orientés (111) ont tendance à évoluer spontanément en (001) par rupture d'une liaison In-P et formation d'une liaison In-O supplémentaire. La longueur de diffusion λ des îlots orientés (001) est plus faible que celle des îlots (111) car ces derniers sont plus faiblement liés à la surface de l'oxyde, en conséquence, l'augmentation progressive de la proportion d'îlots orientés (001) dans ce régime conduit lorsque la température augmente à une augmentation de la densité totale des îlots.

Dans le régime III (T>490°C), l'orientation (001) est dominante. La désorption commence dans ce régime comme l'indique la variation du volume total déposé en fonction de la température, et la diminution de la densité d'îlots est pilotée par cette désorption.

Le volume total de la matière (InP) déposée suit l'évolution de la densité avec la température de croissance. En particulier, au-delà de 450°C dans le régime I, la quantité de matière déposée diminue quand la température de croissance augmente, indiquant que les îlots orientés (111) commencent à désorber. Cette désorption est ralentie voire inhibée dans le régime II quand les îlots orientés (001) commencent à se former, ce qui montre une fois de plus que ces derniers sont plus fortement liés au substrat que les îlots (111).

IV.6) Comparaison avec l'InP/STO(001)

Une analyse similaire à celle présentée ci-dessus pour InP/LAO a été également faite pour l'InP/STO, (discutée dans section III.3). L'évolution de la densité et du volume d'îlots d'InP/STO est rappelée ici pour la comparaison (figure IV.10).

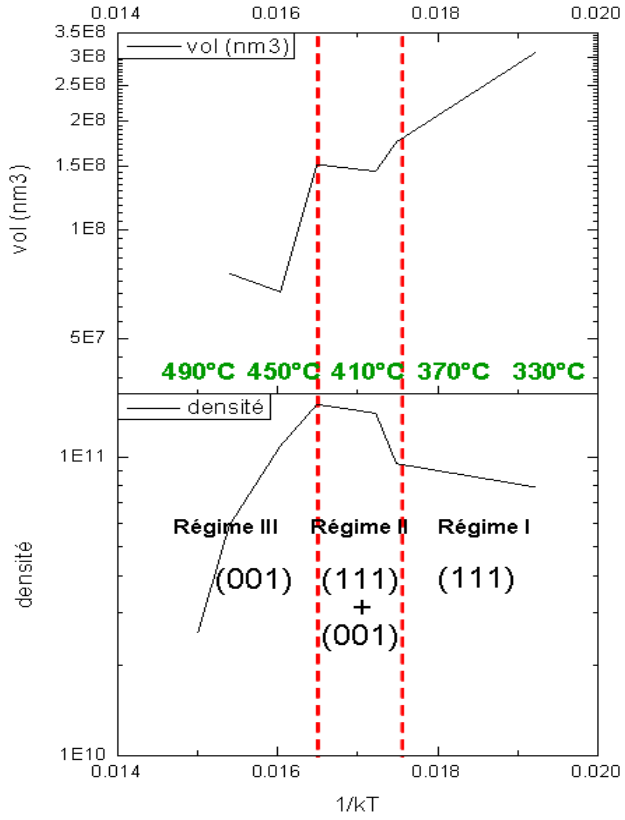


Figure IV.10 : Densité et volume en fonction de température de croissance pour le système InP/STO(001).

Pour les îlots d'InP/STO, une tendance semblable en densité et en volume a été rapportée, avec une transition de l'orientation (111) vers (001) accompagnée par une réaugmentation de la densité d'îlots. Cependant, pour l'InP/STO, la transition de l'orientation (111) vers (001) apparait à une température plus basse que celle observée pour la transition (111) vers (001) dans le système InP/LAO, à savoir, 400°C-430°C pour l'InP/STO contre 490°C pour l'InP/LAO. Ceci indique que les îlots orientés (111) sont plus stables sur LAO que sur STO, puisqu'il faut plus d'énergie thermique pour activer la transition (111) vers (001) sur le LAO que sur le STO. L'interprétation de ce résultat préliminaire est assez délicate, et nécessite plus

d'étude avant qu'elle soit validée ou annulée, cependant on peut mentionner les éléments suivants :

- Le désaccord de maille est plus fort dans le système InP/LAO que dans le système InP/STO. Ceci peut défavoriser la stabilité des îlots (001) car le désaccord de maille conduit à une forte déformation des tétraèdres d'InP.

- Les îlots orientés (111) peuvent être stabilisés par une plus faible énergie de liaison In-O dans le système InP/LAO. En effet, dans cette hypothèse, le système gagne moins d'énergie avec la création d'une deuxième liaison In-O pour former des îlots orientés (001), et donc leur formation est retardée et observée à une température plus élevée que celle du système InP/STO.

Les résultats présentés ci-dessus ne permettent pas de conclure définitivement sur l'effet du substrat, par contre ils montrent une influence claire du substrat sur l'orientation du semiconducteur. En particulier, il semble plutôt que le LAO induise une plus faible adhésion de l'InP que celle induite par le STO, ce qui donc rend le LAO moins intéressant pour l'intégration des semiconducteurs III-V.

IV.7) Essai de coalescence des îlots InP sur LAO(001)

Ayant défini les conditions de croissance permettant de contrôler l'orientation des îlots InP sur LAO, nous avons procédé à des essais de coalescence des îlots formés suivant le même protocole mis en place dans le chapitre précédent. Dans ce but, nous avons donc cherché à optimiser la croissance d'InP sur LAO(001) afin de produire des îlots d'InP d'orientation (001), celle-ci étant plus facile à coalescer que la (111) dans le cas du STO(001).

Dans une première étape, 3MC d'InP ont été déposées à une température de croissance d'environ 500°C, sous un flux de phosphore de $5x10^{-5}$ Torr et à une vitesse de croissance d'1 µm/h. Sous ces conditions l'InP est principalement orienté (001), figure IV.11. La température de croissance est ensuite montée à 520°C avec le même flux de phosphore maintenu, la croissance est alors poursuivie jusqu'à une épaisseur de 417 nm. Le RHEED final de cet échantillon affiche une reconstruction x2 de la surface d'InP(001) (avec un début de reconstruction x4), indiquant que la surface est en train de devenir plate.

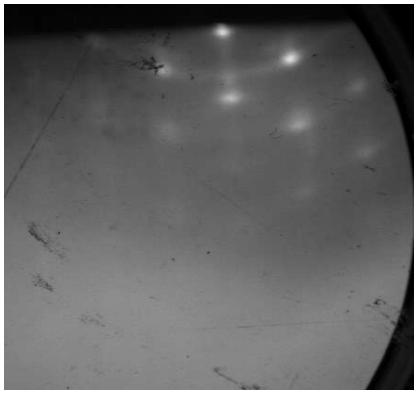


Figure IV.11: Diagramme RHEED obtenu après 3MC d'InP déposées.

Cet échantillon a été caractérisé par AFM. La figure IV.12 montre une image AFM 10µmx10µm de la couche InP(001) partiellement coalescée.

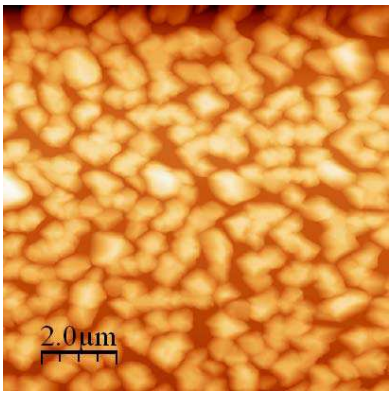


Figure IV.12 : Image AFM de la surface d'une couche de 417nm d'InP(001) sur LAO(001).

Cependant pour cet échantillon, des problèmes ponctuels liés à une forte inhomogénéité du four du bâti d'épitaxie ont donné lieu à de fortes hétérogénéités d'orientation et de morphologie de l'InP. En particulier, la coalescence n'a pas eu lieu partout sur l'échantillon, comme l'indique la figure IV.13.

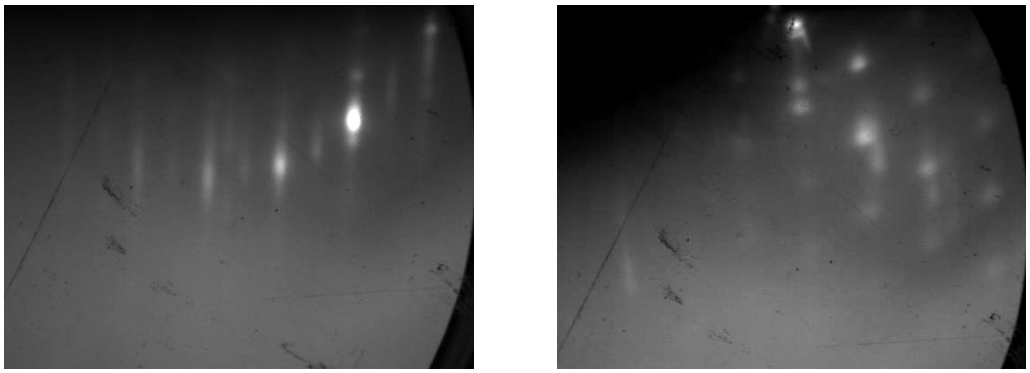


Figure IV.13 : Diagrammes RHEED de l'échantillon d'InP coalescé sur LAO. A gauche, partie de l'échantillon avec coalescence réussie, à droite coalescence presque absente.

IV. 8) Essai d'épitaxie alternée d'InP sur LAO(001)

C'est dans le but de favoriser un départ de croissance épitaxiale 2D afin d'éliminer les macles que nous nous sommes penchés sur cette démarche. Elle consiste à déposer de manière discontinue l'indium sur le substrat du LAO (préalablement nettoyé et recuit) à une faible vitesse de croissance en gardant un flux de phosphore constant, comme illustré sur la figure IV.14.

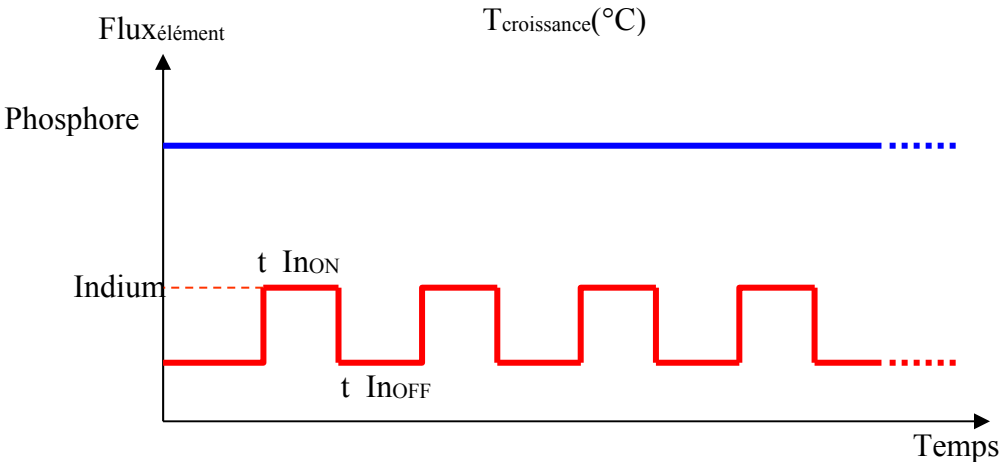


Figure IV.14 : Schéma représentatif des différents paramètres de croissance dans le dépôt alterné.

Nous avons suivi cette démarche pour faire plusieurs essais de croissance d'InP sur LAO, en variant la température de croissance, les durées intermittentes du dépôt d'indium (t_{ON} et t_{OFF}) et le temps total de la croissance. La figure IV.15, présente le RHEED d'un des échantillons

préparés par cette méthode, celui-ci fait 208,5 nm d'épaisseur et a été réalisé à une température de croissance de 495°C, sous un flux de phosphore de $4{,}4 \times 10^{-6}$ Torr, à une vitesse de croissance de 1µm/h et avec une durée de dépôt et de coupure d'indium ($t_{ON}=t_{OFF}$) de 3 secondes.

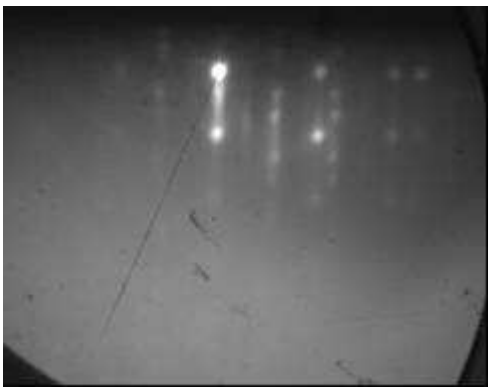


Figure IV.15 : Diagramme RHEED de l'échantillon de 208,5nm d'InP/LAO.

Cet échantillon montre un degré de coalescence supérieur à celui présenté dans la section précédente, mais encore insatisfaisant et inférieur à ceux observés dans le cas du STO.

IV.9) Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tenté de découvrir un autre substrat d'oxyde, le $LaAlO_3$, dans le but de trouver un substrat mieux adapté que le STO à l'intégration des semiconducteurs III-V. Suite aux études effectuées, nous avons constaté que lors de la croissance du semiconducteur, l'orientation (001) apparaît à une température plus élevée que celle observée pour l'InP épitaxié sur STO, indiquant que le LAO induit une plus faible adhésion du semiconducteur que le STO, ce qui est défavorable pour le mouillage et donc pour l'obtention de couches bidimensionnelles et planes du semiconducteur. De plus, les essais de coalescence d'InP sur LAO ont donné des résultats moins satisfaisants que ceux pour l'InP sur STO. Les constats suite à ces études rendent le LAO moins intéressant pour l'intégration des III-V. Pour cela, une poursuite de ces études avec d'autres substrats d'oxyde est nécessaire, en particulier avec les oxydes $SrHFO_3$ et $BaHFO_3$, pour lesquels une plus forte réactivité d'oxygène est prévue dû au faite que les liaisons Hf-O sont moins fortes que les liaisons Ti-O.

Conclusion générale

Comme indiqué au départ, cette thèse avait comme objectif de réussir l'intégration d'hétérostructures bidimensionnelles à base d'InP sur des templates de $SrTiO_3$/Si ayant des propriétés structurales et optiques permettant la réalisation de dispositifs électroniques ou optoélectroniques, tels des lasers. Les études précédant cette thèse se sont focalisées sur les premiers stades de la croissance d'InP et de GaAs sur STO et sur Gd_2O_3, mais n'ont pas abouti à des structures de qualité permettant la réalisation de tels dispositifs. Cette thèse a pris la relève dans le but de mieux comprendre les obstacles de la croissance des semiconducteurs III-V sur les templates d'oxyde $SrTiO_3$/Si et d'optimiser la qualité de ces templates afin d'assurer une meilleure interface cristalline entre l'oxyde et le semiconducteur. Cet objectif défini le sujet du deuxième chapitre, dans lequel nous avons exposé les différentes méthodes de croissance du STO/Si, principalement la croissance directe, la croissance en 2 étapes et la croissance KCSD. Nous avons déduit de cette étude que la croissance KCSD garantissait une excellente qualité cristalline du STO et une bonne oxydation du matériau par rapport aux deux autres méthodes. Le troisième chapitre a souligné les grands aspects de la croissance des III-V sur STO, en rappelant le mode d'accommodation spécifique des III-V sur le STO, où le désaccord de maille est relaxé élastiquement par des dislocations interfaciales et en mettant en évidence le rôle important joué par la reconstruction de surface d'oxyde et les conditions de croissance en termes de flux d'éléments V et de température de croissance sur l'orientation du semiconducteur. Par la suite, nous avons trouvé une stratégie permettant de réaliser des couches bidimensionnelles du semiconducteur par coalescence sur STO/Si. Cependant, la présence de macles liées à la croissance initialement tridimensionnelle du semiconducteur, a conduit à la dégradation des propriétés optiques des hétérostructures réalisées. Le dernier chapitre a présenté un autre oxyde, le $LaAlO_3$, qui a été étudié dans le but de trouver un autre oxyde mieux adapté que le STO pour favoriser le mouillage des semiconducteurs III-V. Cependant les études de la croissance et de la coalescence d'InP sur le LAO ont montré que celui-ci est moins intéressant que le STO vis-à-vis de l'intégration des III-V.

Perspectives

Nous avons vu que les macles sont le défaut principal responsable de la dégradation du rendement optique en termes de photoluminescence des hétérostructures réalisées. Le mouillage du semiconducteur sur l'oxyde durant le premier stade de croissance agit directement sur la qualité de la couche épitaxiée, et permettrait en particulier de fortement réduire la densité de macles dans les échantillons, se formant essentiellement lors de la coalescence des îlots. Afin de favoriser le mouillage, il faudra augmenter l'énergie de surface du substrat, augmenter l'énergie de surface du matériau en croissance ou réduire l'énergie d'interface. Dans ces perspectives, nous envisageons l'utilisation d'autres templates d'oxydes pérovskites permettant de réduire le désaccord de maille et de favoriser le mouillage. Ces perspectives sont basées sur deux idées principales dans le but d'améliorer un mouillage bidimensionnel dès les débuts de croissance des semiconducteurs III-V sur l'oxyde/Si. La première perspective est de choisir des oxydes pérovskites selon leur réactivité (en termes d'électronégativité) et leur désaccord paramétrique vis-à-vis des III-V.

La réactivité de l'oxygène de l'oxyde pérovskite de structure ABO_3 avec l'élément III du semiconducteur III-V définit en première approximation la force d'adhésion de ce dernier sur l'oxyde. Cette réactivité est liée à la différence d'électronégativité, X(B)-X(O), entre l'élément B et l'oxygène de l'oxyde pérovskite ABO_3. Sur la figure P.1, nous pouvons voir la répartition de différents oxydes pérovskites en fonction de leur électronégativité (X(B)-X(O)) et leur paramètre de maille.

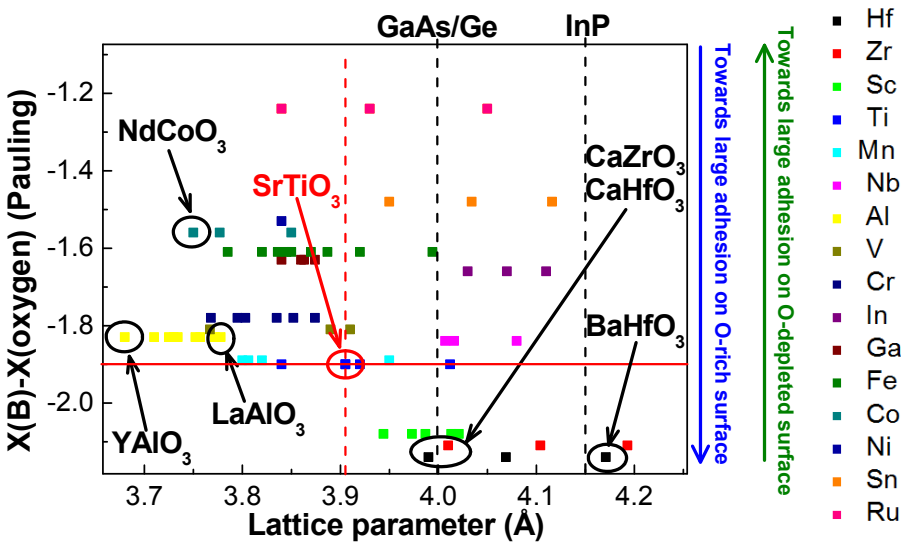


Figure P.1 : Différence entre l'électronégativité Pauling de l'élément B (X(B)) et celle de l'oxygène (X(O)) en fonction du paramètre de maille pour un certain nombre d'oxydes pérovskites ABO_3. La couleur des carrés correspond à l'élément B, légende à droite de la figure.

En se basant sur la figure P.1, nous pouvons définir deux situations :

- Pour une surface d'oxyde stœchiométrique en oxygène, la réactivité de l'oxygène avec le semiconducteur est d'autant plus grande que l'électronégativité de l'élément B, X(B), est faible.

- Pour une surface d'oxyde appauvrie en oxygène lors d'un traitement thermique, un transfert de charges négatives a lieu vers lles atomes d'oxygène restant, donc la réactivité de l'oxygène est d'autant plus grande que l'électronégativité de l'élément B, X(B), est grande.

Nous pouvons remarquer sur la figure P.1 qu'Il n'existe pas d'oxyde pérovskite présentant une différence X(B)-X(O) plus faible que celle du $SrTiO_3$ et un désaccord de maille avec les III-V plus grand. Les oxydes à base d'hafnium sont également très électronégatifs, cependant les oxydes $BaHfO_3$ et $CaHfO_3$ présentent de très faibles désaccords de maille (d'environ 0.5%) avec l'InP et le GaAs respectivement, ces propriétés les rendent intéressants pour tenter une croissance bidimensionnelle de ces semiconducteurs III-V. Afin d'avoir une croissance bidimensionnelle et une accommodation du désaccord paramétrique avec des dislocations interfaciales il faut que l'élément B de l'oxyde ABO_3 présente une forte électronégativité et il faut traiter thermiquement l'oxyde avant d'entamer la croissance afin d'augmenter la

réactivité de l'oxygène restant à la surface vis-à-vis du semiconducteur. Les oxydes potentiels pour cet intérêt sont les aluminates $LaAlO_3$ (dont la croissance sur $SrTiO_3$/Si est déjà maitrisée à l'INL) et $YAlO_3$, ainsi que le $NdCoO_3$, qui pourrait être épitaxié sur les templates $SrTiO_3$/Si, soit par pulvérisation cathodique soit par évaporation au canon à électron de cibles de $NdCoO_3$ dans le réacteur EJM.

La deuxième perspective est d'étudier la croissance des semiconducteurs III-V sur des oxydes pérovskites via des couches interfaciales de type Zintl-Klemm, qui selon les études théoriques réalisées par Alexander Demkov (ancien théoricien de l'équipe de Motorola ayant travaillé sur la croissance de GaAs/$SrTiO_3$/Si, aujourd'hui à l'université d'Austin-Texas) et parues dans des articles publiées en 2012[91 92], peuvent conduire à une croissance bidimensionnelle du semiconducteur sur l'oxyde en augmentant fortement l'adhésion entre les matériaux.

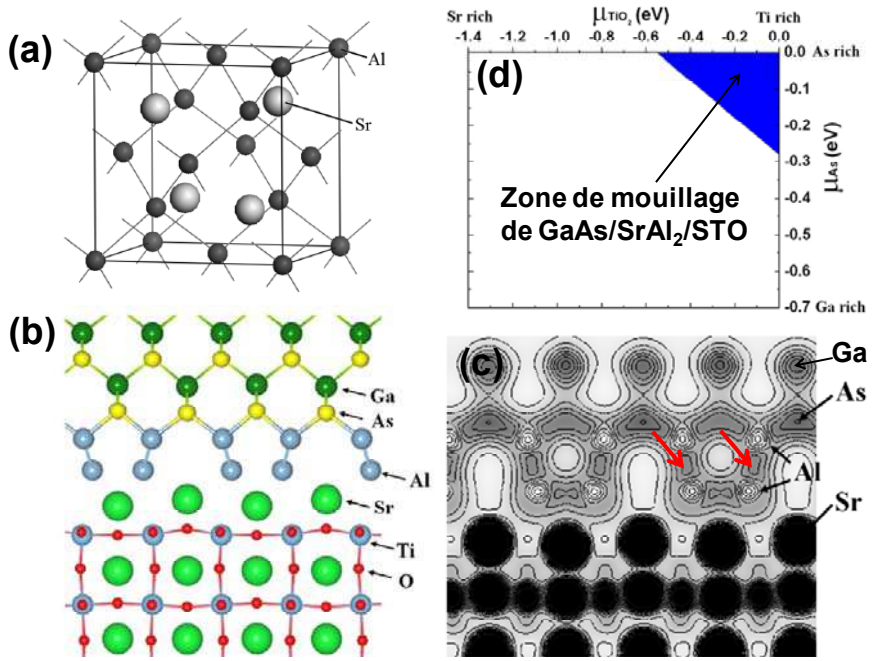


Figure P.2 : (a) Structure cristalline du composé Zintl-Klemm $SrAl_2$ dans sa phase cubique. Les atomes d'Al sont liés entre eux dans une configuration tétraédrique proche de celle des III-V. (b) Interface GaAs/$SrAl_2$/$SrTiO_3$ calculée par Demkov et (c) Densité électronique correspondante. On note la forte densité électronique entre deux atomes d'Al (flèches rouges) indiquant le fort caractère covalent des liaisons Al-Al. (d) Le calcul de Demkov prévoit que le GaAs riche en As croît 2D sur $SrTiO_3$ terminé TiO_2 via une interface de type Zintl-Klemm telle que celle schématisée sur (b).

Les phases Zintl-Klemm sont des composés intermétalliques d'un alcalin ou d'un alcalino-terreux et d'un élément III, IV ou V. La forte électronégativité entre ces éléments conduit au transfert de charges de l'élément électropositif (l'alcalin) vers l'élément électronégatif (III, IV ou V), comme si ce dernier gagnait un électron de valence et donc se comportait comme un élément qui est à sa droite de la table périodique. Par conséquent, d'après ce qui a été dit précédemment, les composés Zintl-Klemm et notamment ceux contenant un alcalino-terreux (Sr, Ba, Ca …) entrant dans la composition des III-V sont particulièrement intéressants pour favoriser l'adhésion du semiconducteur sur la pérovskite car l'élément III y adopte une géométrie de liaison chimique similaire à celle qu'il possède dans le composé III-V.

D'après les deux idées de perspectives discutées ci-dessus, il est donc envisagé de mettre au point l'épitaxie de $BaHfO_3$ sur des templates de $SrTiO_3$/Si, puis d'étudier la croissance d'InP sur $BaHfO_3$. Si les résultats sont concluants (fort mouillage voire croissance 2D), la croissance de $CaHfO_3$ sur des templates de $SrTiO_3$/Si sera développée pour l'intégration de GaAs sur Si. Des essais de croissance d'InP sur $LaAlO_3$/$SrTiO_3$/Si seront également réalisés. Des études préliminaires que nous avons récemment munies sur ce système ont produit des résultats encourageants. L'utilisation de templates de $NdCoO_3$/$SrTiO_3$/Si sera envisagée mais en dernier recours. D'un autre côté, la croissance des III-V sur des oxydes pérovskites via des couches interfaciales de type Zintl Klemm sera également étudiée. Dans ce procédé un template de $SrTiO_3$ terminé par une monocouche de Sr sera préparé dans le réacteur d'oxyde, l'échantillon sera ensuite transféré sous vide vers le réacteur III-V grâce à la connexion sous vide entre réacteurs oxyde et III-V, une à deux monocouches d'Al seront déposées pour former le composé Zintl-Klemm. Ce composé sera enfin exposé à un flux d'As, et la croissance de III-V (quelques monocouches d'AlAs (accordées en maille au GaAs) puis le GaAs, ou le GaAs directement) sera initiée. Les conditions de la formation du composé interfacial et les conditions de la reprise de croissance du III-V seront systématiquement optimisées.

Liste des communications

Publications dans les revues internationales

i. *"Crystallographic orientation transition of InP islands on SrTiO3 substrates with the growth temperature"* A. Chettaoui, J. Penuelas, B. Gobaut, J. Cheng, A. Benamrouche, Y. Robach, G. Hollinger, G. Saint-Girons. Surf. Sci. **605**, 9-10 912-916 2011.

ii. *"Partial arsenic pressure and crystal orientation during the molecular beam epitaxy of GaAs on SrTiO3(001)"* J. Cheng, A.Chettaoui, J. Penuelas, B. Gobaut, P. Regreny, A. Benamrouche, Y. Robach, G. Hollinger, G. Saint-Girons. Journal of Applied Physics **107** 2010.

iii. *"Direct epitaxial growth of InP based heterostructures on SrTiO3/Si(001) crystalline templates"* G. Saint-Girons, J. Cheng, A. Chettaoui, J. Penuelas, B. Gobaut, P. Regreny, L. Largeau, G. Patriarche, C. Botella, G. Hollinger. Microelectron. Eng. **88**, (4) 469-471 2011.

iv. *"Direct epitaxial growth of InAsP/InP quantum well heterostructures on Si using crystalline SrTiO3/Si templates"* B. Gobaut, J. Penuelas, J. Cheng, A. Chettaoui, L. Largeau, G. Hollinger, G. Saint-Girons. Applied Physics Letters **97** 2010.

Communications dans des conférences

« Direct epitaxial growth of InP based heterostructures on SrTiO3/Si(001) crystalline templates » G. Saint-Girons, J. Cheng, A. Chettaoui, J. Penuelas, B. Gobaut, P. Regreny, L. Largeau, G. Patriarche, C. Botella, G. Hollinger. EMRS 2010 Spring Meeting on Post-Si-CMOS Electronic Devices - The Role of Ge and III-V Materials Strasbourg, FRANCE JUN,07-11,2010.

ANNEXE

Techniques expérimentales

1. L'épitaxie par jets moléculaires

Au cours de cette thèse, nous avons adopté comme technique de croissance l'épitaxie par jets moléculaires (EJM). Les structures ont été réalisées dans un réacteur Riber 2300 dédié à la croissance des semiconducteurs III-V.

La technique de l'épitaxie par jets moléculaire ou MBE en anglais (Molecular Beam Epitaxy) a été développée dans les années 1970 par deux équipes de recherche des laboratoires Bell et IBM, initialement pour la croissance cristalline des semi-conducteurs. C'est une technologie ultravide ($P < 10^{-6}$ mbar) basée sur l'évaporation séquentielle des constituants élémentaires placés dans des cellules à effusion de Knudsen. Un des avantages de cette méthode repose sur le contrôle de la croissance en temps réel grâce à l'utilisation in situ de la diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante ou RHEED.

Le réacteur de croissance se constitue des parties suivantes (Figure A.1):

• Le sas d'introduction : On y place les substrats, après leur préparation, sous flux d'azote à pression atmosphérique. Une pompe turbomoléculaire permet d'y obtenir un vide primaire (environ 2.10^{-5} Torr).

• la chambre d'introduction : lorsqu'elle est isolée du sas d'introduction, un vide secondaire de l'ordre de 10^{-9} Torr y est maintenu. Elle est aussi équipée d'un four qui permet le dégazage préalable des substrats (aux alentours de 200°C).

• la chambre de transfert et d'analyse : Cette chambre est située entre la chambre d'introduction et la chambre de croissance. Son vide est plus poussé (10^{-10} Torr). On y stocke les substrats sur leur porte-substrats avant croissance.

• La chambre d'épitaxie : la qualité du vide y est primordiale, elle est maintenue sous ultravide (10^{-10} Torr) par l'action conjuguée d'une pompe ionique, d'un sublimateur de titane et du refroidissement à l'azote liquide des panneaux cryogéniques que constituent les doubles parois des bâtis. Ce refroidissement permet en outre de réduire le couplage thermique entre les cellules. La chambre est équipée d'un système d'analyse par diffraction RHEED pour contrôler in-situ en temps réel la cristallinité de la surface au cours de la croissance. Un pyromètre et un thermocouple placés à l'arrière de l'échantillon permettent de mesurer la température de croissance.

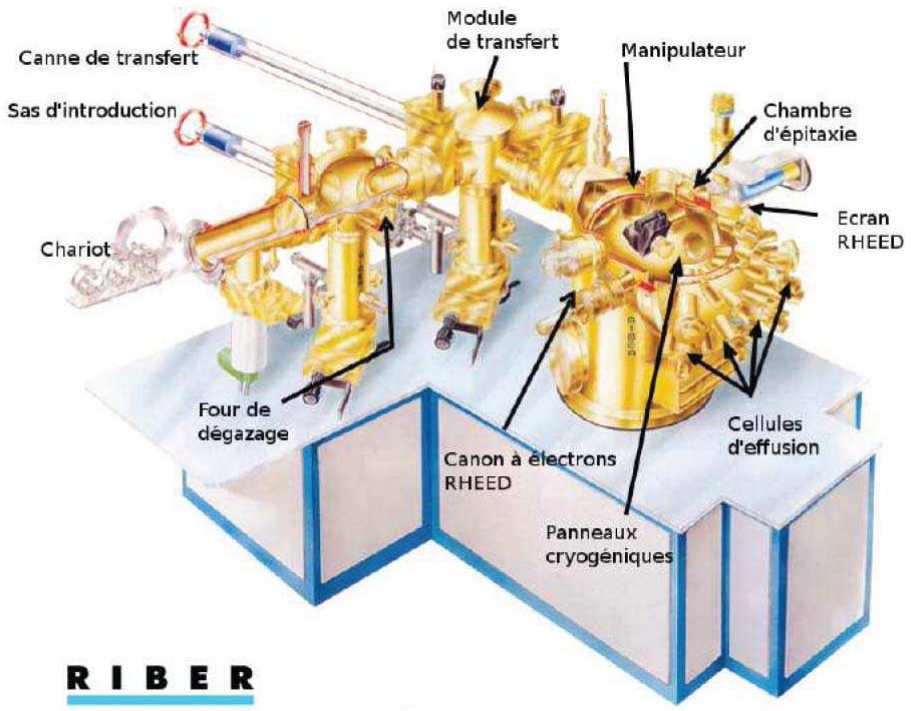


Figure A.1 : Réprésentation du réacteur d'épitaxie 2300

Les éléments déposés sur les échantillons sont issus de composés solides. Les éléments III métalliques, tels que le gallium (Ga), l'indium (In), et le thallium (Tl), sont dans des cellules à effusion de type Knudsen. Un creuset en PBN (nitrure de bore pyrolitique) contenant le métal sous sa forme solide est chauffé par un filament. Le flux de l'élément envoyé est fonction de la température de la cellule. La température est mesurée par un thermocouple relié à un régulateur qui en permet un contrôle précis. Un système de caches devant chaque cellule permet d'interrompre les flux de façon quasi instantanée. Les éléments V sous forme solide sont un peu plus délicats à produire. En effet, que ce soit l'arsenic ou le phosphore, ils sont

présents à l'état naturel sous forme d'As4 et de P4. Dans le cas de l'arsenic la molécule As4 peut être utilisée telle quelle, mais elle est moins réactive que As2. Par contre, le phosphore doit nécessairement être sous la forme P2 pour être utilisable. Pour cela une charge d'élément V est chauffée à 380°C dans un creuset de grande capacité, puis évaporée et recueillie dans un craqueur, on parle de cellule à craqueur. Le rôle du craqueur est de chauffer les molécules entre 800°C et 900°C pour les dissocier. Le flux moléculaire (As2 ou P2) est ensuite contrôlé par une vanne dont l'ouverture, réglable, permet d'ajuster la valeur de la pression de chaque espèce.

L'échantillon est attaché par des cavaliers sur un support en molybdène appelé « molyblock ».

Ce porte échantillon est inséré sur le four du réacteur et porté à la température de croissance désirée. Le four ets doté d'un système de rotation permettant d'homogénéiser la croissance en exposant tout l'échantillon aux flux.

2. Caractérisation in situ de l'épitaxie en MBE : le RHEED

La diffraction d'électrons rasants de haute énergie ou RHEED (pour Reflection High Energy Electron Diffraction) est une technique de caractérisation in situ de la surface qui, atout de l'ultravide en MBE, est utilisée lors de l'épitaxie pour adapter certains paramètres de croissance en temps réel. Techniquement, un canon à électrons produit un faisceau d'électrons monoénergétiques dirigé sur l'échantillon sous incidence rasante. L'angle est typiquement de 1 à 3° et l'énergie comprise entre 5 et 40keV. Les électrons ont donc une longueur d'onde de De Broglie comprise entre 0,17 et 0,06Å, avec une profondeur de pénétration limitée à quelques angströms : l'information obtenue est relative à la surface de l'échantillon, pas à son volume. L'information apparaît sous la forme d'un diagramme de diffraction – nous dirons simplement « un RHEED » – sur un écran placé en face du canon à électrons. Théoriquement, un diagramme RHEED correspond à la projection sur le plan de l'écran de l'image de l'intersection du réseau réciproque de la surface et de la sphère d'Ewald de rayon $2\pi / \lambda$, i.e. à la diffraction en surface des électrons selon la loi de Bragg : $2\,(dhkl / n) \sin\theta = \lambda$, avec dhkl distance interréticulaire, n ordre de diffraction, θ angle de diffraction de Bragg et λ longueur de De Broglie. Cette loi traduit la conservation de la quantité de mouvement des électrons, i.e. de leur vecteur d'onde.

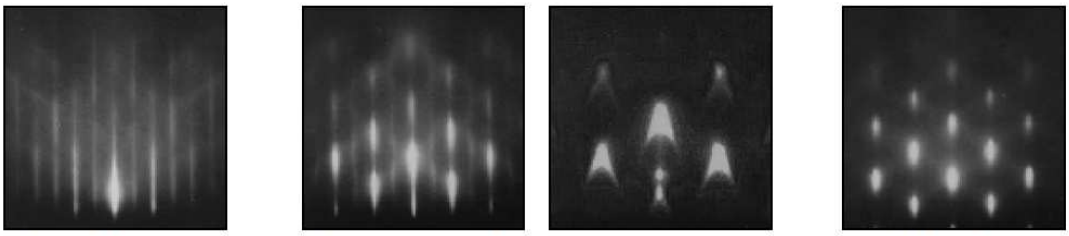
Le RHEED fournit des informations sur la rugosité de la surface en croissance. Il peut ainsi signaler une dégradation 2D → 3D des couches contraintes due à une valeur de température de croissance Tc trop élevée ou un flux V insuffisant.

En pratique on peut avoir (Figure A.2):

• Un « RHEED 2D »: le diagramme consiste en un réseau de lignes parallèles, la croissance est bidimensionnelle, dite mode Franck-Van Der Merve, la forme des raies apporte des informations sur la qualité de surface: plus les raies sont fines, meilleure est la qualité cristalline de la couche (figure ci-dessous à gauche).

• Un « RHEED 3D » : le diagramme consiste en un réseau de points, la surface est rugueuse, c'est le cas d' une croissance 3D, dite mode Vollmer-Weber, le cliché de diffraction forme des tâches de diffraction, dénommées tâches de Bragg.

• Un « RHEED Spotty » lorsque le front de croissance devient 3D : le diagramme est intermédiaire, et évolue en lignes « pointillées » ou en points « alignés et allongés » ou présente des « chevrons » ou des « pattes d'oies ». C'est le mode de croissance Stranski-Krastanov, au premier stade de croissance, une couche de mouillage croit, le RHEED reste 2D. Puis, au delà de l' épaisseur critique, des îlots se forment donnant lieu à un diagramme de diffraction 3D. La mesure de l' apparition d' une tache de Bragg, par l' augmentation de l' intensité RHEED, permet de mesurer l' épaisseur critique de la transition.



« RHEED 2D rugueux » « RHEED Spotty [110] » « Chevrons [110] » « RHEED 3D [110] »

Figure A.2 : Diagrammes RHEED pour des surfaces de différentes cristallinité.

L'autre information fournie par la diffraction RHEED concerne les reconstructions de surface. La Figure A.3 représente le diagramme RHEED d' une surface de STO (001).

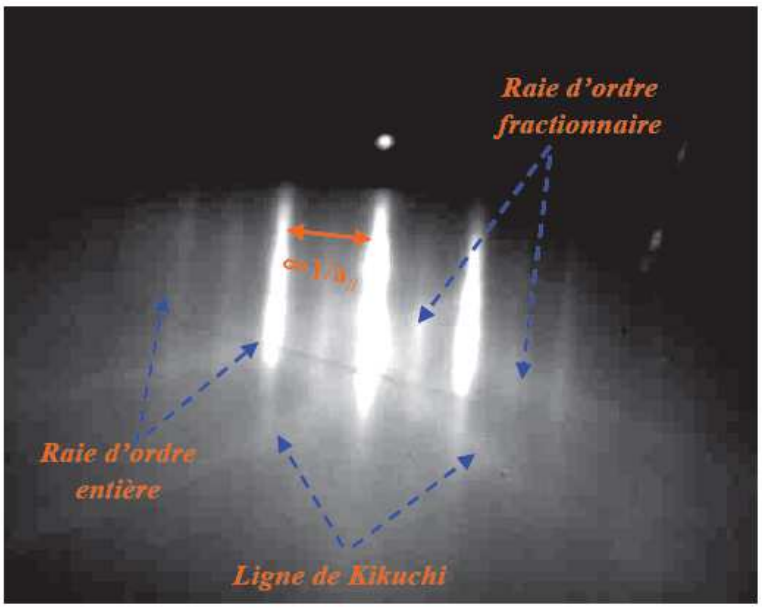


Figure A.3 : Diagramme RHEED d'une surface STO(001) reconstruite 2x4

Sur un tel diagramme, on observe des raies de diffraction d' ordre entier dont l' écartement est inversement proportionnel au paramètre de maille de la surface du réseau sonde. Les raies de diffraction d' ordre fractionnaire résultent de la présence de reconstruction, l' ordre 1/2 ici caractérise la reconstruction (2×1) du STO. Enfin, concernant les lignes Kikuchi qui croisent les raies d' ordre entier et fractionnaire, leur origine provient du principe que ces lignes sont indépendantes de la réflexion élastique du faisceau d' électron sur la surface. Ils apparaissent dans le cas d' une couche présentant à la fois une très bonne cristallinité et une bonne qualité.

Le paramètre de maille a dans le plan des couches est une troisième information directement accessible sur les diagrammes RHEED. Il est défini par : $a = d\ \lambda\ /\ \varepsilon$ avec d distance échantillon-écran, λ longueur d'onde de De Broglie des électrons et ε l'écart entre les lignes.

Enfin, la méthode des oscillations RHEED consiste à étudier les variations d'intensité de la tâche spéculaire, due à la réflexion directe du faisceau d'électrons sur la surface, Figure A.4. L'intensité du faisceau présente un comportement oscillatoire en croissance bidimensionnelle par coalescence « d'îlots 2D » mais pas par avancée de marches, la perte des oscillations caractérisant justement le passage en croissance 2D « step-flow ». Les oscillations sont

directement liées à la formation d'une monocouche : ceci permet de calibrer les flux des cellules Al, Ga. Le flux V et Tc sont réduits pour réduire l'amortissement des oscillations.

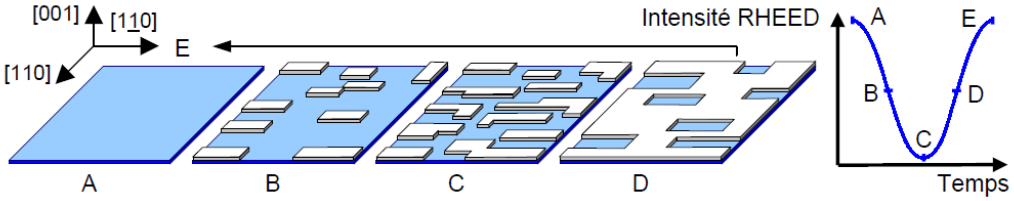


Figure A.4 : Principe des oscillations RHEED en fonction du taux de couverture de la surface en monocouche.

III-V heterostructures growth on $SrTiO_3$/Silicon templates

Thesis Abstract

Due to their electrical and optical properties, the integration of III-V semiconductors on Si would open the path to the combination of a various functionalities on the same chip, a potential solution to the challenges faced by CMOS components. The pionner studies by McKee and al have shown that $SrTiO_3$ (STO) could be directly epitaxied on Si by MBE (Molecular Beam Epitaxy). Few years later, a Motorola team has shown that it is possible to epitaxy thin GaAs layers on STO/Si templates, hence opening a new path for III-V monolithic integration on Si. Based on this, the INL has undertaken the study of III-V semiconductors growth on STO. In particular, it has been shown that the weak adhesion specific to these systems favors a preferential accommodation mode of the lattice mismatch by breaking interfacial bonds rather than by plastic relaxation of an initially compressed layer. Hence, it is possible in spite of a strong lattice mismatch to grow III-V semiconductors without threading defects related to a plastic relaxation mechanism, which opens interesting perspectives for III-V monolithic integration on Si.

In this context, during this thesis, we have focalised in the beginning on optimising the growth of the STO/Si templates. In particular, we have shown that a relaxed and oxygen-rich STO layer favors undertaking InP growth. Next, we have studied systematically the InP growth on STO. The weak adhesion specific to this system leads to islands formation at the early stages of growth, as well as the observation of a competition between different crystalline orientations of the InP islands. We have worked out STO growth conditions and surface preparation strategies that allow obtaining purely (001) oriented InP islands. We have next optimised the islands coalescence step in order to form 2D InP layers on STO/Si. Based on a complete structural and optical study of these heterostructures, we have been able to analyse our approach's potential and to point out cetain limitations of the STO/Si templates. On this basis, we have finally initiated the study of alternative templates for InP growth, by undergoing some preliminary studies of InP epitaxy on $LaAlO_3$ substrates.

Keywords: III-V semiconductor, InP, GaAs, High-κ oxides, $SrTiO_3$, $LaAlO_3$, Molecular Beam Epitaxy (MBE), crystalline, quantum well.

Croissance d'hétérostructures III-V sur des couches tampons de $SrTiO_3$/Silicium

Résumé de thèse

Les semiconducteurs III-V ayant des propriétés électroniques et optiques très intéressantes, leur intégration sur Si permettrait la combinaison de fonctionnalités variées sur la même puce, une solution potentielle aux obstacles affrontés par les composants CMOS. Les travaux pionniers de McKee et al ont démontré que le $SrTiO_3$ (STO) peut être directement épitaxié sur Si par EJM (Epitaxie par Jets Moléculaires). Plus tard, une équipe de Motorola a montré qu'il était possible d'épitaxier des couches minces de GaAs sur des templates de STO/Si, ouvrant une voie nouvelle pour l'intégration monolithique de III-V sur Si. Sur cette base, l'INL a entrepris l'étude de la croissance de semiconducteurs III-V sur STO. Il a notamment été montré que la faible adhésion caractéristique de ces systèmes favorisait un mode d'accommodation spécifique du désaccord paramétrique par la formation d'un réseau de dislocations confinées à l'interface entre les deux matériaux sans défauts traversant liés à une relaxation plastique, ce qui ouvre des perspectives intéressantes pour l'intégration monolithique de III-V sur Si.

Dans ce contexte, lors de cette thèse, Nous nous sommes d'abord focalisé sur l'optimisation de la croissance des templates de STO/Si. Nous avons en particulier montré qu'une couche de STO relaxée et riche en oxygène favorisait la reprise de croissance de l'InP. Nous avons ensuite étudié de manière systématique la croissance d'InP sur STO. La faible adhésion caractéristique de ce système conduit à la formation d'îlots aux premiers stades de la croissance, ainsi qu'à l'observation d'une compétition entre plusieurs orientations cristallines de l'InP. Nous avons fixé des conditions de croissance et de préparation de la surface de STO permettant d'obtenir des îlots purement orientés (001). Nous avons ensuite optimisés l'étape de coalescence de ces îlots pour former des couches 2D d'InP intégrées sur STO/Si. Une étude structurale et optique complète de ces hétérostructures, nous a permis d'analyser le potentiel de notre approche et pointer certaines limitations des templates de STO/Si. Sur cette base, nous avons enfin initié l'étude de templates alternatifs pour la croissance d'InP, en effectuant quelques études préliminaires de l'épitaxie d'InP sur substrats de $LaAlO_3$.

Mots Clés : Semiconducteur III-V, InP, GaAs, Oxydes high-κ, $SrTiO_3$, $LaAlO_3$, Epitaxie par jets moléculaires (EJM), cristallin, puits quantiques.

Références Bibliographiques

[1] T. Ghani, M. Armstrong, C. Auth, M. Bost, P. Charvat, G. Glass, T. Hoffmann, K. Johnson, C. Kenyon, J. Klaus, B. McIntyre, K. Mistry, A. Murthy, J. Stanford, M. Sliberstein, S. Sivakumar, P. Smith, K. Zawadski, S. Thompson and M. Bohr.
International Electron Devices Meeting (IEDM) Technical Digest, 2003, pp. 978-980.

[2] K. Mistry et al.
International Electron Devices Meeting (IEDM) Technical Digest, 2007, pp. 247-250.

[3] J. Van Campenhout, P. Rojo-Romeo, P. Regreny, C. Seassal, D. Van Thourhout, S. Verstuyft, L. Di Cioccio, J.-M. Fedeli, C. Lagahe, and R. Baets.
Opt. Express **15**, 6744, (2007).

[4] T. Ashley, L. Buckle, S. Datta, M.T. Emeny, D.G. Hayes, K.P. Hilton, R. Jefferies, T. Martin, T.J. Phillips, D.J. Wallis, P.J. Wilding and R. Chau.
Electr. Lett. **43**, 14, (2007).

[5] R. A. McKee, F. J. Walker, and M. F. Chisholm.
Science **293**, 468 (2001).

[6] Tang, S. Feng, Lin, Shih.Yen, Lee, Si.Chen *"Near room temperature operation of an InAs/GaAs quantum-dot infrared photodetector"*.
Appl. Phys. Lett. **78** (2001) 2428.

[7] J.D. Meindl, J.A. Davis, P. Zarkesh-Ha, C.S. Patel, K.P. Martin, P.A. Kohl *"Interconnect opportunities for gigascale integration"*.
IBM J. Res. and Dev. **46** (2002) 245.

[8] Y. Hasegawa, T. Egawa, T. Jimbo, M. Umeno *"AlGaAs/GaAs light-emitting diode on a Si substrate with a self-formed GaAs islands active region grown by droplet epitaxy"*.
Appl. Phys. Lett. **68** (1996) 523-525.

[9] T. Masahiko, S. Kiyomi, M. Hidenori *"Ultrafast Photoconductive Detectors Based on Semi-Insulating GaAs and InP"*.
Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) L1175-L1178.

[10] J.W. Goodman, F.I. Leonberger, S.Y. Kung, R.A. Athale *"Optical interconnections for VLSI systems"*.
Proc. of the IEEE **72** (1984) 850.

[11] M. Nakasawa *"Transmission Technology"*.
Proceeding of 15th European Conference on Integrated Optics (ECIO), 2010.

[12] J.J. Wysocki, P. Rappaport *"Effect of temperature on photovoltaic solar energy conversion"*.
J. Appl. Phys. **31** (1960) 3.

[13] Green car congress: *http://www.greencarcongress.com/2007/07/ud-led-team-set.html*.

[14] H.B. Slimane et A. Helmaoui *"Etude analytique d'une cellule solaire à hétérojonction p+ (GaAs)/n ($Al_xGa_{1-x}As$)/N ($Al_{0.4}Ga_{0.6}As$)"*.
Ener. Renou. **11** (2008) 259 – 266.

[15] Y.Kamata *"High-κ / Ge MOSFETs for future nanoelectronics"*.
Materials Today **11** (2008) 30.

[16] J.W. Matthews and A.E Blakeslee, J. Cryst.

Growth **27**, 118, (1974).

[17] S.F. Fang, K. Adomi, S. Iyer, H. Morko, C,H. Zabel, C. Choi, N. Otsuka *"Gallium arsenide and other compund semiconductors on silicon"*.
J. Appl. Phys. **68** (1990) 31.

[18] Z. Liliental et al. *"Semiconductors and Semimetals: Imperfections in III/V Materials"*.
(Edited by P. S. E. R. Weber) Academic Press, Boston (1993) 38.

[19] D.B. Holt *"Antiphase boundaries in semiconducting compounds"*.
J. Phys. Chem. Solids **30**, p1297 (1969).

[20] S.F. Fang, K. Adomi, S. Iyer, H. Morko , c, H. Zabel, C. Choi, N. Otsuka *"Gallium arsenide and other compund semiconductors on silicon"*.
J. Appl. Phys. **68** (7), pR31 (1990).

[21] R. Fischer, W.T. Masselink, J. Klem, T. Henderson, T.C. McGlinn , M.V. Klein, H. Morko, J.H. Mazur, J. Washburn *"Growth and properties of GaAs/AlGaAs on nonpolar substrates using molecular beam epitaxy"* J.Appl. Phys. **58** (1985) 374.

[22] N. Otsuka, C. Choi, L.A. Kolodziejski, R.L. Gunshor, R. Fischer, C.K. Peng, H. Morko Y. Nakamura, S. Nagakura "*Study of heteroepitaxial interfaces by atomic resolution electron microscopy"* J. Vac. Sci. Technol. B.4 (4) (1986) 896

[23] J. Bai, J.-S. Park, Z. Cheng, M. Curtin, B. Adekore, M. Carroll, A. Lochtefeld and M. Dudley.
Appl. Phys. Lett. **90**, 101902 (2007).

[24] Y. Chriqui, G. Saint-Girons, S. Bouchoule, G. Isella, H. Von Kaenel and. I. Sagnes. Electron. Lett. **39**, 1658, (2003).

[25] M.E. Groenert, C.W. Leitz, A.J. Pitera, V.Y. Harry Lee, R.J. Ram, and E.A. Fitzgerald.
J. Appl. Phys. **93**, 362, (2003).

[26] M. Kostrzewa, G. Grenet, P. Regreny, J.L. Leclercq, P. Perreau, E. Jalaguier, L. Di Cioccio, and G. Hollinger.
J. Cryst. Growth **275**, 157, (2005).

[27] D. Zubia and S.D. Hersee.
J. Appl. Phys. Lett. **85**, 6492, (1999).

[28] D. G. Deppe, N. Holonyak, Jr., D. W. Nam, K. C. Hsieh, G. S. Jackson, R. J. Matyi, H. Shichijo, J. E. Epler, H. F. Chung.
Appl. Phys. Lett. **51**, 637 (1987).

[29] T.E. Crumbaker, H.Y. Lee, M.J. Hafich and G.Y. Robinson.
Appl. Phys. Lett. **54**, 140, (1989).

[30] C. W. Leitz, M. T. Currie, A. Y. Kim, J. Lai, E. Robbins, E. A. Fitzgerald, and M. T. Bulsara.
J. Appl. Phys. **90**, 2730 (2001).

[31] T. Hackbarth, H.-J. Herzog, K.-H. Hieber, U. König, M. Bollani, D. Chrastina, and H. von Känel.

Appl. Phys. Lett. **83**, 5464 (2003).

[32] H. J. Oh, K. J. Choi, W. Y. Loh, T. Htoo, S. J. Chua, and B. J. Cho, J.
Appl. Phys. **102**, 054306 (2007).

[33] M.E. Groenert, C.W. Leitz, A.J. Pitura, V. Yang, H. Lee, R.J. Ram, E.A. Fitzgerald.
J. Appl. Phys. **93**, 362, (2003).

[34] M. Kostrzewa, G. Grenet, P. Regreny, J.L. Leclercq, P. Perreau, E. Jalaguier, L. DiCioccio and G. Hollinger.
J. Cryst. Growth **275**, 157, (2005).

[35] O. Marty, T. Nychyporuk, J. de la Torre, V. Lysenko, G. Bremond, and D. Barbier.
Appl. Phys. Lett. **88**, 101909 (2006).

[36] J. Bai, J.-S. Park, Z. Cheng, M. Curtin, B. Adekore, M. Carroll, A. Lochtefeld, and M. Dudley.
Appl. Phys. Lett. **90**, 101902 (2007).

[37] Y.H. Lo.
Appl. Phys. Lett. **59**, 2311, (1991).

[38] Z. H. Zhu, R. Zhou, F. E. Ejeckam, Z. Zhang, J. Zhang, J. Greenberg, Y. H. Lo, H. Q. Hou and B. E. Hammons.
Appl. Phys. Lett. **72**, 2598, (1998).

[39] G. Saint-Girons, J. Cheng, P. Regreny, L. Largeau, G. Patriarche and G. Hollinger *« Accommodation at the interface of highly dissimilar semiconductor/oxide epitaxial systems ».*
PHYSICAL REVIEW B **80**, 155308, (2009).

[40] R. A. McKee, F. J. Walker, J. R. Conner, E. D. Specht and D. E. Zelmon *"Molecular beam epitaxy growth of epitaxial barium silicide, barium oxide and barium titanate on silicon"*.
Appl. Phys. Lett. **59**, 782 (1991).

[41] R. A. McKee, F. J. Walker, and M. F. Chisholm *"Crystalline Oxides on Silicon: The First Five Monolayers"*.
Phys. Rev. Lett. **81**, 3014 (1998).

[42] R. A. McKee, F. J. Walker and M. F. Chisholm *"Physical structure and inversion charge at a semiconductor interface with crystalline oxide"*.
Science. **293**, 468 (2001).

[43] J. Lettieri, thesis *"Critical issues of complex epitaxial oxide growth and integration with silicon by molecular beam epitaxy"*.
The Pennsylvania State University, (2002).

[44] X. 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 $SrTiO_3$ on silicon: in situ and ex situ studies"*.
Appl. Phys. Lett. **82**, 203 (2003).

[45] 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"*.
J. Appl. Phys. **93**, 4521 (2003).

[46] X. Zhang, A. A. Demkov, Hao Li, X. Hu, Yi Wei and J. Kulik *"Atomic and electronic structure of the Si/$SrTiO_3$ interface"*.
Phys. Rev. B. **68**, 125323 (2003).

[47] K. Eisenbeiser et al, IEEE Electron. Dev.
Lett. **23**, 300 (2002).

[48] D.C. Jordan, R. Droopad, Z. Yu and C. Overgaard.
US patent #2002/0163024A1-Nov. 2002.

[49] A.A. Talin, J.A. Curless, R. Droopad, J. Yamamoto.
US patent #2003/0024471A1 – Feb. 2003.

[50] Z. Yu, R. Droopad, W.J. Ooms.
US patent #2002/0153524A1 – Oct. 2002.

[51] P. Zaumseil and T. Schroeder.
J. Appl. Phys. **104**, 023532 (2008).

[52] A. Giussani, O. Seifarth, P. Rodenbach, H.-J. Müssig, P. Zaumseil, T. Weisemöller, C. Deiter, J. Wollschläger, P. Storck, and T. Schroeder, J.
Appl. Phys. **103**, 084110 (2008).

[53] T. Schroeder, I. Costina, A. Giussani, G. Weidner, O. Seifarth, Ch. Wenger, P. Zaumseil, C. Mocuta, T. H. Metzger; D. Geiger and H. Lichte.
J. Appl. Phys. **102**, 034107, (2007).

[54] K. Eisenbeiser et al "GaAs MESFETs Fabricated on Si Substrates Using a $SrTiO_3$ Buffer Layer".
IEEE Electron Dev Lett. **23** (2002) 6.

[55] G. Delhaye, C. Merckling, M. El-Kazzi, G. Saint-Girons, M. Gendry, Y. Robach, G. Hollinger, L. Largeau, and G. Patriarche "*Structural properties of epitaxial $SrTiO_3$ thin films* grown by molecular beam epitaxy on Si(001)".
J. Appl. Phys. **100**, 124109 (2006).

[56] C. Merckling, M. El-Kazzi, G. Delhaye, M. Gendry, G. Saint-Girons, G. Hollinger, L. Largeau, and G. Patriarche.
Appl. Phys. Lett. **89**, 232907 (2006).

[57] C. Merckling, M. El-Kazzi, G. Saint-Girons, G. Hollinger, L. Largeau, G. Patriarche, V. Favre-Nicolin, and O. Marty.
J. Appl. Phys. **102**, 024101 (2007).

[58] C. Merckling, G. Saint-Girons, G. Delhaye, G. Patriarche, L. Largeau, V. Favre-Nicollin, M. El-Kazzi, P. Regreny, B. Vilquin, O. Marty, C. Botella, M. Gendry, G. Grenet, Y. Robach, G. Hollinger.
Thin Solid Films, in press.

[59] C. Merckling, G. Delhaye, M. El-Kazzi, S. Gaillard, Y. Rozier, L. Rapenne, B. Chenevier, O. Marty, G. Saint-Girons, M. Gendry, Y. Robach, G. Hollinger, Microelec.
Rel. **47**, 540, (2007).

[60] R. E. Newnham, "*Electroceramics*".
Rep. Prog. Phys. **52**, 123 (1989).

[61] X. Zhang, A.A. Demkov, H. Li, X. Hu, Y. Wei, and J. Kulik, Phys.
Rev. B **68**, 125323 (2003).

[62] G. Delhaye, M. El Kazzi, M. Gendry, G. Hollinger, Y. Robach.

Thin Solid Films **515**, 6332, (2007).

[63] R. A. McKee, F. J. Walker, and M. F. Chisholm.
Phys. Rev. Lett. **81**, 3014 (1998).

[64] G. J. Norga, C. Marchiori, C. Rossel, A. Guiller, J. P. Locquet, H. Siegwart, D. Caimi, J. Fompeyrine, J. W. Seo, and Ch. Dieker.
J. Appl. Phys. **99**, 084102 (2006).

[65] Y. Wei, X. Hu, Y. Liang, D.C. Jordan, B. Craigo, R. Droopad, Z. Yu, A. Demkov, J.L. Edwards, W.J. Ooms.
J. Vac. Sci. Technol. B **20**, 1402, (2002).

[66] G. Niu, G. Saint-Girons, B. Vilquin, G. Delhaye, J.-L. Maurice, C. Botella, Y. Robach, and G. Hollinger *"MBE of $SrTiO_3$ on Si(001): early stages of the growth and strain relaxation"*.
Appl. Phys. Lett. **95**, 062902 (2009).

[67] F.S. Aguirre-Tostado, A. Herrera-Gomez, J.C. Woicik, R. Droopad, Z. Yu, D.G. Schlom, P. Zschack, E. Karapetrova, P. Pianetta and C.S. Hellberg "*Elastic anomaly for $SrTiO_3$ thin films grown on Si(001)*".
Phys. Rev. B **70**, 201403(R), (2004).

[68] J. C. Woicik, H. Li, P. Zschack, E. Karapetrova, P. Ryan, C. R. Ashman and C. S. Hellberg *"Anomalous lattice expansion of coherently strained $SrTiO_3$ thin films grown on Si(001) by kinetically controlled sequential deposition"*.
Phys. Rev. B **73**, 024112 (2006).

[69] T. Ohnishi, K. Shibuya, M. Lippmaa, D. Kobayashi, H. Kumigashira, M. Oshima et H. Koinuma *"Preparation of thermally stable TiO_2-terminated $SrTiO_3$(001) substrate surface"* . Appl. Phys. Lett. **85** (2004) 272.

[70] M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto and H. Koinuma *"Atomic Control of $SrTiO_3$ Crystal Surface"*. Science **266** (1994) 1540-1542.

[71] K. Johnston, M.R. Castell, A.T. Paxton, and M.W. Finnis *"$SrTiO_3$(001) (2×1) reconstructions: First principles calculations of surface energy and atomic structure compared with scanning tunneling microscopy images"*.
Phys. Rev. B **70** (2004) 085415.

[72] J. Briant *"Phenomenes d'interface, agents de surface: Principes et modes d'action*". Editions Technip (1989) 95.

[73] Shenghong Huang, Ganesh Balakrishnan, and Diana L. Huffaker *"Interfacial misfit array formation for GaSb growth on GaAs"*.
J. Appl. Phys. **105**, 103104 (2009).

[74] O.P. Korobeinichev, V.M. Shvartsberg, A.G. Shmakov, T.A. Bolshova, T.M. Jayaweera, C.F. Melius, W.J.Pitz, C.K. Westbrook *"Flame Inhibition by Phosphorus-Containing Compounds in Lean and Rich Propane Flames"*.
PID 29197.

[75] B.J. McBride, M.J. Zehe and S. Gordon *"NASA Glenn coefficients for calculating thermodynamic properties of individual species"*.
NASA/TP (2002) 211556.

[76] A. Hirata, A. Ando, K. Saiki, A. Koma *"Characterization of surface defects formation in strontium titanate (100)"*.

Surf. Sci. **310** (1994) 89-94.

[77] T. Nishimura, A. Ikeda, H. Namba, T. Morishita, Y. Kido *"Structure change of TiO_2-terminated $SrTiO_3$(001) surfaces by annealing in O_2 atmosphere and ultrahigh vacuum"*.
Surf. Sci. **421** (1999) 273 – 278.

[78] H. Takasugi, M. Kawabe, Y. Bando *"Initial Growth and Dislocation Accommodation of GaAs on Si(100) by Molecular Beam Epilaxy"*.
Jap. J. Appl. Phys. **26** (1987) L854.

[79] K.B. Ozanyan, P.J. Parbrook, M.Hopkinson, C.R. Whitehouse, Z. Sobiesierski, and D.I. Westwood *"In situmonitoring of the surface reconstructions on InP (001) prepared by molecular beam epitaxy"*.
J. Appl. Phys. **82** (1997) 474.

[80] P.M. Petroff *"Nucleation and growth of GaAs on Ge and the structure of antiphase boundaries"*.
J. Vac. Sci. Technol. B **4** (1986) 874-877.

[81] T.Y. Seong, J.H. Kim, Y.S. Chun, and G.B. Stringfellow *"Effects of V/III ratio on ordering and antiphase boundaries in GaInP layers"*.
Appl. Phys. Lett. **70** (1997) 3137.

[82] M.K. Hudait and S.B. Krupanidhi *"Self-annihilation of antiphase boundaries in GaAs epilayers on Ge substrates grown by metal-organic vapor-phase epitaxy"*.
J. Appl. Phys. **89** (2001) 5972.

[83] X. WU, J.M. Baribeau, J.A. Gupta and M. Beaulieu *"Strain relaxation in GaN_yAs_{1-y} films on (100) GaAs"*.
J. Cryst. Growth **282** (2005) 18.

[84] D.R. Lide *"Handbook of Chemistry and Physics"*.
80th edition, CRC press (2000) P1297.

[85] R. R. Wixom, N. A. Modine, and G. B. Stringfellow « *Theory of surfactant (Sb) induced reconstructions on InP(001) »*.
Phys. Rev. B **67**, 115309 (2003).

[86] C. Merckling, M. El-Kazzi, G. Delhaye, V. Favre-Nicolin, Y. Robach, M. Gendry, G. Grenet, G. Saint-Girons, and G. Hollinger.
J. Cryst. Growth. **306**, 47 (2007).

[87] G. Saint-Girons, P. Regreny, J. Cheng, G. Patriarche, L. Largeau, M. Gendry, G. Xu, Y. Robach, C. Botella, G. Grenet, and G. Hollinger *"Competition between InP and In_2O_3 islands during the growth of InP on $SrTiO_3$"*.
J. Appl. Phys. **104**, 033509 (2008): *http://dx.doi.org/10.1063/1.2963484*

[88] M. El Kazzi, B. Gobaut, J. Penuelas, G. Grenet, M. G. Silly, F. Sirotti, and G. Saint-Girons *"Ge/$SrTiO_3$(001) interface probed by soft x-ray synchrotron-radiation time-resolved photoemission"*.
Phys. Rev. B **85**, 075317 – Published 22 February 2012.

[89] S. Bueble, K. Knorr, E. Brecht, W. Schmahl *"Influence of the ferroelastic twin domain structure on the {100} surface morphology of $LaAlO_3$ HTSC substrates"*.
Surf. Sci. **400**, (1998) 345.

[90] Thèse de S.Gaillard *« Elaboration d'oxydes à forte constante diélectrique sur silicium par épitaxie par jets moléculaires »* France, (2005).

[91] Alexander Slepko and Alexander A. Demkov *"First-principles study of Zintl aluminide $SrAl_2$"*.
PHYSICAL REVIEW B **85**, 195462 (2012).

[92] A. A. Demkov, H. Seo, X. Zhang, and J. Ramdani *"Using Zintl-Klemm intermetallics in oxide-semiconductor heteroepitaxy"*.
Appl. Phys. Lett. **100**, 071602 (2012); doi: 10.1063/1.3685508.