



HAL
open science

Epitaxie d'hétérostructures combinant oxydes fonctionnels et semiconducteurs III-V pour la réalisation de nouvelles fonctions photoniques

Benjamin Meunier

► **To cite this version:**

Benjamin Meunier. Epitaxie d'hétérostructures combinant oxydes fonctionnels et semiconducteurs III-V pour la réalisation de nouvelles fonctions photoniques. Autre. Université de Lyon, 2016. Français. NNT : 2016LYSEC032 . tel-01511702

HAL Id: tel-01511702

<https://theses.hal.science/tel-01511702>

Submitted on 21 Apr 2017

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

THÈSE

en vue de l'obtention du

DIPLÔME DE DOCTORAT DE L'ÉCOLE CENTRALE DE LYON

Discipline : **Dispositifs de l'Electronique Intégrée**

Epitaxie d'hétérostructures combinant oxydes fonctionnels et semiconducteurs III-V pour la réalisation de nouvelles fonctions photoniques

Présentée et soutenue publiquement le 3 Novembre 2016

par

Benjamin Meunier

Thèse préparée à l'INL

Sous la direction de **Guillaume Saint-Girons**

Membres du jury :

M. C. Cornet	<i>Maître de conférences, INSA, Rennes</i>	Rapporteur
M. W. Prellier	<i>Directeur de recherche, CRISMAT, Caen</i>	Rapporteur
M. P. Lecœur	<i>Professeur, IEF, Orsay</i>	Examineur
M. G. Renaud	<i>Chercheur, CEA, Grenoble</i>	Examineur
M. F. Sirotti	<i>Directeur de recherche, SOLEIL, Gif-sur-Yvette</i>	Examineur
M. G. Saint-Girons	<i>Chargé de recherche, INL, Ecully</i>	Directeur de thèse

Remerciements

Quand je tourne les pages de ce mémoire, il n'y a pas une image, une figure, un graphique que je regarde sans penser à tous ceux qui se cachent derrière. Bien entendu, il y a ceux dont la contribution a été telle que leurs noms se devaient de figurer dans les chapitres. Mais y a aussi tous ceux qui par leur aide, leurs conseils ou leur soutien ont participé de près ou de loin (et parfois sans le savoir) aux travaux présentés dans cette thèse. Je voudrais ici exprimer ma gratitude à toutes les personnes qui ont apporté leur brique à l'édifice que je me suis efforcé de bâtir du mieux possible ces trois dernières années.

Je voudrais avant tout témoigner ma profonde gratitude et admiration à mon directeur de thèse, Guillaume SAINT-GIRONS, qui m'aura accompagné pendant ces trois années et à qui je dois la majeure partie de ce que j'y ai appris. Bien au-delà des connaissances scientifiques, cet « incorrigible optimiste » m'aura appris à ne pas baisser les bras devant des résultats pas toujours au niveau de mes espérances. Je regretterai aussi ces heures de discussions passées à cultiver les idées dans un exercice de jardinage de l'esprit parfois éprouvant mais toujours fructueux. Et quand nombre de ces idées nées d'un enthousiasme avorté n'auront jamais franchie la porte du bureau, d'autres auront été de véritables coups de pouce dans mes travaux. Enfin, ça a été un plaisir de pouvoir travailler au côté d'une personne d'une rare générosité et pleine d'humour.

Je tiens aussi à remercier l'ensemble de l'INL qui m'a accueilli et où j'ai toujours pu trouver des personnes professionnelles et disponibles lorsque j'en avais besoin. Je commencerai par remercier la direction de l'INL en la personne de Catherine BRU-CHEVALIER et ainsi que Christian SEASSAL, directeur adjoint pour le site de l'Ecole Centrale de Lyon.

Je remercie tout particulièrement les membres de l'équipe *Hétéroépitaxie et Nanostructures* à commencer par le boss, Michel GENDRY (encore merci pour les porte-manteaux). Un grand merci à Geneviève GRENET pour ses nombreux conseils et remarques concernant la photoémission. Avoir son approbation sur l'interprétation de résultats XPS était pour moi, à chaque fois, une victoire. Je reste cependant septique sur sa façon de réparer les ma-

chines à café . . . trop brutale à mon goût. Je me dois aussi de remercier Jose PENUELAS qui m'a permis de faire des heures d'enseignement pendant ces trois années et avec qui j'ai eu plaisir à débattre sur le choix des couleurs des courbes lors du run à SOLEIL. Je remercie bien entendu Philippe REGRENY, son implication dans la réalisation de structures III-V par MBE a été déterminante dans les différentes études qui ont pu être menées. Un grand merci aussi à Alex DANESCU pour son aide sur les simulations COMSOL, je garderai en mémoire ses histoires des pauses café.

Je tiens aussi à remercier sincèrement Romain BACHELET, son point de vue et ses remarques lors de réunion ou de la répétition de pré-soutenance m'auront toujours beaucoup aidé. Je remercie Bertrand VILQUIN pour avoir partagé avec moi ses connaissances sur le PZT ainsi que Nicolas CHAUVIN pour sa précieuse aide sur les caractérisations PL.

Je voudrais aussi souligner le travail remarquable de Claude BOTELLA et J-B GOURE, leur interventions auront permis de sauver nombre d'échantillons, de réparer quelques « boulettes » et surtout de pouvoir manipuler dans les meilleures conditions possibles. De façon plus générale, je suis redevable à l'ensemble du staff technique de la plateforme Nanolyon de l'école Centrale, en particulier Radek MAZURCYK et Pierre CREMILLIEU.

Je tiens également à remercier l'ensemble du secrétariat de l'INL à Centrale Martine VERDENELLI, Sylvie GONCALVES, Patricia DUFAUT et Emmanuelle FOLTZER, animatrices de la pause-café, elles ont aussi su se montrer efficaces et volontaires quand j'en avais besoin, véritables cures aux angoisses administratives. Je remercie sincèrement Raphaël LOPEZ et Laurent CARREL pour leur aide informatique.

Je voudrais ici remercier l'IEF pour m'avoir accueilli à plusieurs reprises pour la réalisation de dispositifs grâce aux efforts de Valérie PILLARD et Guillaume AGNUS. Je remercie tout particulièrement Philippe LECOEUR d'avoir accepté d'évaluer ce travail en tant qu'examineur. Je tiens aussi à remercier Matthieu SILLY pour sa précieuse aide et sa bonne humeur sur la ligne TEMPO ainsi que Fausto SIROTTI pour nous avoir permis d'y mener une semaine de mesures très prolifique et pour sa participation au jury de thèse. De la même façon je remercie Gilles RENAUD de nous avoir accueillis sur la ligne BM32 à l'ESRF et pour ses remarques constructives sur le manuscrit. Je tiens également à remercier les rapporteurs Wilfrid PRELLIER et Charles CORNET pour le temps qu'ils ont consacré au manuscrit et pour leurs commentaires lors de la soutenance.

Je salue aussi tous les compagnons d'arme, ceux partis trop tôt et ceux encore au front. Je commencerai par saluer les « anciens » JB2, Ludo et bien évidemment la facétieuse Lamis. Je remercie grandement Djawhar dont le

travail en photoémission m'aura été d'une grande aide. Sans oublier Nasser qui fut mon voisin de bureau pendant un an ; merci pour les soirées blind test, le bubble bump, le cinéma indien et bien d'autres. Viens ensuite ceux avec qui j'ai partagé ces trois années pour le meilleur et pour le pire : Lucie, Rahma et Marie. Je ne saurai faire la liste de tout ce que leur doit. On a travaillé ensemble, on a progressé ensemble mais on a surtout beaucoup ri ensemble, au bureau, en salle blanche, autours d'un verre ou d'un plateau de jeu, toutes les occasions étaient bonnes pour se détendre. On a aussi eu la chance de partager ces bons moments avec Amaury, Jeanne, Hélène et les derniers arrivés, Louise et François. Ils ont tous contribué à une ambiance de travail légère et agréable durant ces trois années. Je salue aussi et souhaite bon courage pour la suite à Baba, Marco et Mohamed.

Je voudrais aussi remercier ma famille ainsi qu'Andrea, car il n'y a rien de plus réconfortant et motivant que de se savoir soutenu par ceux qu'on aime.

Sommaire

Introduction	1
1 Contexte	5
1.1 Enjeux de la microélectronique : diversification des fonctions et des matériaux intégrés dans les systèmes	7
1.2 Des matériaux prometteurs : les oxydes fonctionnels et les semiconducteurs III-V	8
1.2.1 Propriétés et intérêt des oxydes pérovskites	8
1.2.2 Intégration d'oxydes sur substrats semiconducteurs III-V	14
1.3 Objectifs de la thèse	16
2 Problématique et stratégie pour l'étude de systèmes hétérogènes	19
2.1 Croissance et hétérogénéité	21
2.1.1 Rappel de généralités	21
2.1.2 Systèmes classiques désaccordés	26
2.1.3 Systèmes hétérogènes	27
2.1.4 Le système SrTiO ₃ sur semiconducteur	28
2.2 Analyse des propriétés de surface et d'interface	32
2.2.1 Photoémission et XPS	32
2.2.2 Diffraction de rayons X	41
3 Etude de la croissance épitaxiale de SrTiO₃ sur GaAs	49
3.1 Etat de l'art	51
3.1.1 Croissance de STO sur Si	51
3.1.2 Croissance de STO sur GaAs	52
3.2 Ingénierie d'interface pour la croissance de STO sur GaAs	53
3.2.1 Réactivité de la surface GaAs préparée au Ti	54
3.2.2 Effets de la préparation au Ti sur la croissance de STO sur GaAs	59
3.2.3 Bilan sur la réactivité de l'interface STO/GaAs	62
3.3 Formation de l'alliage ordonné cristallin STO sur GaAs	64
3.3.1 Conditions de croissance nécessaires à la cristallisation de STO/GaAs	65
3.3.2 Composition cationique et cristallisation du STO sur Si	67

3.3.3	Cristallisation du STO sur GaAs	70
3.3.4	Qualité structurale des couches de STO sur GaAs	83
4	Intégration d'une couche de PZT ferroélectrique sur une structure à puits quantiques d'InGaAs/GaAs	89
4.1	Stratégie pour l'intégration d'un film mince de PZT sur une hétérostructure à puits quantiques d'InGaAs/GaAs	91
4.1.1	Hétérostructure III-V	91
4.1.2	Croissance de PZT sur le pseudo-substrat STO/hétérostructure III-V	93
4.1.3	Dégradation des puits quantiques lors de la croissance de PZT par voie sol-gel ou par PLD	95
4.2	Analyse des mécanismes de cristallisation du PZT sur différents substrats et des réactions chimiques entre l'empilement PZT/STO et le substrat de GaAs	98
4.2.1	Etude du processus de cristallisation du PZT	99
4.2.2	Réactivité chimique entre le PZT et le substrat de GaAs	103
4.2.3	Conclusions sur les interactions chimiques entre PZT et son substrat	110
4.3	Adaptation des conditions de croissance par PLD pour préserver la PL des puits	112
4.3.1	Recherche de solutions pour limiter les réactions entre PZT et substrat	113
4.4	Conclusion	116
5	Vers la réalisation d'un émetteur accordable et bistable	119
5.1	Description et dimensions du composant	121
5.1.1	Principe de fonctionnement	121
5.1.2	Simulations préliminaires	122
5.2	Réalisation technologique à l'IEF	125
5.2.1	Process Flow	125
5.2.2	Résultat	128
5.3	Propriétés fonctionnelles	130
5.3.1	Ferroélectricité	130
5.3.2	Caractérisations PL et RX sous champs électrique	131
5.4	Conclusion	132
6	Perspectives : Intégration d'hétérostructures III-V/oxydes sur Si	133
6.1	Croissance d'oxydes fonctionnels sur l'empilements GaAs/Si nano-structurées réalisés à l'IMEC	135
6.1.1	Problématique de la croissance de GaAs sur Si	135
6.1.2	Présentation des couches de GaAs sur Si nano-structurées réalisées à l'IMEC	136
6.1.3	Intégration de STO et de BTO sur des couches minces de GaAs/Si .	136

6.1.4	Croissance de STO et de BTO sur GaAs/Si nano-structuré	137
6.2	Exploration de nouvelles stratégies pour la croissance de couches minces de GaAs sur des templates de STO/Si	139
6.2.1	Réduction de l'énergie d'interface GaAs/STO	139
6.2.2	La phase Zintl SrAl ₂ pour l'interface GaAs/STO	141
	Conclusion	147
	Annexe	153

Introduction

La stratégie de développement de la microélectronique reposant sur la réduction de la taille des dispositifs intégrés montre aujourd'hui des limites tant physiques que technologiques. La recherche et l'industrie orientent donc leurs efforts vers une diversification des fonctionnalités embarquées sur une seule et même puce. Cela nécessite la co-existence, sur une même puce voire à l'échelle de l'hétérostructure, de matériaux de nature (cristallographique, chimique, électronique...) différente. La combinaison de matériaux différents doit également permettre de développer de nouvelles fonctionnalités reposant sur le couplage entre leurs propriétés physiques.

Parmi les matériaux d'intérêts, deux familles se distinguent par la variété et la complémentarité de leurs propriétés. Les semiconducteurs III-V grâce à leurs propriétés optoélectroniques et de transport supérieures à celles du Si sont depuis plusieurs dizaines d'années déjà les matériaux dédiés aux applications photoniques. Les oxydes fonctionnels, et particulièrement ceux de structure pérovskite, présentent un grand nombre de propriétés physiques (ferroélectricité, piézoélectricité, ferromagnétisme...) ce qui les rend particulièrement intéressants pour des applications en microélectronique, spintronique, biophysique, MEMS, etc. Intégrer des matériaux de ces deux familles dans une structure monolithique, par épitaxie, doit ouvrir la voie à de nombreuses applications nouvelles.

Structures différentes, natures des liaisons chimiques différentes, espèces chimiques différentes... La forte hétérogénéité qui existe entre ces deux familles de matériaux font de leur intégration par épitaxie un véritable défi. Des stratégies d'ingénierie de surface et d'interface sont ainsi par exemple nécessaires lors des premières étapes de croissance de SrTiO_3 sur GaAs. L'épitaxie à jet moléculaire est à ce jour la seule technique permettant d'obtenir des couches minces d'oxydes fonctionnels sur semiconducteurs de bonne qualité.

La croissance d'oxydes fonctionnels sur Si a déjà été démontrée depuis plusieurs années et a permis le développement de nombreuses applications, dans le do-

maine des MEMS, de la microélectronique et de la photonique. La croissance d'oxydes fonctionnels sur semiconducteur III-V, et en particulier sur GaAs, a encore été très peu étudiée. Des résultats prometteurs ont permis de définir une stratégie pour la croissance de films minces de SrTiO₃, substrat standard des oxydes de la famille des pérovskites, sur GaAs. Cependant les mécanismes en jeu lors de la croissance restent encore mal compris.

Dans ce contexte, les études menées durant cette thèse ont porté sur la croissance d'oxydes fonctionnels sur des semiconducteurs III-V. Le GaAs et le STO étant les substrats de référence de chacune des deux familles de matériaux, le système STO/GaAs en a été le sujet principal. Nous avons étudié les mécanismes de croissance de STO sur GaAs, et en particulier l'impact du traitement initial au Ti de la surface de GaAs et les mécanismes de cristallisation de STO sur GaAs. Nous avons utilisé des pseudo-substrats de STO/GaAs pour intégrer différents oxydes fonctionnels sur GaAs et en particulier du PZT ferroélectrique, en vue de réaliser des dispositifs émetteurs de lumière accordables exploitant le couplage entre propriétés de l'oxyde et du III-V. Ces dispositifs ont été conçus et réalisés en étroite collaboration avec l'Institut d'Electronique Fondamentale (IEF).

Le présent manuscrit relate les résultats et discussions issus de ces différentes études. Il se compose de 6 chapitres découpés de la façon suivante :

Chapitre I : Le contexte et les enjeux qui ont motivé ces études y sont détaillés. On y présente également les matériaux utilisés, leur structure, leurs propriétés et leurs spécificités.

Chapitre II : Ce chapitre est consacré à l'identification des problématiques liées à la croissance d'oxydes sur semiconducteurs à partir d'éléments théoriques concernant la croissance épitaxiale. On y présente aussi les deux techniques de caractérisation principales qui ont été utilisées pendant la thèse, à savoir diffraction des rayons X et la photoémission.

Chapitre III : C'est dans ce chapitre que sont présentés les résultats sur la croissance de STO sur GaAs par MBE. Une première partie présente une étude de la stratégie d'ingénierie d'interface nécessaire à la croissance épitaxiale du STO sur GaAs. Les mécanismes de cette croissance sont également analysés, et comparés à ceux de la croissance de STO sur Si. La qualité des couches minces de STO épitaxiées sur GaAs est discutée dans une dernière partie.

Chapitre IV : Ce chapitre est dédié à l'étude de l'intégration de films minces de PZT ferroélectrique sur une hétérostructure à base de GaAs comprenant un puits quantique d'InGaAs via une couche tampon de STO. Pour cela deux

techniques seront envisagées, à savoir le dépôt sol-gel (à l'INL) et l'ablation laser (en collaboration avec l'IEF). Les réactions chimiques entre le substrat et l'oxyde sont discutées. Elles imposent d'adapter les paramètres de croissance du PZT et le design de l'hétérostructure III-V.

Chapitre V : Le dispositif de test devant montrer la possibilité de coupler les propriétés physiques du PZT et du GaAs est présenté dans ce chapitre : il s'agit d'un émetteur de lumière accordable. Des simulations permettant d'anticiper le comportement de la structure oxyde fonctionnel/III-V et d'optimiser le design du dispositif sont présentées, ainsi que les étapes technologiques de sa fabrication (réalisée en étroite collaboration avec l'IEF) et la caractérisation de ses propriétés fonctionnelles.

Chapitre VI : Dans ce dernier chapitre, nous présentons au titre de perspective un certain nombre de stratégies permettant d'intégrer des hétérostructures oxyde/GaAs sur Si, afin d'une part de permettre l'intégration sur Si du dispositif décrit au chapitre V, mais aussi plus généralement de proposer des pistes pour la réalisation d'hétérostructures combinant semiconducteurs III-V et oxydes fonctionnels.

Chapitre 1

Contexte

Sommaire

1.1	Enjeux de la microélectronique : diversification des fonctions et des matériaux intégrés dans les systèmes	7
1.2	Des matériaux prometteurs : les oxydes fonctionnels et les semiconducteurs III-V	8
1.2.1	Propriétés et intérêt des oxydes pérovskites	8
1.2.1.1	La piézoélectricité	9
1.2.1.2	La ferroélectricité	10
1.2.1.3	Films minces et interfaces	11
1.2.1.4	Un substrat naturel : le SrTiO ₃	12
1.2.2	Intégration d'oxydes sur substrats semiconducteurs III-V	14
1.2.2.1	Les semiconducteurs III-V : des matériaux pour la photonique	14
1.2.2.2	Couplage III-V/Oxydes	16
1.3	Objectifs de la thèse	16

1.1 Enjeux de la microélectronique : diversification des fonctions et des matériaux intégrés dans les systèmes

Depuis les années 60, le développement en microélectronique suit la voie de la miniaturisation. De plusieurs centaines de nanomètres à la fin du XX^e siècle à une dizaine de nanomètres à peine aujourd’hui, l’augmentation de la résolution de gravure a permis d’améliorer les performances des dispositifs tout en réduisant leurs coûts de production. Cependant, cette stratégie dite « More Moore » doit maintenant faire face à des limites physiques (courants de fuite importants, *short channel effect*, ...), technologiques (procédés de lithographie, de gravures, ...) et économiques (coûts de recherche et développement de plus en plus élevés).

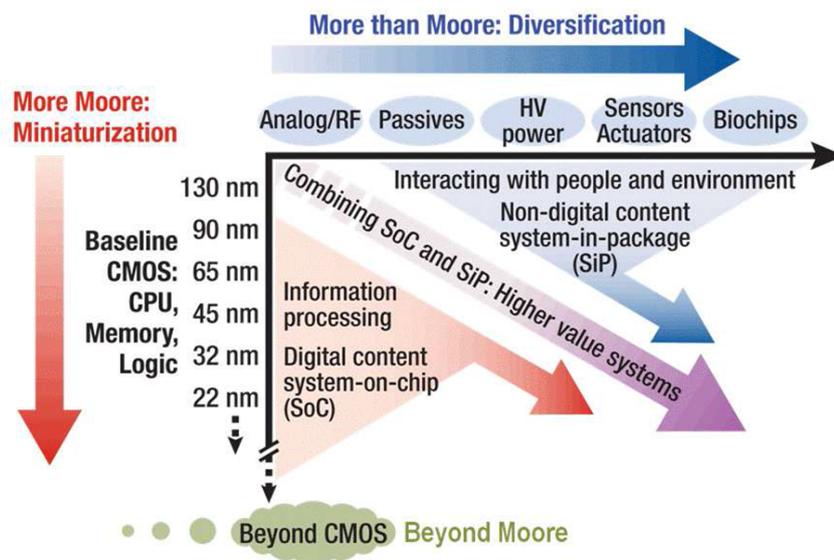


FIGURE 1.1 – Différentes stratégies pour le développement de la microélectronique (source : *International Technology Roadmap for Semiconductors*)

Depuis plusieurs années émerge une tendance à la diversification des fonctionnalités intégrées sur une même puce, stratégie dite « More than Moore ». Ces nouvelles fonctionnalités sont variées (biosenseurs, actuateurs, récupérateurs d’énergie, systèmes optiques, microfluidiques, ...) et nécessitent d’avoir recours à différents matériaux devant être intégrés sur un seul et même substrat. Grâce à son oxyde natif stable et isolant, ses propriétés semiconduc-

trices, son abondance sur Terre et son cahier technologique qui ne cesse de s'enrichir depuis bientôt 50 ans, le silicium (Si) reste aujourd'hui le substrat incontournable pour le développement de nouveaux composants. C'est la raison pour laquelle l'intégration de matériaux divers sur substrat semiconducteur, et sur Si notamment, est l'un des enjeux actuels de la microélectronique.

1.2 Des matériaux prometteurs : les oxydes fonctionnels et les semiconducteurs III-V

Dans le contexte évoqué ci-dessus, les oxydes fonctionnels, et en particulier les pérovskites, présentent un intérêt particulier. Ils forment en effet une classe de matériaux ayant une grande variété de propriétés physiques qui sont autant de fonctionnalités possibles pour des applications en microélectronique.

1.2.1 Propriétés et intérêt des oxydes pérovskites

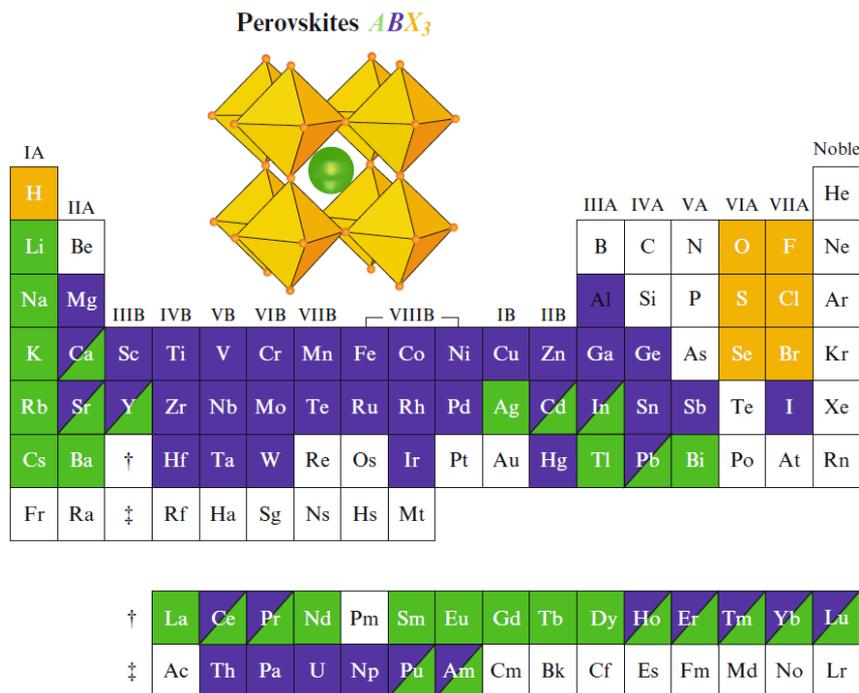


FIGURE 1.2 – Elements de la classification périodique pouvant être associés pour former une structure pérovskite. *source : Ref[1]*

La pérovskite est une structure cristalline de formule chimique générale ABO_3 adoptée par de nombreux oxydes de métaux de transitions. La maille modèle est cubique mais présente des variantes quadratiques, rhomboédriques ou orthorhombiques. L'ion B se trouve au centre du « cube » dont l'ion

A forme les 8 sommets. Les atomes d'oxygène se situent eux au centre de chacune des faces et forment un site octaédrique pour l'ion B . L'une des particularités des oxydes pérovskites est la nature mixte ionique et covalente des liaisons chimiques qui la composent : l'atome B forme en général des liaisons covalentes avec les 6 atomes d'oxygène formant son site octaédrique, alors que les liaisons $A - O$ sont de nature ionique.

Le tableau de la figure 1.2 montre les différentes combinaisons des éléments A et B pouvant former des oxydes de la famille des pérovskites. La grande variété des métaux de transitions pouvant occuper le site B offre un large panel de propriétés physiques remarquables telles la piézoélectricité et la ferroélectricité ($\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, $(\text{Ba},\text{Sr},\text{Ca})\text{TiO}_3$, ...), le ferromagnétisme ($(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$, $(\text{La},\text{Sr})\text{CoO}_3$, ...) ou encore la supraconductivité ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$). De plus, ces matériaux sont facilement intégrables les uns avec les autres par épitaxie, car ils présentent tous la même structure cristalline et des paramètres de maille assez proches. On peut donc les combiner entre eux à l'échelle de l'hétérostructure épitaxiée pour former des empilements multifonctionnels.

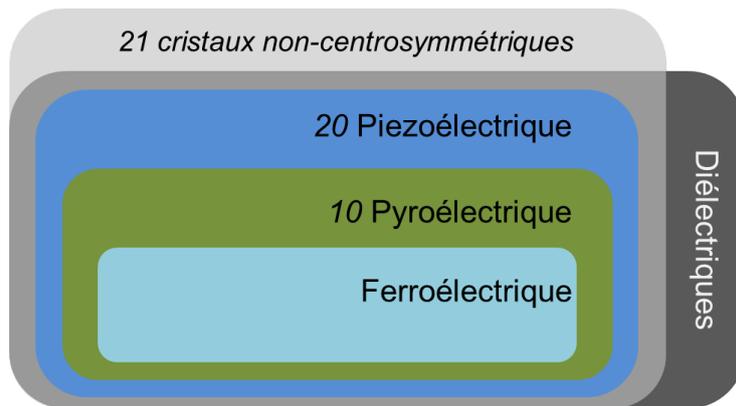


FIGURE 1.3 – Arborescence des propriétés physiques des diélectriques non-centrosymétriques

Les propriétés d'un cristal ne sont pas uniquement liées aux éléments qui le composent mais dépendent aussi de sa structure. La figure 1.3 montre ainsi que sur les 32 classes cristallographiques seulement 21 sont non-centrosymétriques et donc susceptibles de présenter des propriétés polaires. 20 de ces classes présentent des propriétés piézoélectriques et 10 sont pyroélectriques (à la condition d'être diélectriques). Enfin un certain nombre de ces matériaux présente une polarisation rémanente, et sont dits ferroélectriques.

1.2.1.1 La piézoélectricité

Observée pour la première fois en 1880 par P. et J. Curie, la piézoélectricité est la capacité de certains matériaux à générer des charges lorsqu'une con-

trainte leur est appliquée [2]. Quand une contrainte mécanique X (en N/cm) est exercée sur un tel matériau, la polarisation induite P (en C/cm) s'écrit :

$$P_i = d_{ij}^{direct} X_j \quad (1.1)$$

où d est le tenseur piézoélectrique du matériau dont les coefficients directs ont pour unité le $\mu C/N$. Inversement il est possible d'induire une polarisation en appliquant un champ électrique E et de générer ainsi des déformations dans le matériau piézoélectrique. Le coefficient piézoélectrique mesuré suivant la même direction que le champ électrique est généralement appelé coefficient piézoélectrique longitudinal, celui mesuré perpendiculairement au champ est appelé coefficient transverse et les autres sont les coefficients de cisaillement.

1.2.1.2 La ferroélectricité

L'hystérèse de la polarisation d'un matériau piézoélectrique a été observée pour la première fois près d'un siècle après la découverte de la piézoélectricité et a donné naissance à la classe des matériaux ferroélectriques [3, 4]. Ces matériaux présentent une polarisation spontanée même en l'absence de toute excitation extérieure, et cette polarisation peut être modifiée lorsqu'un champ électrique est appliqué. Ils se caractérisent aussi par une température critique (appelée température de Curie, T_C) au-delà de laquelle la polarisation spontanée disparaît.

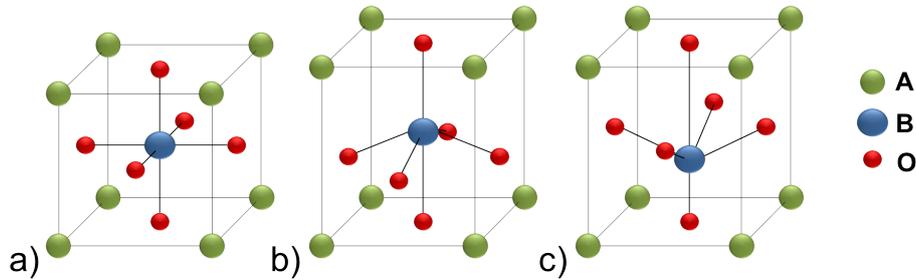


FIGURE 1.4 – Phase cubique (a) et quadratique (b et c) illustrant l'origine de la ferroélectricité dans une perovskite ABO_3

La figure 1.4 montre les phases cubiques et quadratiques d'une pérovskite ABO_3 . Si la première est paraélectrique, la structure quadratique lui confère des propriétés ferroélectriques. En effet, dans cette phase, le cation central B n'est pas dans le même plan que ses voisins oxygènes ce qui lui confère un moment dipolaire. Le vecteur de polarisation peut alors pointer soit vers le haut soit vers le bas suivant l'axe $[001]$ (respectivement b) et c) sur la figure 1.4).

Ainsi, dans le cas des oxydes pérovskites, la température de Curie correspond à la transition en phase cubique. Si on prend le cas du $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT) dont le diagramme de phase est représenté sur la figure 1.5, il possède deux phases stables, quadratique et rhomboédrique, à basse température. La courbe rouge indique la température de Curie en fonction de la proportion de Ti dans le matériau. La phase cristallographique de l'oxyde fixe également l'orientation de la polarisation. En effet, la phase quadratique présente, comme signalé ci-dessus, un vecteur de polarisation orienté suivant l'axe [001], alors que celui de la phase rhomboédrique est orienté suivant l'axe [011] et celui de la phase orthorhombique est orienté le long de l'axe [111].

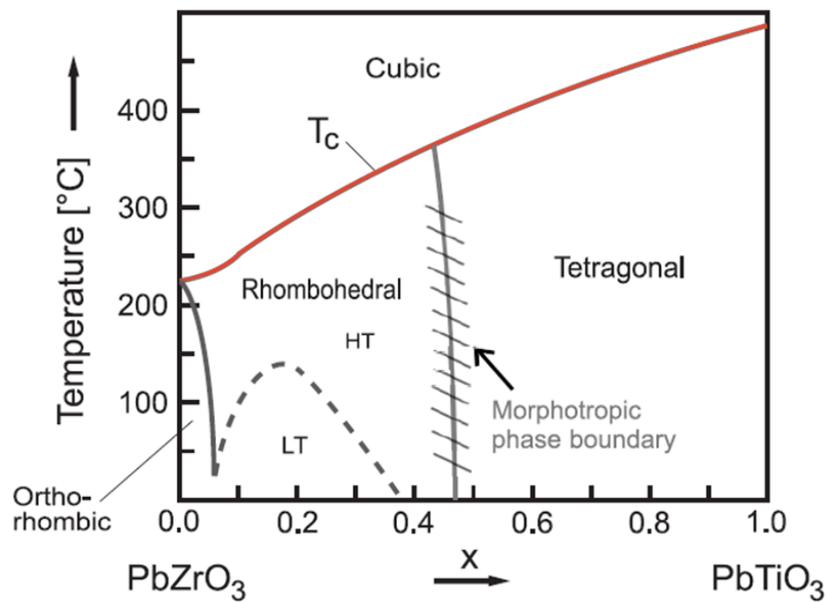


FIGURE 1.5 – Diagramme de phase du PZT. La courbe rouge montre la température de Curie (transition ferroélectrique/paraélectrique). (*adapté de Wase et al.*) [5]

1.2.1.3 Films minces et interfaces

Ces matériaux innovants que sont les oxydes à structure pérovskite sont généralement non pas utilisés comme matériaux massifs, mais intégrés dans des hétérostructures sous la forme de couches minces ce qui n'est pas sans effet sur leurs propriétés physiques. L'une des conséquences directes de ceci est la modification de la maille sous l'effet des contraintes épitaxiales. Les diagrammes de phase des matériaux massifs ne sont alors plus valables. Il est par exemple possible de favoriser la phase quadratique (ou une autre phase différente de la phase cubique) jusqu'à des températures allant au-delà de la

température de Curie prévue pour le matériau massif grâce à ce type d'effet. Cet effet bénéfique de la contrainte sur les propriétés ferroélectriques a été étudié pour le cas du BTO par Choi *et al.* [6]. La figure 1.6 montre ainsi l'évolution de la température de Curie en fonction de la contrainte dans le BTO. On voit qu'au lieu d'avoir une température de Curie autour de 100°C pour un film de BTO relaxé on peut atteindre plusieurs centaines de degrés pour des films contraints.

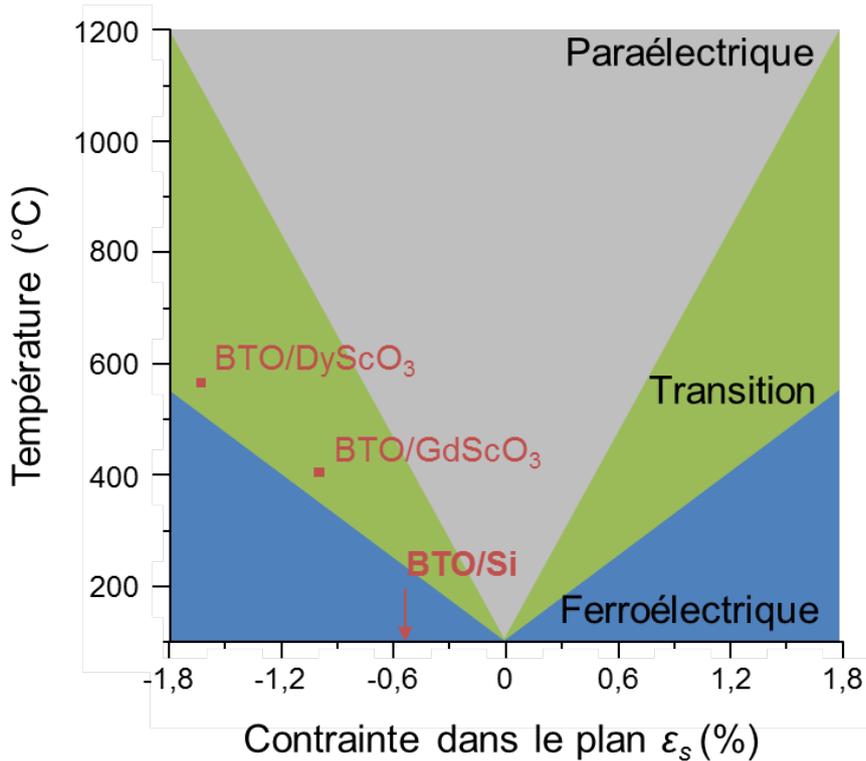


FIGURE 1.6 – Température de Curie, T_C , estimée pour un film de BTO (001) sous contraintes biaxiales, *source : Ref.[6]*. La flèche rouge indique les contraintes au sein d'un film de BTO sur Si réalisé par MBE à l'INL.[7]

Notons que cette stratégie est adoptée à l'INL pour la réalisation de films ferroélectriques de BTO sur Si [7]. Les travaux de L. Mazet sur ce sujet montrent que les films de BTO/Si réalisés par MBE sont ferroélectriques à température ambiante et présentent une contrainte biaxiale de 5%, ce qui, reporté sur la figure 1.6 correspond à une température de Curie théorique de 400°C.

1.2.1.4 Un substrat naturel : le SrTiO₃

Dans la famille des oxydes pérovskites, le titanate de strontium, SrTiO₃ (STO), revêt une importance particulière : il est en effet utilisé comme sub-

strat pour la croissance d'un grand nombre d'oxydes fonctionnels. La structure du SrTiO_3 peut être vue comme un empilement de plans SrO et TiO_2 le long de l'axe $[001]$ pour former, dans les conditions standard de pression et température, une structure cubique ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) de paramètre de maille $a = 3,905 \text{ \AA}$.

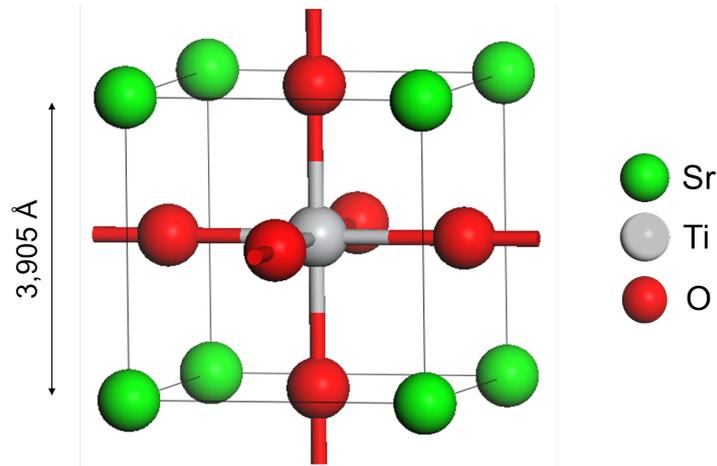


FIGURE 1.7 – Maille du SrTiO_3

Nous verrons par la suite que le SrTiO_3 peut être épitaxié par MBE sur substrats de Si et de GaAs, ce qui ouvre la voie à l'intégration d'oxydes fonctionnels par épitaxie sur plateformes semiconductrices.

1.2.2 Intégration d'oxydes sur substrats semiconducteurs III-V

1.2.2.1 Les semiconducteurs III-V : des matériaux pour la photonique

Les semiconducteurs III-V forment une famille de matériaux composés d'éléments de la colonne III (Al, Ga, In) et de la colonne V (P, As, Sb). Les propriétés physiques de certains d'entre eux sont comparées à celles du Si dans le tableau ci-dessous :

	Si	GaAs	InAs	In _{0,3} Ga _{0,7} As	AlAs
Energie de Gap (eV) @ 300K	1,12 <i>indirect</i>	1,42 <i>direct</i>	0,35 <i>direct</i>	1,01* <i>direct</i>	2,17 <i>indirect</i>
Paramètre de maille (Å)	5,43	5,65	6,06	5,77	5,66
mobilité (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)					
électrons	1450	8000	30000	7600	400
trous	370	400	480	<300	100

TABLE 1.1 – Propriétés physiques du Si et de semiconducteurs III-V. **Ref.[8]*

Un des premiers avantages de ces matériaux est leur mobilité électronique, en général plus élevée que celle du Si. Cet avantage est mis à profit dans des applications en électronique rapide et à haute puissance, et permet notamment de développer des composants à faible bruit. Par ailleurs, de nombreux composés III-V présentent une bande interdite (gap) directe. Cela signifie que les recombinaisons électrons-trous dans ces matériaux sont radiatives, c'est à dire qu'elles s'accompagnent d'une émission de lumière efficace. De plus, de nombreux alliages et de nombreuses hétérostructures à base de composés III-V peuvent être réalisés, ce qui permet en particulier de fabriquer des émetteurs sur une large gamme de longueur d'onde, et notamment dans le proche infrarouge dans les bandes utilisées pour les télécommunications.

La figure 1.8 montre les paramètres de mailles et les énergies de gap d'un certain nombre de composés III-V binaires, les lignes reliant deux alliages entre eux représentent les propriétés qu'aurait le composé ternaire correspondant. En contrôlant les proportions de chaque élément dans l'alliage, il est possible d'ajuster l'énergie de gap (afin d'absorber ou d'émettre à différentes longueurs d'onde) ainsi que le paramètre de maille (couches tampons ou gradient limitant le désaccord de maille dans le cadre de croissances épitaxiales)

Deuxième semiconducteur, après le silicium, utilisé dans l'industrie microélectronique, l'arséniure de gallium, GaAs, est le substrat dédié aux applica-

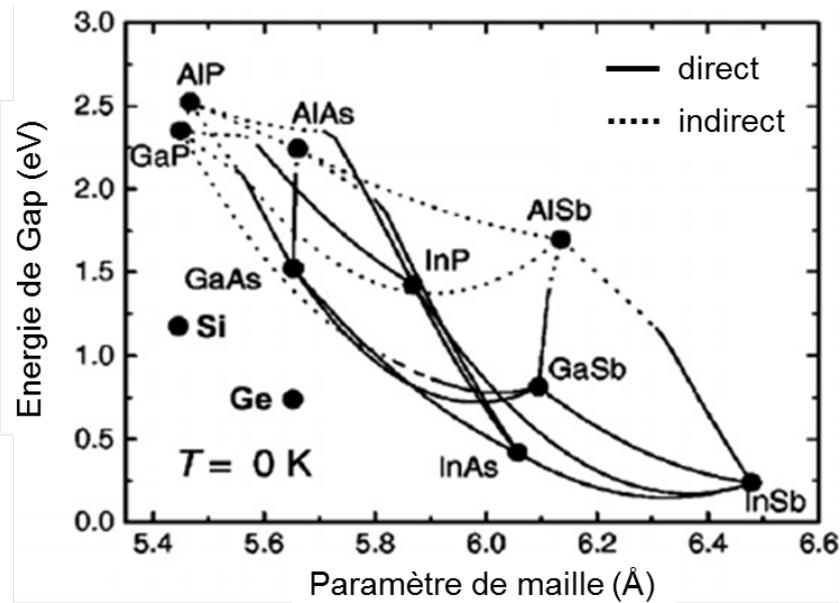


FIGURE 1.8 – Energie de gap et paramètre de maille de différent semiconducteurs. Nature du gap (direct ou indirect) des alliages III-V

tions micro-ondes et opto-électroniques. Sa structure de type *blende de zinc*, dans les conditions standard de pression et de température, est représentée sur la figure 1.9. Son paramètre de maille est de 5,653 Å à température ambiante

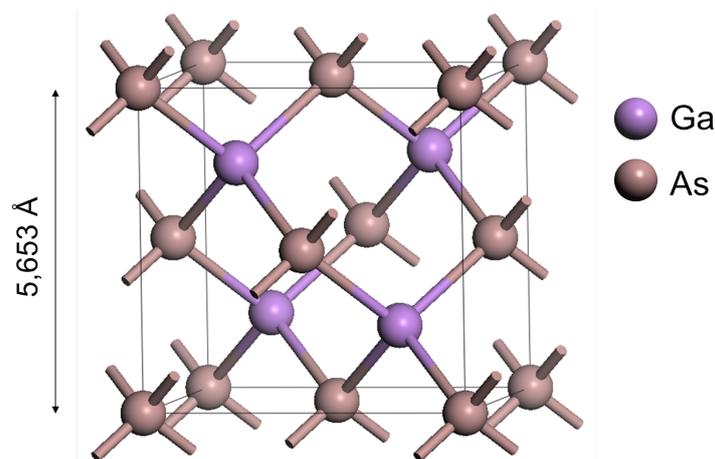


FIGURE 1.9 – Maille du GaAs

1.2.2.2 Couplage III-V/Oxydes

Dans le contexte de diversification discuté au début de ce chapitre, les deux familles matériaux que nous venons de présenter (oxydes fonctionnels et semiconducteurs III-V) présentent plusieurs avantages :

- leurs propriétés physiques sont complémentaires
- les matériaux qui les composent sont combinables sous forme d’hétérostructure (III-V ou oxydes multifonctionnels)
- elles ont chacune un substrat de référence (le STO et le GaAs, respectivement)

La combinaison de ces deux familles de matériaux est intéressante à plusieurs titres. tout d’abord, la croissance d’oxydes fonctionnels sur GaAs doit permettre d’envisager l’intégration d’hétérostructures d’oxydes sur le substrat industriellement viable qu’est le GaAs, quand la taille limitée des substrats de STO et leur forte défektivité les rendent inutilisables dans un contexte applicatif. Au-delà de cela, le contrôle de la croissance d’hétérostructures combinant oxydes fonctionnels et semiconducteurs doit permettre de faire émerger de nouvelles fonctionnalités basées sur la combinaison des propriétés physiques complémentaires de ces deux familles de matériaux. Il existe des exemples récents d’utilisation d’une stratégie visant à coupler les propriétés d’oxydes fonctionnels. L’INL travaille ainsi actuellement, dans le cadre d’un projet européen, à la réalisation de modulateurs électro-optiques ultrarapides combinant BTO ferroélectrique et guide d’onde en Si [9–12]. Des dispositifs à base de VO_2 ont également été développés [13].

1.3 Objectifs de la thèse

Dans le contexte présenté plus haut, l’objectif global de cette thèse est de développer une filière d’intégration par épitaxie d’oxydes fonctionnels sur GaAs, et de démontrer que l’on peut utiliser de telles hétérostructures pour la réalisation de fonctionnalités nouvelles, pour des applications en photonique. Cette thèse comporte un volet lié au développement de la croissance des hétérostructures, décrivant la stratégie adoptée pour intégrer sur GaAs par épitaxie des oxydes fonctionnels en utilisant des couches tampons de STO.

Elle comporte également un volet lié au développement d’un dispositif démonstrateur, à savoir un émetteur de lumière accordable et bistable décrit sur la figure 1.10 et composé d’une hétérostructure III-V à base de GaAs, InGaAs et AlGaAs ainsi que d’un oxyde piézoélectrique (PZT) déposé sur une couche tampon de STO. Le principe de fonctionnement de ce dispositif ainsi que les différentes étapes visant à atteindre ces objectifs sont décrites

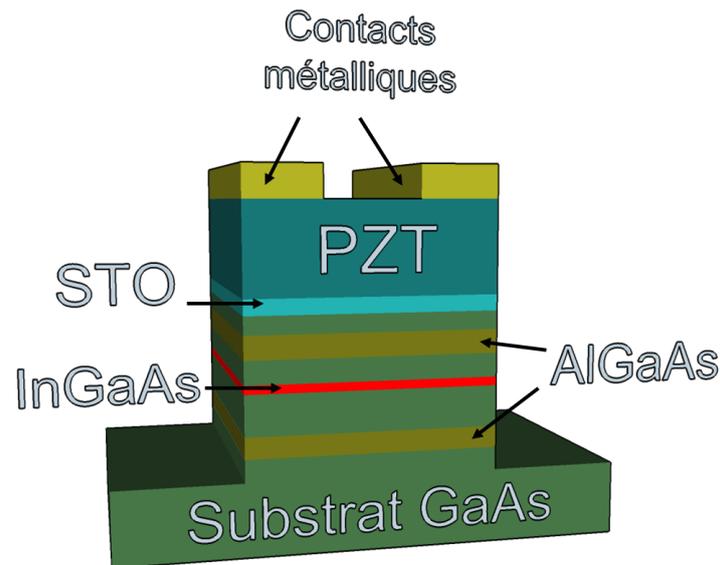


FIGURE 1.10 – Schéma du dispositif démonstrateur, un émetteur de lumière accordable et bistable à base d'hétérostructure III-V et d'oxydes fonctionnels

dans les chapitres qui suivent :

- Identification des problématiques liées à la croissance d'oxydes sur semi-conducteurs (**Chapitre 2**)
- Réalisation par épitaxie d'un film mince monocristallin de STO sur GaAs et étude de l'interface semiconducteur/oxyde ainsi que des mécanismes en jeu lors de la cristallisation (**Chapitre 3**)
- Croissance d'un oxyde ferroélectrique, le $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT), sur une hétérostructure STO/III-V et l'étude de réactivité entre le film et son substrat (**Chapitre 4**)
- Etude et réalisation du dispositif de la figure 1.10 (**Chapitre 5**)

Chapitre 2

Problématique et stratégie pour l'étude de systèmes hétérogènes

Sommaire

2.1 Croissance et hétérogénéité	21
2.1.1 Rappel de généralités	21
2.1.1.1 Mise en contact de deux matériaux	21
2.1.1.2 Différents modes de croissance	25
2.1.2 Systèmes classiques désaccordés	26
2.1.3 Systèmes hétérogènes	27
2.1.4 Le système SrTiO ₃ sur semiconducteur	28
2.2 Analyse des propriétés de surface et d'interface .	32
2.2.1 Photoémission et XPS	32
2.2.1.1 Photoionisation	32
2.2.1.2 Relaxation et transition Auger	33
2.2.1.3 Transmission des photoélectrons	33
2.2.1.4 Déplacement chimique	35
2.2.1.5 Résolution des spectres de photoémission	36
2.2.1.6 Références : substrats STO et GaAs	36
2.2.1.7 Rayonnement synchrotron et analyses ré-	
solues en temps	40
2.2.2 Diffraction de rayons X	41
2.2.2.1 Axes cristallins et réseau réciproque	41
2.2.2.2 Diffraction par un cristal	44
2.2.2.3 Equipements et procédures	47

Dans le cadre d'une intégration monolithique de semiconducteurs et d'oxydes fonctionnels, la croissance par épitaxie est la voie la plus prometteuse. L'épitaxie consiste à mettre en présence un substrat monocristallin avec une atmosphère liquide ou gazeuse contenant les espèces chimiques à déposer dans des conditions adéquates de pression et de température. Elle permet ainsi d'obtenir des structures fines (épaisseurs nanométriques) d'excellente qualité structurale et des interfaces abruptes. Cependant, l'épitaxie est limitée par l'hétérogénéité entre le matériau déposé et son substrat. Ces limitations sont décrites dans ce chapitre.

2.1 Croissance et hétérogénéité

La croissance épitaxiale, ou plus simplement l'épitaxie, est définie par Louis Royer [14] dans ses travaux de 1928 sur la croissance spontanée de minéraux cristallins comme étant « un phénomène d'orientation des substances différentes dû à des analogies étroites dans l'arrangement des atomes des faces communes ». L'expression « analogies étroites » de cette citation sous-entend que l'épitaxie n'est possible qu'à certaines conditions [15], à savoir en reprenant les termes de Royer :

- Les ions du cristal orienté, qui remplacent ceux du cristal support dans la croissance, sont de même signe qu'eux (compatibilité chimique)
- L'existence d'une maille plane, simple ou multiple, quasi identique en forme et en dimensions dans les deux réseaux (compatibilité cristallographique)

L'épitaxie d'un matériau sur un autre va donc très fortement dépendre de la chimie et de la cristallographie des deux matériaux. L'effet de ces deux aspects sur la croissance est décrit dans la suite.

2.1.1 Rappel de généralités

2.1.1.1 Mise en contact de deux matériaux

2.1.1.1.1 *Hétérogénéité chimique entre deux matériaux*

Lorsqu'un matériau massif est clivé, il se forme deux nouvelles surfaces comme décrit sur la figure 2.1. La différence d'énergie entre l'état final et l'état initial donne le travail à fournir pour cliver le matériau mais aussi l'énergie nécessaire à la formation des deux surfaces. On définit alors l'énergie de surface $2\gamma_{surf} = (E_f - E_i)$.

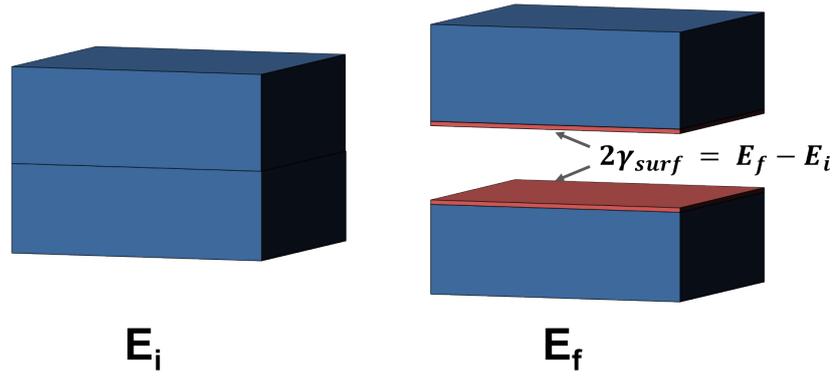


FIGURE 2.1 – Création de deux surfaces par clivage. L'énergie γ_{surf} tient compte d'éventuels mécanismes de relaxation de surface (reconstruction)

Cette énergie de surface correspond grossièrement à la somme des énergies des liaisons pendantes de la surface du matériau. Elle dépend de la nature chimique du matériau, du plan de clivage et aussi des reconstructions de surface qui peuvent éventuellement se former pour satisfaire une partie ou l'ensemble des liaisons pendantes. De la même façon, on peut définir l'énergie d'interface entre deux matériaux [16]. Dans le cas où les deux matériaux sont identiques et possèdent la même orientation, comme dans l'exemple de la figure 2.1, cette énergie d'interface est nulle. On considère maintenant deux matériaux A et B clivé chacun en deux morceaux. On note U_{AA} et U_{BB} le travail de clivage de A et B. Les deux moitiés de A sont mises en contact avec les deux moitiés de B. On note U_{AB} le travail gagné lors de cette mise en contact (par réarrangement des liaisons chimiques par exemple). Le bilan d'énergie donne alors l'énergie d'interface U_{inter} :

$$2U_{inter} = U_{AA} + U_{BB} - U_{AB} \quad (2.1)$$

Ce qui, ramené par unité de surface et pour une seule interface, donne l'équation de Dupré [17] :

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \beta \quad (2.2)$$

Avec γ_{AB} l'énergie d'interface du matériau A sur B, γ_A et γ_B les énergies de surface des matériaux A et B. β est appelé l'énergie d'adhésion (voir figure 2.2), ce terme représente le travail nécessaire pour rompre l'interface entre A et B. La croissance aura lieu spontanément si et seulement si $\beta > 0$. Ainsi γ_{AB} rend compte de l'hétérogénéité entre les matériaux due entre autre à la nature et force des liaisons chimiques.

En utilisant le formalisme décrit ci-dessus, on peut prévoir le mouillage, c'est à dire la façon dont A va recouvrir (ou non) le matériau B. Si le système a intérêt à conserver la surface du substrat B libre, il y a alors démouillage

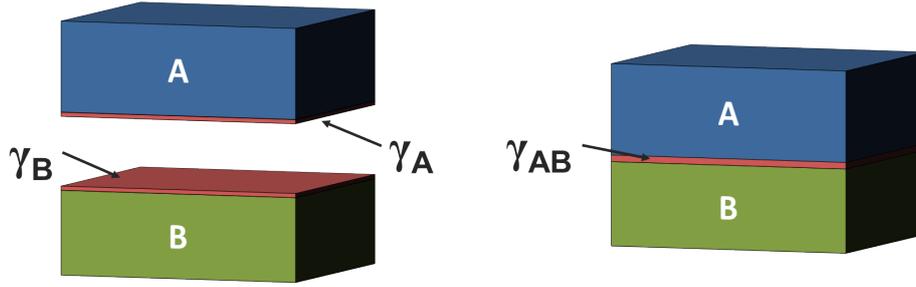


FIGURE 2.2 – Energies de surface et d’interface résultant de la mise en contact de deux matériaux différents A et B

et la croissance se fera par îlots. La formation d’un film 2D nécessite que la formation de l’interface A/B soit énergétiquement favorable pour le système. On définit alors la condition de mouillage conduisant à une croissance 2D comme :

$$\gamma_A + \gamma_{AB} < \gamma_B \quad (2.3)$$

2.1.1.1.2 Désaccord de maille et déformation élastique

Le paramètre de maille du matériau épitaxié n’est pas nécessairement le même que celui du substrat. La différence de paramètre de maille est décrite par le désaccord de maille m :

$$m = \frac{\Delta a}{a} = \frac{a_m - a_s}{a_s} \quad (2.4)$$

Où a_m et a_s sont respectivement les paramètres de mailles dans le plan du matériau épitaxié et du substrat comme illustré sur la figure 2.3. Dans le cadre d’une croissance épitaxiale, le substrat impose son paramètre de maille dans le plan aux premières couches atomiques du matériau déposé ($a_{//} = a_s$) induisant des déformations élastiques comme le montre la figure 2.3.

On peut distinguer deux types de déformations : si $a_m > a_s$ le paramètre de maille augmente perpendiculairement et le matériau est alors en compression, si $a_m < a_s$ le matériau est alors en tension. Ces déformations sont décrites par la théorie de l’élasticité. Le coefficient de Poisson ν décrivant la déformation tétragonale est donné par :

$$\frac{a_{\perp} - a_m}{a_m} = -\frac{2\nu}{1 - \nu} \frac{a_{//} - a_m}{a_m} \quad (2.5)$$

Le coefficient de Poisson ν est généralement proche de 0,33 ce qui correspond à une situation où le volume de la maille reste constant pendant la déformation. De plus ν est directement lié au tenseur de module élastique (C_{ij}) par la relation :

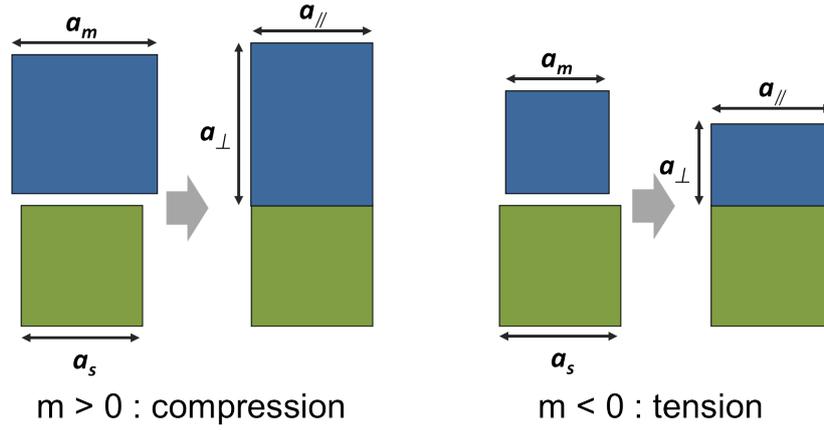


FIGURE 2.3 – Déformation quadratique de la maille se produisant en général à volume constant

$$\nu = \frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}} \quad (2.6)$$

Comme, par définition, on a $a_{\parallel} = a_s$, le paramètre de maille hors du plan a_{\perp} se déduit des équations précédentes :

$$a_{\perp} = a_m + \frac{2C_{12}}{C_{11}} m \cdot a_s \quad (2.7)$$

Cela est vrai dans le cas d'une croissance directe « cube-sur-cube », c'est-à-dire quand la maille du matériau déposé correspond à celle du substrat avec un désaccord, m , de l'ordre du pourcent. Pour des désaccords de mailles plus importants, d'autres relations d'épitaxie peuvent exister comme le montre la figure 2.4. Des joints de coïncidences peuvent exister entre les deux mailles soit par rotation de la maille du matériau déposé par rapport au substrat soit en considérant une maille d'interface multiple de la maille du substrat, soit encore par combinaison des deux [18].

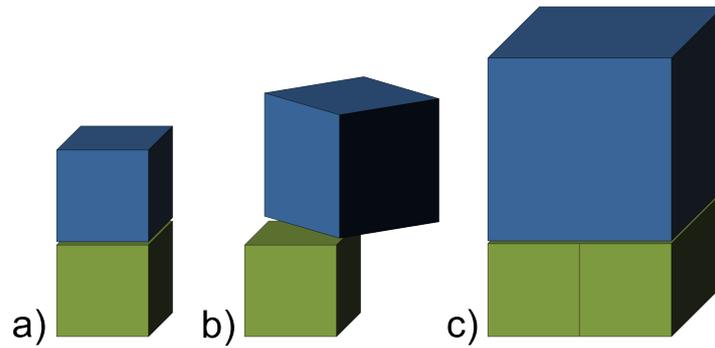
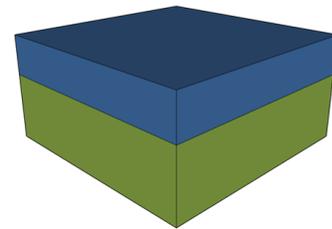


FIGURE 2.4 – Schéma de quelques types de relations d'épitaxie possibles entre substrat et matériau épitaxié. a) épitaxie directe « cube-sur-cube », b) par rotation de la maille, c) par un multiple de la maille

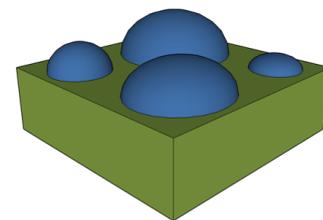
2.1.1.2 Différents modes de croissance

En prenant en compte les considérations décrites ci-dessus, Stranski et Krastanov [19, 20] ainsi que Frank et Van der Merwe [21] ont établi une classification distinguant trois modes de croissance :

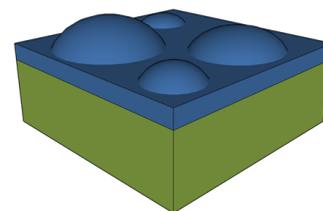
La croissance de type **Frank van der Merwe** correspond à une croissance 2D de la couche déposée. Elle n'est envisageable que dans le cadre de matériaux homogènes chimiquement et présentant un faible désaccord de maille ($<$ quelques pourcents). Dans ces conditions, le mouillage est favorisé.



La croissance de type **Volmer-Weber**[22] est un mode de croissance 3D. Elle a lieu lorsque deux matériaux sont fortement hétérogènes. La surface de contact entre les deux matériaux est réduite afin de minimiser les effets de la forte énergie d'interface.



La croissance de type **Stranski-Krastanov** est un cas intermédiaire pour des matériaux présentant une faible hétérogénéité. Le début de la croissance est 2D mais au delà d'une certaine épaisseur, les contraintes engendrées par le désaccord paramétrique deviennent telles que la croissance 3D devient alors favorable.



2.1.2 Systèmes classiques désaccordés

Lorsque les deux matériaux (substrat et dépôt) n'ont pas le même paramètre de maille, il existe deux modes d'accommodation du désaccord de maille illustrés sur la figure 2.5

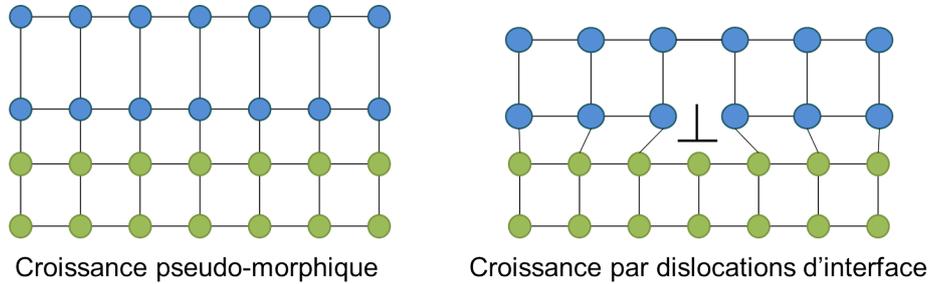


FIGURE 2.5 – Modes d'accommodation du désaccord de maille

Dans le cas d'une croissance pseudo-morphique, le film est initialement contraint tel que le matériau épitaxié adopte le paramètre de maille du substrat dans le plan de croissance. Cela induit une déformation élastique de la maille à laquelle est associée une énergie élastique. La densité d'énergie élastique stockée dans le matériau est donnée par :

$$E_{el} = \frac{Y_A}{1 - \nu_A} m^2 \quad (2.8)$$

Avec Y_A le module d'Young et ν_A le coefficient de Poisson du matériau épitaxié. Ainsi l'énergie élastique est proportionnelle au volume du film contraint et augmente à mesure que l'épaisseur du film augmente. Il existe une épaisseur critique au-delà de laquelle il devient plus rentable de réduire l'énergie élastique par relaxation plastique. Cette relaxation est possible par l'insertion de dislocations dans le film épitaxié. La formation de dislocations a elle aussi un coût en énergie ainsi l'épaisseur critique de relaxation plastique correspond à l'épaisseur à partir de laquelle le coût de formation de nouvelles dislocations est inférieur à l'augmentation de l'énergie élastique dû à l'épaississement du film [23].

La présence de dislocations dans une couche induit des liaisons pendantes qui dégradent les propriétés électroniques et optiques. Elles créent alors des « pièges » qui peuvent, entre-autres, empêcher la recombinaison radiatives des porteurs. Par exemple, dans le cadre de cette thèse, on réalisera des puits quantiques d'InGaAs/GaAs comme émetteurs de photons. Pour qu'un signal de photoluminescence soit détecté il faut que le film d'InGaAs ne contienne pas de dislocations. La figure 2.6 représente l'épaisseur critique de relaxation plastique en fonction de la concentration d'In calculée à partir du modèle de Matthews-Blakeslee [24].

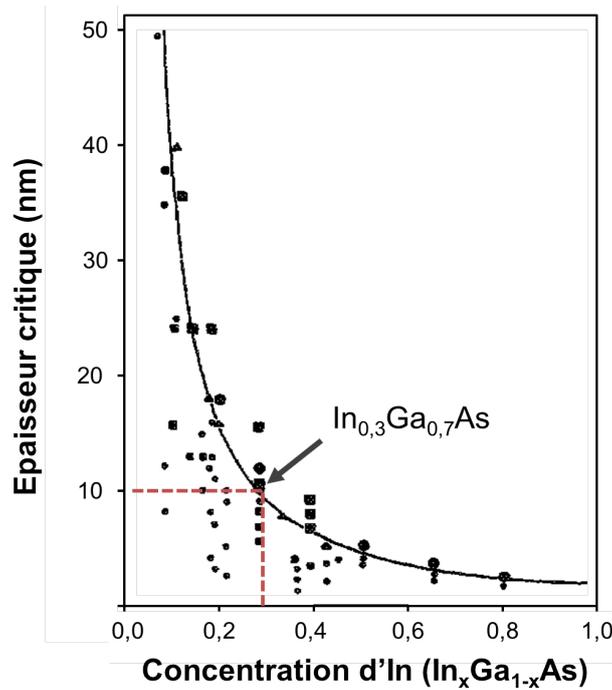


FIGURE 2.6 – Epaisseur critique d'une couche d'InGaAs en fonction de la proportion x d'In

L'augmentation de la proportion d'In dans l'InGaAs conduit à une augmentation du paramètre de maille et donc de l'énergie élastique engendrée lors de l'épitaxie d'InGaAs sur GaAs. L'effet direct de cette augmentation d'énergie élastique est la diminution de l'épaisseur critique. Dans le cas présent, la composition en éléments III des puits sera 30% In et 70% Ga, si on reporte cette valeur sur la figure 2.6 on lit qu'elle correspond à une épaisseur critique d'environ 10 nm. C'est pour cette raison que lors de la fabrication de structures à puits quantiques dans la partie 4.1.1 leur épaisseur ne dépassera pas les 10 nm.

Enfin, dans un autre mode d'accommodation du désaccord de maille illustré sur la figure 2.5 toutes les dislocations de relaxation sont confinées à l'interface. Ces dislocations ont une période moyenne de $1/m$ qui permet de totalement accommoder le désaccord de maille dès les premières monocouches, le film est alors relaxé [25].

2.1.3 Systèmes hétérogènes

On a vu plus haut qu'en plus du désaccord de maille les valeurs des énergies de surface et d'interface permettent de déterminer le mode de croissance (2D ou 3D) (équation 2.3). Il est alors possible de dresser une cartographie des modes de croissance en fonction du désaccord de maille et de la différence d'énergie ($\Delta\gamma = \gamma_{AB} - \gamma_A$). La figure 2.7 montre une telle cartographie cal-

culée pour un matériau A de module de Young et de coefficient de Poisson égaux à ceux de l'InP et pour un matériau B aux paramètres correspondant au STO [26].

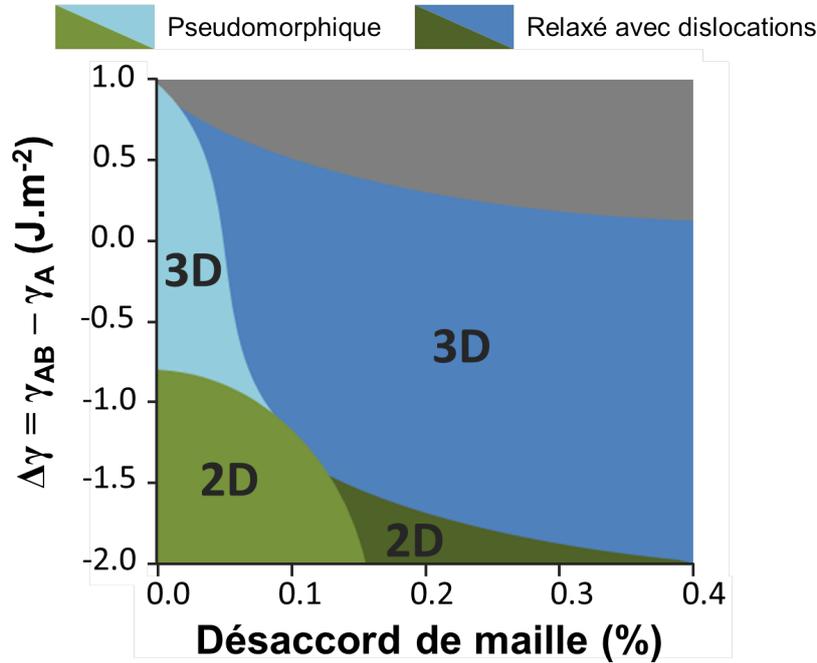


FIGURE 2.7 – Cartographie des modes de croissance et d'accommodation en fonction du désaccord paramétrique et de la différence d'énergie $\Delta\gamma = \gamma_{AB} - \gamma_A$ (calculé pour un film d'InP déposé sur STO [26])

Cette figure montre clairement quatre régions avec quatre modes de croissances différents. Pour des énergies d'interface faible (les régions en bas de la cartographie) la croissance est bi-dimensionnelle selon le mode décrit par Frank et Van der Merwe (cf 2.1.1.2). A l'inverse pour des énergies d'interface plus importantes la croissance suit le mode de Volmer-Weber, c'est-à-dire une croissance 3D.

En se déplaçant horizontalement, le mode d'accommodation change avec le désaccord paramétrique. Lorsque celui-ci est faible, la croissance est pseudomorphique et le film contraint sur le substrat. Pour des valeurs plus importantes de désaccord de maille, la formation de dislocations d'interface est rendue favorable et le dépôt est alors relaxé sur le substrat.

2.1.4 Le système SrTiO₃ sur semiconducteur

Dans le cadre de cette thèse, on souhaite réaliser des couches minces 2D de STO épitaxiées sur GaAs. La première condition est que le STO mouille le GaAs. Pour cela, la relation 2.3 doit être vérifiée, c'est-à-dire que l'énergie

de surface du STO plus l'énergie d'interface STO/GaAs doit être inférieure à l'énergie de surface du GaAs.

L'énergie de surface d'un matériau prend en compte à la fois le plan de clivage de la maille élémentaire du matériau et des éventuelles reconstructions de surface. Pour les perovskites (ABO_3) comme le STO, elle peut même être très variable et sensible à l'environnement. La figure 2.8 représente le diagramme d'énergie de surface du STO de la Ref.[27] ; elle montre des énergies de surfaces allant de $0,8 \text{ J.m}^{-2}$ à $4,5 \text{ J.m}^{-2}$.

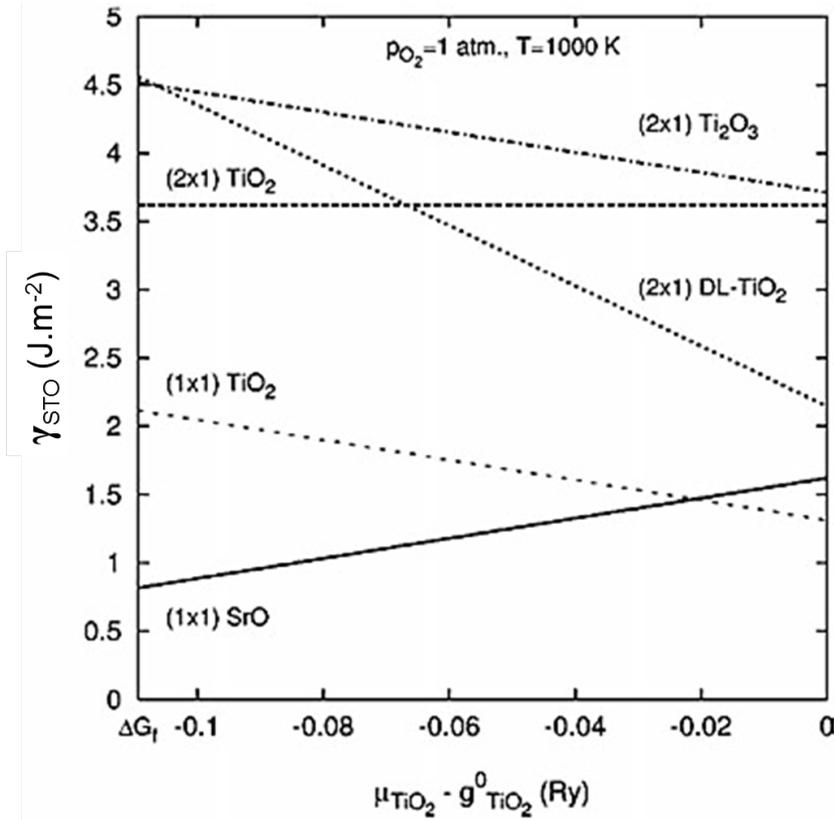


FIGURE 2.8 – Energie de surface du STO en fonction du potentiel chimique μ_{TiO_2} à $T=1000\text{K}$ et $p_{\text{O}_2}=1 \text{ atm.}$ (source : Johnston et al.[27])

Cette sensibilité à l'environnement de la surface du STO permet la mise en place de stratégies pour contrôler le mouillage.

Contrairement aux systèmes semiconducteurs/semiconducteurs, les systèmes perovskite/semiconducteur ont une énergie d'interface élevée à cause de changement d'un environnement covalent dans le semiconducteur à un environnement ionique dans la perovskite. Dans le cas de la surface du Si reconstruite (2x1) l'énergie de surface est de $1,7 \text{ J.m}^{-2}$ [28] ce qui signifie que l'énergie d'interface doit être inférieure à $0,9 \text{ J.m}^{-2}$ pour que le STO mouille le substrat [29]. Cela est rendu possible par l'utilisation d'une interface de composition SrSi_2 correspondant au composé intermétallique Zintl-Klemm de même stœchiométrie. Ces composés qui seront décrit plus en détails dans

la section 6.2.2 permettent de minimiser le surcoute d'énergie dû au changement de nature des liaisons dans les deux matériaux. A partir des valeurs théoriques des énergies de surface du GaAs, l'équipe de Demkov a montré qu'il y a bien mouillage du STO sur une surface de GaAs(2x4) riche As [30].

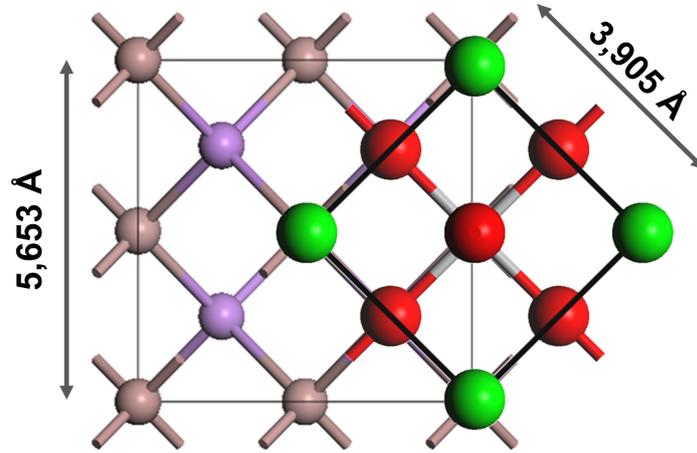


FIGURE 2.9 – Relation d'épitaxie indirecte entre le STO et le GaAs par rotation de 45° autour de l'axe (001), le désaccord de maille est de 2,3%

Cependant, on a vu que le mouillage n'était pas le seul critère pour qu'une croissance soit 2D : le désaccord de maille détermine aussi le mode de croissance et d'accommodation. Les structures du STO et du GaAs sont présentées dans la partie 1.2. La différence entre leurs paramètres de mailles – 3,905 Å pour le STO et 5,653 Å pour le GaAs – est trop importante pour qu'il y ait une relation d'épitaxie *cube-sur-cube* entre les deux matériaux. Cependant un joint de coïncidences apparaît lorsque la maille de STO est tournée de 45° autour de l'axe de croissance par rapporte à la maille du substrat comme l'illustre la figure 2.9. Suivant cette relation d'épitaxie, le désaccord de maille est alors de -2,3% ce qui signifie que si le STO est contraint, il le sera en tension. Le coefficient de dilatation thermique des deux matériaux est différent et va dans le sens d'une augmentation plus importante de la maille de STO avec la température que celle de GaAs. La figure 2.10 montre l'évolution du désaccord paramétrique STO/GaAs et STO/Si avec la température. On y voit que contrairement au STO sur Si, le désaccord de maille du STO/GaAs diminue avec la température pour atteindre 2,15% à la température de cristallisation du STO (T_{crist} sur la figure).

L'épitaxie d'un matériau fortement hétérogène avec son substrat comme GaAs/STO est possible mais nécessite une connaissance et une compréhension des surfaces et interfaces en présence aussi bien sur le plan physique que chimique. Différentes techniques expérimentales permettent d'analyser et

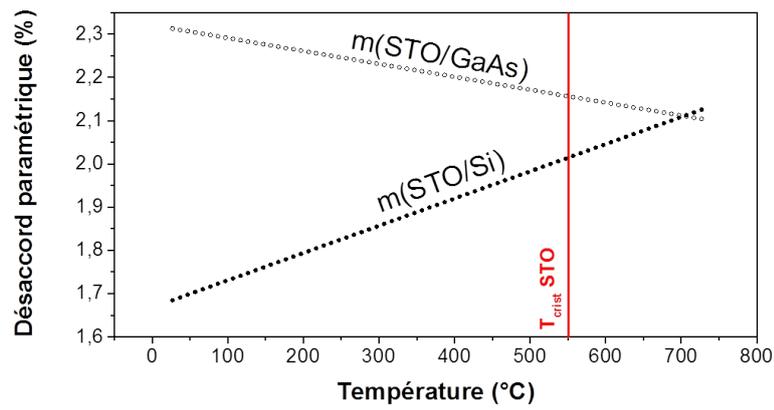


FIGURE 2.10 – Evolution du désaccord de maille m avec la température pour des systèmes STO/GaAs et STO/Si.

caractériser des couches minces et notamment leurs structures d'interfaces, certaines d'entre elles sont présentées dans la partie suivante.

2.2 Analyse des propriétés de surface et d'interface

De nombreuses techniques existent pour analyser les propriétés structurales d'un film mince épitaxié, que ce soit des techniques d'imagerie, de spectroscopie ou de diffraction elles exploitent les interactions entre rayonnement et matière. Lorsqu'un rayonnement X incident rencontre un atome et son cortège électronique, il peut y avoir :

- Absorption : L'énergie du faisceau ($h\nu$) est transmise aux électrons du système qui passe ainsi à des niveaux d'énergies plus élevés et peuvent éventuellement être éjecté du matériau, c'est la photoémission à l'origine des techniques de spectroscopie XPS et de fluorescence.
- Diffusion : la direction du faisceau transmis est modifiée (selon un angle 2θ) avec ou sans perte d'énergie. La diffusion élastique est le principe à la base des techniques de diffractions de rayons X.

Cette partie présente les deux principales techniques découlant de ces interactions

2.2.1 Photoémission et XPS

Découvert par J. J. Thomson en 1902 et décrit par A. Einstein trois ans plus tard, l'effet photoélectrique se résume en un transfert d'énergie d'un photon vers un électron. De cet effet nait dans les années 50 une technique de spectroscopie, l'XPS, qui valut au professeur Siegbahn le prix Nobel de physique de 1981.

2.2.1.1 Photoionisation

La figure 2.11 décrit le principe de photoémission. Un photon absorbé par un élément chimique lui cède l'ensemble de son énergie $h\nu$ avec la constante de Planck $h = 6,626.10^{-34}m^2.kg.s^{-1}$ et ν la fréquence en s^{-1} . Si cette énergie est supérieure à l'énergie de liaison (E_L) d'un électron, celui-ci est photoémis, c'est-à-dire qu'il est éjecté de la matière avec une énergie cinétique (E_C) correspondant à l'excès d'énergie cédée par le photon tel que :

$$E_C = h\nu - E_L + \Phi \quad (2.9)$$

Le travail de sortie, Φ , sera discuter plus loin. Pour une longueur d'onde donnée, l'énergie cinétique est directement liée à l'énergie de liaison. Cette énergie de liaison dépend de l'orbitale atomique et de l'élément. Le spectre d'énergie cinétique est donc unique pour chaque élément.

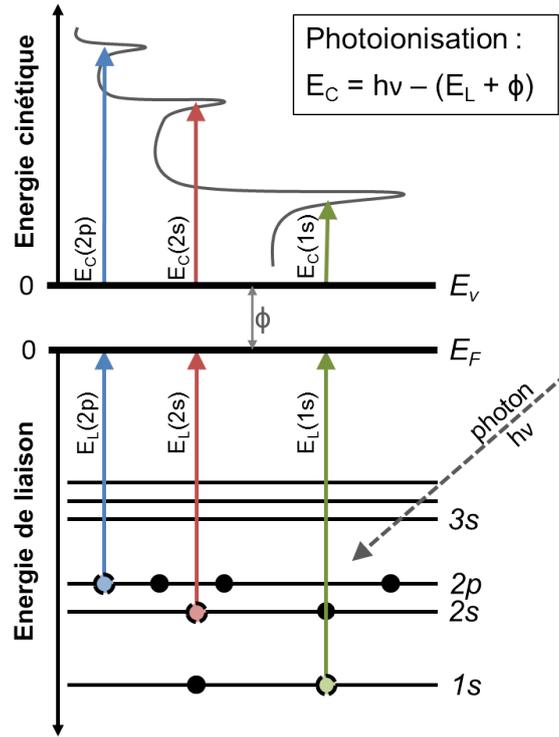


FIGURE 2.11 – Principe général de la photoionisation

2.2.1.2 Relaxation et transition Auger

Après qu'un électron a été photoémis, l'élément alors ionisé se trouve dans un état excité. La relaxation du système passe par un réarrangement électronique, c'est-à-dire que les électrons « descendent » vers les niveaux d'énergie fondamentaux afin de minimiser l'énergie de l'ensemble. Ainsi lorsqu'un électron passe d'un niveau i à un niveau plus bas j , l'énergie du système est alors réduite de $E_L(j) - E_L(i)$. Cette différence d'énergie peut être émise sous forme radiative $h\nu$ ou être transmise à un autre électron (d'une orbitale k) qui peut, à son tour être émis. Ce processus décrit sur la figure 2.12 est appelé transition Auger [31] et l'électron ainsi émis a une énergie cinétique :

$$E_C = E_L(k) - E_L(i) - E_L(j) \quad (2.10)$$

Il est intéressant de constater que contrairement à l'énergie cinétique d'un électron issu d'une première photoionisation, celle des électrons d'Auger est indépendante de l'énergie du faisceau incident.

2.2.1.3 Transmission des photoélectrons

Avant de pouvoir être détecté, un électron doit traverser le matériau qu'il compose et en franchir la surface (interface matériau/vide). Cela a des conséquences sur son énergie et la forme du spectre de photoémission.

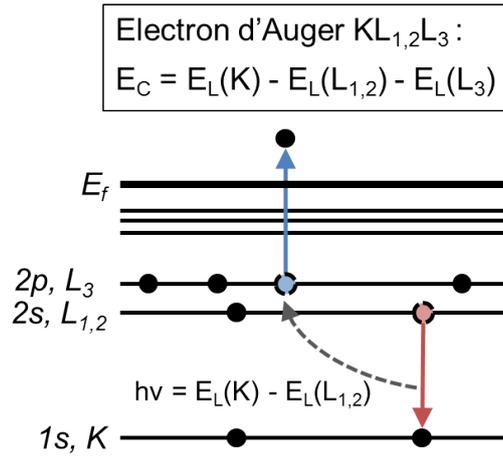


FIGURE 2.12 – Transition Auger $KL_{1,2}L_3$

2.2.1.3.1 *Interactions inélastiques*

Tout d'abord, lors de sa traversée du matériau, un électron subit des interactions inélastiques qui ont pour effet de réduire son énergie cinétique. Plus la photoionisation a eu lieu profondément dans le matériau, plus les chances d'avoir des collisions inélastiques sont grandes.

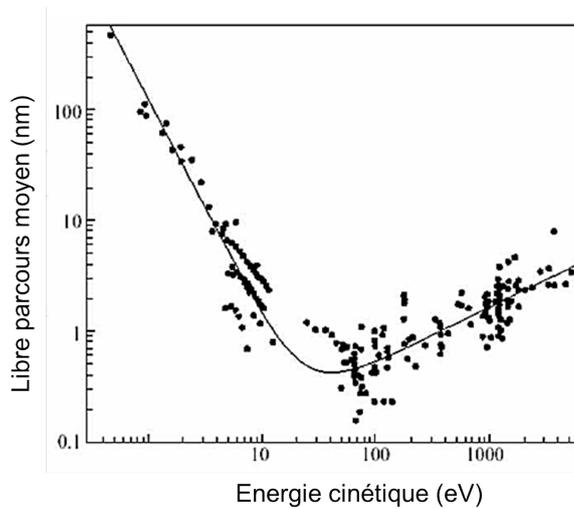


FIGURE 2.13 – Libre parcours moyen λ des électrons dans des matériaux solides en fonction de leur énergie cinétique [32]

La distance moyenne parcourue par un électron entre deux collisions est appelé libre parcours moyen (λ). La figure 2.13 montre l'évolution du libre parcours moyen des électrons en fonction de leur énergie cinétique [32]. A partir de 100 eV, on peut faire l'approximation $\lambda \propto (Ec)^{1/2}$. Grâce à cela, il est possible notamment de sonder plus ou moins profondément dans le matériau et analyser les interfaces.

2.2.1.3.2 Franchissement de la surface

Le niveau de Fermi et le niveau du vide ne sont généralement pas les mêmes et leur différence est à l'origine d'un potentiel appelé « Inner potential » que doivent franchir les électrons pour passer dans le vide. Cela a un coût et l'énergie cinétique des électrons se voit réduite. D'un point de vue expérimental, l'électron détecté par un spectromètre ressent une différence de potentiel égale à la différence de travail de sortie $\Delta\phi$ du spectromètre et du solide dont les niveaux de Fermi sont alignés comme l'illustre la figure 2.14. Dans la pratique ces potentiels sont faibles devant les énergies cinétiques. Ils peuvent être négligés ou corrigés lors du traitement des spectres.

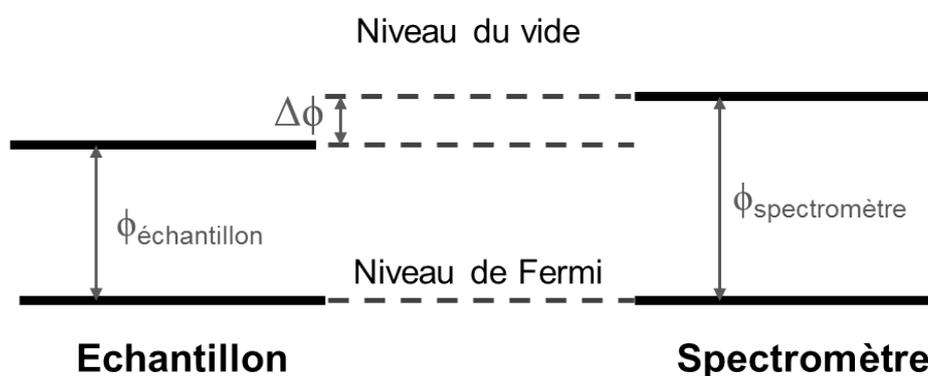


FIGURE 2.14 – Schéma illustrant le travail de sortie du spectromètre et du solide.

2.2.1.4 Déplacement chimique

Découvert puis expliqué par l'équipe de Siegbahn de l'université d'Uppsala en 1957 [33] et 1963 [34], le déplacement chimique en spectroscopie de photoélectrons est essentiel en XPS. L'énergie de liaison des électrons de cœur est sensible au changement d'environnement chimique (liaison interatomique ou voisinage direct). Ces changements peuvent être observés sur les spectres de photoémission. L'écrantage des électrons de cœurs par l'ensemble des électrons de l'atome a pour effet de réduire l'énergie de liaison, ainsi les métaux ont généralement les énergies les plus basses. À l'inverse, la proximité d'un élément oxydant réduit la densité électronique autour d'un atome et les électrons de cœur qui le composent voient E_L augmenter. D'un point de vue pratique, la comparaison des électronégativités et des degrés d'oxydation des éléments présents permet d'estimer dans quelle direction vont évoluer les énergies de liaison.

2.2.1.5 Résolution des spectres de photoémission

Un spectre de photoémission ne contient pas seulement la signature des éléments qui composent un échantillon mais aussi de l'état dans lequel ils se trouvent (oxydé, métallique, liaisons ...). Il est même possible de connaître les proportions de chaque espèce. Pour cela il est nécessaire de comprendre et résoudre les pics de photoémission en appliquant quelques corrections.

On a vu plus haut que le fond du spectre de photoémission est la somme des électrons ayant subi des interactions inélastique sur leur parcours vers la surface. Il convient donc de les soustraire afin de ne conserver que les électrons photoémis dans le volume sondé. Pour cela, différentes solutions existent mais la plus répandue et la plus exacte est l'algorithme de Shirley [35].

La forme d'un pic de photoémission est la convolution d'une contribution lorentzienne représentant la largeur naturelle du niveau lié et d'une contribution gaussienne due à l'élargissement instrumental (source + spectromètre). Cela correspond à une fonction Voigt mais il est couramment admis d'utiliser une fonction pseudo-voigt qui est la somme d'une gaussienne et d'une lorentzienne liées entre elle par un facteur de proportionnalité [36].

Certains niveaux de cœur (p, d et f) se présentent sous la forme de deux pics due à l'interaction spin-orbite. Chaque électron est caractérisé par son nombre quantique principal et azimutal n et l , mais aussi par son spin s dont le couplage donne un moment angulaire total $j = (l + s)$. Ainsi pour des électrons dont $l \neq 0$ deux états sont possibles ($l + 1/2$ et $l - 1/2$) auxquels sont associés deux énergies différentes et donc deux pics de photoémission différents. Le rapport des aires entre les pics du doublet est déterminé par les nombres quantiques ($\frac{1}{2}$ pour $l = 1$, $\frac{2}{3}$ pour $l = 2$...) et la différence d'énergie qui les sépare reste peu sensible aux changements d'environnement chimique.

Ainsi après que le fond ait été soustrait et les niveaux de cœur identifiés il est possible de les déconvoluer par des combinaisons de pseudo-voigts. Il est ainsi possible de connaître les différents états dans lequel se trouve un élément (la nature de ses voisins, en surface, à l'interface ...) et la proportion dans laquelle il est présent dans le volume analysé.

2.2.1.6 Références : substrats STO et GaAs

Si le spectre de photoémission est une signature unique pour un matériau donné, il est nécessaire de connaître l'allure du spectre des matériaux massifs avant d'étudier les films minces et interfaces. Les spectres d'un substrat de STO et de GaAs sont présentés sur les figures 2.15 et 2.16 des pages 38 et 39. Ils ont été réalisés sur la ligne TEMPO du synchrotron SOLEIL avec une énergie d'excitation de 750 eV (plus de détails dans la suite).

STO : Le spectre global du STO montre la structure électronique du Ti, du Sr et de l'O. On y voit les pics d'émission des photoélectrons des différents niveaux de cœur (tous les niveaux de cœur de l'O), électrons de valence à proximité du niveau de Fermi ainsi que les électrons d'Auger des transitions KLL de l'O et LMM du Ti. On peut noter la présence de satellites dus à un effet « shake-up » à gauche des pics Sr3d et Ti2p dont la présence témoigne de la bonne qualité structurale du cristal [37]. Les niveaux de cœurs O1s, Ti3p et Sr3d sont résolus comme décrit précédemment. Le Ti3p et Sr3d ne présentent qu'une seule composante correspondant à ces deux espèces dans le STO. Le O1s montre lui deux contributions, la contribution majoritaire provient du STO massif alors que plus petite provient des contaminations de surface et est récurrente sur l'O. Les énergies de liaisons correspondantes sont relevées dans le tableau ci-dessous et constitueront les valeurs de référence du STO pour les différentes études menées par la suite.

Niveau de cœur	Energie de liaison
O1s	529,90 eV
Sr3d	132,70 (+1,7) eV
Ti3p	36,80 eV

TABLE 2.1 – Valeurs des énergies de liaison des niveaux de cœur O1s, Sr3d et Ti3p d'un substrat de STO de référence. Couplage spin-orbite entre parenthèse

GaAs : La référence utilisée est un substrat de GaAs terminé par une reconstruction de surface 2x4 riche As. Le spectre 2.16 montre l'ensemble des orbitales $n = 3$ ainsi que la bande de valence du GaAs. On peut relever la présence de plasmons de surface ou de « bulk » autour des différents pics d'émission [38]. Comme pour le STO, les pics sont résolus. L'As3d se résout par deux contributions. La composante majoritaire est celle de l'As du GaAs massif et celle avec une énergie de liaison plus importante de la surface reconstruite terminée As [39]. Les valeurs d'énergie de liaison de référence sont relevées dans le tableau ci-dessous :

Niveau de cœur	Energie de liaison
As3d	41,00 (+0,7) eV
Ga3d	18,90 (+0,45) eV

TABLE 2.2 – Valeurs des énergies de liaison des niveaux de cœur As3d et Ga3d d'un substrat de GaAs de référence. Couplage spin-orbite entre parenthèse

SrTiO₃(001)

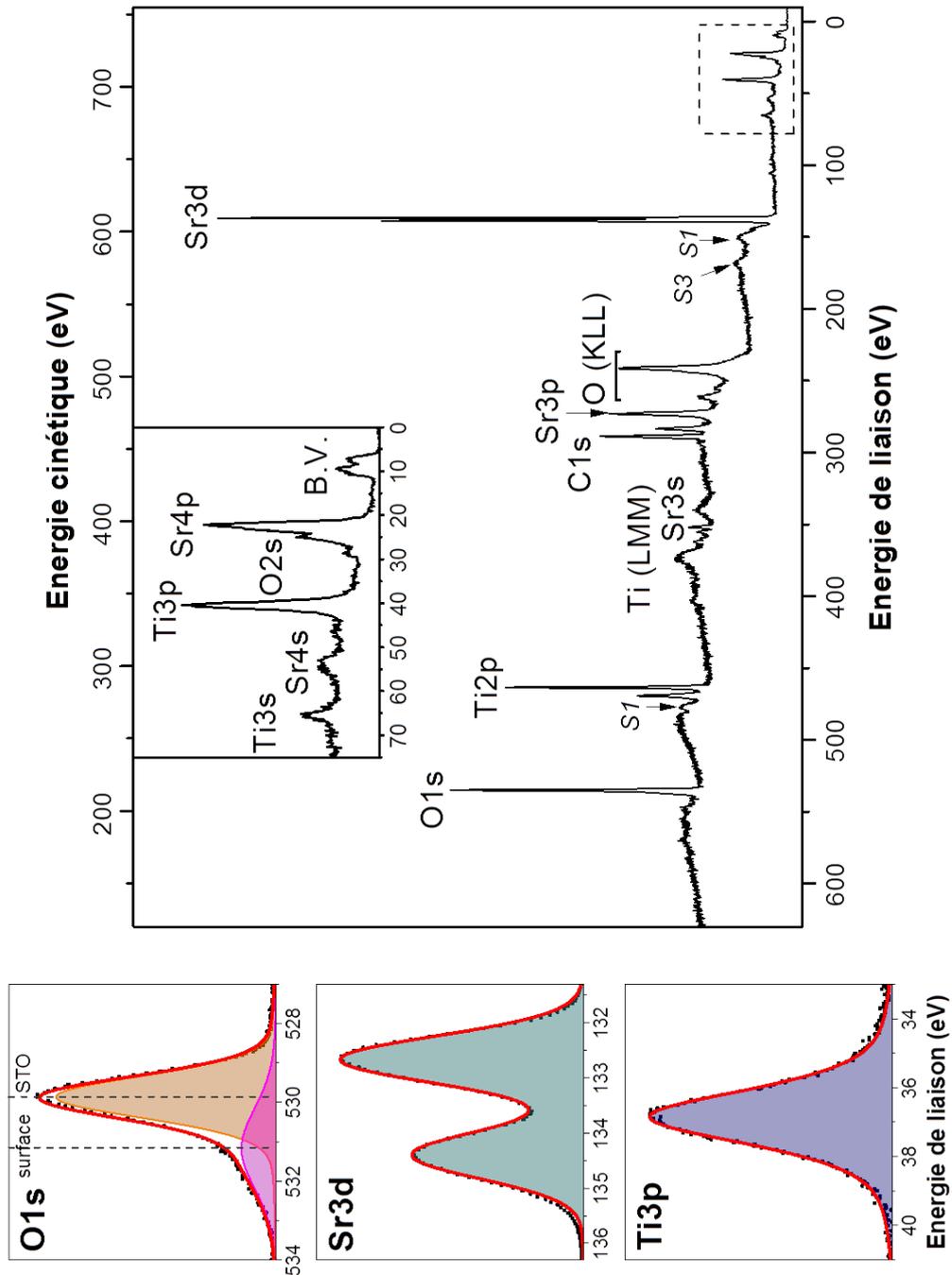


FIGURE 2.15 – Reference STO, B.V. = Bande de valence, *S1*, *S2* shake-off

GaAs(001) 2x4 terminé As

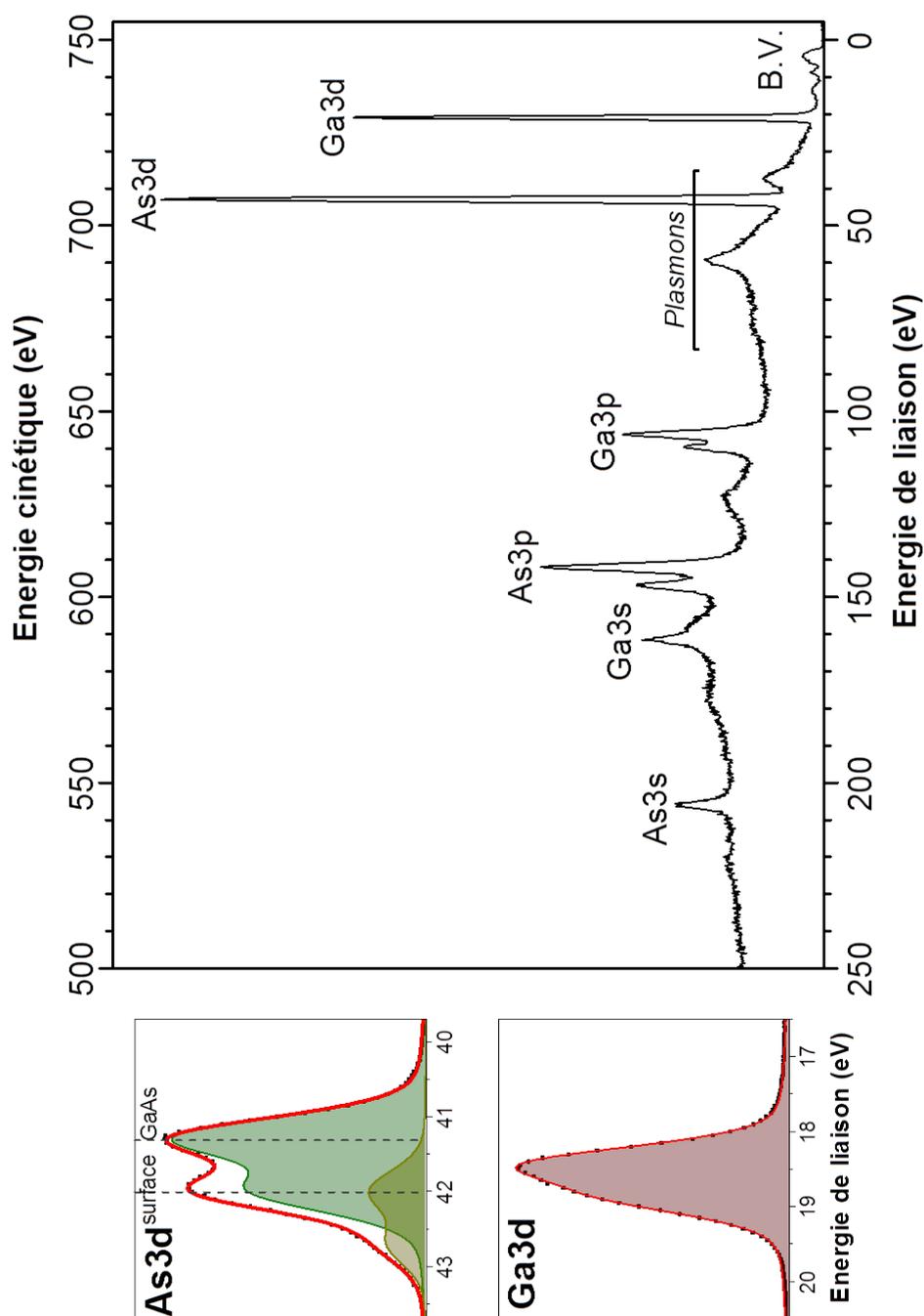


FIGURE 2.16 – Reference GaAs, B.V. = Bande de valence

2.2.1.7 Rayonnement synchrotron et analyses résolues en temps

Deux spectromètres ont été utilisés pour les études de croissance et d'interface des hétérostructures à base de STO et de GaAs. Celui de l'INL, permet des analyses *in-situ* à différentes étapes de croissance d'un film mince. Il est équipé d'une source X standard $AlK\alpha$ monochromatisée à 1486,6 eV. Les études de photoémission résolue en temps ont été menées sur la ligne TEMPO (pour Time resolved Experiment on Materials with Photoelectron spectroscopy) du synchrotron de troisième génération SOLEIL. La ligne est équipée d'un onduleur (et d'éléments d'insertion HU80 et HU44) permettant de balayer une gamme d'énergie allant de 50 eV à 1,5 keV avec une résolution $\frac{E}{\Delta E} \geq 10^4$.

Le détecteur de la ligne est un analyseur SCIENTA 2002 doté d'un détecteur 2D à ligne à retard permettant des mesures avec une résolution temporelle pouvant atteindre 5 ns [40, 41]. Le flux de photons important qu'offre le rayonnement synchrotron permet de réduire les temps d'intégration tout en conservant une résolution spatiale raisonnable. Cela permet de suivre des événements très brefs ou de suivre des cinétiques de réaction *in-situ*. Il est possible, par exemple de suivre l'oxydation d'une surface d'une monocouche de Ti sous un flux d'O et à température constante. On voit sur la figure 2.17 le pic O1s apparaitre et croître progressivement avec simultanément le décalage du Ti2p vers les plus hautes énergies.

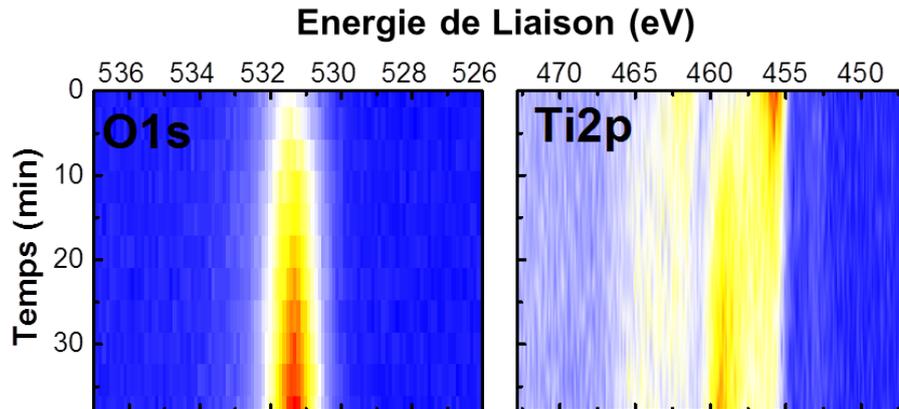


FIGURE 2.17 – Analyse de photoémission résolue en temps montrant la cinétique d'oxydation d'une surface de Ti

En résumé, la spectroscopie de photoélectrons est une technique idéale pour l'étude des phénomènes de surface et d'interface. Il est cependant important de la compléter par des analyses structurales que ce soit par des techniques de champs proche, de transmission électronique ou de diffraction d'électrons ou de rayon X.

2.2.2 Diffraction de rayons X

Ce qu'on appelle communément diffraction de rayons X par un cristal est la conséquence de deux phénomènes physiques : d'une part les interférences constructives induites par les plans cristallins et d'autre part la diffusion de l'onde électromagnétique par les électrons du cristal. Cette partie présente brièvement l'origine de ces deux phénomènes et les informations pouvant être obtenues à partir du diagramme de diffraction.

2.2.2.1 Axes cristallins et réseau réciproque

2.2.2.1.1 Construction de l'espace réciproque

Un cristal est la répétition d'un motif d'atomes dans les 3 dimensions. Le plus petit motif répété, la maille élémentaire, définit les trois axes cristallins \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} . La position de chaque atome n de cette maille est repéré par un vecteur \vec{r}_n . Ainsi n'importe quel atome n de n'importe quelle maille $m_1m_2m_3$ peut être repéré par rapport à une maille d'origine par :

$$\vec{R}_m^n = m_1\vec{a} + m_2\vec{b} + m_3\vec{c} \quad (2.11)$$

Cependant dans le cadre de la loi de Bragg, on considère la diffraction en terme de plan cristallins hkl . Ce concept est illustré sur la figure 2.18. Les plans cristallographiques hkl sont l'ensemble des plans dont l'un passe par l'origine et les suivant par les intersections en a/h , b/k et c/l des trois axes cristallographiques. Les trois entiers hkl sont appelés indices de Miller.

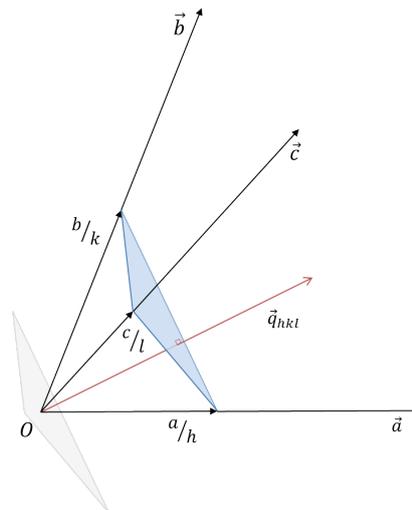


FIGURE 2.18 – Représentations des plans cristallins hkl

A partir des axes cristallins \vec{a}, \vec{b} et \vec{c} on définit les vecteurs réciproques \vec{a}^*, \vec{b}^* et \vec{c}^* par :

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} \quad \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{b} \cdot \vec{c} \times \vec{a}} \quad \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} \quad (2.12)$$

Le vecteur de diffusion \vec{q} normal au plan hkl est défini par :

$$\vec{q} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (2.13)$$

La distance interréticulaire d_{hkl} est donnée par :

$$d_{hkl} = \frac{1}{|\vec{q}|} \quad (2.14)$$

Dans le cas particulier d'une maille cubique, $|\vec{a}^*| = |\vec{b}^*| = |\vec{c}^*| = 1/a$, la valeur de la distance interréticulaire est alors :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.15)$$

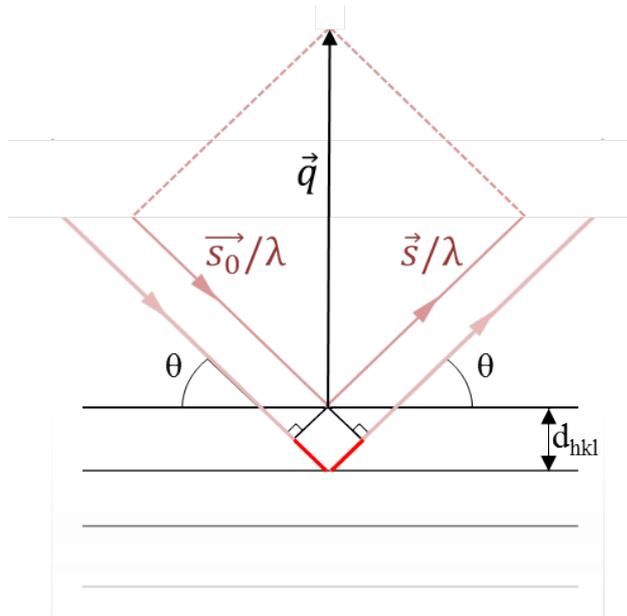


FIGURE 2.19 – Représentation vectorielle de la loi de Bragg

2.2.2.1.2 Loi de Bragg

Si on appelle respectivement \vec{s}_0 et \vec{s} les vecteurs unitaires incident et diffracté et que l'on construit les vecteurs \vec{s}_0/λ et \vec{s}/λ formant un angle θ avec le plan de diffraction comme illustré sur la figure 2.19 alors la loi de Bragg sous sa forme vectorielle s'écrit :

$$\frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda} = \vec{q} \quad (2.16)$$

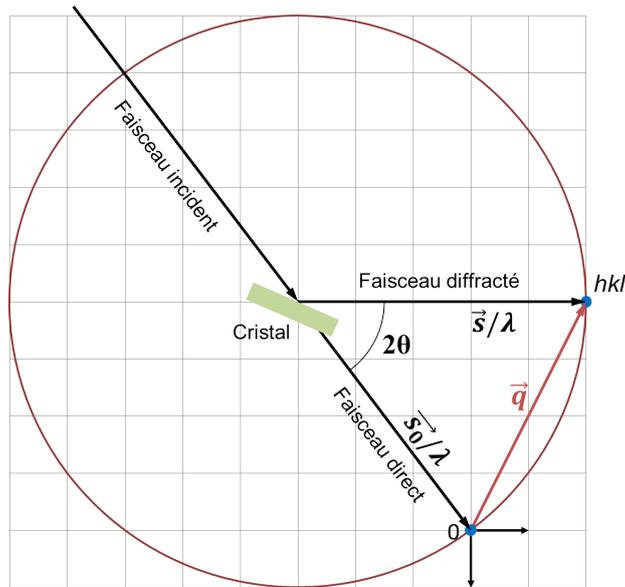


FIGURE 2.20 – Représentation en deux dimensions de la sphère de réflexions sur le réseau réciproque. La loi de Bragg est vérifiée pour chaque plan dans le point hkl intercepte la surface de la sphère.

De plus, d'après la figure 2.19 on a $|\vec{s} - \vec{s}_0| = 2\sin\theta$ et on retrouve ainsi la forme usuelle de la loi de Bragg¹ :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta) \quad (2.17)$$

Cette relation contient deux conditions à respecter :

- il faut que le vecteur de diffusion \vec{q} soit parallèle à la direction des plans interréticulaires matérialisée par \vec{d}_{hkl} .
- il faut que la relation 2.14 soit vérifiée elle aussi

2.2.2.1.3 Sphère d'Ewald

Il est possible de représenter les nœuds vérifiant ces conditions grâce à la sphère des réflexions ou sphère d'Ewald. Le réseau réciproque est représenté en deux dimensions sur la figure 2.20. La direction du faisceau direct est représentée par le vecteur \vec{s}_0/λ de norme $1/\lambda$ à l'extrémité duquel se trouve l'origine du réseau réciproque. Une sphère de rayon $1/\lambda$ centrée au point d'impact du faisceau sur le cristal diffractant passe par cette origine. Chaque point hkl du réseau qui intercepte la surface de la sphère représente une série de plan hkl vérifiant la loi de Bragg. La direction du faisceau diffracté est représenté par le vecteur \vec{s}/λ du centre de la sphère jusqu'au point hkl . On retrouve ainsi très facilement l'expression vectorielle 2.16 de la loi de Bragg.

1. Par un raisonnement différent, il est possible grâce au théorème de Malus de calculer la différence de marche (en rouge sur le figure 2.19) et de retrouver ainsi la loi de Bragg

Cette représentation schématique à deux dimensions reste valide à trois ; elle fournit une approche visuelle simple pour déterminer l'orientation que doit avoir le cristal par rapport au faisceau incident pour avoir accès à une réflexion particulière.

2.2.2.2 Diffraction par un cristal

2.2.2.2.1 Diffusion de rayons X par un atome

On considère le cas simple de la diffusion d'un faisceau de rayons X non-polarisé par un électron libre. Celui-ci, sous l'effet du champ propagé par l'onde électromagnétique se met à osciller perpendiculairement à l'axe de propagation. La théorie électromagnétique classique [42] prédit qu'une charge soumise à une accélération émet à son tour une radiation électromagnétique. L'intensité de cette seconde onde dépend de la direction d'émission et est donnée par l'équation de la diffusion de Thomson :

$$I_e = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} \left(\frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \right) = I_0 \frac{7,94 \cdot 10^{-30} m^2}{R^2} \left(\frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \right) \quad (2.18)$$

avec I_0 l'intensité du faisceau incident, e et m respectivement la charge et la masse de l'électron, c la célérité de la lumière, R la distance d'observation et 2θ l'angle avec l'axe de propagation du faisceau transmis.

Dans le cas d'un atome, on ne peut plus considérer un électron localisé à une position r mais plutôt un « nuage » de charges négatives. Ainsi le volume dV contient une charge équivalente à ρdV avec ρ la densité de charge tel que pour chaque électron on ait $\int \rho dV = 1$. On note f_e , le *facteur de diffusion électronique*, l'intégrale des contributions à la diffusion de l'élément de volume dV . L'intensité diffusée pour un électron lié à un atome s'écrit alors $I = f_e^2 I_e$. De même pour un atome on peut définir f_{at} , le *facteur de structure atomique* comme la somme des facteurs de structure de chaque électron d'un atome. Une expression analytique à neuf paramètres de f_{at} a été établie par D. Cromer and J. Mann [43]. Ainsi pour un atome et un angle de diffusion θ donné, le facteur de diffusion peut être calculé grâce à l'équation suivante :

$$f_{at}(\sin\theta/\lambda) = \sum_{i=1}^4 a_i e^{-b_i(\sin\theta/\lambda)^2} + c \quad (2.19)$$

Il est possible de calculer les facteurs de diffusion des éléments Sr, Ti et O à partir des coefficients de Cromer-Mann et en fonction de θ . Ils sont représentés sur la figure 2.21. On voit que plus le nombre d'électrons est important plus f_{at} est grand. Les valeurs de f_{at} pour une valeur de θ donnée permettront par la suite de prédire l'intensité des pics de diffraction.

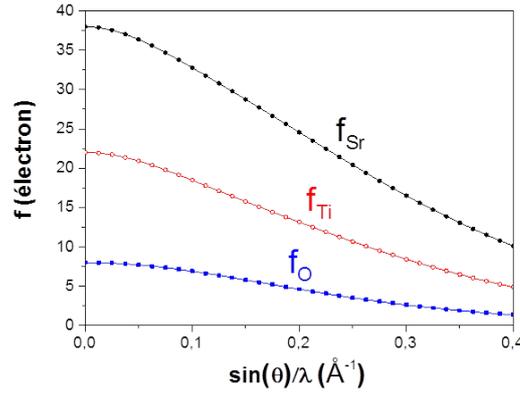


FIGURE 2.21 – Facteur de diffusion des éléments composant le STO calculés à partir des coefficients de Cromer-Mann [44] pour une longueur d'onde $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$

2.2.2.2.2 Diffusion par un cristal - facteur de structure

Si dans un cristal la loi de Bragg prédit la position des raies de diffraction, elle ne donne, en revanche, aucune indication sur leur forme ou leur intensité. Cette dernière dépend directement des plans cristallins observés et de la nature des éléments composant le cristal. L'effet de la maille et de la composition chimique sont regroupés dans un facteur *facteur de structure* défini par :

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j e^{2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.20)$$

On introduit ici un facteur de correction géométrique noté Lp pour Lorentz-polarisation. Ce coefficient multiplicatif corrige à la fois la polarisation induite par le cristal d'un faisceau non polarisé et temps durant lequel le plan hkl est dans les conditions de diffraction. Il s'écrit :

$$Lp = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \cdot \sin 2\theta} \quad (2.21)$$

La figure 2.22 montre le facteur en fonction de l'angle 2θ . On voit que son effet est important lorsqu'on compare des réflexions comprises entre 10° et 40° .

Enfin l'intensité totale diffractée peut s'écrire comme le produit de l'intensité incidente de référence, de facteur de forme et du facteur Lp :

$$I = I_0 \cdot Lp \cdot |F_{hkl}|^2 \quad (2.22)$$

2.2.2.2.3 Intensité théorique diffractée par un cristal de STO

Grâce aux éléments présentés ci-dessus on peut calculer la position des raies de diffractions et leur intensité pour un cristal de STO. Les valeurs pour les 4

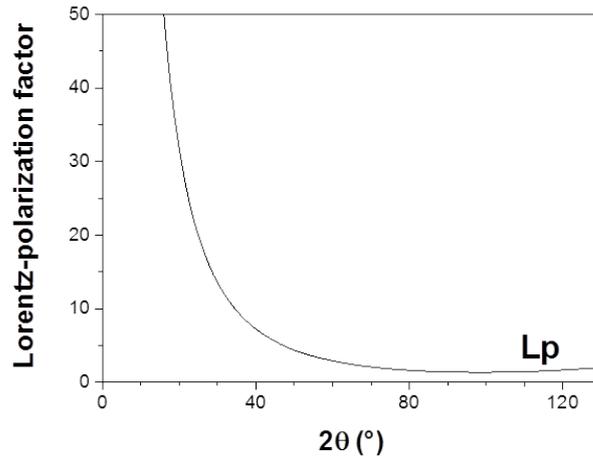


FIGURE 2.22 – Facteur Lorentz-polarisation en fonction de l'angle 2θ

premières raies de diffraction sont présentées dans le tableau 2.3. Pour chaque plan cristallin, l'angle de Bragg est donné par la formule 2.17, les facteurs de diffusions sont évalués à partir du graphique 2.21. On applique ensuite la correction Lorentz-polarisation à l'aide de la formule 2.21. Enfin les valeurs d'intensité sont en pourcentage de la raie la plus intense, la 110.

hkl	2θ	$\frac{\sin\theta}{\lambda}$	f_{Sr}	f_{Ti}	f_O	$ F_{hkl} ^2$	Lp	$\frac{Lp F_{hkl} ^2}{1000}$	$\frac{I}{I_{max}}$
100	22,7	0,128	35,5	16,9	6,3	53,3	24,4	1,3	5,5
110	32,4	0,181	26,1	14,1	5,1	2052	11,5	23,6	100
111	39,9	0,222	22,7	12,0	4,1	529	7,3	2,7	11,4
200	46,5	0,256	19,9	10,4	3,4	1640	5,1	8,4	35,6

TABLE 2.3 – Prédiction des intensités relatives des raies de diffraction d'un cristal parfait de SrTiO_3 calculées pour un paramètre de maille de $3,905 \text{ \AA}$ et une longueur d'onde $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$

La prédiction des diagrammes de diffraction permet l'analyse de la qualité cristalline d'un film mais aussi l'identification de phases. Plusieurs logiciels sont capables d'effectuer ces calculs avec de nombreuses corrections supplémentaire et une très grande précision.

2.2.2.2.4 *Formes des raies de diffraction*

Des informations sur la structure cristalline sont présentes dans la forme des raies de diffraction. La forme générale d'un pic de diffraction est une distribution statistique provenant de deux contributions distinctes, celle due à l'échantillon (distorsions, absorption,...) et celle due à l'équipement (chro-

maticité, divergence du faisceau, ...). C'est pour cette raison qu'il convient de représenter un pic comme une fonction *Voigt*, c'est à dire le produit de convolution d'une fonction Lorentzienne et d'une Gaussienne. Pour une plus grande efficacité de calcul, il est possible d'utiliser une approximation avec la fonction *Pseudo-Voigt* qui s'écrit sous la forme de la somme pondérée d'une Lorentzienne $L(2\theta)$ et d'une Gaussienne $G(2\theta)$. Ainsi, l'intensité diffractée peut s'écrire sous la forme :

$$I(2\theta) = \mu L(2\theta) + (1 - \mu)G(2\theta) \quad (2.23)$$

Le coefficient μ représente la contribution relative de chacune des deux fonctions statistiques. La déconvolution des raies de diffraction par cette fonction permet de connaître avec précision l'angle de Bragg et l'intensité diffractée correspondante. En outre, il est possible de calculer la taille des cristallites, L , à partir de la largeur à mi hauteur (*FWHM* pour *Full Width at Half Maximum*) grâce à la relation de Scherrer :

$$L = \frac{0,94\lambda}{FWHM \cdot \cos\theta} \quad (2.24)$$

Enfin, dans le cas d'un film mince dont les surfaces/interfaces présentent un faible rugosité, des pics apparaissent de part et d'autre de la raie de diffraction. Il s'agit de franges de Pendellösung, et la forme du pic s'apparente alors à un sinus cardinal. La présence de ces franges s'explique simplement par l'optique de Fourier. En effet, pour un film mince, au signal de diffraction des plans cristallins s'ajoute celui de l'ensemble du film (assimilable à une fonction rectangle). Ainsi l'intensité diffractée est le produit de convolution des raies de diffractions et de la transformée de Fourier d'un rectangle qui n'est autre qu'un sinus cardinal. Il est intéressant de constater que la période des oscillations du *sinc* est inversement proportionnelle à l'épaisseur du film.

2.2.2.3 Equipements et procédures

Pour les mesures réflexions et de diffractions de rayons X, l'INL est équipé d'un diffractomètre 4 cercles Smartlab©Rigaku. La source de rayon X est une anode tournante en aluminium (émission de la raie $CuK\alpha$, $\lambda = 1,5418$). La rotation de l'anode à grande vitesse permet d'atteindre des puissances plus élevées (45 kV - 200 mA) et ainsi une brillance plus forte que dans le cas d'un tube scellé. Le faisceau peut ensuite être monochromatisé par un module à base de germanium (Ge(400) ou Ge(200)). La figure 2.23 décrit la géométrie du diffractomètre.

Les moteurs principaux permettent d'effectuer des mesures de diffraction dans de nombreuses configurations différentes. Tout d'abord, il est possible

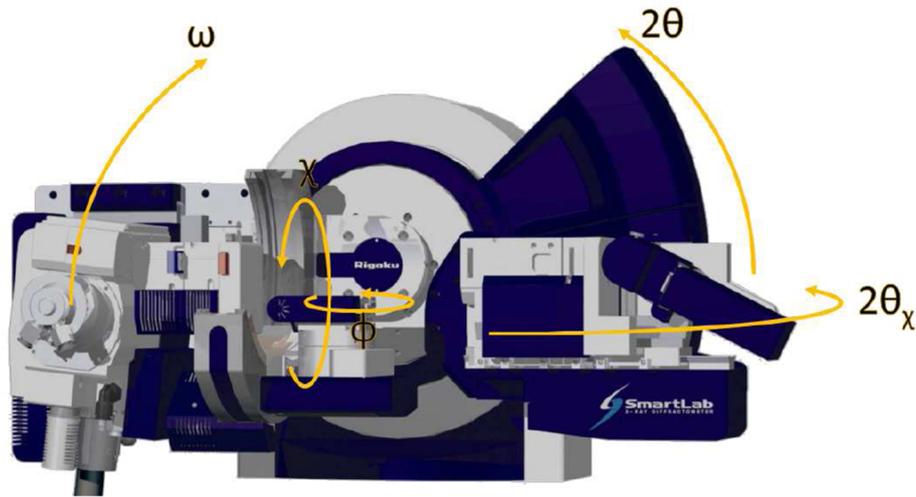


FIGURE 2.23 – Géométrie du diffractomètre 4 cercles Smartlab©Rigaku

de réaliser des scans en $2\theta/\omega$ ce qui revient à observer les plans cristallins parallèles à la surface d'un l'échantillon, on parle de mesures *hors-du-plan*. Il est aussi possible de faire un ω -scan autour d'une réflexion spécifique en ne faisant pivoter que le détecteur, on quantifie ainsi la mosaïcité d'un film. A l'instar des $2\theta/\omega$ -scan, les $2\theta_\chi/\phi$ -scan permettent d'observer les plans cristallins perpendiculaires à la surface d'un échantillon et on parle alors de mesures *dans-le-plan*.

Chapitre 3

Etude de la croissance épitaxiale de SrTiO₃ sur GaAs

Sommaire

3.1	Etat de l'art	51
3.1.1	Croissance de STO sur Si	51
3.1.2	Croissance de STO sur GaAs	52
3.2	Ingénierie d'interface pour la croissance de STO sur GaAs	53
3.2.1	Réactivité de la surface GaAs préparée au Ti . . .	54
3.2.1.1	Procédé de préparation de la surface de GaAs	54
3.2.1.2	Analyse in-situ de la surface GaAs :Ti par XPS	56
3.2.1.3	Conclusion sur la surface GaAs :Ti	59
3.2.2	Effets de la préparation au Ti sur la croissance de STO sur GaAs	59
3.2.2.1	Impact du traitement au Ti sur la qualité cristalline des couches minces de STO . .	59
3.2.2.2	Mise en évidence de la formation d'un composé métallique d'interface	61
3.2.3	Bilan sur la réactivité de l'interface STO/GaAs . .	62
3.3	Formation de l'alliage ordonné cristallin STO sur GaAs	64
3.3.1	Conditions de croissance nécessaires à la cristallisation de STO/GaAs	65
3.3.1.1	Nécessité d'initier la croissance à basse température	65
3.3.1.2	Nécessité d'un excès de Sr	65

3.3.2	Composition cationique et cristallisation du STO sur Si	67
3.3.3	Cristallisation du STO sur GaAs	70
3.3.3.1	Expériences de photoémission résolues en temps	70
3.3.3.2	Déconvolution des spectres expérimentaux	70
3.3.3.3	Influence du recuit sur l'organisation chimique du mélange	72
3.3.3.4	Composition du film de STO	77
3.3.3.5	Interface STO/GaAs	79
3.3.3.6	Conclusions sur la cristallisation du STO sur GaAs	82
3.3.4	Qualité structurale des couches de STO sur GaAs .	83
3.3.4.1	Caractérisation structurale d'un STO/GaAs standard	83
3.3.4.2	Effet sur la mosaïcité d'un recuit après cristallisation	85
3.3.4.3	Intégration de BTO/STO sur GaAs par MBE	87

Le développement des applications à base d'hétérostructures oxydes fonctionnels/ semiconducteurs III-V nécessite l'utilisation de templates de STO, substrat naturel pour de nombreux oxydes à structure pérovskite. Il faut donc comprendre, maîtriser et optimiser la croissance de films de STO sur semiconducteurs. En effet, la qualité structurale du template impacte directement la qualité et les propriétés physiques des oxydes déposés. C'est pour cela que des efforts ont été faits dans le cadre de cette thèse pour développer et comprendre la croissance de STO de qualité épitaxiale sur substrat de GaAs en adaptant des stratégies déjà connues pour la croissance de STO sur Si(001). Nous comparerons dans ce chapitre la croissance de STO sur GaAs(001), avec ses spécificités structurales et chimiques, au cas mieux connu des substrats de Si(001). Nous décrirons notamment les réactions ayant lieu à l'interface STO/GaAs(001) et l'apport d'une passivation adaptée de la surface de GaAs(001) avant croissance de l'oxyde. Nous présenterons aussi une description détaillée et comparée des mécanismes mis en jeu pendant la cristallisation du STO sur GaAs et sur Si. Enfin, les propriétés structurales et chimiques des couches de STO épitaxiées sur GaAs seront analysées.

3.1 Etat de l'art

La croissance d'oxydes à structure pérovskite sur semiconducteurs présente deux difficultés principales. La première est l'oxydation du substrat aux premiers stades de la croissance de l'oxyde, et plus généralement les réactions parasites d'interface, qui conduisent à la formation de composés d'interface polycristallins ou amorphes faisant perdre la cohérence cristalline entre l'oxyde et son substrat. La seconde difficulté est la transition entre les liaisons de nature quasi-covalentes à géométrie tétraédrique du semiconducteur et les liaisons ioniques et l'environnement octaédrique caractéristique de la pérovskite.

3.1.1 Croissance de STO sur Si

La première croissance épitaxiale de STO sur Si a été réalisée par Tambo et al. en 1998 [45]. Une couche relativement épaisse de SrO a été employée pour limiter l'oxydation du substrat et permettre l'épitaxie du STO. On ne peut cependant pas parler de croissance directe tant la couche tampon de SrO est épaisse (10 nm). C'est l'équipe de McKee qui a réalisé la première croissance directe de STO épitaxié sur Si [46, 47]. Pour cela, elle a adapté la stratégie qui lui avait permis quelques années auparavant d'épitaxier du BTO sur ce même substrat [48]. L'idée était alors de contourner le problème de l'oxydation du substrat grâce à une interface BaSi₂ servant à passiver

la surface de Si. Pour le STO cette interface devient SrSi₂. Le rôle de ces interfaces va au-delà de la simple passivation : ce sont des composés Zintl intermétalliques [49]. Ces composés forment une catégorie de matériaux mettant en jeu des liaisons chimiques au caractère mixte ionique/covalent. De ce fait, ils constituent une transition « douce » entre le STO et le Si, et permettent en particulier de réduire considérablement l'énergie d'interface [50]. A ce jour, la seule technique permettant la croissance directe de STO sur Si reste l'épitaxie à jet moléculaire (MBE). La recette « standard » utilisée à l'INL est la suivante : (i) désoxydation thermique du substrat catalysée par du Sr [51], (ii) dépôt d'une demie-monocouche de Sr afin de réaliser l'interface SrSi₂ puis (iii) croissance du STO [52,53]. La croissance est faite en deux étapes. La première est menée à basse température (350-400°C) et basse pression d'oxygène (5×10^{-8} torr) afin d'éviter l'oxydation du substrat et conduit à la formation d'un film partiellement amorphe qui est cristallisé lors d'un recuit sous vide. La seconde étape est la codéposition des éléments Sr et Ti à 550°C sous une pression partielle d'oxygène de 10^{-7} torr¹. Cette technique donne de bons résultats, mais la qualité cristalline du STO reste encore bien inférieure à celle de couches minces semiconductrices épitaxiées. Par ailleurs, les mécanismes de croissance de STO sur Si sont encore mal compris, et les éléments présentés dans ce chapitre permettent d'ailleurs de faire progresser leur compréhension.

3.1.2 Croissance de STO sur GaAs

Les premiers travaux concernant la croissance d'oxydes sur GaAs ont été publiés au début des années 90s. L'objectif principal alors était de profiter de l'importante mobilité des porteurs de charges dans le GaAs pour des applications en électronique haute fréquence. Il s'agissait essentiellement de film minces de MgO cristallins mais texturés réalisés par différentes techniques [54–61]. La qualité cristalline médiocre de ces films est en grande partie due aux interactions chimiques à l'interface MgO/GaAs et à un départ de croissance 3D. Peu après, la croissance d'autres oxydes sur GaAs tels que Gd₂O₃ (remarquable par les excellentes propriétés diélectriques et la faible densité d'état électroniques d'interface obtenues) [62,63], mais aussi NiO [64], TiO₂ [65] et BeO [66] a été rapportée. En ce qui concerne le STO, les travaux menés sur GaAs sont peu nombreux comparés au cas du Si. De très bons résultats ont été obtenus par ablation laser (PLD) [67] et ont permis d'in-

1. Cette pression reste relativement faible car à plus forte pression d'oxygène, les charges des différents éléments du réacteur MBE commencent à s'oxyder et des dérives des valeur de flux sont alors observées. Ces instabilités de flux doivent être évitées afin de contrôler la stœchiométrie.

tégrer différents oxydes fonctionnels sur GaAs [68–70]. Cependant, c'est par MBE que les meilleurs résultats ont été obtenus. Les premiers films minces de STO épitaxiés sur GaAs par MBE ont été réalisés par l'équipe de Droopad à Motorola (Droopad est aujourd'hui à la Texas state univ.), en utilisant une stratégie d'ingénierie de surface spécifique [71, 72]. Cette stratégie, permettant d'obtenir des films de bonne qualité cristalline, consiste à déposer une demimonocouche de Ti avant de démarrer la croissance de l'oxyde. Elle a aussi comme effet d'éviter le pinning du niveau de Fermi à l'interface STO/GaAs [73]. Les films de STO réalisés de cette façon ouvrent la voie à l'intégration d'oxydes fonctionnels sur GaAs [74]. Droopad, à nouveau, a récemment démontré l'intégration par MBE de BaTiO₃ ferroélectrique sur STO/GaAs. Gatabi et al. se sont intéressés à l'intégration de PZT ferroélectrique par voie sol-gel sur STO/GaAs et se sont heurtés aux mêmes difficultés que celles rencontrées dans le cadre de cette thèse (voir le chapitre 4). La réalisation de la première couche de PZT monocristallin ferroélectrique sur un template de STO/GaAs a été faite à l'INL en collaboration avec l'IEF [75]. La croissance de STO sur GaAs a donc fait l'objet d'un nombre restreint d'études, et ses mécanismes sont encore très mal connus. En particulier, le Ti est utilisé à l'interface de manière empirique et son rôle n'est pas compris. Les résultats présentés dans la suite permettent de mieux comprendre l'effet du traitement au Ti de la surface du GaAs avant la croissance de STO, et proposent la première description des mécanismes de cristallisation de STO tant sur Si que sur GaAs.

3.2 Ingénierie d'interface pour la croissance de STO sur GaAs

La stratégie proposée par Liang *et al.* nécessite de déposer du Ti sur le substrat de GaAs terminé As avant croissance de STO. Ce dépôt conduit à l'apparition d'une contribution sur le niveau de cœur As3d mesuré par XPS, montrant que le Ti se lie à l'As de surface [72]. Cela conduit à une surface organisée suivant une reconstruction en (2x1) [76] ou (4x2) [75, 77]. Cependant, les observations en microscopie à transmission électronique de l'interface STO/GaAs réalisée par Klie *et al.* dont une image est représentée sur la figure 3.1 montrent clairement que la maille de STO commence par un plan SrO et non TiO₂. D'autre part, les calculs DFT montrent que l'interface As-Sr est énergiquement plus favorable que l'interface As-Ti [78].

En dehors de ces études concernant principalement la nature de l'interface STO/GaAs, aucune étude n'a encore été menée pour expliquer l'effet physique de cette préparation au Ti. C'est pourquoi, nous présentons dans

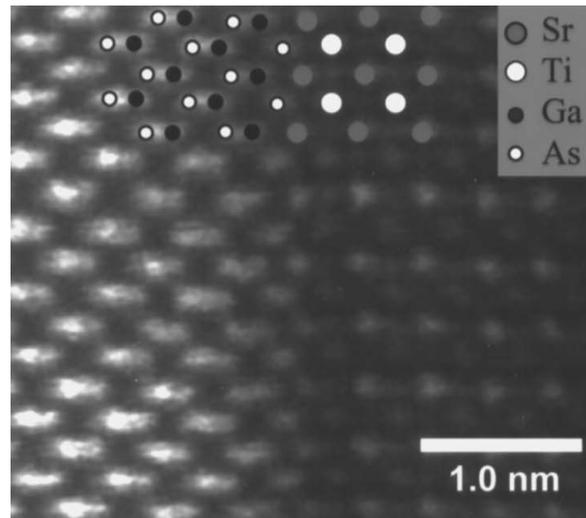


FIGURE 3.1 – Image TEM montrant la structure atomique de l'interface STO/GaAs (*source : Klie et al. [73]*)

cette section une étude de la réactivité chimique de l'interface STO/GaAs et de son impact sur la qualité structurale des couches minces d'oxyde. Nous décrivons en particulier le rôle bénéfique de la préparation de la surface de GaAs au Ti.

3.2.1 Réactivité de la surface GaAs préparée au Ti

Avant d'étudier la croissance de STO à proprement parler, nous avons étudié la physicochimie de la surface de GaAs traitée au Ti.

3.2.1.1 Procédé de préparation de la surface de GaAs

Nous avons optimisé la procédure de préparation de la surface de GaAs au Ti [77]. Les substrats de GaAs(001) sont tout d'abord préparés dans un réacteur MBE dédié aux III-V où l'oxyde natif est désorbé sous pression d'As. Une couche tampon de GaAs d'environ $1\mu\text{m}$ est ensuite réalisée afin d'obtenir une surface propre de GaAs terminée As et présentant une reconstruction en 2×4 comme illustré sur la figure 3.2. Enfin, l'ensemble est cappé par une couche amorphe d'As déposé à température ambiante dont le rôle est d'éviter l'oxydation du substrat lors de sa sortie à l'air et de son stockage avant croissance de l'oxyde.

Le substrat ainsi préparé est ensuite introduit dans le réacteur MBE dédié aux oxydes. L'échantillon est progressivement chauffé sous ultravide afin de désorber l'As de protection. Cette désorption peut être suivie en observant l'évolution de la pression dans le réacteur (Fig.3.3.a)) qui augmente lors de la désorption de l'As et revient à la valeur du vide de base ensuite, indiquant

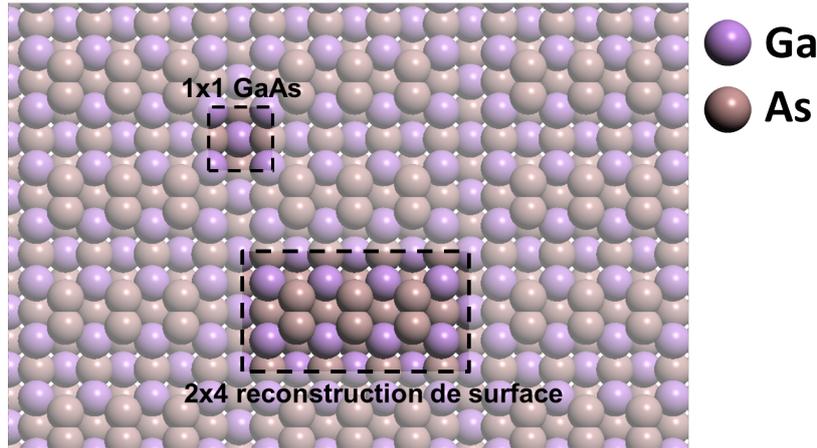


FIGURE 3.2 – Reconstruction 2x4 d'une surface de GaAs terminée As

que la surface est nettoyée de son As de protection. La désorption de l'As se produit à des températures de thermocouple de l'ordre de 470°C (température réelle de l'ordre de 500°C). Des différences de $\pm 30^\circ\text{C}$ peuvent être observées selon le type de substrat (substrat GaAs ou hétérostructure III-V, dopage, . . .) et le porte échantillon. La désorption de l'As peut aussi être suivie au RHEED : elle s'accompagne d'une disparition du fond amorphe de départ (figure 3.3.b)) et de la ré-apparition de la reconstruction (2x4) (figure 3.3.c) et d)) de la surface de GaAs terminée As préparée dans le réacteur III-V.

Suivant la stratégie proposée par Liang *et al.* [71], une demie-monocouche de Ti est déposée sur la surface de GaAs ainsi préparée, à une température thermocouple de 470°C. Le dépôt est suivi en RHEED sur la figure 3.4. Après quelques secondes d'exposition au Ti, la reconstruction x2 du substrat sur l'azimut [100] disparaît pour laisser place à une x3 à la moitié du temps (soit $\frac{1}{4}$ de monocouche) puis une x4. Sur l'azimut à 90°, la x4 initiale est transformée en x2. Ainsi la surface de GaAs terminée par une demie-monocouche de Ti (GaAs:Ti) présente une reconstruction de surface de type (4x2). Il est intéressant de noter que cette reconstruction est tout à fait similaire à celle observée pour une surface de GaAs(001) terminée Ga [79, 80], suggérant que le Ti s'organise de manière similaire au Ga sur la surface de GaAs.

Le substrat est alors prêt pour la croissance de STO. Tous les échantillons décrits dans la suite (sauf mention contraire) ont été réalisés en utilisant cette procédure, dont le contrôle précis est garanti par le suivi de l'évolution de la pression dans le réacteur et du diagramme RHEED.

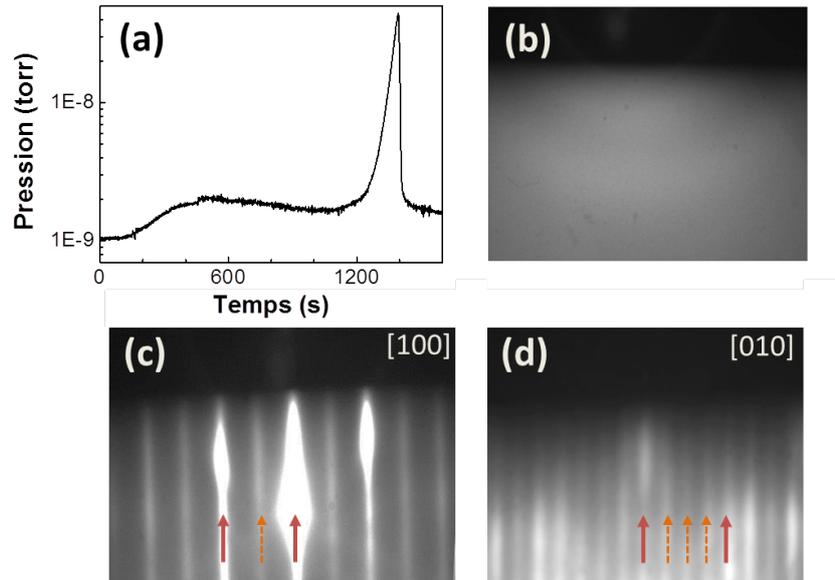


FIGURE 3.3 – a) Mesure de la pression dans la chambre MBE pendant la désorption de l'As. b) Image RHEED de l'échantillon avant chauffage. c) et d) Images RHEED suivant les azimuts [100] et [010] après désorption de l'As amorphe (les flèches rouges indiquent les raies du substrat, les flèches oranges celles de la reconstruction de surface)

3.2.1.2 Analyse in-situ de la surface GaAs:Ti par XPS

3.2.1.2.1 Chimie et structure de la surface GaAs:Ti

Afin de caractériser la chimie de la surface de GaAs:Ti, nous avons procédé à des mesures d'XPS sur un substrat de GaAs terminé As avant et après dépôt du Ti. Ces mesures ont été effectuées en maintenant l'échantillon sous vide, et en le transférant après chaque étape du réacteur MBE à la chambre d'analyse XPS. Les niveaux de cœur Ga3d, As3d et Ti2p ont été mesurés et sont représentés après soustraction des fonds Shirley sur la figure 3.5. Les doublets sont résolus par des fonctions pseudo-voigts. L'une des difficultés de cette mesure est la présence, dans la région du niveau de cœur Ti2p de la signature d'électrons d'Auger LMM du Ga. Pour pallier cette difficulté, la région du Ti2p pour un substrat de GaAs (2x4) propre (sans Ti) est utilisée comme référence puis soustraite aux données correspondant à la surface GaAs:Ti pour ne garder que la contribution venant du Ti2p².

Après soustraction de la contribution Auger, un signal correspondant au niveau de cœur Ti2p est extrait et identifié pour une énergie de liaison de Ti2p_{3/2} à 456,2 eV et un couplage spin-orbite de 5,7 eV, correspondant aux

2. Bien qu'en dehors des Augers du Ga, le Ti3p aurait été indétectable à cause de sa section efficace d'un ordre de grandeur plus petite que celle de Ti2p

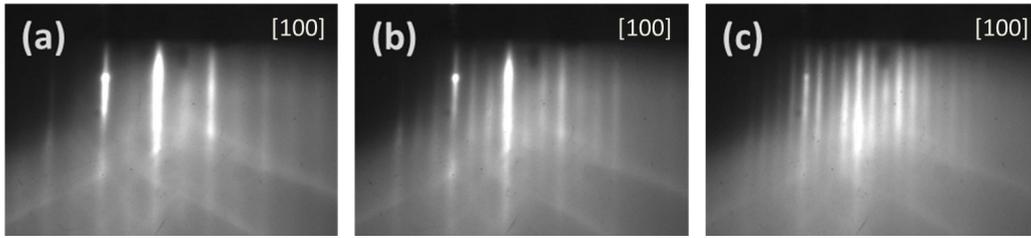


FIGURE 3.4 – Images RHEED le long de l'azimut [100] du GaAs. a) la reconstruction $\times 2$ de la surface de GaAs terminée As devient b) $\times 3$ à 15s ($\frac{1}{4}$ de monocouche) de dépôt de Ti et c) $\times 4$ à 30s ($\frac{1}{2}$ monocouche) de dépôt

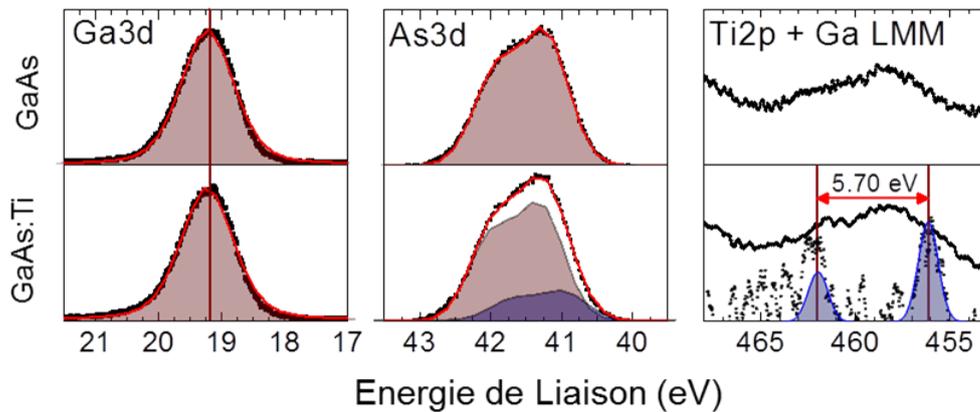


FIGURE 3.5 – Niveaux de cœurs Ga3d, As3d et Ti2p relevés avant (ligne du haut) et après le dépôt de Ti (ligne du bas). La courbe en points dans la région Ti2p est celle obtenue après soustraction de la contribution des électrons Auger Ga LMM

valeurs rapportées dans la littérature [81]. Ceci confirme que la reconstruction (4×2) est bien liée à la présence de Ti à la surface, et non à une terminaison Ga. Le niveau de cœur Ga3d n'est pas affecté par le dépôt de Ti alors qu'une nouvelle composante (en bleu sur la figure 3.5) apparaît sur le niveau de cœur As3d à plus faible énergie de liaison que la contribution GaAs (en rouge sur la figure 3.5). Cette contribution est attribuée à la liaison As-Ti et indique que le Ti se lie directement aux atomes d'As de surface plutôt qu'au Ga. Ceci est en accord avec les résultats reportés dans la référence [72].

3.2.1.2.2 Tenue de la surface sous oxygène

Après les analyses décrites dans la section précédente, l'échantillon a été re-transféré sous vide dans le réacteur MBE et exposé pendant 15 minutes à une pression d'oxygène de 5×10^{-8} torr à 200°C, ce qui correspond aux conditions utilisées pour la reprise de croissance de STO (avant ouverture des caches Ti et Sr, voir annexe). L'échantillon a ensuite été analysé en XPS (figure 3.6).

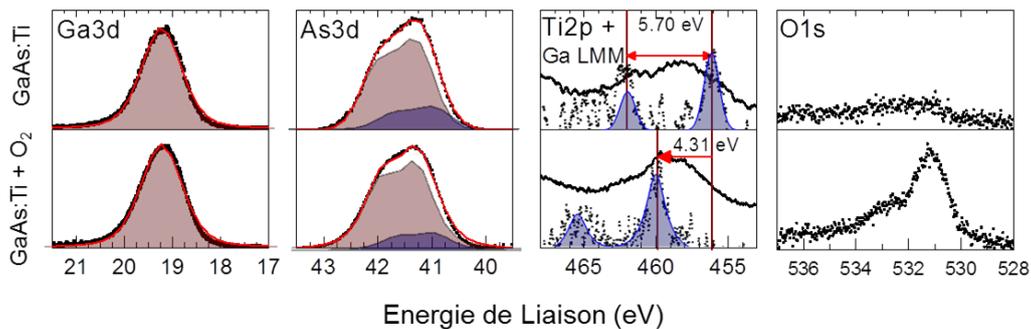


FIGURE 3.6 – Niveaux de cœurs Ga3d, As3d, Ti2p et O1s relevés avant (ligne haut) et après exposition à une pression de 5×10^{-8} torr d'oxygène (ligne du bas) de la surface GaAs:Ti à 200°C. Les courbes en points dans la région de Ti2p sont celles obtenues après soustraction de la contribution des électrons Auger Ga LMM

On voit sur cette figure que les niveaux de cœur Ga3d et As3d restent inchangés après exposition à l'oxygène et que la contribution As-Ti sur l'As3d est toujours détectée. En revanche, le niveau Ti2p est décalé vers les hautes énergies de liaison par rapport à sa position avant exposition à l'oxygène. De plus, on détecte le niveau de cœur O1s preuve que l'oxygène a réagi avec la surface. Ceci est le signe que le Ti de surface s'est oxydé. Le décalage relevé est de 4,31 eV (couplage spin-orbite inchangé). Cette valeur est légèrement plus petite que le décalage attendu entre TiO₂ et Ti métallique (4,7 eV [82]). En effet, l'état mesuré ici n'est pas TiO₂ (O-Ti-O) mais une configuration de surface de type As-Ti-O où le Ti est lié à la fois à l'As de surface à l'oxygène. Ceci conduit à un décalage chimique plus petit que dans le cas du TiO₂, l'électronégativité de l'As (2,18) étant plus petite que celle de l'O (3,44). Une surface de GaAs terminée As sans préparation Ti a été soumise au même traitement et analysée de la même manière. Des analyses XPS (non présentées ici) montrent que les niveaux de cœurs Ga3d, As3d et Ti2p ne sont pas affectés par l'exposition à l'oxygène et qu'aucun signal O1s n'est détecté. Ainsi dans les conditions de départ de croissance du STO une surface de GaAs pure ne s'oxyde pas là où le Ti de la surface GaAs:Ti s'oxyde créant un premier plan de TiO₂, favorable à la reprise de croissance du STO.

3.2.1.3 Conclusion sur la surface GaAs:Ti

L'exposition de la surface de GaAs terminée As à un flux de Ti conduit à la formation de liaisons As-Ti et d'une organisation de surface du Ti en 4x2. Lorsque cette surface de GaAs:Ti est exposée à une pression d'oxygène de $5 \cdot 10^{-8}$ torr une couche de TiO_2 se forme. En comparaison, une surface de GaAs sans Ti exposée aux mêmes conditions ne s'oxyde pas. Le rôle du Ti n'est donc pas d'éviter l'oxydation de la surface au début de la croissance mais au contraire entraîne la formation d'un oxyde de surface TiO_2 . On verra par la suite que la présence de cette couche de TiO_2 a un effet direct sur la qualité du film de STO déposé et notamment évite l'oxydation du substrat de GaAs.

3.2.2 Effets de la préparation au Ti sur la croissance de STO sur GaAs

Dans cette partie, nous mettons en évidence l'impact du traitement de surface de GaAs au Ti sur la qualité des couches de STO déposées, et nous décrivons son influence sur la réactivité chimique de l'interface STO/GaAs.

3.2.2.1 Impact du traitement au Ti sur la qualité cristalline des couches minces de STO

Nous comparons ici deux échantillons de STO/GaAs préparés dans les mêmes conditions, l'un sans préparation de surface au Ti, et l'autre avec. La procédure utilisée pour la fabrication de ces échantillons est la suivante :

- désorption de l'As amorphe sous vide à 470°C pour obtenir une surface GaAs (2x4)
- dépôt d' $\frac{1}{2}$ MC de Ti (pour l'échantillon avec préparation Ti uniquement) à cette température
- descente à température ambiante, exposition de la surface à une pression d' O_2 de 5×10^{-8} torr pendant une minute
- dépôt de 3 nm de STO (partiellement amorphe) à cette température et sous cette pression d'oxygène, avec un léger excès de Sr (pour plus de détails, voir section 3.3.1)
- recuit sous vide à 500°C pendant 20 min pour obtenir la cristallisation du STO
- croissance de STO jusqu'à 15 nm d'épaisseur.

Les clichés RHEED des deux échantillons relevés après le recuit sous vide sont présentés sur la figure 3.7.

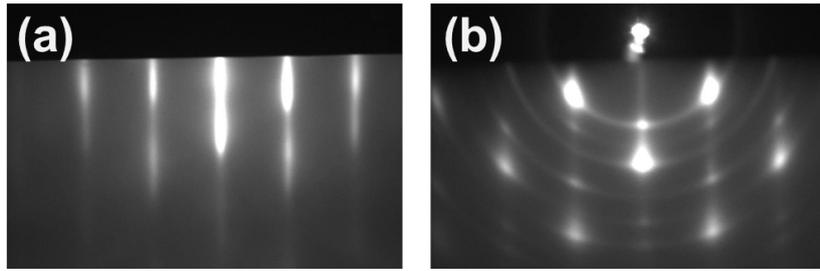


FIGURE 3.7 – Images RHEED des deux échantillons relevées le long de l'azimut $[100]$ après le recuit sous vide (épaisseur de STO : 3nm) a) échantillon avec traitement au Ti b) échantillon sans traitement au Ti.

La différence entre les deux échantillons est nette : alors que pour l'échantillon avec traitement au Ti, l'image RHEED (Fig.3.7) montre des raies fines attestant de la qualité épitaxiale du STO et de sa faible rugosité, pour l'échantillon sans Ti, le cliché RHEED 3.7.b). présente des spots, caractéristiques d'une surface rugueuse, et des anneaux de Debye-Sherrer superposés à des raies. Ceci indique que cet échantillon comporte des régions polycristallines coexistant avec un matériau monocristallin. L'influence de la préparation Ti sur la qualité cristalline du STO apparaît clairement sur ces images.

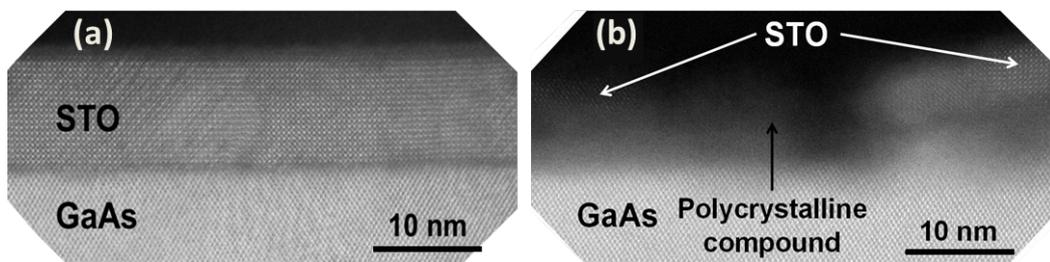


FIGURE 3.8 – Images HAADF-STEM (High-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy) de l'échantillon (a) déposé sur une surface préalablement préparée au Ti et (b) sur une surface de GaAs non traitée au Ti.

Les deux échantillons ont été analysés par TEM (coll. L. Largeau, LPN-Marcoussis). L'image Fig.3.8.a) du STO déposé sur une surface préparée au Ti montre un film monocristallin et une interface oxyde/semiconducteur abrupte sans aucun composé d'interface. En comparaison, l'échantillon déposé sans traitement de surface au Ti (Fig. 3.8) est fortement dégradé. Le film est essentiellement constitué de matériau polycristallin dans lequel on retrouve quelques régions de STO orientées par rapport au substrat. Ces observations sont en accord avec les images RHEED de la figure 3.7. On voit aussi sur l'image de l'échantillon sans préparation au Ti que l'hétérointerface est très mal définie ce qui suggère que des phénomènes d'interdiffusion et de réaction

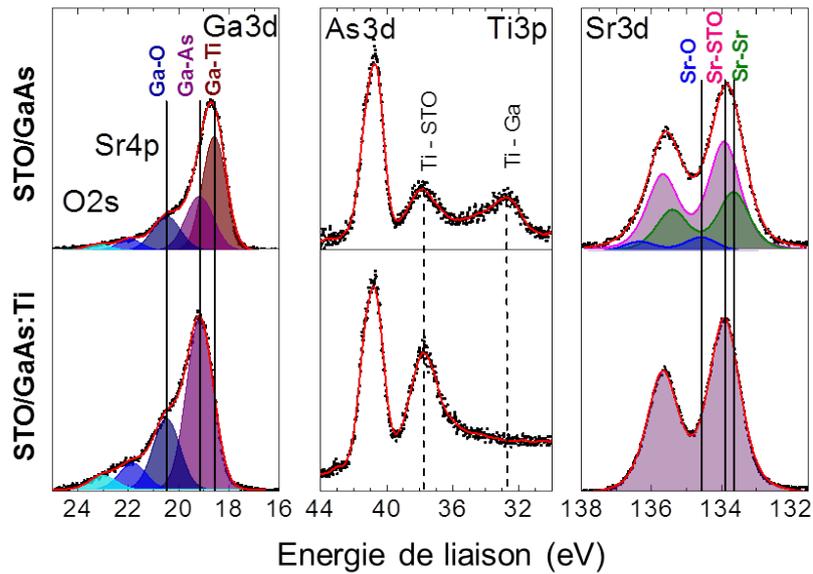


FIGURE 3.9 – Niveaux de cœur O2s, Sr4p, Ga3d, As3d, Ti3p et Sr3d mesurés sur l'échantillon sans préparation au Ti (ligne du haut) et sur l'échantillon avec préparation au Ti (ligne du bas)

chimique entre le substrat les éléments constitutifs de l'oxyde ont eu lieu lors de la croissance.

3.2.2.2 Mise en évidence de la formation d'un composé métallique d'interface

Deux échantillons identiques à ceux décrits dans la section précédente ont été préparés (avec et sans préparation au Ti), mais en limitant l'épaisseur à 7 monocouches (3 nm, pas de dépôt de STO à haute température, arrêt de la croissance après recristallisation sous vide) pour pouvoir observer l'interface en photoémission.

Sur la ligne du bas de la Fig. 3.9 (échantillon avec préparation au Ti) on note que les niveaux de cœur Ti3p et Sr3d respectivement notés Ti-STO et Sr-STO ont la même forme et position que ceux mesurés sur substrat de STO (voir la partie 2.2.1.6). De la même façon le pic noté Ga-As du niveau Ga3d et le niveau As3d correspondent quant à eux au substrat de GaAs (Ref.[38]). On peut aussi observer une composante du niveau Ga3d notée Ga-O révélant la présence d'oxyde de Gallium alors qu'aucune autre contribution n'est détectée sur As3d probablement du fait de la volatilité de l'oxyde d'As [83]. Les données ne permettent pas, contrairement au cas de la figure 3.5, de détecter une éventuelle composante d'interface dans le niveau de cœur As3d (proximité du Ti3p, augmentation du fond). Si l'interface As-Ti a clairement

été identifiée sur la surface GaAs:Ti, il n'est pas exclu qu'un réarrangement de l'interface conduise à une interface As-Sr comme décrit dans les Refs. [71, 78]. Ce point sera étudié plus en détails dans la section 3.3.3.5.

Les spectres de la ligne du haut (échantillon sans préparation au Ti) sont clairement différents : de nouvelles composantes apparaissent dans les niveaux de cœur. Tout d'abord on remarque que l'intensité du pic correspondant à la composante Ti-STO dans le niveau de cœur Ti3p est réduite de moitié par rapport à l'échantillon préparé au Ti alors qu'une nouvelle contribution, notée Ti-TiGa, est observée à une énergie de liaison de 32,75 eV, à proximité de la position attendue pour le Ti métallique (autour de 33 eV). En même temps, une nouvelle composante (notée Ga-TiGa) apparaît dans le niveau de cœur Ga3d à une énergie de liaison de 18,52 eV. Cette composante est la contribution majoritaire de ce niveau de cœur avec une aire deux fois importante que celle de Ga-As. Ces observations montrent qu'une importante proportion des atomes de Ti réagit avec le Ga du substrat pour former un composé intermétallique Ga_xTi_y. Cette réaction, ainsi que l'oxydation du Ga détectée dans le niveau de cœur Ga3d, sont à l'origine des deux contributions additionnelles dans le niveau de cœur Sr3d. Ces composantes, notées Sr-O et Sr-Sr, correspondent à la présence d'atomes de Sr dans des environnements SrO et Sr métallique [84]. Ces deux composantes proviennent de la déplétion en Ti et en O du STO, ces deux éléments migrant vers le substrat pour réagir et former l'alliage Ga_xTi_y et le Ga oxydé. Un mécanisme de diffusion similaire a déjà été évoqué, de façon moins nette, par Qiao *et al.* [85].

Une analyse approfondie du diagramme RHEED de la figure 3.7.b) permet de confirmer la formation du composé d'interface Ga_xTi_y. La figure 3.10.b) présente un profil d'intensité relevé le long de la ligne dans la figure 3.10.a) (Q représente la norme du vecteur de diffraction électronique).

Nous avons calculé les positions des anneaux de diffraction (calcul des diagrammes de poudre présenté dans la partie 2.2.2.2.3) pour plusieurs alliages polycristallins de type Ga_xTi_y (P4-m Ga₃Ti₂, P63-mmc GaTi₃ et P4-mmm GaTi). On voit très nettement sur la figure 3.10(b) que le diagramme calculé pour de la structure P4-mmm de l'alliage GaTi (figure 3.10) coïncide avec le profil expérimental. Ce résultat confirme la présence d'un alliage associant Ti et Ga à l'interface entre STO et GaAs en l'absence de traitement au Ti et montre que cet alliage est de composition GaTi et qu'il est polycristallin.

3.2.3 Bilan sur la réactivité de l'interface STO/GaAs

Les résultats présentés dans les sections 1 et 2 permettent de proposer un mécanisme décrivant les réactions à l'interface entre le STO et le GaAs lors de la croissance du STO, et la manière dont ils sont affectés par la préparation

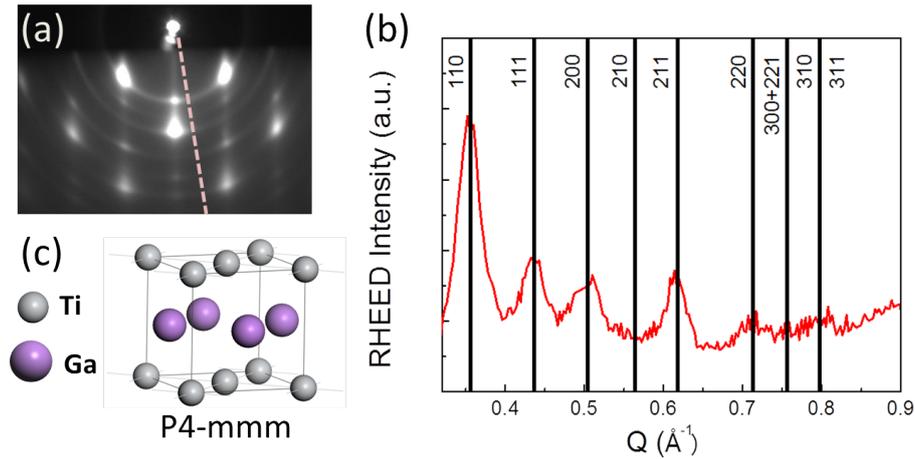


FIGURE 3.10 – a) Image RHEED relevée le long de l'azimut $[100]$ après l'étape de recuit sous vide (3 nm de STO) pour la couche épitaxiée sans traitement au Ti. b) en rouge : profil d'intensité RHEED relevé le long de la ligne pointillée sur l'image RHEED. Barres noires : positions des réflexions calculées pour la structure GaTi P4-mm \bar{c} c) [86]

au Ti. Sans cette préparation, un composé d'interface GaTi est formé. Nous faisons l'hypothèse que la formation de ce composé résulte de la désorption d'oxydes As pendant le recuit de cristallisation à 450°C. Le Ga restant est rendu très réactif par cette déplétion en As, favorisant la formation de TiGa, comme illustré sur le schéma 3.11 .

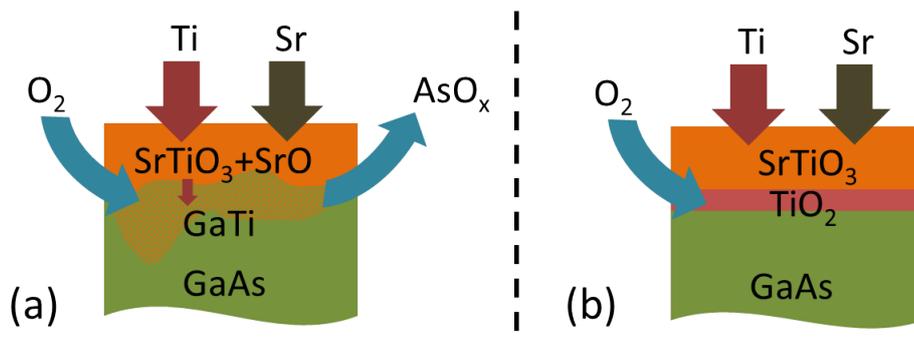


FIGURE 3.11 – Schéma illustrant a) la formation du composé d'interface GaTi en l'absence de préparation au Ti et b) la protection du substrat par l'interface TiO_{2-x} .

Cela suppose que l'As peut diffuser à travers la couche de STO pendant le recuit ce qui paraît être une hypothèse raisonnable puisque la diffusion de l'oxyde d'As au travers d'oxydes (principalement l'oxyde natif de GaAs) a été démontrée de nombreuses fois dans des études ultérieures [87]. Notons aussi que plusieurs études ont aussi montré la forte affinité entre le Ti et le GaAs

[88–90].

La formation de GaTi impose qu'une partie du Ti du STO diffuse vers le GaAs, donnant lieu à la formation de SrO et de Sr métallique, comme montré par l'XPS. Quand la préparation de la surface de GaAs au Ti est utilisée, il se forme une couche de TiO₂ qui agit comme une couche de protection évitant ou limitant la désorption/ségrégation des oxydes d'As et ainsi la formation du composé intermétallique GaTi pendant la croissance du STO. On voit ainsi que la stratégie d'ingénierie d'interface visant à déposer du Ti sur une surface de GaAs avant croissance de STO permet de grandement améliorer la qualité structurale de la couche alors épitaxiée.

Ces études permettent de proposer un mécanisme expliquant le rôle de la préparation Ti dans la croissance de STO. Par rapport à ce qui était jusqu'alors compris dans l'état de l'art exposé au début de la partie 3.2, on a vu ici que la couche de TiO₂ qui se forme en début de croissance stabilise la surface empêchant que les éléments déposés ne réagissent avec le substrat. S'il est vrai qu'on observe une surface As-Ti avant la croissance, comme cela avait déjà été relevé auparavant [72], aucun élément ne nous permet de conclure sur la nature de l'interface et ainsi vérifier les observations de Klie *et al.* [73].

3.3 Formation de l'alliage ordonné cristallin STO sur GaAs

Bien que peu d'études aient été consacrées à la cristallisation du STO sur GaAs, la stratégie communément utilisée est similaire à celle utilisée sur Si [52, 53, 75], c'est-à-dire une cristallisation en deux étapes : une première à basse pression d'O₂ et basse température et une seconde à pression et température plus élevée. Tout comme le système STO/GaAs, le système STO/Si est fortement hétérogène (voir partie 2.1.4). Une des conséquences sur Si est l'observation de nombreuses réactions d'interface entre STO et substrat pendant la croissance, dégradant la qualité du film déposé. Il a été montré que l'interface STO/Si est thermodynamiquement instable [91]. Aussi, de nombreuses études se sont intéressées à ces réactions d'interfaces [53, 92–94] et toutes concluent que la pression de O₂ et la température doivent être faible aux premiers stades de croissance de STO sur Si. Dans ces conditions le film obtenu est amorphe et doit être recuit sous ultra-vide (UHV) afin de cristalliser. En dehors de ces constatations expérimentales, la cristallisation du STO sur Si a été peu étudiée et reste mal comprise bien qu'elle soit une étape cruciale.

L'objectif de cette section est d'étudier les mécanismes de cristallisation de STO/GaAs et de les comparer à ceux observés lors de la croissance de

STO sur Si [95].

3.3.1 Conditions de croissance nécessaires à la cristallisation de STO/GaAs

3.3.1.1 Nécessité d'initier la croissance à basse température

Nous avons réalisé une série d'échantillon de STO/GaAs, d'une épaisseur de 15 nm, en utilisant une préparation au Ti et pour différentes températures de dépôt allant de 300°C à 550°C. Les clichés RHEED ainsi que les analyses XPS de ces échantillons sont représentés sur la figure 3.12.

Les clichés RHEED montrent qu'en-dessous de 450°C le film déposé est amorphe. Plus la température est élevée, plus le film apparaît cristallin. Cependant, à mesure que les raies s'intensifient les anneaux de Debye-Sherrer se font eux aussi plus intenses indiquant que le film de STO est au moins partiellement polycristallin. De plus, les surintensités sur les clichés RHEED témoignent d'une forte rugosité de surface. Chaque échantillon a été analysé par XPS in-situ. Le niveau de cœur Sr3d est représenté après soustraction du fond de Shirley sur le figure 3.12(b). Il est déconvolué en trois contributions : une contribution en bleue qui correspond au Sr dans un environnement STO, une en jaune à un environnement SrO comme on a pu le voir précédemment (voir Fig.3.9) et enfin une en vert qui sera discutée plus en détail dans les parties suivantes et qui provient des fautes d'empilements SrO (notées SF pour *stacking faults*) dans le STO. On constate que cette dernière contribution semble directement liée au fond amorphe des images RHEED. Plus l'échantillon paraît amorphe plus cette composante est importante. On remarque aussi qu'à mesure que l'ordre cristallin s'améliore, l'ordre chimique s'améliore aussi (diminution des contributions SrO et Sr-SF). Cependant dans le cas présent d'une croissance directe, lorsque l'ordre chimique est optimal à 550°C, la qualité cristalline est médiocre.

Cette étude montre qu'il est nécessaire d'initier la croissance de STO sur GaAs à basse température et sous faible pression d'oxygène et de recuire le film partiellement amorphe sous UHV pour obtenir une couche de STO à la fois épitaxiée, monocristalline et ordonnée chimiquement.

3.3.1.2 Nécessité d'un excès de Sr

L'effet de la composition cationique sur la croissance de STO/GaAs a aussi été étudié. Cette composition peut être ajustée en modifiant les valeurs relatives des flux de Sr et Ti. Les flux correspondant à la condition Sr = Ti sont déterminés par homoépitaxie de STO sur substrat de STO, en analysant

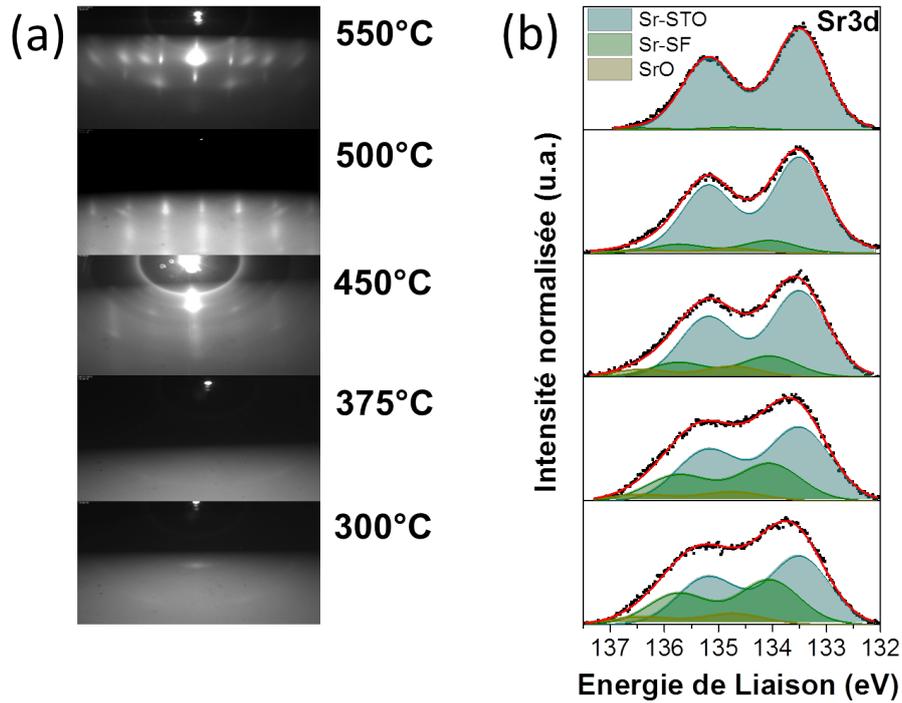


FIGURE 3.12 – a) images RHEED selon l’azimut $[100]$ du STO et b) diagramme XPS du niveau de cœur $\text{Sr}3d$ de films de STO sur GaAs déposés à différentes températures

le diagramme RHEED obtenu pendant la croissance (qui dépend de la composition de l’alliage), et en mesurant le paramètre de maille de la couche mince (qui dépend également de la composition de l’alliage). A noter que la détermination précise du rapport Sr/Ti n’est pas aisée, d’une part à cause de la difficulté de mesurer les faibles flux utilisés pour la croissance de STO, et d’autre part à cause de l’instabilité de ces flux, notamment sous pression partielle d’oxygène. La figure 3.13 compare les clichés RHEED relevés en fin de croissance de couches minces de STO de 10 nm épitaxiées sur GaAs , en utilisant une passivation au Ti de la surface de GaAs et le procédé de croissance standard (croissance d’un film amorphe de STO à 200°C et sous une pression partielle d’oxygène de $5 \cdot 10^{-8}$ torr suivie d’un recuit sous vide à 550°C).

Pour l’échantillon réalisé avec un rapport $\text{Sr}/\text{Ti} = 1$ stoechiométrique, le fond clair du diagramme RHEED et l’absence de raie indique que le film déposé est amorphe. Lorsqu’on utilise un léger excès de Sr ($\text{Sr}/\text{Ti} = 1,03$ sur la Fig.3.13.b)) on note une nette amélioration. Les raies fines attestent de la qualité épitaxiale du film et de sa faible rugosité.

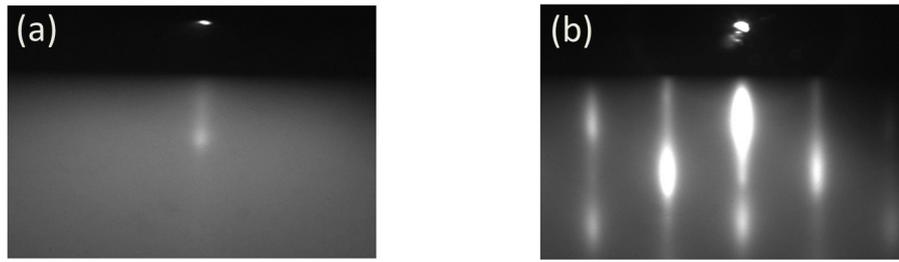


FIGURE 3.13 – (images RHEED relevées après l'étape de recuit sous vide selon l'azimut [001] d'une couche mince de STO déposée sur GaAs:Ti a) pour des conditions stœchiométriques ($Sr = Ti$) et b) avec un léger excès de Sr ($Sr/Ti = 1,03$).

Ces résultats montrent clairement qu'un départ de croissance avec Ti et Sr en proportions stœchiométriques à la température de croissance du STO n'est pas la bonne stratégie à adopter. Ainsi comme cela est le cas sur Si (voir la section 3.1.1) on opte pour une première étape à basse température et avec un léger excès de Sr suivie d'un recuit permettant de cristalliser le film. Nous présentons dans la suite de cette section des résultats permettant de comprendre le rôle de cet excès de Sr sur la cristallisation de STO, tant sur Si que sur GaAs.

3.3.2 Composition cationique et cristallisation du STO sur Si

Les résultats présentés dans cette section concernent le STO/Si. Les études récentes menées à l'INL sur ce système [95], mieux maîtrisé que le système STO/GaAs, mettent en évidence un certain nombre de mécanismes qui ont également lieu dans le système STO/GaAs, comme nous le montrons dans la suite. Pour mieux comprendre les mécanismes en jeu, de nombreuses analyses ont été menées et notamment de l'imagerie TEM sur des films minces de STO/Si à différents stades de cristallisation (en collaboration avec J. Gazquez, ICMAB, Barcelone). Ces analyses sont relatées dans la Ref. [95], et sont résumées dans cette section.

Les figures 3.14.a), b) et c) proposent une chronologie du processus de cristallisation du STO, en montrant des images TEM relevées à différents temps de recuit sous vide (a) : avant recuit, b) : après 15 min et c) : après 30 min). Avant recuit, on voit que le STO a germé à l'interface avec le Si à partir d'une matrice amorphe. A ce stade, la composition de la couche mince correspond à un mélange partiellement démixé contenant une faible fraction de STO, et une importante proportion de fautes d'empilements SrO (insertion de plans supplémentaires de SrO), d'alliage SrO et de TiO_{2-x} . Après 15 min, on

distingue nettement que les germes ont cru latéralement : la partie cristalline s'est étendue au détriment de la partie amorphe. La composition de l'alliage s'est quant à elle approchée de celle du STO, bien qu'il reste encore une proportion importante de matériau démixé (SrO , fautes d'empilement SrO et TiO_{2-x}). Après 30 min, Le STO est entièrement cristallin, et contient un plan supplémentaire de SrO vertical par germe initial (voir le zoom de l'image TEM sur la figure 3.14.d)). La composition de l'alliage est très proche de celle du STO, il n'y a plus de TiO_2 et il y a une certaine quantité d'atomes de Sr en environnement « faute d'empilement », en cohérence avec le TEM.

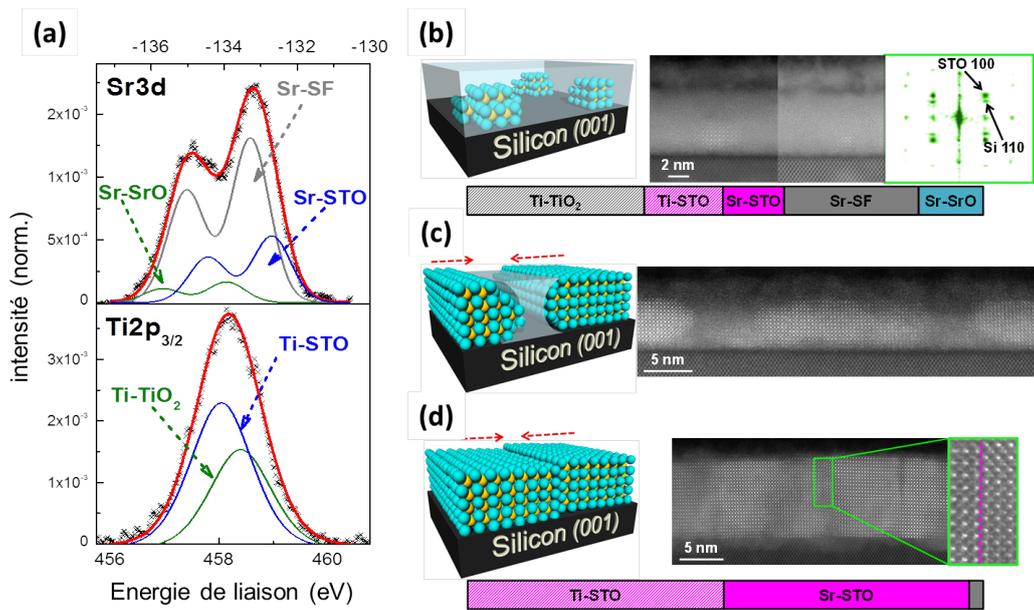


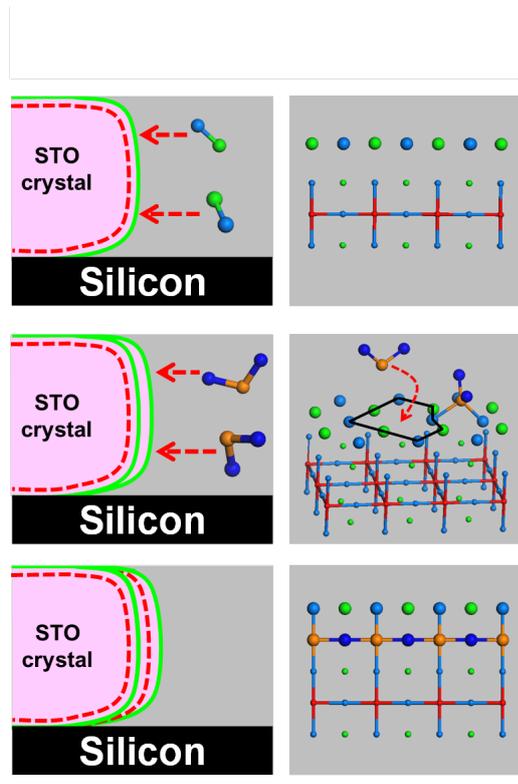
FIGURE 3.14 – Schémas, images STEM et composition des échantillons (déterminée à partir d'analyse XPS) décrivant le processus de germination-croissance de STO/Si. Les échantillons considérés ici ont été réalisés sur Si en utilisant un dépôt initial à basse température et sous faible pression d' O_2 . Ils ont été ensuite recuit sous vide dans différentes conditions : a) pas de recuit, b) 15 min de recuit sous vide et c) 30 min de recuit sous vide

Cette analyse montre que la cristallisation de STO pendant le recuit sous vide se fait au détriment d'une phase amorphe partiellement démixée : il y a corrélation entre l'ordre chimique et l'ordre cristallin. Par ailleurs, il est intéressant de constater sur la figure 3.14.b) que les cristallites en croissance sont entièrement terminées par des plans de SrO : la cristallisation procède par avancée d'un front riche en Sr. Lorsque deux domaines cristallins se rejoignent, les fronts riches en Sr se rejoignent également pour former une faute d'empilement visible en TEM. La microstructure résultante est une structure en domaines de phase séparés par des parois d'antiphase formées par des

plans supplémentaires SrO verticaux. La raison pour laquelle il est nécessaire d'avoir un excès de Sr pour que le STO cristallise sur Si (ou sur GaAs) est liée au fait que la cristallisation procède par avancée d'un front riche en Sr. L'excès de Sr nécessaire à une cristallisation optimale correspond exactement à la densité de parois d'antiphase, comme démontré dans la Ref.[95]

On propose également dans cette référence une explication de l'origine microscopique de ce mécanisme de cristallisation. Il repose sur la démonstration par Lee et al. [96] qu'un empilement SrO-SrO-TiO₂ est instable et se réarrange spontanément en un empilement SrO-TiO₂-SrO plus favorable énergétiquement. Sur cette base, et suite au constat que les cristallites en croissance sont systématiquement terminés par des plans SrO, on peut proposer le mécanisme de cristallisation illustré sur la figure 3.15 ci-dessous.

L'état initial est une cristallite de STO en croissance, terminée par un plan de SrO. La première étape est la diffusion depuis la phase amorphe de molécules de SrO qui s'incorporent à la cristallite pour former un double plan SrO. Les molécules de TiO₂ diffusent ensuite vers le front de cristallisation, et « attaquent » le double plan SrO comme illustré sur la figure et décrit en détail dans la Ref.[95]. Le TiO₂ passe spontanément sous le plan terminal SrO et s'incorpore au réseau, donnant lieu à la formation d'une maille supplémentaire de STO. Le processus se poursuit ainsi jusqu'à ce que deux cristallites terminées SrO se rencontrent, donnant lieu à la formation d'une faute d'empilement SrO.



Ce mécanisme (qui est ici uniquement résumé, mais qui est entièrement expliqué et justifié dans la Ref. [95]) permet de comprendre l'origine de la nécessité d'un excès de Sr pour une cristallisation efficace du STO. Cet excès est rendu nécessaire par le fait que le front de cristallisation est un front riche en Sr.

FIGURE 3.15 – Schéma décrivant les étapes de cristallisation d'un film de STO sur Si pendant le recuit sous vide

3.3.3 Cristallisation du STO sur GaAs

Les résultats présentés dans la section précédente et concernant le système STO/Si montrent qu'un excès de Sr est nécessaire pour obtenir la cristallisation de l'oxyde pendant l'étape de recuit sous vide, et que cette cristallisation procède par avancée d'un front riche en Sr au détriment de la phase amorphe. Cette phase amorphe est partiellement démixée, et l'excès de Sr permet d'obtenir une terminaison SrO de toutes les cristallites en croissance. Dans cette section, nous relatons une étude in-situ de la cristallisation de STO initialement amorphe sur GaAs pendant le recuit sous vide. Cette étude est basée sur l'analyse de spectres XPS relevés in-situ pendant le recuit sur la ligne TEMPO du synchrotron SOLEIL (coll. M. Silly, F. Sirotti).

3.3.3.1 Expériences de photoémission résolues en temps

L'intérêt d'utiliser le rayonnement synchrotron pour cette expérience est double. Premièrement, la possibilité de choisir l'énergie d'excitation permet de décaler l'ensemble du spectre en dehors des énergies d'émission des Auger mais aussi de modifier la profondeur de la zone analysée. Surtout, l'importante intensité des électrons émis permet de considérablement réduire le temps de comptage ce qui est nécessaire pour avoir à la fois une bonne résolution des spectres en énergie et dans le temps. Un échantillon de STO/GaAs non-cristallisé réalisé par MBE à température ambiante et avec un excès de Sr est placé sous le faisceau de rayon X et progressivement chauffé. La température est contrôlée par pilotage d'un courant injecté dans une contreplaque en Si disposée sous l'échantillon et mesurée en direct par un pyromètre dont les données sont horodatées.

L'énergie du faisceau est fixée à 750 eV, énergie permettant d'éviter les Augers et de voir à la fois le STO, l'interface et le substrat. Les niveaux de cœur As3d, Ti3p, Ga3d, Sr3d, O1s et Ti2p sont relevés. La durée d'un passage complet dure moins de 3 minutes et la température croît en moyenne de 2,5°C/min, ce qui signifie que la résolution en température est <10°C.

3.3.3.2 Déconvolution des spectres expérimentaux

Les spectres de Sr3d, Ti2p et O1s relevés lors d'un passage sont présentés sur la figure 3.16.

Les trois composantes du Sr3d, correspondent à du Sr dans un environnement STO (Sr-STO), dans un environnement de type fautes d'empilement SrO (Sr-SF, voir annexe) ou SrO (Sr-SrO), le shift chimique entre cette composante et la composante Sr-STO est en effet de 1,23 eV, très proche des 1,2 eV rapportés dans la Ref.[97] pour le shift chimique entre Sr en environ-

nement STO et Sr en environnement SrO). Le Ti2p comprend quant à lui une composante correspondant à du Ti en environnement STO (Ti-STO) et d'une composante sous-oxydée correspondant à un degré d'oxydation Ti^{3+} (Ti-Ti³⁺) [98]. Quant à la dernière composante (notée Ti-Interface elle est attribuée à du Ti d'interface, ce qui sera justifié plus loin. Le niveau de cœur O1s comporte quant à lui une composante correspondant à de l'O en environnement STO (O-STO), une autre correspondant à de l'O en environnement faute d'empilement et SrO (O-SF+SrO) et une composante de surface. L'attribution des composantes O-STO et O-SF+SrO est justifiée dans la suite. La composante de surface est due aux contaminations de surface, notamment de l'eau, et disparaît dès que la température commence à monter. Les paramètres de fit sont présentés dans le tableau. Ainsi, après correction par la section efficace et la libre parcours moyen, on obtient la proportion de chaque élément dans chaque environnement.

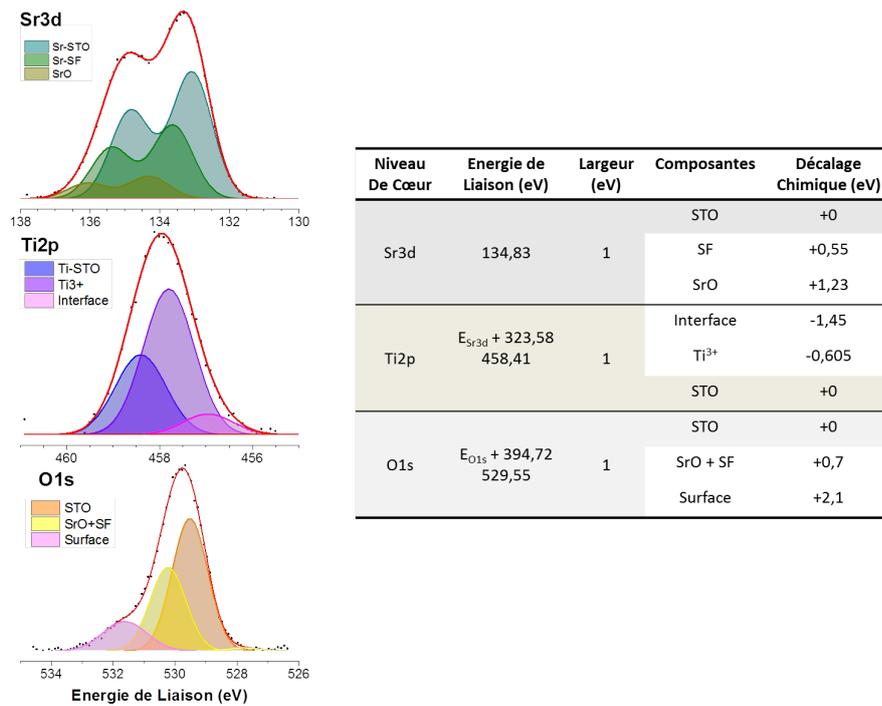


FIGURE 3.16 – Niveaux de cœur Sr3d, Ti2p et O1s mesurés en rayonnement synchrotron et résolution des pics par des fonctions pseudo-voigt. Tableau présentant les paramètres utilisés pour ces spectres et l'ensemble des spectres durant le recuit.

Afin d'avoir des informations sur la nature de l'interface, les niveaux de cœur As3d et Ga3d ont été mesurés suivant la même procédure que celle utilisée pour les autres niveaux de cœur. Les deux spectres de la figure 3.17 montrent les différentes composantes de ces niveaux de cœur, qui se recouvrent

également avec des niveaux de cœurs d'autres éléments. Le niveau de cœur Ga3d se recouvre avec les niveaux de cœur O2s et Sr4p qui constituent une contribution majoritaire dans cette gamme d'énergie, car le GaAs est enterré sous la couche de STO. En résolvant les pics par des fonctions pseudo-voigts on peut cependant extraire la composante provenant du GaAs.

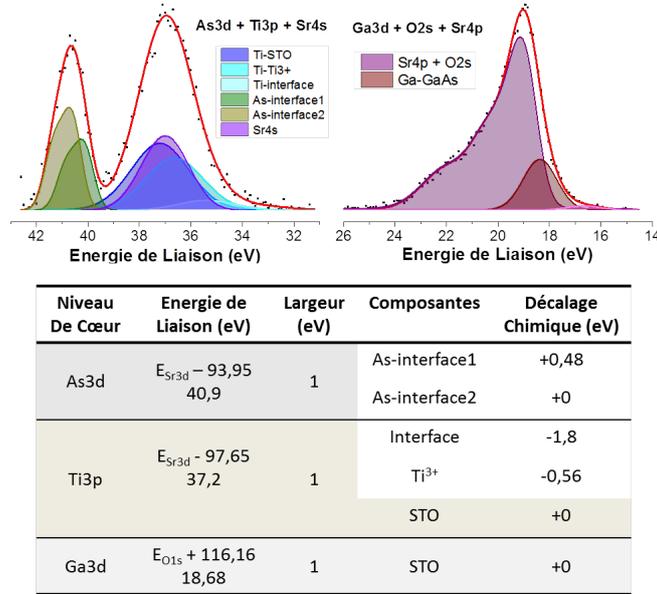


FIGURE 3.17 – Niveaux de cœur As3d et Ga3d mesurés en rayonnement synchrotron avec une énergie de 750 eV et résolution des pics par des fonctions pseudo-voigt. Tableau présentant les paramètres utilisés pour ces spectres et l'ensemble des spectres durant le recuit.

Le niveau de cœur As3d se situe lui aussi dans une région proche de niveaux de cœur provenant d'autres éléments (Ti3p et Sr4s), cependant plus éloignés en énergie ce qui facilite l'analyse. Après déconvolution, on extrait deux composantes du niveau de cœur As3d. Notons qu'à tout moment du recuit on a bien un rapport des aires normalisées et corrigées de Ga et As égal à 1 comme le montre la figure 3.18, ce qui valide l'analyse présentée ici.

3.3.3.3 Influence du recuit sur l'organisation chimique du mélange

Les spectres une fois résolus permettent de connaître la proportion de chaque contribution au fil du recuit. Afin de comprendre l'évolution de ces proportions, il est toutefois nécessaire de clarifier un certain nombre d'éléments. Le premier d'entre eux est l'effet de la création d'une faute d'empilement sur la composition globale du mélange, et sur chacune des composantes. Dans le cas idéal d'un STO sans défaut, ne contenant en particulier pas de fautes d'empilement, la quantité de Ti doit être égale à la quantité de Sr. La

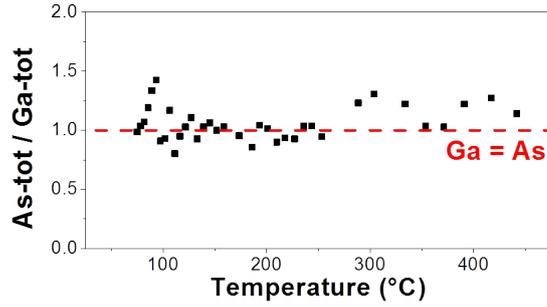


FIGURE 3.18 – Rapport des aires Ga3d/As3d pendant recuit après correction et normalisation. Le rapport constant de 1 correspond à du GaAs massif.

figure 3.19.a) illustre l'effet d'une faute d'empilement sur la stœchiométrie du STO. Créer une faute d'empilement revient à retirer un plan TiO_2 et former ainsi deux plans SrO successifs, contenant des atomes de Sr en environnement « faute d'empilement », c'est-à-dire bordés d'un côté par un plan SrO, et de l'autre par un plan TiO_2 (alors que dans l'environnement STO, chaque plan SrO est bordé de part et d'autre par des plans TiO_2).

$$N_{\text{Ti-STO}} = N_{\text{Sr-STO}} + \frac{N_{\text{Sr-SF}}}{2} \quad (3.1)$$

Pour vérifier cette relation, on a tracé en vert l'évolution de $\text{Sr-STO} + \frac{1}{2}\text{Sr-SF}$ normalisé par Ti-STO sur la figure 3.19.b).

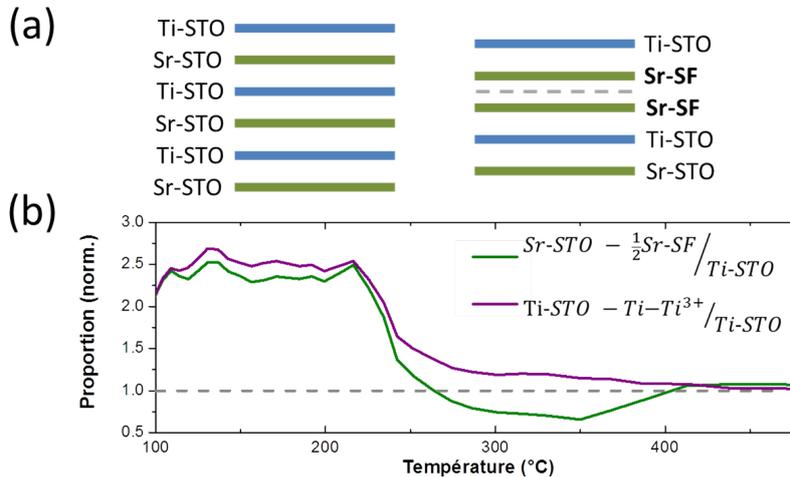


FIGURE 3.19 – a) Formation d'une faute d'empilement dans un réseau de STO. b) courbe verte : évolution de $(\text{Sr-STO} + \text{Sr-SF}/2)/\text{Ti-STO}$ en fonction de la température. Courbe bleue : évolution de $(\text{Ti-STO} + \text{Ti-Ti}^{3+})/\text{Ti-STO}$ en fonction de la température.

Il apparaît clairement qu'en fin de recuit, la valeur tend vers 1, ce qui signifie que la relation 3.1 est vérifiée. Cependant cette relation doit être

valable que le STO soit cristallin ou amorphe, à tous les stades du recuit, or ce n'est pas le cas ici. Sur le même graphe, on a tracé en violet l'évolution de $(\text{Ti-STO} + \text{Ti-Ti}^{3+})$ normalisée par Ti-STO. On voit que cette courbe est superposée à la courbe $(\text{Sr-STO} + \text{Sr-SF}/2)/\text{Ti-STO}$ tout au long du recuit, sauf entre 250 et 400°C environ. Ceci montre que le titane appartenant au STO, ou bordant une faute d'empilement SrO, peut être soit dans l'état chimique Ti-STO, soit dans l'état chimique Ti-Ti³⁺, sauf à la fin du recuit ou tout le Ti appartenant au STO est dans l'état Ti-STO. Entre 250 et 400°C, le nombre total d'atomes de Ti ($\text{Ti-STO} + \text{Ti-Ti}^{3+}$) est supérieur à $\text{Sr-STO} + \text{Sr-SF}/2$, ce qui signifie qu'il existe dans cette gamme de température des atomes de Ti non liés à des atomes de Sr, c'est-à-dire dans un alliage de type TiO₂ ou TiO_x. Le nombre de ces atomes de Ti, et donc le nombre de « molécules » TiO₂ ou TiO_x, est donné par $(\text{Ti-STO} + \text{Ti-Ti}^{3+}) - (\text{Sr-STO} + \text{Sr-SF}/2)$. La présence de ces « molécules » est le signe d'une démixion partielle de l'alliage STO SrO, fautes d'empilements et TiO_x.

Un autre point concerne l'oxydation du Sr dans ses différents états : Sr-STO, Sr-SF et Sr-SrO

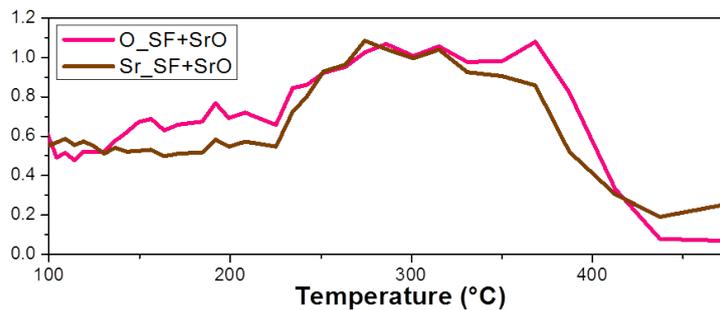


FIGURE 3.20 – Proportions d'atomes O et Sr dans des configurations SrO ou SF (normalisées par le nombre total d'atomes de Ti)

Les évolutions des proportions d'atomes O-SF + SrO et Sr-SF + Sr-SrO (normalisées par le nombre total d'atomes de Ti) sont présentées sur la figure 3.20. On voit que ces proportions restent égales, aux erreurs expérimentales près, tout au long du recuit, ce qui signifie que les atomes de Sr en environnement SF et SrO sont complètement oxydés. S'il existe des atomes non complètement oxydés dans le mélange (ce qui est le cas comme nous le verrons dans la suite), ce sont des atomes de Ti et/ou des atomes de Sr appartenant à du STO.

Pour finir, il faut aussi noter que les atomes O-STO appartiennent soit à du STO, soit à du TiO_x. Cette composante correspond en fait à des atomes d'oxygène liés à du Ti, quel que soit l'environnement.

L'évolution de différentes composantes normalisées par le nombre total d'atomes de Ti est tracée sur la figure 3.21.

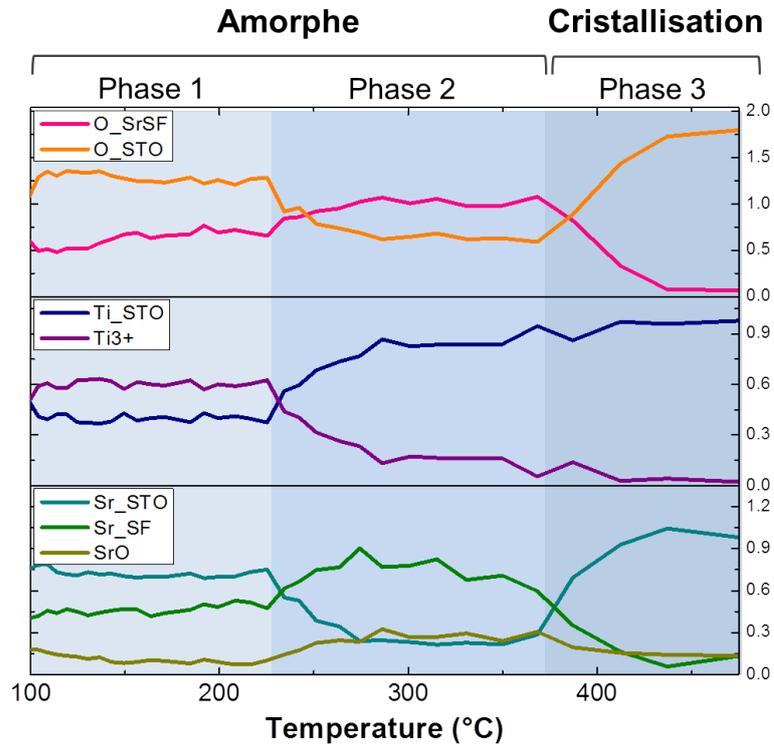


FIGURE 3.21 – Proportion relative de chaque composante des niveaux de cœur O1s, Ti2p et Sr3d en fonction de la température.

Sur cette figure, on peut distinguer trois phases. Dans la première phase, le film déposé amorphe est globalement composé de STO, contenant des fautes d'empilement. La dénomination « faute d'empilement » est d'ailleurs abusive dans ce matériau amorphe, il faut comprendre « clusters » composés de SrO lié d'un côté à du SrO et de l'autre à du TiO_2 , de la même manière que d'un point de vue chimique, le STO amorphe est formé de clusters composés de SrO lié de part et d'autre à du TiO_2 . La chimie du mélange ne change pas jusqu'à environ 230°C.

A partir de 230°C, (phase 2 sur la figure 3.21), le désordre augmente dans le mélange : la quantité de fautes d'empilement SrO et de SrO augmente, ainsi que la quantité de TiO_x , ce qui montre que dans cette gamme de température, le mélange subit une séparation de phase (ou démixtion) : le TiO_2 « s'extrait » du STO pour former du TiO_x et des fautes d'empilement SrO. La quantité de STO diminue bien sûr dans cette phase, du fait de la formation des fautes d'empilement. Il y a démixtion du mélange initial, c'est-à-dire augmentation du désordre avec l'augmentation de la quantité du SrO et des fautes d'empilements. Si l'évolution de la contribution STO du Ti2p ne semble pas suivre celle du Sr3d c'est qu'on ne peut différencier le Ti dans un

environnement TiO₂ ou STO. Ainsi, on a bien séparation de phase et de la même façon que l'on observe l'augmentation du SrO, l'augmentation de la contribution Ti-STO est due à l'augmentation de TiO₂ démixé. Notons aussi que la cristallisation de TiO₂ est observée à partir de 250°C [99] et peut être un des moteur de cette séparation de phase. Cependant la séparation n'est pas totale et il existe toujours du Sr et Ti en configuration STO. L'importante quantité de fautes d'empilement évoque les résultats sur Si exposés dans la partie précédente c'est-à-dire des régions en configuration STO terminées par des plans SrO aux fronts de cristallisation comme cela est représenté sur la figure 3.22.

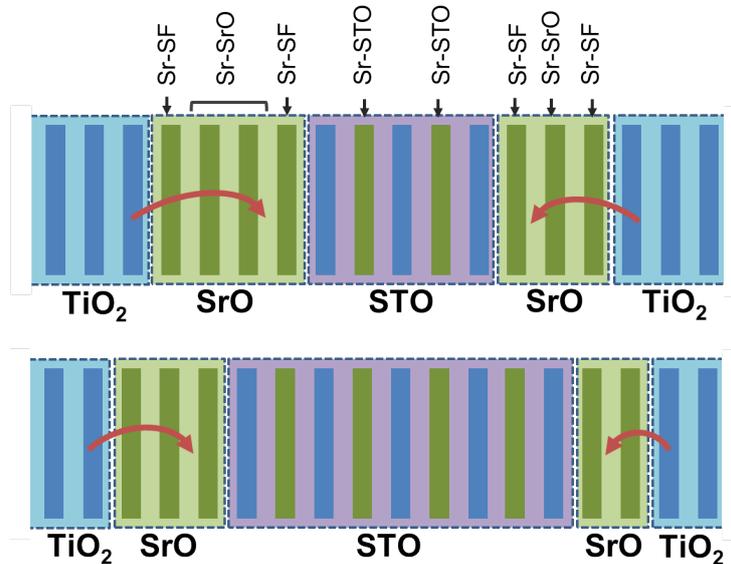


FIGURE 3.22 – Schéma illustrant l'organisation du mélange amorphe démixé de la phase 2 et la cristallisation du STO par insertion de TiO₂ suivant le principe de machine à tricoter exposée dans la partie 3.3.2

Enfin, à partir de 360°C (phase 3 sur la figure 3.21), le film se réorganise sur une plage de température assez restreinte et la contribution Sr-STO augmente jusqu'à atteindre sa valeur maximale, au détriment des fautes d'empilement et du TiO_x. Cette étape est l'étape de cristallisation du STO. En effet, lors de l'étape de cristallisation du STO menée dans le réacteur MBE, des raies de diffraction apparaissent sur le diagramme RHEED à partir de 400°C et s'intensifient jusqu'à environ 500°C. Comme dans le cas du STO/Si, l'étape de cristallisation s'accompagne d'une transformation chimique lors de laquelle le TiO_x et le matériau en configuration fautes d'empilement (composé de clusters de type TiO₂-SrO-SrO) réagissent pour former du STO. Ce mécanisme est identique à celui décrit dans la section 3.3.2 pour l'avancée du front de cristallisation lors du recuit des couches minces de STO/Si (incorpo-

ration du TiO_2 dans le réseau de STO au front de cristallisation par insertion du TiO_2 dans une double couche de SrO). Le mécanisme de cristallisation est donc le même dans le cas du STO/Si et dans le cas de STO/GaAs. Les résultats présentés ici amènent une information supplémentaire : la phase de cristallisation (phase 3) est précédée d'une phase lors de laquelle des fautes d'empilement sont formées par démixion du mélange (phase 2). Cette démixion favorise d'ailleurs la cristallisation, en fournissant les fautes d'empilement et le TiO_2 nécessaire à sa mise en œuvre. L'origine de cette démixion n'est pas encore claire et fait actuellement l'objet d'études au laboratoire.

3.3.3.4 Composition du film de STO

Afin de connaître la composition du film de STO cristallisé, on peut d'abord évaluer la composition que devrait avoir un STO présentant des lacunes d'oxygènes et un excès de Sr sous forme de fautes d'empilements et de SrO. On considère tout d'abord un STO idéal ayant une composition SrTiO_3 . A ce film on retire de l'oxygène, dans une proportion notée x , la composition du film devient SrTiO_{3-x} . A ce film on ajoute maintenant un excès y de Sr sous forme SrO. Cela revient à dire que l'on retire autant de TiO_2 et la composition d'un film de STO contenant x lacunes d'oxygènes et y excès de Sr devient alors $\text{SrTi}_{1-y}\text{O}_{3-x-2y}$. Cette composition est indépendante de l'organisation chimique du film et reste la même du début à la fin du recuit, sauf si de l'oxygène se sublime.

Sur la figure 3.23.a) est représentée la quantité d'oxygène rapportée au nombre de cations. Pour une maille de STO idéal ce rapport doit être égal à 1,5 (deux cations pour trois oxygènes). Or dans le cas présent la valeur moyenne estimée est de 1,15 ce qui correspond à 2,3 oxygènes pour deux cations. On a donc d'après les considérations ci-dessus :

$$3 - x - 2y = 2,3 \quad (3.2)$$

La présence de lacunes d'oxygènes en début de cristallisation dans la matrice amorphe est à l'origine de la contribution Ti-Ti³⁺. Pour chaque lacune d'oxygène ajoutée (ou chaque oxygène retiré) 2 Ti³⁺ sont créés³. Ainsi si l'on considère le rapport de la quantité de Ti-Ti³⁺ sur la quantité totale de Ti dans la figure 3.23(b) on trouve une valeur de 0,6 avant que le film ne cristallise. Cela signifie que quantité de lacunes d'oxygène par atome de Ti dans le film est de 0,3, soit une concentration de 10%.

Pour estimer l'excès de Sr dans le film on peut faire le rapport total des cations comme sur la figure 3.23(c). On trouve alors un rapport de 0,8 qui

3. Il faut enlever 0,5 atome d'oxygène pour que Ti⁴⁺ du TiO_2 devienne Ti³⁺, par analogie, retirer 1 atome d'oxygène à une maille TiO_2 laisse 2 Ti³⁺.

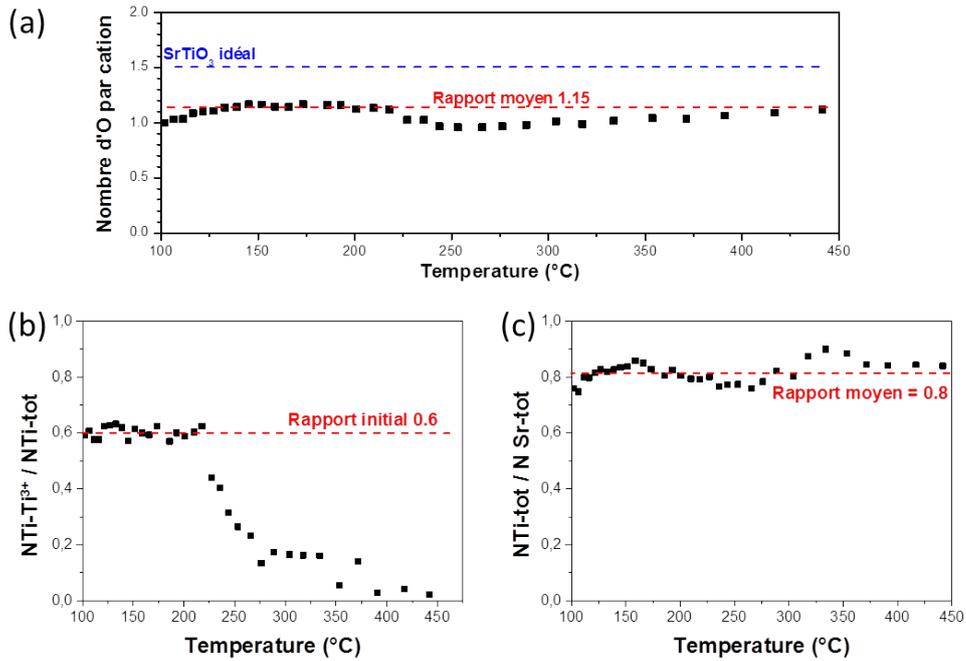


FIGURE 3.23 – a) Nombre d’atomes d’oxygène par nombre total de cations (Sr+Ti) b) nombre d’atomes de type Ti-Ti³⁺ par atome de Ti et c) nombre total d’atomes de Ti par atome de Sr permettant d’évaluer le nombre de lacunes d’oxygène et l’excès de Sr dans le film de STO

vaut $1-y$ d’après dans la formule $\text{SrTi}_{1-y}\text{O}_{3-x-2y}$ avec y l’excès de Sr. On trouve ainsi que la proportion de Sr en excès présente dans les fautes d’empilements ou de la ségrégation de SrO vaut 0,2. De plus pour les valeurs de $x=0,2$ et $y=0,3$ l’équation 3.2 est vérifiée. Par ailleurs la distance entre les fautes d’empilement peut aussi être estimée. Pour cela on représente sur la figure 3.24 la quantité de STO divisée par la quantité de fautes d’empilements. On voit que ce rapport augmente à mesure que le STO cristallise et que le front de cristallisation avance. A la fin du recuit, le rapport atteint 35, ce qui signifie qu’il y a une faute d’empilement toutes les 35 mailles de STO. C’est-à-dire, dans l’hypothèse où les fautes d’empilement se situent bien aux joints de grain, que les domaines d’antiphase ont une taille de 15 nm, ce qui est proche de la taille moyenne des domaines sur STO/Si [95].

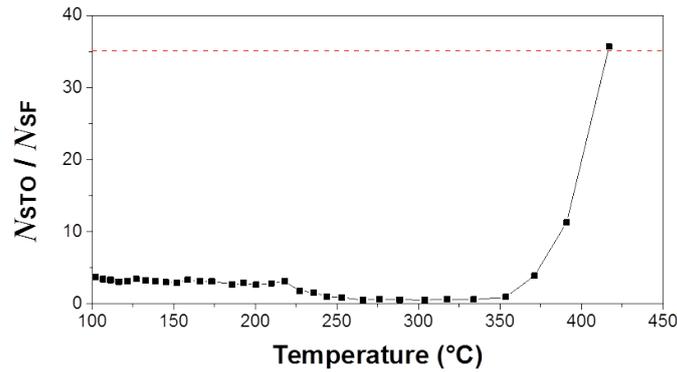


FIGURE 3.24 – Rapport de quantité de STO sur la quantité de fautes d'empilements permettant d'estimer la taille des domaines

Le film de STO ainsi réalisé comporte 10% de lacunes d'oxygène et 7% d'excès de Sr sous la forme de fautes d'empilements dans le réseau ou de ségrégation de SrO en surface. Le manque d'oxygène est symptomatique des couches d'oxydes réalisées par MBE. Ceci est d'autant plus vrai que dans ce cas la couche a été réalisée dans les conditions de basse pression de la première étape de croissance du STO. Lors de cette première étape, on introduit volontairement un excès de Sr afin de permettre la cristallisation du film. Pour obtenir cet excès, la température de la cellule à effusion de Sr est élevée d'un peu moins de 10% sa valeur pour laquelle on le rapport stœchiométrique (1:1) entre le Sr et le Ti. Retrouver un excès de 7% est donc en total accord avec la procédure expérimentale.

3.3.3.5 Interface STO/GaAs

Jusqu'à présent seuls les niveaux de cœurs des éléments du STO ont été analysés, cependant le film d'oxyde est suffisamment fin pour que des électrons photoémis par l'interface et le substrat de GaAs puissent être mesurés. Nous étudions donc dans cette section l'évolution de la chimie de l'interface STO/GaAs pendant le recuit.

Nous avons tout d'abord mesuré les différents niveaux de cœur d'un échantillon cristallin (après recuit in-situ de cristallisation) en fonction de l'énergie d'excitation (comme il est possible de le faire sur une ligne synchrotron), afin de sonder différentes épaisseurs dans l'échantillon. Pour mémoire, plus l'énergie d'excitation est grande plus la profondeur sondée est grande. La figure 3.25 présente le niveau de cœur As3d mesuré à différentes énergies d'excitation (750 eV, 970 eV et 1150 eV) à la fin du recuit.

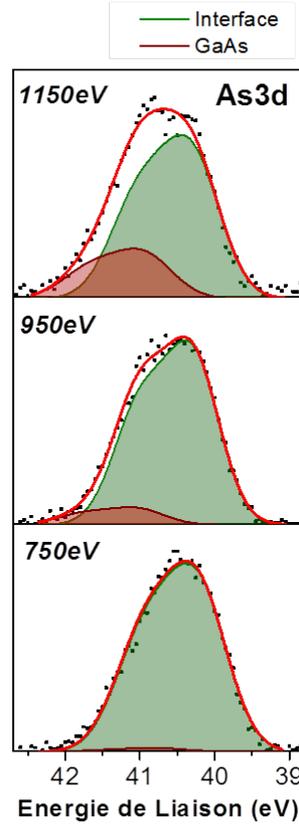


FIGURE 3.25 – Niveau de cœur As3d mesuré pour différentes énergies d’excitations. Les pics sont résolus par des doublets de pseudo-voigts

On voit sur cette figure que deux contributions composent le pic d’As3d. La contribution en rouge augmente avec l’énergie, ce qui signifie qu’elle correspond à du matériau plus enterré que la composante majoritaire en vert. Cette observation suggère que la composante rouge correspond à de l’As dans le GaAs (substrat), et que la composante verte correspond à de l’As d’interface, lié au STO. Le décalage chimique mesuré entre ces deux composantes est de 0,7 eV. Cette valeur peut être comparée au décalage chimique mesuré entre la composante As-GaAs et la composante As-Ti dans la partie 3.2.1.2, soit 0,3 eV. Le décalage mesuré ici est plus grand, ce qui suggère que l’interface n’est pas formée de liaison As-Ti. Les électronégativités relatives des différents éléments considérés ici sont données dans le tableau 3.1. Le Sr est le plus électropositif des éléments présents alors que les électronégativités de Ga et Ti sont proches. Cela va dans le sens d’un décalage chimique plus important pour une liaison As-Sr que As-Ti, ce qui suggère que l’interface après cristallisation du STO est formée de liaisons Sr-As, comme cela a d’ailleurs été montré par Klie *et al.* [73].

Les analyses *in-situ* pendant le recuit ont été réalisées à une énergie incidente de 750 eV. Les deux composantes du niveau de cœur As3d ont été

Element	Electronégativité
As	2,18
Ga	1,81
Ti	1,54
Sr	0,95

TABLE 3.1 – Electronégativité des éléments présents à partir de l'échelle de Pauling

détectées simultanément à cette énergie d'excitation dans certaines gammes de températures, comme le montre par exemple le spectre de la figure 3.17 relevé à une température de 250°C. Or la figure 3.25 montre qu'à 750 eV, on ne détecte que la composante d'interface. Contrairement à ce qui a été suggéré plus haut, les deux composantes du niveau de cœur As3d sont donc des composantes d'interface, ce qui montre qu'il existe deux types de liaisons d'interface dont la proportion relative évolue pendant le recuit. L'As peut être lié à l'interface soit au Sr, soit au Ti. En appliquant le même raisonnement que précédemment basé sur l'analyse des électronégativités des différents atomes en présence, on peut identifier la composante ayant la plus petite énergie de liaison (*interface1*) comme provenant d'As lié à du Sr (composante As-Sr) et celle avec la plus grande énergie de liaison (*interface2*) comme provenant d'As lié à du Ti (composante As-Ti). L'évolution de la proportion relative de ces deux types d'interface (déduites des aires relatives des composantes de l'As3d) est présentée sur la figure 3.26

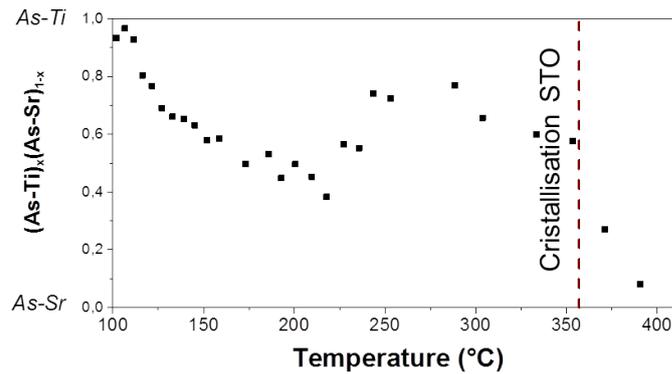


FIGURE 3.26 – Composition de l'interface GaAs/STO en fonction de la température

L'interface au début du recuit est uniquement de nature As-Ti, ce qui signifie que les liaisons As-Ti formées lors de la préparation de surface n'ont pas été affectées par le dépôt de la couche de STO à basse température. Très rapidement, à mesure que la température augmente, la composition avoisine

les 50/50. Cette augmentation du désordre à l'interface s'apparente à l'augmentation du désordre déjà observée dans le film amorphe de STO. A partir de 360°C, alors que le film de STO commence à cristalliser, l'interface se réorganise en As-Sr pour ne finir qu'avec une composante As-Sr en fin de cristallisation comme on a pu le voir sur la figure 3.25.

En plus d'être en accord avec la littérature, (voir partie 3.2), le réarrangement de l'interface GaAs/STO [71,73] peut s'expliquer très simplement grâce aux éléments nouveaux apportés ici sur le processus de cristallisation du STO. On peut ainsi supposer que lors de l'avancée du front de cristallisation riche SrO par consommation progressive du TiO₂, les atomes de Ti sont aussi consommés conduisant à la formation de l'interface As-Sr, par ailleurs thermodynamiquement plus favorable [78].

3.3.3.6 Conclusions sur la cristallisation du STO sur GaAs

Les résultats présentés dans cette partie permettent de considérablement améliorer la compréhension de la croissance de STO sur Si et GaAs. L'importance d'avoir un excès de Sr (déjà pressentie dans certains articles récents traitant de la formation de films de STO polycristallins [100]) a été clairement élucidée : cet excès de Sr est le moteur du mécanisme de cristallisation, il constitue le front de cristallisation et permet au TiO₂ de s'incorporer dans le cristal. Ce mécanisme décrit sur Si se produit également sur GaAs. Le film ainsi cristallisé conserve l'excès de Sr qui se retrouve à l'interface avec le substrat et dans des fautes d'empilements entre les domaines d'antiphase. La taille de ces domaines est de 15 nm (valeur qui sera confirmée par XRD dans la section suivante). Un déficit en oxygène de 10% est aussi relevé dans la couche de STO réalisée à 5×10^{-8} torr d'oxygène. La suite de la croissance autorise des pressions plus élevées permettant de réduire la concentration en lacunes d'oxygène.

3.3.4 Qualité structurale des couches de STO sur GaAs

Les analyses présentées ci-dessus ont permis de mieux comprendre le procédé de croissance de STO/GaAs, en montrant notamment qu'un excès de Sr était nécessaire pour obtenir la cristallisation de l'oxyde pendant le recuit sous vide. Grâce à ses analyses, nous avons pu définir un procédé de croissance standard de STO/GaAs

- Retrait du cap As en chauffant l'échantillon jusqu'à l'apparition de la surface reconstruite au RHEED (environ $400^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$ en fonction du type de substrat, porte-échantillon ...)
- Dépôt d'une demi monocouche de Ti à 400°C (estimé à partir de la vitesse de croissance du STO) et apparition de la reconstruction de surface en 4×2 .
- Première étape de croissance : codéposition des éléments Sr et Ti (avec un rapport $\text{Sr}/\text{Ti} = 1,03$) à 200°C , sous une pression partielle d'oxygène de 5×10^{-8} torr et pendant une durée équivalente à 4 monocouches de STO. Le film déposé est alors amorphe.
- Recuit à 550°C sous ultra vide pendant 20 minutes permettant de cristalliser le film déposé.
- Seconde étape de croissance : codéposition des éléments Sr et Ti (avec un $\text{Sr}=\text{Ti}$) à 550°C , sous une pression partielle d'oxygène de 5×10^{-7} torr jusqu'à l'obtention de l'épaisseur souhaitée.

Nous présentons dans la suite les propriétés structurales obtenues en utilisant ce procédé.

3.3.4.1 Caractérisation structurale d'un STO/GaAs standard

Lors de la croissance, le RHEED *in-situ* donne les premières informations sur la qualité structurale des films d'oxydes. Le cliché de la figure 3.27.a) montre ce que l'on observe en RHEED après qu'une vingtaine de monocouches de STO aient été déposées sur un substrat de GaAs. Les raies fines ainsi que l'absence d'anneaux témoignent de la monocristallinité et de la faible rugosité de surface du film déposé. La faible rugosité du film est confirmée par la mesure de la topographie de surface en AFM présentée sur la figure 3.27b). La RMS de 0,3 nm est de l'ordre de grandeur d'une maille de STO ce qui est très faible. On repère cependant sur la surface de petits îlots qui sont liés aux mécanismes de ségrégation de SrO déjà discutés dans les sections précédentes.

Une analyse locale du film de STO/GaAs peut être faite par imagerie

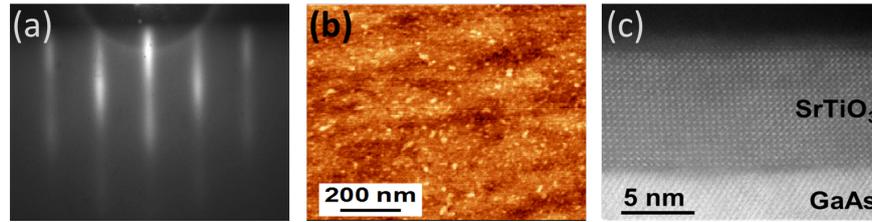


FIGURE 3.27 – a) cliché RHEED suivant l'azimut $[100]$ d'une couche mince de STO épitaxiée sur GaAs (épaisseur 12 nm) b) topographie AFM de la surface du STO c) image HAADF-STEM de la couche de STO/GaAs.

TEM. La figure 3.27.c) montre une image HAADF-STEM d'une section en coupe du film et du substrat (coll. L. Largeau, LPN-Marcoussis). On voit ainsi l'interface STO/GaAs abrupte et la couche d'oxyde monocristalline et épitaxiée sur le substrat. Nous avons procédé à une analyse macroscopique des propriétés structurales de l'échantillon par XRD. La figure 3.28.a) montre le scan radial dans la direction (001) (scan hors plan) relevé sur l'échantillon. On ne retrouve que les raies (001) et (002) du STO, ce qui confirme la monocristallinité du film d'oxyde.

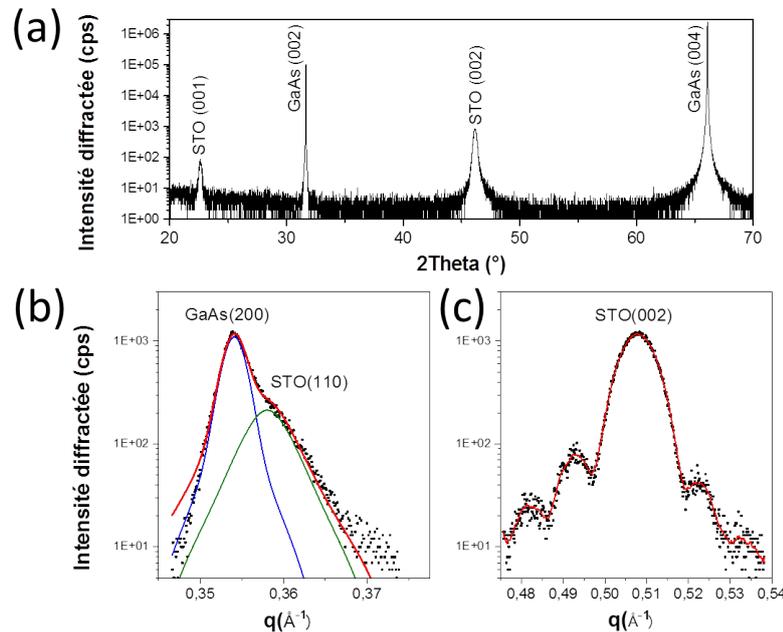


FIGURE 3.28 – a) Scan symétrique à grande échelle d'un échantillon de STO/GaAs b) Scans DRX dans le plan de l'échantillon autour des réflexions STO(110) et GaAs(200) c) Scans DRX hors du plan autour de la réflexion STO(002). q désigne la norme du vecteur de diffraction.

Les figures 3.28.b) et 3.28.c) présentent des scans détaillés des réflexions (002) (hors plan) et (110) (dans le plan) relevés sur la couche mince de STO.

On obtient des valeurs similaires dans les deux cas tel que $a=c=3,94 \text{ \AA}$. Cela montre d'une part que la maille de STO est bien cubique et d'autre part qu'il y a un léger gonflement de la maille par rapport au STO massif ($a=c=3,905 \text{ \AA}$). Le scan de la réflexion (002) de la figure 3.28(c) présente des franges de Pendellösung attestant de la bonne qualité du film et surtout d'une excellente planéité de la surface et de l'interface. Enfin la largeur à mi-hauteur de la raie (002) est de $0,0097 \text{ \AA}^{-1}$ soit une taille de domaines calculée par la formule de Scherrer de 12 nm ce qui est aussi l'épaisseur du film mesurée sur l'image TEM. Il n'y a donc pas de défaut parallèle au plan de croissance sur toute l'épaisseur du film. Les échantillons de STO sur GaAs réalisés par MBE présentent donc une très bonne qualité structurale : ils sont monocristallins épitaxiés sur le substrat, présentent une faible rugosité de surface et une interface oxyde/III-V abrupte et elle aussi, peu rugueuse. Par contre, ils présentent un gonflement du paramètre de maille lié aux écarts à la stœchiométrie et la présence de fautes d'empilement dans la maille de STO. Le densité de ces fautes d'empilement peut être évaluée grâce à une méthode proposée par Ohnishi *et al.* [101]. On trouve dans le cas d'un film de STO sur GaAs une distance moyenne de 30,5 mailles élémentaires de STO entre deux fautes d'empilement SrO soit des tailles de domaine d'antiphase de 12 nm. Cette valeur est très proche de celle trouvée lors des analyses XPS présentées dans la partie 3.3.3.4

3.3.4.2 Effet sur la mosaïcité d'un recuit après cristallisation

De façon générale, les oxydes réalisés par MBE souffrent d'un manque d'oxygène quel que soit le substrat. Une solution pour pallier ce problème est de réoxyder les couches minces d'oxydes (STO, BTO ...) après leur sortie du réacteur MBE grâce à des recuits. Une étude menée en collaboration avec Rahma Moalla (doctorante à l'INL) avait pour but de définir les meilleurs paramètres de recuit (type de recuit, température, durée, pression d'oxygène). Sur Si, les bénéfices qu'apporte le recuit sur la qualité structurale des films d'oxydes sont visibles que ce soit en photoémission (diminution des contributions sous-oxydés sur Sr3d et Ti2p) ou en diffraction de rayon X (augmentation de la taille des domaines) et sont relatés dans le manuscrit de thèse de Rahma Moalla [102]. Sur GaAs les résultats sont moins favorables. Tout d'abord, la température à laquelle est faite le recuit est limitée pour ne pas dégrader le substrat III-V (voir la partie 4.2.2). Différents recuits ont donc été faits dans une fenêtre ne dépassant pas les 650°C. Les échantillons ont ensuite été analysés par XRD et les omega-scans (rocking curves) des différents échantillons sont présentés sur la figure 3.29.

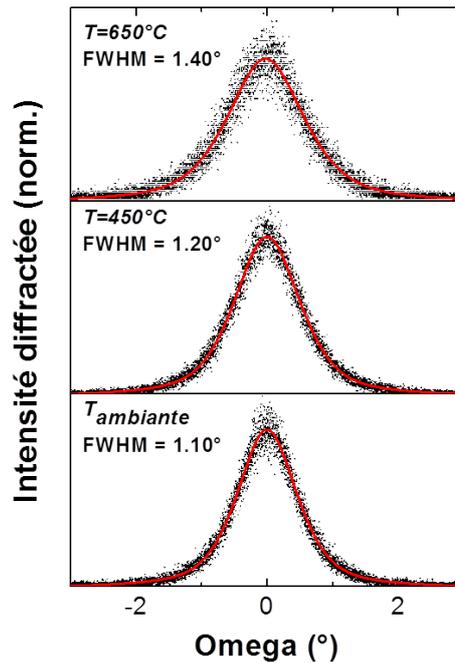


FIGURE 3.29 – Evolution de la rocking-curve autour de l'azimut 002 du STO avec la température.

Sur cette figure on n'observe pas d'augmentation de la taille des domaines (diminution de la largeur de la rocking curve) comme sur Si mais bien une diminution de celle-ci quand la température de recuit augmente, ce qui montre que le recuit dégrade la qualité structurale de la couche mince. On verra par la suite (voir 4.2.2) que le STO sur GaAs se dégrade même à relativement basse température en raison de la forte affinité chimique entre les éléments du substrat et de l'oxyde, notamment Sr et As. Ainsi contrairement à ce qui peut être fait sur Si, il n'est pas possible de compléter les lacunes d'oxygène du film par un recuit. De plus on remarque que la largeur à mi-hauteur est de $1,10^\circ$ dans le meilleurs des cas, ce qui est assez loin des quelques 10^{-1} qui peuvent être obtenus sur Si. Une solution à ce manque d'oxygène est d'augmenter la pression d'oxygène dans la chambre de MBE pendant la croissance. Cela est impossible en l'état actuel car pour des pressions partielles d'oxygène supérieures à 5×10^{-7} torr, une forte dérive des flux des éléments déposés (Sr, Ti, Ba ...) est observée et ce en raison de l'oxydation des charges à l'intérieur des cellules. Une solution pourrait être de mettre en oeuvre une mesure en temps réel des flux des différents éléments (à l'aide d'un dispositif du type Guardian proposé par la société INFICON) et d'une régulation permettant de maintenir les flux constants même sous pression d'oxygène élevée.

3.3.4.3 Intégration de BTO/STO sur GaAs par MBE

Comme précisé en introduction, l'un des intérêts majeur des templates de STO/GaAs est de permettre l'intégration d'oxydes fonctionnels sur ce substrat. Pour démontrer que nos templates permettent une telle intégration, nous avons réalisé (en plus du PZT, cf. chapitre 4) la croissance de BaTiO₃ (BTO) par MBE, sur un template de STO/GaAs. Après le recuit sous vide de cristallisation qui suit la première étape de croissance du STO (étape à basse pression d'oxygène et basse température), il est en effet possible de remplacer l'élément Sr par du Ba en seconde étape pour former un film de BTO. Comme précédemment, la première caractérisation du film se fait pendant la croissance grâce au RHEED. Un cliché RHEED pris après que 80 nm de BTO aient été déposés est présenté sur la figure 3.30.a). Là encore, le film apparaît comme étant monocristallin avec une rugosité de surface raisonnable bien que légèrement plus prononcée que celle du STO. Le spectre XPS du niveau de cœur Ba3d de la figure 3.30.b) révèle l'origine de cette rugosité. En effet, le pic de photoémission présente clairement deux contributions. Celle avec la plus grande énergie de liaison correspond au Ba dans BTO et la seconde au Ba dans BaO. Si on compare les spectres obtenus pour deux angles entre le détecteur et la normale de l'échantillon, on observe que le rapport des aires entre les deux contributions change. Lorsque l'échantillon est incliné, le parcours des électrons pour atteindre le vide est plus grand ce qui permet d'être plus sensible aux composantes de surface. Or la contribution BaO est d'autant plus importante que l'échantillon est incliné, ce qui signifie que la BaO se trouve en surface et est responsable de la rugosité de la même façon que SrO sur STO. Cette ségrégation du Ba et la formation de BaO en surface est d'autant plus importante que le film de BTO réalisé est épais. Elle est probablement liée à la dérive des flux (Ti ou Ba) pendant la croissance conduisant à un écart à la stœchiométrie compensé par une ségrégation de surface du Ba (et l'éventuel oxydation des cellules).

Concernant la qualité cristalline macroscopique, le paramètre de maille extrait des mesures de diffraction hors du plan (non présentées ici) est de 4.07 Å ce qui correspond à l'axe c d'un BTO tétragonal. Sur la figure 3.30 la rocking-curve mesurée autour de la raie 002 du BTO montre une largeur à mi-hauteur de 0,63° comparable aux meilleures valeurs obtenues sur Si ou substrat de STO, et à l'état de l'art international pour des couches minces d'oxydes épitaxiées sur substrat semiconducteur. Alors que la croissance directe de BTO sur substrat GaAs conduit à des films de très mauvaise qualité (principalement amorphe) l'utilisation de la couche tampon de STO permet l'intégration de cet oxyde fonctionnel sur GaAs. La qualité cristalline de cet oxyde dépend alors grandement de celle de la couche de STO. Les efforts

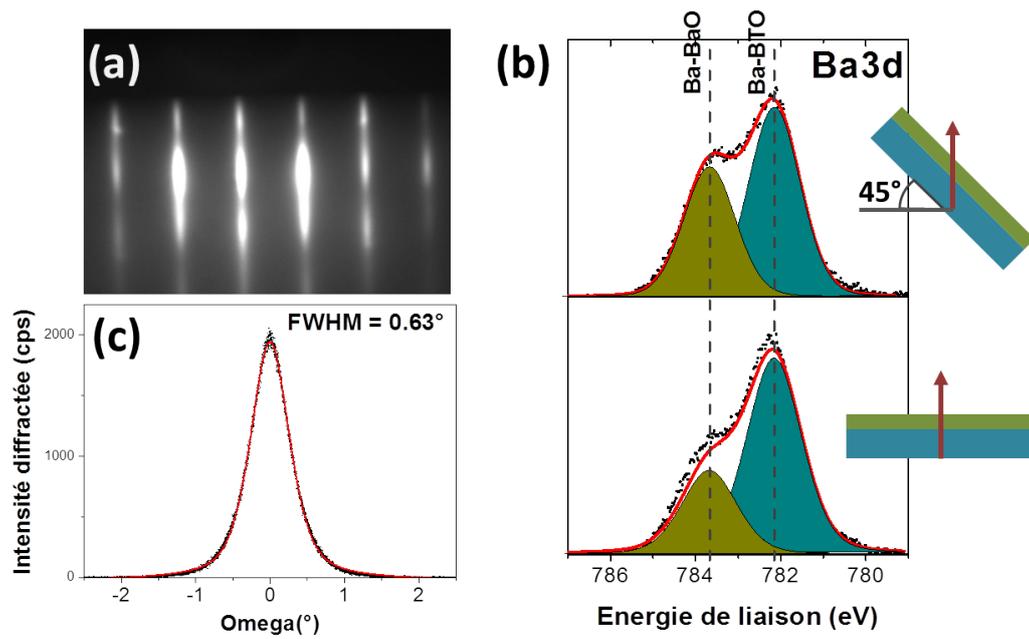


FIGURE 3.30 – a) cliché RHEED de l'azimut $[100]$ du BTO b) Spectre XPS du niveau de cœur $\text{Ba}3d$ pour deux angles différents entre le détecteur et la normale de l'échantillon de BTO/GaAs c) Rocking-curve autour du $\text{BTO}(002)$

faits, que ce soit sur l'optimisation du procédé de croissance ou sur la compréhension du mécanisme de la cristallisation, ont permis d'obtenir des films de STO épitaxiés et avec une faible rugosité de surface.

Chapitre 4

Intégration d'une couche de PZT ferroélectrique sur une structure à puits quantiques d'InGaAs/GaAs

Sommaire

4.1	Stratégie pour l'intégration d'un film mince de PZT sur une hétérostructure à puits quantiques d'InGaAs/GaAs	91
4.1.1	Hétérostructure III-V	91
4.1.2	Croissance de PZT sur le pseudo-substrat STO/hétérostructure III-V	93
4.1.2.1	Procédé sol-gel utilisé pour la croissance de PZT	93
4.1.2.2	Dépôt de PZT par ablation laser (PLD)	94
4.1.3	Dégradation des puits quantiques lors de la croissance de PZT par voie sol-gel ou par PLD	95
4.2	Analyse des mécanismes de cristallisation du PZT sur différents substrats et des réactions chimiques entre l'empilement PZT/STO et le substrat de GaAs	98
4.2.1	Etude du processus de cristallisation du PZT	99
4.2.1.1	Cristallisation d'une couche de PZT sur GaAs et sur Si	99
4.2.1.2	Cristallisation sur STO et effet sur le paramètre de maille du PZT	102
4.2.2	Réactivité chimique entre le PZT et le substrat de GaAs	103
4.2.2.1	Description de l'interface et de la structure locale	104

4.2.2.2	Composition chimique des films et mécanismes en jeux	106
4.2.3	Conclusions sur les interactions chimiques entre PZT et son substrat	110
4.2.3.1	Sur la cristallisation du PZT	110
4.2.3.2	Cas particulier du GaAs	112
4.3	Adaptation des conditions de croissance par PLD pour préserver la PL des puits	112
4.3.1	Recherche de solutions pour limiter les réactions entre PZT et substrat	113
4.3.1.1	Enfouissement du puits quantique	113
4.3.1.2	Barrière de diffusion d'AlAs	114
4.3.1.3	Caractérisation d'un film de PZT déposé par PLD sur GaAs	115
4.4	Conclusion	116

L'objectif de ce chapitre est de décrire la stratégie d'intégration d'un film de PZT ferroélectrique sur une structure à puits quantique réalisée sur substrat de GaAs que nous avons développée dans le but de réaliser le dispositif présentée dans la partie 1.3. Dans une première partie, nous décrirons les techniques de dépôts que nous avons utilisées (sol-gel et PLD). Nous montrons que les procédés « classiques » conduisent à une qualité médiocre des couches minces d'oxydes et à une importante dégradation de la structure III-V, et nous étudions, dans une deuxième partie, les mécanismes de cristallisation du PZT sur un substrat de GaAs et les interactions chimiques entre l'oxyde et son substrat. Sur la base de cette étude, nous proposons différentes stratégies ayant pour but d'améliorer la qualité du film de PZT tout en préservant l'intégrité de l'hétérostructure à puits quantiques d'InGaAs que nécessite le dispositif d'émetteur bistable.

4.1 Stratégie pour l'intégration d'un film mince de PZT sur une hétérostructure à puits quantiques d'InGaAs/GaAs

4.1.1 Hétérostructure III-V

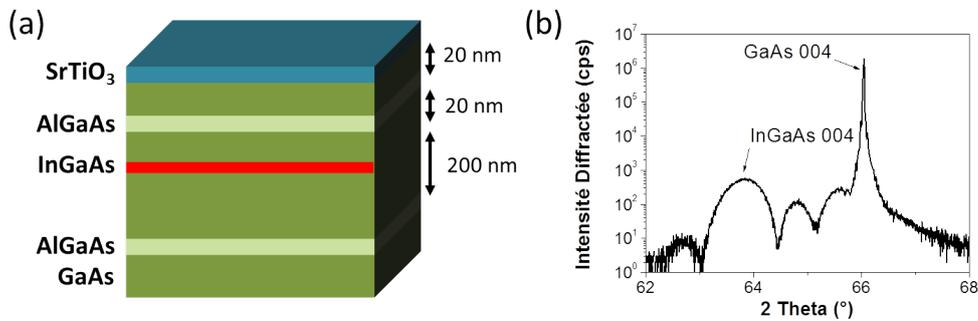


FIGURE 4.1 – (a) schéma de l'hétérostructure III-V avec son puits quantique d'InGaAs et ses deux barrières d'AlGaAs. (b) Diagramme de diffraction relevé autour de la réflexion GaAs(004)

L'émetteur de la source bistable présentée au chapitre 1 est constitué d'un puits quantique d'InGaAs inséré dans une matrice de GaAs (à 50 nm de la surface du GaAs) et entouré par deux barrières d'Al_{0,3}Ga_{0,7}As d'une épaisseur de 10 nm visant à assurer le confinement des porteurs de charges. La structure schématisée sur la figure 4.1.a) a été réalisée par P. Regreny (INL) dans une chambre MBE dédiée aux composés III-V. Après désorption de l'oxyde

natif de GaAs sous pression d'As, le GaAs est déposé à une température de croissance de 570°C. Les barrières d'AlGaAs (30% d'Al) ont été épitaxiées dans les mêmes conditions, et le puits d'InGaAs (19% d'In) a été réalisé à une température de 510°C. L'hétérostructure a ensuite été couverte d'une couche d'As amorphe déposée à température ambiante, destinée à la protéger de l'oxydation lors de son transfert à l'air vers le réacteur oxydes pour la croissance du SrTiO₃.

Des mesures de diffraction de rayons X ont été effectuées sur la structure ainsi réalisée. Le diagramme obtenu est représenté sur la figure 4.1.b). Le pic de diffraction associé au puits quantique est accompagné de franges de Pendellösung témoignant de la bonne qualité cristalline de la couche mince et de ses interfaces avec ses barrières. Cela se confirme aussi par la mesure de photoluminescence (PL) du puits à 77 K reporté sur la figure 4.2.

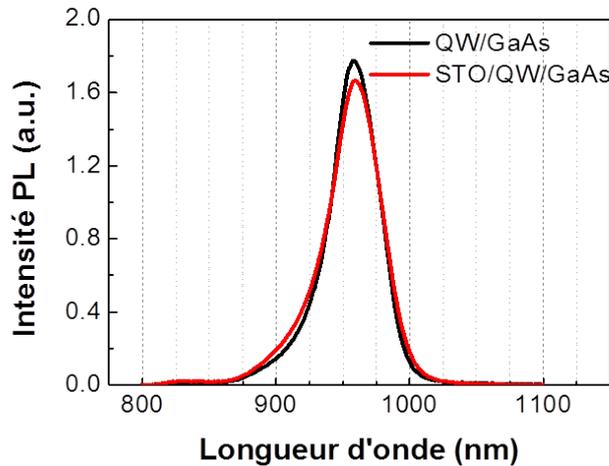


FIGURE 4.2 – Spectres de photoluminescence à 77 K relevés sur l'hétérostructure à puits Fig.4.1.a) avant (en noir) et après croissance du STO (en rouge).

Avant de déposer le PZT ferroélectrique sur cette structure, on dépose une couche tampon de 10 nanomètres de STO permettant d'obtenir une couche de PZT épitaxiée. Les paramètres de croissance de la couche de STO sont présentés en détail dans le chapitre précédent. Des mesures de PL sont à nouveau réalisées à l'aide d'un laser He-Ne (632 nm) dans le but de vérifier que l'ajout du STO n'a en rien affecté l'intégrité structurale des puits. Les deux spectres de PL obtenus à 77 K avant et après croissance du STO sont présentés sur la figure 4.2. Ils sont très similaires. En particulier, la croissance de STO n'a pas engendré la formation de défauts qui auraient conduit à une baisse de l'intensité de PL, ni causé d'interdiffusion entre le puits et ses barrière In/Ga qui aurait entraîné un élargissement du pic.

4.1.2 Croissance de PZT sur le pseudo-substrat STO/hétérostructure III-V

Pour épitaxier une couche mince de PZT sur l'hétérostructure oxyde/III-V décrite dans la section précédente, nous avons étudié deux méthodes : sol-gel et ablation laser.

4.1.2.1 Procédé sol-gel utilisé pour la croissance de PZT

Peu coûteuse, facile à mettre œuvre et permettant un bon contrôle de la composition, la voie sol-gel est aujourd'hui l'une des méthodes les plus répandue pour la fabrication de films minces de PZT. Elle a également été utilisée pour la croissance de films de PZT(52/48) sur des pseudo-substrats de STO/Si [103]. Un certain nombre de recherches ont été menées pour améliorer la qualité des films et leurs propriétés physiques [104,105], réduire le bilan thermique [106] et réaliser des films épais [107]. Pour notre étude, nous avons utilisé un procédé optimisé à l'INL par B. Vilquin pour la croissance de PZT(52/48) (c'est-à-dire $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$) sur substrat de STO ou pseudo-substrat de STO/Si et dont les étapes sont exposées sur le schéma 4.3 [108,109].

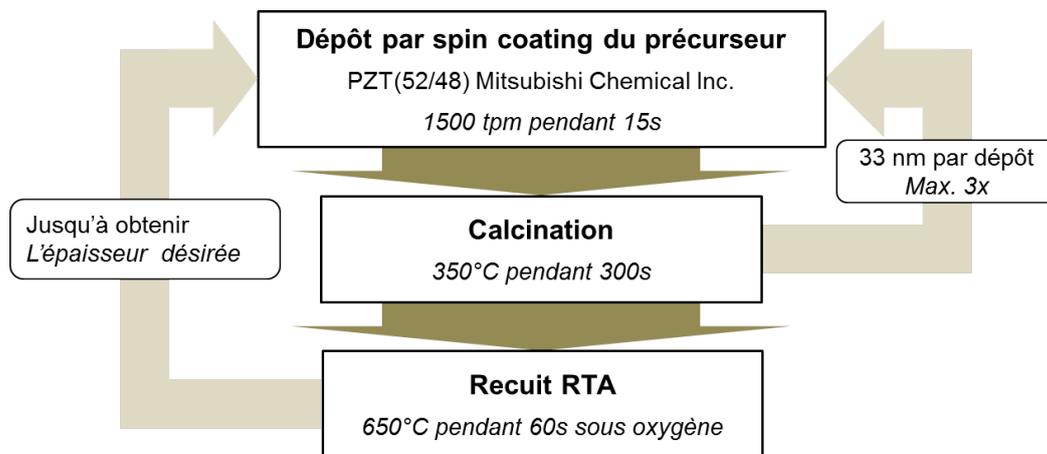


FIGURE 4.3 – Description du procédé « standard » de dépôt de PZT par voie sol-gel utilisé à l'INL

Le précurseur utilisé est une des solutions à base d'acide acétique développé à l'université du Queen en 1988 [110]. Dans cette solution on trouve les composés organométalliques nécessaires pour former le PZT comme l'acétate de plomb ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), le tetra-*n*-butoxide de zirconium ($\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$) et le tetra-*iso*-propoxide de titane ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$). La composition du film de PZT ainsi réalisé sera identique à la concentration de ces éléments dans la solution précurseur sauf pour le Pb dont un excès de 10 wt% a volontairement été ajouté pour pallier les pertes durant les traitements thermiques. Après avoir dégraissé un substrat dans un bain d'acétone puis d'éthanol, le précurseur est appliqué et étalé à la tournette pendant quelques secondes. Un premier recuit, dit de calcination, vise à évaporer le solvant et permet d'obtenir après recuit RTA d'obtenir une surface lisse et sans îlots [111, 112]. Après cette étape on obtient environ 33 nm de PZT. Si on souhaite augmenter l'épaisseur il est possible de répéter les étapes de spin-coating et de calcination au maximum deux fois de plus pour obtenir environ 100 nm de PZT. Sur substrat de STO et sur pseudo-substrat de STO/Si, la cristallisation du PZT est obtenue par recuit en RTA (Rapid Thermal Annealing) sous pression d'oxygène à 650°C. Si l'on souhaite augmenter d'avantage l'épaisseur de la couche mince, il est à ce stade possible de répéter l'ensemble du procédé. Sur GaAs, nous verrons dans la suite que l'étape de recuit de cristallisation doit être adaptée, car elle donne lieu à une dégradation importante de l'hétérostructure III-V.

4.1.2.2 Dépôt de PZT par ablation laser (PLD)

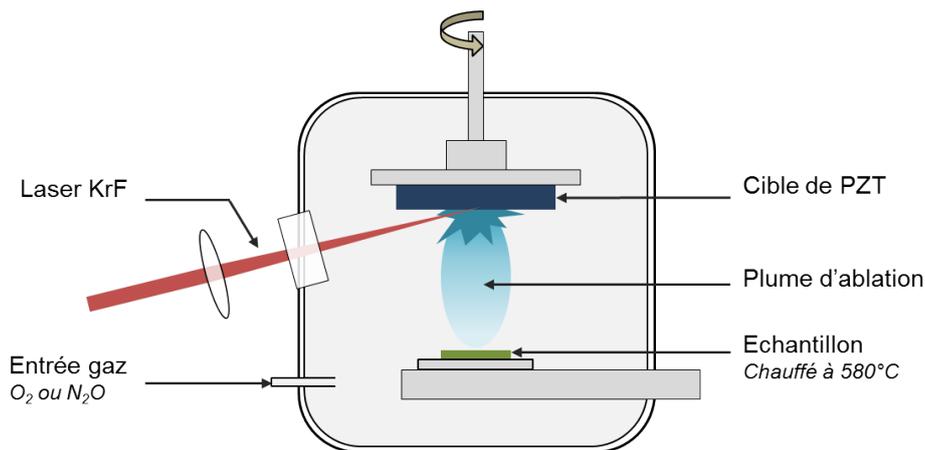


FIGURE 4.4 – Schéma d'une chambre de dépôt par ablation laser

L'ablation laser (PLD : pulse laser deposition) est une méthode très répandue pour la croissance des oxydes fonctionnels et en particulier du PZT [113–115]. L'un des principaux intérêts de cette technique est que, dans des conditions optimisées, il est possible de transférer la stœchiométrie de la cible au film déposé. Un schéma d'un système de PLD classique est représenté en figure 4.4. Un faisceau laser KrF (238 nm) pulsé est focalisé sur une cible composé du matériau que l'on souhaite déposer dans une chambre sous faible pression d'un gaz oxydant (O_2 ou N_2O , préciser la pression). Les atomes ainsi évaporés arrivent sur la surface avec une énergie cinétique de plusieurs eV ce qui favorise leur diffusion à la surface du substrat même à des températures relativement basses.

Les croissances par PLD de PZT sur nos pseudo-substrats ont été réalisées à l'IEF, laboratoire avec lequel l'INL avait réalisé la première démonstration d'intégration de PZT ferroélectrique monocristallin sur GaAs en 2012 [75, 116]. Nous utiliserons donc les mêmes paramètres pour réaliser les hétérostructures de PZT sur puits quantiques d'InGaAs.

4.1.3 Dégradation des puits quantiques lors de la croissance de PZT par voie sol-gel ou par PLD

Nous avons caractérisé par diffraction de rayons X et par photoluminescence les échantillons après croissance d'une couche mince de 100 nm de PZT par sol-gel et par PLD selon les procédures décrites dans la section précédente. Les mesures de diffraction de rayons X réalisées sur l'échantillon pour lequel le PZT a été déposé par PLD sont résumées sur la figure 4.5.

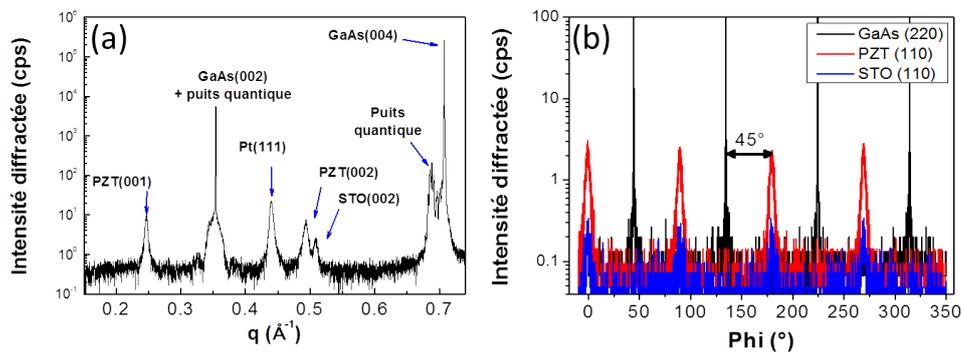


FIGURE 4.5 – a) Diagramme de diffraction hors-plan d'une hétérostructure PZT(PLD)/STO/InGaAs/GaAs. b) ϕ scan réalisé autour des réflexions asymétriques STO(110), PZT(110) et GaAs(220)

Ces analyses montrent que le PZT est monocristallin, monodomaine et de

bonne qualité structurale. Les réflexions correspondant au platine sont liées à la présence de contacts métalliques sur cet échantillon, pour la réalisation ultérieure de caractérisations électriques. Les réflexions liées au GaAs, au puits quantiques d'InGaAs et au STO sont également détectées. On peut noter que les franges du puits quantique ont disparu sur ce diagramme, alors qu'elles étaient présentes avant dépôt du PZT (Fig.4.1.b)). Ceci montre que le dépôt de PZT a conduit à une dégradation de la qualité structurale du puits quantique. Les spectres de PL relevés à 77 K avant et après dépôt du PZT sont comparés sur la figure 4.6. Ces spectres montrent clairement que la croissance de PZT dégrade le puits quantique puisqu'aucune réponse de PL significative n'est détectable après dépôt.

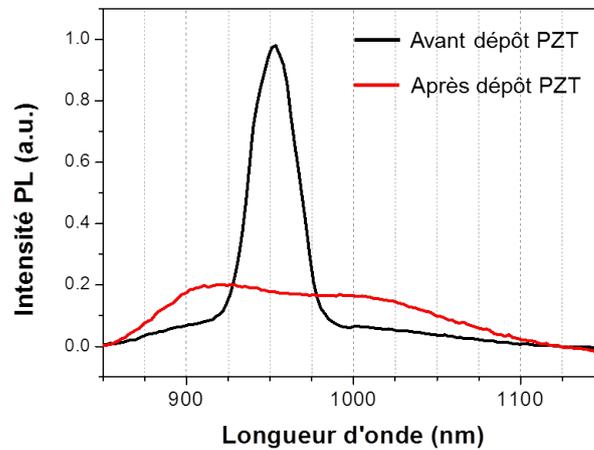


FIGURE 4.6 – Mesures de photoluminescence à 77K réalisées (a) avant (en noir) et après croissance de PZT par PLD (en rouge) sur l'hétérostructure présentée sur la figure 4.1

Les mêmes analyses ont été réalisées sur des structures comportant des couches minces de PZT de 100 nm réalisées par voie sol-gel, selon le procédé décrit à la section 4.1.2.1, sauf pour la température du recuit RTA que nous avons fait varier entre 450°C et 550°C. Les résultats de caractérisation de ces échantillons par DRX et PL sont présentés sur la figure 4.7. Il apparaît tout d'abord, comme attendu, qu'une augmentation de la température de recuit conduit à une augmentation du volume de PZT cristallin (augmentation de l'intensité du pic de diffraction associé). Ce PZT cristallin est par ailleurs essentiellement orienté « *a*- » (axe *a* (4.04 Å) perpendiculaire à la surface de l'échantillon), même si une composante « *c*- » minoritaire apparaît (4.10 Å) pour les températures de recuit les plus faibles. Il est probable que cet effet soit lié au désaccord de maille compressif entre STO et PZT qui favorise

l'orientation c du PZT à proximité de l'interface, et à la différence entre les coefficients de dilatation thermique du PZT et du GaAs qui favorise une orientation a du PZT lorsque ce dernier est relaxé. Ces effets sont discutés plus en détail dans la partie 4.2.1.

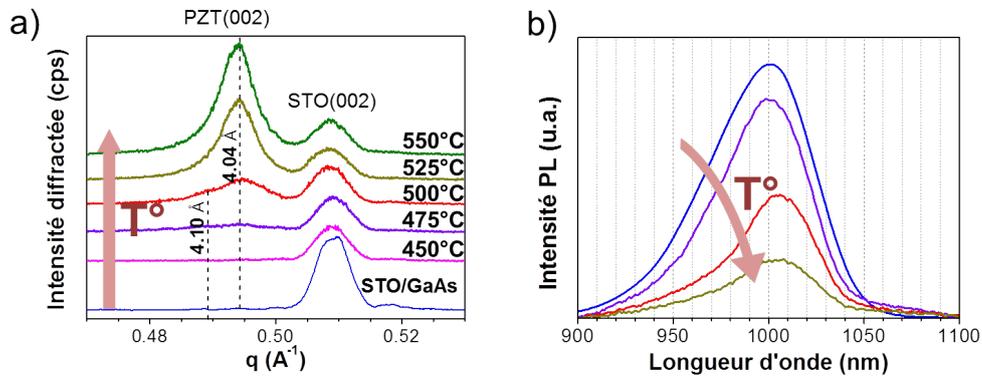


FIGURE 4.7 – a) Diagramme de diffraction des rayons X autour des réflexions (002) du STO et du PZT et b) photoluminescence du puits quantique à 77K en fonction de la température de recuit RTA (couches minces de PZT réalisées par sol-gel)

L'intensité de PL du puits quantique diminue quand à elle lorsque la température de recuit RTA augmente, indiquant que le recuit dégrade la qualité structurale du puits. Ainsi, le dépôt de PZT sur une structure STO/puits quantiques InGaAs/GaAs conduit à une dégradation du puits quantique, que ce soit par PLD ou par sol-gel, lorsque les procédés « standards » sont utilisés. L'effet de la température est clair d'après nos expériences, et on peut aussi supposer que la diffusion d'oxygène est l'un des moteurs de cette dégradation. L'objet de la partie suivante est de bien comprendre l'origine de cette dégradation afin d'adapter les conditions de croissance du PZT pour concilier bonne cristallinité du film d'oxyde et préservation de la photoluminescence du puits quantique.

4.2 Analyse des mécanismes de cristallisation du PZT sur différents substrats et des réactions chimiques entre l'empilement PZT/STO et le substrat de GaAs

Nous venons de montrer que la croissance d'un film de PZT sur une structure à puits quantique InGaAs/GaAs (puits situé à 50 nm de la surface du GaAs) surmontée d'un template de SrTiO₃ de 10 nm conduisait à une dégradation de la structure et des propriétés d'émission du puits quantique. De plus, on peut comparer la qualité des films de PZT sur GaAs avec celle de films obtenus sur substrat Si et STO. La figure 4.8 présente les diagramme de diffraction de films de PZT réalisé sur les trois différents substrat (GaAs, Si et STO) dans les conditions optimales (voir description de la méthode sol-gel 4.1.2.1). Il apparaît clairement sur cette figure que même dans le meilleur des cas l'intensité du pic de diffraction (002) du PZT sur substrat GaAs est inférieur d'un ordre de grandeur à celle obtenue pour les deux autres substrats. Cela laisse penser que la couche de PZT déposée ne cristallise que partiellement sur GaAs.

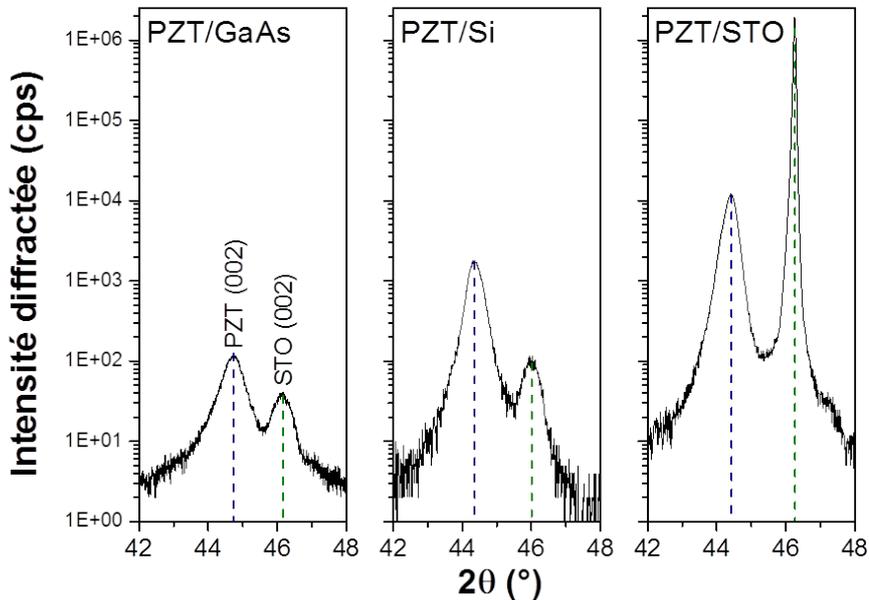


FIGURE 4.8 – Diagramme de diffraction des raies (002) du PZT et du STO d'un film de 100 nm d'épaisseur de PZT déposé par sol-gel sur trois différents substrats (GaAs, Si et STO)

L'objectif de cette partie est de comprendre quelle est la spécificité du GaAs qui conduit à des couches partiellement cristallisées et quelle est l'origine de la dégradation des puits quantiques dans le cas des hétérostructures III-V. Pour cela on suivra la cristallisation de la couche de PZT par diffraction X pendant le recuit sur les différents substrats et on analysera des images TEM de lames minces de l'hétérostructure PZT/STO/GaAs à différentes étapes de la cristallisation. Nous montrerons que les dégradations observées trouvent leur origine dans des réactions chimiques entre le GaAs et l'empilement d'oxydes, et nous éluciderons la nature de ces réactions. Nous proposerons enfin des solutions pour contourner cette difficulté, solutions qui seront présentées dans la section 4.3.

4.2.1 Etude du processus de cristallisation du PZT

4.2.1.1 Cristallisation d'une couche de PZT sur GaAs et sur Si

Notre diffractomètre est équipé d'une platine chauffante permettant d'effectuer des recuits sous air ou sous azote tout en procédant à des mesures de diffraction. Nous avons utilisé cet équipement pour suivre *in-situ* l'évolution de la cristallinité de couches minces de PZT déposées par sol-gel sur différents substrats lors de recuits sous air. Pour cette étude, des templates de STO/GaAs et STO/Si sur lesquels a été déposé une couche mince de PZT de 100 nm d'épaisseur, non-cristallisé par recuit RTA, ont été introduit dans la cellule de chauffage montée sur le diffractomètre. Nous avons ensuite chauffé l'échantillon dans le diffractomètre sous air, avec une rampe de 10°C/min, depuis la température ambiante jusqu'à 520°C. Tous les 10°C, l'échantillon a été réaligné et nous avons réalisé un scan autour des réflexions STO(002), PZT(002) et GaAs(004) ou Si(004). Le suivi des pics de diffraction (002) du PZT et du STO en fonction de la température est reporté sur la figure 4.9

La « cartographie » de la figure 4.9.a) montre l'évolution des réflexions PZT(002) et STO(002) pendant le recuit sur substrat GaAs. On voit clairement sur cette figure que le PZT commence à cristalliser à partir de 400°C. On constate que cette cristallisation du PZT est suivie, à des températures un peu supérieures, par une diminution de l'intensité diffractée par la couche mince de STO indiquant une dégradation de cette dernière. On voit enfin que l'intensité diffractée par le PZT lui-même décroît à partir de 500°C.

La cartographie 4.9.b) montre l'évolution des deux réflexions sur substrat de Si à mesure que la température augmente. On y distingue le STO(002) du substrat qui semble rester au même angle de Bragg durant la durée du recuit. En réalité, une mesure plus fine permet de mettre en évidence la dilatation

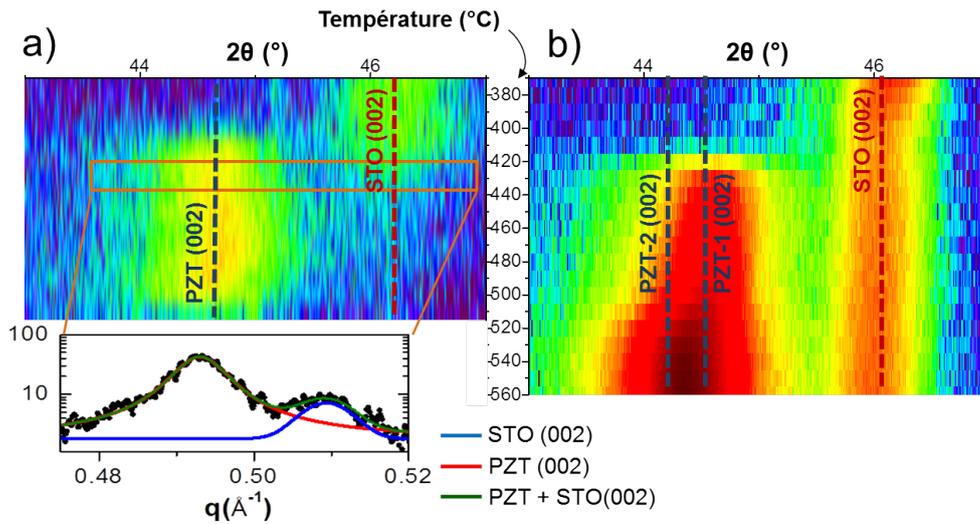


FIGURE 4.9 – « Cartographie » représentant l'évolution des réflexions de STO(002) et PZT(002) pendant le recuit d'une couche de 100 nm de PZT déposé par sol-gel sur pseudo-substrat a) STO/GaAs et b) STO/Si

linéaire de la maille sous l'effet de la température et permet d'extraire une constante de dilatation thermique de $8,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ proche de la valeur théorique de $8,8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [30]. On voit sur cette même cartographie l'intensité du pic de PZT(002) augmenter, signe que celui-ci cristallise pendant le recuit. Au contraire de ce qu'on observe sur substrat de GaAs, l'intensité diffractée par le PZT ne diminue pas à partir de 500°C , et celle diffractée par le STO ne diminue pas non plus. En outre, on note, comme sur substrat STO, un décalage de l'angle de Bragg entre le début (on notera cette position PZT-1) et la fin (notée PZT-2) de la cristallisation.

Comme cela est illustré sur la figure 4.9.a) il est possible de déconvoluer les diagrammes de diffraction par des fonctions pseudo-voigts comme cela a d'ailleurs été fait dans les parties précédentes. L'intensité de chacun des pics en fonction de la température est reportée dans des diagrammes d'Arrhenius sur la figure 4.10.

On peut distinguer sur le diagramme 4.10.a), correspondant au substrat GaAs, trois différentes régions correspondant à trois différents régimes de cristallisation (ou de dégradation) du PZT. En dessous de 415°C (région 1) l'intensité du STO reste constante alors que celle du PZT augmente fortement indiquant la cristallisation de celui-ci. Entre 415°C et 485°C , l'intensité du PZT continue d'augmenter mais avec une pente beaucoup plus faible alors que le pic de STO diminue pour totalement disparaître à 460°C . Cela indique que le film de STO se dégrade pendant la cristallisation du PZT. Si on continue à augmenter la température, à partir de 485°C on observe une nette diminution

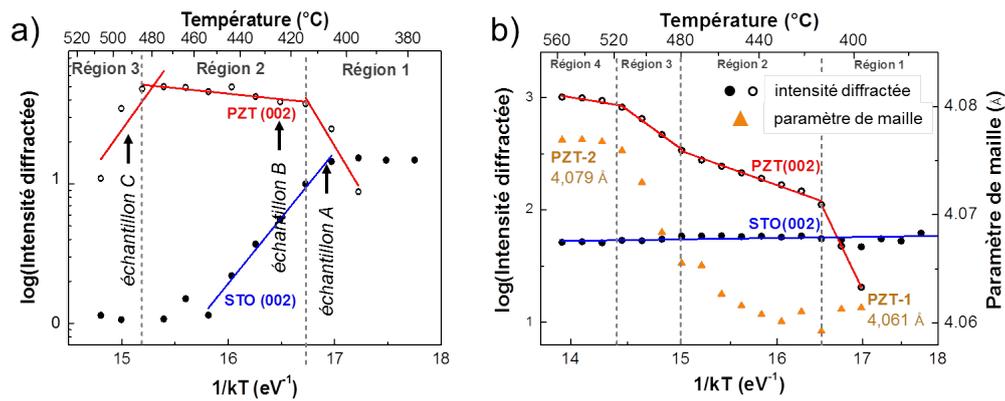


FIGURE 4.10 – Evolution de l'intensité diffractée pour les réflexions PZT(002) et STO(002) pendant le recuit d'une couche de PZT déposé par sol-gel sur a) STO/GaAs et b) STO/Si. Diagramme d'Arrhenius : T désigne la température et k la constante de Boltzmann. L'intensité reportée correspond aux aires des pics, extraites en utilisant un fit du type de celui présenté sur la figure 4.9.a)

de l'intensité du pic de PZT témoignant de la dégradation du film déposé.

Les énergies d'activation des différents régimes peuvent être extraites de la figure 4.10. Dans le régime 1, l'énergie d'activation calculée pour la cristallisation du PZT est de 154 kJ.mol^{-1} ce qui est en très bon accord avec les valeurs reportées pour la cristallisation de PZT déposé par sol-gel sur divers substrats (179 kJ.mol^{-1} dans Ref.[117] ou encore 158 kJ.mol^{-1} dans Ref.[118]). On peut aussi évaluer les énergies d'activation pour la dégradation du STO en région 2 et du PZT en région 3 qui sont respectivement de 90 kJ.mol^{-1} et 160 kJ.mol^{-1} . Ces valeurs sont sensiblement différentes et sont donc associées à des mécanismes différents, qui seront commentés dans la suite.

L'évolution de l'intensité des pics de diffraction ainsi que du paramètre de maille du PZT pendant la cristallisation de ce dernier sur STO/Si est reportée sur le diagramme d'Arrhenius de la Fig.4.10.b). On note à nouveau plusieurs régimes pour la cristallisation du PZT. Il n'y a cependant dans ce cas plus de dégradation de l'intensité diffractée ni par le PZT ni par le STO, et cette dernière reste constante durant le recuit. Les deux premières régions sont similaires à ce qui a été observé sur GaAs et STO. On retrouve une première étape de cristallisation « rapide » avec une énergie d'activation de 147 kJ.mol^{-1} . On a un second régime de croissance avec une pente plus faible mais avec une énergie d'activation 3 fois plus élevée que sur GaAs. Cela peut s'expliquer par l'absence de dégradation du film de STO ce qui favorise la cristallisation du PZT. Enfin là où on avait une destruction du substrat et du film à haute température, on a dans le cas du Si une seconde phase de croissance « rapide » en région 3 avec une énergie d'activation de 67 kJ.mol^{-1}

jusqu'à atteindre un plateau à 520°C.

Ces résultats mettent en évidence la difficulté d'obtenir la cristallisation de PZT sur pseudo-substrat de STO/GaAs et ce du fait d'une part de la dégradation du template de STO entre 410 et 450°C, et d'autre part du fait de la dégradation de la couche mince de PZT elle-même au-delà de 485°C. Cette dégradation des couches d'oxydes pendant le recuit n'est pas observée sur substrat Si. Cependant, le début de la cristallisation se fait suivant un régime similaire pour les deux substrats et est suivi dans le cas du Si par une seconde phase de cristallisation à partir de 480°C qui n'a pas lieu dans le cas du GaAs. De plus, comme observé plus tôt sur la « cartographie » de la figure 4.9.b), on retrouve sur le diagramme d'Arrhenius 4.10.b) une variation du paramètre de maille du PZT.

4.2.1.2 Cristallisation sur STO et effet sur le paramètre de maille du PZT

De la même façon que la cristallisation a pu être suivie en diffraction sur substrat de GaAs et de Si, il est possible de répéter l'opération sur substrat de STO. L'évolution de l'intensité de la réflexion PZT(002) pendant un recuit de cristallisation est représentée sur la figure 4.11.

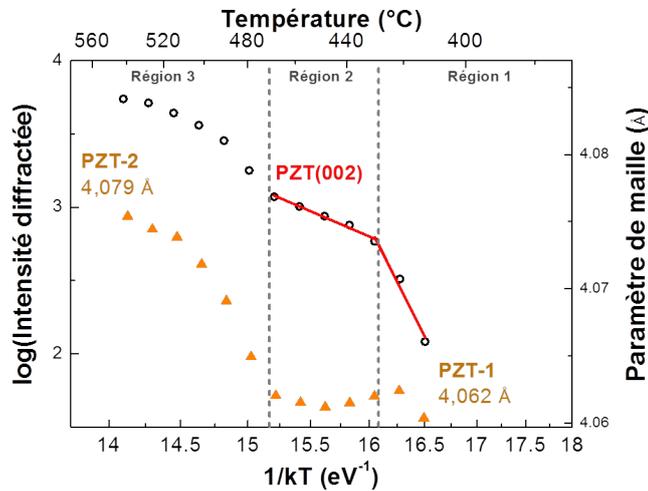


FIGURE 4.11 – Evolution de l'intensité de la réflexion PZT(002) et du paramètre de maille hors-plan du PZT (triangle orange) pendant le cristallisation d'un film mince de PZT sur substrat de STO

La première phase de la cristallisation, à basse température, est fortement similaire à celle sur GaAs et sur Si. On retrouve à nouveau l'étape de cristallisation avec une énergie d'activation de 137 kJ.mol⁻¹ suivie par une phase avec une énergie d'activation plus faible. Vient ensuite la région 3 dans laquelle

l'intensité du pic de PZT(002) augmente pour atteindre l'intensité d'un film totalement cristallisé de façon similaire à ce qui a pu être observé sur Si

Sur les figures 4.10.b) et 4.11 sont aussi reportée l'évolution du paramètre de maille du PZT (les triangles orange). Celui-ci suit la même évolution que ce soit sur Si ou sur STO, à savoir qu'il reste constant pendant les deux premières phases de cristallisation puis augmente en même temps que l'intensité du pic pour passer de 4,062 Å à 4,079 Å. Ce changement de paramètre de maille n'est pas dû à la dilatation thermique car il n'est pas observé lorsque l'échantillon cristallisé est à nouveau recuit. Une éventuelle relaxation plastique n'est pas à l'origine de cette variation de paramètre de maille puisque le PZT est contraint en compression sur STO et que sa relaxation plastique conduit à une diminution du paramètre de maille hors-plan. Il pourrait également s'agir d'une réorientation du PZT qui serait orienté *a*- en début de croissance et deviendrait ensuite orienté *c*-. Cependant les deux valeurs sont bien trop proches et ne correspondent pas aux paramètres de maille *a*- et *c*- du PZT. Une autre explication pourrait être le changement de composition chimique du film pendant la cristallisation. On verra par la suite et notamment dans la partie 4.2.2.2 que c'est bien le cas et que l'appauvrissement graduel en Ti dans la couche est à l'origine du changement de paramètre de maille.

S'il apparaît clairement que le PZT cristallise « correctement » sur substrats STO et Si avec une orientation *c*- propice à la ferroélectricité hors-plan de la couche d'oxyde, en comparaison les couches de PZT déposées sur GaAs cristallisent difficilement avec dégradation de la couche mince de STO suivie de la dégradation de la couche de PZT elle-même. On a attribué ces dégradations à des interactions chimiques entre le film déposé et le substrat. Afin de mettre en évidence ces interactions des échantillons de PZT/GaAs ont été analysés par microscopie électronique à transmission (TEM) et analyses chimiques (EDX).

4.2.2 Réactivité chimique entre le PZT et le substrat de GaAs

La cristallisation en trois étapes, le gonflement du paramètre de maille du PZT et la dégradation des films sur substrat de GaAs sont trois effets intimement liés au processus de cristallisation et aux réactions chimiques et physiques entre les différentes couches de la structure. Ces réactions peuvent être observées au moyen d'images TEM et EDX réalisées à différentes étapes de la cristallisation. Les images TEM présentées dans ce chapitre ont été réalisées par Ludovic Largeau du LPN sur un Titan Themis TEM-STEM (FEI) à 200 keV équipé d'un correcteur d'aberration et un détecteur de dévi-

ation Super X Bruker silicium avec un large angle effectif de détection (0,98 steradian).

4.2.2.1 Description de l'interface et de la structure locale

Une première image TEM d'un échantillon de PZT/GaAs recuit à 405 °C est présentée sur la figure 4.12. Les éléments lourds contenus dans le PZT permettent de le distinguer du STO tant la différence de contraste entre les deux matériaux est grande.

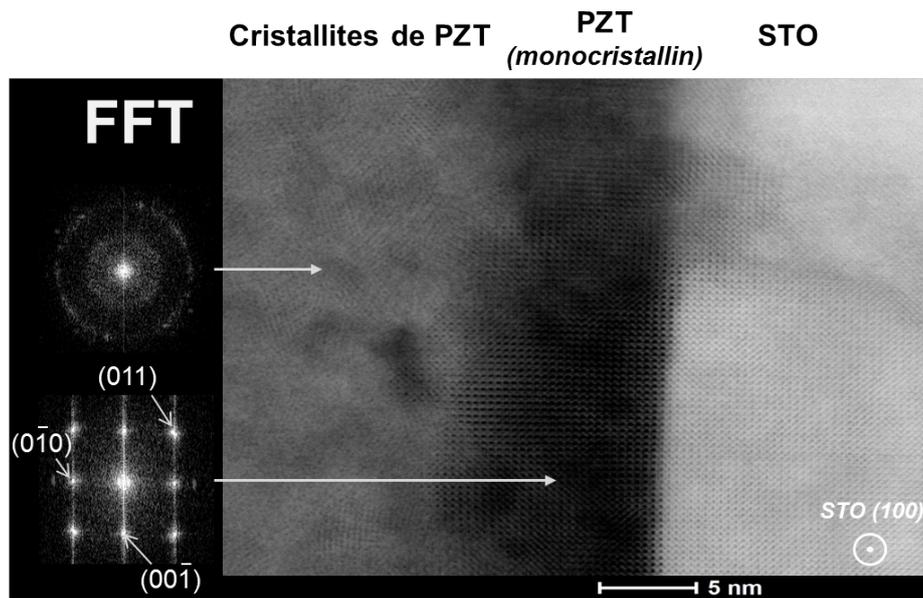


FIGURE 4.12 – Image HAADF-STEM d'une couche mince de PZT déposée par sol-gel sur GaAs et recuite à 405°C, et transformées de Fourier calculée à partir de l'image dans différentes régions du film de PZT.

On peut voir sur cette image que le PZT est monocristallin sur environ 5 nm à partir de l'interface comme en témoigne les spots organisés sur la transformée de Fourier. Le reste du film de PZT (on a déposé 100 nm) est polycristallin et présente des petits grains de quelques nanomètres de large. Ces observations font directement écho au diffractogramme de la figure 4.10.a) qui présente un film polycristallin avec une légère prévalence pour l'orientation (001). On remarque aussi que l'interface PZT/STO est nette et abrupte. Cela se voit aussi très bien sur l'image agrandie de l'interface de la figure 4.13.a).

Des analyses de phase (GPA) sont réalisées dans le plan et hors du plan autour de l'interface PZT/STO. Les analyses dans le plan, très bruitées, ne sont pas montrées ici mais indiquent néanmoins que le PZT est contraint sur le STO. Les analyses suivant l'axe de croissance sont présentées sur la figure 4.13.b) qui montre le PZT, au-dessus en rouge, et le STO en dessous en vert.

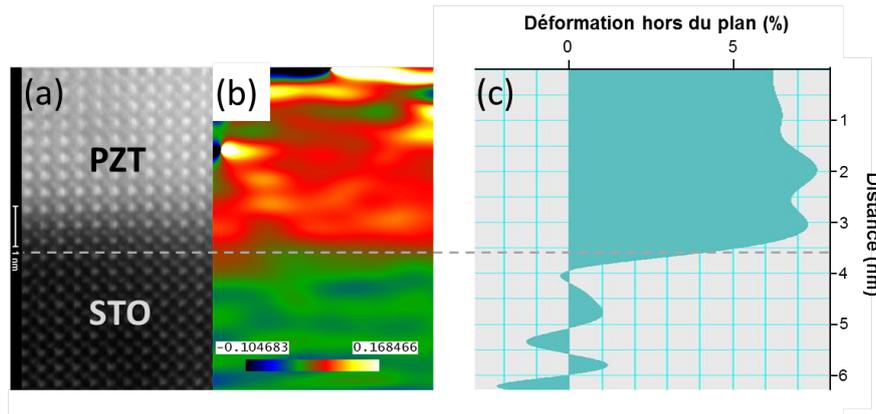


FIGURE 4.13 – a) Image TEM de l'interface PZT/STO b) analyses GPA des déformations suivant la direction de croissance et c) profil intégré montrant le pourcentage de déformation.

Cette différence de couleur témoigne des déformations de la maille de PZT dans cette direction. La figure 4.13.c) montre un profil intégré de cette image et permet d'évaluer les déformations à environ 7% soit un paramètre hors-du-plan d'environ 4,17 Å au voisinage de l'interface. Cela confirme que les films minces de PZT sont orientés *c* à proximité de l'interface à causes des contraintes dues au STO.

On considère maintenant des images TEM à plus grand échelle d'échantillons ayant subi différentes températures de recuit. On nommera dans la suite A, B et C les échantillons ayant été respectivement recuits à 405 °C, 420 °C et 510 °C. Les images réalisées sur ces 3 échantillons sont présentées sur la figure 4.14.

L'échantillon A, recuit à 405°C, est celui dont on vient d'observer l'interface PZT/STO et qui correspond à la fin de la première région sur le diagramme d'Arrhenius 4.10.c). Sur cette image, on peut voir que l'interface STO/III-V est, elle aussi, bien définie. Une partie du substrat de GaAs apparaît plus sombre sur une vingtaine de nanomètres en partant de l'interface correspondant au GaAs oxydé. L'échantillon B, quant à lui, avec une température de recuit de 420°C marque le début du régime 2 de croissance sur le même diagramme d'Arrhenius. Du point de vue de la structure globale il est très semblable à l'échantillon A excepté que le film monocristallin de PZT a doublé d'épaisseur et que le front d'oxydation du GaAs est aussi deux fois plus profond dans le substrat. Sur l'image de l'échantillon C recuit à haute température (510°C) l'ensemble de la structure est fortement détériorée. Une grande partie du substrat est oxydé et on ne distingue plus d'interface PZT/STO. Les deux oxydes semblent s'être totalement mélangés. La surface est couverte d'îlots d'une centaine de nanomètres d'épaisseur.

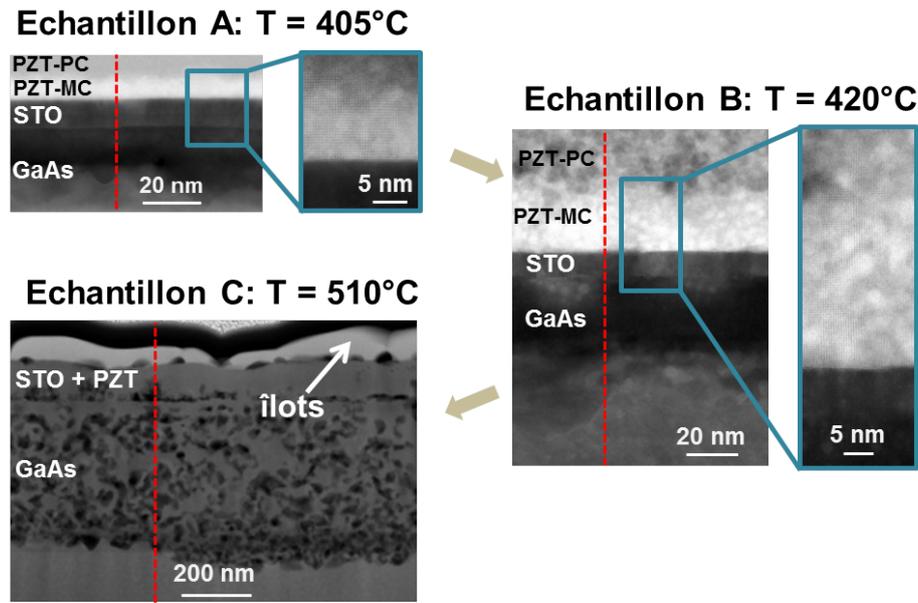


FIGURE 4.14 – Images STEM relevées en mode HAADF de couches minces de PZT sol-gel sur STO/GaAs à différents stade de « cristallisation »

Ces analyses structurales montrent clairement que d'une part le film de PZT déposé n'est monocristallin que sur quelques dizaines de nanomètres et que d'autre part le substrat s'oxyde à mesure que la température augmente. Elles permettent aussi de confirmer ce que montre déjà la DRX, à savoir qu'au-delà de 500 °C le substrat et les films de STO et de PZT se dégradent.

4.2.2.2 Composition chimique des films et mécanismes en jeu

Ni la faible qualité structurale du film de PZT déposé en sol-gel et ni sa destruction à haute température n'ont été signalées sur aucun autre substrat que le GaAs. On s'intéresse donc ici aux interactions que peuvent avoir les éléments du substrat avec les couches d'oxydes. Pour cela, à partir des mêmes images, des mesures d'EDX ont été réalisées sur les trois échantillons A, B et C. Elles sont présentées sous la forme de cartographies sur la figure 4.15.

Sur le premier échantillon, on retrouve les interfaces abruptes entre les différents matériaux et on a confirmation que les régions sombres dans le substrat sont bien du GaAs oxydé. Ce qui n'était en revanche pas visible sur les images TEM, c'est la présence dans des proportions moindres de Pb dans le substrat, ce qui tend à montrer une certaine affinité chimique entre Pb et GaAs. Si on regarde de plus près comme sur la figure 4.16 on voit que le Pb diffuse depuis le PZT à travers le STO. On remarque aussi sur le profil présenté sur la même figure que le Pb coïncide avec des surintensités de l'image TEM du STO. Cela laisse penser que le Pb passe par des défauts

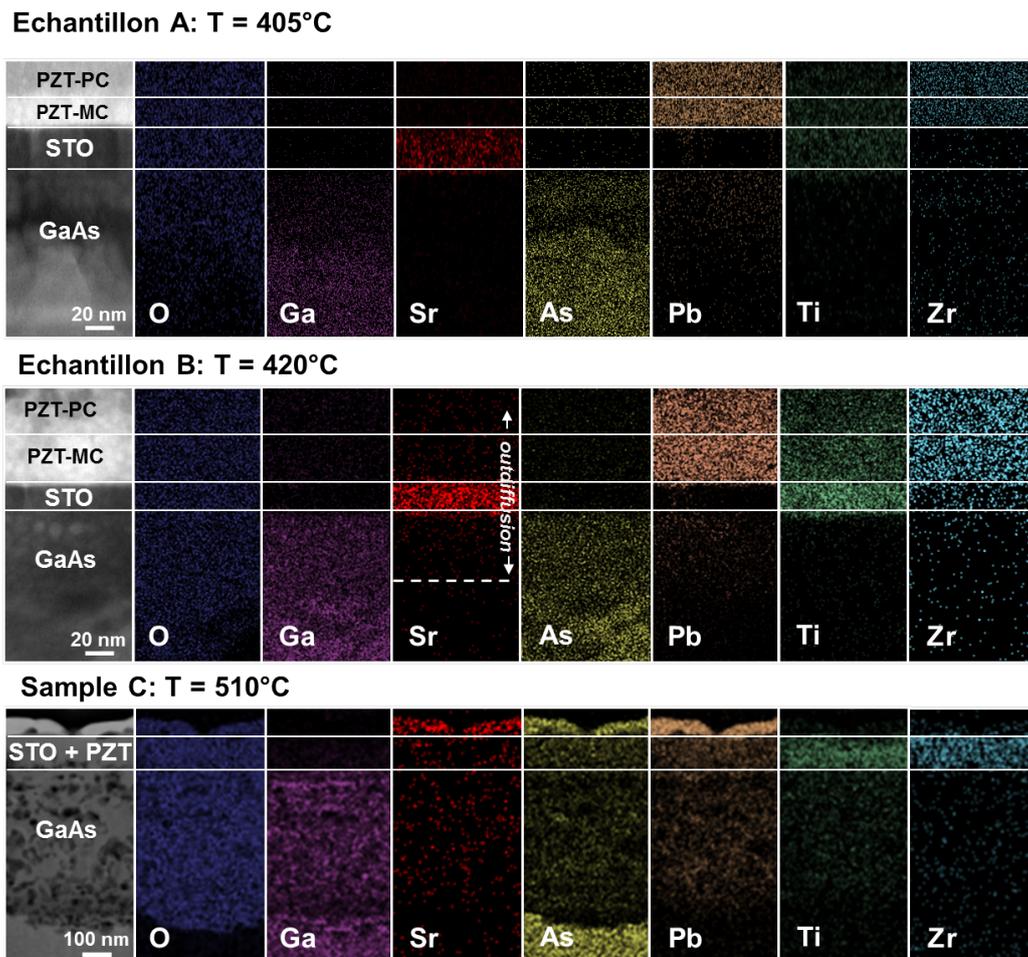


FIGURE 4.15 – cartographies EDX des échantillons de PZT sol-gel recuit à différents stades de leur cristallisation. PZT-PC et PZT-MC correspondent respectivement à du PZT polycristallin et monocristallin

verticaux dans le STO comprenant une forte densité de dislocations qui sont des voies de diffusion plus facile comme cela a déjà pu être montré dans d'autres cas [119].

On considère maintenant l'échantillon B de la figure 4.15 et ce qui se passe lorsqu'on augmente la température de recuit à 420 °C. Le front d'oxydation a avancé plus profondément dans le substrat et la présence de Pb dans le substrat a également augmenté. D'autre part le Sr aussi diffuse à la fois vers le film déposé et vers le substrat. La température de recuit de cet échantillon correspond au début de la disparition du pic de STO sur les diagrammes RX de la figure 4.10 qui semble donc être lié à la diffusion du Sr que l'on observe.

Enfin les images EDX de l'échantillon C de la figure 4.15 confirment la nette dégradation de celui-ci. En particulier le front d'oxydation pénètre profondément dans le substrat. La zone oxydée du substrat est aussi fortement déplétée en As. En effet, on sait que l'oxyde d'As, notamment As_2O_3 , s'éva-

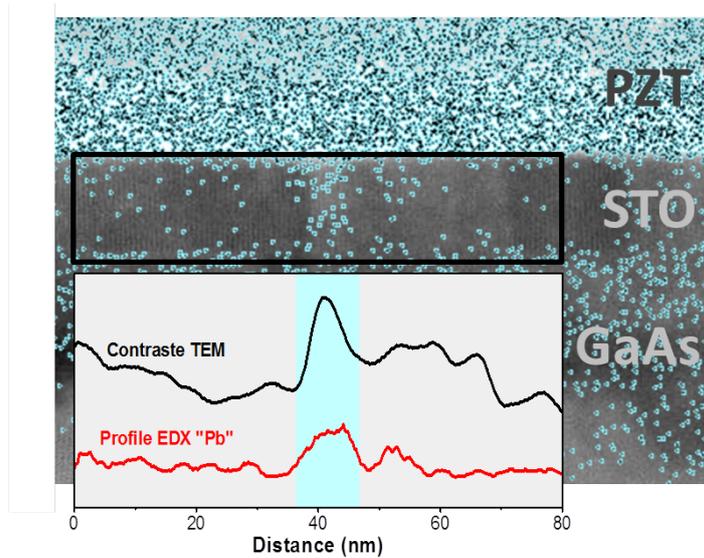


FIGURE 4.16 – Superposition de l'image EDX de l'élément Pb et de l'image TEM correspondante et profil montrant la coïncidence entre la quantité de Pb et le contraste HAADF.

pore à relativement basse température lors de l'oxydation d'un substrat de GaAs [87]. Les couches de STO et de PZT sont indiscernables et forment un film composé principalement de Zr et Ti. Quant au Pb et au Sr ils sont répartis de manière totalement homogène dans les anciennes couches de PZT et STO ainsi que dans la partie oxydée du GaAs. Cela confirme l'affinité qu'on a pu observer entre Pb et GaAs d'une part et Sr et GaAs d'autre part. La réactivité avec le substrat semble être d'autant plus importante que celui-ci est oxydé. Les îlots en surface sont principalement composés de Pb, de Sr et d'As, le tout fortement oxydé. Il apparaît ainsi que ce serait avec l'oxyde d'As que Pb et Sr réagiraient et que la température aidant l'ensemble Pb, Sr, AsO_x diffuserait à travers les couches minces pour finalement ségréger en surface.

En plus de confirmer les observations faites sur les images TEM, les cartographies apportent des éléments nouveaux concernant l'affinité chimique des différents éléments. On y voit que l'oxydation du GaAs et principalement la formation de l'oxyde d'As est l'élément moteur de la dégradation de la structure PZT/STO/GaAs. Dans un premier temps c'est l'affinité entre le Sr et l'oxyde d'As qui conduit à la disparition du STO pour les températures allant de 410°C à 460°C. A haute température (au-dessus de 480°C), l'oxyde d'As désorbe entraînant avec lui Sr et Pb le tout se retrouvant sous forme d'îlots en surface et laissant un substrat appauvri en As et un film composé essentiellement de Ti et de Zr.

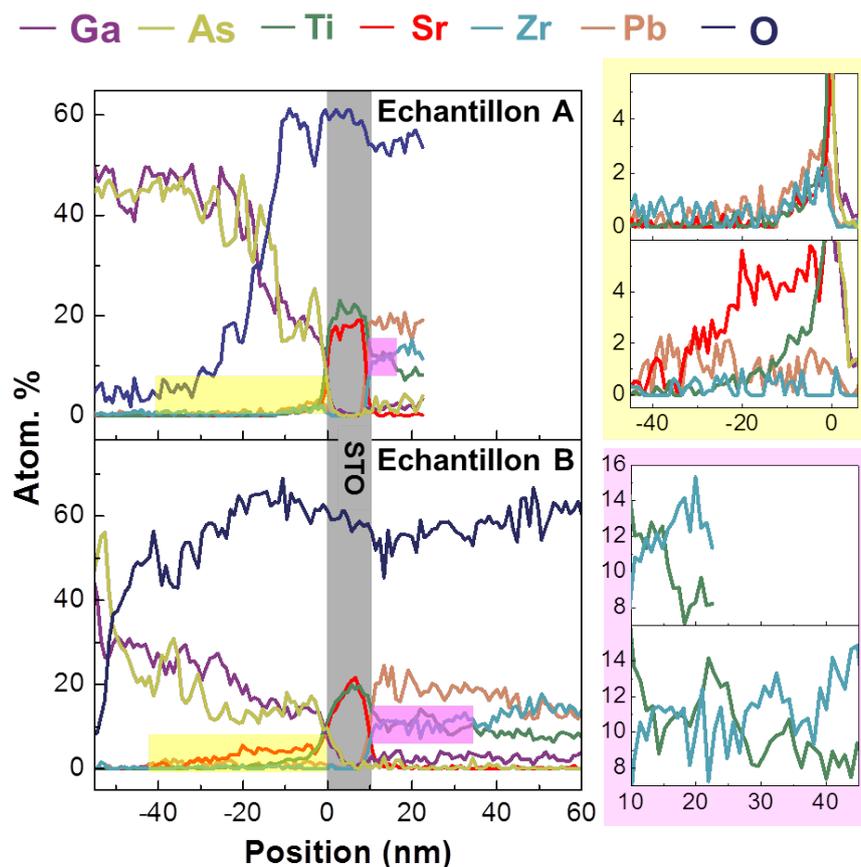


FIGURE 4.17 – profils EDX normalisés des échantillons A et B de PZT/GaAs recuit respectivement à 405°C et 420°C.

Pour rentrer plus en détail dans la composition des différents films des profils sont réalisés sur les mesures d'EDX. Les profils normalisés donnant la proportion de chaque éléments des échantillons A et B sont présentés sur la figure 4.17.

L'oxydation du substrat apparaît clairement sur les profils de la figure 4.17. La région oxydée du GaAs est principalement composée d'un mélange de Ga_2O_3 et As_2O_3 (60% O, 20% As et 20% Ga). Sur la vue rapprochée de l'interface (insert jaune de la figure 4.17) la diffusion du Sr du STO vers le substrat ainsi que la présence de Pb dans le substrat apparaissent nettement. Si on regarde la composition du PZT à plusieurs dizaine de nanomètres on remarque que la stœchiométrie (10% Zr, 10% Ti, 20% Pb et 60% O) n'est pas respectée puisqu'on relève un excès de Zr par rapport au Ti. Cependant, sur la vue rapprochée en mauve de la figure 4.17 on voit qu'à proximité de l'interface on a bien les rapports Zr/Ti et (Zr+Ti)/Pb égaux à 1. Si on compare avec les images STEM de la figure 4.14 on remarque que la partie avec la bonne

stœchiométrie correspond à la partie monocristalline du PZT et le reste à la partie partiellement cristallisée et polycristalline.

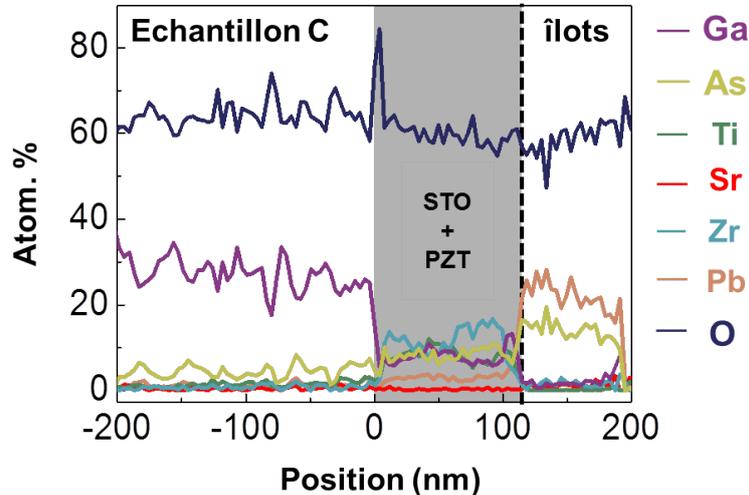


FIGURE 4.18 – profil EDX normalisé de l'échantillon C de PZT/GaAs recuit à 520°C

Enfin, le profil EDX de l'échantillon C recuit à 520°C est représenté sur la figure 4.18. La composition de la région oxydée du substrat est différente des échantillons précédents. En effet, on remarque que l'essentiel de l'oxyde d'As a été évaporé et que la stœchiométrie de l'oxyde de Ga est alors GaO_2 . L'As évaporé a été « capturé » en partie dans l'oxyde à cause de son affinité avec les éléments présent. On le retrouve aussi en grande quantité dans les îlots de surface avec l'oxyde de Pb.

4.2.3 Conclusions sur les interactions chimiques entre PZT et son substrat

Toutes les observations faites précédemment sont autant d'éléments permettant de comprendre le processus de cristallisation du PZT sur GaAs. On peut séparer ces éléments en deux catégories, ceux relatif à la cristallisation du PZT en lui-même indépendamment du substrat et ceux concernant le cas spécifique du PZT sur substrat GaAs.

4.2.3.1 Sur la cristallisation du PZT

La principale remarque concernant la cristallisation du PZT est la présence de deux phases avec des rapports Zr/Ti différents et directement liées à leur structure cristalline. La première phase de PZT à cristalliser semble avoir

la bonne stœchiométrie soit autant de Ti que de Zr. Le PZT restant possède un excès de Zr. La cristallisation continue cependant avec une énergie d'activation plus faible à cause de cet écart à la stœchiométrie.

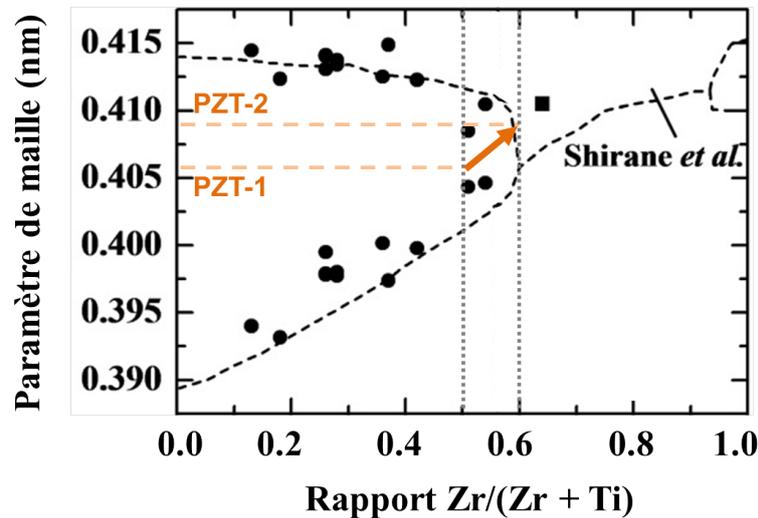


FIGURE 4.19 – Paramètre de maille le long des axes a - et c - en fonction de la proportion de Zr dans un film de PZT. (adaptée de Chentir *et al.*)

De plus, on a observé précédemment (voir figures 4.10 et 4.11) sur substrat STO et Si un gonflement du paramètre de maille entre le début (PZT-1) et la fin (PZT-2) du recuit et qui n'était pas dû à la dilatation thermique. Ces deux paramètres de mailles sont reportés sur la figure 4.19 issue de Chentir *et al.* [120] qui représente le paramètre de maille en fonction du rapport Zr/Ti. Le paramètre de maille PZT-1 correspond à la proportion de PZT cristallisant en premier. Or, on a vu sur les profils EDX que ces premières monocouches avaient un rapport Zr/Ti de 1. Le paramètre de maille PZT-2 apparaît lui lorsque la cristallisation devient moins favorable thermodynamiquement et que le PZT cristallise avec un excès de Zr. Cet excès de Zr peut-être estimé à l'aide des profils EDX de la figure 4.17, la valeur ainsi obtenue est de $Zr/(Zr + Ti) = 0,6$. On peut alors placer nos deux points sur la figure 4.19 et voir que la même tendance que celle du graphique est observée. C'est donc bien l'écart avec la stœchiométrie qui est responsable du gonflement de paramètre de maille. Cela se produit aussi bien sur Si que sur STO mais la transition de paramètre de maille n'a pas le temps de se faire sur GaAs à cause de la destruction du substrat.

4.2.3.2 Cas particulier du GaAs

Toutes les analyses faites précédemment permettent d'expliquer les mécanismes de dégradation structurelle et chimique ayant lieu lors de la cristallisation de PZT déposé par voie sol-gel sur un substrat de GaAs, Premièrement, l'affinité chimique entre As et Sr ainsi qu'entre As et Pb entraîne des phénomènes de diffusion et d'intermixing : On détecte du Pb dans le GaAs même pour des températures relativement basses (dès 400°C) ainsi que de l'interdiffusion Sr/As. Cela n'a pas d'effet direct sur la cristallisation du PZT puisqu'elle suit la même progression que sur STO et Si. En revanche cela entraîne la dégradation progressive de la couche de STO jusqu'à sa disparition totale. En parallèle, on observe l'oxydation du substrat puisque le recuit est effectué sous air (ou pression d'O₂ pour les recuits RTA). L'oxyde d'As ainsi formé, volatile, remonte dans les couches de STO et PZT laissant les régions du GaAs fortement déplétée en As. La déstabilisation de l'As favorise davantage la diffusion et l'intermixing avec les couches supérieures. En désorbant, l'oxyde d'As entraîne avec lui le Pb et le Sr jusqu'à la surface où le tout condense sous la forme d'îlots. A ce niveau-là, le PZT est directement affecté et se dégrade comme le STO avant lui.

L'affinité de l'As pour différents éléments composant les oxydes fonctionnels déposés et sa volatilité rendent impossible la fabrication de couche de PZT sur GaAs grâce au process sol-gel standard. Le process doit être adapté principalement en réduisant le bilan thermique. On a vu que dès 400°C une dizaine de nanomètres de PZT cristallisent sans trop de dégradation notoire. Une stratégie peut-être de ne déposer que l'équivalent de 10 nm de précurseur et de cristalliser directement dans des conditions peu oxydantes puis répéter les étapes en augmentant progressivement la quantité d'oxygène. La voie sol-gel, a priori rapide et peu couteuse, perd alors de son intérêt et on préférera revenir sur la PLD de départ bien que là encore des modifications du procédé et de la structure sont à prévoir.

4.3 Adaptation des conditions de croissance par PLD pour préserver la PL des puits

La partie précédente met en évidence les différents phénomènes de diffusion en jeu lors de la cristallisation du PZT sur GaAs. Il est possible de pallier la destruction du substrat en réduisant le bilan thermique, cependant l'oxydation du GaAs par diffusion d'oxygène a lieu à relativement basse température et ne peut être évitée. Comme on l'a vu dans les parties précédentes (4.1.3), ceci constitue un véritable problème lorsque des puits quantiques se

trouvent à proximité de l'interface.

4.3.1 Recherche de solutions pour limiter les réactions entre PZT et substrat

4.3.1.1 Enfouissement du puits quantique

La solution la plus évidente pour éviter l'oxydation des puits d'InGaAs est de les placer plus loin de l'interface. Cependant, dans l'objectif de réaliser l'émetteur bistable présenté plus en détail dans le chapitre suivant, on souhaite que les puits se trouvent à une distance raisonnable de l'interface afin que s'exercent efficacement les contraintes. Sur le design original présenté sur la figure 4.1 au début de ce chapitre la couche d'InGaAs se trouve à 40 nm de l'interface. Afin d'estimer rapidement et facilement la profondeur de diffusion de l'oxygène une hétérostructure composée de quatre puits quantiques sont placés à des profondeurs différentes dans le substrat a été réalisée comme décrit sur la figure 4.20. Chacune des couches d'InGaAs a une épaisseur différente et émet donc à une longueur d'onde différente. Il est possible de cette façon de sonder en profondeur par simple mesure de photoluminescence.

Les mesures PL réalisées sur ces structures à multipuits d'InGaAs sont représentées sur la figure 4.20. Les quatre pics d'émission correspondant aux quatre puits sont suffisamment fins et espacé pour être identifié facilement aux longueurs d'onde de 950 nm, 960 nm, 975 nm et 983 nm. Sur la même figure 4.20 est représenté en bleu le signal PL de la structure après que 100 nm de PZT aient été déposé par sol-gel avec un recuit de 525°C. On remarque alors que le signal des puits les plus proches de l'interface a disparu et que le troisième a perdu en intensité. Cependant, le dernier puits à 100 nm a conservé la même intensité. Physiquement, cela signifie que l'oxygène a diffusé pendant le recuit à une profondeur avoisinant les 80 nm à partir de l'interface STO/GaAs. Si on suit ce procédé de croissance, il faudrait placer le puits entre 80 et 100 nm pour être au plus près de l'interface tout en évitant l'oxydation de l'InGaAs. Dans ce cas (PZT sol-gel avec recuit RTA à 525 °C), on a vu que le film de PZT n'était que partiellement cristallisé et de qualité structurale pauvre. Cette structure à multipuits sera utilisée dans la suite pour évaluer des films de PZT réalisés par PLD.

Cependant l'enterrement du puits quantique plus profondément signifie aussi que celui-ci se retrouve plus éloigné des couches d'oxydes. Dans le cas du dispositif présenté dans la partie 1.3 les contraintes générées dans les couches ferroélectriques doivent se propager jusqu'au puit d'InGaAs. Or, les contraintes dans le matériau diminuent à mesure que l'on s'éloigne de l'interface (voir chapitre suivant). Il est donc nécessaire de trouver une dis-

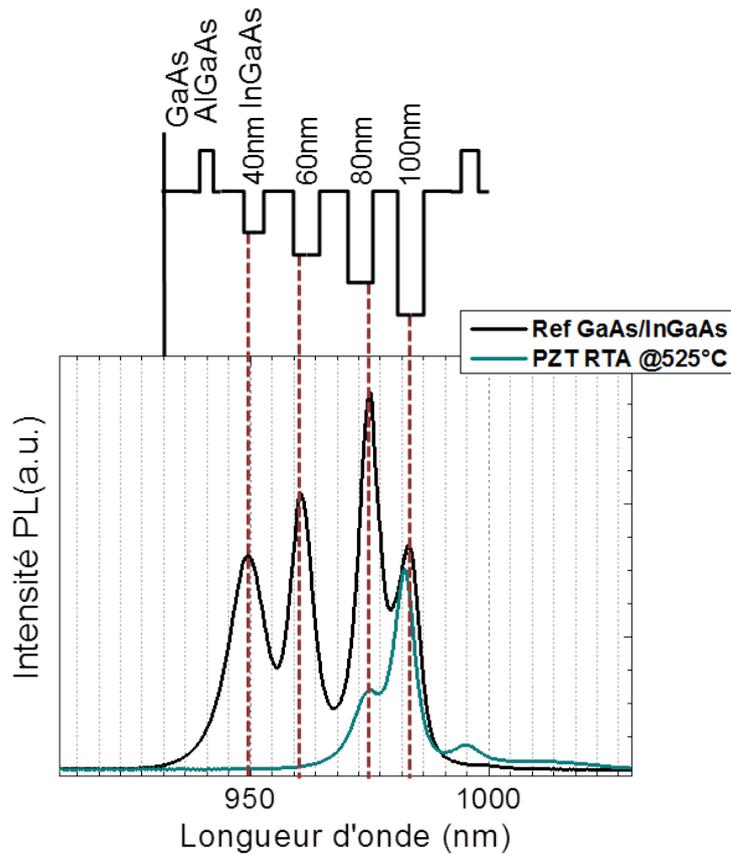


FIGURE 4.20 – Structure multipuits composée de 4 puits quantiques d’InGaAs émettant à des longueurs d’ondes différentes. Mesures de photoluminescence réalisées à 77 K sur ces structures avant (noir) et après (bleue) recuit de cristallisation du PZT.

tance permettant à la fois de conserver la luminescence du puits et d’avoir des contraintes suffisamment importantes dans le puits.

4.3.1.2 Barrière de diffusion d’AlAs

Une seconde solution envisagée consiste à introduire une couche tampon d’AlAs entre les couches d’oxyde et le puits quantique. En effet, l’enthalpie de formation de Al_2O_3 ($\Delta H_f = -1670 \text{ kJ.mol}^{-1}$) est bien plus grande que celle de Ga_2O_3 ($-1100 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et As_2O_3 (-660 kJ.mol^{-1}). On s’attend ainsi à ce que l’oxygène qui diffuse pendant la cristallisation du PZT réagisse fortement avec la couche d’AlAs protégeant les puits quantiques.

Une hétérostructure III-V à base de GaAs et d’InGaAs est réalisée comme précédemment avec l’ajout d’une couche de 20 nm d’épaisseur d’AlAs entre l’interface et le puits. Une couche de PZT est ensuite déposée par sol-gel suivant le même procédé que précédemment. La figure 4.3.1.2 présente différentes car-

actérisations réalisées sur deux échantillons PZT/GaAs avec et sans couche tampon d'AlAs.

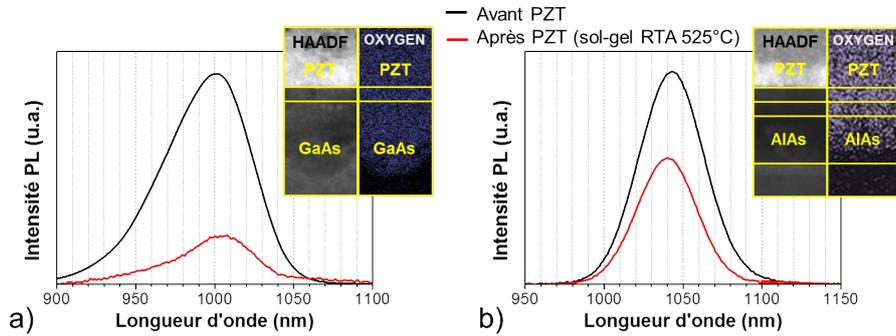


FIGURE 4.21 – Photoluminescence à température ambiante d’un puit quantique d’InGaAs placé à la même distance de la surface a) sans couche d’AlAs et b) avec AlAs. Images HAADF-STEM correspondantes avec l’analyse GPA de l’élément O

Les figures 4.3.1.2.a) et b) montrent les mesures de PL de l’hétérostructure III-V/oxyde avant et après croissance de PZT (respectivement en noir et en rouge). Dans les deux cas, on observe une diminution du signal PL. Cependant, dans le cas de l’échantillon ayant une couche d’AlAs plus de la moitié du signal est conservé contre moins de 20% dans le cas du PZT/III-V simple. La couche tampon semble bien avoir un effet bénéfique sur la conservation de la luminescence du puits. Sur les images TEM et GPA, il apparaît clairement que l’oxygène diffuse moins profondément lorsqu’il y a une couche d’AlAs ; il est « consommé » par l’AlAs pour former de l’alumine et de l’oxyde d’As. Ce dernier désorbe lors de la cristallisation et il reste une couche aux allures spongieuses présentant localement de la délamination.

L’ajout d’une couche tampon d’AlAs apporte un véritable bénéfice quant à la protection des structures III-V face à la diffusion d’oxygène. Elle permet dans notre cas de conserver le signal de PL du puits. Les deux stratégies venant d’être présentées sont mise en place pour réaliser des échantillons de PZT sol-gel sur des hétérostructures III-V comprenant une couche tampon d’AlAs afin de réaliser le dispositif présenté dans la partie 1.3.

4.3.1.3 Caractérisation d’un film de PZT déposé par PLD sur GaAs

Une structure similaire à celle de la Ref.[75] comprenant une couche conductrice de LSMO de 30 nm et une couche de PZT de 100 nm est réalisée par PLD à l’IEF sur une hétérostructure III-V/oxydes avec barrière d’AlAs et puits quantique d’InGaAs à 100 nm de profondeur. Des électrodes carrées en

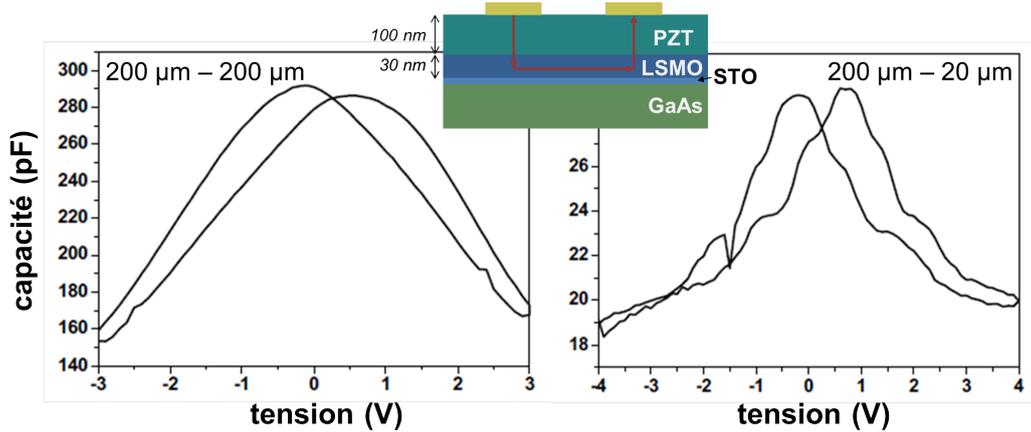


FIGURE 4.22 – Mesures C-V réalisées en configuration « top-top » sur une hétérostructure comprenant une couche de LSMO conductrice entre le substrat et le PZT.

Pd sont déposés sur la surface. Cela permet de faire des mesures en configuration « top-top », comme décrit sur la figure 4.22. En prenant deux électrodes de Pd voisines, les lignes de champs se propagent alors d'une électrode à une autre en passant par la couche conductrice de LSMO, elles passent ainsi deux fois au travers du PZT. Il est possible de cette façon de caractériser la réponse électrique du PZT. Les résultats des mesures sont présentés sur la figure 4.22

Les mesures C-V réalisées sont caractéristiques d'un matériau ferroélectrique. En utilisant un modèle de condensateur plan d'épaisseur 200 nm (2x100 nm de PZT) et de largeur 200 μm , il est possible d'extraire une valeur de constante diélectrique $\epsilon_r = 164$. On peut noter que sur la mesure faite entre une électrode de 200 μm et 20 μm la valeur de la capacité est dix fois plus faible du fait que la surface effective est définie par l'électrode de plus petite dimension.

4.4 Conclusion

Au travers de ce chapitre, on a pu constater que la croissance d'une couche de PZT ferroélectrique sur GaAs présente de nombreuses difficultés. Il y a tout d'abord la diffusion de l'oxygène dans le substrat, ce qui a pour effet de détériorer les propriétés émettrices de puits quantiques d'InGaAs. On a aussi vu que lors de la croissance, de nombreux cations diffusent eux aussi du film de PZT vers le substrat réduisant la qualité cristalline des films d'oxydes et du substrat. Enfin, toutes techniques de croissance sur GaAs sont limitées par une température critique au-delà de laquelle l'As du substrat désorbe.

Tous ces effets, clairement identifiés dans ce chapitre, ne peuvent être totalement évités. Cependant, il est possible de les contrôler. On a proposé

dans ce chapitre plusieurs solutions. Tout d'abord, éloigner le puits quantique de la surface permet de considérablement réduire son oxydation. On a vu aussi que l'ajout d'une couche d'AlAs permet d'absorber l'oxygène protégeant ainsi le substrat. Dans ces conditions, on a montré qu'il est possible de réaliser une hétérostructure III-V/oxydes présentant à la fois des propriétés ferroélectriques et des propriétés d'émission.

Chapitre 5

Vers la réalisation d'un émetteur accordable et bistable

Sommaire

5.1	Description et dimensions du composant	121
5.1.1	Principe de fonctionnement	121
5.1.2	Simulations préliminaires	122
5.1.2.1	Génération de contraintes dans le PZT	122
5.1.2.2	Propagation de la contrainte dans le GaAs	124
5.2	Réalisation technologique à l'IEF	125
5.2.1	Process Flow	125
5.2.1.1	Dépôt métallique et <i>lift-off</i>	126
5.2.1.2	Gravure ionique	126
5.2.2	Résultat	128
5.3	Propriétés fonctionnelles	130
5.3.1	Ferroélectricité	130
5.3.2	Caractérisations PL et RX sous champs électrique	131
5.4	Conclusion	132

5.1 Description et dimensions du composant

5.1.1 Principe de fonctionnement

Les développements matériaux présentés dans les précédents chapitres ont pour objectif de déboucher sur la fabrication de dispositifs nouveaux basés sur des hétérostructures combinant oxydes fonctionnels et de semiconducteurs. Pour démontrer la validité de notre approche, nous avons initié le développement d'un tel composant. Il s'agit d'un émetteur de lumière accordable et bistable, dont on doit pouvoir accorder l'émission continûment, ou qu'on doit pouvoir basculer de manière non-volatile (par simple application d'un pulse de tension) entre deux longueurs d'onde. Le schéma du composant est représenté sur la figure 5.1.a) Il comporte :

- une hétérostructure à base de GaAs comprenant un puits quantique d'InGaAs et des barrières d'AlGaAs empêchant la diffusion de porteurs et éventuellement une barrière d'AlAs limitant la diffusion d'oxygène (voir partie 4.3.1.2)
- une couche mince de PZT piézoélectrique épitaxiée sur la structure à base de GaAs via une couche tampon de STO

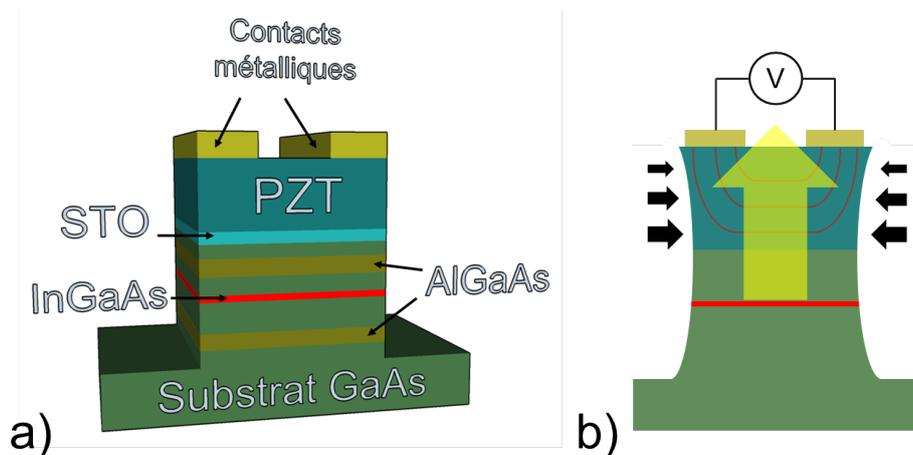


FIGURE 5.1 – a) Description et structure de l'émetteur accordable et bistable
b) propagation des contraintes générées dans le matériaux ferroélectrique sous l'effet d'une tension V

Le principe général de dispositif décrit sur la figure 5.1 b) est le suivant : *i)* lorsqu'un champ électrique est appliqué entre les deux électrodes métalliques, l'oxyde ferroélectrique et donc piézoélectrique se déforme générant ainsi des contraintes, *ii)* ces contraintes se propagent jusque dans l'alliage III-V et notamment jusqu'au puits quantique d'InGaAs. *iii)* La déformation du puits modifie l'énergie de gap et donc la longueur d'émission. Il s'agit d'un émetteur accordable. Par ailleurs, comme l'oxyde choisit (PZT) est ferroélectrique, il

doit être possible avec un tel dispositif d'inscrire de manière non volatile et par simple application d'un champ électrique entre les électrodes un état rémanent de contrainte dans l'oxyde, correspondant à une longueur d'onde d'émission du puits quantique, et de modifier cette longueur d'onde par application d'un champ opposé. Ce dispositif constitue ainsi une mémoire électro-optique non volatile.

5.1.2 Simulations préliminaires

5.1.2.1 Génération de contraintes dans le PZT

Afin de prévoir le comportement électrique et physique du composant, une série de calculs numériques ont été réalisés grâce au logiciel de modélisation COMSOL Multiphysics®. La géométrie 2D utilisée est représentée sur la figure 5.2.a), elle comprend deux rectangles de $10 \mu\text{m}$ de large de GaAs et de PZT. Ce dernier a une épaisseur h variable fixée par défaut à 100 nm , sur la surface deux régions de $2 \mu\text{m}$ définissent les électrodes et sont placées à un potentiel de 0 V et de $U \text{ V}$ (par défaut 5 V). Ces deux électrodes peuvent être approchées ou éloignées sur la surface et on désigne par h la distance les séparants.

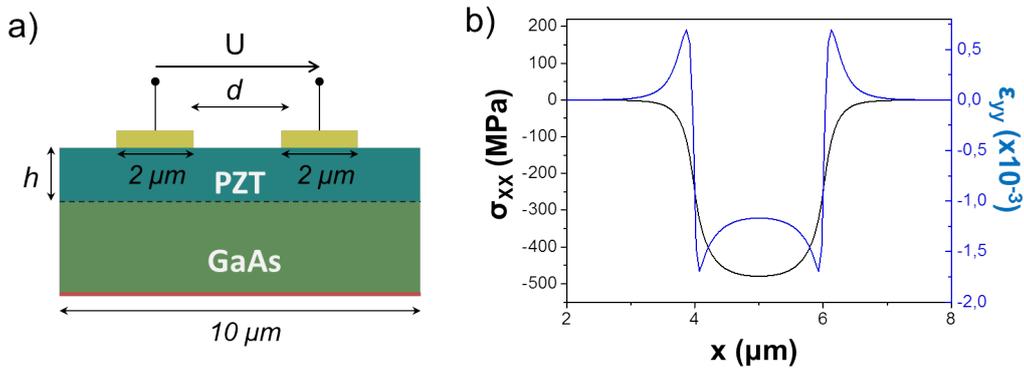


FIGURE 5.2 – a) Dimensions utilisées pour les simulations COMSOL, les paramètres h , d et U valent par défaut 100 nm , $2 \mu\text{m}$ et 5 V respectivement. b) Profil de la contrainte et de la déformation normale à l'interface (ϵ_{xx} et σ_{yy} sont nuls)

Les matériaux sont définis par leur masse volumique (ρ) ainsi que leurs constantes élastiques (C_{ijk}) sont forme d'un tenseur, le tenseur de Hooke. Ainsi pour du GaAs, la masse volumique est de $\rho = 5,317 \text{ g.cm}^{-3}$ et les constantes diélectrique données par :

$$D_{GaAs} = \begin{pmatrix} 119000 & 54300 & 54300 & 0 & 0 & 0 \\ 54300 & 119000 & 54300 & 0 & 0 & 0 \\ 54300 & 54300 & 119000 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 59600 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 59600 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 59600 \end{pmatrix}$$

L'anisotropie des constantes élastiques du PZT nécessite de prendre en compte le fait que celui-ci est orienté à 45° par rapport aux axes cristallographiques du GaAs. Une procédure décrite dans la Ref.[121] permet de transformer le tenseur élastique par rotation et on obtient ainsi pour le PZT :

$$D_{PZT} = \begin{pmatrix} 120350 & 75180 & 75100 & 0 & 0 & 0 \\ 75180 & 120350 & 75100 & 0 & 0 & 0 \\ 75100 & 75100 & 110870 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 21050 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 21050 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 22570 \end{pmatrix}$$

Les matériaux sont couplés au travers de leurs propriétés mécaniques et le champ électrique est couplé à la partie mécanique dans le PZT. Il est alors possible de calculer les contraintes et les déformations induites dans la couche de PZT par une tension U . Le résultat, pour les valeurs par défauts $h = 100$ nm, $d = 2$ μ m et $U = 5$ V, sont présentés sur la figure 5.2.b). On est dans un cas de contraintes uniaxiales ($\sigma_{yy} = 0$) et la valeur de la contraintes σ_{xx} dans le PZT est de 480 MPa. Les pics présents sur la courbe de la déformation (en bleu) sont des artefacts dus aux discontinuités dans le modèle utilisé. En revanche, la valeur au centre correspond bien à la valeur de la déformation dans le PZT ($\epsilon_{yy} = 1.17 \times 10^{-3}$). On remarque que les contraintes sont différentes de 0 seulement dans la région entre les deux électrodes, on parlera par la suite de région active.

Les trois paramètres h , d et U doivent avoir un effet sur l'état de contrainte dans le film de PZT. Afin d'évaluer leurs effets, une série de simulations a été faite en variant un des trois paramètres et en gardant les deux autres à leur valeur standard. Les résultats sont présentés sur les courbes a), b) et c) de la figure 5.3

Concernant l'épaisseur de PZT, h , on remarque sur la figure 5.3.a) que plus le film est épais, plus la contrainte à l'interface est faible. Cependant les différences de σ_{xx} relevées restent faible devant celles observées lorsque l'on modifie les deux autres paramètres. La figure 5.3.b) montre les valeurs de σ_{xx} lorsqu'on écarte les électrodes l'une de l'autre. On voit clairement les contraintes diminuer à mesure que la distance d augmente. Enfin, on observe

sur la figure 5.3 une nette augmentation des contraintes avec la tension appliquée¹. Ces différentes courbes permettent d'évaluer l'effet de la géométrie sur le comportement du dispositif.

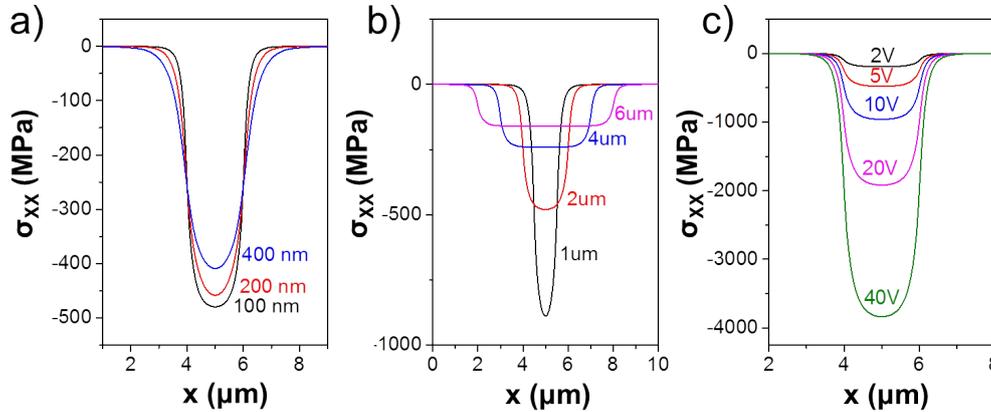


FIGURE 5.3 – Contraintes dans la couches de PZT pour différentes valeurs de a) h , b) d et c) U en gardant les deux autres paramètres à leurs valeur par défaut ($h = 100$ nm, $d = 2$ μ m et $U = 5$ V)

Pour que le dispositif soit optimal, il faut donc choisir l'épaisseur la plus fine de PZT et approcher les électrodes au maximum (on notera cependant que cela réduit la zone active du dispositif). Pour la réalisation technologique de ce composant, on conservera des films de PZT de 100 nm d'épaisseur comme ceux étudiés dans le chapitre précédent et on réalisera des électrodes espacées de 2 μ m (qui est la définition limite pouvant être obtenue en lithographie optique). Ceci signifie que pour un courant appliqué de 5 V il devrait être possible de générer une contrainte à l'interface de 480 MPa.

5.1.2.2 Propagation de la contrainte dans le GaAs

On vient de voir qu'une tension de 5 V appliquée aux bornes du composant permet de générer des contraintes. Ces contraintes vont diminuer à mesure qu'elles se propagent dans le GaAs. On a vu dans le chapitre précédent que pour empêcher l'oxydation du puits quantique d'InGaAs lors de la croissance de PZT il est nécessaire de placer celui-ci à une profondeur de 100 nm par rapport à l'interface oxyde/semiconducteur. On souhaite donc savoir quelle est la contrainte effective ressentie à cette distance de l'interface. Pour cela, on utilise le modèle décrit sur la figure 5.4.a) qui consiste à générer une contrainte équivalente à 480 MPa à la surface en appliquant une force de part et d'autres d'un élément de GaAs et d'observer la propagation de la contrainte

1. D'après la théorie utilisée par COMSOL cette dépendance doit être linéaire

au travers du matériau. Le profil de la contrainte normale σ_{xx} est représenté sur la figure 5.4.b). On voit clairement sur cette figure que les contraintes diminuent rapidement dans le GaAs pour finalement disparaître à 300 nm. Dans le cas de notre hétérostructure à puits quantique on relève à 100 nm une contrainte de 220 MPa soit un peu moins de la moitié de celle à l'interface.

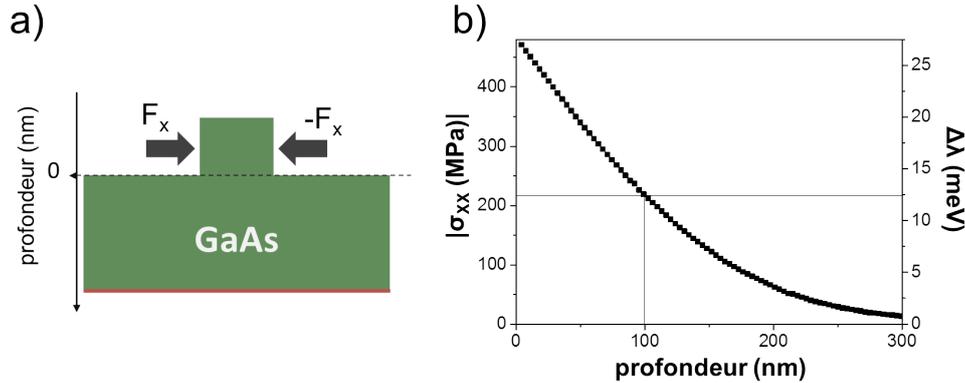


FIGURE 5.4 – a) Modèle utilisé afin de simuler la propagation de contraintes dans du GaAs b) profil vertical de la contrainte normale σ_{xx} et de la variation d'énergie de gap correspondante

De plus, la Ref.[122] prévoit que, pour un puits quantique soumis à des contraintes uniaxiales, la variation d'énergie (ΔE sur la figure 5.4.b)) est de $5,7 \times 10^{-2}$ meV/MPa. Cela signifie que pour des contraintes de 220 MPa on devrait avoir une différence de 12,5 meV soit pour un puits d' $\text{In}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ émettant autour de 1000 nm un décalage de l'ordre de 1 nm ce qui est observable si le pic d'émission est suffisamment fin.

5.2 Réalisation technologique à l'IEF

La réalisation du dispositif décrit dans la partie 5.1 de ce chapitre comporte deux grandes étapes. La première est la croissance de l'hétérostructure qui le compose, à savoir l'hétérostructure III-V, la couche tampon de STO et la couche de PZT ferroélectrique (par sol-gel ou PLD). Ces étapes ont été discutées dans les chapitres précédents. La seconde partie est la gravure de la structure et le dépôt des contacts métalliques. La réalisation technologique a été faite sur la plateforme MINERVE à l'Institut d'Electronique Fondamental (IEF), en étroite collaboration avec Guillaume Agnus (IEF).

5.2.1 Process Flow

L'objectif est de déposer un peigne interdigité métallique -permettant d'appliquer une différence de potentiel dans la structure- sur l'hétérostruc-

ture III-V/oxyde et de graver des tranchées entre chaque paire de doigts. Le design et les dimensions sont décrits dans les parties précédentes. Pour réaliser cela, on établit un *process-flow* composé de deux niveaux technologiques, à savoir un dépôt métallique suivi d'un *lift-off* et d'un niveau de gravure. Les deux niveaux peuvent être réalisés dans n'importe quel ordre. On choisit de réaliser le dépôt en premier, plus critique en termes de résolution.

5.2.1.1 Dépôt métallique et *lift-off*

Afin de déposer les contacts métalliques suivant le motif de peigne décrit précédemment, on utilise une étape de lithographie optique. La distance minimale entre les doigts du motif est de $2\ \mu\text{m}$. Afin de faciliter le *lift-off* on utilise une résine négative permettant d'obtenir un profil en casquette (comme représenté sur la figure 5.5 a)). Nous avons utilisé une résine AZ5214E réversible et diluée (1:1) par du PGMA permettant d'affiner la résine. L'épaisseur de résine déposée par *spin coating* est d'environ 260 nm, ce qui permet de déposer jusqu'à 70 nm de métal.

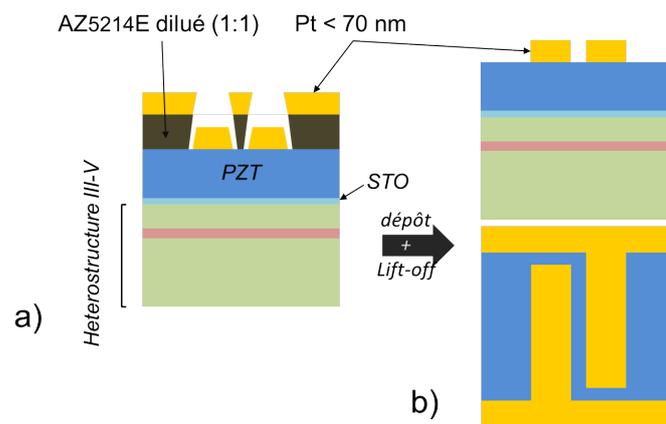


FIGURE 5.5 – Dépôt des contacts métalliques par pulvérisation cathodique a) avant et b) après *lift-off*

Après développement de la résine, 50 nm de Pt sont déposés par pulvérisation cathodique comme décrit sur la figure 5.5 a)). Le masque est ensuite retiré par *lift-off* à l'acétone et le motif de peigne est obtenu (figure 5.5 b)).

5.2.1.2 Gravure ionique

On souhaite ensuite séparer les dispositifs par des tranchées de plusieurs centaines de nanomètres de profondeur comme cela est décrit sur la figure 5.6. Pour réaliser le masque qui servira à protéger le reste du dispositif lors de la gravure, il est nécessaire d'utiliser une résine plus épaisse et résistante. La résine TI35ES permet de graver par IBE pendant plus d'une heure. La

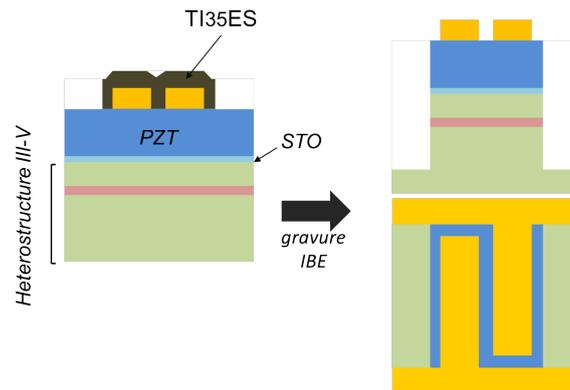


FIGURE 5.6 – Dispositif a) avant et b) après gravure par IBE

gravure est réalisée par IBE (*Ion Beam Etching*, gravure ionique) dont le principe est semblable à celui de la pulvérisation cathodique où la cible serait remplacée par l'échantillon à graver.

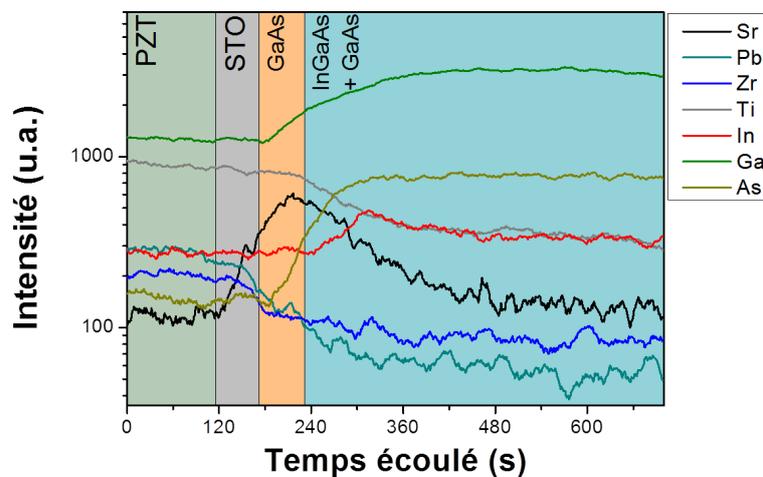


FIGURE 5.7 – Profils de composition relevés par SIMS pendant la gravure par IBE de l'hétérostructure oxyde/semiconducteur III-V

L'état d'avancement de la gravure peut être suivi grâce à un spectromètre de masse (SIMS, *Secondary Ion Mass Spectroscopy*) permettant de mesurer la proportion de chaque élément extrait de l'échantillon. Les spectres obtenus lors de la gravure sont présentés sur la figure 5.7. On y distingue clairement les éléments qui composent l'échantillon et les différentes couches. Dans le cas présent il aura fallu 15 minutes pour graver les 100 nm de PZT et 30 nm de GaAs.

5.2.2 Résultat

Après mise en œuvre des étapes décrites précédemment, le dispositif a été observé par AFM. Une image AFM est présentée sur la figure 5.8.

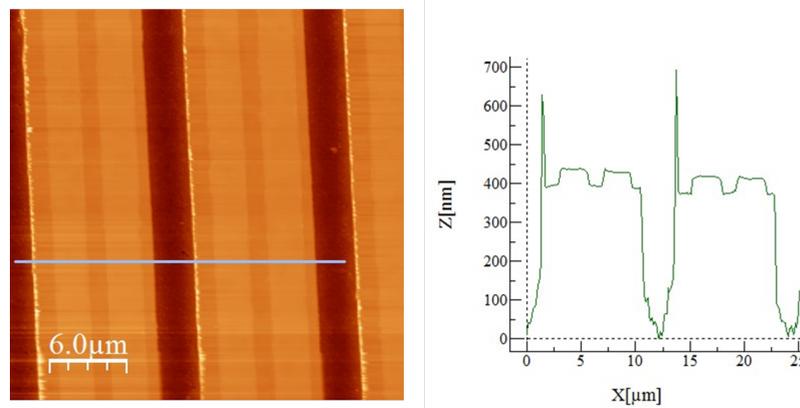


FIGURE 5.8 – a) Image AFM d'un dispositif avec dépôt des contacts métalliques et gravure des tranchées b) profil en coupe le long de la ligne grise

Il apparaît que les dimensions générale du dispositif sont respectées, à savoir qu'on obtient des « plots » de $8 \mu\text{m}$ de large et de 400 nm de haut. Les contacts métalliques ont une hauteur de 50 nm correspondant à l'épaisseur de Pt déposée et une largeur de $2,5 \mu\text{m}$ qui est plus large que la valeur prévue. Ce léger excès est propre à la lithographie optique et dû à de la diffraction au travers du masque. La distance entre les deux électrodes est alors d'environ $1 \mu\text{m}$, ce qui correspond sur la figure 5.3 à des contraintes deux fois plus importantes que ce que prévoit le design original. En contre partie, cela réduit la partie active du dispositif. En effet, on a montré dans la partie précédente (cf. 5.1.2.1) que les variations de contraintes s'exercent dans la région située entre les deux contacts métallique. Une autre conséquence de l'élargissement des contacts est que cela rend l'étape de *lift-off* plus délicate comme l'illustre les images de microscopie électronique (MEB) de la figure 5.9. Deux images MEB après dépôt et gravure sont présentées sur cette figure (notons que dans ce cas la gravure a été faite avant le dépôt métallique). Sur l'image a) on retrouve les même motifs que précédemment sur l'image AFM, c'est à dire des peignes métalliques d'environ $2,5 \mu\text{m}$ et des tranchées entre chaque paire de doigts. La forme en bulbe au bout de chaque tranchée est, elle aussi, due à la diffraction au travers du masque pendant la lithographie. L'image b) montre un *lift-off* qui a raté à cause de l'écart réduit ente les doigts.

Afin d'augmenter la surface active du dispositif et de faciliter l'étape de *lift-off* il est possible de recourir à la lithographie électronique. Nous avons testé une telle stratégie en réalisant les pads situés de part et d'autre du peigne

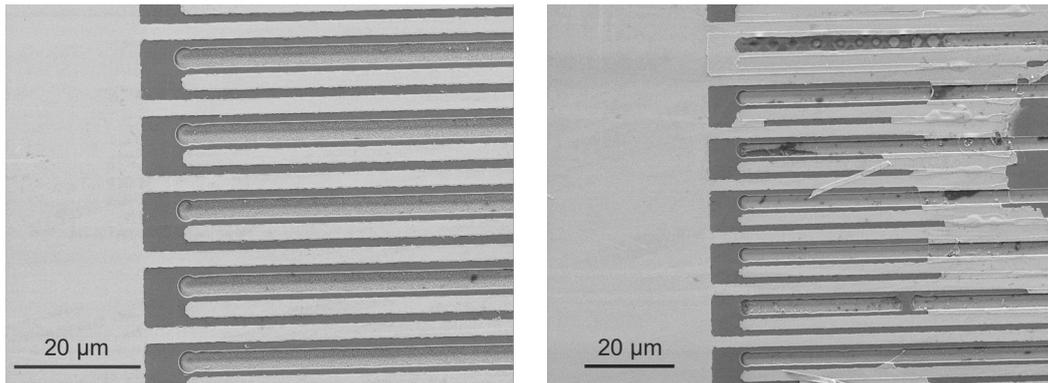


FIGURE 5.9 – Image MEB des dispositifs après réalisation technologique dans le cas d'un *lift-off* a) réussi ou b) raté à cause d'un écart trop étroit entre les contacts métalliques

par lithographie optique et les doigts de 200 nm par lithographie électronique. Le résultat, mesuré par AFM, est reporté sur la figure 5.10. Cette méthode plus longue à mettre en œuvre permet d'éviter les effets de diffraction à l'origine d'artefacts dans les motifs reportés.

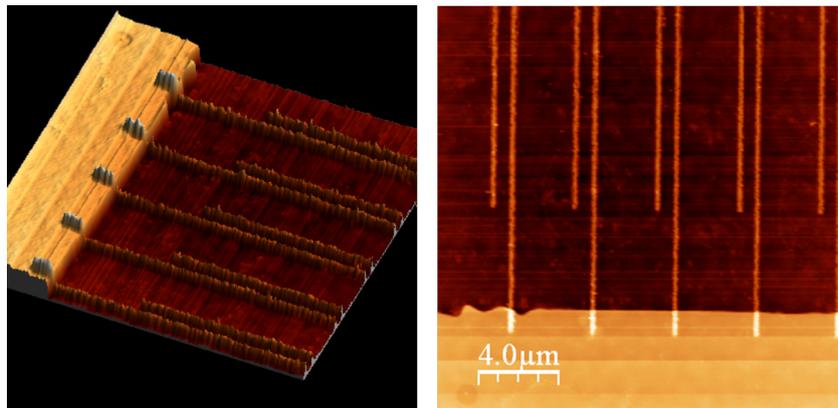


FIGURE 5.10 – Images AFM du peigne interdigité métallique réalisé par lithographie électronique

5.3 Propriétés fonctionnelles

5.3.1 Ferroélectricité

Le motif en peigne interdigité permet de réaliser des caractérisations électriques dans le plan en polarisant le composant comme indiqué sur la figure 5.11 a). Les mesures sont réalisées sur un banc de caractérisation équipé d'un capacitance-mètre de marque HOIKI et permettant de mesurer des capacités jusqu'à 10 pF. Différentes mesures C-V sont effectuées sur des dispositifs comprenant 50, 100 et 150 paires de doigts d'une longueur de 300 μm et espacés de 2 μm . Les résultats sont reportés sur la figure 5.11 b).

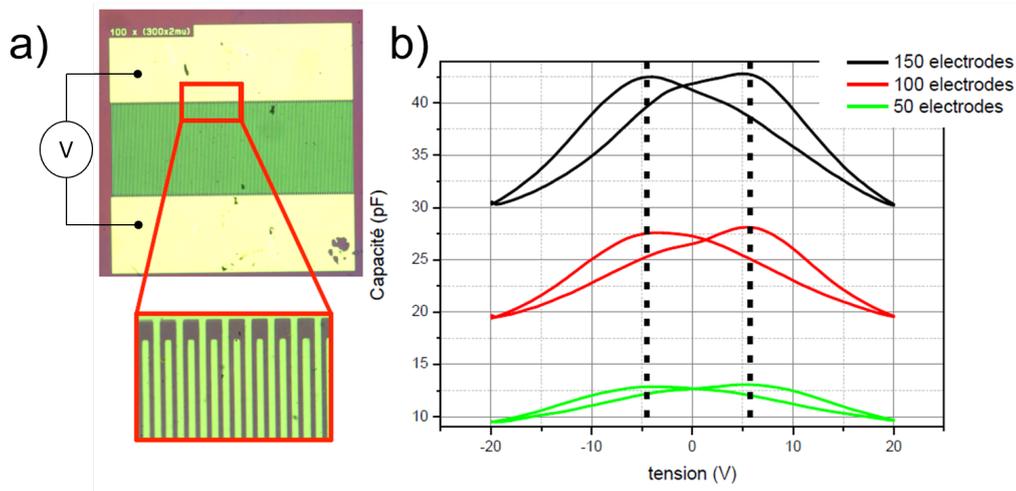


FIGURE 5.11 – a) Image microscope optique du structure peigne interdigité
b) Mesures C-V réalisées sur des dispositifs possédant différent nombre de doigts

La forme « papillon » des courbes montre la ferroélectricité du film de PZT de 100 nm déposé par PLD. A partir des valeurs de capacité mesurées il est possible d'évaluer la valeur de la constante diélectrique du matériau. Pour cela il est nécessaire d'utiliser un modèle théorique permettant de prendre en compte la forme des électrodes. En effet, un modèle de simple condensateur plan ne peut s'appliquer à un tel motif et donnerait une constante diélectrique de plus de 1000 ce qui est bien trop élevé pour un film mince de PZT. Le modèle Al-Shareef [123] couramment utilisé pour calculer la constante diélectrique d'oxydes avec cette configuration d'électrode donne $\epsilon_r \sim 700-800$ qui reste un peu trop élevée. Enfin un dernier modèle, celui de Lindquist [124] permet de calculer une valeur de ϵ_r de 280. La valeur calculée de cette façon est proche de la valeur mesurée en top-top dans la partie 4.3.1.3 ($\epsilon_r = 164$).

5.3.2 Caractérisations PL et RX sous champs électrique

Afin de tester le comportement du composant, c'est à dire d'observer la génération de contrainte dans le matériau ferroélectrique et un décalage de la longueur d'onde de la lumière émise par le puits quantique, des mesures sous champs électrique ont été effectuées. Pour réaliser ces mesures plusieurs dispositifs du composant sont reliés à des contacts métalliques sur un support en céramique permettant d'y connecter une source de tension.

Pour les mesures de PL, l'échantillon est placé dans un cryostat dont la température est maintenue entre 10 et 14 K. A cette température, le pic de photoluminescence est plus fin et plus intense ce qui permet de détecter les variations de longueur d'onde attendues de l'ordre du dixième de nanomètre (voir partie 5.1.2.2). Cependant, si un signal PL a bien été observé aucun effet dû au champ électrique (pour des tensions comprises entre -10V et +10V) n'a pu être détecté.

En outre des mesures de diffraction de rayons X ont été faites autour de la réflexion (002) du PZT afin d'évaluer le caractère piézoélectrique du matériau. Là encore, aucun effet du champ électrique n'a été détecté alors que le PZT présente un caractère ferroélectrique comme le montrent les mesures électrique de la partie précédente.

Le fait qu'aucun effet du champ électrique appliqué sur le dispositif n'ait été observé en PL ou par diffraction des rayons X ne signifie pas qu'il n'y a pas couplage entre le matériau ferroélectrique et le puits quantique. Le design du dispositif ne semble pas adapté à ce genre de caractérisation, il favorise les courants de fuites et la zone active du dispositif (entre les doigts des peignes) est très petite par rapport à la taille de la sonde, que ce soit pour les expériences de PL ou pour celles de rayons X.

Pour pallier cette difficulté, nous avons développé un autre design bien mieux adapté aux mesures in-situ de PL et de diffraction des rayons X sous champ électrique. Ce design, présenté sur la figure 5.12 a) présente l'avantage de permettre une polarisation verticale du PZT grâce à l'électrode de LSMO épitaxiée (par PLD à l'IEF) entre le STO et le PZT. Le second avantage de cette électrode est qu'elle réduit les effets du substrat III-V sur le champ polarisant (elle limite fortement les fuites de champ vers l'hétérostructure III-V). Enfin le contact supérieur en Pd a été choisi suffisamment fin (15 nm) pour limiter l'absorption de la lumière provenant du puits lors des caractérisations par PL.

Ce dispositif est en cours de réalisation (voir image AFM de la figure 5.12 b)) et pourra être caractérisé prochainement. Grâce à des zones actives bien plus large ($200 \mu m \times 200 \mu m$) et une polarisation plus efficace (hors-du-plan et moins de fuites) il devrait être possible de modifier la longueur d'onde

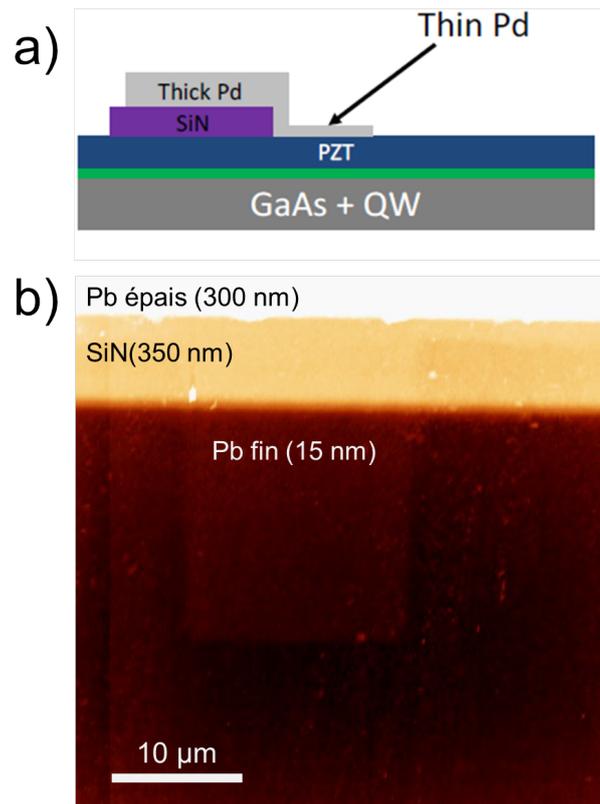


FIGURE 5.12 – a) Design du dispositif en polarisation verticale b) Image AFM du dispositif

d'émission du puits quantique en appliquant un champ électrique vertical.

5.4 Conclusion

On a montré dans ce chapitre la possibilité de coupler les propriétés de deux matériaux de nature différentes au sein d'un dispositif émetteur de longueur d'onde accordable et bistable. Les simulations réalisées sur ce dispositif ont montré qu'il était possible de générer des contraintes en appliquant une différence de potentiel entre deux électrodes posées sur PZT ferroélectrique. Le puits quantique d'InGaAs de l'hétérostructure III-V est alors soumis à une contrainte que l'on a estimée comme pouvant aller jusqu'à plusieurs centaines de MPa, ce qui entraînerait un décalage de la longueur d'onde d'émission du puits quantique pouvant aller jusqu'au nanomètre.

Le procédé de fabrication et les différentes étapes technologiques ont aussi été présentés dans ce chapitre. Il a été possible de réaliser un dispositif respectant les dimensions définies par simulation. Cependant les caractérisations n'ont pas montré les résultats espérés. Le design présenté à la figure 5.12 est mieux adapté à l'observation de ces caractéristiques. Le composant correspondant a été fabriqué et sera testé prochainement

Chapitre 6

Perspectives : Intégration d'hétérostructures III-V/oxydes sur Si

Sommaire

6.1	Croissance d'oxydes fonctionnels sur l'empilements GaAs/Si nano-structurées réalisés à l'IMEC . . .	135
6.1.1	Problématique de la croissance de GaAs sur Si . . .	135
6.1.2	Présentation des couches de GaAs sur Si nano-structurées réalisées à l'IMEC	136
6.1.3	Intégration de STO et de BTO sur des couches minces de GaAs/Si	136
6.1.4	Croissance de STO et de BTO sur GaAs/Si nano- structuré	137
6.2	Exploration de nouvelles stratégies pour la crois- sance de couches minces de GaAs sur des tem- plates de STO/Si	139
6.2.1	Réduction de l'énergie d'interface GaAs/STO . . .	139
6.2.2	La phase Zintl SrAl ₂ pour l'interface GaAs/STO .	141
6.2.2.1	Etude préliminaire sur substrat STO . . .	141
6.2.2.2	Croissance de SrAl ₂ sur GaAs	144

Comme on l'a vu au chapitre 1, le silicium est le substrat de base de la microélectronique. Afin de compléter les études présentées dans ce manuscrit, nous avons donc évalué un certain nombre de solutions pour l'intégration d'hétérostructures GaAs/oxydes pérovskites sur substrat de Si. Ces études sont présentées dans ce chapitre. Nous montrons notamment comment nous avons pu réaliser des couches minces de STO et de BTO sur des structures GaAs/Si réalisées à l'IMEC. Nous présentons également quelques études préliminaires visant à utiliser des composés Zintl-Klemm pour contrôler l'adhésion à l'interface entre GaAs et STO et obtenir une croissance 2D de GaAs sur des templates de STO/Si.

6.1 Croissance d'oxydes fonctionnels sur l'empilements GaAs/Si nano-structurées réalisés à l'IMEC

6.1.1 Problématique de la croissance de GaAs sur Si

La croissance de GaAs sur Si est étudiée depuis les années 80 [125–127], et les problématiques associées sont bien connues : le désaccord de maille entre ces matériaux est élevé (4%), et est encore accentué à la température de croissance du GaAs du fait de la différence de coefficient de dilatation thermique entre ces deux matériaux ($5,73 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour le GaAs et $5,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour Si). Un autre problème provient de la nature de la surface de Si(001). Décrite et analysée par STM [128, 129], la surface (001) est constituée de dimères de Si parallèles entre eux sur une même terrasse et perpendiculaire d'une marche monoatomique à la suivante ce qui génère des défauts d'antiphase dans le GaAs. Enfin, à cause de la forte énergie de l'interface GaAs/Si, le mode de croissance du GaAs sur Si est de type Vomer-Weber [130, 131] (c'est-à-dire une croissance 3D, voir partie 2.1.1.2).

Ces trente dernières années plusieurs stratégies pour la croissance de GaAs sur Si ont été développées. On peut les séparer en deux catégories :

- les stratégies visant à faire croître le GaAs directement sur substrat de Si et à limiter les effets du désaccord de maille et de forte densité de dislocation grâce à différentes techniques de recuit [132] ou en modifiant la surface de Si.
- celles utilisant une couche tampon entre le Si et le GaAs. Cette couche peut être un gradient de composition de $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ [133–135], le GaP ayant un paramètre de maille proche du Si (voir figure 1.8) ou alors un autre matériau comme le STO.

6.1.2 Présentation des couches de GaAs sur Si nanostructurées réalisées à l'IMEC

L'IMEC a étudié la croissance de GaAs sur Si ces dernières années, en développant l'approche décrite dans cette section [136, 137]. L'idée de base repose sur le masquage partiel de la surface du substrat par un matériau diélectrique (de la silice), en utilisant des motifs de type tranchées. La figure 6.1 illustre l'effet de ces tranchées diélectrique lors de la croissance du GaAs : Les dislocations et les parois d'antiphase qui se forment à l'interface et qui se propagent selon des plans non verticaux sont piégées au bord du masque, et ne se propagent donc pas dans le reste de la structure.

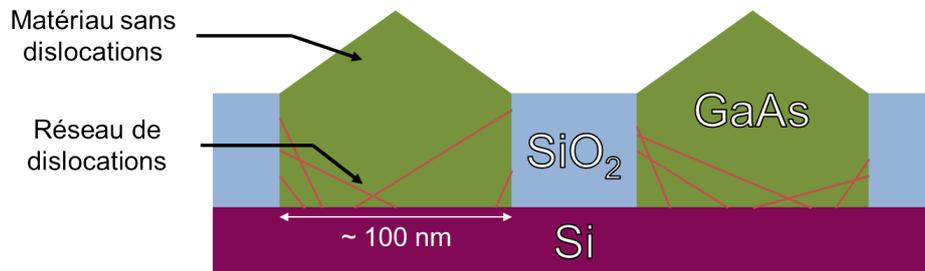


FIGURE 6.1 – Piégeage des défauts lors de la croissance de GaAs sur Si patterné.

6.1.3 Intégration de STO et de BTO sur des couches minces de GaAs/Si

L'IMEC a développé cette technique et a obtenu d'excellents résultats. Ce laboratoire nous a fourni une couche mince de GaAs épitaxiée sur Si nanostructuré (tranchées de SiO₂ espacées d'environ une centaine de nanomètres) exactement orienté (001) (sans désorientation). Nous avons étudié cette structure par diffraction de rayons X afin d'évaluer sa qualité structurale. Le diagramme de diffraction hors-plan est représenté sur la figure 6.2.a). On y voit très clairement les raies (00*l*) du Si et du GaAs.

La rocking-curve mesurée autour de la réflexion (004) du GaAs montre une largeur à mi-hauteur de 0,34°, ce qui correspond à une mosaïcité raisonnable quoique bien supérieure à celle mesurée pour des couches minces de III-V épitaxiées sur des substrats III-V. Suivant la procédure décrite dans le chapitre 4 (voir Fig.4.1), une hétérostructure à puits quantique d'InGaAs comprenant également une barrière d'AlGaAs a été réalisée par MBE à l'INL sur ce substrat.

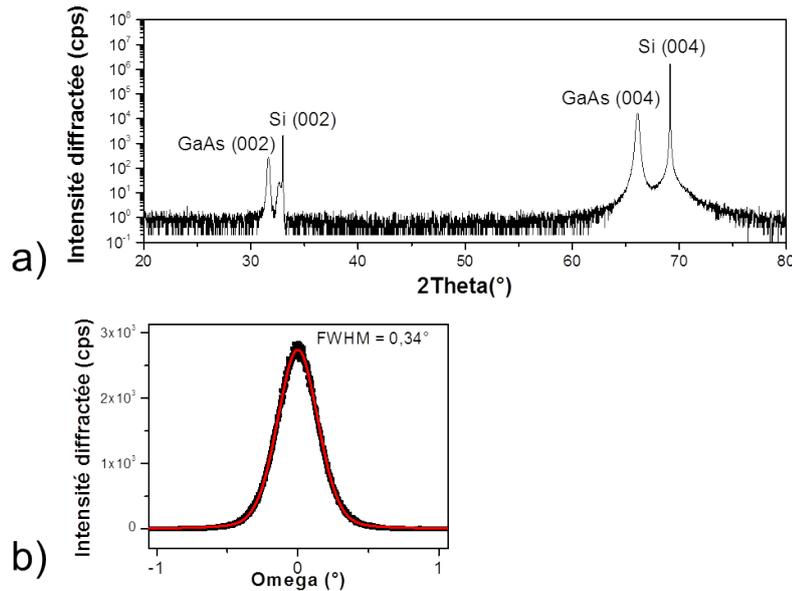


FIGURE 6.2 – a) Diagramme de diffraction relevé sur un échantillon de GaAs/Si nano-structuré réalisé à l'IMEC. b) Rocking-curve autour de la réflexion (004) du GaAs.

6.1.4 Croissance de STO et de BTO sur GaAs/Si nano-structuré

Un film de STO de 10 nm a été épitaxié sur l'hétérostructure décrite dans la section précédente en utilisant la procédure décrite au chapitre 3. Cette structure a été analysée par diffraction des rayons X (fig. 6.3.a) et b)). Ces analyses montrent que le film de STO est monocristallin et épitaxié sur le substrat de GaAs/Si. On peut aussi voir les pics correspondant au puits quantique d'InGaAs.

La figure 6.3.c) est un scan résolu autour de la réflexion STO (002). La présence de franges d'épaisseur finie atteste de la bonne qualité du film et surtout d'une excellente planéité de la surface et de l'interface. Le paramètre de maille du STO est de 3,904 Å, très proche de la valeur attendue pour le STO massif. Enfin, la largeur à mi-hauteur de la rocking-curve mesurée autour de la réflexion STO(002) (Fig.6.3.d)) est de 1,7°, correspondant à une mosaïcité légèrement plus élevée que celle typiquement mesurée pour des couches minces de STO épitaxiées sur substrat de GaAs.

Nous avons également procédé à des mesures de photoluminescence à température ambiante sur cette hétérostructure à puits quantique, mais aucun signal de PL n'a été détecté malgré l'apparente bonne qualité du puits quantique. Cette absence de photoluminescence des puits provient probablement de la présence de défauts d'antiphase dans le GaAs. La présence de tels dé-

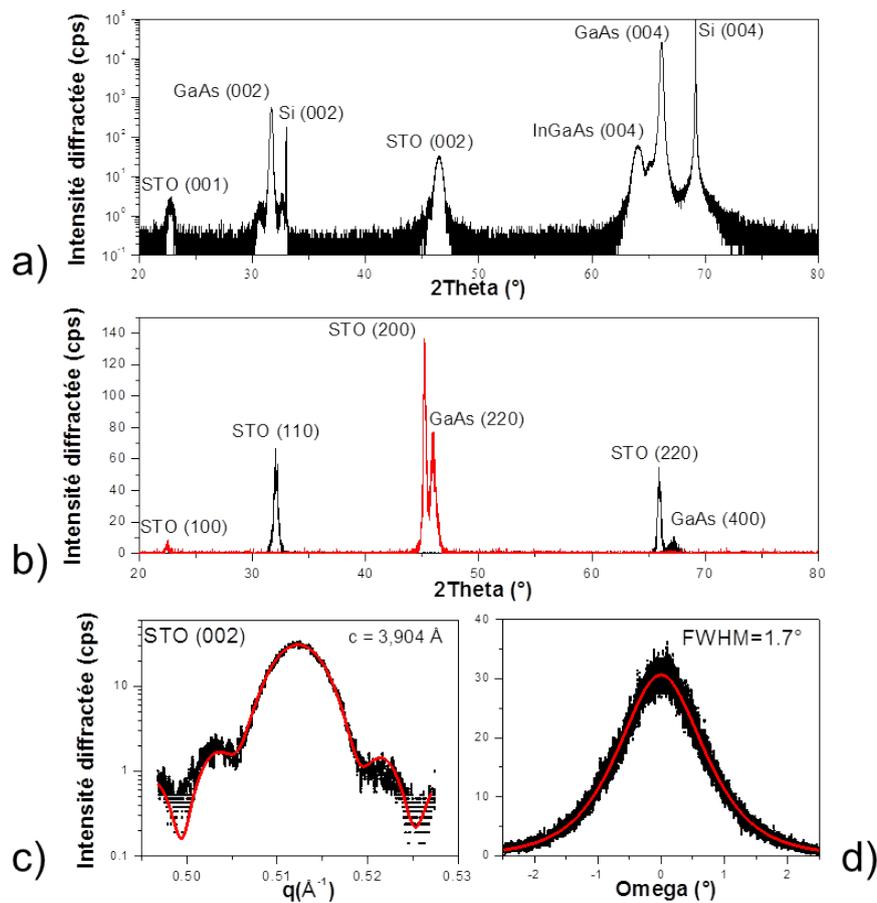


FIGURE 6.3 – a) Diagramme de diffraction des rayons X hors plan symétrique relevé sur l'échantillon de STO/GaAs/Si. b) diagrammes de diffraction des rayons X relevés dans le plan le long des azimuts (100) (courbe noire) et (110) (courbe rouge) du GaAs. c) Zoom autour de la réflexion STO(002). q désigne la norme du vecteur de diffraction. d) Rocking-curve autour de la réflexion (002) du STO.

fauts a été détectée par RHEED lors de la croissance de la structure à puits quantique (symétrie d'ordre 4 de la reconstruction de surface du GaAs au lieu de la symétrie d'ordre 2 attendue). Une croissance sur substrat de Si vicinal devrait permettre de contourner cette difficulté [138, 139] et d'obtenir un signal de PL du puits quantique. Nous sommes actuellement dans l'attente d'une telle structure en provenance de l'IMEC.

Nous avons épitaxié une couche mince de BTO de 40 nm sur l'hétérostructure décrite précédemment, et analysé l'empilement par diffraction des rayons X (Fig.6.4).

La couche de BTO présente un paramètre de maille hors-du-plan de 4,03 Å qui correspond à la valeur attendue pour le paramètre de maille le long

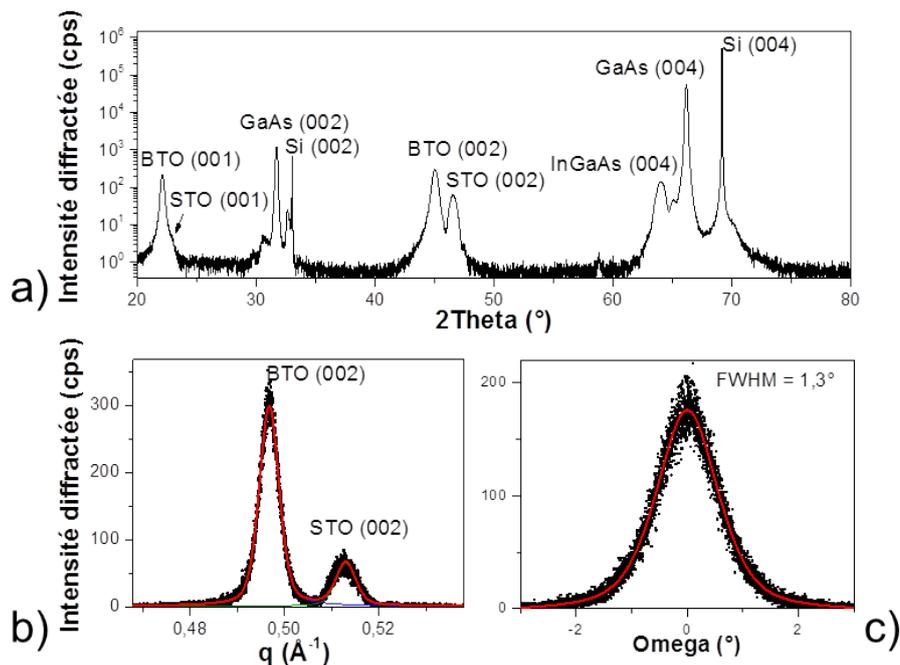


FIGURE 6.4 – a) Diagramme de diffraction hors plan symétrique de la structure BTO/STO/GaAs/Si. b) Zoom sur les réflexions (002) du STO et du BTO. c) Rocking-curve relevée autour de la réflexion (002) du BTO.

de l'axe c pour un BTO massif tétragonal. La rocking-curve mesurée autour de la réflexion (002) du BTO présente une largeur à mi-hauteur de $1,3^\circ$ ce qui est raisonnable pour une telle structure, mais près du double de la valeur obtenue pour une structure équivalente épitaxiée sur substrat GaAs (voir partie 3.3.4.3).

Les résultats présentés dans cette section sont à notre connaissance les premiers rapportant la croissance épitaxiale d'une hétérostructure combinant oxydes fonctionnels et GaAs sur substrat de Si. Ils montrent le potentiel de l'épitaxie pour la réalisation d'hétérostructures complexes combinant des matériaux hétérogènes.

6.2 Exploration de nouvelles stratégies pour la croissance de couches minces de GaAs sur des templates de STO/Si

6.2.1 Réduction de l'énergie d'interface GaAs/STO

Les chapitres précédents ont montré que la MBE d'oxydes permet la croissance de STO sur substrat GaAs et Si avec une interface semiconduc-

teur/oxyde de très bonne qualité. Tout indique dans nos expériences que le STO mouille la surface du GaAs pour donner lieu à une croissance 2D. Il serait particulièrement intéressant de pouvoir réaliser la croissance du système inverse GaAs/STO, ce qui constituerait une nouvelle stratégie pour l'intégration de GaAs sur Si via des couches tampons de STO, stratégie d'ailleurs explorée par Motorola au début des années 2000 [140], puis à l'INL avant le début de cette thèse [141, 142]. Les travaux que nous venons de citer ont cependant montré que la croissance de GaAs sur STO est fortement 3D, et que ce fort démouillage conduisait à la formation de défauts lors de la coalescence. Il est facile de comprendre la raison de ce démouillage, si l'on considère la condition de mouillage présentée dans la partie 2.1.1.1 et dont l'expression est rappelée ici :

$$\gamma_A > \gamma_B + \gamma_{B/A} \quad (6.1)$$

Avec γ_A , γ_B et $\gamma_{B/A}$ respectivement les énergies de surface du substrat A , du matériau déposé B et de l'interface. Il est alors évident que si la croissance d'un film A sur un substrat B vérifie cette condition, la croissance de B sur A ne peut alors pas la vérifier puisque $\gamma_{A/B} = \gamma_{B/A}$. Or on a vu dans la partie 2.1.4 que lors de la croissance de STO sur GaAs, la condition de mouillage était bien vérifiée. Il n'est donc pas surprenant de constater que la croissance de GaAs sur STO est 3D.

Pour obtenir une croissance 2D de GaAs sur STO et améliorer la qualité structurale des films minces de GaAs épitaxiés sur STO, il faut donc mettre en œuvre des stratégies d'ingénierie d'interface permettant d'améliorer l'adhésion (ie réduire l'énergie d'interface) entre ces matériaux. En 2012, dans un article théorique (Ref.[143]), une équipe de l'université d'Austin (Texas) a proposé pour ce faire d'utiliser *les composés intermétalliques Zintl* pour parvenir à ce résultat. Ces composés inorganiques comportent des liaisons montrant un caractère mixte covalent/ionique [49]. Ils ont été décrits pour la première fois par le chimiste allemand Eduard Zintl en 1929 [144–146]. La spécificité de ces matériaux réside dans leur structure cristalline régie par un réseau de liaisons covalentes entre les charges négatives alors que les éléments alcalins ou alcalino-terreux occupent les espaces vides sans aucun effet sur la maille. Il en résulte des composés montrant une nature de liaison à la fois covalente et ionique. Ces matériaux furent, plus tard, nommés phases Zintl du nom de leur découvreur et sont définies par deux règles :

- Elles cristallisent sous la forme de structures *sel* « non-métalliques ».
- Dans un alliage, elles contiennent la plus grande quantité de charges positives.

L'utilisation de tels composés à l'interface devrait donc, selon les calculs

présentés dans Ref.[143], permettre de réduire l'énergie d'interface en permettant une transition entre le réseau mixte ionique/covalent octaédrique de l'oxyde et le réseau fortement covalent tétraédrique du semiconducteur.

6.2.2 La phase Zintl SrAl_2 pour l'interface GaAs/STO

Les calculs DFT menés par l'équipe de Demkov de l'université d'Austin montrent que l'une de ces phase, SrAl_2 , doit permettre de réduire considérablement l'énergie d'interface entre GaAs et STO et permettre une croissance 2D du GaAs sur le STO [143, 147]. La figure 6.5 issue de la Ref.[143] montre l'hétérostructure oxyde/III-V avec l'aluminium SrAl_2 à son interface.

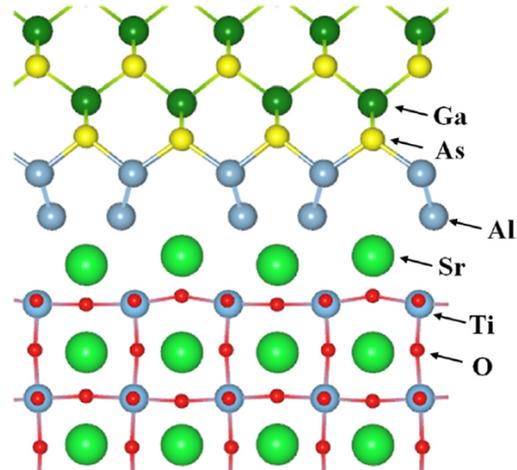


FIGURE 6.5 – Modèle théorique du système GaAs/STO avec le composé Zintl-Klemm SrAl_2 à l'interface

On voit sur la figure 6.5 que la phase Zintl se construit en remplaçant par Al l'oxygène du SrO à la surface du STO. Après l'ajout d'une deuxième couche d'Al et d'une première couche d'As se forme une maille d'AlAs permettant une transition « douce » vers le réseau du GaAs. Cette stratégie aurait permis à l'équipe de Droopad de réaliser l'intégration de semiconducteurs III-V sur Si à l'aide d'une couche tampon de STO [148]. Ces résultats ont cependant été controversés, et l'utilisation de composés Zintl n'avait pas été mentionnée à l'époque.

Sur la base de ces travaux théoriques et de cette idée, nous avons procédé à un certain nombre d'études préliminaires visant à utiliser des composés Zintl SrAl_2 à l'interface entre GaAs et STO dans le but d'obtenir une croissance 2D du GaAs sur l'oxyde. Ces études sont relatées dans la section suivante.

6.2.2.1 Etude préliminaire sur substrat STO

Nous avons dans un premier temps cherché à réaliser une interface de type Zintl telle que décrite sur la figure 6.6 sur un substrat STO. Pour cela, la première étape est le dépôt d'une monocouche de Sr sur une surface de STO terminé par un plan TiO_2 . Nous avons choisi de réaliser cette étape à $500\text{ }^\circ\text{C}$. Cette étape est rendue facile grâce aux reconstructions spécifiques des

deux terminaisons Sr et Ti qu'il est possible de suivre au RHEED. Les images RHEED de gauche sur la figure 6.6 montrent la surface d'un substrat de STO terminée par un plan TiO_2 (obtenue après traitement chimique au HF et traitement thermique sous ultra-vide). La surface présente une reconstruction $\times 2$ suivant l'azimut $[100]$ qui est la signature de la surface $\text{STO}:\text{TiO}_2$.

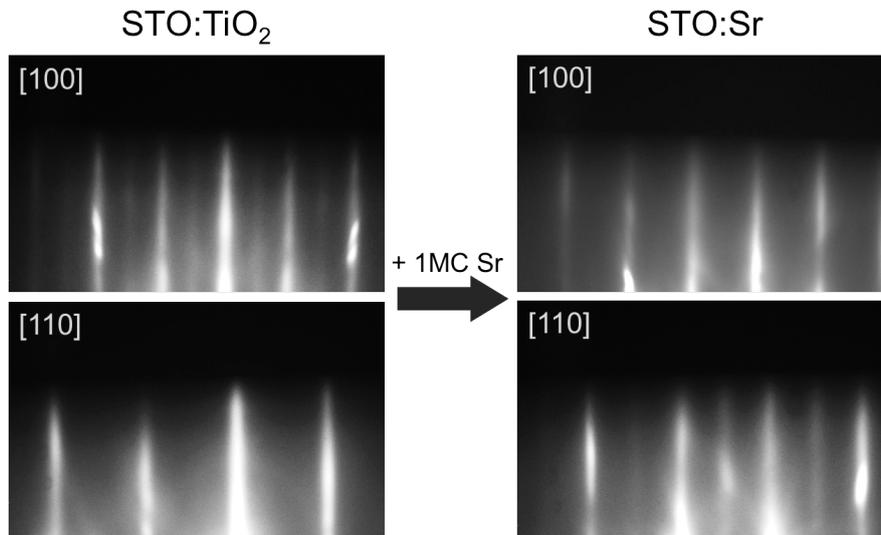


FIGURE 6.6 – Clichés RHEED suivant les azimuts $[100]$ et $[110]$ d'une surface de STO terminée par un plan TiO_2 avant et après dépôt d'une monocouche de Sr

Lorsqu'une monocouche de Sr est ajoutée par MBE sur cette surface, la reconstruction sur l'azimut $[100]$ disparaît progressivement et une reconstruction $\times 2$ apparaît alors sur l'azimut $[110]$ comme on le voit sur les images RHEED de droite de la figure 6.6. Grâce aux reconstructions de surface et aux RHEED, il est possible d'obtenir une monocouche de Sr. Sur cette monocouche de Sr, nous avons ensuite ajouté 2 monocouches d'Al à $250\text{ }^\circ\text{C}$, ce qui correspond dans nos conditions de croissance à un dépôt de 40 s. Nous avons analysé cet échantillon par photoémission sans passage à l'air grâce à notre équipement XPS *in-situ*. Les niveaux de cœur O1s, Sr3d et Al2p sont représentés en rouge sur la figure 6.7. Le niveau de cœur Al2p présente deux contributions, l'une correspondant à l'Al métallique et une seconde à plus haute énergie de liaison à un oxyde d'Al (AlO_x). On retrouve la signature de la présence de cet oxyde d'Al sur le niveau de cœur O1s.

Cet échantillon a été recuit à 420°C sous ultra-vide et à nouveau analysé par XPS. Les niveaux de cœur sont présentés en bleu sur la figure 6.7. Le pic de photoémission correspondant à l'Al métallique a totalement disparu et il ne reste plus que de l' AlO_x . L'oxygène du STO diffuse lors du dépôt de l'Al et oxyde ce dernier. Ce phénomène est comme attendu amplifié par

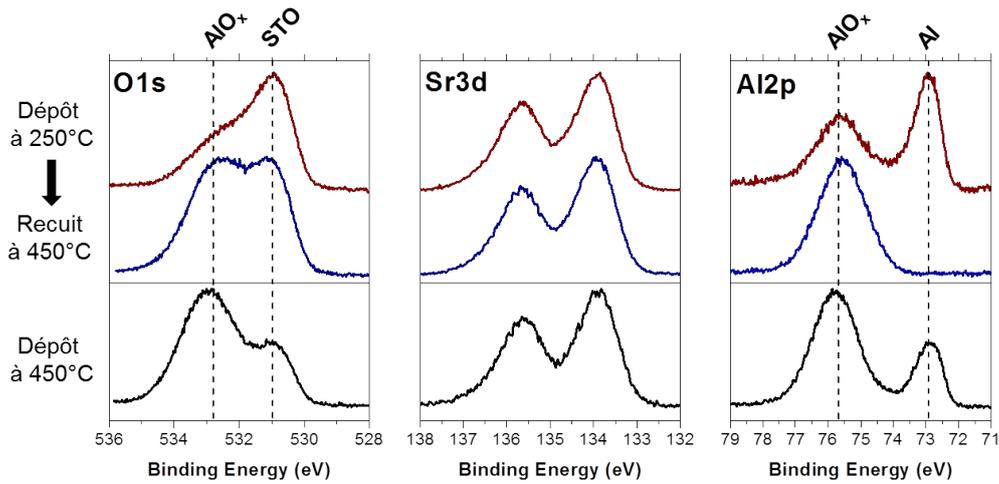


FIGURE 6.7 – Spectres XPS des niveaux de cœur O1s, Sr3d et Al2p après dépôt de deux monocouches d’Al sur STO terminé Sr. Courbes rouge : spectres relevés après dépôt à 250 °C. Courbes bleues : spectres relevés après recuit à 420 °C sous ultravide. Courbes noires : spectres relevés sur un échantillon identique pour lequel le dépôt d’Al a été réalisé à 420°C.

un recuit. Un dépôt direct d’Al à la température de 420°C a également été réalisé, les courbes de photoémission sont représentées en noir sur la figure 6.7. Le constat est le même, l’oxygène diffuse dans la couche d’Al déposée. Cependant la diffusion est moins importante qu’après recuit car il reste une composante Al métallique. Cette formation d’AlO_x par diffusion de l’oxygène provenant du substrat empêche la fabrication de la phase Zintl désirée, qui ne comprend pas d’oxygène. Afin de tenter de l’éviter, nous avons codéposé l’Al et l’As sur le STO terminé Sr, en espérant former l’alliage AlAs et éviter ou limiter la réaction de l’Al avec l’oxygène.

Pour cela, nous avons utilisé la procédure de préparation de la surface de STO terminée Sr exposée précédemment. Nous avons ensuite déposé une monocouche d’Al (sans As) à basse température (260 °C). Des mesures d’XPS ont été réalisées et sont présentées sur la figure 6.8 (courbes noires). Le pic du niveau de cœur Al2p est large et structuré ce qui correspond bien à un composé de surface/d’interface qui est à la limite entre deux environnements différents. Ces deux environnements peuvent être d’une part l’Al interagissant avec le substrat, et d’autre part l’Al de surface.

Sur cette monocouche d’Al nous avons ensuite déposé environ 5 monocouches d’AlAs (20 s de croissance), sous une pression partielle d’As de $4,5 \times 10^{-7}$ Torr. Les spectres XPS en vert sur la figure 6.8 confirment la présence de ces deux éléments. L’As3d est à sa position métallique (pas d’oxyde d’As détecté) alors que l’Al2p semble légèrement décalé vers des énergies de liaisons

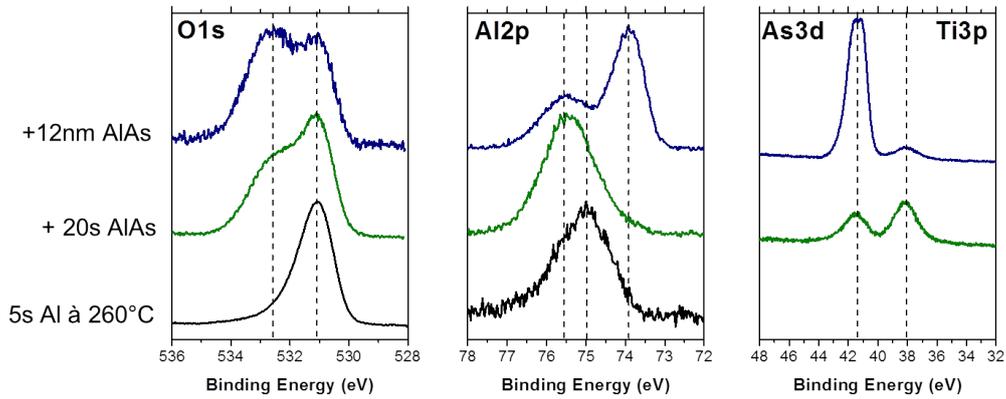


FIGURE 6.8 – Spectres XPS des niveaux de cœur O1s, Al2p, As3d et Ti3p à différentes étapes de croissance d'un film d'AlAs sur STO : courbes noires : après dépôt d'une monocouche d'Al à 260°C, courbes vertes : après dépôt de 5 monocouches d'AlAs, et courbes bleues : après dépôt de 12 nm d'AlAs.

plus élevées ce qui laisse penser qu'il s'est peut-être partiellement oxydé. On peut cependant constater que cette oxydation est beaucoup moins forte que dans le cas de la figure 6.7 où l'Al a été déposé seul sans As, ce qui montre que la présence d'As permet de limiter l'oxydation de l'Al. L'oxydation de l'Al est confirmée si l'on considère l'échantillon pour lequel la couche d'AlAs a été épaissie à 12 nm, en utilisant une température de croissance de 450°C. Deux composantes apparaissent clairement dans le niveau de cœur Al2p, l'une provenant d'atomes d'Al oxydés, et l'autre d'atomes d'Al liés à de l'As.

La forte affinité de l'Al pour l'oxygène qui nous a permis dans le chapitre précédent de limiter la diffusion de l'oxygène dans un substrat de GaAs lors de la cristallisation du PZT est, dans le cas présent, un véritable problème pour la réalisation d'une interface de type Z-K sur STO. Dans la suite de ces études, il pourrait être intéressant de viser la réalisation d'autres interfaces Z-K moins réactives à l'oxygène, comme par exemple la phase SrGe₂.

6.2.2.2 Croissance de SrAl₂ sur GaAs

En parallèle des essais de croissance sur STO, on a voulu réaliser une couche de SrAl₂ suffisamment épaisse pour servir de référence en XPS et permettre de calibrer les flux des cellules Sr et Al afin d'obtenir la stœchiométrie désirée. Pour éviter les problèmes d'oxydation de l'Al décrits dans la section précédente, nous avons réalisé cette croissance sur substrat de GaAs, et tenté la fabrication de l'interface « inverse » Al₂Sr. Sur une surface de GaAs reconstruite (2x4), nous avons déposé à 450°C de l'Al jusqu'à disparition de la reconstruction, les images RHEED correspondant à cette étape sont présen-

tées sur la figure 6.9. On fait l’hypothèse qu’à ce point on a un recouvrement total de la surface de GaAs soit une monocouche d’Al. En déposant à nouveau la même quantité d’Al à la même température on obtient deux monocouches. A ce stade, les raies du substrat sont toujours visibles sur les images RHEED, mais elles sont moins nettes et le fond est devenu légèrement plus prononcé.

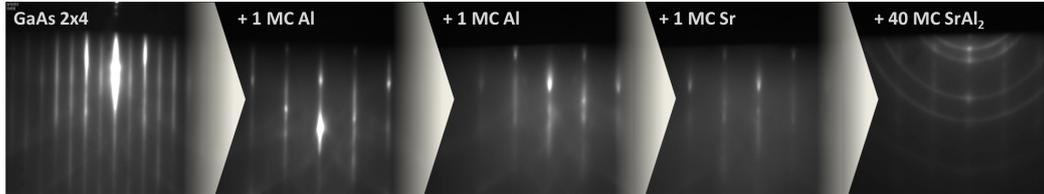


FIGURE 6.9 – Clichés RHEED pris à différentes étapes de la croissance d’une couche de SrAl₂ sur GaAs (azimut GaAs [100])

A la suite de ces deux monocouches d’Al on ajoute, toujours à la même température, une quantité de Sr équivalente à une monocouche de STO (principe de la calibration des flux décrite en annexe). L’image RHEED correspondante sur la figure 6.9 présente un fond légèrement plus brillant que la précédente. Nous avons ensuite poursuivi la croissance de SrAl₂ en codéposition à 450°C. Nous avons observé une persistance des raies de diffraction RHEED jusqu’à ce qu’une trentaine de monocouches soient déposées. Ceci montre qu’il est possible de déposer plusieurs monocouches de SrAl₂ épitaxié et monocristallin sur GaAs. A partir de 30 monocouches environ, des anneaux apparaissent sur les diagrammes RHEED sans que les raies ne disparaissent comme on peut le voir sur la dernière image de la figure 6.9.

Ainsi après que l’équivalent d’environ 40 monocouches de SrAl₂ ait été déposé sur GaAs, on obtient un film composé d’un monocristal orienté sur le substrat de GaAs et d’un polycristal. Cet échantillon a été ensuite transféré sous vide vers le spectromètre XPS *in-situ*. Les niveaux de cœur Sr3d et Al2p sont représentés sur la figure 6.10. La forme du doublet Al2p est caractéristique d’un métal ou d’un alliage intermétallique¹. La courbe rouge représente la déconvolution par un doublet de Doniach-Sunjic [149]. Une seule composante est relevée qu’on attribue à SrAl₂.

La déconvolution du pic de photoémission Sr3d se fait à l’aide de deux doublets ce qui signifie que le Sr est présent dans deux environnements différents. La contribution à plus basse énergie est attribuée au Sr métallique et la seconde à Sr dans l’environnement SrAl₂. Ceci peut être mis en relation

1. Une partie de l’énergie des photons incident est dissipée dans l’interaction avec les électrons peuplant la bande de conduction, ce qui engendre une dissymétrie du pic de photoémission

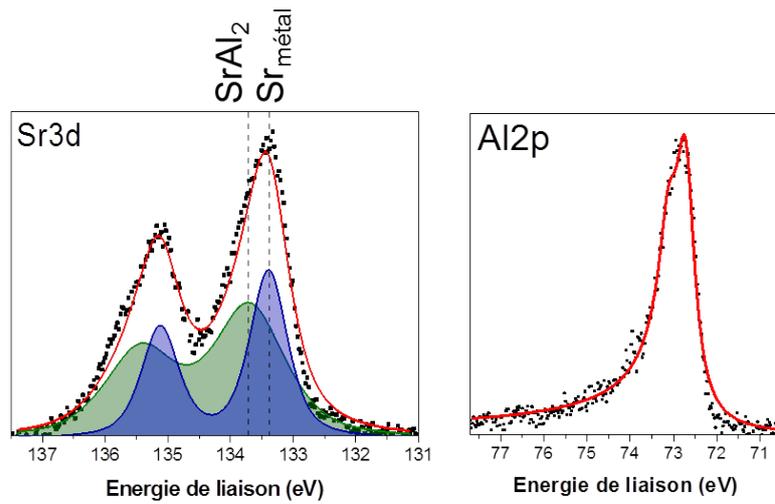


FIGURE 6.10 – Spectres XPS des niveaux de cœur Al2p et Sr3d d’une couche de SrAl₂ d’environ 40 monocouches déposée sur substrat GaAs

avec l’observation faite en RHEED de la coexistence d’un matériau épitaxié et de matériau polycristallin. 6.9. On peut ainsi supposer que la croissance a été réalisée avec un excès de Sr, que la phase épitaxiée correspond à du SrAl₂ et que la phase polycristalline correspond à du Sr de surface ayant ségrégué.

Cette étude préliminaire de la croissance de SrAl₂ sur GaAs est prometteuse car elle montre la possibilité de réaliser un tel alliage monocristallin, 2D et épitaxié sur ce substrat, ce qui suggère une bonne compatibilité cristallographique et chimique entre ces matériaux et laisse supposer une bonne adhésion à l’interface entre STO et GaAs grâce au « traitement » SrAl₂. Ces études vont être poursuivies en essayant d’optimiser la calibration des flux et en étudiant systématiquement l’effet de la température de croissance.

Les résultats présentés ici illustrent les difficultés liées à la croissance d’une phase Zintl sur substrat oxyde. Il y a tout d’abord le problème de la diffusion de l’oxygène dès les premières monocouches d’Al déposées sur STO, qui conduit à une oxydation parasite de l’Al. Pour contourner cette difficulté, il est possible d’utiliser une autre phase Zintl utilisant des éléments moins réducteurs, comme SrGe₂ par exemple. Ces études seront poursuivies à l’INL par Louise Fouquat, dans le cadre de sa thèse.

Conclusion

L'objectif de cette thèse était de démontrer la possibilité de combiner semi-conducteurs III-V et oxydes fonctionnels au sein d'une structure monolithique en vue de développer de nouvelles fonctionnalités.

Ces travaux s'inscrivent dans un contexte de diversification nécessaire des fonctionnalités intégrées sur une même puce pour le développement de la micro-optoélectronique, et proposent une voie originale pour combiner, par épitaxie et sous forme d'hétérostructures, des matériaux particulièrement intéressants d'un point de vue applicatif. Les semiconducteurs III-V présentent en effet des propriétés opto-électroniques remarquables, et les oxydes fonctionnels sont également des matériaux clés de par la variété de leurs propriétés physiques. L'intégration d'oxydes fonctionnels sur Si par épitaxie fait depuis plusieurs années l'objet de nombreuses études, à l'INL notamment. En particulier, la croissance de STO sur ce substrat a atteint un niveau de contrôle avancé permettant de réaliser des films minces de très bonne qualité et ce malgré la forte hétérogénéité qui existe entre ces deux matériaux.

La première étape a donc été de réaliser la croissance épitaxiale de STO sur GaAs par MBE. L'étude de l'interface STO/GaAs en photoémission et TEM a permis de montrer la nécessité d'ajouter une demie monocouche de Ti avant croissance du STO. On a pu montrer que cette couche permettait d'empêcher la formation d'un alliage GaTi qui dégrade la qualité de la couche de STO. Il a ainsi été possible de procéder à la croissance de couches minces de STO par MBE et d'en étudier en détail les mécanismes de formation. Les études comparatives menées sur la cristallisation du STO sur Si et sur GaAs ont apporté un éclairage nouveau sur les mécanismes mis en jeu. Tout d'abord, il est nécessaire, dans les deux cas, de débiter la croissance dans des conditions peu oxydantes (basse pression d'oxygène et basse température) et de recuire ensuite les échantillons sous UHV afin que les films de STO cristallisent. Grâce à des expériences de photoémission résolues en temps réalisées sur la ligne TEMPO du synchrotron Soleil, il a été possible de suivre l'évolution des environnements chimiques des différents atomes lors de l'étape de cristallisation, tant sur GaAs que sur Si. Au fur et à mesure que la température de recuit augmente, le STO initialement amorphe passe par une

phase de démixtion au cours de laquelle se forment des domaines SrO et des domaines TiO₂. A plus haute température, le TiO₂ « réintègre » la maille de STO en s'insérant au front de cristallisation du STO enrichi en Sr, donnant lieu à la cristallisation de l'alliage. Nous avons également pu observer que ce mécanisme de cristallisation s'accompagnait, sur substrat de GaAs, d'un changement de nature de l'interface STO/GaAs : cette interface est de type As-Ti avant cristallisation, et devient de type As-Sr en fin de cristallisation.

Tous ces éléments permettent, outre l'amélioration la compréhension des phénomènes physique liés à la cristallisation des oxydes pérovskites sur substrat semiconducteur, d'établir un procédé de croissance par MBE de couches de STO de bonne qualité. Bien que les films déposés sur GaAs restent encore de bien moins bonne qualité que ceux déposés sur Si, on a pu montrer qu'ils pouvaient parfaitement servir de pseudo-substrat permettant l'intégration d'oxydes fonctionnels sur semiconducteurs III-V.

Pour démontrer l'efficacité de notre procédé, nous avons choisi d'intégrer une couche de PZT ferroélectrique sur une hétérostructure III-V comprenant un puits quantique d'InGaAs. Les premiers essais, peu concluant, ont conduit à une forte dégradation du puits quantique pendant la croissance du PZT. Pour comprendre l'origine de cette dégradation, spécifique aux substrats de GaAs, nous avons procédé à une étude comparative de la cristallisation du PZT sur différents substrats (STO, Si, GaAs). A l'aide de mesures de diffraction menées in-situ pendant le recuit de cristallisation du PZT ainsi que de l'analyse d'images TEM (en collaboration avec le LPN) à différentes étapes de la cristallisation du PZT on a pu observer que de nombreux phénomènes de diffusion avaient lieux entre les différentes couches de l'hétérostructure. En particulier, on observe une forte diffusion de l'oxygène vers le III-V pendant le recuit. Cet oxygène réagit avec l'As pour former des oxydes d'As très volatils qui en désorbant réagissent avec le Pb et le Sr présents dans l'hétérostructure d'oxydes, conduisant à une forte détérioration de l'ensemble de la structure.

Pour pallier cette difficulté, nous avons mis au point en collaboration avec l'IEF un procédé de croissance du PZT moins oxydant, par PLD. De plus, nous avons éloigné le puits quantique de l'interface oxyde/GaAs, et enfin nous avons placé une barrière de diffusion d'AlAs entre cette interface et le puits, afin que le front d'oxydation n'atteigne pas ce dernier. Ces optimisations du procédé de croissance ainsi que du design de la structure ont permis de réaliser une couche de PZT ferroélectrique sur une structure à puits quantique InGaAs/GaAs tout en préservant l'intégrité d'un puits quantique.

Afin de faire un pas de plus vers la réalisation d'un dispositif multifonctionnel épitaxié combinant oxydes et semiconducteur, nous avons développé le design et la fabrication d'un émetteur accordable et bistable basé sur une

hétérostructure PZT/STO/InGaAs/GaAs. Ce composant doit exploiter les contraintes générées par l'application d'une tension au PZT piézoélectrique pour modifier la longueur d'émission du puits d'InGaAs, par transfert de ces contraintes à la structure III-V. Nous avons mis au point l'ensemble des étapes de microfabrication du dispositif en étroite collaboration avec l'IEF. Malgré la co-existence dans la structure d'une ferroélectricité bien marquée du PZT et d'une photoluminescence nette du puits quantique, aucun effet d'un champ électrique externe appliqué au PZT la longueur d'onde d'émission du puits ou simplement son état de contrainte n'a été observé. Ceci a été attribué à un design « dans le plan » inadapté du dispositif, et un autre design améliorant la polarisation de la couche de PZT est envisagé et en cours de réalisation.

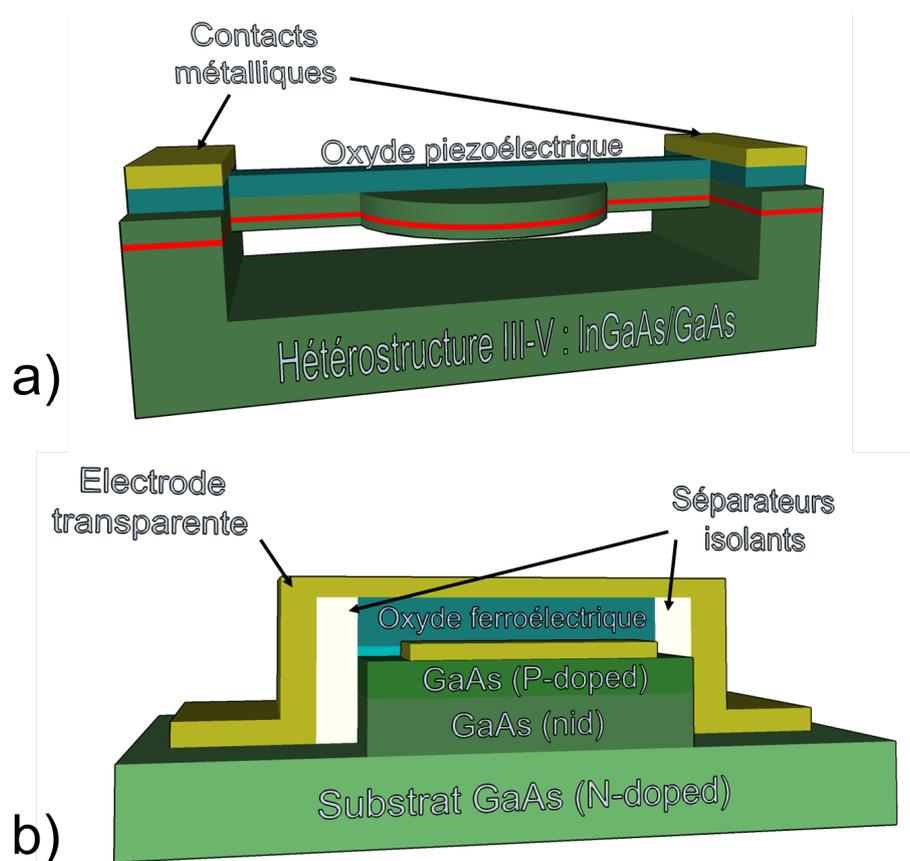


FIGURE 6.11 – Dispositifs à base d'hétérostructure oxydes fonctionnels/semiconducteurs III-V. a) Microdisque laser accordable b) Mémoire opto-électronique non-volatile (NVEOM)

L'ensemble des résultats de cette thèse tendent à montrer la possibilité d'intégrer des oxydes fonctionnels sur des hétérostructures III-V via une couche tampon de STO déposée par MBE. Les applications qui en découlent sont potentiellement nombreuses et on a voulu montrer dans ces travaux l'intérêt de coupler les propriétés ferroélectriques d'un oxyde avec les propriétés

optiques d'un alliage III-V. Bien que des difficultés aient été rencontrées lors de la réalisation et de la caractérisation du dispositif visé, les résultats obtenus n'en sont pas moins prometteurs et ouvrent la voie au développement de nouvelles fonctionnalités en opto-électronique. A partir de ce principe de couplage il est possible d'envisager différentes applications. Il est par exemple possible de modifier le dispositif présenté dans cette thèse pour un réaliser un laser accordable à microdisque (voir figure 6.11.a)). Il est également possible d'exploiter la ferroélectricité du PZT pour réaliser une mémoire optique non-volatile avec une structure similaire à celle illustrée sur la figure 6.11.b). Exposée à un laser, la jonction PiN absorbe les photons et génère un photocourant. Une résistance externe placée entre les deux électrodes permet alors de créer une différence de potentiel de part et d'autre de l'oxyde ferroélectrique. Si le champ électrique ainsi créé est plus grand que le champ coercitif de l'oxyde, il est possible de modifier la polarisation du film ferroélectrique. La lecture et l'effacement de l'état de la polarisation se fait de façon électrique en appliquant un champ plus faible ou inverse. On a ainsi une mémoire opto-électronique non volatile.

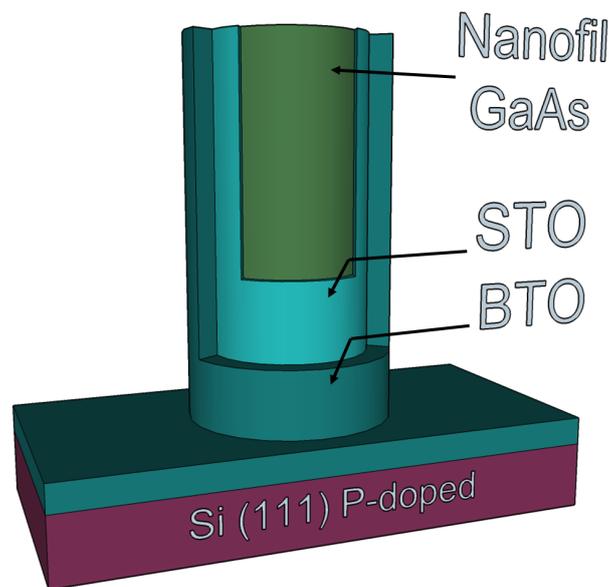


FIGURE 6.12 – Nanofil cœur de GaAs et coquille de BTO sur substrat Si

Enfin les travaux de thèse de Xin Guan à l'INL ont permis de réaliser des structures cœur/coquille à base de nanofils de GaAs et d'une coquille de pérovskite comme décrit sur la figure 6.2.2.2[150]. Ces nanostructures, réalisées en exploitant certains procédés décrits dans le présent manuscrit, devraient, à terme, permettre de réaliser par exemple des transistors à effet de champ dans lesquels le GaAs aurait le rôle de canal et le STO de diélectrique *high-k*.

En conclusion, si de nombreux efforts restent encore à faire afin d'améliorer les procédés de croissance et de fabrication d'hétérostructures oxydes fonctionnels/semiconducteurs III-V, les résultats décrits dans ce manuscrit permettent d'ores et déjà d'envisager de nombreuses applications basées sur des fonctionnalités innovantes. Ils ont en particulier permis de mieux comprendre les mécanismes de croissances et les phénomènes en jeu propre au substrats III-V. Pour poursuivre ces travaux il faudrait continuer d'améliorer les conditions de croissance épitaxiale, développer de nouveaux design et de nouveaux composants et enfin d'envisager leur intégration sur Si.

Annexe

Liste des abréviations et acronymes

BTO :	BaTiO ₃ titanate de barium
DRX :	Diffraction de Rayons X
EDX :	<i>Energy-Dispersive X-ray</i>
GPA :	<i>Geometric Phase Analysis</i>
HAADF :	<i>High Angle Annular Dark Field</i>
LSMO :	(La,Sr)MnO ₃ manganate de lanthane strontium
IBE :	Gravure ionique (<i>Ion Beam Etching</i>)
MBE :	Epitaxie à jet moléculaire (<i>Molecular Beam Epitaxy</i>)
PL :	Photoluminescence
PLD :	Dépôt par ablation laser (<i>Pulsed Laser Deposition</i>)
PZT :	Pb(Zr,Ti)O ₃ titano-zirconate de plomb
RHEED :	<i>Reflection High-Energy Electrons Diffraction</i>
RSM :	Cartographie de l'espace réciproque (<i>Reciprocal Space Mapping</i>)
RTA :	<i>Rapid Thermal Annealing</i>
SF :	Faute d'empilement (<i>Stacking-Fault</i>)
SIMS :	Spectroscopie de masse (<i>Secondary Ion Mass Spectroscopy</i>)
(S)TEM :	<i>(Scanning) Transmission Electron Microscope</i>
STO :	SrTiO ₃ titanate de strontium
XPS :	Spectroscopie de photoélectrons (<i>X-ray Photoemission Spectroscopy</i>)
Z-K :	Zintl-Klemm

L'épitaxie à jet moléculaire à l'INL

Réacteur MBE d'oxydes

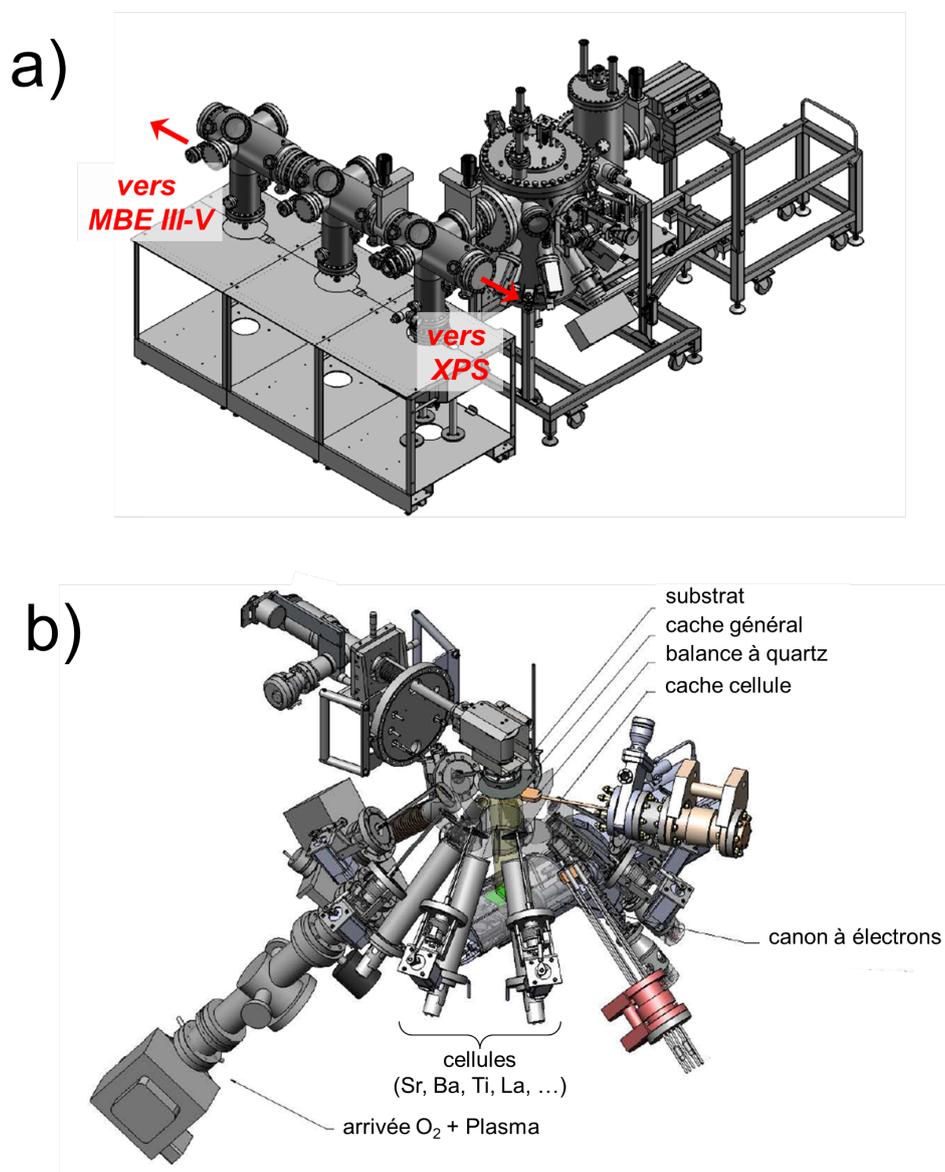


FIGURE A.1 – Réacteur MBE dédié à la croissance d'oxydes a) vue extérieure
b) vue éclatée

La croissance par MBE d'oxydes se fait sur un réacteur RIBER COMPACT 21 modifié, il est relié sous ultra-vide d'un côté à un réacteur MBE RIBER 32 dédié à la croissance des composés III-V et de l'autre à une chambre d'analyse XPS comme illustré sur la figure A.1.a). La vue éclatée de la figure A.1 montre les différents éléments composant le réacteur. La chambre peut contenir jusqu'à 8 cellules à effusions avec un « cache cellule » à chaque extrémité permettant de masquer le flux de la cellule. Il est également pos-

sible d'isoler l'échantillon grâce un « cache général » placé au centre de la chambre.

L'oxygène arrive sous forme moléculaire dans une préchambre qui permet une première régulation de la pression d'O₂. Cette préchambre est reliée au réacteur par une vanne papillon dont le pourcentage d'ouverture permet de réguler la pression dans la chambre.

Mesure de flux

Il est possible de mesurer la pression dans la chambre ainsi que les flux provenant de chaque cellule grâce à une jauge Bayard-Alpert qui peut prendre la place de l'échantillon. Ces jauges - décrites sur la figure A.2.a) - sont composées d'un filament qui émet des électrons ; ces électrons ionisent les espèces gazeuses environnantes qui sont alors attirées par la grille collectrice. Le courant ainsi générée est proportionnel à la pression. Ce dispositif est le plus utilisé en MBE et permet de mesurer précisément des pression comprises entre 10^{-1} et 10^{-10} torr.

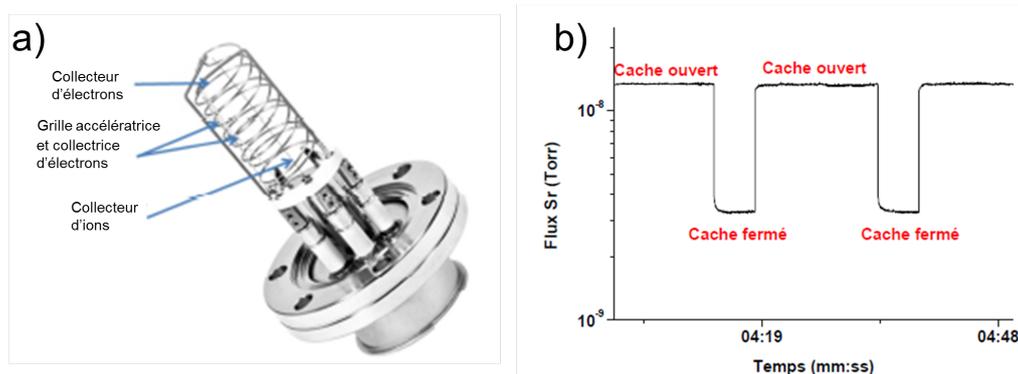


FIGURE A.2 – a) Jauge Bayard-Alpert b) exemple de mesure d'un flux de Sr

La pression dans la chambre lorsque toutes les cellules sont fermées (on parle alors de vide de base) est comprise entre quelques 10^{-10} torr et 1×10^{-9} torr (pour une utilisation régulière du réacteur). A l'ouverture d'un cache d'une cellule la pression au niveau de la jauge augmente. Le flux de la cellule en question est alors la différence entre la pression avant et après ouverture des caches. La mesure d'un flux de Sr est donnée sur la figure A.2, on peut lire que la différence de pression mesurée entre cache ouvert et cache fermé est de $1,16 \times 10^{-8}$ torr de Sr. Ces valeurs de flux servent de références pour la croissance mais ne donne en aucun cas la quantité déposée d'un élément. De plus pour deux éléments donnés, une valeur de flux égale ne signifie pas une composition 1:1. Il est donc nécessaire de calibrer la croissance de chaque matériau que l'on souhaite déposer.

RHEED et calibration STO

Le RHEED (*Reflective High Energy Electron Diffraction*) est la technique de caractérisation *in-situ* la plus couramment utilisée sur les bâtis d'épitaxie à jet moléculaire. Le principe de cette technique, décrit sur la figure A.a), est proche de celui de la diffraction de rayons X par un cristal (voir chapitre 2). La différence majeure entre ces deux techniques est que le faisceau d'électrons est fortement réfléchi du fait des fortes interactions inélastiques entre matière et électrons.

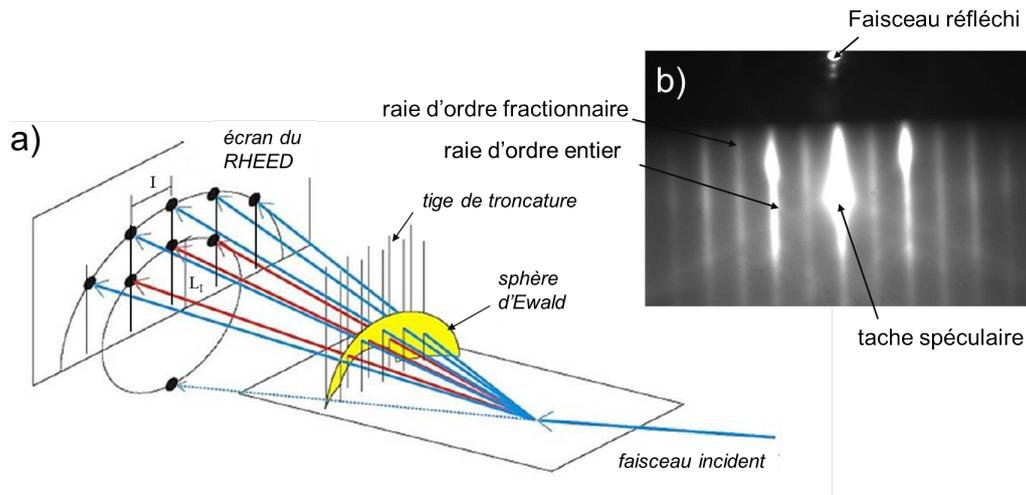


FIGURE A.3 – a) Principe du RHEED b) exemple d'image RHEED d'une surface de GaAs(001) suivant l'azimut [100]

Un faisceau d'électrons de haute énergie ($\sim 30kV$) est envoyé en incidence rasante sur l'échantillon (avec un angle proche de 1°). La profondeur de pénétration alors d'environ une dizaine d'Angströms, ce qui rend cette technique très sensible aux reconstructions de surface. Dans le cas d'un film 2D monocristallin on obtient une image de diffraction similaire à celle de la figure A.b). Sur cette image, on voit des raies verticales résultat de l'intersection entre le réseau réciproque du cristal et la sphère d'Ewald. Entre ces raies intenses, des raies de reconstructions moins intenses proviennent du réseau de reconstruction n fois plus grand que la maille cristalline dans l'espace réel (donc $\frac{1}{n}$ fois dans l'espace réciproque).

Il est possible grâce à cette technique d'évaluer :

- le mode de croissance (2D ou 3D)
- la qualité cristalline (mono/poly-cristallin, rugosité)
- les reconstructions de surface
- la vitesse de croissance

Ce dernier point repose sur le principe des oscillations RHEED décrites sur la figure A.4. Lorsque les éléments sont déposés sur une surface N , le désordre

sur cette surface augmente et l'intensité RHEED. Lorsque la moitié d'une monocouche est déposée, l'intensité atteint son minimum, à la suite de quoi, la formation de la couche $N+1$ entraîne une augmentation de l'intensité. Un maximum est de nouveau atteint lorsque la couche $N+1$ est entièrement formée. Ainsi le temps écoulé entre deux maximums successifs correspond au temps de croissance d'une monocouche.

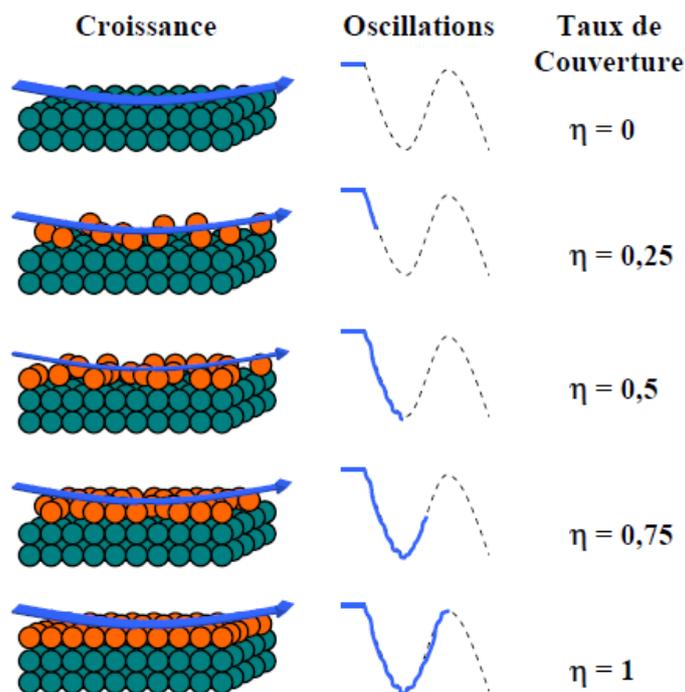


FIGURE A.4 – Principe des oscillations de l'intensité RHEED servant à la calibration des flux de Sr, Ti pour la croissance de STO

La calibration des flux pour la croissance de STO se fait via la croissance de STO sur un substrat STO suivi en RHEED. Il est ainsi possible de suivre les raies et l'état de la surface de la couche pendant sa croissance et d'ajuster les flux de chaque élément. En effet la surface de STO terminée TiO_2 présente une reconstruction $\times 2$ sur l'azimut $[100]$ alors la surface terminée SrO présente une reconstruction $\times 2$ sur l'azimut $[110]$. L'apparition d'une de ces deux reconstructions signifie qu'il y a un excès de l'élément Sr ou Ti. En réduisant ou augmentant les températures des cellules à effusion il est ainsi possible de calibrer les flux afin d'obtenir une couche de STO à la bonne composition.

Environnements Sr dans les spectres XPS

La résolution des spectres XPS du niveau de cœur Sr3d du STO révèle la présence de trois composantes comme on peut le voir sur la figure A.5.

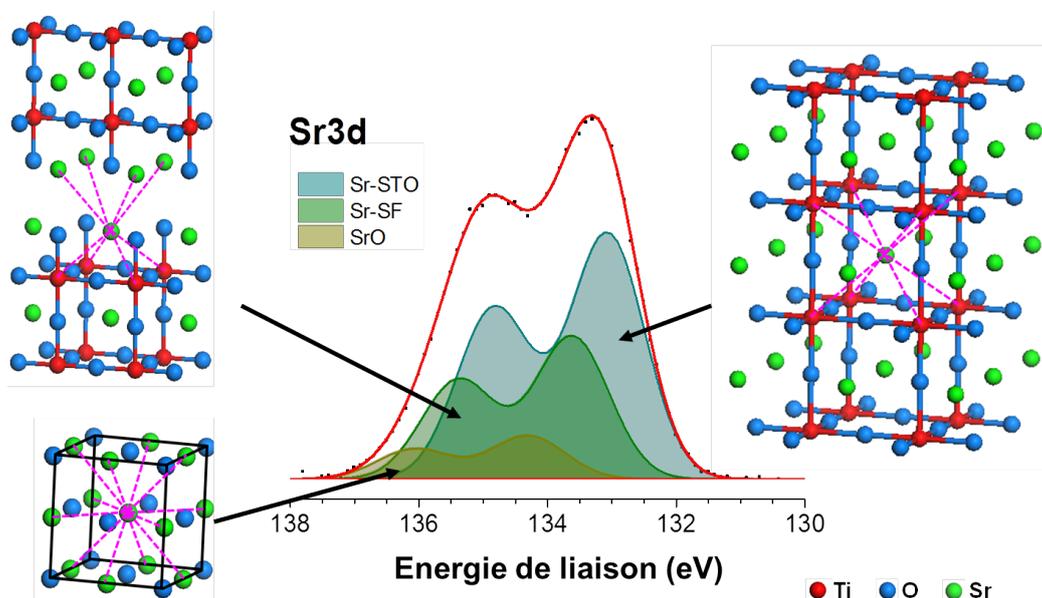


FIGURE A.5 – Deconvolution du niveau de cœur Sr3d. Schémas des mailles de SrO et de STO avec et sans faute d'empilement (SF)

Les trois composantes correspondent à autant d'environnements différents dans lequel se trouve l'élément Sr dans le STO. Tout d'abord, on trouve le Sr dans une configuration STO dans laquelle chaque atome de Sr est entouré par 8 atomes de Ti. Une seconde composante est attribuée au Sr dans une configuration SrO avec 12 atomes de Sr comme plus proches voisins et peut provenir d'îlots de surface visibles en RHEED dus à la ségrégation du Sr. Enfin, une dernière contribution provient de défauts dans le cristal de STO qui sont nommées fautes d'empilement ou *stacking faults* (SF) et sont visibles en TEM.

L'image STEM-HAADF de la figure A.6.a) montre une faute d'empilement SrO (010), c'est à dire qu'un plan SrO (010) a été ajouté au cristal. L'ajout de ce plan supplémentaire de SrO entraîne un décalage de la maille de STO d'une distance interatomique $d(110)$ suivant l'axe [101] comme illustré sur le schéma de la figure A.6.b). Il est possible de vérifier la présence de ces fautes d'empilements en faisant un bilan des quantités de matières mesurée par XPS. La présence d'une faute d'empilement a pour conséquence que deux plans SrO se retrouvent en configuration SF comme décrit sur la figure A.6.c). Ainsi la proportion de chaque contribution devra satisfaire la relation $N_{Ti-STO} = N_{Sr-STO} + \frac{N_{Sr-SF}}{2}$. Cette démarche est celle appliquée

dans le chapitre 3 afin de connaître la composition d'un film de STO pendant la cristallisation.

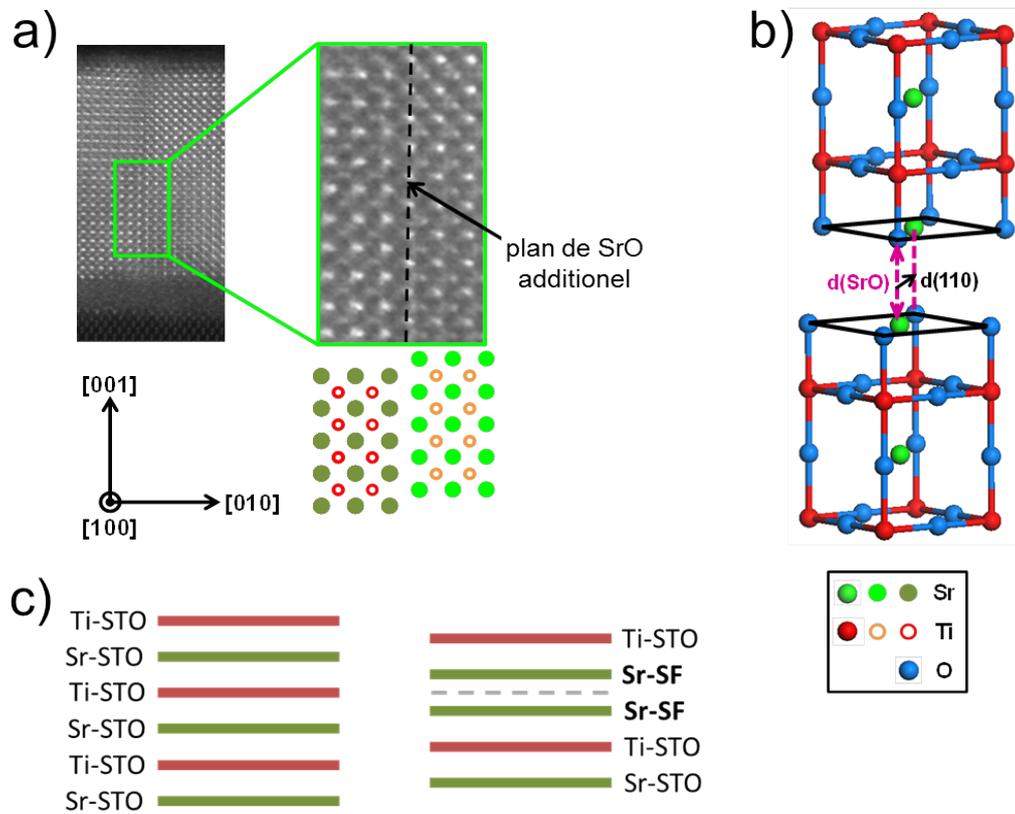


FIGURE A.6 – a) Image STEM-HAADF réalisée autour d'une faute d'empilement SrO (010). b) Schéma d'une maille de STO comprenant une faute d'empilement SrO. c) Schémas des environnements chimiques des éléments Sr et Ti dans une couche de STO parfaite ou présentant une faute d'empilement

Bibliographie

- [1] D. G. Schlom, L.-Q. Chen, X. Pan, A. Schmehl, and M. A. Zurbuchen, “A Thin Film Approach to Engineering Functionality into Oxides,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, p. 2429, 2008.
- [2] P. J. Curie and P. Curie, “Developpment by pressure of polar electricity in hemihedral crystals with inclined faces,” *Bull. Soc. Min. de France*, vol. 3, p. 90, 1880.
- [3] Jaffe, Cooke, and Jaffe, eds., *Piezoelectric ceramics*. Academic Press Inc., London, 1971.
- [4] M. E. Lines and A. M. Glass, eds., *Principles and Applications of Ferroelectric and Related Materials*. Clarendon Press, Oxford, 1977.
- [5] R. U. Waser and S. Tiedke, *Polar Oxides : Properties, Characterization and Imaging*. Wiley, 2006.
- [6] K. J. Choi, M. Biegalski, Y. L. Li, A. Sharan, J. Schubert, R. Uecker, P. Reiche, Y. B. Chen, X. Q. Pan, V. Gopalan, L.-Q. Chen, D. G. Schlom, and C. B. Eom, “Enhancement of Ferroelectricity in Strained BaTiO₃ Thin Films,” *Science*, vol. 306, p. 1005, 2004.
- [7] L. Mazet, *Epitaxie par jets moléculaires de l’oxyde BaTiO₃ sur Si et Si_{1-x}Ge_x : étude de la croissance, des propriétés structurales ou physico-chimiques et de la ferroélectricité - applications à des dispositifs à effet de champ*. PhD thesis, Ecole Centrale de Lyon, 2016.
- [8] K. H. Goetz, D. Bimberg, H. Jurgensen, J. Selders, A. Solomonov, G. F. Glinskii, and M. Razeghi, “Optical and crystallographic properties and impurity incorporation of Ga_xIn_{1-x}As (0.44 < x < 0.49) grown by liquid phase epitaxy, vapor phase epitaxy, and metal organic chemical vapor deposition,” *J. Appl. Phys.*, vol. 54, pp. 4543–4552, 1983.
- [9] P. Castera, D. Tulli, A. M. Gutierrez, and P. Sanchis, “Influence of BaTiO₃ ferroelectric orientation for electro-optic modulation on silicon,” *Opt. Express*, vol. 23, pp. 15332–15342, 2015.
- [10] X. Hu, S. Cuff, P. Rojo-Romeo, and R. Orobtcouk, “Modeling the anisotropic electro-optic interaction in hybrid silicon-ferroelectric optical modulator,” *Opt. Express*, vol. 23, pp. 1699–1714, 2015.

- [11] S. Abel, T. Stöferle, C. Marchiori, C. Rossel, M. D. Rossell, R. Erni, D. Caimi, M. Sousa, A. Chelnokov, B. J. Offrein, and J. Fompeyrine, “A strong electro-optically active lead-free ferroelectric integrated on silicon,” *Nature Communications*, vol. 4, p. 1671, 2013.
- [12] C. Xiong, W. H. P. Pernicet, J. H. Ngai, J. W. Reiner, D. Kumah, F. J. Walker, C. H. Ahn, and H. X. Tang, “Active Silicon Intergrated Nanophotonics : Ferroelectric BaTiO₃ Devices,” *Nano Lett.*, vol. 14(3), pp. 1419–1425, 2014.
- [13] L. Sánchez, S. Lechago, and P. Sanchis, “Ultra-compact TE and TM pass polarizers based on vandium dioxide on silicon,” *Opt. Letters*, vol. 40, pp. 1452–1455, 2015.
- [14] L. Royer, “Recherches expérimentales sur l'épîtaxie ou orientation mutuelle de cristaux d'epsèces différents,” *Bulletin de la Société française de Minéralogie et Cristallographie*, vol. 51, pp. 7–159, 1928.
- [15] L. Royer, “De l'épîtaxie ; quelques remarques sur les problèmes qu'elle soulève,” *Bulletin de la Société française de Minéralogie et Cristallographie*, vol. 77, pp. 1004–1028, 1954.
- [16] I. Markov, “Recent theoretical developments in epitaxy,” *Mat. Chem. Phys.*, vol. 36, p. 1, 1993.
- [17] A. Dupré, ed., *Théorie mécanique de la chaleur*. Paris, Gauthier-Villars, 1869.
- [18] A. Trampert and K. H. Ploog, “Heteroepitaxy of Large-Misfit Systems : Role of Coincidence Lattice,” *Cryst. Res. Technol.*, vol. 35, pp. 793–806, 2000.
- [19] I. N. Stranski, “The theory of crystalline surfaces,” *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 36, p. 259, 1928.
- [20] N. Stranski and L. Krastanow *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, math.-naturwiss. Kl. II b*, vol. 146, p. 797, 1937.
- [21] F. C. Frank and J. H. van der Merwe, “One-Dimensional Dislocations,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, vol. 198, pp. 205–216, 1949.
- [22] A. Weber and M. Volmer, “Keimbildung in übersättigten gebilden,” *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 119, p. 277, 1926.
- [23] J. W. Matthews, A. E. Blakeslee, and S. Mader, “Use of misfit strain to remove dislocations from epitaxial thin films,” *Thin Solid Films*, vol. 33, p. 253, 1976.
- [24] J. W. Matthews and A. E. Blakeslee, “Defects in epitaxial multilayers,” *J. Cryst. Growth*, vol. 27, pp. 118–125, 1974.

- [25] 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," *Phys. Rev. B*, vol. 80(15), pp. 1–6, 2009.
- [26] G. Saint-Girons, "Epitaxie des systèmes hétérogènes," 2007.
- [27] K. Johnston, M. R. Castell, A. T. Paxton, and M. W. Finnis, "SrTiO₃(001)(2x1) reconstructions : First-principles calculations of surface energy and atomic structure compared with scanning tunneling microscopy images," *Phys. Rev. B*, vol. 70, p. 085415, 2004.
- [28] A. A. Stekolnikov, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, "Absolute surface energies of group-IV semiconductors : Dependence on orientation and reconstruction," *Phys. Rev. B*, vol. 65, p. 115318, 2002.
- [29] X. Zhang, A. A. Demkov, H. Li, X. Hu, Y. Wei, and J. Kulik, "Atomic and electronic structure of the *Si/SrTiO₃* interface," *Phys. Rev. B*, vol. 68, p. 125323, 2003.
- [30] A. A. Demkov and A. B. Posadas, *Integration of Functional Oxides with Semiconductors*. Springer, 2014.
- [31] D. Shirley, "Theory of KLL Auger Energies Including Static Relaxation," *Phys. Rev. B*, vol. 7, p. 1520, 1973.
- [32] M. P. Seah and W. A. Dench, "Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces : A Standard Data Base for Electron Inelastic Free Paths in Solids," *Surf. Interface Anal.*, vol. 1, p. 2, 1979.
- [33] E. Sokolowski, C. Nordling, and K. Siegbahn, "Chemical Shift Effect in Inner Electric Levels of Cu due to Oxidation," *Phys. Rev.*, vol. 110(3), pp. 439–444, 1958.
- [34] S. Hagström, C. Nordling, and K. Siegbahn, "Electron spectroscopic determination of the chemical valence state," *Zeitschrift für Physik*, vol. 178(5), pp. 439–444, 1964.
- [35] D. Shirley *Phys. Rev. B*, vol. 5, pp. 4709–4714, 1972.
- [36] P. Thompson, D. E. Cox, and J. B. Hastings, "Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃," *J. Appl. Cryst.*, vol. 20, p. 79, 1987.
- [37] K. S. Kim and N. Winograd, "Charge transfer shake-up satellites in X-ray photoelectron spectra of cations and anions of SrTiO₃, TiO₂ and Sc₂O₃," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 31, p. 312, 1975.
- [38] L. Ley, R. Pollack, F. McFeely, S. Kowalczyk, and D. Shirley, "Total valence-band densities of state of III-V and II-VI compounds from x-ray photoemission spectroscopy," *Phys. Rev. B*, vol. 9, p. 600, 1974.

- [39] M. Larive, G. Jezequel, J. P. Landesman, F. Solal, J. Nagle, B. Lépine, A. Taleb-Ibrahimi, G. Inflekofer, and X. Marcadet, "Photoelectron spectroscopy study of Ga3d and As3d core levels on MBE-grown GaAs surfaces," *Surface Science*, vol. 304, pp. 298–308, 1994.
- [40] N. Bergeard, M. G. Silly, D. Krizmancic, C. Chauvet, M. Guzzo, J. P. Ricaud, M. Izquierdo, L. Stebel, P. Pittana, R. Sergo, G. Cautero, G. Dufour, F. Rochet, and F. Sirotti, "Timed-resolved photoelectron spectroscopy using synchrotron radiation time structure," *Journal of Synchrotron Radiation*, vol. 18(2), pp. 245–250, 2011.
- [41] R. Pollack, M. G. Silly, C. Chauvet, B. Lagarde, N. Bergeard, M. Izquierdo, O. Chubar, D. Krizmancic, M. Ribbens, J.-P. Duval, C. Basset, S. Kubsky, R. Sirotti, F. and Garret, I. Gentle, K. Nugent, and S. Wilkins, "TEMPO : a New Insertion Device Beamline at SOLEIL for time resolved Photoelectron Spectroscopy on Solids and Interfaces," *AIP Conferences Proceedings*, vol. 1234, pp. 185–188, 2010.
- [42] W. Panofsky and M. Philips, *Classical Electricity and Magnetism*. Addison Wesley, Reading.
- [43] D. T. Cromer and J. B. Mann, "X-ray scattering factors computed from numerical Hartree-Fock wave functions," *Acta Cryst.*, vol. A24, p. 321, 1968.
- [44] *International Tables for X-Ray Crystallography*. 1962.
- [45] T. Tambo, T. Nakamura, K. Maeda, H. Ueba, and C. Tatsuyama, "Molecular Beam Epitaxy of SrTiO₃ Films on Si(100)-2x1 with SrO Buffer Layer," *J. Appl. Phys.*, vol. 37, p. 4454, 1998.
- [46] R. A. McKee, F. J. Walker, and M. F. Chisholm, "Crystalline Oxides on Silicon : The First Five Monolayers," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, p. 3014, 1998.
- [47] R. A. McKee, F. J. Walker, and M. F. Chisholm, "Physical structure and inversion charge at a semiconductor interface with a crystalline oxide," *Science*, vol. 293, pp. 468–71, 2001.
- [48] R. A. McKee, F. J. Walker, J. R. Conner, E. D. Specht, and D. E. Zelman, "Molecular beam epitaxy growth of epitaxial barium silicide, barium oxide, and barium titanate on silicon," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81(14), pp. 782–784, 1991.
- [49] H. Schäfer, B. Eisenmann, and W. Müller, "Zintl phases : Transitions between metallic and ionic bonding," *Angew. Chem. Internat. Edit.*, vol. 12, pp. 694–712, 1973.
- [50] A. A. Demkov and X. Zhang, "Theory of the Sr-induced reconstruction of the Si(001) surface," *J. Appl. Phys.*, vol. 103, p. 103710, 2008.

- [51] Y. Wei, X. Hu, Y. Liang, D. Jordan, B. Craigo, R. Droopad, Z. Yu, A. A. Demkov, J. Edwards Jr., and W. Ooms, "MeSi(001) of cleaning Si(100) surface using Sr or SrO for the growth of crystalline SrTiO₃ films," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 20, p. 1402, 2002.
- [52] G. Niu, G. Saint-Girons, B. Vilquin, G. Delhaye, J.-L. Maurice, C. Botella, Y. Robach, and G. Hollinger, "Molecular beam epitaxy of SrTiO₃ on Si(001) : Early stages of the growth and strain relaxation," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, p. 062902, 2009.
- [53] G. Delhaye, C. Merckling, M. El-Kazzi, G. Saint-Girons, M. Gendry, Y. Robach, and G. Hollinger, "Structural properties of epitaxial SrTiO₃ thin films grown by molecular beam epitaxy on Si(001)," *J. Appl. Phys.*, vol. 100, p. 124109, 2006.
- [54] E. J. Tarsa, M. De Graef, D. R. Clarke, A. C. Gossard, and J. S. Speck, "Growth and characterization of (111) and (001) oriented MgO films on (001) GaAs," *J. Appl. Phys.*, vol. 73, p. 3276, 1993.
- [55] K. Nashimoto, D. K. Fork, and T. H. Geballe, "Epitaxial growth of MgO on GaAs(001) for growing Epitaxial BaTiO₃ thin films by pulsed laser deposition," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 60, p. 1199, 1992.
- [56] L. D. Chang, M. Z. Tseng, E. L. Hu, and D. K. Fork, "Epitaxial MgO buffer layers for YBa₂Cu₃O_{7-x} thin film on GaAs," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 60, p. 1753, 1992.
- [57] L. S. Hung, L. R. Zheng, and T. N. Blanton, "Epitaxial growth of MgO on (100)GaAs using ultrahigh vacuum electron-beam evaporation," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 60, p. 3029, 1992.
- [58] M. Z. Tseng, C. Nguyen, E. Tarsa, L. D. Chang, and E. L. Hu, "Temperature-dependent mobility of a GaAs/AlGaAs heterostructure after deposition of MgO and superconducting YBa₂Cu₃O_{7-x}," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 61, p. 601, 1992.
- [59] M. Tonouchi, Y. Sakaguchi, and T. Kobayashi, "Epitaxial growth of NbN on an ultrathin MgO/semiconductor system," *J. Appl. Phys.*, vol. 62, p. 961, 1987.
- [60] W. Y. Hsu and R. Raj, "MgO epitaxial thin films on (100) GaAs as a substrate for the growth of oriented PbTiO₃," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 60, p. 3105, 1992.
- [61] S. W. Robey, "Interfacial reaction effects in the growth of MgO on GaAs(001) by reactive molecular beam epitaxy," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 16, p. 2423, 1998.

- [62] M. Hong, J. Kwo, A. R. Kortan, J. P. Mannaerts, and A. M. Sergent, "Epitaxial Cubic Gadolinium Oxide as a Dielectric for Gallium Arsenide Passivation," *Science*, vol. 283, p. 1897, 1999.
- [63] M. Hong, Z. H. Lu, J. Kwo, A. R. Kortan, J. P. Mannaerts, J. J. Krajewski, K. C. Hsieh, L. J. Chou, and K. Y. Cheng, "Initial growth of $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{Gd}_2\text{O}_3)$ on GaAs : Key to the attainment of a low interfacial density of states," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, p. 312, 2000.
- [64] K. Nishita, A. Koma, and K. Saiki, "Growth of NiO films on various GaAs faces via electron bombardment evaporation," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 19, p. 2282, 2001.
- [65] X. Liu, X. Y. Chen, J. Yin, Z. G. Liu, J. M. Liu, X. B. Yin, G. X. Chen, and M. Wang, "Epitaxial growth of TiO_2 thin films by pulsed laser deposition on GaAs(001) substrates," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 19, p. 391, 2001.
- [66] J. H. Yum, T. Akyol, M. Lei, D. A. Ferrer, T. W. Hudnall, M. Downer, C. W. Bielawski, G. Bersuker, J. C. Lee, and S. K. Banerjee, "Electrical and physical characteristics for crystalline atomic layer deposited beryllium oxide thin film on Si and GaAs substrates," *Thin Solid Films*, vol. 520, p. 3091, 2012.
- [67] Z. P. Wu, W. Huang, K. H. Wong, and J. H. Hao, "Structural and dielectric properties of epitaxial SrTiO_3 films grown directly on GaAs substrates by laser molecular beam epitaxy," *J. Appl. Phys.*, vol. 104, p. 054103, 2008.
- [68] W. Huang, Z. P. Wu, and J. H. Hao, "Electrical properties of ferroelectric BaTiO_3 thin film on SrTiO_3 buffered GaAs by laser molecular beam epitaxy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, p. 032905, 2009.
- [69] W. Huang, J. Y. Dai, and J. H. Hao, "Structural and resistance switching properties of $\text{ZnO}/\text{SrTiO}_3/\text{GaAs}$ heterostructure grown by laser molecular beam epitaxy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, p. 162905, 2010.
- [70] G. Y. Gao, Z. B. Yang, W. Huang, H. Z. Zeng, Y. Wang, H. L. W. Chan, W. B. Wu, and J. H. Hao, "Heteroepitaxial growth and multi-ferroic properties of Mn-doped BiFeO_3 films on SrTiO_3 buffered III-V semiconductor GaAs," *J. Appl. Phys.*, vol. 114, p. 094106, 2013.
- [71] Y. Liang, J. Kulik, T. C. Eschrich, R. Droopad, Z. Yu, and P. Maniar, "Hetero-epitaxy of perovskite oxides on GaAs(001) by molecular beam epitaxy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, p. 1217, 2004.
- [72] Y. Liang, J. Curless, and D. McCready, "Band alignment at epitaxial $\text{SrTiO}_3\text{-GaAs}(001)$ heterojunction," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, p. 082905, 2005.

- [73] R. F. Klie, E. I. Altman, and Y. Liang, "Atomic structure of epitaxial SrTiO₃ - GaAs(001) heterojunctions," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, p. 143106, 2005.
- [74] R. Contreras-Guerrero, J. P. Veazey, J. Levy, and R. Droopad, "Properties of epitaxial BaTiO₃ deposited on GaAs," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, p. 012907, 2013.
- [75] L. Louahadj, D. Le Bourdais, L. Largeau, G. Agnus, L. Mazet, R. Bachelet, P. Regreny, D. Albertini, V. Pillard, C. Dubourdieu, B. Gautier, and G. Saint-Girons, "Ferroelectric Pb(Zr,Ti)O₃ epitaxial layers on GaAs," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, p. 212901, 2013.
- [76] R. Contreras-Guerrero, M. Edirisooriya, O. C. Noriega, and R. Droopad, "Interface properties of MBE grown epitaxial oxides on GaAs," *J. Cryst. Growth*, vol. 378, p. 238, 2013.
- [77] L. Louahadj, R. Bachelet, P. Regreny, L. Largeau, C. Dubourdieu, and G. Saint-Girons, "Molecular beam epitaxy of SrTiO₃ on GaAs(001) : GaAs surface treatment and structural characterization of the oxide layer," *Thin Solid Films*, vol. 563, pp. 2–5, 2014.
- [78] J. Wang, X. S. Wu, and D. Bai, "Stable structure and effects of the substrate Ti pre-treatment on the epitaxial growth of SrTiO₃ on GaAs," *EPL journal*, vol. 86, p. 46008, 2009.
- [79] W. G. Schmidt, "III-V compound semiconductor (001) surfaces," *J. Appl. Phys.*, vol. 75, pp. 89–99, 2002.
- [80] A. V. Bakulin, S. E. Kulkova, S. V. Eremeev, and O. E. Tereshchenko, "Ab-initio study of new Ga-rich GaAs(001) surface (4x4) reconstruction," *Surface Science*, vol. 615, pp. 97–102, 2013.
- [81] N. Aas, T. Pringle, and M. Bowker, "Adsorption and decomposition of methanol on TiO₂, SrTiO₃ and SrO," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 90, p. 1015, 1994.
- [82] S. O. Saied, J. L. Sullivan, T. Choudhury, and C. G. Pearce, "A comparison of ion and fast atom beam reduction in TiO₂," *Vacuum*, vol. 38, pp. 917–922, 1988.
- [83] C. W. Wilmsen, "Oxide layers on III-V compounds semiconductors," *Thin Solid Films*, vol. 56, p. 217, 1976.
- [84] R. Vasquez, "X-ray photoelectron spectroscopy study of Sr and Ba compounds," *J. Electron Spectroscop. Relat. Phenom.*, vol. 56, p. 217, 1991.
- [85] Q. Qiao, R. F. Klie, S. Ogut, and J. C. Idrobo, "Atomic and electronic structures of SrTiO₃/GaAs heterointerfaces : An 80-kV atomic-

- resolution electron energy-loss spectroscopy study,” *Phys. Rev. B*, vol. 85, p. 165406, 2012.
- [86] Y. Liu, J. Tedenac, X. SU, C. Colinet, and W. J.H., “An updated thermodynamic modeling of the Ga-Ti system,” *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, vol. 41, pp. 140–149, 2013.
- [87] C. W. Wilmsen, R. W. Kee, and K. M. Geib, “Initial oxidation and oxide/semiconductor interface formation on GaAs,” *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 16, p. 1434, 1979.
- [88] C. E. McCants, T. Kendelewicz, P. H. Mahowald, K. A. Bertness, M. D. Williams, N. Newman, I. Lindau, and W. E. Spicer, “Chemical and electrical properties at the annealed Ti/GaAs(110) interface,” *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 6, p. 1466, 1988.
- [89] M. Kniffin and C. R. Helms, “Study of structure and properties of the Ti/GaAs interface,” *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 5, p. 1511, 1987.
- [90] K. B. Kim, M. Kniffin, R. Sinclair, and C. R. Helms, “Interfacial reactions in the Ti/GaAs system,” *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 6, p. 1473, 1988.
- [91] A. M. Kolpak and S. Ismail-Beigi, “Thermodynamic stability and growth kinetics of epitaxial SrTiO₃ on silicon,” *Phys. Rev. B*, vol. 83, p. 165318, 2011.
- [92] J. Q. He, C. L. Jia, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, J. Schubert, A. Gerber, H. H. Kohlstedt, and R. H. Wang, “Interfacial reaction in the growth of epitaxial SrTiO₃ thin films on (001) Si substrates,” *J. Appl. Phys.*, vol. 97, p. 104921, 2005.
- [93] G. J. Norga, C. Marchiori, C. Rossel, A. Guiller, J. P. Locquet, H. Siegwart, D. Caimi, J. Fompeyrine, J. W. Seo, and C. Dieker, “Solid phase epitaxy of SrTiO₃ on (Ba, Sr)O/Si(100) : The relationship between stoichiometrie and interface stability,” *J. Appl. Phys.*, vol. 99, p. 084102, 2006.
- [94] L. V. Goncharova, D. G. Starodub, E. Garfunkel, T. Gustafsson, V. Vaithyanathan, J. Lettieri, and D. G. Schlom, “Interface structure and thermal stability of epitaxial SrTiO₃ thin films on Si(001),” *J. Appl. Phys.*, vol. 100, p. 014912, 2006.
- [95] G. Saint-Girons, R. Bachelet, R. Moalla, B. Meunier, L. Louahadj, B. Canut, A. Carretero-Genevri er, J. Gazquez, P. Regreny, C. Botella, J. Penuelas, M. G. Silly, F. Sirotti, and G. Grenet, “Epitaxy of SrTiO₃ on silicon : knitting machine mechanism,” *Chem. Matter.*, vol. 28 (15), pp. 5347–5355, 2016.

- [96] J. H. Lee, G. Luo, I. C. Tung, S. H. Chang, Z. Luo, M. Malshe, M. Gadre, A. Bhattacharya, S. M. Nakhmanson, J. A. Eastman, H. Hong, J. Jellinek, D. Morgan, D. Fong, and J. W. Freeland, "Dynamic layer rearrangement during growth of layered oxide films by molecular beam epitaxy," *Nat. Mat.*, vol. 13, p. 879, 2014.
- [97] T. Kobayashi, R. Hashimoto, A. Chikamatsu, H. Kumigashira, M. Oshima, T. Ohnishi, M. Lippmaa, K. Ono, M. Kawasaki, and H. Koinuma, "Sr surface segregation and water cleaning for atomically controlled SrTiO_3 (001) substrates studied by photoemission spectroscopy," *J. Electron Spec. Rel. Phen.*, vol. 144-147, pp. 443-446, 2005.
- [98] M. Murata, K. Wakino, and T. Ikeda, "X-ray photoelectron spectroscopic study of perovskite titanates and related compounds : An example of the effect of polarization on chemical shift," *J. Electron. Spec. Rel. Phen.*, vol. 6, p. 459, 1975.
- [99] C. Yang, Y. Hirose, S. Nakao, and T. Hasegawa, "TiO₂ thin film crystallisation temperature lowered by Cu-induced solid phase crystallisation," *Thin Solid Films*, vol. 553, pp. 17-20, 2014.
- [100] F. Hanzig, J. Hanzig, E. Mehner, E. Mehner, C. Richter, J. Veselý, H. Stöcker, B. Abendroth, M. Motylenko, V. Klemm, D. Novikov, and D. C. Meyer, "Crystallization dynamics and interface stability of strontium titanate thin films on silicon," *J. Appl. Cryst.*, vol. 48, pp. 393-400, 2015.
- [101] T. Ohnishi, K. Shibuya, T. Yamamoto, and M. Lippmaa, "Defects and transport in complex oxide films," *J. Appl. Phys.*, vol. 103, p. 103703, 2008.
- [102] R. Moalla, *Couches minces pyroélectriques épitaxiées sur Si pour la récupération d'énergie thermique*. PhD thesis, Ecole Centrale de Lyon, 2016.
- [103] A. A. Talin, S. M. Smith, S. Voight, J. Finder, K. Eisenbeiser, D. Penumuri, Z. Yu, P. Fejes, T. Eschrich, J. Curless, D. Convey, and A. Hooper, "Epitaxial $\text{Pb}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ films on SrTiO_3 (001) Si substrates deposited by sol-gel method," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, p. 1062, 2002.
- [104] W. Gong, J.-F. Li, X. Chu, Z. Gui, and L. Li, "Single-crystal Nb-doped $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ thin films on Nb-doped SrTiO_3 wafers with different orientations," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, p. 17, 2004.
- [105] X. J. Meng, J. G. Chang, B. Li, S. L. Guo, H. J. Ye, and J. H. Chu, "Low-temperature preparation of highly (111) oriented PZT thin films by a modified sol-gel technique," *J. Cryst. Growth*, vol. 208, pp. 541-545, 2000.

- [106] J. Perez, P. M. Vilarinho, and A. L. Kholkin, "High quality $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ films prepared by modified sol-gel route at low temperature," *Thin Solid Films*, vol. 449, pp. 20–24, 2004.
- [107] F. Calame and P. Muralt, "Growth and properties of gradient free sol-gel lead zirconate titanate thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, p. 062907, 2007.
- [108] S. Yin, *Integration of epitaxial piezoelectric thin films on silicon*. PhD thesis, Ecole Centrale de Lyon, 2013.
- [109] Q. Liu, *Optimization of Epitaxial Ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}, \text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ Thin-Film Capacitor Properties*. PhD thesis, Ecole Centrale de Lyon, 2014.
- [110] G. Yi, Z. Wu, and M. Sayer, "Preparation of $\text{pb}(\text{zr}, \text{ti})\text{o}_3$ thin films by sol-gel processing : Electrical, optical, and electro-optic properties," *J. Appl. Phys.*, vol. 64, p. 2717, 1988.
- [111] S. S. Dana, K. F. Etzold, and J. Clabes, "Crystallization of sol-gel derived lead zirconate titanate thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 69, p. 4398, 1991.
- [112] C. J. Kim, D. S. Yoon, Z.-T. Jiang, and K. No, "Investigation of the drying temperature dependence of the orientation in sol-gel processed pzt thin films," *J. Mat. Science*, vol. 32, p. 1213, 1997.
- [113] D. B. Chrisey and G. K. Hubler, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. Wiley, New York, 1994.
- [114] R. Eason, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films : Applications-Led Growth of Functional Materials*. Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, 2007.
- [115] M. N. R. Ashfold, F. Claeysens, G. M. Fuge, and S. J. Henley, "Pulsed laser ablation and deposition of thin films," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 33, p. 23, 2004.
- [116] L. Louahadj, *Développement de l'épitaxie par jet moléculaire d'oxydes fonctionnels sur silicium*. PhD thesis, Ecole Centrale de Lyon, 2014.
- [117] C. Kwok and S. D. Desu, "Transmission electron microscopy study of pzt thin films," *Ceramic Transactions*, 1991.
- [118] Y. Z. Chen, J. Ma, and J. Zhang, "Thermal analysis of the seeded lead zirconate titanate sol-gel system," *Mater. Lett.*, vol. 57, p. 3392, 2003.
- [119] W. H. Rhodes and W. D. Kingery, "Dislocation dependence of cationic diffusion in srtio_3 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 49, p. 521, 1966.

- [120] M.-T. Chentir, H. Mtioka, Y. Ehara, K. Saito, S. Yokoyama, T. Oikawa, and H. Funakubo, *Changes of Crystal Structure and Electrical Properties with Film Thickness and Zr/(Zr+Ti) Ratio for Epitaxial Pb(Zr,Ti)O₃ Films Grown on (100)cSrRuO₃//(100)SrTiO₃ Substrates by Metalorganic Chemical Vapor Deposition - Characterization and Modeling*. 2011.
- [121] A. F. Bower, *Applied Mechanics of Solids*. CRC Press I, LLC, 2009.
- [122] N. S. Averkiev, Y. L. Ivanov, A. A. Krasivichev, P. V. Petrov, N. I. Sablina, and V. E. Sedov, "Polarization-Resolved Photoluminescence Piezospectroscopy of GaAs/Al_{0.35}Ga_{0.65}As :Be Quantum Wells," *Semiconductors*, vol. 42, p. 316, 2008.
- [123] D. Dimos, M. V. Raymond, R. W. Schwartz, H. N. Al-Shareef, and C. H. Mueller, "Tunability and Calculation of the Dielectric Constant of Capacitor Structures with Interdigital Electrodes," *Journal of Electroceramics*, vol. 1, pp. 145–153, 1997.
- [124] A. S. Abu-Abed and R. G. Lindquist, "Capacitive interdigital sensor with inhomogeneous nematic liquid crystal film," *Progress In Electromagnetics Research B*, vol. 7, pp. 75–87, 2008.
- [125] W. I. Wang, "Molecular beam epitaxial growth and material properties of gaas and algaas on si (100)," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 44, p. 1149, 1984.
- [126] R. Fischer, W. T. Masselink, J. Klem, T. Henderson, T. C. McGlenn, M. V. Klein, H. Morkoç, J. H. Mazur, and J. Washburn, "Growth and properties of gaas/algaas on nonpolar substrates using molecular beam epitaxy," *J. Appl. Phys.*, vol. 58, p. 374, 1985.
- [127] S. F. Fang, K. Adomi, S. Iyer, H. Morkoç, H. Zabel, C. Choi, and N. Otsuka, "Gallium arsenide and other compound semiconductors on silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 68, p. R31, 1990.
- [128] D. J. Chadi, "Atomic and Electron Structures of reconstructed Si(100) Surfaces," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 43, p. 43, 1979.
- [129] B. Voigtländer, T. Weber, P. Smilauer, and D. E. Wolf, "Transition from island Growth to Step-Flow Growth for Si/Si(100) Epitaxy," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, p. 2164, 1997.
- [130] D. K. Biegelsen, F. A. Ponce, A. J. Smith, and J. C. Tramontana, "Initial stages of epitaxial growth of GaAs on (100) Silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 61, p. 1856, 1987.
- [131] R. Hull, A. Fischer-Colbrie, S. J. Rosner, S. M. Koch, and J. S. Harris Jr., "Effect of the substrate surface structure on nucleation of GaAs on Si(100)," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, p. 1723, 1987.

- [132] K. Akahori, G. Wang, K. Okumura, T. Soga, T. Jimbo, and M. Umeno, "Improvement of the MOCVD-grown InGaP-on-Si towards high-efficiency solar cell application," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 66, pp. 593–598, 2001.
- [133] J. M. Olson, M. M. Al-Jassim, A. Kibbler, and K. M. Jones, "MOCVD growth and characterization of GaP on Si," *J. Cryst. Growth*, vol. 77, p. 515, 1986.
- [134] Y. Takagi, H. Yonezu, T. Kawai, K. Hayashida, K. Samonji, N. Ohshima, and K. Pak, "Suppression of threading dislocation generation in GaAs-on-Si with strained short-period superlattices," *J. Cryst. Growth*, vol. 150, pp. 677–680, 1995.
- [135] T. Tsuji, H. Yonezu, and N. Ohshima, "Selective epitaxial growth of GaAs on Si with strained short-period superlattices by molecular beam epitaxy under atomic hydrogen irradiation," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 22, p. 1428, 2004.
- [136] M. Paladugu, C. Merckling, R. Loo, O. Richard, H. Bender, J. Dekostert, W. Vandervorst, M. Caymax, and M. Heynst, "Site selective integration of iii-v materials on si for nanoscale logic and photonic devices," *Cryst. Growth Des.*, vol. 12, pp. 4696–4702, 2012.
- [137] W. Guo, L. Date, V. Pena, X. Bao, C. Merckling, N. Waldron, N. Collaert, M. Caymax, E. Sanchez, E. Vancoille, K. Barla, A. Thean, P. Eyben, and W. Vandervorst, "Selective metal-organic chemical vapor deposition growth of high quality GaAs on Si(001)," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, p. 062101, 2014.
- [138] B. Z. Olshanetsky and A. A. Shklyaev, "Leed studies of vicinal surfaces of silicon," *Surface Science*, vol. 82, pp. 445–452, 1979.
- [139] R. D. Bringans, D. K. Kiegelsen, Swartz, and L.-E., "Atomic-step rearrangement on si(100) by interactions with arsenic and implication for gaas-on-si epitaxy," *Phys. Rev. B*, vol. 44, p. 3054, 1991.
- [140] K. Eisenbeiser, R. Emrick, R. Droopad, Z. Yu, J. Finder, S. Rockwell, J. Holmes, C. Overgaard, and W. Ooms, "GaAs MESFETs fabricated on Si substrates using a SrTiO₃ buffer layer," *IEEE Electron. Dev. Lett.*, vol. 23, p. 300, 2002.
- [141] L. Largeau, J. Cheng, P. Regreny, G. Patriarche, A. Benamrouche, Y. Robach, G. M., G. Hollinger, and G. Saint-Girons, "Crystal orientation of GaAs islands grown on SrTiO₃(001) by molecular beam epitaxy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, p. 011907, 2009.
- [142] J. Cheng, A. Chettaoui, J. Penuelas, B. Gobaut, P. Regreny, A. Benamrouche, Y. Robach, G. Hollinger, and G. Saint-Girons, "Partial arsenic

- pressure and crystal orientation during the molecular beam epitaxy of GaAs on SrTiO₃,” *J. Appl. Phys.*, vol. 107, p. 094902, 2010.
- [143] A. Demkov, H. Seo, X. Zhang, and J. Ramdani, “Using zintl-klemm intermetallics in oxide-semiconductor heteroepitaxy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, p. 071602, 2012.
- [144] E. Zintl, J. Goubeau, and W. Dullenkopf, “Metals and alloys. I. Salt-like compounds and intermetallic phases of sodium in liquid ammonia,” *Z. Phys. Chem.*, vol. 154, pp. 1–46, 1931.
- [145] E. Zintl and A. Harder, “Metals and alloys. II. Polyplumbides, polystannides and their transition into metal phases,” *Z. Phys. Chem.*, vol. 154, pp. 47–91, 1931.
- [146] E. Zintl and W. Dullenkopf, “Metals and alloys. III. Polyantimonides, polybismuthides and their transformation into alloys,” *Z. Phys. Chem.*, vol. 16, pp. 183–194, 1931.
- [147] A. Slepko and A. Demkov, “First-principle study of zintl aluminide *sral*₂,” *Phys. Rev. B*, vol. 85, p. 195462, 2012.
- [148] K. Bhatnagar, J. S. Rojas-Ramirez, R. Contreras-Guerrero, M. Caro, and R. Droopad, “Heterointegration of iii-v on silicon using a crystalline oxide buffer layer,” *Journal of Crystal Growth*, 2015.
- [149] S. Doniach and M. Sunjic, “Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals,” *J. Phys. C : Solid State Phys.*, vol. 3, p. 285, 1970.
- [150] X. Guan, J. Becdelievre, B. Meunier, N. Benali, G. Saint-Girons, R. Bachelet, P. Regreny, C. Botella, G. Grenet, N. P. Blanchard, X. Jaurand, M. G. Silly, F. Sirotti, N. Chauvin, G. M., and J. Penuelas, “GaAs Core/SrTiO₃ Shell Nanowires Grown by Molecular Beam Epitaxy,” *Nano Lett.*, vol. 16, pp. 2393–2399, 2016.

Monolithic integration of functional oxides and III-V semiconductors for novel opto-mechanical applications

Diversification of the materials and functionalities integrated on silicon is an important issue for further progression in the field of micro-optoelectronics. The monolithic heterogeneous integration of new materials on silicon, and more generally the combination on the same wafer of materials having different physical properties is a key challenge. Amongst the materials of interest, III-V semiconductors are the object of specific attention because their optoelectronic and transport properties are superior to those of silicon. Similarly, the so-called functional oxides have interesting physical properties (ferroelectricity, ferromagnetism, piezoelectricity, etc.) making them suitable for various applications (NVM, energy harvesters, MEMS . . .). In this context, the goal of this thesis is to demonstrate the possible integration of crystalline functional oxides on GaAs-based heterostructures using epitaxy and that such structures show new properties for photonic. More precisely, we focused on integration PZT thin film on InGaAs/GaAs quantum wells structures thanks to SrTiO₃ (STO) buffer layer.

We first studied and developed the growth of STO on GaAs templates using molecular beam epitaxy (MBE). Because of the strong heterogeneity between the two materials, specific interface engineering strategies are required. We highlight the benefit of a Ti-based GaAs surface treatment on the structural quality of STO. For these studies we used photoelectrons spectroscopy (XPS, in-situ and collaboration with TEMPO beam line of SOLEIL synchrotron) and transmission electron spectroscopy (TEM, collaboration with LPN/C2N). Those experiments allowed us to probe both structural and chemical aspects of the semiconductor/oxide interface. We also studied the growth mechanism of STO on GaAs through in-situ XPS experiments at SOLEIL. Thanks to the understanding of those specific mechanisms, we could accommodate the growth conditions to obtain good quality STO buffer layers.

Then we studied the growth of thin film PZT on InGaAs/GaAs quantum well structures by means of STO templates. We first showed that standard growth process (sol-gel and pulsed laser deposition at IEF/C2N) lead to strong deterioration of quantum well due to chemical reactions between the oxide and the III-V material. We studied the mechanisms involved in this deterioration and highlight the strong chemical affinity between As, Pb and Sr. To palliate this difficulty, the growth process of PZT has been modify and an AlAs “sacrificial” layers has been added in order to limit the oxygen diffusion into the substrate. Thanks to these two solutions, it has been possible to realize a PZT ferroelectric thin film on an InGaAs/GaAs quantum well heterostructure.

A tunable source based on such heterostructure has been designed. In this device, the strain induced in the ferroelectric PZT by an electric field is transmitted to the substrate and the quantum well modifying its emitted wavelength. We simulated this device in order to optimize its dimensions. Then we realized this device (collaboration with IEF/C2N) and measured its mechanical and optical properties under an electric field.

We also performed preliminary studies in order to demonstrate the possible integration of GaAs-based hétérostructures on Si substrates in by the means of STO buffer layer. We considered the use of Zintl-Klemm compounds to minimize the interface energy between GaAs and STO allowing 2D growth of the semiconductor on the oxide.

Keywords : Molecular Beam Epitaxy (MBE), fonctionnal oxides, SrTiO₃, Pb(Zr,Ti)O₃, III-V semiconductors, GaAs, XPS, TEM, XRD

Epitaxie d'hétérostructures combinant oxydes fonctionnels et semiconducteurs III-V pour la réalisation de nouvelles fonctions photoniques

La diversification des fonctionnalités intégrées dans les systèmes micro-optoélectroniques est l'un point clé du développement de ces filières. Combiner sur une même puce des matériaux ayant des propriétés différentes doit permettre de faire émerger de nouveaux concepts de composants basés sur de nouveaux effets physiques ou sur la combinaison des propriétés physiques des matériaux intégrés. Parmi les matériaux d'intérêt, les semi-conducteurs III-V présentent des propriétés optiques exceptionnelles et sont couramment utilisés pour réaliser des composants photoniques. Les oxydes fonctionnels, quant à eux, offrent une grande variété de propriétés physiques qui en font des matériaux très prometteurs pour de nombreuses applications. Dans ce contexte, l'objectif global de cette thèse est de démontrer la possibilité d'intégrer des oxydes fonctionnels cristallins sur des hétérostructures à base de GaAs par épitaxie, et de montrer que de telles structures peuvent présenter des propriétés nouvelles pour la photonique. Plus précisément, nous avons focalisé nos efforts sur l'intégration de couches minces de PZT sur des structures à puits quantiques InGaAs/GaAs via des couches tampons de SrTiO₃ (STO).

Nous avons étudié et développé la croissance par épitaxie par jets moléculaires (MBE) des templates de STO sur GaAs. La forte hétérogénéité entre ces deux types de matériaux nécessite d'avoir recours à des stratégies d'ingénierie d'interface spécifiques et à un excellent contrôle des paramètres de croissance. Nous avons mis en évidence les effets bénéfiques sur la qualité structurale du STO d'une préparation de la surface de GaAs au Ti. Pour ces études, nous avons utilisé la spectroscopie de photoélectrons (XPS, *in-situ* ou en collaboration avec la ligne TEMPO du synchrotron SOLEIL) et microscopie électronique en transmission (TEM, en collaboration avec le LPN). Ces expériences nous ont permis de sonder structure et chimie de l'interface semi-conducteur/oxyde. Nous avons également étudié les mécanismes de croissance et de cristallisation du STO sur GaAs, en mettant notamment en œuvre des expériences d'XPS *in-situ* au synchrotron SOLEIL. La compréhension de ces mécanismes spécifiques nous a permis d'adapter les conditions de croissance du STO et d'obtenir des couches tampons d'excellente qualité.

Nous avons étudié la croissance de couches minces de PZT sur des structures à puits quantique d'InGaAs/GaAs via des templates de STO. Nous avons tout d'abord montré que les procédés standards de croissance de PZT (sol-gel ou ablation laser (collaboration avec l'IEF)) conduisaient à de fortes dégradations des puits quantiques du fait des réactions chimiques entre l'oxyde et le matériau III-V. Nous avons étudié les mécanismes de ces dégradations et mis en évidence une forte affinité chimique entre l'As, le Pb et le Sr. Pour pallier cette difficulté, nous avons modifié le procédé de croissance du PZT ainsi que l'hétérostructure III-V (enfouissement du puits, ajout d'AlAs ...). Ces actions combinées nous ont permis de réaliser des couches minces de PZT ferroélectriques sur des structures à puits quantiques d'InGaAs/GaAs.

Nous avons ensuite défini un design d'émetteur accordable basé sur une hétérostructure PZT/GaAs/InGaAs. De tels émetteurs ont été réalisés en collaboration avec l'IEF) et mesurés leurs propriétés mécaniques et optiques en effectuant des expériences sous champ.

Enfin, nous avons effectué un certain nombre d'études préliminaires visant à démontrer la possibilité d'intégrer des hétérostructures à base de GaAs sur des substrats de Si recouverts de couches tampons de STO. Nous avons pour cela envisagé et étudié la possibilité d'utiliser des composés Zintl-Klemm d'interface susceptibles de minimiser l'énergie d'interface entre le GaAs et le STO.

Mots-clefs : Epitaxie par jets moléculaires (MBE), oxydes fonctionnels, SrTiO₃, Pb(Zr,Ti)O₃, semiconducteurs III-V, GaAs, XPS, TEM, XRD

AUTORISATION DE SOUTENANCE

Vu les dispositions de l'arrêté du 7 août 2006,

Vu la demande du Directeur de Thèse

Monsieur G. SAINT-GIRONS

et les rapports de

M. W. PRELLIER

Directeur de Recherche CNRS - Laboratoire CRISMAT - CNRS UMR 6508 - ENSICAEN
6 bd Maréchal Juin - 14050 CAEN cedex

et de

M. C. CORNET

Maître de Conférences HDR - INSA Rennes - Laboratoire FOTON - bât. 10
20 avenue des buttes de Coëmes - CS 70839 - 35708 Rennes cedex 7

Monsieur MEUNIER Benjamin

est autorisé à soutenir une thèse pour l'obtention du grade de **DOCTEUR**

Ecole doctorale ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE

Fait à Ecully, le 20 octobre 2016

P/Le directeur de l'E.C.L.
La directrice des Etudes

