

ÉCOLE CENTRALE DE LYON

THÈSE

présentée publiquement en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'ÉCOLE CENTRALE DE LYON

par

Benoît Gobaut

Systemes épitaxiés faiblement liés

Le cas Ge/SrTiO₃

*Thèse préparée à l'INL - École Centrale de Lyon
sous la direction de **Guillaume Saint-Girons**
co-encadrée par **José Penuelas***

Soutenue le 17 Décembre 2012 devant la Commission d'Examen

M. V. Etgens	<i>Professeur, UVSQ, Versailles</i>	Rapporteur
M. O. Renault	<i>Chercheur, CEA-LETI, Grenoble</i>	Rapporteur
M. P. Müller	<i>Professeur, CINAM, Marseille</i>	Examineur
M. G. Renaud	<i>Chercheur, CEA-INAC, Grenoble</i>	Examineur
M. G. Saint-Girons	<i>Chargé de recherche, INL, Ecully</i>	Directeur de thèse
M. J. Penuelas	<i>Maître de conférence, ECL, Ecully</i>	Co-encadrant

Remerciements

C'est avec beaucoup de sincérité que je tiens à remercier toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont eu leur part dans ce travail de thèse. Et pour commencer, cette thèse s'étant déroulée à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon, je remercie son directeur, M. Guy Hollinger et l'ensemble du personnel du laboratoire pour leur accueil.

Mes plus vifs remerciements vont à mon directeur de thèse, Guillaume Saint-Girons, pour m'avoir confié ce travail et m'avoir accompagné tout au long de ces trois années. Ses compétences scientifiques, la qualité de son encadrement et son investissement dans ce travail ont permis de mener ce travail à son terme.

De la même manière, je tiens à grandement remercier José Penuelas, d'avoir co-encadré cette thèse et de m'avoir supporté trois ans dans son bureau. J'ai beaucoup appris de ses qualités pédagogiques et de ses compétences techniques.

Leurs qualités scientifiques mais aussi et surtout humaines à tous les deux ont fait de ces années de thèse un temps enrichissant en tout point de vue mais aussi très agréable. Je suis très heureux d'avoir pu travailler avec eux. Encore merci !

J'adresse tous mes remerciements aux membres du jury pour avoir bien voulu juger de la qualité de mon travail. Merci à Victor Etgens et Olivier Renault d'avoir bien voulu être rapporteurs de mon travail. Merci pour leurs remarques constructives sur la qualité du manuscrit et des résultats obtenus. Merci aussi à Pierre Müller et Gilles Renaud, examinateurs, qui ont porté un intérêt particulier à ce travail et l'ont nourri de leurs remarques pertinentes.

Ce travail de thèse s'est déroulé à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon, dans l'équipe hétéroépitaxie et nanostructures et j'aimerais remercier tous les membres de cette fameuse équipe. Je pense plus particulièrement à Geneviève Grenet, pour son expertise en photoémission, et Alexandre Danescu, spécialiste des calculs numériques, qui m'ont tous les deux beaucoup aidé. Mes remerciements vont aussi à Claude Botella qui a passé du temps avec moi sur son fameux logiciel Labview.

Cette thèse était financée par le projet ANR COMPHETI et une partie des résultats sont donc issus de collaborations avec d'autres laboratoires, partenaires ou non du projet. Je tiens donc à remercier Ludovic Largeau pour les belles images TEM qu'il a pu nous obtenir au LPN. Mais aussi Nick Blanchard qui était présent au CLyM pour nous aider à réaliser nos propres images TEM. Et merci à J. Wang et I. Lefebvre de l'IEMN pour les résultats de calculs *ab initio*.

Merci à toute l'équipe de la ligne BM32 de l'ESRF pour leur accueil et leur aide qui ont permis d'obtenir de riches résultats de diffraction : Nils Blanc, Tao Zhou, Vincent Favre-Nicolin et Gilles Renaud.

Merci à toute l'équipe de la ligne TEMPO au synchrotron SOLEIL pour leur accueil et leur aide, source de nombreux résultats de photoémission : Matthieu Silly, Fausto Sirotti mais aussi Mario El-Kazzi.

Merci à tous mes collègues de l'INL et en particulier toute l'équipe du 4ème étage du F7 à l'Ecole Centrale de Lyon pour leur convivialité. Je pense à Thérèse, Yves, Ségolène, Christelle, Emmanuel, Bertrand entre autre.

Merci aussi à JB, Aziz et autre pour l'activité détente qu'ils proposent juste après le repas.

Merci aux nombreux thésards qui passent et se succèdent dans l'équipe et dans le labo pour l'ambiance et les coups de main ; Azza pendant trois ans sur le même projet que moi, Djawhar pour les nombreuses manip synchrotron ou conférences partagées, Lamis et son bâti, JB2, Ahiram ; ou encore Delphine source d'information inépuisable.

Ils ont tous participé à faire pour moi de ces trois années de thèse, un temps de travail productif mais aussi sympathique.

Enfin, ma gratitude va à tous mes amis, de Lyon et d'ailleurs, qui ont fait de cette période, trois belles années. Remerciements pour votre aide technique (Camille) ou logistique (Adeline, Axelle) ; pour votre soutien, supporters présents le jour de la soutenance (Sophie, Marion, Marie-Lorraine, Dorine, Thomas) ou par mail (Elisabeth, Guillaume, Pauline, Sixte, Henri, François, Claire, Antoine, Camille, Béatrix, Pierre-Emmanuel...) ; ou tout simplement pour vos encouragements tout ce temps, merci de m'avoir fait travailler mon humilité (Anthony, Benoît et Sixtine) et merci pour votre amitié (Françoise, Mathilde, Claire, Marie et Louis, Antoine et tous ceux que je pourrais avoir oublié).

Et finalement, un grand merci à toute ma famille, pour tout.

Table des matières

Remerciements	i
Table des matières	iii
Introduction	ix
I Contexte	1
I.1 Les enjeux du développement de la microélectronique	3
I.1.1 Les limites actuelles de la microélectronique	3
I.1.2 Les freins à l'intégration de nouveaux matériaux sur Si	4
I.2 Quels matériaux intégrer sur Si ?	4
I.2.1 Les semi-conducteurs	4
I.2.1.1 Le Si et le Ge	5
I.2.1.2 Les III-V et les II-VI	6
I.2.2 Les oxydes fonctionnels	6
I.2.3 Les techniques d'intégration : report et croissance épitaxiale	7
I.2.3.1 Techniques de report	7
I.2.3.2 Intégration par croissance épitaxiale	8
I.3 Le paradigme de la croissance contrainte	9
I.3.1 Épitaxie et hétéroépitaxie	9
I.3.1.1 Bilan énergétique global du processus d'épitaxie	9
I.3.1.2 Le désaccord paramétrique	10
I.3.2 Les différents modes de croissance	10
I.3.3 Contraintes et relaxation plastique	11
I.3.3.1 Le paradigme de la croissance contrainte	11
I.3.3.2 Les modes de nucléation et d'accommodation	13
I.4 État de l'art de l'épitaxie des systèmes hétérogènes	16

TABLE DES MATIÈRES

I.4.1	Stratégies relevant du paradigme de la croissance contrainte	16
I.4.1.1	Pseudo-substrats	16
I.4.1.2	Substrats compliant	18
I.4.2	Au-delà du paradigme de la croissance contrainte : quand l'hétérogénéité augmente	19
I.4.2.1	Hétérogénéité cristallographique	19
I.4.2.2	Hétérogénéité chimique	21
I.4.3	Systèmes très hétérogènes et accommodation	22
I.4.4	Compétences développées à l'INL	23
I.5	Système Ge/STO	24
I.5.1	Particularités du système Ge/STO	24
I.5.2	Propriétés des matériaux	25
I.5.2.1	Le titanate de strontium	25
I.5.2.2	Le germanium	25
I.5.2.3	Comparaison des systèmes Ge/STO et InP/STO	26
I.5.3	Étude à l'INL de ce système, état de l'art	26
II	Techniques expérimentales	29
II.1	Fabrication des échantillons par MBE	31
II.2	Photoémission	33
II.2.1	Principe	33
II.2.2	Le déplacement chimique	34
II.2.3	Analyse des spectres	35
II.2.4	Aspects techniques	36
II.3	Caractérisations structurales	37
II.3.1	Principes généraux de la diffraction	38
II.3.1.1	Espace direct - Espace réciproque	38
II.3.1.2	Loi de Bragg - Sphère d'Ewald	39
II.3.1.3	Intensité diffractée - Largeur d'un pic de diffraction	40
II.3.2	Diffraction des rayons X	42
II.3.2.1	Interaction rayons X - matière	42
II.3.2.2	Quelles informations donnent les rayons X ?	43
II.3.2.3	Diffractomètre de l'INL	44
II.3.2.4	Diffraction des rayons X au synchrotron	45
II.3.2.5	Relation entre la position du détecteur et l'espace réciproque	46
II.3.3	Diffraction des électrons	50

II.3.3.1	Interactions électrons - matière	50
II.3.3.2	Diffraction électronique en transmission	51
II.3.3.3	Diffraction électronique par réflexion	52
II.4	Autres méthodes de caractérisations utilisées	53
II.4.1	Microscopie Électronique en Transmission	53
II.4.2	Microscopie à Force Atomique	55
III	La surface (001) de SrTiO₃, reconstructions et adhésion du Ge	57
III.1	État de l'art sur la surface STO(001)	59
III.1.1	Terminaisons	59
III.1.2	Reconstructions de surface	60
III.1.3	Énergie surfacique	62
III.2	Surface STO(001) terminée TiO ₂ recuite sous vide	63
III.2.1	Procédure expérimentale d'analyse de la surface	63
III.2.1.1	Analyse du niveau de coeur Ti3p	64
III.2.1.2	Préparation des échantillons	64
III.2.2	Surface non reconstruite	65
III.2.3	Surface reconstruite (2 × 1)+(1 × 2)	66
III.2.4	Surface reconstruite $\sqrt{5} \times \sqrt{5} R26,6^\circ$	67
III.2.5	Modèles atomiques de la surface (2 × 1)+(1 × 2)	68
III.2.5.1	Modèles de reconstructions (2 × 1) dans la littérature	68
III.2.5.2	Calcul <i>ab initio</i> sur la reconstruction (2 × 1)	69
III.2.6	Conclusion	71
III.3	Réactivité de la surface de STO vis-à-vis du Ge	71
III.3.1	Recuit inhomogène de la surface de STO	72
III.3.2	Collage du Ge en fonction de la surface de STO	73
III.3.3	Bilan de la réactivité de la surface de STO vis-à-vis du Ge	78
III.3.4	Calculs <i>ab initio</i> sur l'adhésion du Ge	78
III.4	Conclusion	80
IV	Chimie d'interface et orientation cristalline de Ge/STO(001)	81
IV.1	Croissance et orientations cristallines	83
IV.1.1	Mode de croissance	83
IV.1.2	Morphologie du dépôt	84
IV.1.3	Orientations cristallines	86

TABLE DES MATIÈRES

IV.1.3.1	Mesures expérimentales	86
IV.1.3.2	Simulation	88
IV.1.3.3	Systèmes III-V/STO et température de croissance	89
IV.1.4	Relations d'épitaxie entre Ge et STO	90
IV.1.4.1	Réseaux de coïncidence des différentes orientations cristallines	90
IV.1.4.2	Axiotaxie du dépôt de Ge sur STO	92
IV.1.5	Texture des îlots orientés (111)	94
IV.2	Chimie d'interface du système Ge/STO	96
IV.2.1	Environnements chimiques d'interface	96
IV.2.1.1	Environnement chimique et orientation cristalline	97
IV.2.2	Expérience de désorption en température	98
IV.2.2.1	Principe expérimental	98
IV.2.2.2	Lien entre chimie d'interface et cristallographie	100
IV.2.3	Bilan des expériences de désorption et discussions	106
IV.2.4	Énergies d'activation des processus liés à la désorption de Ge	107
IV.3	Morphologies et orientations	110
IV.3.1	Applications du théorème de Wulff-Kaishew aux îlots de Ge	110
IV.3.1.1	Théorème de Wulff-Kaishew	110
IV.3.1.2	Énergies surfaciques du Ge	111
IV.3.1.3	Détermination de l'énergie d'adhésion de Ge(001) et Ge(111)	112
IV.3.2	Comparaison avec le système InP/STO	114
IV.4	Conclusion	117
V	Accommodation à l'interface Ge(001)/STO(001)	119
V.1	Spécificité de l'interface Ge(001)/STO(001)	121
V.2	Paramètre de maille de Ge aux premiers stades de la croissance	123
V.3	Description du mode d'accommodation de Ge/STO	127
V.3.1	Modèle de Frenkel-Kontorova	127
V.3.2	Solutions du problème de Frenkel-Kontorova	128
V.3.3	Comparaison avec les résultats expérimentaux et conclusion	132
V.4	Discussion sur la croissance de semi-conducteurs sur oxydes	134
V.4.1	Conclusion sur le système Ge/STO	134
V.4.2	Solutions pour la croissance d'InP/oxydes	136
V.4.2.1	Croissance 2D pseudo-morphique	137
V.4.2.2	Croissance 2D avec dislocations d'interface	138

V.5 Conclusion	139
Conclusion	141
Annexe	145
Bibliographie	149
Listes des publications	165
Résumé	167

Introduction

La question de l'intégration de différents matériaux cristallins sous forme d'hétérostructures est traitée depuis le début du XX^e et la définition de l'épitaxie par Royer en 1928. L'épitaxie décrit l'organisation de la matière à l'interface entre deux matériaux cristallins. Ce concept cherche, en particulier, à comprendre l'arrangement cristallographique et la compatibilité chimique qui existent entre deux matériaux et la manière dont le système va accommoder l'hétérogénéité entre les deux cristaux, tant d'un point de vue structural, que d'un point de vue physico-chimique.

Ce concept a été formalisé par Stranski et Krastanov^{1,2}, ainsi que Volmer et Weber³ qui ont décrit les modes de croissance de matériaux cristallins sur substrats cristallins. Ces travaux ont été complétés par ceux de Frank et Van der Merwe⁴ et ceux de Matthews et Blakeslee^{5,6} qui ont décrit les modes de relaxation élastique et plastique dûs à l'hétérogénéité structurale de l'interface. Enfin, les études faites par Wulff⁷ et Kaishew⁸ ont montré l'influence de l'hétérogénéité chimique entre les cristaux et des énergies des surfaces cristallines sur la forme du dépôt. Toutes ces études thermodynamiques des hétérostructures cristallines ont petit à petit fixé le cadre théorique de l'épitaxie.

À partir des années 60, l'avènement de la microélectronique a ensuite favorisé le développement des techniques et des connaissances liées à l'épitaxie et, en même temps, elle a limité l'utilisation de ces concepts à un environnement restreint. Les recherches, pour les besoins de l'industrie de la micro-électronique, se sont alors focalisées sur les semi-conducteurs IV-IV et, dans une moindre mesure, III-V et sur les systèmes métaux sur Si avec, pour conséquence, un appauvrissement de la recherche sur des systèmes de matériaux plus hétérogènes.

Cependant, les limites atteintes par la stratégie de miniaturisation de plus en plus poussée ainsi que les besoins de développement de nouvelles fonctionnalités intégrées sur puces électroniques invitent la recherche scientifique à réfléchir à l'utilisation de nouveaux matériaux. Les semi-conducteurs III-V et II-VI, en particulier, reviennent sur le devant de la scène aujourd'hui à la faveur de la demande en optique intégrée ou pour les composants hautes fréquences. De même, la très large classe des oxydes présente une multitude de propriétés, jusqu'ici inexploitées, dans les domaines électriques, magnétiques, optiques

ou mécaniques. Combiner ces différentes propriétés dans des hétérostructures de plus en plus complexes ouvre de larges perspectives en termes d'applications futures.

Tous ces développements nous invitent à revenir sur des questions traitées dès l'émergence de l'industrie de la microélectronique et à reprendre des concepts pourtant établis depuis la deuxième moitié du XX^e siècle. La fabrication d'hétérostructures de plus en plus complexes et l'intégration de matériaux de plus en plus hétérogènes obligent à sortir des paradigmes qui suffisaient jusqu'ici à décrire les mécanismes de la croissance cristalline dans les nanostructures.

Dans ce contexte, cette étude porte sur le système Ge/SrTiO₃ (STO). Le système Ge/STO est un exemple typique de systèmes épitaxiés à faible adhésion du fait de la forte hétérogénéité chimique et cristallographique entre le Ge et le STO. Ainsi, l'étude de ce système est envisagée dans le but d'une compréhension plus globale des systèmes semi-conducteurs sur oxydes.

Le projet ANR-COMPHEI (pour COMpliant semiconductor/oxide HETerointerfaces for the monolithic Integration of InP on Si(001)), dans le cadre duquel se situe cette thèse, a pour objectif de mieux comprendre les interfaces semi-conducteurs/oxydes et de proposer des solutions à l'intégration monolithique de semi-conducteurs III-V sur substrats STO/Si.

Le système InP/STO/Si est le sujet principal d'étude du projet COMPHEI. Cependant, pour une compréhension plus globale des interfaces semi-conducteurs/oxydes et pour des raisons pratiques expliquées dans le premier chapitre, le Ge a été choisi comme système modèle. Nous nous intéresserons donc, dans ce travail, à la croissance et au mode d'accommodation de Ge/STO et comparerons nos résultats au système InP/STO.

Les résultats présentés dans ce travail sont le fruit de collaborations avec tous les acteurs du projet COMPHEI et ce, pour permettre la vision la plus générale de l'interface Ge-STO. Les échantillons ont été fabriqués et étudiés à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL) et ont pu faire l'objet de caractérisations par microscopie électronique en transmission au Laboratoire de Photonique et de Nanostructures (LPN). Une collaboration avec l'Institut NANoscience et Cryogénie (INAC) du CEA Grenoble nous a permis d'accéder à des caractérisations structurales *in situ* sur la ligne BM32 du synchrotron ESRF. Enfin, une collaboration avec l'Institut d'Électronique, de Microélectronique et de Nanotechnologies nous a permis d'obtenir des résultats de simulation par des calculs *ab initio*. Des expériences de microscopie électronique en transmission réalisées au Centre Lyonnais de Microscopie (CLyM) et de photoémission *in situ* réalisées sur la ligne TEMPO du synchrotron SOLEIL sont venues compléter cette étude.

Nous nous sommes donc attachés, sur la base d'expériences de photoémission, de diffraction, et de microscopie notamment, à comprendre et modéliser le comportement de l'interface Ge/STO et l'épitaxie de ce système.

Une première partie de ce travail reprend les concepts généraux de l'épitaxie et les différents modes de croissance épitaxiale. Nous définissons, en particulier, le paradigme de la croissance contrainte, vision largement répandue de l'épitaxie selon laquelle un matériau désaccordé est inévitablement contraint sur son substrat, et nous présentons les limites de son domaine de validité. Nous décrivons en détail les spécificités du système Ge/STO et l'intérêt de son étude.

Le chapitre II est consacré à décrire les différentes techniques de caractérisation utilisées pendant cette thèse ainsi que la technique de fabrication des échantillons.

Les trois chapitres suivants relatent l'étude proprement dite du système Ge/STO. Le chapitre III propose une étude approfondie de la surface du substrat (STO) et de l'influence de l'état de surface sur le dépôt de Ge.

Dans les chapitres IV et V, nous nous attachons à comprendre et à décrire la croissance de Ge/STO, d'abord en faisant le lien entre la physico-chimie de l'interface Ge/STO et l'orientation cristalline du Ge, les relations d'épitaxie, les environnements chimiques d'interface, la forme et la morphologie du dépôt de Ge ; puis en nous intéressant plus spécifiquement au mode d'accommodation du désaccord paramétrique à l'interface Ge(001)/STO(001).

Les conclusions de ces études servent enfin de base à une discussion sur l'épitaxie de semi-conducteurs sur oxydes dans laquelle certaines pistes pour la réalisation de couches minces de grande qualité de semi-conducteurs cristallins sur oxydes cristallins sont proposées.

Chapitre I

Contexte

I.1	Les enjeux du développement de la microélectronique	3
I.1.1	Les limites actuelles de la microélectronique	3
I.1.2	Les freins à l'intégration de nouveaux matériaux sur Si	4
I.2	Quels matériaux intégrer sur Si ?	4
I.2.1	Les semi-conducteurs	4
I.2.2	Les oxydes fonctionnels	6
I.2.3	Les techniques d'intégration : report et croissance épitaxiale	7
I.3	Le paradigme de la croissance contrainte	9
I.3.1	Épitaxie et hétéroépitaxie	9
I.3.2	Les différents modes de croissance	10
I.3.3	Contraintes et relaxation plastique	11
I.4	État de l'art de l'épitaxie des systèmes hétérogènes	16
I.4.1	Stratégies relevant du paradigme de la croissance contrainte	16
I.4.2	Au-delà du paradigme de la croissance contrainte : quand l'hétérogénéité augmente	19
I.4.3	Systèmes très hétérogènes et accommodation	22
I.4.4	Compétences développées à l'INL	23
I.5	Système Ge/STO	24
I.5.1	Particularités du système Ge/STO	24
I.5.2	Propriétés des matériaux	25
I.5.3	Étude à l'INL de ce système, état de l'art	26

I.1 Les enjeux du développement de la microélectronique

I.1.1 Les limites actuelles de la microélectronique

Depuis le début du XXI^e siècle, l'industrie de la micro-électronique se trouve à l'intersection de plusieurs axes de développement possibles. Le premier axe historique consiste en la poursuite de l'effort de miniaturisation entrepris dans la deuxième moitié du XX^e siècle. Cette stratégie dite « More-Moore » doit faire face aux limites physiques qui se posent aux composants dont les tailles atteignent aujourd'hui quelques dizaines de nm à peine. Par ailleurs, le franchissement de chaque nœud technologique implique une miniaturisation de plus en plus poussée (fig. I.1) et un coût de plus en plus important, ce qui constitue de fait une limite économique à cette stratégie.

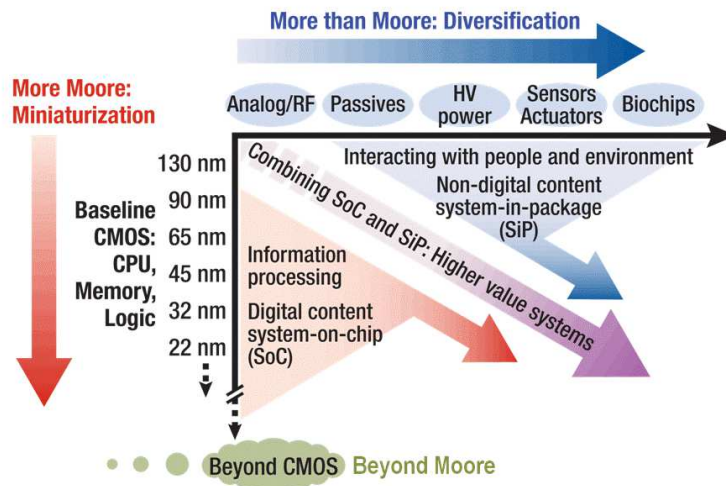


FIGURE I.1 – Les différents axes de recherche en microélectronique aujourd'hui (International Technology Roadmap for Semiconductors).

Une autre stratégie dite « More-than-Moore » (fig. I.1) cherche plutôt à intégrer sur une même puce de nouvelles fonctionnalités qui viennent compléter les fonctions de calcul et mémoire de la micro-électronique traditionnelle. Ces nouvelles fonctionnalités (optiques, mécaniques, magnétiques, etc.) offrent de nombreuses possibilités de développement avec notamment des convergences possibles avec les domaines de l'optique intégrée, la fluïdique ou la mécanique. Cependant, pour des raisons aussi bien physiques que technologiques, il est aujourd'hui impensable de s'affranchir du silicium (Si) comme substrat pour ces nouveaux composants. L'intégration des nouveaux matériaux portant les nouvelles fonctionnalités mentionnées ci-dessus sur les substrats de Si est ainsi un enjeu majeur de la microélectronique actuelle.

I.1.2 Les freins à l'intégration de nouveaux matériaux sur Si

Par ses propriétés physiques et son abondance sur terre, le Si est depuis l'origine le substrat de base de l'industrie de la micro-électronique. Il s'oxyde naturellement en SiO_2 qui est isolant. Ainsi, le couple Si/ SiO_2 est utilisé depuis les années 70 pour la fabrication de transistors sans avoir été remis en cause jusqu'à présent (ce n'est que très récemment qu'Intel a fait figure de précurseur en utilisant l'oxyde d'hafnium pour pallier les limites du SiO_2 atteintes avec la miniaturisation poussée des composants cf. section I.2.2). L'utilisation du Si ne saurait être remise en cause sans investissements exorbitants. À cause de cela une partie de la difficulté de l'approche « More-than-Moore » consiste en l'intégration des nouveaux matériaux aux propriétés voulues sur substrat de Si. Dans ce cadre des matériaux aux propriétés physiques ou chimiques radicalement différentes doivent être intégrés.

Cette intégration peut se révéler difficile pour différentes raisons. Les matériaux candidats à l'intégration doivent être compatibles avec l'environnement dans lequel on veut les insérer, ce qui peut être une première difficulté. À cela vont s'ajouter des questions de procédés de fabrication qui doivent, eux aussi, être compatibles avec les contraintes de la microélectronique (qualité des interfaces, problème de contaminations, structure cristalline, tenue en température, etc.) et plus généralement les problématiques liées à de futurs développements industriels (dimensionnement, coût, etc.).

I.2 Quels matériaux intégrer sur Si ?

Stimulée par les besoins de la micro-électronique, la recherche se développe tous azimuts. Métaux, semi-conducteurs, oxydes offrent des propriétés nombreuses et variées et la perspective de les combiner démultiplie encore les possibles applications.

Grâce à leurs propriétés électriques, les métaux sont depuis longtemps intégrés aux circuits électroniques notamment pour réaliser les contacts électriques (siliciures de métaux) ou les interconnexions entre les composants (Al, Cu, siliciures de métaux). Certains métaux possèdent aussi des propriétés magnétiques qui en font des matériaux intéressants pour de futures applications intégrées notamment en spintronique. Dans le cadre de ce travail, nous nous intéresserons d'avantage aux semi-conducteurs et aux oxydes.

I.2.1 Les semi-conducteurs

Éléments de base de toute la micro-électronique, les semi-conducteurs (et en particulier Si et Ge) ont largement prouvé leur intérêt. Cependant la recherche se développe vers les composés III-V ou II-VI qui peuvent permettre l'émergence de nouvelles applications intégrées.

I.2.1.1 Le Si et le Ge

Les semi-conducteurs de la colonne IV du tableau périodique (Si et Ge) sont indissociables de l'industrie de la microélectronique. Leur propriété de semi-conductivité est à l'origine de l'invention du transistor en 1947 par Bardeen, Shockley et Brattain du laboratoire Bell Labs⁹. Le premier transistor¹⁰ puis les premiers circuits intégrés¹¹ furent fabriqués en Ge avant que ce matériau ne soit supplanté par le Si dans les années 70.

Le Si s'est rapidement imposé, grâce à ses propriétés intrinsèques, comme le semi-conducteur de base de la microélectronique. C'est un semi-conducteur à gap indirect de 1,12 eV. Deuxième élément le plus répandu sur terre, les procédés de fabrication à partir de la silice (SiO₂) bien maîtrisés permettent d'obtenir des monocristaux de Si de grande pureté (99,99999%) à un coût relativement faible (comparativement au Ge ou au III-V). Le Si s'oxyde naturellement en silice, bon isolant, qui a fait du couple Si/SiO₂ la base des transistors depuis les années 70.

Cependant, avant l'émergence du Si, le Ge avait déjà démontré des propriétés intéressantes qui suscitent un regain d'intérêt depuis une dizaine d'années. Semiconducteur intrinsèque à gap indirect, le Ge possède une mobilité de porteurs de charges (voir tab. I.1) qui en fait un bon candidat au remplacement du Si pour certaines applications hautes fréquences. Largement compatible avec l'industrie actuelle de la microélectronique, il permettrait de diminuer la consommation énergétique des transistors, tout en augmentant leur rapidité. L'autre avantage du Ge consiste en l'utilisation de sa compatibilité avec le Si pour amener de la contrainte dans les cristaux de Si. La variation de composition x dans Si_xGe_{1-x} permet de contrôler le paramètre de maille du composé et donc la contrainte dans une couche épitaxiée de Si (cf. section I.4.1). Or, la mobilité des porteurs de charge est influencée par la contrainte dans le matériau^{12, 13} ce qui permet de modifier les propriétés électroniques du Si.

	gap (eV)	mobilité e ⁻ (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)	mobilité h ⁺ (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)	paramètre de maille (Å)	structure cristalline
Si	1,12 (indirect)	1400 ¹⁴ (à 300K)	450 ¹⁵ (à 300K)	5,431	Diamant (Fd-3m)
Ge	0,66 (indirect)	3900 ¹⁶	1900 ¹⁷	5,657	Diamant (Fd-3m)
InP	1,34 (direct)	5400	200	5,869	Zinc Blende (F43m)
GaAs	1,42 (direct)	8500	400	5,653	Zinc Blende (F43m)

TABLE I.1 – Propriétés principales de différents semi-conducteurs dans les conditions normales de température et de pression.

I.2.1.2 Les III-V et les II-VI

En plus d'offrir une autre gamme de largeur de gap et de mobilité de porteurs de charge (cf. tab. I.1), les semi-conducteurs de la classe III-V possèdent, pour certains, des gaps directs. Cette spécificité permet d'obtenir des recombinaisons électrons-trous radiatives et donc une émission de lumière efficace. Cela ouvre la voie au large domaine de l'opto-électronique (ou optique intégrée).

Parmi les nombreuses applications possibles, les interconnexions optiques sont une des plus importantes. Depuis l'émergence des circuits intégrés¹¹, les interconnexions entre les composants d'une puce sont électriques. Elles sont réalisées en aluminium (Al) ou en cuivre (Cu). Mais, en plus de limitations en terme de vitesse de transmission, les interconnexions métalliques sont aussi très consommatrices d'énergie. Une solution pour circonvenir ces deux problèmes consiste à remplacer les interconnexions électriques par des interconnexions optiques. Dans ce cadre, les semiconducteurs III-V sont des candidats incontournables pour la réalisation de lasers¹⁸.

I.2.2 Les oxydes fonctionnels

Les oxydes dits fonctionnels sont une classe de matériaux aux propriétés très diverses.

La microélectronique fait depuis quelques années déjà un gros effort de recherche vers les oxydes high-k (à forte constante diélectrique k) capables de remplacer l'oxyde de grille des transistors dans une approche « More-Moore » (y compris à l'INL : sujets de thèse de G. Delhay¹⁹ et C. Merklings²⁰).

Au-delà de cette application, les oxydes fonctionnels possèdent des propriétés physiques variées (voir tab. I.2) : ils sont piézoélectriques (PbZrTiO_3), ferroélectriques (BaTiO_3 , PbTiO_3), magnétiques (Fe_3O_4 , LaSrMnO), supraconducteurs (YBaCuO) ; ils conjuguent cela à des propriétés optiques (InSnO), électriques ou catalytique (TiO_2). On peut aussi citer le ZnO ^{21, 22} sur lequel beaucoup de recherche a été effectuée en sa qualité d'oxyde transparent semiconducteur (à gap direct).

	gap (eV)	propriétés fonctionnelles	applications possibles	paramètre de maille (Å)	structure cristalline
SrTiO_3	3,7 (direct)	/	substrats STO/Si	a=3,905	<i>Pérovskite</i> Pm3m
BaTiO_3	3,2	ferroélec.	MEMS capteurs	a=3,992 c=4,036	<i>Pérovskite</i> P4mm
$\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$	/	ferroélec. piézoélec.	MEMS mémoires	a=4,011 c=4,180	<i>Pérovskite</i> P4mm
ZnO	3,3 (direct)	piézoélec. semicond.	optoélec. capteurs	a=3,248 c=5,208	<i>Wurtzite</i> P6 ₃ mc
YBaCuO	/	supracond.	/	a=3,820 ²³ b=3.885 c=11,683	<i>Orthorom.</i> Pmmm

TABLE I.2 – Propriétés principales de différents oxydes fonctionnels dans les conditions normales de température et de pression.

Les pérovskites

Parmi tous ces oxydes fonctionnels, la classe des pérovskites possède un intérêt particulier²⁴. Les matériaux de cette classe offrent des propriétés physiques variées. De plus, leur forme cristalline isotype permet notamment d'envisager la réalisation de structures épitaxiées de couches empilées de différentes pérovskites²⁵.

Aujourd'hui, la recherche se tourne vers ces matériaux pour la fabrication de systèmes nano-électromécaniques^{26,27} (NEMS) ou actuateurs²⁸ grâce à leur propriétés piézoélectriques, la fabrication de mémoires²⁹ (RAM) pour les ferroélectriques ou même vers la réalisation de capteurs³⁰.

Tous ces matériaux, métaux, semi-conducteurs, oxydes rassemblent donc de très nombreuses propriétés fonctionnelles qui, ajoutées à leurs propriétés structurelles intrinsèques, rendent leur association très intéressante et offre une gamme de combinaisons immense.

Cependant, toutes les promesses qu'offrent ces multiples combinaisons butent sur la difficulté technologique que représente la fabrication de ces hétérostructures sur Si car mettant en jeu des matériaux aux spécificités chimiques et cristallographiques très différentes.

Beaucoup d'efforts ont été faits pour intégrer tous ces matériaux dans des hétérostructures et la recherche s'est développée suivant deux axes. Nous les décrivons dans la suite de ce chapitre.

I.2.3 Les techniques d'intégration : report et croissance épitaxiale

Il existe deux approches majeures d'un point de vue technologique pour la réalisation de ces structures : les techniques de report et les techniques de croissance directe sur le substrat appelées aussi approche monolithique.

I.2.3.1 Techniques de report

Dans les techniques de report, les processus de fabrication et d'intégration des matériaux sur le substrat sont distincts. Les différentes méthodes de report élaborées jusqu'à présent donnent souvent des résultats intéressants du point de vue de la qualité du matériau reporté.

Des stratégies de collage basées sur l'établissement de liaison Van der Waals à l'interface entre deux matériaux parfaitement plats, propres et polis ont été mises au point dès les années 80³¹. Ces techniques, qui ont prouvé leur efficacité³²⁻³⁵, ont permis la mise au point de réussites industrielles comme les matériaux Silicon-On-Insulator³⁶ (SOI) avec le développement de la technologie SmartCut™ (cf. fig. I.2). Ce procédé fait aujourd'hui l'objet d'études pour l'intégration d'autres semi-conducteurs comme le Ge³⁷ (GeOI) ou les III-V³⁸ (XOI).

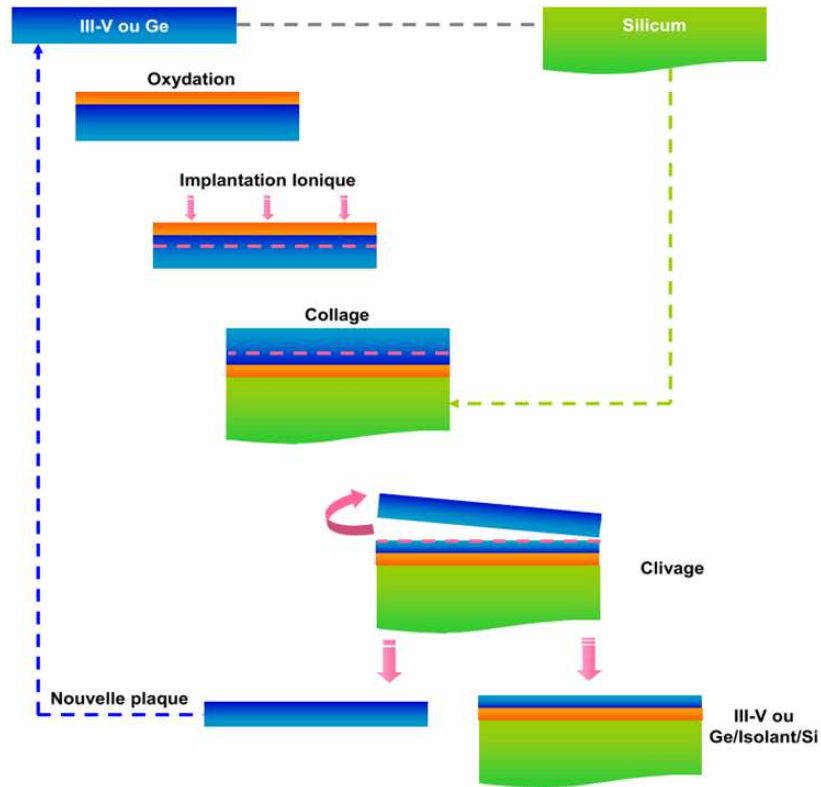


FIGURE I.2 – Principe du procédé SmartCut™.

Ces techniques de report et collage se heurtent en général au défi d'un développement à grande échelle à un coût raisonnable.

I.2.3.2 Intégration par croissance épitaxiale

A contrario, dans le cadre de l'intégration de nouveaux matériaux sur substrat de Si, l'approche monolithique, consistant à faire croître directement les matériaux sur le substrat, se révèle plus contraignante mais aussi plus prometteuse en terme de futurs potentiels développements industriels.

L'épitaxie de structures cristallines est une approche de fabrication de structures qui permet de contrôler finement la composition des couches cristallines et leur épaisseur. Cette méthode de croissance cristalline est aussi parfaitement adaptée à la réalisation d'hétérostructures complexes. Elle permet, en particulier, un contrôle fin de la qualité des interfaces. C'est pourquoi, nous nous intéressons ici à la fabrication de systèmes hétérogènes par épitaxie.

Cependant, l'hétérogénéité de nos matériaux est un frein à l'épitaxie proprement dite. Cette étude pose ainsi la question du dépassement des limitations à l'épitaxie dans un système hétérogène.

I.3 Le paradigme de la croissance contrainte

I.3.1 Épitaxie et hétéroépitaxie

L'épitaxie est définie par Louis Royer³⁹ dès 1928 comme « un phénomène d'orientation mutuelle des cristaux de substances différentes dû à des analogies étroites dans l'arrangement des atomes de faces communes ». Elle se comprend donc comme la manière dont un matériau cristallin va s'orienter lors de sa croissance sur un substrat lui-même cristallin.

Cette définition et les précisions qu'en donne Royer⁴⁰ comporte déjà les deux critères déterminants de l'épitaxie telle qu'on la conçoit aujourd'hui : l'épitaxie d'un matériau sur un substrat cristallin dépendra :

- d'une part de l'homogénéité chimique entre les deux matériaux (« ...des cristaux de substances différentes... »)
- d'autre part de l'homogénéité cristallographique à l'interface (« ...des analogies étroites dans l'arrangement des atomes de faces communes »)

Chimie et cristallographie vont donc intervenir dans le processus d'épitaxie.

I.3.1.1 Bilan énergétique global du processus d'épitaxie

Dressons le bilan énergétique de la mise en contact de deux matériaux A et B.

Si l'on considère un morceau massif de matériau, on définit l'énergie de surface de ce matériau comme la moitié du travail nécessaire au clivage du matériau selon cette surface (cf. fig. I.3), c'est-à-dire la moitié de l'énergie nécessaire à la création de deux surfaces. L'énergie de surface est caractéristique du matériau, de la facette cristalline considérée et des différents mécanismes de relaxation de cette surface (reconstruction de surface).

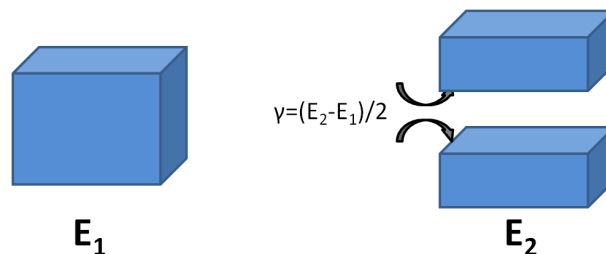


FIGURE I.3 – Définition de l'énergie de surface par clivage d'un morceau massif de matériau.

On considère désormais deux matériaux A et B que l'on met en contact (voir fig. I.4). La mise en contact de deux surfaces va entraîner un réarrangement des liaisons chimiques à l'interface (reconstruction d'interface) qui va diminuer l'énergie globale du système d'une quantité d'énergie E_i .

Le bilan énergétique de ce contact s'écrit alors :

$$E_{AB} = E_A + E_B - E_i, \quad (I.1)$$

avec E_A et E_B les énergies des surfaces des matériaux A et B mises en contact et E_{AB} l'énergie d'interface. En rapportant par unité de surface, on obtient l'équation de Dupré⁴¹

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \beta, \quad (I.2)$$

avec γ_{AB} l'énergie d'interface et β l'énergie d'adhésion. Si les matériaux A et B sont identiques alors la mise en contact de ces matériaux permet de relaxer l'interface d'autant qu'il en avait coûté de cliver le matériau. Autrement dit $\beta = 2 \times \gamma$. Ou encore $\gamma_{AB} = 0$. Cette énergie d'interface γ_{AB} est donc directement liée aux compatibilités chimiques et cristallographiques entre le dépôt et le substrat. Plus γ_{AB} est grand, plus grande est l'hétérogénéité des matériaux mis en jeu.

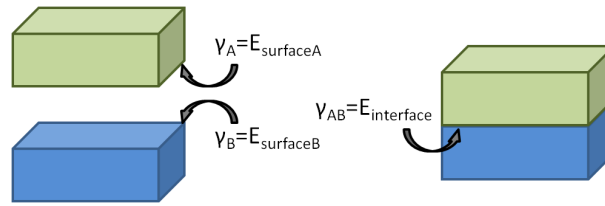


FIGURE I.4 – Énergies de surface et d'interface.

I.3.1.2 Le désaccord paramétrique

On définit le désaccord paramétrique par :

$$\alpha = \frac{a_{epi} - a_{sub}}{a_{sub}} \quad (I.3)$$

où a_{epi} et a_{sub} sont respectivement les paramètres de maille de la couche épitaxiée et du substrat.

Le désaccord paramétrique caractérise la compatibilité cristallographique entre le matériau épitaxié et le substrat. Un fort désaccord (typiquement supérieur à 3 %) conduit à une forte contrainte dans la couche épitaxiée (énergie élastique) voire à des défauts (dislocations, etc.) dus à un phénomène de relaxation plastique.

I.3.2 Les différents modes de croissance

Les aspects thermodynamiques de l'épitaxie ont progressivement été fixés par Stranski et Krastanov¹ puis par Frank et Van der Merwe⁴. On distingue trois modes de croissance différents⁴² en fonction du degrés d'hétérogénéité entre le matériau épitaxié et son substrat.



FIGURE I.5 – Les différents modes de croissances épitaxiales.

La croissance de type Frank-Van der Merwe⁴ correspond à l'épitaxie entre deux matériaux très homogènes d'un point de vue chimique et avec une différence de paramètre de maille très faible (typiquement $\alpha < 0.1\%$). La forte compatibilité chimique ainsi que la faible différence de paramètre de maille favorisent le mouillage du dépôt et limitent la contrainte dans la couche épitaxiée. Le dépôt croît 2D monocouche par monocouche (fig. I.5).

Dans une croissance de type Stranski-Krastanov², il existe une faible hétérogénéité entre les matériaux. En particulier le dépôt croît 2D mais la différence de paramètre de maille induit une contrainte dans la couche épitaxiée qui augmente avec l'épaisseur de la couche. À partir d'une certaine épaisseur la contrainte est telle que le dépôt devient tri-dimensionnel et forme des îlots qui vont permettre de relaxer élastiquement la contrainte par les surfaces (fig. I.5).

Enfin la croissance type Volmer-Weber³ est une croissance épitaxiale entre deux matériaux relativement hétérogènes. Le système tend à limiter les effets de la forte énergie d'interface en minimisant la surface de contact entre les deux matériaux. La croissance est tri-dimensionnelle (fig. I.5).

I.3.3 Contraintes et relaxation plastique

I.3.3.1 Le paradigme de la croissance contrainte

Dans le cas d'une croissance 2D contrainte (Frank-Van der Merwe), l'énergie élastique liée à la contrainte augmente avec l'épaisseur de la couche. À partir d'une certaine épaisseur, un phénomène de relaxation plastique permet de diminuer l'énergie du système par l'apparition de dislocations traversantes (cf. fig. I.6). Ce phénomène de relaxation plastique a été décrit par Matthews *et al.*^{6,43}. L'épaisseur critique au-delà de laquelle la première dislocation entre dans la couche épitaxiée est donnée par l'équation⁶

$$h_c = \frac{b(1 - \nu \cos^2(\alpha))}{8\pi m(1 + \nu) \cos(\lambda)} \ln\left(\frac{h_c}{b}\right), \quad (\text{I.4})$$

avec ν le paramètre de Poisson du matériau épitaxié, b la norme du vecteur de Burger des dislocations de relaxation, α l'angle entre le vecteur de Burger et la projection de la ligne de dislocation dans le plan

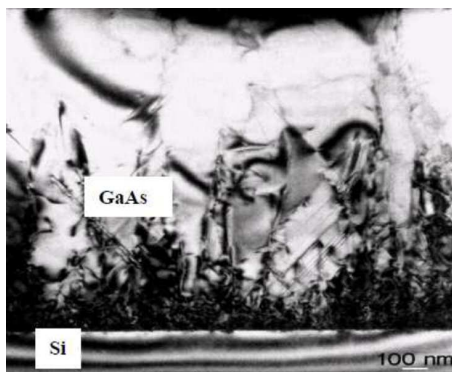


FIGURE I.6 – Image TEM d’un empilement GaAs/Si traversé de nombreuses dislocations dans la couche épitaxiée⁴⁴.

de l’interface, λ l’angle entre le vecteur de Burger et la perpendiculaire à l’intersection entre le plan de glissement de la dislocation et le plan de l’interface et enfin m le désaccord paramétrique. La variation de l’épaisseur critique pour le système $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}/\text{GaSb}$ ⁴⁵ en fonction de la proportion x d’In est tracée figure I.7. On comprend que plus grand sera le désaccord paramétrique m , plus petite sera l’épaisseur critique h_c et donc plus tôt arriveront les dislocations.

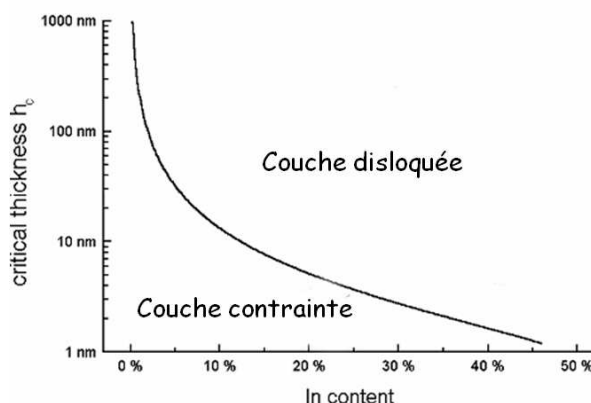


FIGURE I.7 – Épaisseur critique des couches épitaxiées libres de défauts de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}/\text{GaSb}$ en fonction de la composition en In⁴⁵ calculée par la formule de Matthews et Blakeslee⁶.

Ces défauts altèrent considérablement les propriétés de la couche et représentent donc le premier frein à l’épitaxie de systèmes hétérogènes.

Beaucoup de systèmes épitaxiaux de grande importance technologique (semi-conducteurs IV-IV et III-V, systèmes oxyde/oxyde, ...) sont correctement décrits par ce modèle. C’est le **paradigme de la croissance contrainte**. Ce paradigme est souvent considéré comme applicable à tous les systèmes épitaxiés, notamment dans les communautés étudiant les semi-conducteurs.

Cependant d’autres modes d’accommodation, caractéristiques de forts désaccords paramétriques, existent et sont déjà décrits dans la littérature. En particulier, il existe des systèmes où les dislocations de relaxation restent confinées à l’interface (exemple du système GaAs/GaSb ⁴⁶).

Dans ces situations, il est énergétiquement plus favorable d'introduire un réseau de dislocations confiné à l'interface entre le matériau et le substrat. Si m est le désaccord paramétrique tel que définit précédemment (cf. section I.3.1) alors $1/m$ définit la période d'un vernier entre les réseaux du substrat et de la couche épitaxiée. En introduisant une dislocation pour chaque période de vernier, le désaccord paramétrique se trouve complètement accommodé par le réseau de dislocation interfacial^{47,48} (voir figure I.8).

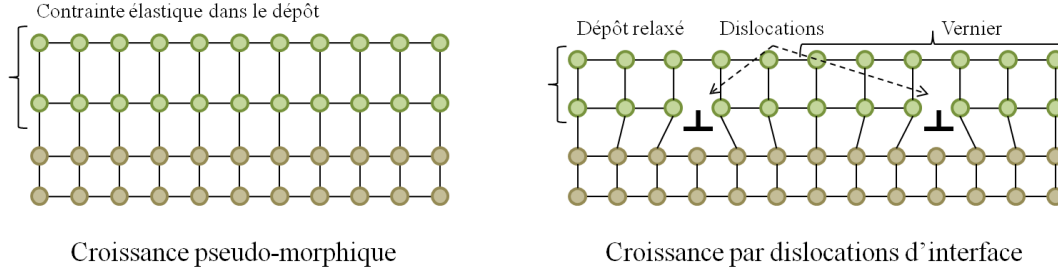


FIGURE I.8 – Principe des croissances pseudo-morphique et relaxée par dislocations d'interface.

I.3.3.2 Les modes de nucléation et d'accommodation

Nous avons vu précédemment que l'épitaxie dépend du désaccord paramétrique m et de l'énergie d'interface. Afin d'évaluer l'influence de ces paramètres sur le mode de croissance et d'accommodation, revenons aux premiers stades de la croissance.

Avant la phase de croissance, l'épitaxie est assimilée, aux tous premiers stades, à un processus de condensation entre une phase gazeuse et une phase solide (le substrat). La formation d'un germe méta-stable va donc entraîner un gain d'énergie par suppression d'une partie de la surface du substrat, et par transformation du dépôt depuis sa phase vapeur en phase solide, formalisée par la différence de potentiel chimique associée à cette condensation. La formation de ce germe va parallèlement avoir un coût énergétique dû à la formation d'une interface entre le germe et le substrat et d'une surface entre le germe et le vide. On ajoute à ce coût l'énergie élastique emmagasinée dans le dépôt lors d'une croissance initiale pseudo-morphique. On peut donc écrire l'enthalpie libre de formation de la condensation d'un matériau B sur un matériau A de la manière suivante

$$\Delta G = (E_{el.} - \Delta\mu)V_A + (\gamma_{AB} - \gamma_B)S_{AB} + \gamma_A S_A, \quad (I.5)$$

avec V_A , S_A le volume et la surface du germe; S_{AB} la surface de l'interface germe-substrat; γ_{AB} , γ_A et γ_B les énergies surfaciques d'interface, du germe et du substrat; $E_{el.}$ l'énergie élastique par unité de volume stockée dans le germe et $\Delta\mu$ la différence de potentiel chimique du matériau A entre sa phase vapeur et sa phase solide.

Cette enthalpie libre de condensation est dépendante du volume V_A du germe de telle manière qu'en dessous d'un volume critique V_C le germe est instable. On obtient ce volume critique en maximisant $\Delta G(V_C) = \Delta G_{max}$.

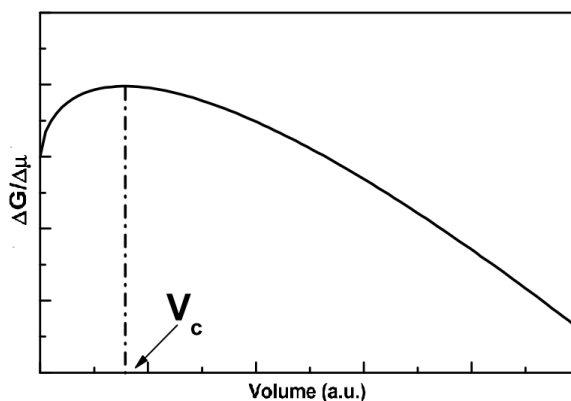


FIGURE I.9 – Forme générale d'évolution de l'enthalpie libre de formation d'un germe en fonction du volume de ce germe⁴⁷.

L'allure générale de la courbe $\frac{\Delta G}{\Delta \mu} = f(V)$ (figure I.9) illustre ce phénomène. En dessous du volume critique V_C il est énergétiquement plus favorable pour le système de diminuer la taille du germe. Au dessus de V_C , le germe est stable car l'énergie du système diminue quand la taille du germe croit.

Considérons les deux types de croissance 2D et 3D. On modélise les germes 2D et 3D suivant les formes définies sur la figure I.10. Le germe 2D est supposé cylindrique avec une hauteur égale à l'épaisseur d'une monocouche (I.10 (b)), le germe 3D est une sphère tronquée ((a) I.10) de rapport d'aspect $\frac{1}{q} = \frac{h}{d}$.

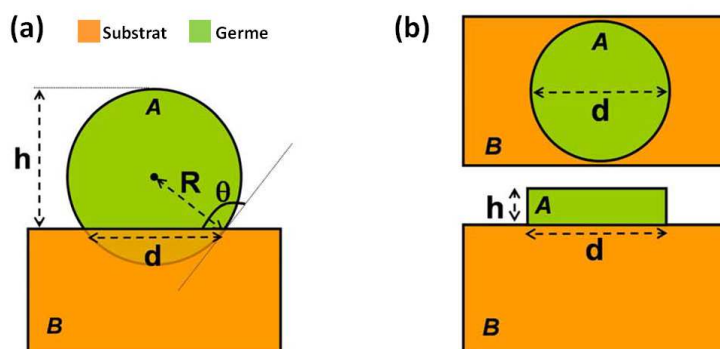


FIGURE I.10 – Formes des nucléi utilisés pour les calculs⁴⁸ pour les croissances (a) 3D et (b) 2D.

À partir de ces formes d'îlots, maximiser l'enthalpie libre de condensation permet de trouver les expressions de volume critique pour chaque type de croissance :

$$V_C^{2D} = \frac{\pi}{4} \cdot h \cdot \left(\frac{2 \cdot \frac{\gamma_A}{\Delta\mu}}{1 - \frac{E_{el}}{\Delta\mu} - \frac{\gamma_A}{h \cdot \Delta\mu} \cdot \left(1 + \frac{\gamma_{AB} - \gamma_B}{\gamma_A} + \alpha_{dis.}\right)} \right)^2 \quad (I.6)$$

$$V_C^{3D} = \left(\frac{\gamma_A \cdot \pi}{6 \cdot \Delta\mu} \cdot \left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{4 + q^2 \cdot \left(1 + \frac{\gamma_{AB} - \gamma_B}{\gamma_A} + \alpha_{dis.}\right)}{\left(1 - \frac{E_{el}}{\Delta\mu}\right) \cdot \left(\frac{1}{3} + \frac{q^2}{4}\right)^{\frac{2}{3}}} \right)^3 \quad (I.7)$$

On retrouve dans ces équations deux paramètres qui dépendent du mode d'accommodation :

- Le paramètre $E_{el.}$ correspond à l'énergie élastique emmagasinée par unité de volume dans le dépôt dans le cas d'une croissance pseudo-morphique. Il vaut 0 dans le cas d'une accommodation par dislocations d'interface. $E_{el.}$ prend en compte la forme des îlots via la relaxation élastique par la surface des germes ainsi que les paramètres de Young et de Poisson du matériau A et le désaccord paramétrique.
- Le terme $\alpha_{dis.}$ prend en compte le coût énergétique de formation de dislocations par unité de surface. Il vaut 0 pour une croissance pseudo-morphique. Il dépend des paramètres de Young et de Poisson des matériaux A et B, du vecteur de Burger des dislocations et du désaccord paramétrique.

Lors de la condensation, les germes métastables migrent ou se désagrègent. Seuls les germes ayant atteint la taille critique de stabilité restent finalement en surface et croissent. Ainsi, pour chaque valeur de paramètre, le mode de croissance in fine sera défini par le système d'accommodation qui donnera le volume critique le plus faible. On calcule ce volume critique et on dresse une cartographie des modes de croissances (2D/3D) et des modes d'accommodation (pseudo-morphique/dislocations d'interface) en fonction de la différence d'énergie $\Delta\gamma = \gamma_{AB} - \gamma_B$ et du désaccord paramétrique. La figure I.11 montre une telle cartographie calculée 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 STO⁴⁸.

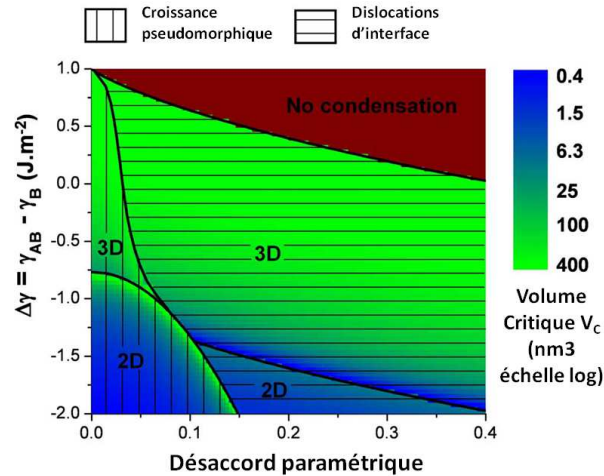


FIGURE I.11 – Cartographie des modes d'accommodation et de croissance en fonction de la différence d'énergie $\Delta\gamma$ et du désaccord paramétrique⁴⁸ (calculée avec les valeurs numériques de l'InP pour le dépôt et du STO pour le substrat).

On visualise distinctement 4 zones sur cette cartographie.

L'axe des ordonnées divise l'espace en deux parties. Les systèmes à forte énergie d'adhésion caractérisés par un paramètre $\Delta\gamma$ faible (en bas de la cartographie) correspondent au mode de croissance bi-dimensionnel décrit par Frank et Van der Merwe (cf. §I.3.2). À l'inverse, les systèmes à forte énergie d'interface croissent dans le mode Volmer-Weber tri-dimensionnel (haut de la cartographie).

Sur l'axe du désaccord paramétrique, on retrouve aussi une division de l'espace. Les faibles désaccords facilitent une croissance pseudo-morphique (gauche de la cartographie) alors qu'en cas de fort désaccord entre le substrat et le dépôt, l'accommodation par réseau de dislocations d'interface sera plus favorable. Le paradigme de la croissance contrainte, décrit précédemment, ne s'applique en fait qu'à une région restreinte de cette cartographie correspondant à des désaccords paramétriques faibles et des énergies d'adhésion élevées. On remarque également que le mode d'accommodation par dislocations d'interface s'avère énergétiquement plus rentable pour les forts désaccords paramétriques et les faibles adhésions.

Ce mode de relaxation reste peu étudié. Néanmoins restreindre sa vision de l'épitaxie au paradigme de la croissance contrainte semble réducteur surtout dans le cas de systèmes très hétérogènes et c'est pourquoi nous allons essayer d'aller au-delà de cette vision. En particulier, le mode d'accommodation par dislocation d'interface semble prometteur dans le sens où il permet de faire croître des matériaux de manière complètement relaxée. L'accommodation étant confinée à l'interface, la couche épitaxiée croît libre de tous défauts traversants. C'est cette qualité de matériaux qui découle de ce mode d'accommodation que l'on cherche à atteindre et qui fait l'intérêt de l'étude de ces interfaces.

I.4 État de l'art de l'épitaxie des systèmes hétérogènes

I.4.1 Stratégies relevant du paradigme de la croissance contrainte

Pour réaliser des structures hétérogènes, de nombreuses stratégies ont été envisagées à commencer par des stratégies entrant dans le cadre du paradigme de la croissance contrainte.

I.4.1.1 Pseudo-substrats

Des techniques d'utilisation de pseudo-substrats ont été étudiées. Il s'agit de déposer dans un premier temps un matériau qui va relaxer plastiquement à cause du désaccord de maille avant de faire croître la couche fonctionnelle.

Cette approche, dite métamorphique, a été étudiée dans les années 80 et 90 avec l'utilisation de Ge/Si comme pseudo substrat⁴⁹. Il est en effet possible de faire varier le paramètre de maille d'une couche de $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ en fonction du pourcentage x de Ge dans la couche. Le paramètre de maille du Ge ($a=5,657$

Å) étant proche de celui du GaAs ($a=5,653$ Å, cf. tab. I.1), cette approche a été utilisée avec succès par un groupe de Bell Laboratories⁵⁰ pour la fabrication de laser rouge InGaP/Ge_xSi_{1-x}/Si et par un groupe du MIT pour la fabrication de structure à puits quantiques GaAs/AlGaAs sur Ge/Ge_xSi_{1-x}/Si⁵¹. Ils obtiennent tous les deux des densités de dislocations de l'ordre de 10^6 cm⁻² (à comparer aux $>10^8$ cm⁻² pour GaAs/Si) dans la couche fonctionnelle permettant des rendements d'émission comparable à des couches homoépitaxiées (puits quantique GaAs/AlGaAs sur GaAs).

On cherche d'une manière générale à utiliser une couche tampon d'un matériau aux propriétés cristallographiques et chimiques proches de la couche fonctionnelle pour absorber les défauts structuraux dus à l'hétérogénéité et rendre possible par la suite une reprise de croissance plus homogène de la couche fonctionnelle. En effet, des mécanismes de réduction des dislocations peuvent alors être mis en œuvre dans cette couche sacrificielle. Pendant la croissance, des mécanismes de coalescence ou d'annihilation de dislocations vont permettre de diminuer la densité de dislocations traversantes. Ces effets requièrent une grande épaisseur épitaxiée (par exemple avoisinant les 180 μm pour GaAs/Si⁵²) ce qui est rédhibitoire pour de nombreuses applications utilisant les couches minces. Par ailleurs, des traitements thermiques judicieusement effectués pendant ou après la croissance permettent aussi de diminuer sensiblement la densité de dislocations.

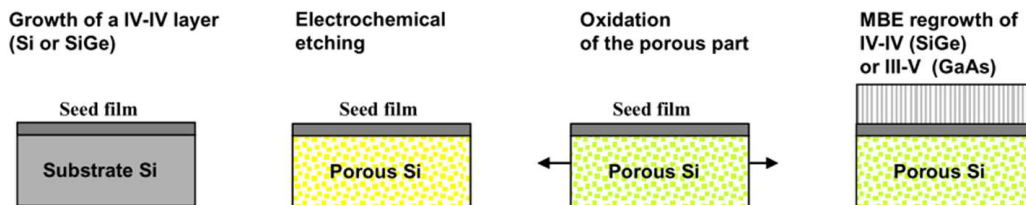


FIGURE I.12 – Processus de fabrication d'un film de Si contraint sur Si poreux.

Une deuxième approche du concept de pseudo-substrat consiste à contrôler le paramètre de maille du substrat par modification chimique. Le travail d'un groupe de l'INL sur le Si poreux rentre dans cette catégorie^{53,54}. Le processus de fabrication d'un substrat au paramètre de maille voulu (adapté au matériau que l'on veut intégrer) est décrit figure I.12.

Des développements similaires ont été réalisés pour les III-V avec des films de GaAs ou InP poreux pour une plus grande compatibilité avec les semiconducteurs III-V⁵⁵.

Cette technique n'a pas été développée de manière industrielle pour des questions de coûts dus à la difficulté d'ingénierie des pseudo-substrats sur de grandes surfaces et leur grande fragilité.

I.4.1.2 Substrats compliants

Une autre stratégie consiste à faire accommoder le fort désaccord paramétrique entre deux matériaux par le substrat et non pas par la couche épitaxiée. Ce sont les techniques de substrats dits compliants qui ont la faculté d'adapter leur paramètre de maille à la couche déposée⁵⁶⁻⁵⁸.

Cette idée part de la constatation que le dépôt est contraint par le substrat simplement parce que le dépôt est une couche fine par rapport au substrat qui est épais. En considérant désormais un substrat fin et une couche épaisse (relativement l'un à l'autre), on suppose que c'est le substrat qui va supporter le coût de la mise en contact et donc la contrainte et les défauts structuraux qui s'ensuivront. Ce concept de substrat compliant a été introduit dès les années 90 par une équipe de Cornell University à New-York⁵⁹ et a donné des résultats concluants⁶⁰ même si elle reste technologiquement complexe.

Le problème technologique réside dans la manipulation du substrat compliant. Ce substrat, puisqu'il doit être compliant, doit être plus fin que la couche épitaxiée et particulièrement libre de se déformer sous l'effet de la croissance de la couche fonctionnelle. Plusieurs solutions ont été proposées.

Une idée consiste à faire reposer mécaniquement le substrat sur un support avec une interface support/substrat très faible de manière à offrir une porte de sortie aux dislocations produites à l'interface couche épitaxiale/substrat comme l'illustre la figure I.13. Cette méthode repose sur l'utilisation du substrat pour de la relaxation plastique.

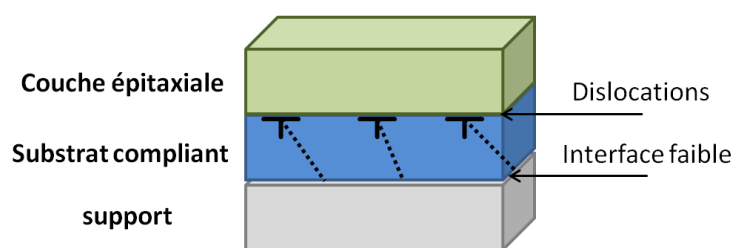


FIGURE I.13 – Principe de la compliance plastique.

Une autre idée consiste à faire relaxer élastiquement le substrat. L'exemple spectaculaire de géométrie proposée par Jones *et al.*⁶¹ illustre cette idée (cf. fig. I.14). La forme du substrat (ici des disques reposant sur un unique pilier central) doit lui permettre de relaxer élastiquement sous l'effet de la croissance épitaxiale d'une couche de matériau fonctionnel (ici un puits quantique a été réalisé sur le disque compliant). On comprend évidemment les grandes difficultés techniques qui sous-tendent l'élaboration à grande échelle de ce type de structures et qui, de fait, constitue un frein aux développements de cette notion de substrats compliants.

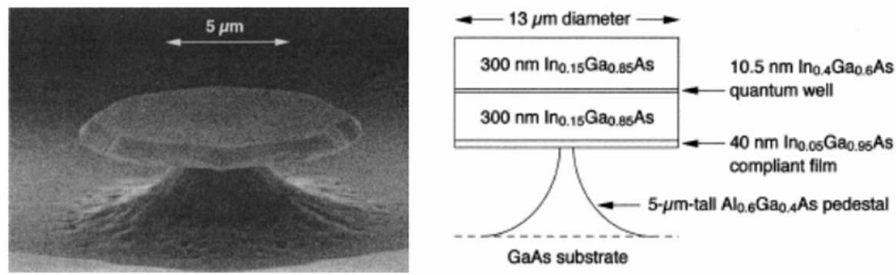


FIGURE I.14 – Exemple de géométrie de la compliance élastique⁶¹ : image MEB d'un disque d'InGaAs et schéma de la structure du puits quantique épitaxié sur ce disque.

Toutes ces techniques partent du paradigme de la croissance contrainte et pré-suppose que le désaccord paramétrique induit inévitablement une croissance contrainte suivie d'une relaxation plastique (dislocations traversantes cf. fig. I.6). Aucune n'est véritablement parvenue à s'affranchir des limites de ce modèle. Cependant, des exemples existent de systèmes épitaxiés hétérogènes qui vont au-delà de ce paradigme.

I.4.2 Au-delà du paradigme de la croissance contrainte : quand l'hétérogénéité augmente

Quand l'hétérogénéité entre le substrat et la couche épitaxiée augmente, le dépôt va s'adapter au substrat pour minimiser l'énergie d'interface. Des phénomènes de désorientation ou de défauts cristallins vont perturber l'arrangement cristallographique des atomes. Quant aux liaisons chimiques d'interface, elles sont plus que jamais à l'origine du comportement du système durant la croissance. Ces différents phénomènes, *a priori* négatifs pour l'intégration de structures hétérogènes, pourront dans certains cas être exploités pendant l'épitaxie.

I.4.2.1 Hétérogénéité cristallographique

Dans un article publié en 2001⁶², Hooks *et al.* présentent, à propos de l'épitaxie de films moléculaires, les différents modes d'épitaxie possibles en se basant uniquement sur les structures cristallographiques du substrat et du dépôt. L'épitaxie de molécules reposant sur des liaisons Van der Waals, l'interface molécules/substrat est très faible ce qui permet à Hooks *et al.* de négliger les effets de contrainte et de résoudre la question de l'épitaxie de manière purement géométrique. En étudiant les coïncidences entre le réseau du substrat et celui du film moléculaire, ils distinguent trois cas particuliers que l'on peut retrouver en épitaxie traditionnelle.

1. Le premier cas correspond à une coïncidence parfaite entre le substrat et le dépôt, c'est la croissance *point-on-point*.

Dans ce cas là, on retrouve par comparaison avec l'épitaxie physique plusieurs situations :

- La croissance épitaxiale homogène, caractérisée par une croissance directe, dite cube-sur-cube (dans le cas de systèmes cubiques orientés (001)) qui correspond à un alignement parfait de la maille du dépôt avec celle du substrat. Un faible désaccord paramétrique $\frac{\Delta a}{a}$ ne remet pas en cause cet alignement. Le système croît avec une énergie élastique qui augmente avec la taille du dépôt (c'est le paradigme de la croissance contrainte).
- Avec l'augmentation du désaccord paramétrique, la relation cube-sur-cube devient défavorable et le système tend alors à favoriser des relations d'épitaxie indirectes dans lesquelles le désaccord paramétrique s'avère plus faible (cf. figure I.15).

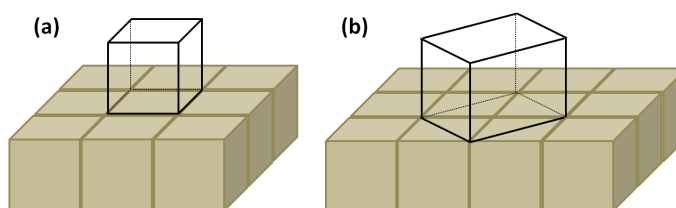


FIGURE I.15 – Épitaxie cube sur cube (a) et exemple d'épitaxie indirecte (b).

2. Le deuxième cas correspond à la situation où, suivant une ou deux dimensions, la taille de la maille du dépôt est un nombre rationnel non multiple de la taille de la maille du substrat. Il existe des points de convergence entre le dépôt et le substrat mais ces points ne sont pas systématiques, ils reviennent régulièrement, on a donc une maille d'interface multiple des mailles de substrat et de dépôt.

Cette situation est aussi décrite par Trampert et Ploog, dans un article publié en l'an 2000⁶³, qui décrit des réseaux de coïncidence (cf. fig. I.16).

Dans le cas de systèmes faisant intervenir des liaisons interfaciales plus fortes que les liaisons Van der Waals, une contrainte peut être apportée au dépôt par le substrat. Dans cette situation, même les atomes qui ne sont pas en coïncidence directe avec un atome du substrat vont se lier avec l'atome le plus proche. Cette situation va s'apparenter à la description d'un réseau de dislocations d'interface comme on peut le visualiser en figure I.16.

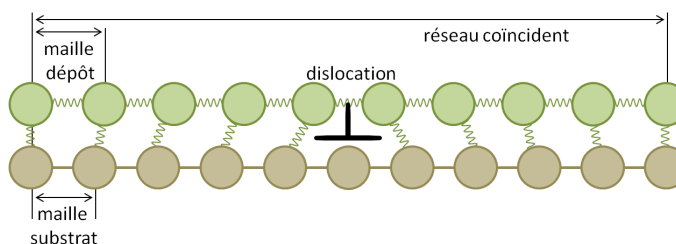


FIGURE I.16 – Schéma d'une dislocation d'interface.

3. Le troisième cas correspond à une interface incommensurable. Les réseaux du dépôt et du substrat ne sont jamais en coïncidence car leurs mailles élémentaires ne le permettent pas. L'hétérogénéité cristallographique est trop importante. Malgré tout, le système tend à diminuer les distances moyennes entre atomes des deux matériaux et un certain ordre se met en place entre les deux réseaux, caractérisé par un réseau de Moiré (visible sur l'exemple de la figure I.17). On retrouve cette organisation pour des systèmes du type $C_6Br_6/HOPG$ ⁶⁴ ou encore $WS_2/MoTe_2(0001)$ ⁶⁵.

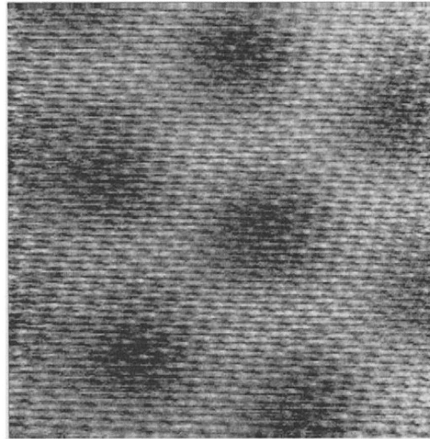


FIGURE I.17 – Image STM de $C_6Br_6/HOPG$. Interface incommensurable avec un réseau de Moiré⁶⁴.

Ainsi, même lorsqu'une grande hétérogénéité existe entre les réseaux cristallins du substrat et du dépôt, une interface faible entre les deux matériaux laisse à la couche épitaxiée un degré de liberté pour l'accommodation. Ces interfaces ont donné lieu à des études menées au début des années 2000 par l'équipe de Trampert^{63,66} qui s'appuie sur l'état de l'art à l'époque des interfaces hétérogènes⁶⁷⁻⁶⁹. Cependant, la structure des matériaux n'est pas la seule à entrer en compte dans la fabrication d'une interface. La nature des liaisons chimiques est aussi déterminante.

I.4.2.2 Hétérogénéité chimique

De la même manière que l'hétérogénéité cristallographique, l'hétérogénéité chimique entre deux matériaux complique l'intégration monolithique.

En premier lieu, la concurrence qui intervient dans l'épitaxie hétérogène entre énergie de liaison à l'interface et énergie de cohésion de la couche épitaxiée peut entraîner une concurrence entre deux composés pendant la croissance à l'exemple de In_2O_3 qui se forme pendant la croissance d' InP sur STO ⁷⁰.

Pour contrer ces phénomènes, des stratégies de passivation peuvent être mises en place. L'exemple du titanate de strontium est, à cet égard, typique. Les travaux précurseurs de McKee *et al.* ont ouvert la voie à l'intégration monolithique de $SrTiO_3$ sur Si ⁷¹. Le dépôt de STO/Si est rendu possible par une passivation préalable de la surface de Si par une couche de SrO . À partir de cette couche de passivation,

les conditions de dépôt ont pu être optimisées pour aboutir à des couches de STO relaxées sur Si⁷² avec une interface abrupte.

Enfin, si des liaisons fortes à l'interface accentuent "l'action" du substrat sur la couche épitaxiale et donc, avec la contrainte, les défauts, à l'inverse, des liaisons faibles diminuent l'action du substrat sur le dépôt et tendent à favoriser des dépôts polycristallins, ce qui est tout aussi contraignant pour la fabrication d'hétérostructures.

I.4.3 Systèmes très hétérogènes et accommodation

Nous avons vu que différents modes d'accommodation d'une forte hétérogénéité existaient malgré les limites liées à la croissance contrainte. Quelques systèmes commencent à exploiter ces caractéristiques des systèmes très hétérogènes.

À la suite des travaux de McKee et Walker^{71,73,74}, on exploite les possibilités offertes par la passivation de la surface de Si^{72,75,76} pour une reprise de croissance d'oxyde (SrTiO₃^{77,78}, LaAlO₃⁷⁹) ou une adaptation du paramètre de maille par une couche interfaciale (Pr_{2-x}Y_xO₃⁸⁰).

Ces études sont le point de départ de l'intégration d'oxydes fonctionnels sur Si. Différentes équipes travaillent ainsi sur les systèmes oxyde-sur-oxyde. L'hétérogénéité entre ces matériaux est plus faible et permet un mode de croissance pseudomorphique de films minces⁸¹ ou le développement d'une couche interfaciale de relaxation du paramètre de maille⁸².

À l'inverse, les systèmes métaux/oxydes, longuement étudiés⁸³, peuvent présenter des interfaces relaxées par un réseau de dislocations de désaccord. Les travaux conjoints des équipes du CINaM de Marseille^{84,85} et de l'INAC à Grenoble^{86,87} sur les systèmes (Pd,Pt,Ag)/MgO commencent à mettre en lumière la croissance et le mode d'accommodation si particulier de ces hétérostructures.

Enfin, les structures semi-conducteurs/oxydes, commencent à être étudiés⁸⁸, en particulier depuis que les travaux sur le STO laissent entrevoir une possible intégration sur Si via des hétérostructures empilées semi-conducteurs sur oxydes sur Si à la suite des résultats annoncés par Motorola sur GaAs/STO⁸⁹⁻⁹². Ainsi la recherche se porte sur le Ge⁹³⁻⁹⁹ le Si¹⁰⁰⁻¹⁰³ ou les III-V¹⁰⁴⁻¹⁰⁸ qui développent des interfaces semi-conducteurs/oxydes accommodées par un réseau de dislocations d'interface⁴⁸.

Ces réseaux de dislocations d'interface se retrouvent dans les systèmes semi-conducteurs/semi-conducteurs très hétérogènes à l'exemple de GaSb/GaAs dont le système d'accommodation a été pleinement étudié par l'équipe de Babkevich du Clarendon Laboratory d'Oxford⁴⁶ et celle de Rocher du CEMES¹⁰⁹ et plus récemment Wallart de l'IEMN¹¹⁰ et Huffaker de l'UCLA¹¹¹.

I.4.4 Compétences développées à l'INL

C'est dans ce cadre que l'équipe Hétéroépitaxie et Nanostructures de l'Institut des Nanotechnologies de Lyon a depuis quelques années développé l'étude de l'épitaxie de systèmes hétérogènes par épitaxie par jets moléculaires.

Il s'agit d'abord d'un important travail sur la croissance de différents oxydes sur Si^{78,112} porté notamment par les thèses de Gabriel Delhaye¹⁹, Clément Merklings²⁰ et Mario El Kazzi¹¹³ ainsi qu'un travail plus spécifique sur le système SrTiO₃/Si(001) réalisé par Gang Niu⁷⁷ qui a permis de comprendre et d'optimiser les premiers stades de la croissance de STO⁷².

Ces travaux ont permis d'obtenir des couches cristallines de grande qualité avec en particulier une interface abrupte avec le Si (fig. I.18).

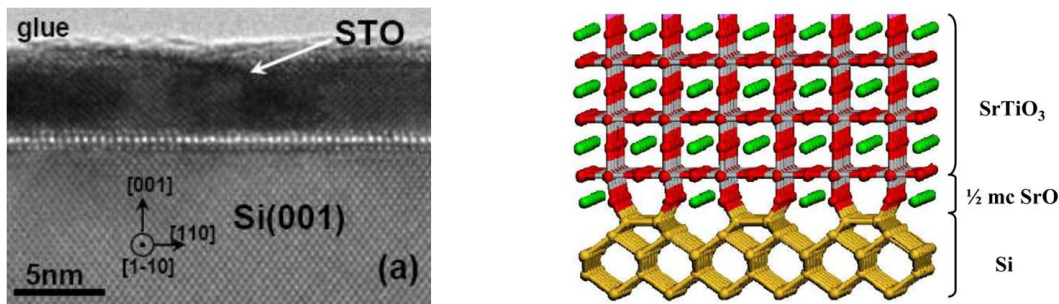


FIGURE I.18 – Epitaxie de SrTiO₃/Si(001)⁷⁷

Il s'agit ensuite de l'étude de systèmes semi-conducteurs III-V sur oxydes. Le travail de thèse de Jun Cheng⁴⁴ a, en particulier, mis en valeur l'influence d'un certains nombres de paramètres sur la croissance de GaAs ou InP sur SrTiO₃^{114–116}. Une importance a été accordée à la description de la cristallographie d'interface¹⁰⁶ ainsi qu'à la qualité cristalline des dépôts de semi-conducteurs¹¹⁷ et aux liaisons chimiques à l'interface⁷⁰.

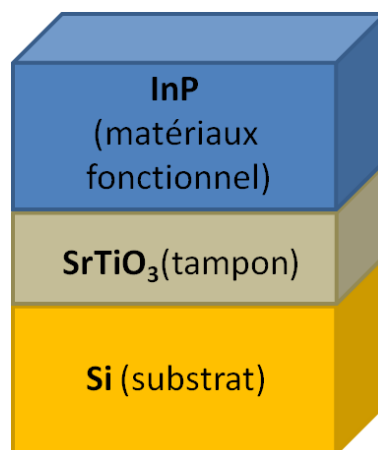


FIGURE I.19 – Hétérostructure InP/SrTiO₃/Si objectif du projet COMPHETI.

Toutes ces études ont permis de se rendre compte du fort potentiel de ces systèmes pour une possible intégration monolithique de III-V sur Si. Mais dans cette optique, une bonne compréhension des mécanismes de croissance et des propriétés physiques des hétérointerfaces semi-conducteurs/oxydes manque encore.

L'objectif du projet ANR-COMPHEI est, d'une part de remédier à ce manque en étudiant la faisabilité d'une hétérostructure III-V/oxyde/Si pour des applications en opto-électronique en particulier et, d'autre part, d'étudier les interfaces semi-conducteurs/oxydes et leurs caractéristiques physico-chimiques pendant la croissance. Cette deuxième partie est l'objet du travail de thèse présenté ici.

I.5 Système Ge/STO

Ce travail de thèse se concentre sur le système Ge/SrTiO₃ qui est un système hétérogène particulièrement pertinent à étudier pour de multiples raisons.

I.5.1 Particularités du système Ge/STO

Dans le cadre de l'approche « More-than-Moore » (précédemment décrite chap. I.2.2), le SrTiO₃ est un oxyde intéressant. De nombreuses études font état de l'épitaxie d'oxydes fonctionnels sur substrat de STO^{81,118}. Depuis les travaux précurseurs de McKee *et al.*⁷¹, la qualité cristalline de STO/Si ne cesse de s'améliorer et a atteint aujourd'hui un résultat optimum⁷² pour faire de STO/Si le substrat de base de l'intégration d'oxydes fonctionnels en micro-électronique.

Le germanium est un semi-conducteur bien connu pour ses propriétés électroniques et il est aujourd'hui largement étudié dans le cadre de l'intégration de semi-conducteurs sur oxydes^{94,99}. De plus, sa structure cristallographique est proche de celle des semi-conducteurs III-V (même maille Zinc Blende) qui nous intéressent pour leurs propriétés optiques (cf. tab. I.1). On pourra donc, dans une certaine mesure, comparer ce système aux études réalisées sur GaAs/STO¹⁰⁶ ou InP/STO⁷⁰.

Par ailleurs, le cristal de Ge ne contient que le seul élément germanium dans son motif alors que les III-V sont des systèmes binaires, ce qui simplifie l'étude.

Enfin, pour un certain nombre de questions pratiques, les réacteurs sous ultra-vide des lignes synchrotrons sont rarement équipés pour la croissance de semi-conducteurs III-V. En revanche, les lignes TEMPO de SOLEIL et BM32 de l'ESRF nous ont permis de fabriquer et de caractériser *in situ* des échantillons de Ge/STO.

La structure Ge/STO se comporte donc comme un système modèle pour la compréhension plus large des systèmes hétérogènes semi-conducteurs/oxydes.

I.5.2 Propriétés des matériaux

Le titanate de strontium (STO) et le germanium (Ge) sont des matériaux longuement étudiés et aux propriétés connues.

I.5.2.1 Le titanate de strontium

Le SrTiO_3 est un oxyde de la classe des pérovskites. Il est, dans les conditions normales de température et de pression, de structure cubique ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$). Sa structure cristallographique consiste en un empilement de couches SrO et TiO_2 le long de l'axe cristallin $[001]$ (cf. fig. I.20). Son paramètre de maille est $a_{\text{STO}} = 3.905 \text{ \AA}$, à température ambiante, et il possède un coefficient de dilatation thermique de $\alpha_{\text{STO}} = 9.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

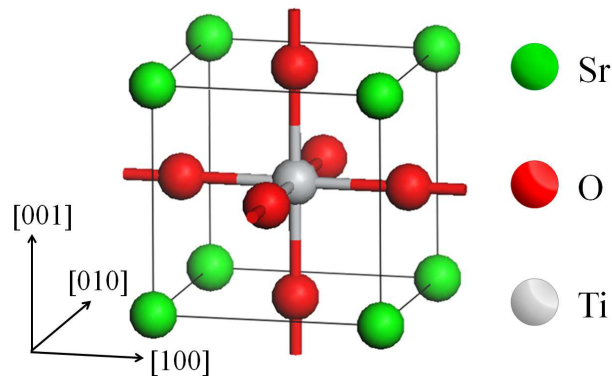


FIGURE I.20 – Maille cubique simple de SrTiO_3 .

I.5.2.2 Le germanium

Le Ge est un élément de la colonne IV de la classification périodique des éléments. C'est un semi-conducteur à gap indirect. Il possède une structure cristallographique de type diamant ($\text{Fd}\bar{3}\text{m}$) (cf. fig. I.21) avec un paramètre de maille de $a_{\text{Ge}} = 5.657 \text{ \AA}$ à température ambiante et un coefficient de dilatation thermique de $\alpha_{\text{Ge}} = 5.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

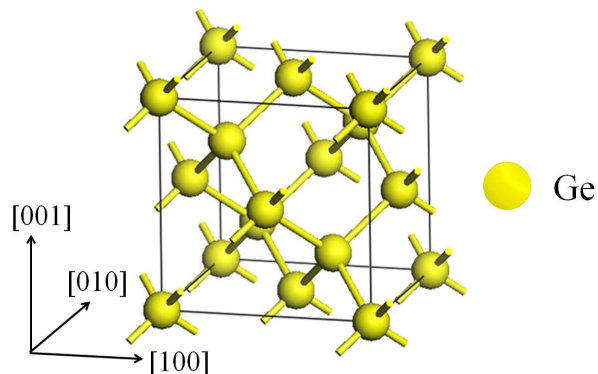


FIGURE I.21 – Maille cubique face centrée de Ge.

I.5.2.3 Comparaison des systèmes Ge/STO et InP/STO

L'InP possède la même structure cubique face centrée que le Ge mais avec un motif constitué d'un atome d'In et d'un atome de P avec un paramètre de maille de $a_{InP} = 5,869 \text{ \AA}$ à température ambiante. Comme nous le verrons par la suite (cf. chapitre IV), ces deux matériaux s'épitaxient sur le STO avec la même relation d'épitaxie dans le plan : SC[110]//STO[100]. Le désaccord paramétrique est donc largement plus important pour InP/STO ($\simeq 6,27\%$) que pour Ge/STO ($\simeq 2,43\%$).

Par ailleurs, l'oxyde d'In (In_2O_3) est très stable avec une enthalpie libre de formation $\Delta H_f^{In_2O_3} = -920 \text{ kJ.mol}^{-1119}$ (soit en considérant que l'indium est à un degré d'oxydation III donc en divisant par 3 : $\simeq 3,2 \text{ eV/liaison In-O}$) qu'il faut comparer à l'enthalpie libre de formation de InP^{119} : $\Delta H_f^{InP} = -69,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ($\simeq 0,7 \text{ eV/liaison In-P}$).

En comparaison, la liaison Ge-O est plus faible avec une enthalpie libre de formation pour GeO_2^{119} de $\Delta H_f^{GeO_2} = -580,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (le germanium est à un degré d'oxydation IV donc en divisant par 4 : $\simeq 1,5 \text{ eV/liaison Ge-O}$). La liaison Ge-Ge est, elle, estimée à environ $1,8 \text{ eV}^{120}$. On constatera par la suite (voir chapitre III) que la liaison semi-conducteur sur STO se fait via des liaisons avec les oxygènes de surface du substrat.

En évitant de comparer directement liaisons d'interface Ge/STO et liaisons dans le composé GeO_2 , on peut néanmoins constater que la liaison Ge-O semble plus faible que la liaison In-O. De plus la liaison Ge-O semble plus faible que la liaison Ge-Ge alors qu'à l'inverse le composé In_2O_3 est beaucoup plus stable que le composé InP.

On peut donc raisonnablement s'attendre à une adhésion plus forte de l'InP sur STO que pour le Ge/STO.

I.5.3 Étude à l'INL de ce système, état de l'art

Le Ge et le STO sont deux composés hétérogènes tant d'un point de vue cristallographique ($\frac{\Delta a}{a} = 44,9\%$ en configuration cube-sur-cube) que d'un point de vue chimique (semi-conducteur/oxyde). Notre étude a porté sur l'analyse de l'interface Ge/STO par des techniques de caractérisations des liaisons chimiques et de structures cristallines.

Les échantillons ont été préparés par épitaxie par jets moléculaires à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL) sur le site de l'École Centrale de Lyon (ECL). L'équipe Hétéroépitaxie et Nanostructures dispose d'un bâti d'épitaxie pour les semiconducteurs III-V et Ge (type Riber 32) et d'un bâti oxyde (Riber Compac21) pour la réalisation de structures SC/Oxyde/Si.

Ces bâtis sont équipés de techniques de caractérisations *in situ* classiques (RHEED) mais aussi d'un XPS/XPD (X-Ray Photoelectron Spectroscopy et PhotoDiffraction) pour les caractérisations chimiques. L'INL dispose aussi d'un diffractomètre (Rigaku) pour les caractérisations structurales. Des mesures AFM (Atomic Force Microscopy) et TEM (Transmission Electron Microscopy) sont venues compléter ces techniques.

Enfin, au cours de cette thèse, des expériences sur synchrotrons ont aussi eu lieu, sur la ligne de photoémission TEMPO du synchrotron SOLEIL et sur la ligne de diffraction de surface BM32 de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility).

Les principes élémentaires de ces techniques seront détaillées dans le prochain chapitre.

Chapitre II

Techniques expérimentales

II.1	Fabrication des échantillons par MBE	31
II.2	Photoémission	33
II.2.1	Principe	33
II.2.2	Le déplacement chimique	34
II.2.3	Analyse des spectres	35
II.2.4	Aspects techniques	36
II.3	Caractérisations structurales	37
II.3.1	Principes généraux de la diffraction	38
II.3.2	Diffraction des rayons X	42
II.3.3	Diffraction des électrons	50
II.4	Autres méthodes de caractérisations utilisées	53
II.4.1	Microscopie Électronique en Transmission	53
II.4.2	Microscopie à Force Atomique	55

L'objet de ce chapitre est de présenter les techniques de fabrication et de caractérisation des échantillons qui nous ont permis d'obtenir les résultats exploités durant ce travail. La technique de fabrication des échantillons, les caractérisations chimiques, l'analyse des résultats de caractérisation structurale et les méthodes de microscopie sont ainsi décrites succinctement.

II.1 Fabrication des échantillons par MBE

L'épitaxie par jets moléculaires (MBE pour Molecular Beam Epitaxy) est une technique de dépôt d'éléments sous forme atomiques développée dans les années 70 par Bell Laboratories dans le but de faire de la croissance épitaxiale de monocristaux¹²¹ de GaAs.

L'institut des Nanotechnologies de Lyon possède plusieurs bâtis d'épitaxie par jets moléculaires et a développé une compétence sur l'emploi de cette technique pour la fabrication d'hétérostructures.

Plusieurs raisons ont motivé le choix de l'épitaxie par jets moléculaires pour l'étude des systèmes hétérogènes.

En premier lieu, c'est dans l'environnement dans lequel se trouve l'échantillon pendant la croissance que réside le premier avantage de cette méthode. Le vide poussé dans lequel est maintenu la chambre de croissance dans un bâti d'épitaxie (10^{-10} torr) est le gage de la propreté de cette technique et donc de l'absence d'éléments qui pourraient perturber ou influencer le système étudié.

Ceci est particulièrement important lorsque l'on veut étudier la surface, l'interface et les tout premiers stades de la croissance.

Cette méthode de fabrication des échantillons offre aussi un bon contrôle des surfaces des substrats sur lesquelles sont épitaxiés les différents éléments voulus. Le bâti est équipé d'un four qui permet le dégazage des substrats. Un pyromètre et un thermocouple situé derrière le porte-échantillon donnent un contrôle de la température du substrat.

Enfin, un autre avantage de la MBE est la compatibilité de cette technique avec des systèmes de caractérisations intégrées pour un contrôle *in situ* de la croissance. C'est ainsi, en particulier, que des études ont pu être réalisées par spectroscopie de photoélectrons *in situ* et en temps réel (ligne TEMPO, synchrotron SOLEIL cf.II.2.4) et par diffractions de rayons X en incidence rasante *in situ* et en temps réel (ligne BM32, ESRF cf. II.3.2.4). Ces bâtis, ainsi que ceux de l'INL sont tous équipés d'un système de caractérisation structurale par diffraction électronique (RHEED ou LEED) qui permet aussi la mesure pendant la croissance.

La croissance par épitaxie par jets moléculaires résulte, dans les premiers stades de la croissance, de la condensation d'éléments en phase vapeur sur la surface du substrat⁴⁷.

L'interface "gaz"-substrat constitue une zone où différents phénomènes entrent en compétition (voir fig. II.1).

Les atomes qui arrivent à la surface peuvent être adsorbés sur le substrat. Une fois adsorbés, ces atomes diffusent sur la surface. Lorsque deux atomes se rencontrent, ils forment un cluster. Jusqu'à une taille appelé taille critique, les clusters peuvent se dissocier et libérer les atomes qu'ils contiennent (cf. page 14). Au delà de cette taille critique, le cluster est stable et grossit en fonction du temps. Durant tout ce processus, les atomes ont aussi une probabilité de désorption de la surface.

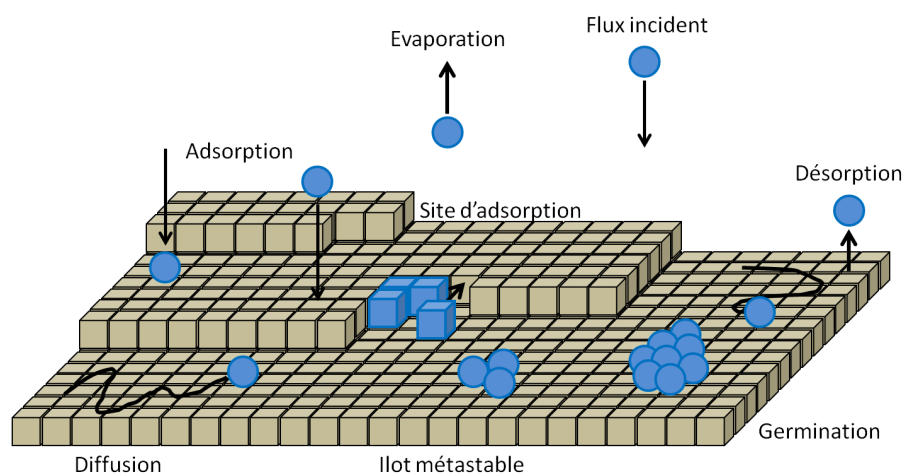


FIGURE II.1 – Différents processus de surface lors de la germination.

La combinaison de tous ces phénomènes donne naissance in fine à des clusters ayant la taille critique (appelé germes) à partir desquels va croître le dépôt.

La température du substrat influe grandement sur la diffusion (vitesse et libre parcours moyen sur la surface) et les taux d'adsorption et de désorption des atomes. Le flux incident (contrôlé par la température de la cellule) a une influence sur la diffusion (libre parcours moyen sur la surface) et la germination (probabilité de rencontre entre espèces en surface).

La forme des germes et leur stabilité (taille critique) sont particulièrement dépendantes des énergies de surface des espèces en jeu (substrat et germes) et de l'énergie d'interface. Ces énergies sont aussi à l'origine des différents modes de croissance décrits précédemment (cf. chapitre I.3.2) et illustrés figure I.5.

II.2 Photoémission

Nous l'avons dit, le mode de croissance épitaxiale d'un matériau sur un substrat dépend de l'hétérogénéité chimique d'une part et cristallographique d'autre part (cf. chap. I.3.1). On s'intéresse dans cette partie à la spectroscopie de photoélectrons (XPS pour X-ray Photoelectron Spectroscopy), une méthode de caractérisation chimique des surfaces et des interfaces.

II.2.1 Principe

L'XPS est une technique née dans les années 50 des travaux du professeur Siegbahn (prix Nobel de physique 1981) qui permet une analyse non-destructive des surfaces et en particulier des liaisons chimiques des atomes de surface. Elle repose sur l'effet photoélectrique observé pour la première fois par Frank et Hertz en 1887.

Le principe de la spectroscopie de photoélectrons repose sur une théorie relativement simple. Excité par un photon X d'énergie $h\nu$, un électron de coeur de l'atome d'énergie de liaison E_l est éjecté avec une énergie cinétique E_c (fig. II.2). En appliquant la règle de conservation de l'énergie, on détermine l'énergie de liaison de l'électron E_l comme la différence entre l'énergie du photon incident et l'énergie cinétique du photoélectron (relation d'Einstein, équation de base de la spectroscopie de photoélectrons) :

$$E_l = h\nu - E_c \quad (\text{II.1})$$

En scannant l'énergie cinétique des photoélectrons, le détecteur compte les électrons depuis les électrons de coeur les plus profonds jusqu'aux électrons les plus faiblement liés (bande de valence).

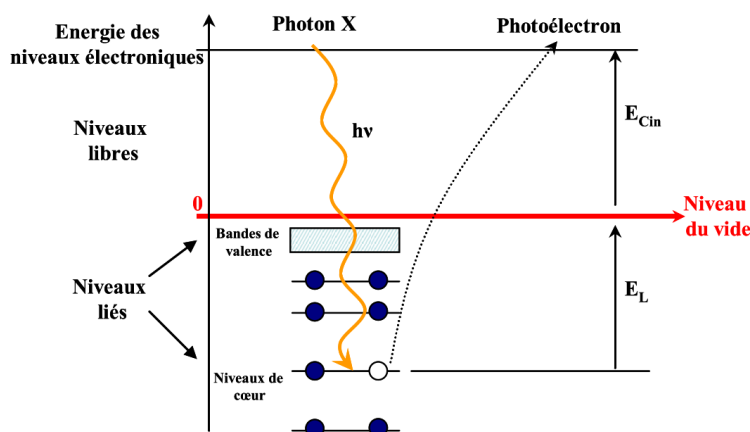


FIGURE II.2 – Diagramme d'énergie de la photoémission¹¹³.

Un spectre XPS correspond à la signature chimique des éléments constituant la surface du matériau considéré.

En effet, les électrons émis lors du processus de photoémission peuvent subir des chocs inélastiques lors de leur sortie de l'échantillon. On définit pour ces électrons un libre parcours moyen qui dépend de la nature et de la densité du matériau traversé et de l'énergie cinétique de l'électron. Ce libre parcours moyen est généralement de l'ordre de quelques nanomètres.

La profondeur d'analyse de la spectroscopie de photoélectron dépend donc de ce libre parcours moyen mais aussi de l'angle d'émission c'est-à-dire l'angle auquel est placé l'analyseur par rapport à la surface de l'échantillon.

Les photoélectrons qui subissent des chocs inélastiques avant de sortir de l'échantillon ont donc une énergie cinétique diminuée. Leur énergie de liaison apparaît alors supérieure à l'énergie de liaison du niveau de coeur considéré. Ces électrons contribuent à la formation d'un fond continu du côté des hautes énergies de liaison.

II.2.2 Le déplacement chimique

La spectroscopie de photoélectrons (XPS) est, avant tout, une analyse chimique et non destructive de la surface d'un échantillon. Elle a été utilisée, dans le cadre de cette thèse, pour une analyse fine des liaisons chimiques à la surface du substrat (STO) et à l'interface (Ge/STO).

Le déplacement chimique en spectroscopie de photoélectrons est un phénomène qui a été découvert puis expliqué par l'équipe de Siegbahn de l'université d'Uppsala en 1957¹²² et 1963¹²³ et qui est essentiel en XPS. On appelle alors cette technique ESCA (pour Electron Spectroscopy for Chemical Analysis).

Lors de la formation de liaisons chimiques avec d'autres espèces, l'environnement électronique d'un atome est modifié. Il y a transfert de charges. Dans le cas de liaisons même partiellement ioniques, l'atome voit sa charge apparente augmenter ou diminuer. Les électrons de coeur réagissent à cette modification de l'environnement électronique de l'atome, par rapport à la situation d'un atome isolé, par des variations d'énergie d'orbitale de 0.1 à quelques eV. Dans le cas d'une diminution de la charge apparente des électrons de valence ou d'une augmentation du degré d'oxydation de l'espèce, les électrons de coeur vont apparaître avec une énergie de liaison plus importante. Dans le cas inverse, l'énergie de liaison apparente des électrons de coeur va diminuer.

Une analyse fine des pics de photoémission va donc permettre de déterminer les différents environnements chimiques des atomes présents à la surface de l'échantillon. Le déplacement chimique est, en particulier, caractéristique du degré d'oxydation de l'espèce considérée ou encore de la nature et de la coordinance des espèces environnant l'atome émetteur.

Ainsi, les travaux présentés dans cette thèse s'intéressent-ils aux pics de photoémission du Ti et du Ge. Un exemple d'étude de déplacement chimique des pics de photoémission 3d du Ge est présenté sur la figure II.3.

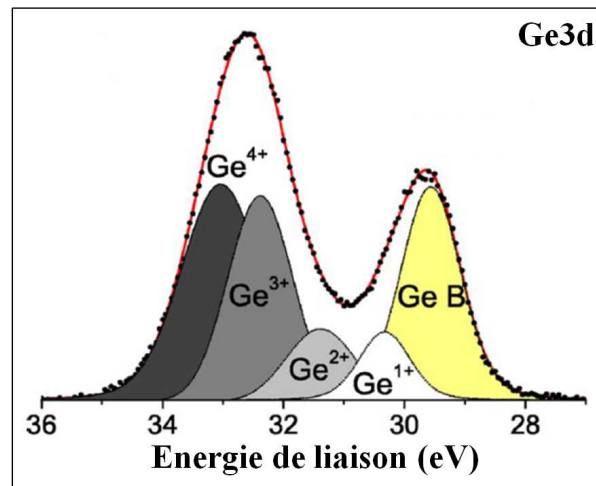


FIGURE II.3 – Exemple d'ajustement du pic de photoémission Ge3d avec des composantes correspondant au degré d'oxydation 0, 1, 2, 3 et 4 du Ge extrait de la référence 124.

Nous présenterons dans la suite de ce travail, comme ils apparaissent sur cette figure, des résultats d'analyse des environnements chimiques des espèces considérées à partir des déplacements chimiques observés sur les pics de photoémission.

II.2.3 Analyse des spectres

L'analyse d'un spectre de photoémission doit permettre d'identifier tous les pics et d'extraire toutes les composantes de ces pics.

Il est à noter, dans un premier temps, que certains pics sont dédoublés en raison du couplage spin-orbite des électrons. Un électron est caractérisé, outre son nombre n de couches, par un moment angulaire orbital l (s,p,d,f) et par un spin s ($\pm 1/2$) dont le couplage donne un moment angulaire total j ($j = |l \pm s|$). Il y a donc deux états possibles pour tous les électrons des sous-couches $l \neq 0$ (p,d,f) caractérisés par une différence d'énergie de liaison.

Dans notre étude, nous avons travaillé essentiellement sur les pics Ti3p, pour lequel le doublet de pic n'est pas discernable, et Ge3d pour lequel nous avons utilisé les valeurs décrites dans la référence 125.

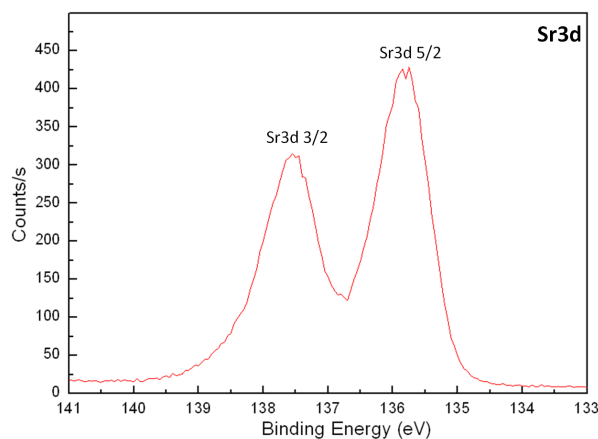


FIGURE II.4 – Pic de photoémission Sr3d d'un substrat de SrTiO₃ montrant le multiplet de spin-orbite.

La photoémission étant basée sur le principe de l'effet photoélectrique, des effets de charge pendant la mesure peuvent venir fortement perturber les résultats, notamment dans le cas d'échantillons isolants. Dans notre dispositif expérimental (cf. section III.3.1) en particulier, le chauffage par passage du courant dans un substrat de Si, accolé à l'échantillon, est directement à l'origine d'effet de charge dans l'échantillon qui entraîne, pendant la mesure, un décalage des pics de photoémission observés. Par la suite, donc, pour réaliser l'analyse des résultats obtenus sur les échantillons de STO et Ge/STO, tous les spectres de photoémission ont été recalés en énergie de liaison en utilisant comme référence les positions Ti⁴⁺ (l'atome de Ti dans son environnement volumique dans le STO) pour le pic Ti3p et Ge⁰ (l'atome de Ge dans son environnement volumique dans le Ge) pour le pic Ge3d.

Les positions des différentes composantes des pics de photoémission ont été considérées relativement à ces pics de référence (Ti⁴⁺ et Ge⁰) et ces déplacements chimiques ont été comparés aux valeurs de la littérature pour une identification de chaque composante.

Au préalable, un fond de type Shirley a été soustrait pour chaque pic de photoémission pour prendre en compte les interactions inélastiques des photoélectrons émis dans le volume. Puis les spectres ont été ajustés avec autant de composantes de type Voigt que nécessaires en fixant une même largeur à mi-hauteur pour toutes les composantes, en fixant les rapports d'intensité des doublets dus au couplage spin-orbite et en fixant les distances entre les composantes à l'aide de la littérature.

II.2.4 Aspects techniques

Les expériences de spectroscopie de photoélectrons présentées dans cette thèse ont été réalisées sur la ligne TEMPO du synchrotron SOLEIL.

SOLEIL est le centre français de rayonnement synchrotron. C'est un accélérateur de troisième génération émettant dans une large gamme spectrale (de l'infra-rouge lointain aux rayons X durs).

La ligne TEMPO (pour Time resolved Experiment on Materials with PhOtoelectron spectroscopy) est une ligne de rayons X mous spécialisée dans la spectroscopie de photoélectrons résolue en temps. C'est une ligne de lumière équipée d'un onduleur (éléments d'insertion HU80 et HU44) qui permet de balayer la gamme 50 eV - 1,5 keV avec une résolution en énergie de $\frac{E}{\Delta E} \geq 10^4$.

La ligne principale est connectée à une chambre de préparation des échantillons sous ultra-vide (cf. fig. II.5) équipée d'une cellule à effusion de germanium permettant le dépôt *in situ* et d'un LEED (Low Energy Electron Diffraction) pour la caractérisation. Le porte-échantillon comporte un système de chauffage par passage de courant permettant des mesures en température.

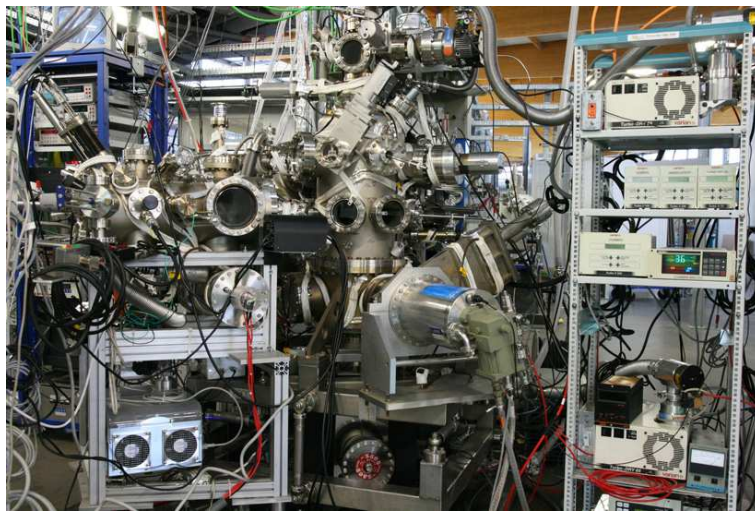


FIGURE II.5 – Photo de l'installation de la ligne TEMPO

Le détecteur est un analyseur d'électrons SCIENTA 2002 doté d'un détecteur 2D à lignes à retard permettant des mesures avec une résolution temporelle pouvant atteindre 5ns^{126,127}. Enfin, le faisceau d'une taille de $10 \times 40 \mu\text{m}^2$ autorise aussi une cartographie des pics de photoémission sur l'échantillon avec une bonne résolution spatiale.

II.3 Caractérisations structurales

Pour compléter l'étude de systèmes épitaxiés en plus de caractérisations chimiques, des outils de caractérisations structurales s'avèrent indispensables. Les méthodes de diffraction sont d'une très grande efficacité pour analyser la structure cristalline de la matière avec une grande précision. Dans cette thèse, différentes méthodes associées à la diffraction de rayons X ou à la diffraction électronique ont été utilisées et sont décrites dans cette partie.

II.3.1 Principes généraux de la diffraction

Les principes généraux de la diffraction reposent sur l'interaction rayonnement-matière découverte au XIX^e siècle après l'observation de phénomènes de diffraction ou diffusion lumineuse quand la longueur d'onde du rayonnement est de l'ordre de grandeur de l'objet étudié. Ces observations ont été formalisées dans le cas des rayons X au début du XX^e siècle par Max von Laue et la famille Bragg, père et fils, prix Nobel de physique 1915 puis complétées par les travaux de De Broglie sur les électrons.

II.3.1.1 Espace direct - Espace réciproque

En considérant un rayonnement (électromagnétique ou particules) sous un aspect ondulatoire, un atome interagissant avec une onde voit chacun de ses électrons osciller sous l'effet de l'onde incidente et se comporter alors comme une source secondaire qui ré-émet une onde dans toutes les directions de l'espace de même fréquence que l'onde incidente. Dans un cristal, l'arrangement périodique des atomes entraîne des interférences constructives et destructives qui font apparaître des directions de ré-émission bien particulières appelées directions de diffraction.

Chacune des directions de diffraction qui apparaît est ainsi associée à une périodicité du réseau cristallin d'origine. Mathématiquement parlant, l'ensemble des directions de diffraction correspond donc à la transformée de Fourier du réseau. Cet ensemble est appelé espace réciproque.

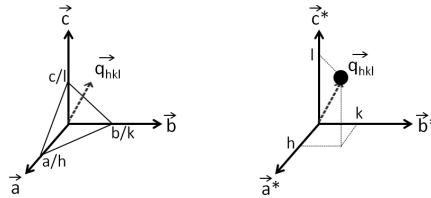


FIGURE II.6 – Plan (hkl) de l'espace réel et noeud hkl de l'espace réciproque.

On considère 3 points de la maille primitive du réseau (définie par les vecteurs $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$) positionnés en $(\frac{a}{h}, 0, 0)$, $(0, \frac{b}{k}, 0)$ et $(0, 0, \frac{c}{l})$. À cause de la périodicité du réseau, le plan formé par ces trois points définit dans l'espace réel une famille de plans parallèles et équidistants appelés plans réticulaires et notés (hkl). Dans le cas particulier d'un réseau cubique ($a = b = c$), la distance interréticulaire se calcule aisément et vaut pour tous plans (hkl)

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

Chaque famille de plans réticulaires correspond à une périodicité du réseau et donc à un noeud du réseau réciproque (cf. fig. II.6). Les axes $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$ de l'espace réciproque sont définis à partir des axes $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$.

II.3.1.2 Loi de Bragg - Sphère d'Ewald

On appelle \vec{k}_0 le vecteur d'onde de l'onde incidente et \vec{k} celui de l'onde diffusée. Par définition le vecteur de diffusion \vec{q} vaut :

$$\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0 \quad (\text{II.3})$$

Comme rappelé précédemment, la diffraction correspond à un ensemble d'interférences constructives dû à la diffusion de tous les atomes du réseau. Dans un réseau à trois dimensions, ce sont les plans réticulaires qui sont responsables de ces interférences. On peut en effet montrer que la condition pour avoir un faisceau diffracté revient à une seule loi, formalisée par Bragg :

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda, \quad (\text{II.4})$$

avec λ la longueur d'onde du faisceau incident et $2 \times \theta$ l'angle entre les vecteurs d'ondes incidente \vec{k}_0 et diffractée \vec{k} . On appelle θ l'angle de Bragg.

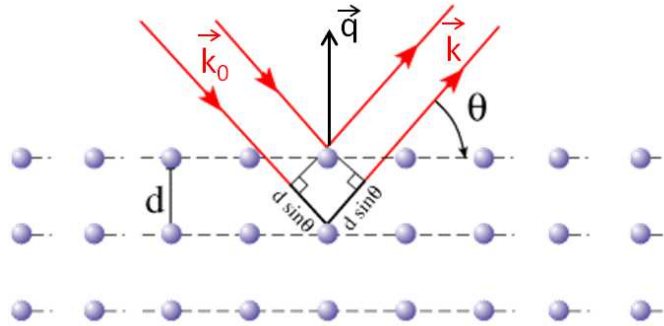


FIGURE II.7 – Principe de la loi de Bragg.

Cette équation contient en réalité deux conditions qui doivent être validées.

1. La première est une condition de diffraction dans l'espace réel : il faut que le vecteur de diffusion \vec{q} soit parallèle à la direction des plans réticulaires matérialisées par \vec{d}_{hkl} (autrement dit que les plans réticulaires considérés se comportent comme un miroir pour l'angle θ).
2. La deuxième condition concerne la norme du vecteur de diffusion. Par définition $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0$ (II.3) avec $\|\vec{k}_0\| = \|\vec{k}\| = \frac{2 \times \pi}{\lambda}$ d'où par construction et en prenant en compte l'équation II.4 :

$$\|\vec{q}_{hkl}\| = \frac{4 \times \pi}{\lambda} \times \sin(\theta) = \frac{2 \times \pi}{d_{hkl}} \quad (\text{II.5})$$

Le vecteur de diffusion \vec{q}_{hkl} indique dans l'espace réciproque la position du noeud correspondant aux plans réticulaires (hkl). C'est donc une condition sur l'espace réciproque.

Des techniques de mesures exploitent chacune de ces deux conditions pour déterminer des orientations (condition dans l'espace réel : figures de pôle, scans de rotation de l'échantillon, clichés de diffraction en microscopie électronique) ou un paramètre de maille (condition dans l'espace réciproque : courbes $\theta/2,\theta$, cartographies de l'espace réciproque, transformées de Fourier d'images de microscopie électronique).

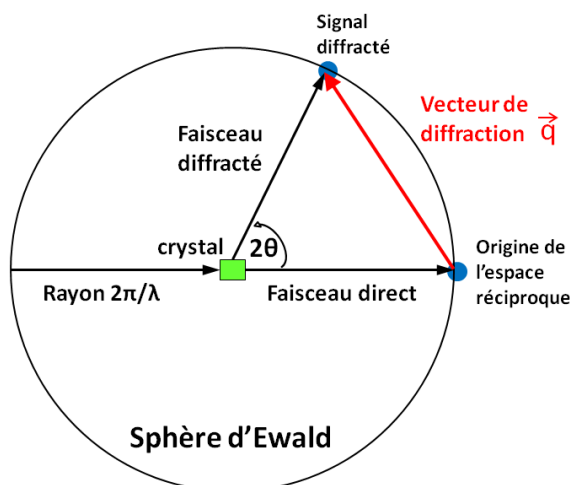


FIGURE II.8 – La sphère d'Ewald : une visualisation géométrique de la condition de Bragg.

Une autre manière d'envisager la loi de Bragg consiste à rappeler la définition du vecteur de diffusion \vec{q} et à l'envisager de manière géométrique. On aura diffraction suivant la direction \vec{k} si l'équation II.3 est respectée pour des valeurs de \vec{q}_{hkl} qui satisfont la condition de Bragg (eq. II.4 et II.5). On place l'origine des vecteurs d'onde incident et diffracté sur le cristal.

Leurs extrémités se trouvent donc sur la sphère de centre C et de rayon $\|\vec{k}_0\| = \|\vec{k}\| = \frac{2\pi}{\lambda}$. Cette sphère est appelée sphère d'Ewald. En considérant l'origine du réseau réciproque à l'extrémité de \vec{k}_0 on aura diffraction pour toutes intersections de la sphère d'Ewald avec le réseau réciproque.

Cette vision géométrique de la condition de diffraction est parfois préférée à la loi de Bragg pour comprendre et analyser un cliché de diffraction, en particulier en diffraction électronique.

II.3.1.3 Intensité diffractée - Largeur d'un pic de diffraction

Comme décrit précédemment, les effets de diffraction peuvent se comprendre mathématiquement comme la transformée de Fourier du cristal diffractant.

Considérons la transformée de Fourier d'un point de vue théorique dans un espace à une dimension. Un cristal infini suivant cette dimension peut être modélisé par une infinité de pics de Dirac régulièrement espacés d'une distance a . a est le paramètre de maille de ce cristal parfait. Par définition, la transformée de Fourier de cette infinité de pics de Dirac est une infinité de pics de Dirac dans l'espace fréquentiel espacés de $\frac{1}{a}$ (cf. (a) fig. II.9). Ceci décrit le phénomène de diffraction d'un réseau unidimensionnel infini.

On considère désormais un îlot qu'on modélise par une boîte de hauteur finie et de largeur l . La transformée de Fourier de cette fonction porte est un sinus cardinal dont la largeur à mi-hauteur est inversement liée à la largeur de la porte (voir schéma (b) II.9).

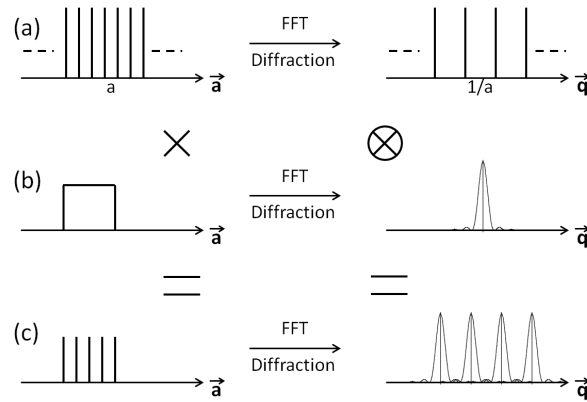


FIGURE II.9 – Transformée de Fourier d'un système périodique de taille finie.

Ainsi la transformée de Fourier d'un cristal de taille fini peut être modélisée par la multiplication de cette fonction porte par une infinité de pics de Dirac. On retrouve donc dans l'espace fréquentiel le produit de convolution des deux fonctions précédemment décrites, soit une série infinie de fonctions sinus cardinal.

Considérons maintenant I l'intensité mesurée par le détecteur placé derrière l'échantillon.

Pour résumer ce que nous venons de dire, cette intensité dépend avant tout du vecteur de diffraction \vec{q}_{hkl} (respect ou non de la condition de Bragg). Cette condition donne une information, via les angles de diffraction, sur le réseau du cristal et sur le paramètre de maille. Ceci explique **la position** d'un pic de Bragg dans l'espace réciproque.

Cependant, l'intensité de l'onde diffractée dépend également des atomes de la maille responsables de la diffusion de l'onde incidente. Chaque élément a un pouvoir de diffusion propre appelé facteur de diffusion atomique f_i . Chaque famille de plans réticulaires va « réfléchir » l'onde incidente en fonction des atomes qui les constituent et de la disposition de ces atomes dans la maille. Cette prise en compte du motif dans l'intensité de l'onde diffractée se fait via le facteur de structure F_{hkl} calculé pour chaque tache de diffraction hkl. Ce facteur de structure dépend des facteurs de diffusion atomique et de la position des atomes dans la maille élémentaire (le motif). **Les intensités** relatives de différents pics de Bragg seront donc dépendantes des facteurs de structure de chacun de ces pics.

Enfin, les méthodes de diffraction comprennent, dans la forme même des pics de diffraction, une information sur la forme et la taille du dépôt. De plus, dans un cristal réel, de nombreux défauts viennent

perturber l'arrangement périodique des atomes. Contrainte due à l'interface, dislocations, mâcles entraînent des déformations locales du réseau cristallin. Ces déformations correspondent à un agrandissement ou une diminution locale du paramètre de maille qui ont donc pour conséquence un décalage par rapport à la position de diffraction et, au final, un élargissement des pics de diffraction.

Un pic de diffraction contient aussi des informations sur l'environnement ou le dispositif expérimental¹²⁸ (largeur instrumentale, facteur de Lorentz, facteur de Debye-Waller, facteur de polarisation). Tous ces éléments (environnement, dispositif expérimental, dislocations, mâcles, défauts cristallins) sont collectivement responsables de **la forme** des pics de diffraction.

$$I = f(q_{hkl}, F_{hkl}, f) \quad (\text{II.6})$$

La détection des pics de diffraction nous renseigne donc sur l'orientation du cristal, sur son paramètre de maille et, dans une certaine mesure, sur la taille des objets diffractants.

Ces principes généraux de la diffraction telle que décrite jusqu'ici s'appliquent à toutes ondes (électromagnétiques ou corpusculaires) mais des effets propres aux rayonnements X d'une part et aux électrons d'autre part en rendent l'utilisation différente dans les deux cas.

II.3.2 Diffraction des rayons X

II.3.2.1 Interaction rayons X - matière

La diffraction de rayons X est l'une des méthodes de diffraction les plus développées du fait de sa relative simplicité de mise en œuvre.

Les rayons X sont un type de rayonnement électromagnétique de longueur d'onde comprise entre 5 pm et 10 nm. Cette longueur d'onde les rend intéressants pour l'étude de la matière à l'échelle atomique puisque la taille d'une maille cristalline est de l'ordre de l'angström.

Le rayonnement X interagit avec la matière via le nuage électronique des atomes. Le facteur de diffusion atomique augmente avec le numéro atomique Z . Le coefficient d'absorption des rayons X par les atomes est relativement faible. On peut espérer une profondeur d'analyse par diffraction de quelques μm à quelques centaines de μm .

Les rayons X peuvent essentiellement être produits de deux manières différentes :

- les tubes à rayons X pour un travail en laboratoire,
- le rayonnement synchrotron sur un grand instrument.

Ces deux moyens de production de rayons X sont décrits plus précisément par la suite (cf. §II.3.2.3 et §II.3.2.4).

Du fait de la forte pénétration des rayons X dans la matière il est difficile de distinguer le signal de surface en diffraction "classique". Pour s'affranchir du signal du volume de l'échantillon, on travaille en incidence rasante. La géométrie en incidence rasante limite considérablement la profondeur de pénétration et fait ressortir le signal de surface.

À la longueur d'onde des rayons X, tous les matériaux ont un indice optique très légèrement inférieur à celui du vide. Dans ces conditions, il existe un angle critique appelé angle de réflexion totale à partir duquel l'onde réfléchie se propage parallèlement à la surface et seule une onde évanescente se propage dans le matériau. Les phénomènes de diffusion (ou diffraction) qui se produisent sont alors du simple fait

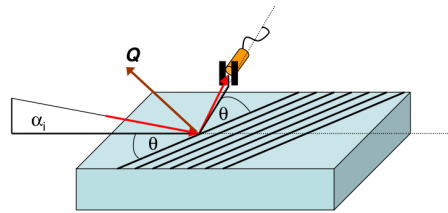


FIGURE II.10 – Géométrie d'un système de diffraction de rayons X en incidence rasante.

de la surface et influent sur l'onde réfléchie (fig. II.10). Dans le cas des rayons X, cet angle de réflexion totale est très faible (on travaille typiquement à des valeurs de α inférieures à 1°).

II.3.2.2 Quelles informations donnent les rayons X ?

Il existe plusieurs utilisations expérimentales de la diffraction des rayons X selon l'information recherchée.

La première information que donne la diffraction des rayons X concerne le paramètre de maille d'un cristal. En utilisant la condition de Bragg, on peut aisément déterminer, une fois indexé le pic de Bragg considéré, le paramètre de maille du dépôt à partir de la position de ce pic. En comparant à la position attendue du pic de diffraction (paramètre de maille relaxé), on peut évidemment déterminer la contrainte dans une couche épitaxiale.

Si un doute existe sur l'orientation cristalline d'un dépôt, la figure de pôle permet rapidement de déterminer toutes les orientations existantes sur un échantillon. En fixant l'angle de Bragg θ et en faisant varier l'orientation de l'échantillon, on détermine l'orientation des plans réticulaires associés à cet angle de Bragg et donc l'orientation des cristaux dans l'espace réel.

Enfin, différentes méthodes analytiques et/ou expérimentales permettent d'analyser complètement la forme des pics de diffraction d'un dépôt pour en extraire toutes ses informations.

En première approximation Scherrer a développé une formule qui permet de déterminer la taille des domaines cohérents de diffraction en fonction de la largeur des pics de Bragg. Mais ce calcul reste très approximatif car il "oublie" tous les autres facteurs d'élargissement des pics de diffraction (défauts, contrainte, etc). Il existe des méthodes plus poussées dites de Line Profile Analysis (LPA) qui exploitent le fait que toutes les causes d'élargissement de pics induisent des comportements différents sur une série de pics de diffraction (cf. fig. II.11).

Sources of strain	Peak aberrations				
	Peak shift	Peak broadening	Peak asymmetry	Anisotropic peak broadening	Peak shape
Dislocations		+	+	+	+
Stacking faults	+	+	+	+	+
Twinning	+	+	+	+	+
Microstresses		+			
Long-range internal stresses	+		+		
Grain boundaries	+	+			
Sub-boundaries	+	+			
Internal stresses	+				
Coherency strains	+	+	+		
Chemical heterogeneities	+	+	+		
Point defects					+
Precipitates and inclusions			+		+
Crystallite smallness		+		+	+

FIGURE II.11 – Effets des différents types de défauts sur les pics de diffraction en rayons X extrait d'un article de Ungar publié en 2004¹²⁹.

À partir de l'étude des effets de chacune de ces causes, différentes méthodes ont été élaborées pour notamment séparer les effets de taille de cristallites des effets de distorsion du réseau. En travaillant dans l'espace direct, c'est-à-dire en analysant les coefficients de Fourier des pics de diffraction, la méthode de Warren-Averbach permet de remonter aux composantes taille des domaines cohérents de diffraction, distorsion du réseau et origine instrumentale. En travaillant plutôt dans le domaine fréquentiel (c.-à-d. avec les pics de diffraction eux-même), la méthode Williamson-Hall observe la dépendance en fonction du vecteur de diffusion $\|\vec{q}\|$ de la largeur des pics de diffraction pour en déduire les composantes taille et distorsion. Enfin, de plus en plus, des méthodes dites de Whole Powder Pattern Modelling (modélisation complète du diagramme) consistent en une approximation par affinement de Rietveld des pics de diffraction par une figure de diffraction calculée.

Dans notre cas, nous nous contenterons d'une approche du type Williamson-Hall pour obtenir une bonne approximation des tailles de cristallites (voir chapitre V).

II.3.2.3 Diffractomètre de l'INL

L'Institut des Nanotechnologies de Lyon est équipé d'un diffractomètre 4 cercles Smartlab[®] Rigaku. Les rayons X sont produits dans une source à anode tournante. L'anode est en cuivre pour une production d'une onde correspondant à la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$).

Dans les tubes à rayons X pour diffractomètre de laboratoire, on utilise la propriété de fluorescence de la matière.

Bombardés par des électrons, les atomes d'une anode (p. ex. cuivre ou aluminium) vont être ionisés. La désexcitation de l'atome donne lieu à l'émission d'un photon X d'énergie caractéristique des niveaux électroniques de l'élément chimique en plus d'un fond polychromatique due au ralentissement des électrons au contact de l'anode (appelé Bremsstrahlung).

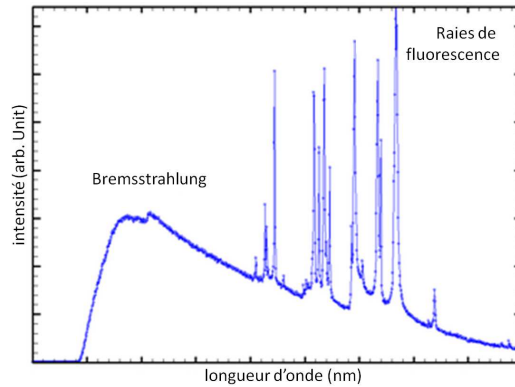


FIGURE II.12 – Spectre de rayonnement d'un tube à rayons X.

Pour obtenir in fine un faisceau monochromatique, on récupère la raie d'émission caractéristique voulue à l'aide d'un monochromateur. Une succession de monochromateurs, fentes et fentes de sollers permettent de focaliser le faisceau sur l'échantillon, affiner sa taille et augmenter sa convergence. Le goniomètre permet aussi de réaliser des mesures de diffraction précises dans le plan avec une incidence rasante ce qui se révèle très utile pour l'étude de surfaces et de nanostructures.

II.3.2.4 Diffraction des rayons X au synchrotron

Cette étude du système Ge/STO a aussi donné lieu à des expériences de diffraction de rayons X en incidence rasante (GIXS pour Grazing Incidence X-ray Diffraction) sur la ligne BM32 du synchrotron ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) à Grenoble.

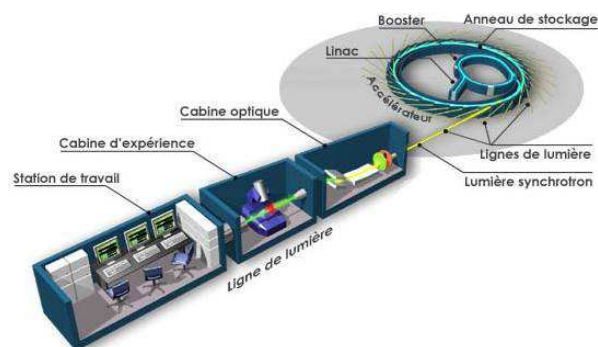


FIGURE II.13 – Principe d'un synchrotron.

Dans un accélérateur de particules, c'est le principe de rayonnement synchrotron qui est exploité pour produire un rayonnement X. Lorsqu'une particule est accélérée (ou décélérée), elle produit un rayonnement électromagnétique consécutif à sa variation d'énergie cinétique (comme le *bremsstrahlung* dans un tube à rayons X). Dans un synchrotron, on fait tourner des particules à très grande vitesse (proche de la vitesse de la lumière). Il en résulte une accélération radiale et donc un rayonnement X qui se propage tangentiellement au cercle et que l'on récupère dans des lignes de lumière installées tout autour de l'accélérateur.

Sur chaque ligne, une succession de monochromateurs, fentes et miroirs permettent d'affiner le faisceau et de le focaliser sur l'échantillon (voir figure II.14).

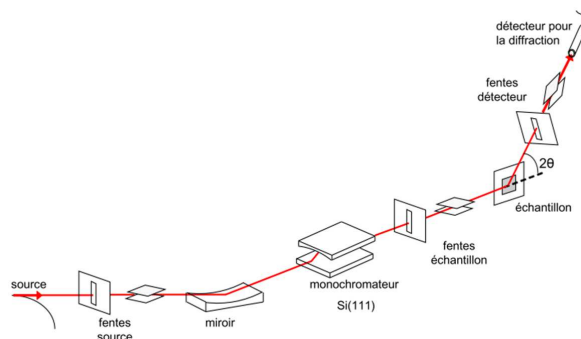


FIGURE II.14 – Trajet des photons X dans la ligne de lumière BM32 de l'ESRF.

La ligne BM32 est ainsi une ligne dédiée à la diffraction. L'installation INS (pour In situ growth of Nanostructures on Surfaces) est spécialisée dans l'étude des surfaces et interfaces via une expérience de GIXS mais aussi de GISAXS (Grazing Incidence Small Angle X-ray Diffraction)¹³⁰.

Cette ligne est équipée d'une chambre de mesure sous ultra-vide est d'un bâti d'épitaxie connecté à cette chambre et qui a été équipé pour nous d'une cellule à effusion de Ge. Le bâti d'épitaxie possède aussi un four et une installation RHEED (cf. §II.3.3) permettant de réaliser des expériences de dépôt et/ou recuit *in situ* couplées à des mesures *in situ* et en temps réel de diffraction.

Le faisceau d'un grande brillance (10^9 fois plus dans un synchrotron que dans un tube à rayons X) permet d'accéder à l'étude d'objet très petit et aux tous premiers stades de la croissance. La taille du faisceau sur l'échantillon est de l'ordre de $0.5 \times 0.3 \text{ mm}^2$ et son énergie peut être choisie entre 7 et 30 keV avec une résolution $\frac{\delta E}{E} = 2.10^{-4}$.

II.3.2.5 Relation entre la position du détecteur et l'espace réciproque

Lorsqu'on travaille en diffraction de rayons X, pour tout un ensemble de raisons pratiques, on raisonne généralement en terme de positions dans l'espace réciproque, et les directions de diffraction sont nommées

par leurs coordonnées h,k,l de l'espace réciproque. Cependant, le cristal est physiquement dans l'espace réel et l'espace de travail, et notamment les mouvements donnés au cristal et au détecteur, sont repérés dans l'espace réel. Il est donc indispensable de pouvoir à tout moment "circuler" d'un espace à l'autre. Il est, en particulier, pratique de pouvoir faire correspondre à un ensemble d'angles du goniomètre et du cristal une position dans l'espace réciproque. C'est l'objet de cette partie.

Nous considérerons la géométrie du système expérimental telle que décrite sur la figure II.15 (cette géométrie est pertinente pour décrire, à la fois l'installation expérimentale de BM32 au synchrotron ESRF, et du diffractomètre Rigaku de l'INL et dans la suite de cette thèse nous ferons toujours référence aux angles expérimentaux tels que décrits sur cette figure).

On considère que la procédure d'alignement de l'échantillon permet de définir les axes du réseau réel $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ de telle manière que :

- l'axe défini par le vecteur \vec{c} est l'axe hors-plan de l'échantillon.
- les angles α et β sont définis par rapport au plan (\vec{a}, \vec{b}) .
- l'angle δ est l'angle dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) entre le détecteur et le faisceau incident.
- l'angle de rotation de l'échantillon ω est défini par rapport à une position initiale ω_0 .
- en position $\omega = \omega_0$, le vecteur d'onde incident est inclus dans le plan (\vec{a}, \vec{c})

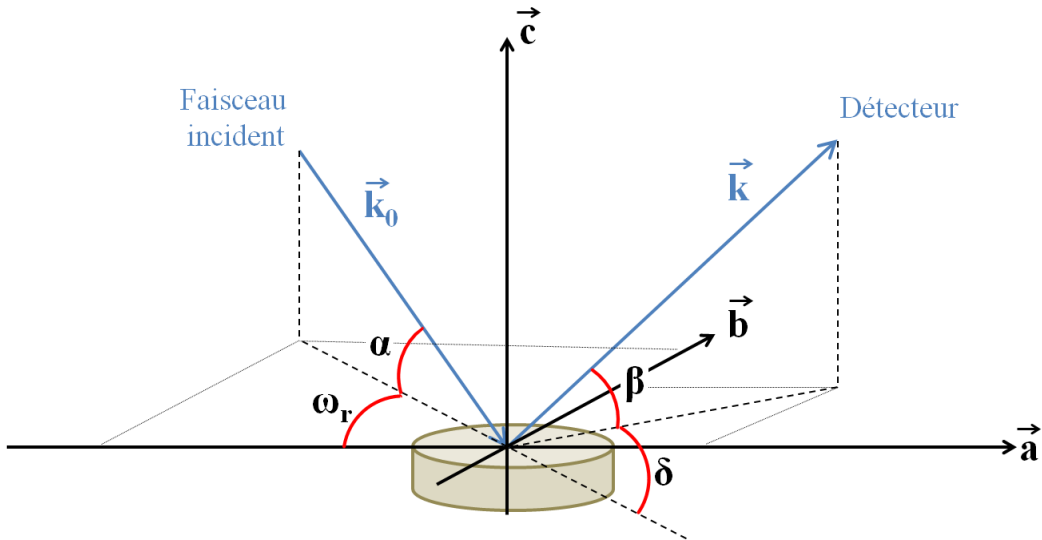


FIGURE II.15 – Géométrie du diffractomètre de la ligne BM32 et de l'INL.

(Par souci de simplicité, on prendra $\omega_0 = 0$, si $\omega_0 \neq 0$ il suffit de considérer $\omega_{rel} = \omega - \omega_0$ dans la suite.)

On travaille avec un cristal cubique. Par construction, le réseau réciproque est donc cubique et tel que ses axes $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ sont alignés avec les axes $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ du réseau réel.

Un point de l'espace réciproque se trouve à l'extrémité du vecteur de diffusion \vec{q}_{hkl} . Les coordonnées (hkl) de ce point dans l'espace réciproque correspondent donc aux projections du vecteurs \vec{q}_{hkl} sur les axes $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$. Par définition :

$$\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0 \quad (\text{II.7})$$

En notant q_x, q_y, q_z les projections de \vec{q} suivant les axes de l'espace réciproque $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$, on obtient :

$$\begin{aligned} q_x &= \|\vec{k}\| \cos(\delta - \omega) \cos(\beta) - \|\vec{k}_0\| \cos(-\omega) \cos(-\alpha) \\ q_y &= \|\vec{k}\| \sin(\delta - \omega) \cos(\beta) - \|\vec{k}_0\| \sin(-\omega) \cos(-\alpha) \\ q_z &= \|\vec{k}\| \sin(\beta) - \|\vec{k}_0\| \sin(-\alpha) \end{aligned} \quad (\text{II.8})$$

En rappelant que $\|\vec{k}\| = \|\vec{k}_0\| = \frac{2\pi}{\lambda}$, on obtient :

$$\begin{aligned} q_x &= \frac{2\pi}{\lambda} [\cos(\delta - \omega) \cos(\beta) - \cos(\omega) \cos(\alpha)] \\ q_y &= \frac{2\pi}{\lambda} [\sin(\delta - \omega) \cos(\beta) + \sin(\omega) \cos(\alpha)] \\ q_z &= \frac{2\pi}{\lambda} [\sin(\beta) + \sin(\alpha)] \end{aligned} \quad (\text{II.9})$$

Or d'après les équations II.2 et II.5, on a pour des cristaux cubiques

$$\|\vec{q}\| = \frac{2\pi\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{a} \quad (\text{II.10})$$

avec a le paramètre de maille du réseau considéré. On peut donc écrire :

$$\begin{aligned} h &= \frac{a}{2\pi} q_x \\ k &= \frac{a}{2\pi} q_y \\ l &= \frac{a}{2\pi} q_z \end{aligned} \quad (\text{II.11})$$

ou encore :

$$\begin{aligned} h &= \frac{a}{\lambda} [\cos(\delta - \omega) \cos(\beta) - \cos(\omega) \cos(\alpha)] \\ k &= \frac{a}{\lambda} [\sin(\delta - \omega) \cos(\beta) + \sin(\omega) \cos(\alpha)] \\ l &= \frac{a}{\lambda} [\sin(\beta) + \sin(\alpha)] \end{aligned} \quad (\text{II.12})$$

On peut donc connaître la position d'étude dans l'espace réciproque en fonction des mouvements du cristal et du détecteur dans l'espace réel.

L'installation INS de la ligne BM32 du synchrotron ESRF, telle que décrite précédemment (cf. chap. II.3.2.4), est équipée d'un détecteur de photons de type Maxipix développé par l'ESRF. Ce système installé sur le bras de sortie est donc tangent à la sphère d'Ewald (cf. chap. II.3.3) en un seul point. Les autres points du détecteur doivent être projetés sur la sphère d'Ewald pour déterminer leur position dans l'espace réciproque.

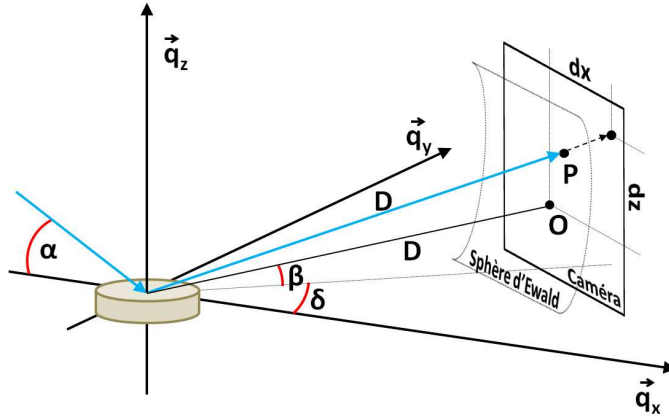


FIGURE II.16 – Mesure des coordonnées hkl d'un point du détecteur 2D

On appelle d_x et d_z respectivement les distances (algébriques) suivant l'axe dans le plan et suivant l'axe hors-plan entre le pixel P considéré et le point O du détecteur tangent à la sphère d'Ewald et D la distance entre le cristal C et le détecteur en O (cf. fig. II.16). On projette le point P suivant les axes \vec{x} et \vec{z} du détecteur et on appelle $\delta_x = \widehat{P_xCO}$ et $\beta_z = \widehat{P_zCO}$ respectivement les angles dans le plan et hors-plan que font ces points sur la sphère d'Ewald avec le centre O du détecteur :

$$\begin{aligned}\delta_x &= \arctan\left(\frac{dx}{D}\right) \\ \beta_z &= \arctan\left(\frac{dz}{D}\right)\end{aligned}\quad (\text{II.13})$$

Ces angles correspondent à un décalage du détecteur par rapport à sa position centrale O repérée par les angles du goniomètre (δ et β). Il faut donc les ajouter. On obtient les positions de l'espace réciproque de tous les points du détecteur calculées par :

$$\begin{aligned}h_P &= \frac{a}{\lambda} [\cos(\delta + \delta_x - \omega) \cos(\beta + \beta_z) - \cos(\omega) \cos(\alpha)] \\ k_P &= \frac{a}{\lambda} [\sin(\delta + \delta_x - \omega) \cos(\beta + \beta_z) + \sin(\omega) \cos(\alpha)] \\ l_P &= \frac{a}{\lambda} [\sin(\beta + \beta_z) + \sin(\alpha)]\end{aligned}\quad (\text{II.14})$$

Ces relations permettent d'analyser directement dans l'espace réciproque les images obtenues par le détecteur 2D et notamment de visualiser les taches de diffraction en coordonnées h,k,l.

En définissant une région d'intérêt autour du point central du détecteur (c'est-à-dire le point tangent à la sphère d'Ewald), et en sommant l'intensité reçue dans cette région d'intérêt, le mouvement du détecteur suivant un axe de l'espace réciproque permet de tracer l'évolution de l'intensité suivant cet axe. La figure II.17 montre la correspondance entre (a) un scan suivant l'axe [010] du STO d'un échantillon de Ge/STO et (b) le chemin suivi par ce scan dans l'espace réciproque. Les plans (k;l) (b1), (h;l) (b2) et (k;h) (b3) sont reconstitués en moyennant respectivement suivant les axes h, k et l toute l'information recueillie par le détecteur 2d dans son trajet. Ces plans permettent de visualiser une tache de diffraction dans l'espace réciproque.

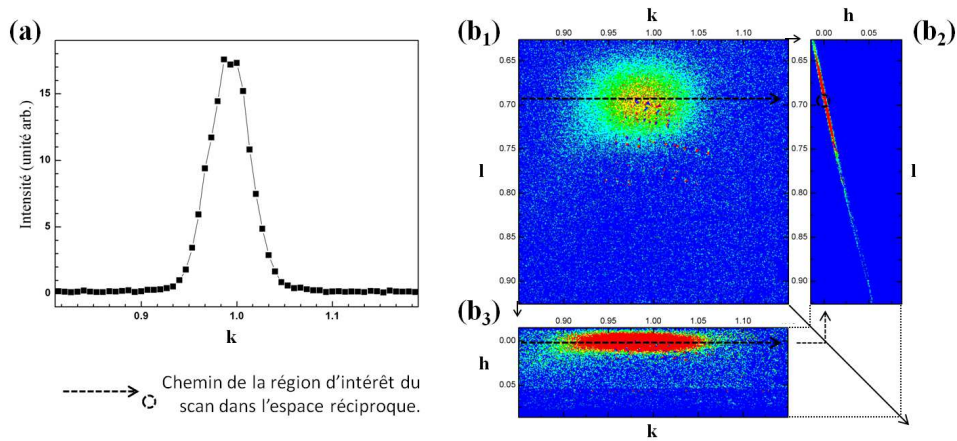


FIGURE II.17 – (a) Scan dans l'espace réciproque suivant la direction [010] du STO (k-scan) aux positions $h=0;l=0.69$ d'un dépôt de Ge sur STO et (b) visualisation de la tache de diffraction scannée, dans l'espace réciproque. Le cadre b1 correspond à la moyenne suivant h du signal récupéré par la camera en chaque position (k;l) de l'espace réciproque. Les cadres b2 et b3 correspondent aux mêmes visualisations dans les espaces (h;l) et (k;h). Le chemins, emprunté par la région d'intérêt de la caméra qui permet de visualiser le scan (a), est indiqué sur les cadres (b) par des flèches pointillées. Les axes h,k et l sont normalisés sur le substrat de STO.

II.3.3 Diffraction des électrons

II.3.3.1 Interactions électrons - matière

Les électrons, lorsqu'ils sont accélérés à des vitesses proches de la vitesse de la lumière, à cause de leur faible masse, peuvent être assimilés à une onde dont la longueur d'onde est donnée par la loi de De Broglie

$$\lambda = \frac{h}{mv}, \quad (\text{II.15})$$

avec $m=9,11 \cdot 10^{-31}$ kg la masse de l'électron et v la vitesse données par la relation $\frac{1}{2} \times m \times v^2 = e \times V$ (V la tension d'accélération, $e=1,6 \cdot 10^{-19}$ C la charge élémentaire). Dans un microscope électronique en transmission (voir section II.4.1), la tension d'accélération des électrons est typiquement de l'ordre de grandeur de 100 keV soit une longueur d'onde de $\lambda = 0.037 \text{ \AA}$ (en prenant en compte des corrections relativistes). Des phénomènes de diffraction par le réseau cristallin (grandeur caractéristique : l'angström) vont donc pouvoir se produire.

Contrairement aux rayons X, les électrons sont des particules chargées. Leurs interactions avec la matière est donc dépendante de cette composante. On distingue deux interactions : interactions électrons-électrons qui entraîne de la diffusion inélastique et électrons-noyaux qui entraîne de la diffusion élastique (et notamment la diffraction) par interaction coulombienne. De ce fait, les facteurs de diffusion atomique des électrons sont plus grands que ceux des rayons X, ce qui facilite l'étude de petits échantillons, diminue les temps de pose et permet de voir des raies de diffraction de faibles intensités (invisibles aux rayons X à cause de facteurs de structures trop petits).

A contrario, les coefficients d'absorption sont aussi beaucoup plus grands pour les électrons que pour les rayons X, la profondeur de pénétration est plus faible ce qui impose dans une géométrie en transmission des épaisseurs d'échantillons très faibles (de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres).

La microscopie électronique en transmission permet l'imagerie (cf. sec. II.4.1) ainsi que la diffraction électronique par des échantillons cristallins.

II.3.3.2 Diffraction électronique en transmission

Dans un microscope électronique en transmission, le cristal, et donc les réseaux réel et réciproque, sont fixes. Quant au détecteur, il s'agit d'une plaque fluorescente fixe placée tangentielle à la sphère d'Ewald. La longueur d'onde beaucoup plus petite que celle des rayons X entraîne, en vertu de la loi de Bragg (cf. équation II.4), des angles de diffraction beaucoup plus petits (la sphère d'Ewald est très grande).

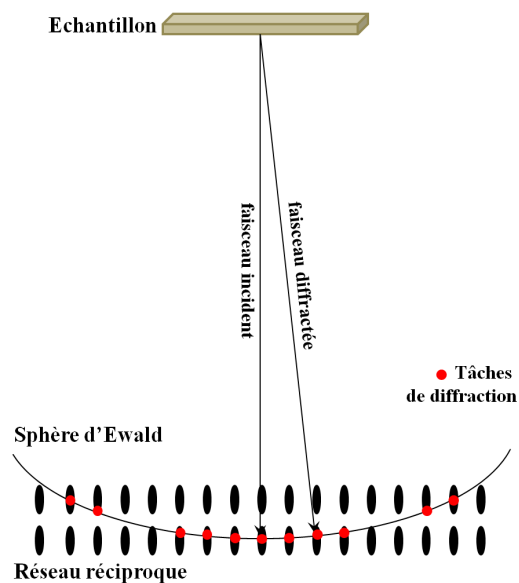


FIGURE II.18 – La sphère d'Ewald en microscopie électronique en transmission.

Cela constitue une facilité expérimentale. En effet, le détecteur plan ne peut être déplacé comme en diffraction de rayons X. Cependant, à cause de la grande taille de la sphère d'Ewald, celle-ci peut être assimilée à un plan sur un petit angle solide et ainsi davantage de taches de diffraction se retrouvent en condition pour être visibles sur le détecteur. De plus, la faible épaisseur des échantillons (imposées par des coefficients d'absorption importants) entraîne des facteurs de forme sur l'intensité diffractée (eq. II.6) qui étalent les taches de diffraction (voir chap. II.3.1), ce qui augmente le nombre de taches respectant la condition d'Ewald (cf. fig. II.18).

II.3.3.3 Diffraction électronique par réflexion

À cause de la forte interaction inélastique qui existe entre les électrons et la matière (interaction coulombienne électrons-noyaux), un faisceau d'électrons peut être fortement réfléchi par une surface. Les techniques de LEED (Low Energy Electron Diffraction) et RHEED (Reflective High Energy Electron Diffraction) exploitent cette propriété pour faire de la diffraction électronique de surface. Ces techniques sont couramment intégrées dans des bâtis d'épitaxie et constituent la première méthode de caractérisation d'un échantillon *in situ*.

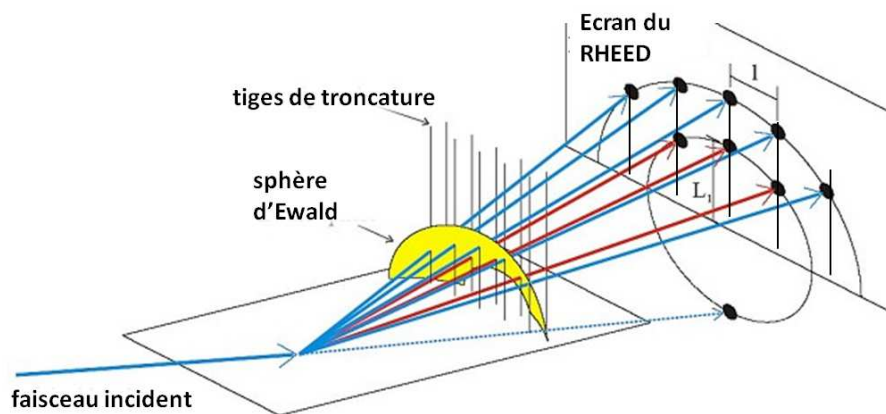


FIGURE II.19 – Principe du RHEED.

En ce qui concerne le RHEED, un faisceau d'électrons de haute énergie (haute tension 10-35kV produit dans un canon à électrons) est envoyé en incidence rasante sur l'échantillon (environ 1° d'incidence). Dans ces conditions, la profondeur de pénétration est d'à peine une dizaine d'angströms, soit quelques monocouches. Dans le cas d'une surface, la périodicité du réseau est uniquement 2D ce qui donne lieu à un diagramme de raies de diffraction.

À l'opposé, lors d'une croissance par îlots (3D) le faisceau d'électrons va être transmis à travers les îlots et donc diffracté par un réseau à trois dimensions (cf. fig. II.20). La figure de diffraction fera apparaître des spots. Cette technique est donc particulièrement utile pour déterminer la morphologie d'un dépôt, les reconstructions de surface ou l'orientation d'un cristal.

En revanche, comme dans toutes les méthodes de diffraction électronique, la forte interaction des électrons avec la matière (électrons rétrodiffusés, électrons secondaires, effets de double diffraction, diffusion inélastique, etc.) ainsi que la géométrie du dispositif expérimental rendent une analyse quantitative des clichés de diffraction (mesure de paramètre de maille, comparaison des intensités diffractées) plus difficile que pour la diffraction de rayons X. Ces phénomènes sont d'autant plus importants que la production d'électrons donne lieu à des faisceaux de relativement faible cohérence comparés à ce qui se fait en diffraction X, notamment au synchrotron.

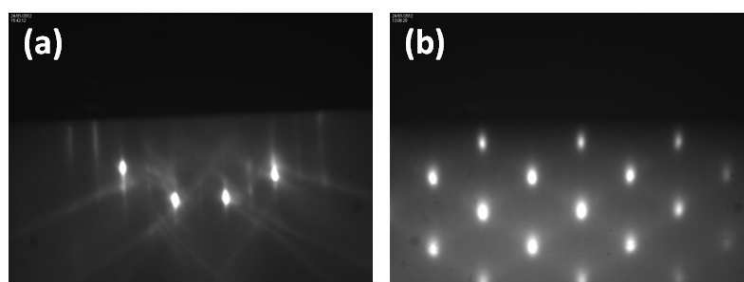


FIGURE II.20 – Exemple de clichés RHEED (a) d'une surface 2D (SrTiO_3) et (b) d'un dépôt 3D (îlots de Ge/STO).

II.4 Autres méthodes de caractérisations utilisées

En plus des méthodes de caractérisations liées à la spectroscopie de photoélectrons et à la diffraction de rayons X ou d'électrons, d'autres méthodes de caractérisation utilisées dans ce travail ont pu apporter des précisions en particulier en analyse structurale.

II.4.1 Microscopie Électronique en Transmission

Déjà présentée précédemment pour les possibilités qu'elle offre en terme de diffraction électronique, la microscopie électronique en transmission (TEM pour Transmission Electron Microscopy) a été développée initialement comme une technique d'imagerie.

La Microscopie Électronique en Transmission est une technique très efficace d'observation de la matière à très petite échelle. Mise au point dès 1931 par Knoll et Ruska, elle permet aujourd'hui d'atteindre des résolutions théoriques sub-nanométriques. Dans un microscope électronique en transmission, les électrons sont produits dans un filament (W ou LaB_6) puis accélérés par une forte tension (200 kV). Une succession de lentilles magnétiques permet de focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon (image II.21). Des correcteurs d'aberration peuvent venir améliorer la qualité du faisceau et/ou la résolution spatiale.

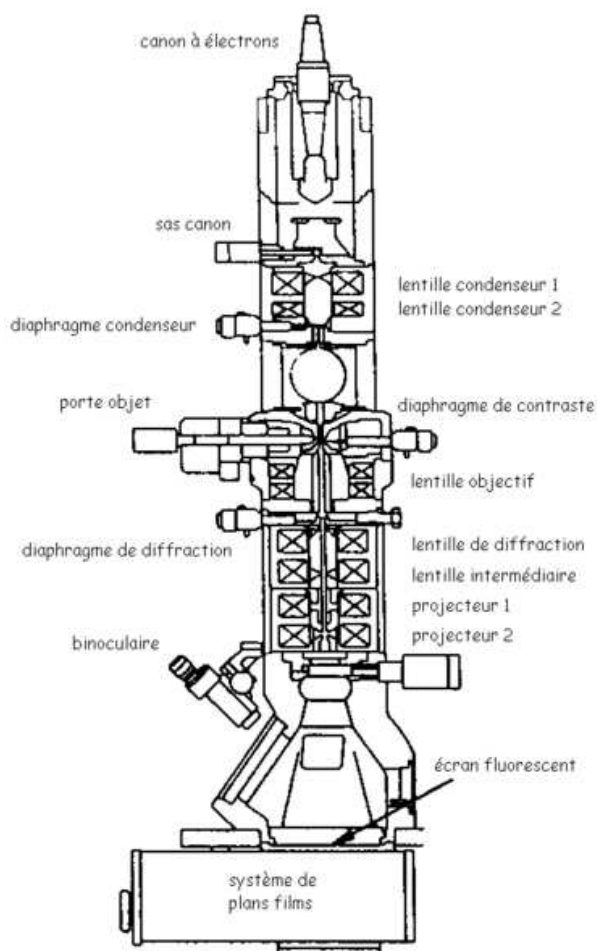


FIGURE II.21 – Principe d'une colonne de microscope électronique en transmission.

Pour autoriser la mesure en transmission, l'échantillon doit être transparent aux électrons ce qui implique une épaisseur typiquement inférieure à la centaine de nanomètres obtenue par amincissement ionique. Réalisée à l'INL, la préparation de lames minces pour la microscopie électronique en transmission est une étape particulièrement délicate pour la qualité future des images.

Différents modes d'utilisation de la microscopie électronique en transmission existent et sont complémentaires pour l'étude d'une lame mince. La diffraction électronique déjà décrite précédemment (section II.3.3) est un outil indispensable pour relier imagerie et morphologie d'une part et cristallographie d'autre part.

De plus, des échantillons ont été étudiés par microscopie électronique haute résolution (HREM) sur le microscope TOPCON du CLyM (Centre Lyonnais de Microscopie) ou par imagerie en champs sombre annulaire (STEM-HAADF pour Scanning Transmission Electron Microscopy - High Angle Angular Dark Field) sur le microscope Jeol 2200FS du Laboratoire de Physique et Nanostructures (LPN) partenaire du projet COMPHETI.

Le mode haute résolution du TEM (HREM) consiste à faire interférer le faisceau transmis et quelques faisceaux diffractés de l'échantillon pour obtenir un contraste de phase sur l'image. L'échantillon doit impérativement être mis en axe de zone c'est-à-dire mettre les colonnes atomiques, dans la direction privilégiée, suivant le même axe que le faisceau électronique incident. Les images prises dans ce mode révèlent, par leur contraste, les plans atomiques et donc, par un travail via la transformée de Fourier, l'orientation cristalline et le paramètre de maille des objets cristallins.

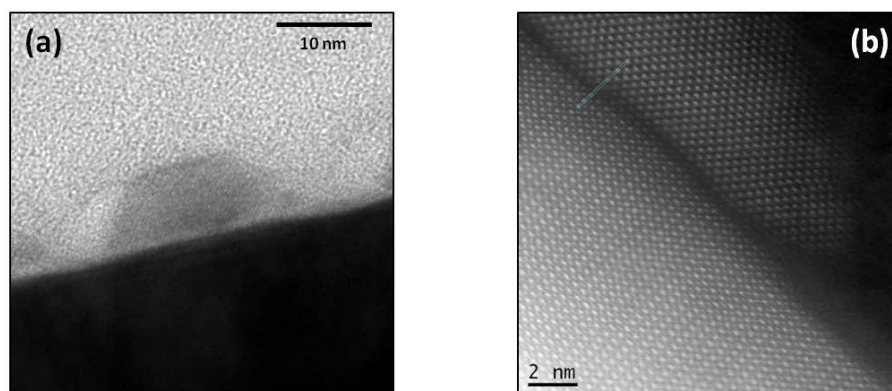


FIGURE II.22 – Images (a) HRTEM (N. Blanchard, CLyM) et (b) STEM-HAADF (L. Largeau, LPN) d'un îlot d'InP/STO.

De manière bien différente, le mode champs sombre annulaire (HAADF) d'un microscope électronique en transmission à balayage (STEM) utilise non pas les effets de la diffusion cohérente (faisceaux diffractés) mais plutôt la diffusion incohérente (prépondérante aux grands angles) dont l'intensité est sensible au numéro atomique Z . Le contraste de l'image formée par balayage du faisceau incident est donc une cartographie en Z de l'échantillon. La résolution dans ce mode de mesure est limitée par la taille de la sonde et permet de voir dans notre cas les colonnes atomiques avec une grande précision.

II.4.2 Microscopie à Force Atomique

La microscopie à force atomique (AFM pour Atomic Force Microscopy) fait partie des techniques de microscopie à champ proche. C'est une technique qui a été développée dans les années 80 par G. Binnig, F. Quate et C. Gerber. Elle repose sur la force d'interaction entre une pointe et les atomes de la surface (cf. fig. II.23).

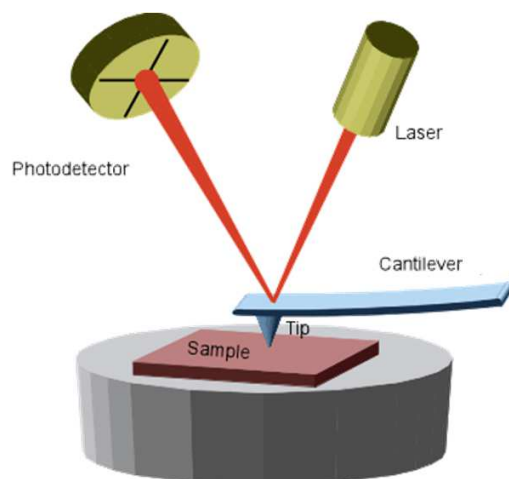


FIGURE II.23 – Principe d'un microscope à force atomique.

En mode contact intermittent (*tapping mode*) c'est la variation d'amplitude de vibration propre de la pointe au voisinage de la surface qui permet de déterminer la distance de la pointe à la surface et donc la topographie de la surface.

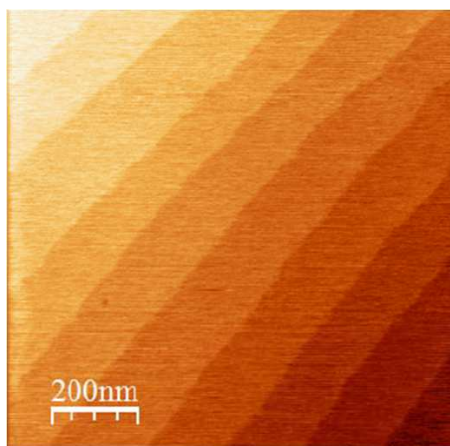


FIGURE II.24 – Observation des marches atomiques sur un substrat de SrTiO₃

La résolution spatiale dans un microscope à force atomique dépend avant tout de la taille de la pointe. Elle revient à quelques nanomètres dans le plan et est plutôt de l'ordre de l'angström en altitude. Cette méthode rapide à mettre en œuvre et non destructive présente de nombreux intérêts pour l'étude des surfaces (voir image II.24).

Chapitre III

La surface (001) de SrTiO₃, reconstructions et adhésion du Ge

III.1 État de l'art sur la surface STO(001)	59
III.1.1 Terminaisons	59
III.1.2 Reconstructions de surface	60
III.1.3 Énergie surfacique	62
III.2 Surface STO(001) terminée TiO₂ recuite sous vide	63
III.2.1 Procédure expérimentale d'analyse de la surface	63
III.2.2 Surface non reconstruite	65
III.2.3 Surface reconstruite (2 × 1)+(1 × 2)	66
III.2.4 Surface reconstruite $\sqrt{5} \times \sqrt{5} R 26,6^\circ$	67
III.2.5 Modèles atomiques de la surface (2 × 1)+(1 × 2)	68
III.2.6 Conclusion	71
III.3 Réactivité de la surface de STO vis-à-vis du Ge	71
III.3.1 Recuit inhomogène de la surface de STO	72
III.3.2 Collage du Ge en fonction de la surface de STO	73
III.3.3 Bilan de la réactivité de la surface de STO vis-à-vis du Ge	78
III.3.4 Calculs <i>ab initio</i> sur l'adhésion du Ge	78
III.4 Conclusion	80

Avant d'étudier la croissance de Ge sur STO, une bonne connaissance de la nature et de la structure de la surface du substrat est nécessaire. C'est l'objet de cette partie.

Largement étudié par de nombreuses équipes dans le monde, le titanate de strontium est désormais bien connu et une large bibliographie existe, notamment sur la surface de ce matériau.

III.1 État de l'art sur la surface STO(001)

III.1.1 Terminaisons

Le STO consiste en un empilement de couche SrO et TiO₂ le long de l'axe cristallographique [001] (voir figure I.20). Ainsi, la structure et la chimie de la surface de STO vont être fortement dépendantes de la terminaison, SrO ou TiO₂, du cristal.

Dans un article publié en 1994, l'équipe de Kawasaki a été la première à proposer une méthode chimique pour assurer une terminaison uniforme de la surface¹³¹. Cette équipe a observé que les substrats de STO commerciaux, préparés par polissage méchanochimique, étaient terminés SrO sur 5 à 25% de la surface, le reste étant terminé TiO₂. En se basant sur le pH des oxydes SrO (basique) et TiO₂ (acide), ils ont déterminé le pH optimum d'une solution diluée de BHF (Buffered NH₄F-HF) qui favorise la formation de marches atomiques extrêmement plates terminées 100% TiO₂.

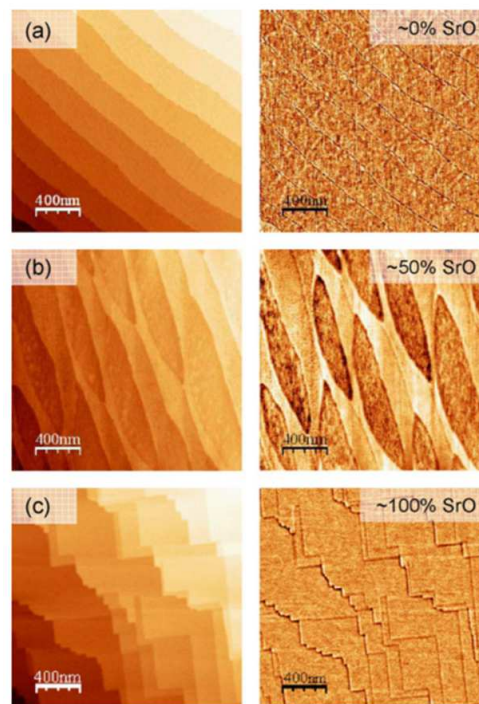


FIGURE III.1 – Images AFM de topographie et de phase de substrats de STO traités chimiquement après recuit à 1300 °C dans l'air pendant (a) 2h, (b) 12h et (c) 72h¹³².

À la suite de ces travaux, différentes équipes ont travaillé sur cette question et sont arrivées à un contrôle optimum de la terminaison de surface. La sélectivité et la tenue de la terminaison TiO₂ est améliorée par une adsorption sélective d'eau par SrO¹³³ ou encore par une répétition du bain de BHF¹³⁴ ou un recuit sous vide¹³⁵.

À l'inverse, une atmosphère riche en oxygène favorise la surface terminée SrO¹³⁵. À l'air, un recuit à 1300 °C pendant 12h permet en favorisant la ségrégation de Sr, d'obtenir une surface terminée SrO comme on peut le constater sur la figure III.1 extraite d'un article de Bachelet *et al.*¹³².

Un parfait contrôle des terminaisons de surface est ainsi possible¹³⁶, avec des utilisations notamment pour la structuration de surface pour une croissance sélective de nanostructures^{137, 138}.

III.1.2 Reconstructions de surface

Dans le cadre de cette thèse, nous avons travaillé avec des substrats STO (001) terminés TiO₂, qui est la surface stable de STO dans un environnement lacunaire en O (en particulier sous ultra vide). De nombreuses reconstructions de surfaces de STO terminées TiO₂ sont référencées dans la littérature aussi bien observées expérimentalement que modélisées. On peut citer les reconstructions (1 × 1)^{139, 140}, (2 × 1)¹⁴⁰⁻¹⁴², (2 × 2)¹³⁹, c(4 × 2)^{140, 143-145}, c(4 × 4)¹⁴⁰, (6 × 2)¹⁴⁴, c(6 × 2)¹⁴³, (√5 × √5) R26,6°^{142, 146, 147} et (√13 × √13) R33,7°¹⁴².

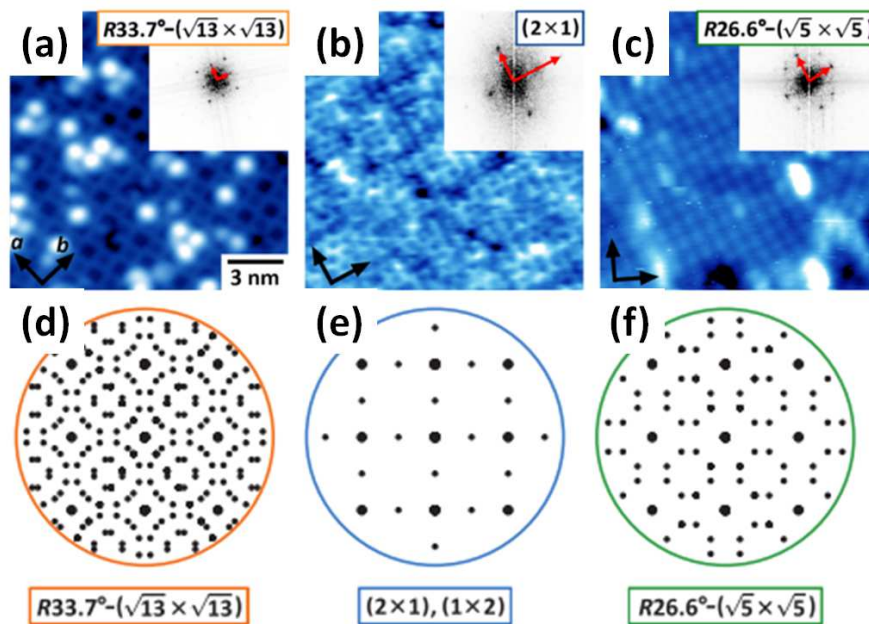


FIGURE III.2 – Images STM et simulations LEED de 3 positions d'un échantillon recuit de manière inhomogène. La zone faiblement lacunaire en oxygène (a) et (d) est reconstruite $\sqrt{13}\times\sqrt{13}R33,7^\circ$; la zone intermédiaire (b) et (e) est reconstruite (1x2)-(2x1) et la zone la plus lacunaire (c) et (f) est reconstruite $\sqrt{5}\times\sqrt{5}R26,6^\circ$.

Dans une publication de 2001¹⁴⁰, Castell observe 3 reconstructions de surface en fonction de la température du recuit sous vide :

- une reconstruction (1×1) à basse température jusqu'à 600°C
- une reconstruction (1×2) double domaine entre 600 et 800°C
- une reconstruction $c(4 \times 4)$ pour un recuit au-delà de 800°C et jusqu'à 1400°C

Castell propose une modélisation de ces reconstructions à partir des clichés LEED et des images STM de ces surfaces.

Les différentes reconstructions de la surface terminée TiO_2 du STO sont souvent associées à la présence de lacunes d'oxygène. Ainsi, l'équipe de Tanaka *et al.*¹⁴⁶ rapporte la formation d'une reconstruction $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})\text{R}26,6^\circ$ après un recuit à 1200°C dont il donne une explication basée sur des lacunes d'oxygène. Cette reconstruction a aussi été étudiée par LEED et spectroscopie de photoélectrons¹⁴⁷.

Une étude des reconstructions de surface en fonction de la quantité de lacunes d'oxygène en surface a été publiée en 2012 par Shimizu *et al.*¹⁴² dans un article où l'on voit expérimentalement l'influence de la stœchiométrie de surface sur la structure (cf. figure III.2 extraite de cette publication).

Enfin, l'équipe de Warschkow, Erdman *et al.* a travaillé sur des modélisations ab-initio des surfaces stables de STO¹⁴⁸ et notamment la reconstruction (2×1) ¹⁴¹ (cf. chap. III.2.5).

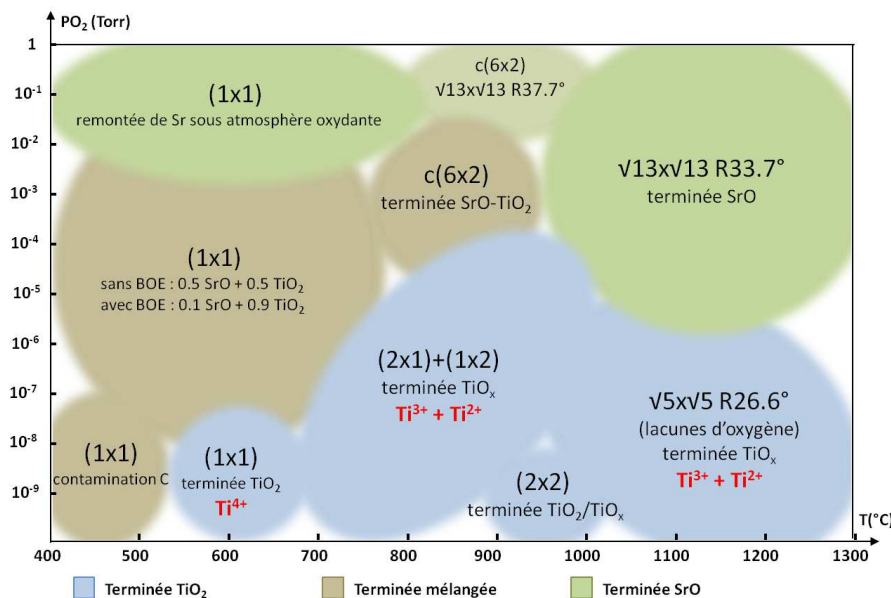


FIGURE III.3 – Diagramme montrant les reconstructions de surface du STO en fonction de la température et de l'environnement en O lors du recuit.

On constate que la structure et la terminaison chimique de la surface de STO sont particulièrement sensibles aux conditions environnementales.

En jouant notamment sur les lacunes d'oxygènes, la température de recuit et la pression d'oxygène dans l'environnement peuvent profondément modifier la surface. Différentes reconstructions de la surface de STO, répertoriées dans la littérature, sont reportées sur la figure III.3 en fonction de la pression d'oxygène et de la température lors d'un recuit.

Il est intéressant de noter que toutes ces reconstructions présentent des modifications de la structure cristalline de surface et en particulier des effets de symétrie.

Le STO volumique, qu'il soit terminé TiO₂ ou SrO, est de structure cubique avec une maille de surface carrée donc de symétrie 4 ce qui va influencer sur l'épitaxie de Ge sur STO. Toute relation d'épitaxie dans le plan sera invariante par rotation d'ordre 4 par propriété du substrat. Une modification de la symétrie de surface aura donc une influence sur la symétrie du dépôt.

Les reconstructions (1 × 1), (2 × 2) ou (4 × 4) ne modifient pas les règles de symétrie ni les axes cristallographiques qui restent alignés sur ceux du cristal STO volumique. En revanche, les reconstructions $\sqrt{13}\times\sqrt{13}R33,7^\circ$ et $\sqrt{5}\times\sqrt{5}R26,6^\circ$, même si elle ne modifient pas l'ordre de symétrie puisqu'elles conservent la structure de maille carrée, font pivoter les axes cristallographiques de surface.

À l'inverse, les reconstructions du type (2 × 1) ou (6 × 1) ne changent pas l'orientation des axes cristallographiques principaux mais modifient l'ordre de symétrie puisqu'elles décrivent une maille de surface rectangulaire ne possédant donc qu'une symétrie d'ordre 2. Cependant, ces reconstructions sont toujours bidomaines ((2 × 1)+(1 × 2) par exemple), du fait de la symétrie d'ordre 4 du substrat, ce qui fait qu'elles ne sont pas toujours discernables en LEED notamment.

III.1.3 Énergie surfacique

Si ces différentes reconstructions de surface peuvent être expliquées notamment par la formation de lacunes d'oxygène lors des recuits, on peut s'interroger sur leur énergie surfacique et leur stabilité relative.

En premier lieu, il est intéressant de voir si la terminaison chimique du STO a une influence sur l'énergie de surface du substrat.

Dans un article publié en 2009, Wang *et al.*¹⁴⁹ étudient, par calculs *ab initio*, en utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), les énergies de surface, de relaxation et de clivage des surfaces AO et TiO₂ des matériaux ATiO₃ (CaTiO₃, BaTiO₃, SrTiO₃). Ils comparent ces résultats aux mesures précédemment réalisées en particulier par les équipes de Padilla et Vanderbilt¹⁵⁰ d'une part et Heifets¹⁵¹⁻¹⁵³ d'autre part. Si les techniques de calculs diffèrent légèrement d'une équipe à l'autre les résultats sur les surface SrO et TiO₂ ne laissent aucun doute sur l'équivalence entre ces deux terminaisons avec une énergie surfacique moyenne de 1,26 eV/maille surfacique¹⁵⁰.

Cependant, l'influence de l'environnement en oxygène sur le potentiel de surface de chaque terminaison est aussi décrite. En particulier, on retrouve la plus grande stabilité de la surface SrO sous forte pression d'oxygène.

À la suite de ces travaux sur les terminaisons de surface et devant la variété des reconstructions, en particulier des surfaces de TiO₂, plusieurs équipes ont étudié ces reconstructions d'un point de vue énergétique. À la suite des travaux de Erdman, Warschkow *et al.*^{141,148} sur la terminaison TiO₂ (2 × 1) double couche (DL), Heifets *et al.*¹⁵⁴ ont considéré plusieurs reconstructions double couche. Ces travaux sont repris notamment par Herger *et al.* qui, dans un article de 2007^{155,156}, montrent l'aspect moins favorable de la reconstruction (2 × 1) par rapport à la surface (1 × 1) volumique. Avec une énergie surfacique de 1,31 eV/maille (1 × 1) de surface, la reconstruction (2 × 1)DL est énergétiquement moins intéressante que la surface (1 × 1) (E_V=1,02 eV/maille (1 × 1) de surface). Là encore, les chiffres varient considérablement d'une étude à l'autre, mais les tendances restent toujours les mêmes. Ainsi la surface reconstruite (2 × 1) a une énergie de surface plus importante que la terminaison TiO₂ volumique.

Enfin, l'équipe de Kimura *et al.*¹⁵⁷, s'est intéressée à l'influence des lacunes d'oxygène sur l'énergie de surface du STO et conclut que le caractère métallique du STO augmente avec la quantité de lacunes. D'une manière générale, les lacunes d'oxygènes vont augmenter l'énergie surfacique du STO, ce qui confirme l'aspect moins favorable de la reconstruction (2 × 1)DL par rapport à la surface TiO₂ non reconstruite.

III.2 Surface STO(001) terminée TiO₂ recuite sous vide

Par la suite, nous réaliserons les dépôts de Ge sur STO dans un bâti d'épitaxie par jets moléculaires. L'environnement sous vide du bâti (10⁻¹⁰ torr) et l'absence d'oxygène pour la préparation de surface oblige à travailler dans un environnement sans oxygène. Afin de bien appréhender les résultats de l'épitaxie du Ge sur STO, la surface du substrat dans cet environnement doit être bien connue. En particulier, l'état de surface de STO en fonction de la température doit être finement analysé.

III.2.1 Procédure expérimentale d'analyse de la surface

Dans cette section, nous présentons une analyse par spectroscopie de photoélectrons de la surface de STO. Nous avons travaillé sur la ligne TEMPO du synchrotron SOLEIL, en collaboration avec M. El Kazzi, M. G. Silly et F. Sirotti, dans le but d'observer par photoémission la composition chimique des échantillons en surface. Nous présentons principalement des mesures des niveaux de coeur Ti3p et Sr3d. La possibilité offerte au synchrotron de faire varier l'énergie de photons incidente (contrairement à un XPS de laboratoire) est exploitée pour exalter au maximum les effets de surface.

Ainsi, on travaillera à $h\nu=200$ eV. La ligne est connectée à un bâti sous ultra vide, équipé d'un système LEED pour les analyses structurales de la surface et d'un four pour effectuer les recuits *in situ*. Ces mesures seront complétées par des expériences similaires réalisées à l'INL sur un bâti d'épitanie par jets moléculaires équipé aussi d'un four pour les recuits et d'un système RHEED pour les analyses structurales.

III.2.1.1 Analyse du niveau de coeur Ti3p

Les spectres de photoémission du Ti ont été décomposés suivant une procédure impliquant la soustraction d'un fond Shirley et la décomposition en fonctions de type Voigts. Les pics qui ont pu être expérimentalement situés aux énergies de liaisons $E_L=41,6$ eV, $E_L=39,8$ eV et $E_L=38,3$ eV ont été identifiés à l'aide de la comparaison avec le pic de photoémission Ti2p (voir référence 158) et de la littérature^{147, 159, 160}. Ils correspondent respectivement aux environnements chimiques Ti⁴⁺, Ti³⁺ et Ti²⁺. Le pic, expérimentalement observé à l'énergie de liaison $E_L=37,7$ eV, est identifié comme étant caractéristique des liaisons TiC grâce à l'observation d'un pic de photoémission du carbone et à l'aide de la littérature^{161, 162}. Les résultats sont rassemblés dans le tableau III.1.

Ti 3p (eV)	Ti ⁴⁺	Ti ³⁺	Ti ²⁺	TiC
	41,6	39,8	38,3	37,7

TABLE III.1 – Énergies de liaison expérimentalement observées des composantes du pic Ti3p.

III.2.1.2 Préparation des échantillons

Pour favoriser la formation d'une surface uniforme et parfaitement propre et stable, tous les échantillons de STO sont soumis à un traitement chimique suivant la méthode décrite par Kawasaki *et al.*¹³¹. Les substrats sont trempés dans un bain de BHF dilué dans l'eau distillée (7 :1) pendant 30 s puis rincés à l'eau distillée pendant 10 s avant d'être méticuleusement séchés sous un flux d'azote. Ce traitement assure une surface uniforme terminée TiO₂.

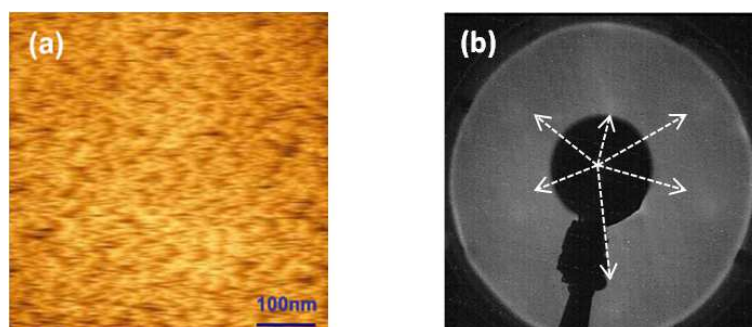


FIGURE III.4 – Image AFM⁴⁴ (a) et cliché LEED (b) d'une surface STO, traitée au BHF, avant recuit.

Un cliché LEED de cette surface (voir image (b) III.4), juste après le traitement chimique et la rentrée dans le bâti de TEMPO, montre avant recuit une faible diffraction électronique. Une image AFM extraite de la thèse de J. Cheng⁴⁴ sur cette surface avant recuit montre un état rugueux et peu ordonné (image (a) III.4).

L'objet de cette étude étant la tenue en température de la surface des substrats, on réalise une série d'échantillons tous préparés chimiquement, comme décrit précédemment, et qui feront l'objet de différents recuits. On présente par la suite les résultats obtenus pour des recuits sous ultra vide à 600 °C, 700 °C et au-delà 900 °C pendant 45 min au moins.

III.2.2 Surface non reconstruite

Un premier échantillon de cette série est soumis à un recuit sous ultra vide à 600 °C pendant 45 min. Il est immédiatement analysé par diffraction électronique de surface. Le cliché LEED obtenu (fig. (a) III.5) montre distinctement des taches de diffraction correspondant à une surface cristalline non reconstruite (1×1). Le niveau de coeur Ti3p (voir figure III.5 (b)) montre un unique environnement Ti⁴⁺ correspondant à l'environnement Ti volumique du STO.

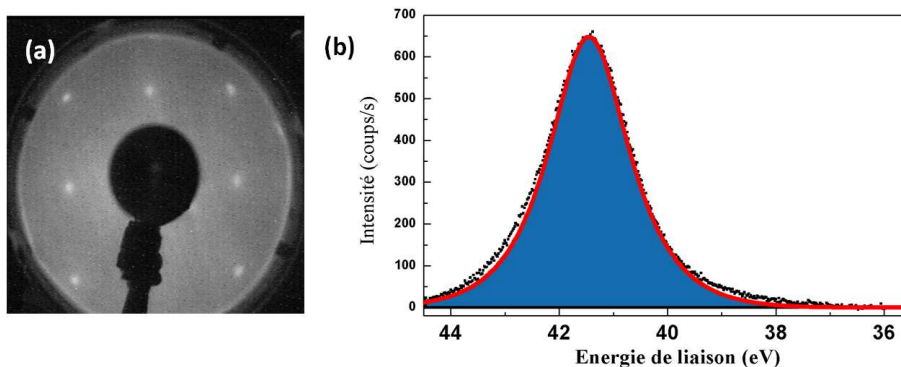


FIGURE III.5 – Cliché RHEED (a) et courbe XPS du pic Ti3p (b) d'une surface de STO après recuit à 600 °C.

Des analyses complémentaires réalisées à l'INL expliquent l'effet du recuit à 600 °C sur la surface de STO. Les images RHEED (III.6 (a)) et AFM (III.6 (b)) adaptées de la thèse de J. Cheng⁴⁴ montrent la réorganisation de la surface qui est plus lisse (expliquant pourquoi les effets de diffraction sont plus visibles en LEED) et qui fait apparaître les marches atomiques du STO (hauteur des marches $h=3.9 \text{ \AA}$). La figure (c) de l'image III.6 est une étude de la surface de STO par photoémission extraite de la thèse de M. El-Kazzi¹¹³.

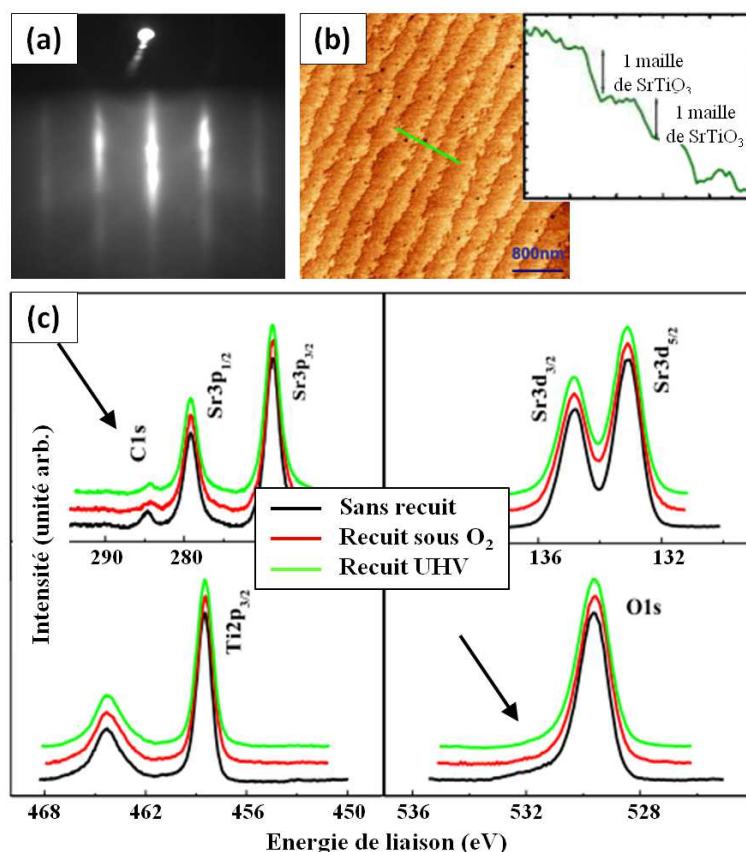


FIGURE III.6 – Cliché RHEED (a) et image AFM (b) montrant une surface STO après préparation chimique et recuit à 600 °C⁴⁴ et étude¹¹³ XPS (c) d’une surface de STO avant recuit, après recuit sous O₂ et après recuit sous vide montrant la disparition des pics de carbone et des liaisons C-O-H (flèches) de contaminations.

On y voit la disparition des pics de photoémission du carbone et des liaisons C-O-H (flèches noires) liés aux contaminations en surface dues à l’air. Le recuit sous vide à 600 °C permet donc de nettoyer et réorganiser la surface de STO pour faire apparaître une reconstruction (1 × 1).

Cette surface a été observée de la même manière pour des recuits jusqu’à 600 °C sous vide par Castell *et al.* qui en présente dans son article de 2002 un modèle¹⁴⁴.

La surface non-reconstruite (ou reconstruite (1 × 1)) correspond à un cristal de STO volumique clivé suivant un plan (001).

III.2.3 Surface reconstruite (2 × 1)+(1 × 2)

Un deuxième échantillon est soumis au même traitement chimique puis à un recuit sous ultra vide à 700 °C pendant 45 min.

Les analyses structurales et chimiques sur cet échantillon sont présentées sur la figure III.7.

Le cliché RHEED montre une reconstruction de surface (2 × 1)+(1 × 2) (raies de diffraction indiquées par des flèches blanches (a) III.7). Parallèlement, le pic de photoémission Ti3p du titane montre deux nouveaux environnements pour le Ti (fig. (b) III.7).

Le pic Ti⁴⁺ est toujours associé à la composante volumique du substrat. Des pics identifiés comme correspondants aux Ti³⁺ et Ti²⁺ sont interprétés comme étant dus aux atomes de Ti de surface de STO.

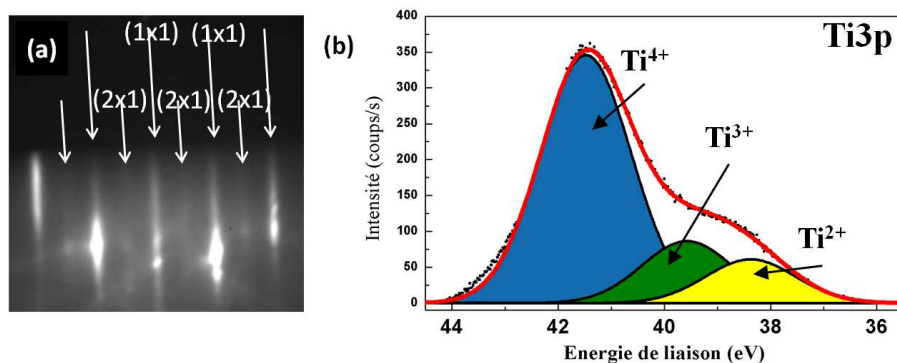


FIGURE III.7 – Cliché RHEED (a) et courbe XPS du pic Ti3p (b) d'une surface de STO après recuit à 700 °C.

La configuration électronique des atomes du STO dans leur état volumique est O²⁻, Sr²⁺ et Ti⁴⁺. Les pics de photoémissions du Sr (non représentés ici) restent inchangés avant et après recuit ainsi que le rapport Sr/Ti. Les modifications associées au recuit ne sont donc pas dues à des effets volumiques qui influeraient sur le Sr. Les pics Ti³⁺ et Ti²⁺ sont donc des effets induits par la couche de TiO₂ de surface. Ils sont associés à des lacunes d'oxygène de surface initiées par le recuit à haute température sous vide. Ces lacunes ont entraîné une réorganisation de la surface sous forme de reconstruction (2 × 1). Différents modèles atomiques de cette reconstruction existent et sont décrits dans la littérature. Ils seront discutés par la suite (cf. §III.2.5).

III.2.4 Surface reconstruite $\sqrt{5} \times \sqrt{5} R26,6^\circ$

Enfin, un troisième échantillon est soumis à un recuit à une température au-delà de 900 °C sous ultra vide. On peut voir sur la figure III.8 les résultats d'observations structurales et chimiques.

Le LEED, présenté figure III.8(a), montre une reconstruction identifiée comme étant la $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ tournée de 26,6°. Cette reconstruction a déjà été décrite dans la littérature^{142, 146, 147}. En particulier Shimizu *et al.*¹⁴², dans un travail similaire au nôtre, associe cette surface à des lacunes d'oxygène. Ceci est confirmé par l'analyse du niveau de coeur Ti3p sur lequel on voit croître les environnements Ti³⁺ et Ti²⁺. La présence d'un important pic identifié comme étant lié aux liaisons Ti-C (en cohérence avec la présence d'un important pic de C1s à cette température¹⁵⁸ non représenté ici) confirme cette tendance. La forte évaporation de l'oxygène de surface laisse de nombreuses liaisons pendantes de Ti qui se lie alors aux contaminations (C).

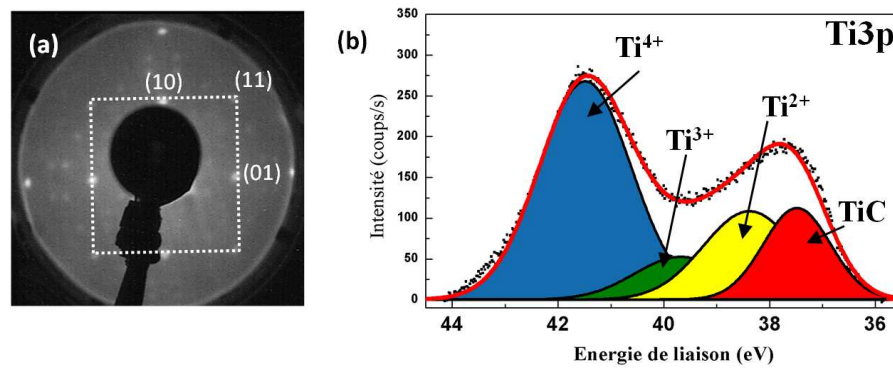


FIGURE III.8 – Cliché LEED (a) et courbe XPS du pic $\text{Ti}3p$ (b) d'une surface de STO après recuit à $900\text{ }^\circ\text{C}$.

Tanaka *et al.* ont développé un modèle en 1993¹⁴⁶ pour expliquer cette reconstruction de surface (fig. III.9) et qui est basée sur la présence de lacunes d'oxygène¹⁴⁷.

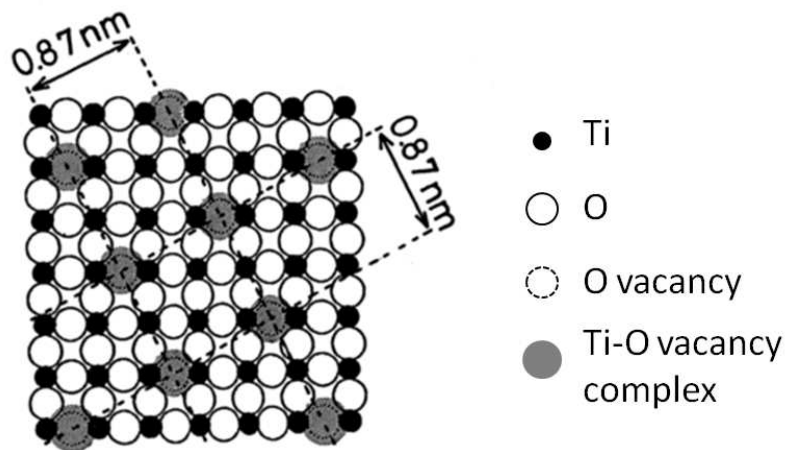


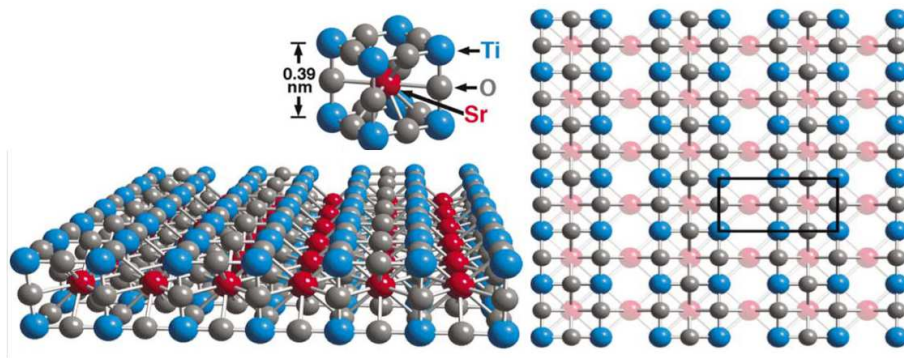
FIGURE III.9 – Modèle d'une surface $\text{STO}(001)$ terminée $\text{TiO}_2 \sqrt{5} \times \sqrt{5}R_{26,6}^\circ$ ¹⁴⁶.

III.2.5 Modèles atomiques de la surface $(2 \times 1) + (1 \times 2)$

La reconstruction de surface $\text{TiO}_2 (2 \times 1) + (1 \times 2)$ sera utilisée par la suite pour la croissance de Ge (voir les résultats de la section III.3). Nous cherchons donc à caractériser plus spécifiquement cet état de surface du STO.

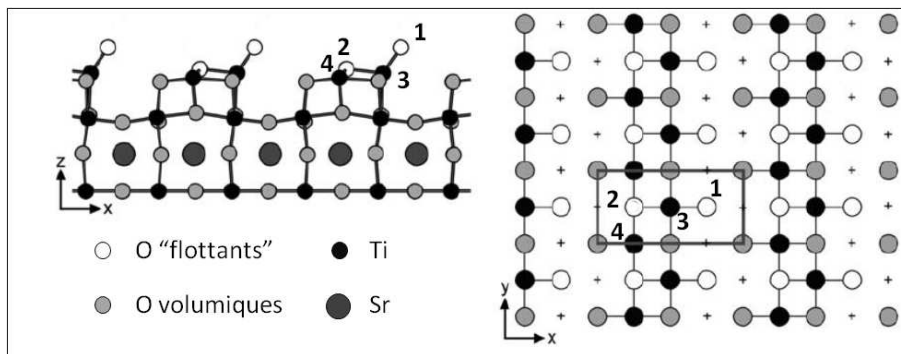
III.2.5.1 Modèles de reconstructions (2×1) dans la littérature

La surface reconstruite (2×1) a donné lieu à plusieurs modélisations. Dans un article publié en 2002, Castell propose une modélisation de la reconstruction (2×1) (voir fig. III.10) basée sur l'absence d'une rangée sur deux d'oxygène de surface¹⁴⁰.


 FIGURE III.10 – Modèle de reconstruction de surface (2×1) de Castell *et al.*¹⁴⁰.

Ce modèle correspondrait à un environnement de surface Ti₂O₃ avec tous les atomes de titane dans la même configuration Ti³⁺ ce qui s’oppose à nos résultats expérimentaux (cf. §III.2.3).

À l’inverse, Erdmann *et al.*¹⁴¹ puis Heifets *et al.*¹⁵⁴ ont montré théoriquement la stabilité d’une surface de STO (001) reconstruite (2×1) terminée par une double couche TiO₂.


 FIGURE III.11 – Modèle de reconstruction de surface (2×1) de Erdmann *et al.*¹⁴⁸.

On peut voir sur la figure III.11 la présence sur la 2^e couche de surface de deux oxygènes dits flottants parce que faiblement liés à la surface (notés 1 et 2). Ces deux oxygènes ont des environnements différents et donc des liaisons avec la surface de STO différentes.

A cause de cela, les deux atomes de titane (notés 3 et 4 sur la figure) ont des environnements différents l’un de l’autre d’une part et différents des titanes du volume d’autre part. On peut donc s’attendre à 3 configurations électroniques différentes pour les atomes de Ti.

III.2.5.2 Calcul *ab initio* sur la reconstruction (2×1)

Une équipe de l’IEMN (Institut d’Électronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie), partenaire du projet COMPHETI, s’est penchée sur cette surface¹⁶³.

À partir d'une modélisation de la reconstruction (2×1) double couche, qu'ils ont fait relaxer dans les trois directions de l'espace, ils ont réalisé des calculs *ab initio* des charges atomiques partielles de chaque atome des quatre premières couches.

Ces charges atomiques ont été comparées aux résultats attendus pour ces mêmes atomes considérés dans le volume de STO. Wang *et al.* (de l'équipe de l'IEMN) justifient que le décalage chimique des niveaux électroniques de cœur est approximativement proportionnel aux transferts de charge¹⁶³. Le décalage de charge est ainsi directement comparable au décalage chimique que nous avons observé expérimentalement en photoémission (cf. §III.2.3).

couche	atome de la maille (2×1)	décalage de charge (en e)
+I	O flottant 1	0,46
	O (lié) 2	0,33
	Ti type 3	-0,15
	Ti type 4	-0,07
	O (lié)	0,09
	O (lié)	0,04
I	Ti	-0,02
	Ti	0,00
	O	0,04
	O	0,08
	O	0,11
	O	0,11

TABLE III.2 – Décalage de charges des différents atomes des 2 premières couches de la surface reconstruite (2×1) double couche obtenus par calcul *ab-initio*¹⁶³.

Le résultat explique clairement un décalage de charge dans les liaisons Ti-O qui se traduit par une plus faible énergie de liaison des niveaux de cœur du titane. En effet, les charges négatives sont transférées des atomes d'O (O₂ et O₁ ont des décalages de charges de respectivement 0,33 et 0,46 |e| par rapport aux oxygènes de TiO₂) vers les Ti (Ti₃ et Ti₄ subissent des transferts de charge de respectivement -0,15 et -0,07 |e|).

Ces calculs mettent aussi clairement en évidence une différence entre les titanes 3 et 4 dont les décalages de charge varient du simple (Ti₄ : -0,07 |e|) au double (Ti₃ : -0,15 |e|), expliquant ainsi les environnements Ti³⁺ et Ti²⁺ repérés en photoémission dont les déplacements chimiques mesurés varient aussi du simple (Ti³⁺ : -1,9 eV) au double (Ti²⁺ : -3,4 eV) par rapport au pic Ti⁴⁺ (cf. figure III.12).

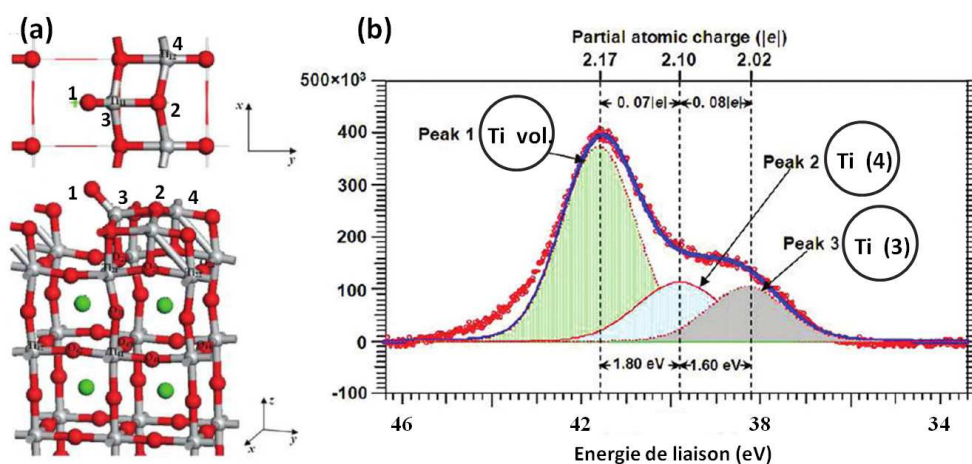


FIGURE III.12 – (a) Modèle de reconstruction (2×1) extrait de l'article de Wang *et al.* et (b) Pic de photoémission ($h\nu=200$ eV) Ti3p d'une surface de STO reconstruite (2×1) . On voit la comparaison des shifts chimiques expérimentaux avec les transferts de charge calculés pour chaque titane (numérotés 3 et 4) de la double couche¹⁶³.

Cette bonne correspondance entre les résultats expérimentaux et la modélisation suggère que la reconstruction de surface STO (001) (2×1) double couche proposée par Erdmann et Warschkow est bien celle qui se forme lors des recuits sous vide à 700° C.

III.2.6 Conclusion

Le substrat de STO terminé TiO_2 par un traitement chimique optimisé n'est pas reconstruit pour des recuits jusqu'à 600 °C puis montre une reconstruction (2×1) double couche avec des sous-oxydes TiO_x (Ti^{3+} et Ti^{2+}). Enfin, des recuits au-delà de 900 °C entraînent la désorption d'oxygènes de surface qui favorise la formation d'une reconstruction $\sqrt{5} \times \sqrt{5} \text{R}26,6^\circ$ (cf. fig. III.13).

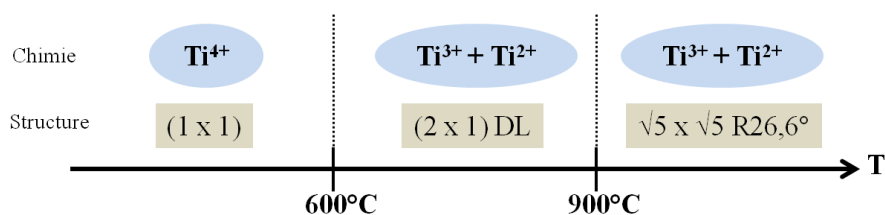


FIGURE III.13 – Schéma représentatif de la structure et de la chimie de la surface de STO après différents recuits sous vide.

III.3 Réactivité de la surface de STO vis-à-vis du Ge

Cette section est dédiée à l'étude de la réactivité de la surface de STO vis-à-vis du Ge. Nous analyserons, en particulier, l'effet de la chimie de la surface de STO et de ses reconstructions sur le taux de collage du Ge. Ces résultats de photoémission in-situ, qui font suite à l'étude précédente sur la surface de STO, ont été obtenus sur la ligne TEMPO du synchrotron SOLEIL .

III.3.1 Recuit inhomogène de la surface de STO

Un substrat de STO de 1 cm², préparé chimiquement suivant la procédure décrite précédemment (cf. III.2.2), et donc terminé TiO₂, a été recuit de manière inhomogène. L'échantillon a été chauffé par passage de courant dans un substrat de Si placé derrière l'échantillon qui est lui-même alors chauffé par conduction. La température à la surface de l'échantillon a été mesurée en utilisant un pyromètre infrarouge. Le STO étant largement transparent dans cette gamme de longueur d'onde, le pyromètre est réglé sur l'émissivité du Si, de sorte que la température affichée est probablement légèrement surévaluée par rapport à la température réelle à la surface du STO. (On a finalement un gradient de température estimée de moins de 600 °C sur la position ① de l'échantillon jusqu'à plus de 900 °C dans le coin opposé ④ sur la figure III.14).

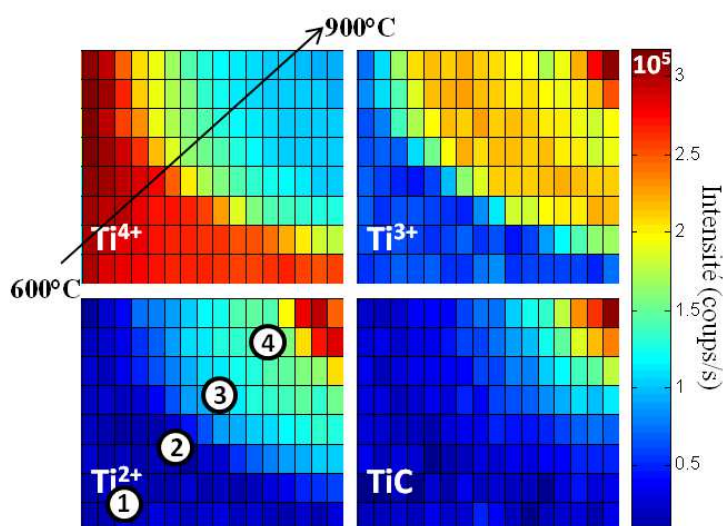


FIGURE III.14 – Cartographies des intensités des pics de photoémission Ti3p ($h\nu=200\text{eV}$) des oxydes de titanes Ti⁴⁺, Ti³⁺ et Ti²⁺ et des liaisons TiC d'un substrat de $10 \times 10 \text{ mm}^2$ recuit entre 600 °C ① et 900 °C ④.

Des mesures XPS de haute résolution, couplées à une analyse RHEED, ont révélé en position ① une surface non-reconstruite (1×1), en positions ② et ③ une surface reconstruite (2×1) similaire à celle étudiée précédemment et enfin en position ④ une reconstruction $\sqrt{5} \times \sqrt{5} R26,6^{\circ 158}$ (voir figure III.15). Ces résultats confirment les analyses précédentes (chap. III.2). À basse température de recuit (①), la surface stoechiométrique TiO₂ reste non reconstruite (1×1). Un recuit modéré favorise la formation d'une reconstruction (2×1) qui s'accompagne de transferts de charge autour de la liaison Ti-O et donc l'émergence de composantes de photoémission Ti³⁺ et Ti²⁺ (zones ② et ③) et, mécaniquement, une baisse proportionnelle de la composante Ti⁴⁺. Enfin, dans la zone de recuit à haute température (④), l'évaporation d'oxygène de surface visible par l'importance des composantes sous-oxydes de Ti (TiO_x) entraîne le développement d'une reconstruction $\sqrt{5} \times \sqrt{5} R26,6^{\circ}$.

Par ailleurs, on peut noter, dans cette zone de recuit haute température, la formation de liaisons entre le Ti du STO et le carbone des impuretés restées en surface par l'importance de la composante TiC dans cette zone. On peut voir l'origine de l'importance de ces impuretés dans cette zone par le fort recuit qui peut être à l'origine de davantage de désorption de l'environnement et en particulier du Si.

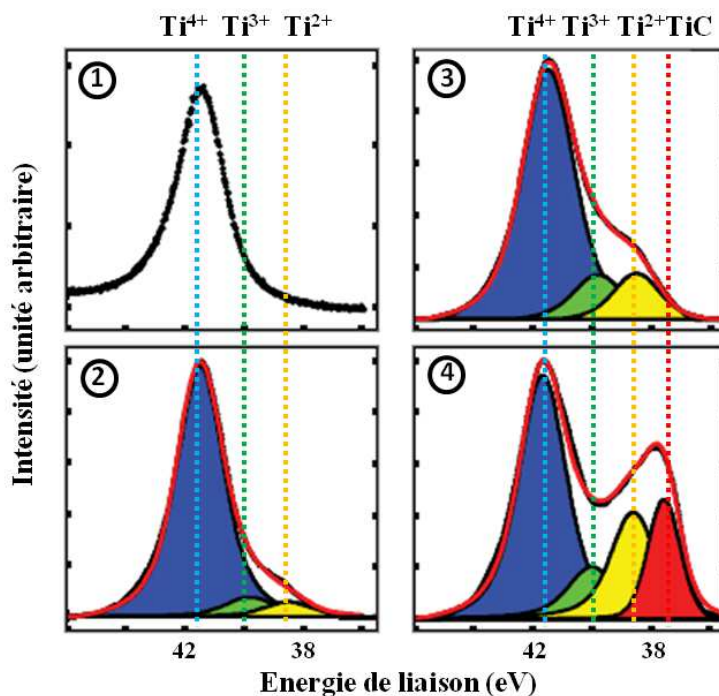


FIGURE III.15 – Spectres haute résolution des positions ①, ②, ③ et ④ de la surface. Les positions en énergies de liaison des pics qui ont servi à élaborer les cartographies de la figure III.14 : Ti^{4+} , Ti^{3+} , Ti^{2+} et TiC sont repérés sur les graphes par les lignes pointillées verticales.

Ces résultats sont largement comparables à ceux que l'on trouve dans la littérature, et, en particulier, dans l'article publié par Shimizu *et al.* en 2012¹⁴².

III.3.2 Collage du Ge en fonction de la surface de STO

Sur cet échantillon présentant 3 reconstructions de surface différentes, a été déposé 0,5 monocouche de Ge à une température estimée de 550 °C et avec une vitesse de dépôt de 0,1 MC/min¹⁵⁸.

Le niveau de coeur 3d du Ge a ensuite été étudié, à température ambiante, par photoémission et cartographié sur toute la surface de l'échantillon. Les résultats sont présentés sur la figure III.16.

On constate immédiatement que le Ge se dépose dans une vaste zone intermédiaire. La zone ① faiblement recuite et présentant une surface non reconstruite n'est pas propice au dépôt du Ge. De la même manière, sur la zone ④ fortement lacunaire en oxygène, le Ge n'accroche pas. En revanche, dans toute la zone intermédiaire (noté ② et ③), la présence d'un pic de photoémission Ge3d est révélateur d'un dépôt. Une surface reconstruite (2×1) semble donc favoriser le collage du Ge.

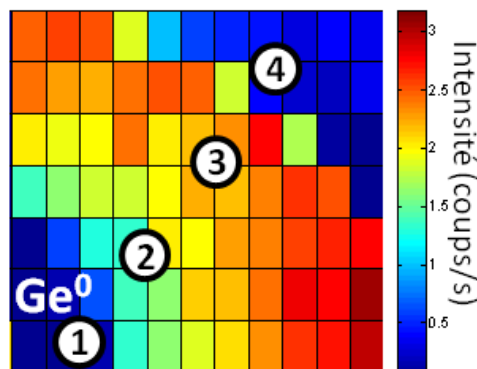


FIGURE III.16 – Cartographie de l'intensité du pic de photoémission Ge3d ($h\nu=200\text{eV}$) des liaisons Ge-Ge sur un échantillon recuit de manière inhomogène. Les zones numérotées ①, ②, ③ et ④ sont les mêmes que celles indiquées sur la figure III.14.

Le même traitement que pour l'étude des spectres Ti3p a été appliqué au niveau de coeur 3d du Ge : soustraction de fond Shirley et décomposition du pic en somme de fonctions Voigts. Le doublet Ge3d_{5/2,3/2} a été paramétré avec un écart de 0,585 eV entre les deux composantes¹²⁵. On identifie à E=32,6 eV le pic du Ge de niveau d'oxydation 0. Les composantes à E=33,3 eV, E=34,4 eV et E=35,3 eV correspondent respectivement aux sous-oxydes de Ge : Ge⁺, Ge²⁺ et Ge³⁺^{124, 125, 164, 165}. Enfin, un pic visible à E=32,3 eV est interprété comme étant dû aux liaisons Ge-Ti (voir tableau III.3). Notons qu'à l'inverse, aucune composante Ti-Ge n'est discernable dans le pic Ti3p car cette composante est de trop faible intensité par rapport au signal des sous-oxydes TiO_x.

Ge 3d _{5/2}	Ge ³⁺	Ge ²⁺	Ge ⁺	Ge ⁰	Ge-Ti
(eV)	35,3	34,4	33,3	32,6	32,3

TABLE III.3 – Énergies de liaison des composantes du pic du niveau de coeur Ge3d.

Les spectres haute résolution du pic Ge3d de l'échantillons dans les zones repérées par les numéros ① à ④ sont ajoutés aux spectres Ti3p déjà présentés précédemment et rassemblés sur la figure III.17 du haut (zone froide ①) vers le bas (zone chaude ④).

On retrouve pour le pic Ti3p les 4 composantes précédemment identifiées : le titane volumique Ti⁴⁺ (bleu) ; les sous-oxydes TiO_x : Ti³⁺ (vert) et Ti²⁺ (jaune) et le composé TiC (rouge). Le point ① sert de référence. En ce point le pic de titane montre une surface stœchiométrique TiO₂ et l'absence de pic de germanium montre qu'il n'y a pas d'adhésion. Du côté du Ge, 3 composantes apparaissent simultanément dans les zones ② et ③. En bleu le pic le plus intense a été identifié comme correspondant au niveau d'oxydation 0 du Ge. Il correspond aux liaisons Ge-Ge, c'est le signal volumique des cristaux de Ge. Les composés vert (Ge⁺) et jaune (Ge²⁺) sont des sous-oxydes du Ge. Ils montrent que le Ge se lie avec le substrat par des liaisons Ge-O.

Enfin, une quatrième composante apparaît pour des zones fortement lacunaires en O. Le Ge se lie avec des Ti de surface, comme le montre la présence d'un pic Ge-Ti (rouge) du côté des basses énergies de liaisons du Ge.

De manière à mettre mieux en évidence les liens qui existent entre état de surface et dépôt de Ge, les quantités des différents environnements de Ti et Ge ont été mesurées en 8 points aléatoires à la surface de l'échantillon.

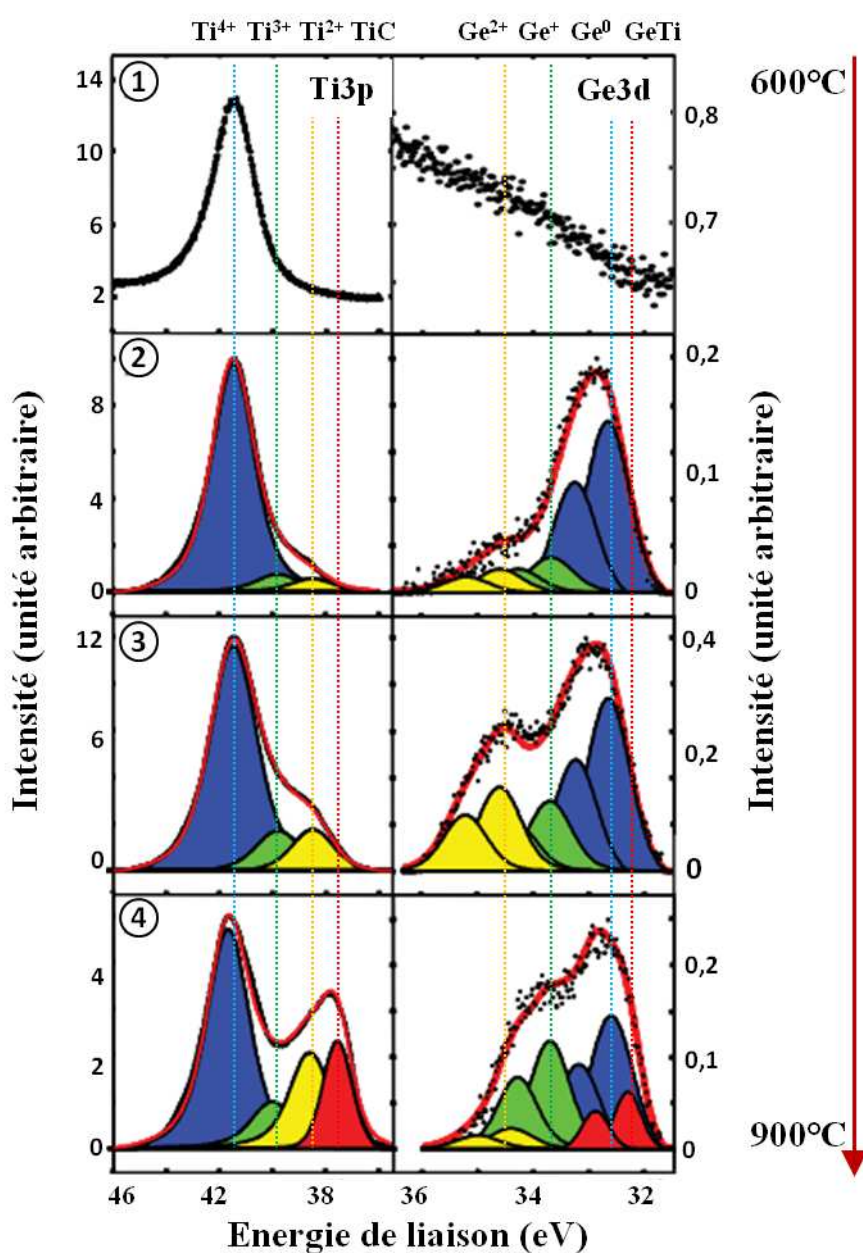


FIGURE III.17 – Spectres haute résolution des pics de photoémission Ti3p et Ge3d aux points d'analyse ①, ②, ③ et ④ de la surface de l'échantillon¹⁵⁸ (voir figure III.16). Côté Ti3p, on retrouve les composantes Ti⁴⁺ (bleu), Ti³⁺ (vert), Ti²⁺ (jaune) et TiC (rouge). Dans le pic Ge3d, on voit les composantes Ge⁰ (bleu), Ge⁺ (vert), Ge²⁺ (jaune) et GeTi (rouge).

Comme nous avons pu remarquer sur les cartographies précédentes que la quantité de sous-oxydes de Ti augmente continûment quand la température de recuit augmente, la quantité totale Ti³⁺+Ti²⁺ de sous-oxydes sera considérée comme le paramètre caractéristique de l'état de surface. Les mesures indiquent par ailleurs que ces deux composantes évoluent de la même manière continûment l'une par rapport à l'autre.

Nous nous intéressons donc à l'évolution des quantités des environnements chimiques de Ge et de Ti en fonction de la proportion de la composante TiO_x dans le pic de photoémission Ti3p. Ces expériences ayant été réalisées à une énergie incidente faible (200 eV), les effets de surface sont exaltés. En effet, à cette énergie de photons incidents, les photoélectrons Ti3p du STO présentent un libre parcours moyen de λ=0,61 nm¹⁶⁶. La profondeur d'analyse est donc en première approximation de 3×λ ≈1,8 nm soit entre 4 et 5 mailles de STO. Ainsi la proportion de TiO_x détectée dans le pic de photoémission Ti3p ne peut pas être directement reliée à une proportion de lacunes d'oxygène en surface. Seule une série de mesures réalisées à différents angles d'analyse ou à différentes énergies de photons incidents permettrait de déterminer cette proportion.

Les deux graphiques de la figure III.18 montrent l'évolution des différentes composantes de Ge et Ti en fonction de l'état de surface du STO.

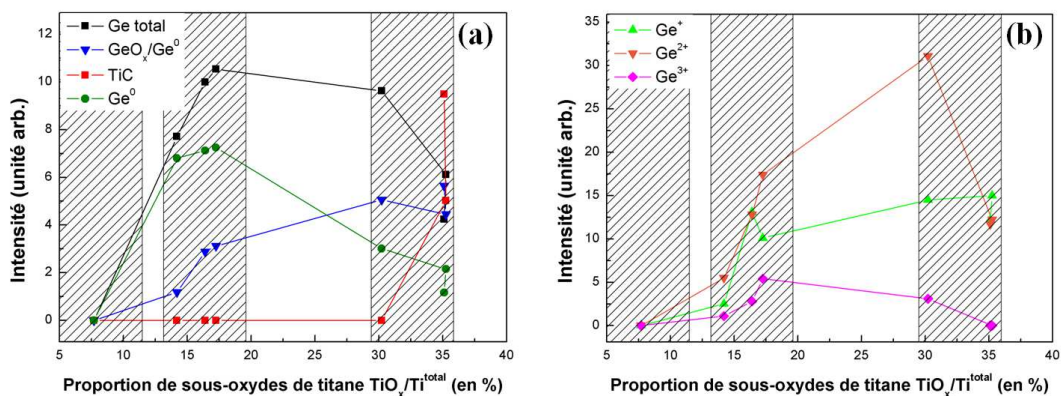


FIGURE III.18 – Courbes d'évolution (a) de la quantité totale de Ge (noire), des liaisons TiC (rouge), du rapport GeO_x/Ge⁰ (bleue) et de la quantité totale de Ge⁰ (vert foncée), et (b) des environnements Ge⁺ (verte), Ge²⁺ (orange) et Ge³⁺ (rose) en fonctions de la proportion de sous-oxydes de Ti, TiO_x/Ti^{total}, à la surface de l'échantillon.

Dans la partie hachurée à gauche, correspondant à une très faible quantité de sous-oxydes de Ti, on retrouve le résultat indiquant une absence d'adhésion du Ge. Cette très faible quantité de sous-oxydes indique un environnement TiO₂. Pour cet environnement, aucune composante du Ge n'est détectée.

Au delà de 10 % de TiO_x, les composantes de Ge ne sont plus nulles. Les six points de mesure correspondant à des environnements TiO_x supérieurs à 10 %, peuvent être séparés en deux groupes (les deux zones hachurées). Un groupe de points autour d'une proportion de 15 % de sous-oxydes et un groupe de points avec 30 à 35 % de sous-oxydes.

Ce fait est intéressant puisqu'il montre l'existence de configurations stables « discrètes » de la surface de STO. Ces points, pris aléatoirement sur la surface se regroupent autour de proportions bien déterminées de sous-oxydes.

Ces trois environnements sont donc interprétés comme correspondant aux trois reconstructions de surface présentées précédemment. A très faible quantité de sous-oxydes, la surface est non reconstruite (1×1). Pour environ 15 % de sous-oxydes de Ti, la surface est probablement dans une configuration $(2 \times 1) + (1 \times 2)$. Enfin, avec 30 à 35% de TiO_x , on est dans le domaine de stabilité de la reconstruction $\sqrt{5}x\sqrt{5}R26,6^\circ$.

Dans le domaine identifié comme la reconstruction (2×1) , le Ge adhère fortement (voir courbe noire figure (a) III.18) et sous forme d'un dépôt tri-dimensionnel comme le montre les courbes de proportion GeO_x/Ge^0 (la quantité GeO_x faisant référence aux liaisons Ge-O correspond à l'environnement interfacial du Ge ; Ge^0 correspond aux liaisons Ge-Ge soit l'environnement massif du Ge) et de quantité totale de Ge^0 (bleue et vert foncée). On remarque par ailleurs (sur le graphique labellisé (b)) que l'augmentation du taux de collage du Ge dans cette région se traduit par une augmentation, en parallèle, de toutes les composantes de Ge : Ge^+ (verte), Ge^{2+} (orange) et Ge^{3+} (rose).

Enfin dans la troisième région, correspondant à l'environnement chimique de la reconstruction $\sqrt{5}x\sqrt{5}R26,6^\circ$, la quantité totale de Ge décroît. En réalité, la quantité totale de Ge reste constante pour un taux de TiO_x de 30 % puis décroît par la suite. Cette décroissance n'est donc pas le fruit de la reconstruction $\sqrt{5}x\sqrt{5}$ mais est concomitante de la hausse brutale de la composante TiC (courbe rouge). La présence importante de lacunes d'oxygène rend la surface particulièrement réactive et conduit les Ti de surface à former des liaisons avec des impuretés (C). Il semble donc que le carbone perturbe l'adsorption du Ge dont le taux de collage décroît alors. On peut noter que toutes les composantes du Ge ne sont pas affectées de la même manière par l'apparition des liaisons TiC. La chute du taux de collage du Ge (courbe noire) est essentiellement due à la chute de la quantité de Ge dans un environnement chimique Ge^{2+} et Ge^{3+} (courbes orange et rose). La quantité de Ge^+ (verte) reste constante, indiquant un taux de collage du Ge avec une interface de type Ge^+ inchangé. On note, enfin, que le changement de reconstruction de surface a aussi pour conséquence un plus fort mouillage du Ge sur le STO. La courbe bleue sur la figure III.18 montre que le rapport $Ge(\text{interface})/Ge(\text{volumique})$ augmente continûment alors que la quantité de Ge^0 c'est-à-dire de liaisons Ge-Ge décroît avec la quantité de lacunes d'oxygène sur la surface reconstruite $\sqrt{5}x\sqrt{5}R26,6^\circ$.

III.3.3 Bilan de la réactivité de la surface de STO vis-à-vis du Ge

En conclusion, on retrouve l'influence déterminante de la surface de STO sur le dépôt de Ge. En particulier, la surface doit être activée par la désorption d'une partie des O de surface pour permettre le dépôt de Ge.

- Le Ge forme avec la surface de STO des liaisons Ge-O.
- La surface TiO₂ n'est pas réactive. La surface reconstruite (2×1) double couche (cf. III.2.5.2) est rendue réactive par la présence d'O faiblement liés et par un transfert de charge entre les oxygènes et les titanes de surface.
- La surface, très lacunaires en O, reconstruite ($\sqrt{5} \times \sqrt{5} R26,6^\circ$), est très réactive. Le Ge adhère à cette surface.
- Différents environnements chimiques d'interface pour le Ge ont été identifiés. Ils se comportent tous de la même manière sur la surface (2×1). Le dépôt mouille de plus en plus quand la réactivité de la surface augmente.
- L'adhésion du Ge est limitée par l'adhésion concurrente de C via des liaisons TiC. Cependant, l'adsorption de C sur la surface ($\sqrt{5} \times \sqrt{5} R26,6^\circ$) affecte davantage l'environnement Ge²⁺ que Ge⁺.

III.3.4 Calculs *ab initio* sur l'adhésion du Ge

A la suite de la caractérisation de la reconstruction (2×1) double couche du STO, l'équipe de l'IEMN partenaire du projet COMPHETI s'est penchée sur l'adhésion du Ge¹⁶³. Ces calculs *ab initio* de l'énergie d'adhésion d'un atome de Ge en fonction de sa position précise dans la maille de surface (2×1) ont permis de mettre en évidence un grand nombre de points d'adhésion possibles. Des considérations géométriques ainsi que des calculs de relaxation après adhésion ont réduit ce nombre à 4 sites d'adsorption (cf. fig. III.19).

La similitude entre les positions stables d'adsorption du Ge et le potentiel d'énergie de surface montre clairement l'influence de la structure de la surface sur l'adhésion du Ge (voir fig. III.19 (a) et (b)). En particulier, la position la plus stable car présentant l'énergie d'adsorption la plus haute (nommée B34 sur la figure III.19 (b) et (c)) est une position « bridge » entre deux oxygènes « flottants » de la surface (fig. III.19 (d)). Cette configuration pourrait correspondre à un environnement Ge²⁺ pour les atomes de Ge d'interface. Ces résultats sont à mettre en relation avec la cartographie de l'échantillon indiquant clairement une adhésion favorisée par la reconstruction (2×1).

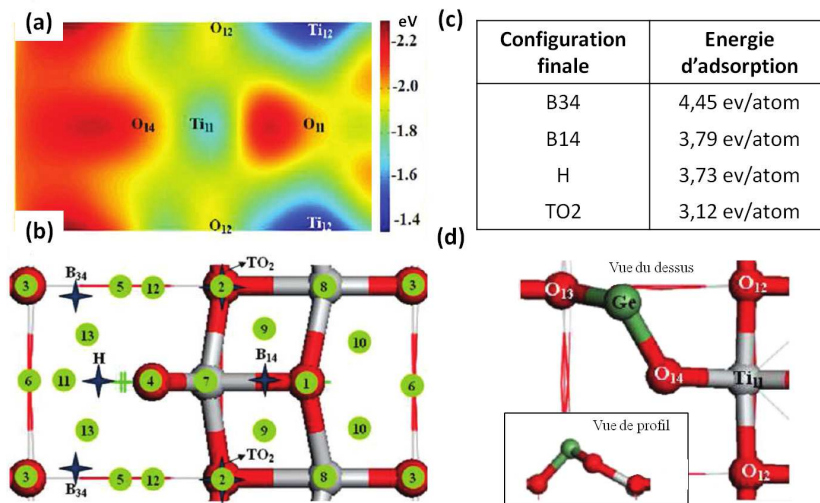


FIGURE III.19 – Maille de surface de STO(001) (2×1) double couche. (a) Potentiel d'énergie de surface. (b) Sites d'adhésion du Ge : toutes les positions d'adhésion initiales (cercles verts) sont ramenés à 4 sites d'adsorption (croix bleues)¹⁶³. Les atomes O sont en rouge et les Ti en gris. Le tableau (c) regroupe les 4 positions stables et leurs énergies d'adsorption. (d) description de la position la plus stable d'adsorption du Ge.

Par la suite, nous travaillerons donc avec une surface terminée TiO_2 reconstruite (2×1). La préparation des substrats de STO impliquera donc toujours une préparation chimique pour la terminaison (cf. §III.1) et un recuit à $700 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 45 min (cf. §III.2) pour nettoyage et reconstruction de la surface.

III.4 Conclusion

Cette étude de la surface du STO nous a permis de mieux comprendre les paramètres et conditions de formation des différentes terminaisons et reconstructions de surface et leur importance pour le dépôt de Ge. Nous avons, en particulier, mis en évidence le lien entre surface TiO₂ (2 × 1) double couche et adhésion du Ge et décrit cette surface :

- La terminaison TiO₂ est plus stable que SrO dans un environnement lacunaire en O, et la reconstruction (2 × 1) double couche est énergétiquement moins favorable que la surface non reconstruite. La surface reconstruite (2 × 1) est donc plus réactive que la surface non reconstruite.
- La surface de STO traitée chimiquement et terminée TiO₂ reste non reconstruite après recuit jusqu'à 600 °C, est reconstruite (2 × 1) après recuit à 700 °C et devient reconstruite $\sqrt{5} \times \sqrt{5} R26,6^\circ$ après recuit de 45 min au delà de 900 °C.
- La surface TiO₂ (2 × 1) observée expérimentalement correspond au modèle décrit par Erdmann *et al.*¹⁴¹ avec une terminaison double couche TiO₂. Cette surface comprend des O faiblement liés impliquant un transfert de charges négatives des O de surface vers les Ti visibles en photoémission.
- L'adhésion du Ge sur le STO se fait via des liaisons Ge-O. Cette adhésion n'est possible que sur une surface reconstruite (2 × 1) "activée" grâce au transfert de charge dans la double couche qui rendent les O de surface réactifs. Le Ge n'adhère pas sur la surface non reconstruite et son taux de collage est limité par la compétition avec l'adsorption de C sur la surface fortement lacunaire en O reconstruite $\sqrt{5} \times \sqrt{5} R26,6^\circ$.

Dans le chapitre suivant, nous nous intéressons au dépôt de Ge en lui-même, et, en particulier, aux questions d'orientations cristallines, de morphologie des îlots et de physico-chimie d'interface.

Chapitre IV

Chimie d'interface et orientation cristalline de Ge/STO(001)

IV.1 Croissance et orientations cristallines	83
IV.1.1 Mode de croissance	83
IV.1.2 Morphologie du dépôt	84
IV.1.3 Orientations cristallines	86
IV.1.4 Relations d'épitaxie entre Ge et STO	90
IV.1.5 Texture des îlots orientés (111)	94
IV.2 Chimie d'interface du système Ge/STO	96
IV.2.1 Environnements chimiques d'interface	96
IV.2.2 Expérience de désorption en température	98
IV.2.3 Bilan des expériences de désorption et discussions	106
IV.2.4 Énergies d'activation des processus liés à la désorption de Ge	107
IV.3 Morphologies et orientations	110
IV.3.1 Applications du théorème de Wulff-Kaishew aux îlots de Ge	110
IV.3.2 Comparaison avec le système InP/STO	114
IV.4 Conclusion	117

L'objectif de ce chapitre est d'établir une corrélation entre la chimie de l'interface Ge/STO, déjà analysée au chapitre précédent, et l'orientation cristalline des îlots de Ge. Dans une première partie nous présenterons l'influence des conditions de croissance sur l'orientation cristalline du dépôt de Ge et sur sa morphologie. Puis, dans une deuxième section, nous ferons le lien entre l'organisation de l'interface en terme de liaisons chimiques et l'observation de ces différentes orientations cristallines. Enfin, nous étudierons, pour les îlots de Ge, la morphologie de chacune des orientations cristallines. Ces études, qui seront comparées au cas InP/STO, seront exploitées pour mieux comprendre les spécificités de l'interface Ge-STO.

IV.1 Croissance et orientations cristallines

IV.1.1 Mode de croissance

Sur un substrat de STO terminé TiO_2 reconstruit (2 x 1) porté à 500 °C, 12MC de Ge ont été déposées à la vitesse de 3MC/min. La mesure RHEED *in situ* pendant le dépôt montre clairement une croissance tridimensionnelle du type Volmer-Weber du Ge sur STO (cf. fig. IV.1 a). Ceci est confirmé par les images de microscopie électronique en transmission. On voit à l'AFM des îlots de Ge uniformément répartis à la surface du substrat ((fig. IV.1 c). Les images TEM (b) et AFM (d) donnent une idée de la forme des îlots qui sont clairement facettés.

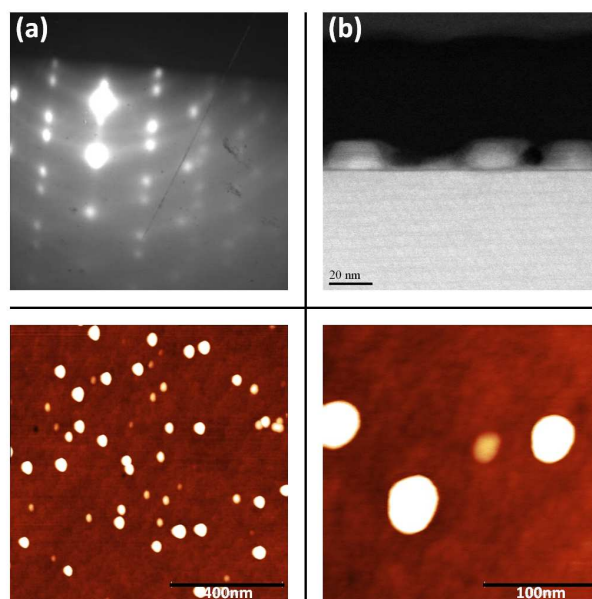


FIGURE IV.1 – Îlots de Ge déposés sur STO : (a) cliché RHEED pendant la croissance, images (b) TEM et (c)(d) AFM d'îlots de Ge sur STO.

IV.1.2 Morphologie du dépôt

On cherche dans un premier temps à caractériser l'influence de la température de croissance sur le dépôt de Ge et en particulier sur sa morphologie.

Une série de 5 échantillons a été réalisée dans les mêmes conditions, le substrat préparé suivant les conditions précédemment décrites (voir page 79). Le Ge a été déposé à une vitesse de 1 MC/min (calibrée à l'aide d'une balance à quartz) pendant 8 min. Le bâti d'épitaxie de l'Institut des Nanotechnologies de Lyon est équipé d'un filament placé derrière l'échantillon qui permet de le chauffer. La mesure de la température est effectuée par un thermocouple. Cette différence de techniques de chauffage et de mesure de la température par rapport aux expériences réalisées aux synchrotrons (cf. page 72) explique une gamme de température de travail peu comparable, et notamment, largement inférieure. Les échantillons ont été réalisés à des températures de 250, 300, 350, 400 et 450 °C et les dépôts ont été caractérisés par RHEED et AFM.

La figure IV.2 rassemble les images RHEED, mesurées en fin de croissance, ainsi que les images AFM (*ex situ*) correspondantes. À partir des images AFM, la densité d'îlots (nombre d'îlots par μm^2) a été extraite. De plus, les hauteurs et diamètres moyens ont été déterminés à partir de mesures réalisées sur plusieurs centaines d'îlots. Les distributions de taille ont été ajustées par des fonctions gaussiennes afin d'extraire les tailles moyennes et les largeurs de distribution. L'évolution de la densité d'îlots, de la hauteur moyenne et du diamètre moyen (à mi-hauteur) en fonction de la température de croissance est visible sur la figure IV.3.

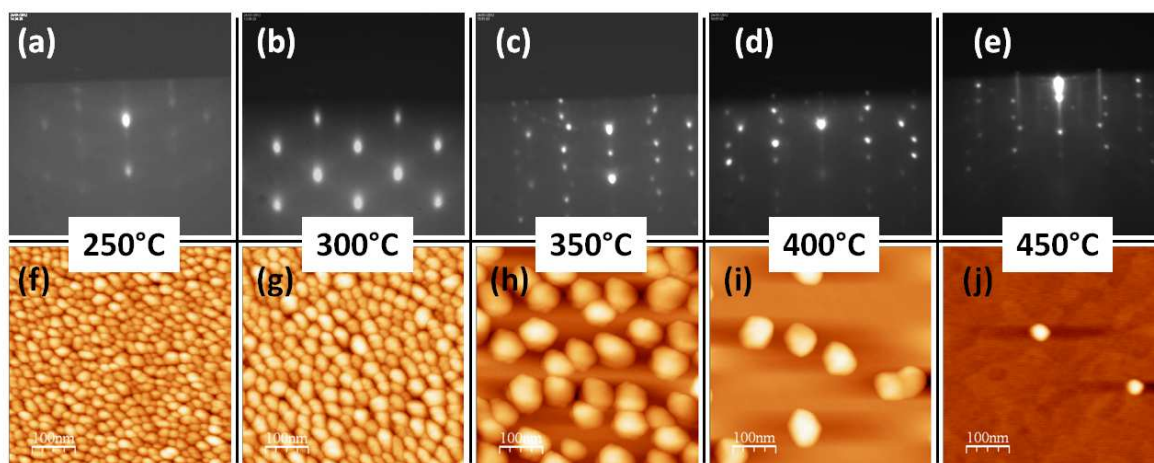


FIGURE IV.2 — Clichés RHEED et images AFM de dépôts de Ge/STO réalisés à 250 (a et f), 300 (b et g), 350 (c et h), 400 (d et i) et 450 °C (e et j).

Les caractérisations AFM montrent une densité d'îlots qui décroît avec la température. À 250 et 300 °C, la quasi-totalité de la surface est couverte par le dépôt de Ge. La densité d'îlots diminue jusqu'à 450 °C (2 îlots/ μm^2).

À basse température, les hauteurs et diamètres moyens des îlots montrent des îlots petits pour une grande densité de particules. Ces caractéristiques évoluent continûment jusqu'à 400 °C. Les îlots grossissent en taille (hauteurs et diamètres moyens) et la densité diminue. Le dernier dépôt à haute température (450 °C) montre une très faible densité d'îlots et des îlots de petites tailles.

À basse température (250 °C), la diffusion des atomes de Ge à la surface de STO est limitée par la faible température, ce qui favorise la formation d'une forte densité d'îlots (f).

À plus haute température (400 °C), la diffusion des atomes à la surface est beaucoup plus importante. Ceci conduit à une plus faible densité d'îlots (i) mais de tailles sensiblement plus grosses comme les mesures des diamètres et des hauteurs le confirment. Les dépôts réalisés à 300 °C (g) et 350 °C (h) s'inscrivent dans cette logique et présentent des situations intermédiaires tant en terme de densité que de taille des particules.

L'échantillon fabriqué à 450 °C (j) rompt avec cette tendance. Les chutes concomitantes de la densité et de la taille des particules s'expliquent par des effets de ré-évaporation bien plus importants. Le taux de collage du Ge, à cette température, chute.

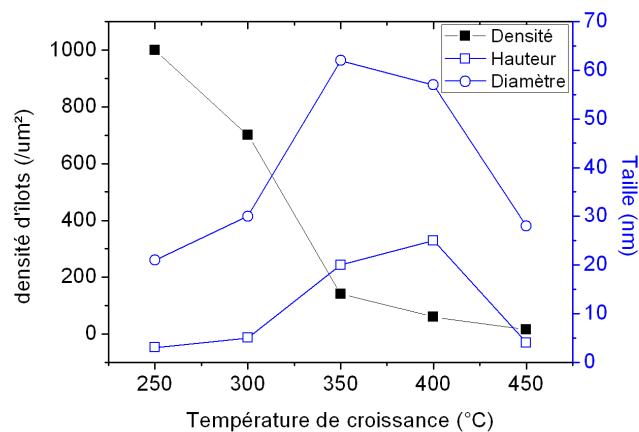


FIGURE IV.3 – Densités, largeurs et hauteurs moyennes des îlots de Ge en fonction de la température de dépôt.

Enfin, les clichés RHEED de tous ces échantillons montrent des dépôts cristallins. La différence entre les images de diffraction électronique, en particulier entre les échantillons réalisés à 300 °C (b) et à 400 °C (d), indique clairement une différence d'orientations cristallines des îlots de Ge.

À 250 °C, le diagramme RHEED est en accord avec une structure à tendance polycristalline, alors qu'à 300 °C, la structure est clairement épitaxiée avec une orientation (001) hors plan.

Au température de croissance plus élevées, 350°, 400° et 450 °C, les clichés RHEED sont en accord avec un mélange d'orientations hors plan des îlots (001) et (111).

IV.1.3 Orientations cristallines

Pour étudier plus précisément les orientations cristallines révélées par le RHEED, des figures de pôles de ces échantillons ont été réalisées par diffraction de rayons X.

IV.1.3.1 Mesures expérimentales

Ces mesures ont été réalisées sur le diffractomètre Rigaku de l'INL, sans monochromateur, autour de l'angle de Bragg $2\theta = 26,27^\circ$. Cet angle correspond à la réflexion 111 du Ge qui est la plus intense.

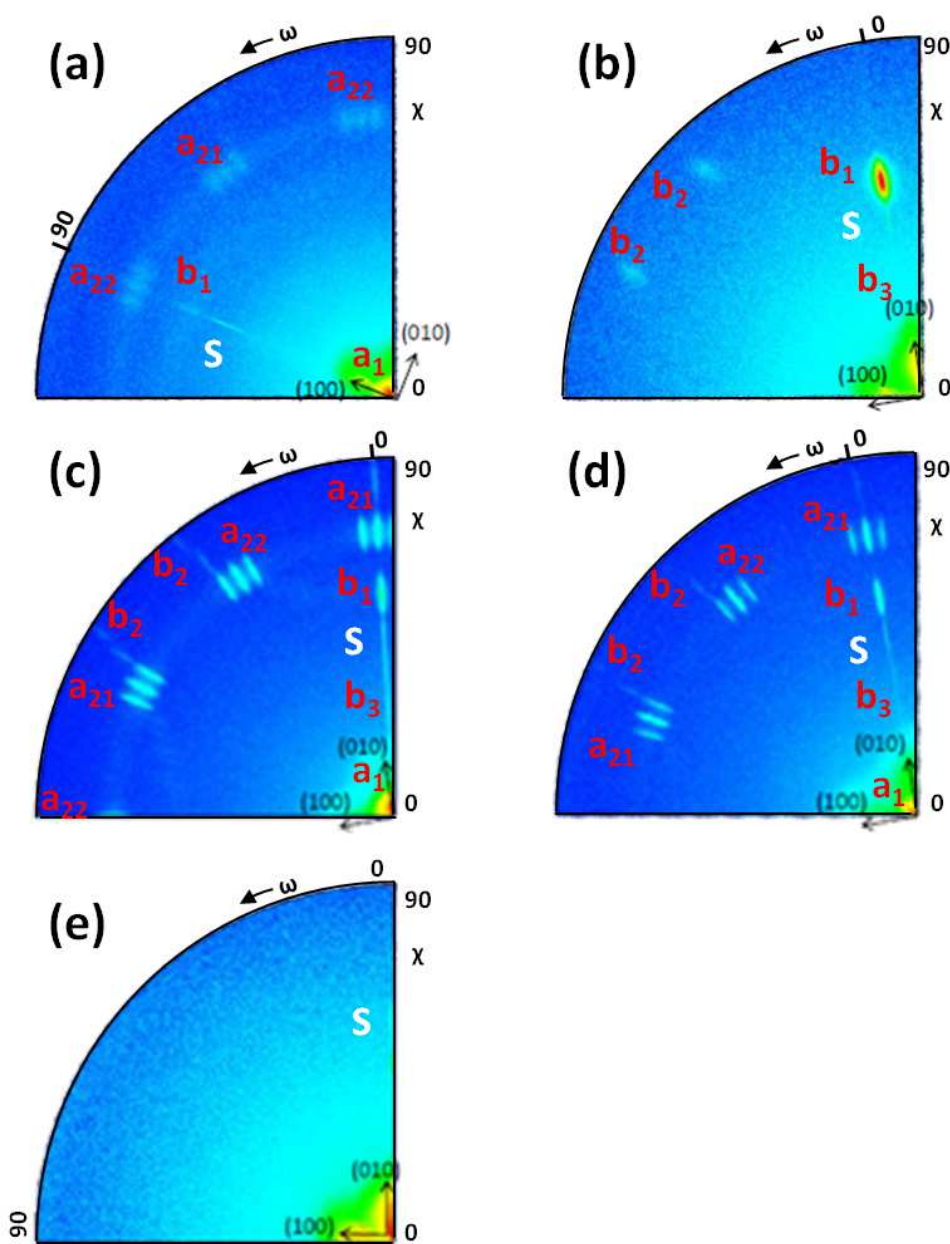


FIGURE IV.4 – Figures de pôle autour du pic Ge(111) pour 50 Å de Ge/STO déposés à (a) 250 °C, (b) 300 °C, (c) 350 °C, (d) 400 °C et (e) 450 °C.

Étant donné la faible sélectivité angulaire utilisée pour cette expérience, on voit aussi sur les figures de pôles, les réflexions 110 du STO ($2\theta = 32,44^\circ$) à un angle $\chi = 45^\circ$ sur les axes [100] ($\omega = -90^\circ$) et [010] ($\omega = 0$) repérés sur les images par la lettre S (voir fig. IV.4).

Le substrat STO possédant une symétrie 4 (voir chapitre III), seul un quart de l'espace réel a été scanné avec un pas de $0,1^\circ$ de 0 à 90° suivant l'angle ω (angle azimutal) et de $0,1^\circ$ entre 0 et 90° suivant l'angle χ (angle polaire). L'axe [010] du STO sera considéré par la suite comme l'axe de référence de la rotation de l'échantillon $\omega = 0^\circ$. Ces figures de pôle permettent d'identifier clairement trois orientations cristallines distinctes.

Le dépôt à 300°C (fig. IV.4 b) montre une tache alignée sur l'axe $\langle 100 \rangle$ du substrat suivant ω (tache b_1). Ce pic de diffraction à $\chi = 54,7^\circ$ correspond à l'angle entre les axes $\langle 100 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ de la maille cubique. Cette tache est donc la signature d'îlots de Ge orientés $\langle 001 \rangle$ hors plan avec un alignement dans le plan de type $\text{Ge}\langle 110 \rangle // \text{STO}\langle 100 \rangle$. Sur ce même échantillon, on observe deux taches de diffraction (taches b_2 fig. IV.4 (b)) pour un angle polaire de $\chi = 78,9^\circ$ à environ $\omega = 35^\circ$ et $\omega = 55^\circ$ et une tache (tache b_3) à $\omega = 0^\circ$ et $\chi = 15,8^\circ$. Ces taches sont révélatrices d'une orientation cristalline $\text{Ge}\langle 221 \rangle$ hors plan avec $\text{Ge}\langle 110 \rangle // \text{STO}\langle 100 \rangle$ dans le plan.

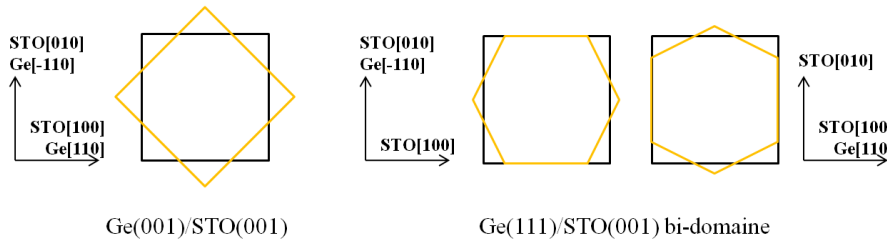


FIGURE IV.5 – Schéma de principe des alignements dans le plan des mailles cristallines $\text{Ge}(001)$ carrée et $\text{Ge}(111)$ hexagonale sur la maille $\text{STO}(001)$ carrée.

On retrouve ces 3 jeux de taches (b_1 , b_2 et b_3) sur la figure de pôles (d), bien que beaucoup moins intenses et on peut recueillir d'autres informations. Trois ensembles de trois taches de diffraction (taches a_2) sont visibles pour un angle polaire de $\chi = 70,5^\circ$. Centrés sur les azimuts $\omega = 0^\circ$, $\omega = 30^\circ$ et $\omega = 60^\circ$, ces taches sont dues à une orientation cristalline $\text{Ge}\langle 111 \rangle$ hors plan. En effet, l'angle entre deux directions $\langle 111 \rangle$ d'un cristal cubique est de $70,5^\circ$. Le Ge orienté (111) hors plan est caractérisé par une symétrie d'ordre 6 dans le plan possédant donc six directions $\langle 111 \rangle$ à $\chi = 70,5^\circ$ (à des azimuts espacés de 60° chacun), ces trois ensembles de taches définissent donc deux domaines (cf. fig. IV.5) : les îlots avec l'alignement dans le plan $\text{Ge}[110] // \text{STO}[010]$ sont responsables des taches à $\omega = 0^\circ$ et $\omega = 60^\circ$ (taches a_{21}) et les îlots avec l'alignement $\text{Ge}[110] // \text{STO}[100]$ sont responsables des taches à $\omega = 30^\circ$ et $\omega = 90^\circ$ (taches a_{22}). On a donc une croissance bi-domaine de $\text{Ge}(111)/\text{STO}$. La forme en triplet de chacun de ces ensembles de taches des îlots $\text{Ge}(111)$ hors plan sera discuté plus en détail au §IV.1.5.

IV.1.3.2 Simulation

Pour confirmer ces résultats, on réalise une simulation complète de la figure de pôle d'un échantillon de Ge sur STO avec les trois orientations cristallines identifiées : Ge(001), Ge(111) et Ge(221) à l'aide de l'environnement Matlab MTEX¹⁶⁷ (voir figure IV.6). On retrouve la symétrie 4 des taches de diffraction des cristaux (001) et (221) et une symétrie 12 pour les îlots (111) correspondant à la symétrie 6 des cristaux (111) épitaxiée sur un substrat à symétrie 4.

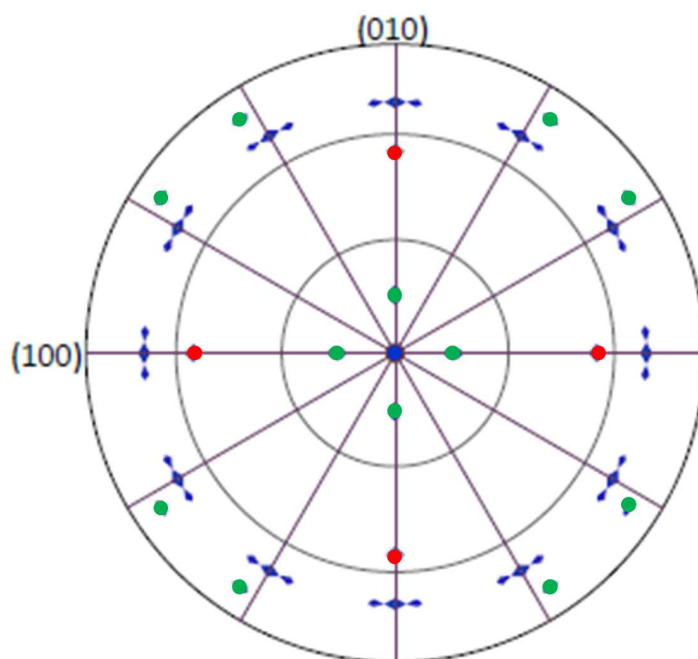


FIGURE IV.6 – Simulation MTEX¹⁶⁷ d'une figure de pôle de la réflexion 111 du Ge pour des îlots orientés (001) (rouge), (111) (bleu) et (221) (vert) hors plan.

La série d'échantillons étudiée en fonction de la température de dépôt montre bien une influence de cette dernière sur l'orientation des îlots épitaxiés. À 300 °C, le dépôt est orienté (001) et la figure de pôle fait apparaître des tache de diffraction de cristaux orientés (221). À 350 °C et 400 °C l'intensité des taches de diffraction de ces orientations diminuent et dans le même temps on voit apparaître des îlots orientés (111). Il y a donc une transition entre 300 et 400 °C. À 450 °C, la température est à l'origine d'une chute du taux de collage (cf. section IV.1.2) il n'y a donc plus aucunes traces de Ge. À l'inverse, à basse température, toutes les orientations précédemment citées sont visibles. De plus, on observe un anneau de diffraction autour de la valeur de $\chi = 70^\circ$, ce qui évoque un dépôt très peu texturé et des îlots de Ge à tendance polycristalline. La présence de cet anneau, qui est en accord avec une texture de fibre est discutée par la suite (cf. section IV.1.5). Ces résultats sont compatibles avec les clichés RHEED précédemment décrits (voir figure IV.2).

IV.1.3.3 Systèmes III-V/STO et température de croissance

On peut, d'autre part, comparer ces résultats aux systèmes InP/STO^{114,117} et GaAs/STO¹⁰⁶. Tout d'abord, dans un article de Cheng *et al.* publié en 2009¹¹⁷, une étude des défauts dans des îlots d'InP(001) déposés sur les mêmes substrats reconstruits (2 x 1) que ceux présentés dans cette thèse a permis d'identifier des macles suivant les plans {111} de l'InP. La figure de pôle présentée dans cet article est en tout point similaire à notre figure expérimentale IV.4 (b). Les cristaux orientés hors plan suivant la direction $\langle 221 \rangle$ sont interprétés comme résultant du maillage de l'InP orienté (001) suivant des plans {111} (voir (a) fig. IV.7). De la même manière, dans notre étude, la présence concomitante de ces cristaux orientés (221) avec l'orientation cristalline (001) confirme que les taches de diffraction à $\chi = 15,8^\circ$ et $\chi = 78,9^\circ$ sont la signature des domaines maclés des îlots orientés (001). La figure IV.7 (b) montre un îlot de Ge(001)/STO(001) contenant une macle.

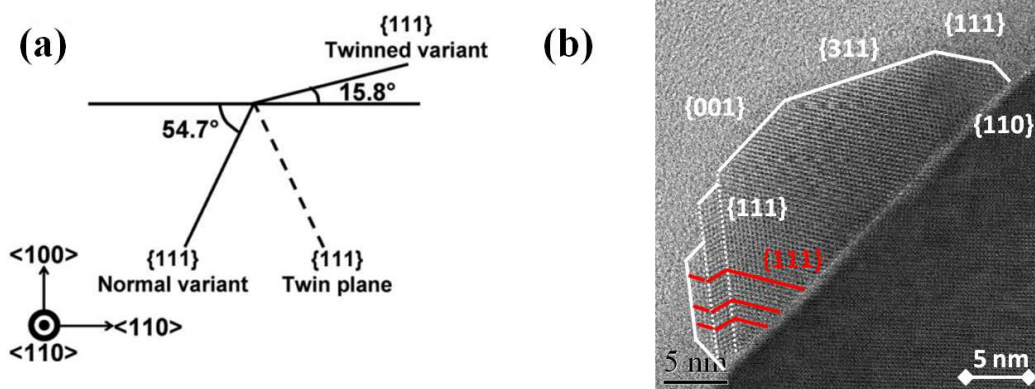


FIGURE IV.7 – (a) Schéma de formation d'une macle suivant un plan 111¹¹⁷ et (b) image STEM en champ clair d'un îlot de Ge(001) maclé. Les traits rouges indiquent le chemin emprunté par des plans {111} qui traversent le domaine maclé.

La formation de macles pendant la croissance est probablement facilitée par la formation de facettes {111} sur les îlots de semi-conducteurs. La morphologie des îlots de Ge est discutée de manière plus approfondie dans la suite de ce chapitre (cf. section IV.3). Les structures cristallines similaires entre InP et Ge permettent de penser que les domaines orientés (221) ont la même origine dans les deux cas.

Ensuite, les articles de Saint-Girons *et al.*^{106,114–116} publiés récemment montrent successivement sur les systèmes InP/STO et GaAs/STO une compétition entre les orientations cristallines (001) et (111). Ces articles montrent l'influence de la température, de la surface du substrat ainsi que de la pression d'éléments V dans l'orientation cristalline des III-V/STO. Les systèmes ne sont pas directement comparables puisque justement les composés III-V ont des mailles composées de deux atomes de natures différentes (un élément III et un élément V) ce qui rajoute un degré de liberté dans l'ajustement des conditions de croissance.

Le couple Ge/STO montre donc en fonction de la température de croissance deux orientations cristallines préférentielles. À basse température (300 °C) le système croît (001) sous forme d'îlots petits et denses présentant donc une grande interface avec le substrat et relativement peu de surfaces libres. À haute température (400°), les conditions de croissance favorisent l'orientation (111) et des îlots plus gros et moins denses. Ce dépôt présente donc comparativement moins d'interface avec le substrat et davantage de surface. Le lien ainsi observé entre l'orientation cristalline et la morphologie du dépôt trouve son explication dans les énergies relatives d'interface et de facettes libres et est décrit plus en détail dans la partie IV.3.1.

IV.1.4 Relations d'épitaxie entre Ge et STO

IV.1.4.1 Réseaux de coïncidence des différentes orientations cristallines

Des expériences complémentaires ont été effectuées sur l'installation INS de la ligne BM32 du synchrotron ESRF en collaboration avec N. Blanc, T. Zhou, V. Favre-Nicolin et G. Renaud. Un dépôt de 5 Å de Ge réalisé à 430 °C et à une vitesse de 1,2 Å/min a été étudié par diffraction de rayons X en incidence rasante. À cette température et cette vitesse de dépôt, les mesures préliminaires au RHEED semblent indiquer un mélange des orientations Ge(001) et Ge(111). Le faisceau incident avait une énergie de $h\nu=11,043$ keV et un angle d'incidence $\alpha=0,22^\circ$. Une large cartographie de l'espace réciproque est présentée sur la figure IV.8 (a) en échelle logarithmique pour l'intensité et en coordonnées (h,k,l=0) de l'espace réciproque associées à la maille du STO ($a=3,905$ Å).

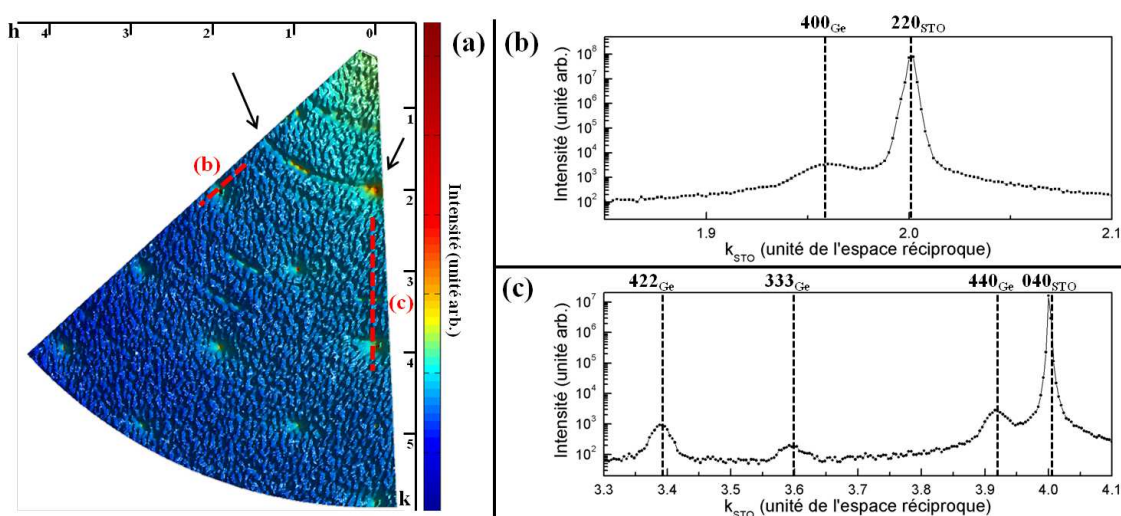


FIGURE IV.8 – (a) Cartographie de l'espace réciproque d'îlots de Ge après une croissance à 430 °C sur STO. Spectres de diffraction à plus haute résolution des taches de Bragg (b) STO 220 suivant l'axe [110] et (c) STO 040 suivant l'axe [010].

Les taches de diffraction particulièrement intenses aux positions h,k entiers correspondent aux réflexions du substrat de STO. Malgré l'échelle logarithmique, la contribution du Ge est difficilement visible, c'est pourquoi des spectres à plus haute résolution ont été effectués autour des positions des pics de Bragg du substrat STO 040 et 220 (repérés par les cercles rouges sur la figure IV.8 (a) et affichés figure IV.8 (b) et (c)). On identifie à l'aide de ces spectres de diffraction trois orientations cristallines du Ge/STO.

La détection de la réflexion Ge 400 le long de l'azimut $\langle 110 \rangle$ du STO (figure IV.8 (b)), couplée avec un scan en rotation montrant une symétrie 4 de cette tache de diffraction confirme l'orientation cristalline hors plan Ge(001). On retrouve pour ces cristaux l'alignement dans le plan Ge[110]//STO[100] avec le pic de diffraction Ge 440 sur la figure (c). Les îlots orientés (001) hors plan sont donc décrits par le triplet de directions (Ge[110]//STO[100];Ge[-110]//STO[010];Ge[001]//STO[001]).

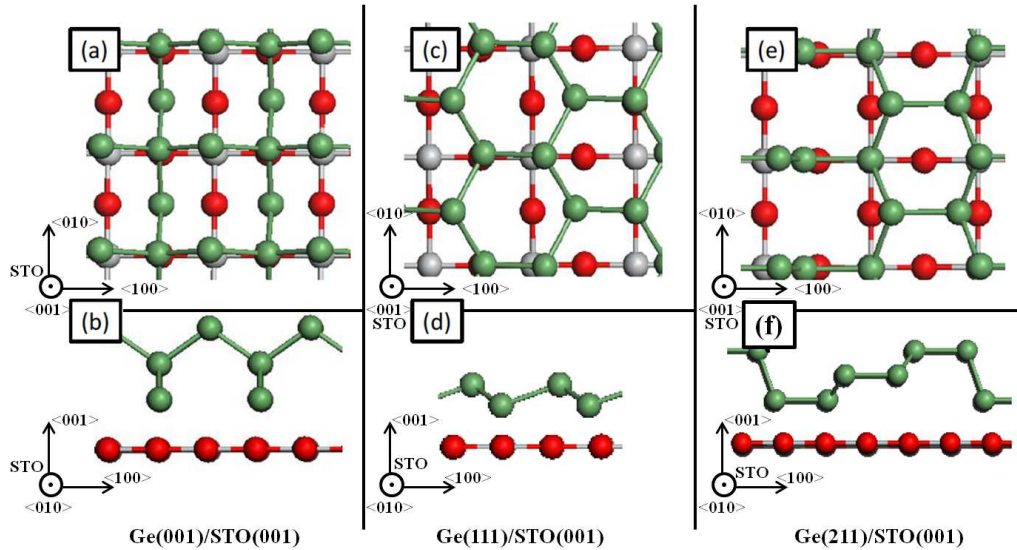


FIGURE IV.9 – Schémas des relations d'épitaxie du Ge/STO : Ge(001)/STO(001) (a) dans le plan et (b) hors plan ; Ge(111)/STO(001) (c) dans et (d) hors plan ; Ge(112)/STO(001) (e) dans et (f) hors plan (Atomes de Ge (vert), de Ti (gris) et d'O (rouge)).

Sur cette même figure (c) les pics de diffraction Ge 333 et Ge 422 sont révélateurs de deux autres orientations cristallines. L'alignement dans le plan Ge[211]//STO[100] couplé à 90° avec l'alignement Ge[110]//STO[010] est la signature de l'orientation hors plan Ge(111) déjà observée sur les figures de pôle. Cette orientation est décrite par le triplet (Ge[211]//STO[100];Ge[110]//STO[010];Ge[111]//STO[001]).

Enfin, la détection de la réflexion Ge 333 le long de l'azimut $\langle 100 \rangle$ du STO est la signature d'une orientation hors plan Ge(112). Dans ce cas, le système Ge(112)/STO(001) donne dans le plan, la relation d'alignement Ge[110]//STO[010]. Cela conduit au triplet de directions suivant pour la description de cette orientation : (Ge[111]//STO[100];Ge[110]//STO[010];Ge[112]//STO[001]).

Ces trois orientations cristallines du Ge sur substrat de STO sont schématisées sur la figure IV.9.

On peut noter que ces trois orientations cristallines possèdent une direction commune. L'alignement dans le plan $\text{Ge}\langle 110 \rangle // \text{STO}\langle 100 \rangle$ (axe vertical sur les figures IV.9 (a), (c) et (e)) est commun aux trois orientations des cristaux de Ge. Suivant cet axe, la relation d'épitaxie donne un désaccord paramétrique de 2,43 % .

Les îlots orientés (001) hors plan présentent la particularité d'avoir la relation d'épitaxie ainsi définie suivant les deux directions du plan. En effet pour cette orientation, on a bien, dans le plan, $\text{Ge}[110] // \text{STO}[100]$ et $\text{Ge}[-110] // \text{STO}[010]$. La coïncidence entre le réseau du Ge et celui de la surface de STO(001) est donc bien définie. Le désaccord paramétrique est de 2,43 % suivant les deux axes.

Dans le cas d'îlots orientés (211), on a dans le plan, l'alignement $\text{Ge}[111] // \text{STO}[100]$. Suivant cette orientation, une coïncidence entre réseau de Ge et de STO a été identifiée. Elle met en coïncidence 5 distances inter-réticulaires 100 du STO avec 2 distances inter-réticulaires 111 du Ge. Le désaccord paramétrique est de 0,36 % selon cet axe. Cette direction d'épitaxie n'est cependant pas extrêmement favorable car elle laisse un grand nombre de liaisons pendantes à l'interface.

En revanche, pour les îlots orientés (111), aucune coïncidence n'a pu être identifiée entre les réseaux du Ge et du substrat le long de l'azimut 211 du Ge. Ceci suggère que les îlots d'orientation Ge(111) sont plus faiblement liés au STO que les îlots Ge(001).

IV.1.4.2 Axiotaxie du dépôt de Ge sur STO

Une fois les relations d'épitaxie entre Ge et STO décrites, et en constatant qu'il existe une direction d'épitaxie dans le plan, commune à toutes les orientations du Ge, reprenons les figures de pôle présentées précédemment (cf. figure IV.4).

La figure de pôle correspondant à un dépôt de 5 nm de Ge réalisé à 350 °C est représentée de nouveau sur la figure IV.10 (a). À cette température, nous avons identifié deux orientations cristallines hors plan : Ge(001) et Ge(111).

On remarque, d'autre part, que les îlots orientés (111) montrent une légère texture de fibre qui se présente sur cette figure de pôle comme un cercle concentrique de coordonnée $\chi = 70,5^\circ$ (voir le paragraphe suivant IV.1.5).

Sachant que la direction d'épitaxie $\text{Ge}\langle 110 \rangle // \text{STO}\langle 100 \rangle$ est commune à toutes les orientations d'îlots, nous proposons d'étudier ce que serait une texture de fibre autour de cette direction dans le plan. Ce type de texture, correspondant à une texture de fibre selon un axe différent de l'axe vertical, est appelé axiotaxie. Cette forme d'orientation particulière des cristaux sur un substrat fait l'objet d'études dans la littérature depuis 2003¹⁶⁸.

Nous dressons une simulation de la figure de pôle (autour de la réflexion 111) d'un échantillon présentant une axiotaxie définie par les axes $\text{Ge}[110]//\text{STO}[100]$ et $\text{Ge}[-110]//\text{STO}[010]$. Une texture de fibre (correspondant à une direction d'axiotaxie hors plan $[001]$) est ajoutée à la simulation et le résultat est présenté figure IV.10 (b).

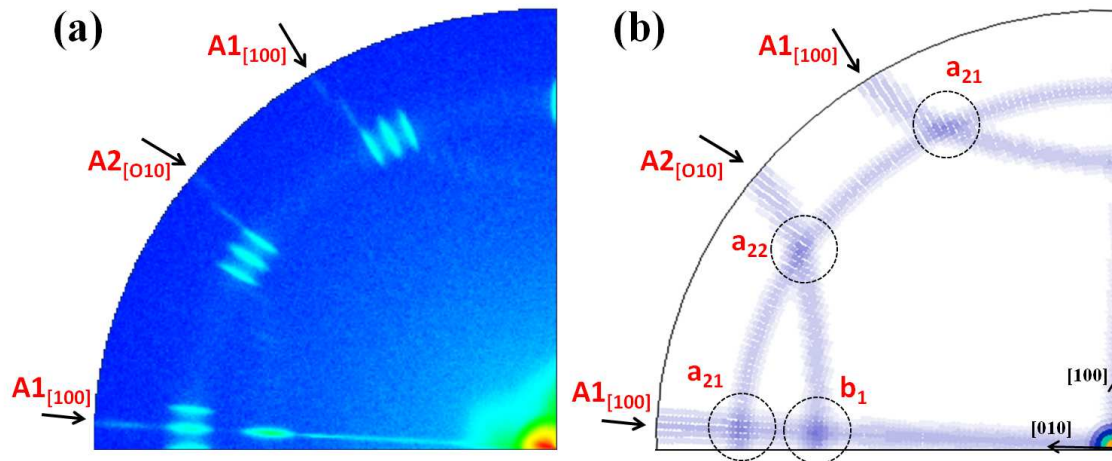


FIGURE IV.10 – Figure de pôle autour de la réflexion 111 du Ge (a) pour 5 nm de Ge déposés à 350 °C et (b) simulation d'une texture d'axiotaxie autour des axes $[100]$, $[010]$ et $[001]$ du STO.

On retrouve bien le cercle concentrique correspondant à la texture de fibre des îlots orientés (111), autour de l'axe de croissance. On peut observer aussi deux autres arcs de cercle (indiqués par deux flèches) et une droite traversant la figure de pôle à l'azimut $[010]$ (aussi indiquée par une flèche). Cette droite, ainsi que l'arc de cercle qui lui est opposé, sont tous les deux dûs à l'axiotaxie des îlots de Ge, c'est à dire à une texture de fibre « hors axe » de croissance du Ge, autour de la direction $[100]$ du STO, alignée avec la direction $[110]$ du Ge (notés tous les deux $A1_{[100]}$). Le deuxième arc de cercle noté $A2_{[010]}$ est dû à l'axiotaxie suivant l'axe $\text{Ge}[-110]//\text{STO}[010]$. Ces trois phénomènes sont clairement visibles sur la figure de pôle expérimentale (notés A1 et A2 et indiqués par les même flèches) indiquant un léger effet d'axiotaxie des îlots de Ge autour des directions $\text{Ge}\langle 110 \rangle//\text{STO}\langle 100 \rangle$.

On remarque également sur les données expérimentales (cf. figure IV.10 (a)), que les anneaux associés à l'axiotaxie dans le plan semblent texturés. Toutes les orientations suivant la rotation autour de l'axe d'axiotaxie ne sont pas équiprobables. Des mesures plus résolues, avec un meilleur rapport signal sur bruit seraient nécessaires pour approfondir cette étude.

Par ailleurs, les positions des taches de diffraction correspondant aux orientations (001) et (111) sont clairement identifiées comme des positions spécifiques de cette texture (localisées par des cercles pointillés sur la simulation et avec les même labels que précédemment cf. figure IV.4).

Le dépôt de Ge sur STO présente une axiotaxie suivant les directions $\text{Ge}\langle 110 \rangle // \text{STO}\langle 100 \rangle$. Cette direction, commune à toutes les orientations cristallines du Ge, correspond à la direction selon laquelle l'adhésion est vraisemblablement la plus forte. Les orientations cristallines présentées par le Ge sont donc les orientations, autour de cet axe, qui minimisent l'énergie d'interface et présentent la coïncidence la plus « efficace » entre le réseau du Ge et celui du STO à l'interface.

IV.1.5 Texture des îlots orientés (111)

Les figures de pôles (cf. fig. IV.4 (a), (c) et (d)) de Ge(111) montrent que les taches associées à ces îlots ne correspondent pas à un pic de Bragg unique mais présentent un triplet de taches.

Des coupes azimutales (à l'angle $\chi = 70,5^\circ$) des figures de pôles présentées figure IV.4 montrent clairement le triplet de pics de diffraction aux angles $\omega=0^\circ$, $\omega=30^\circ$ et $\omega=60^\circ$ correspondant aux îlots Ge(111).

Le pic central est le plus intense, et est placé à l'angle ω correspondant à l'alignement $\text{Ge}[110] // \text{STO}[100]$.

Les deux pics satellites, moins intenses, sont décalés de plus ou moins $3,0^\circ$.

Ce décalage n'est pas propre à cette tache de diffraction. Toutes les taches de diffraction associées à cette orientation d'îlots montrent deux satellites désorientés dans le plan.

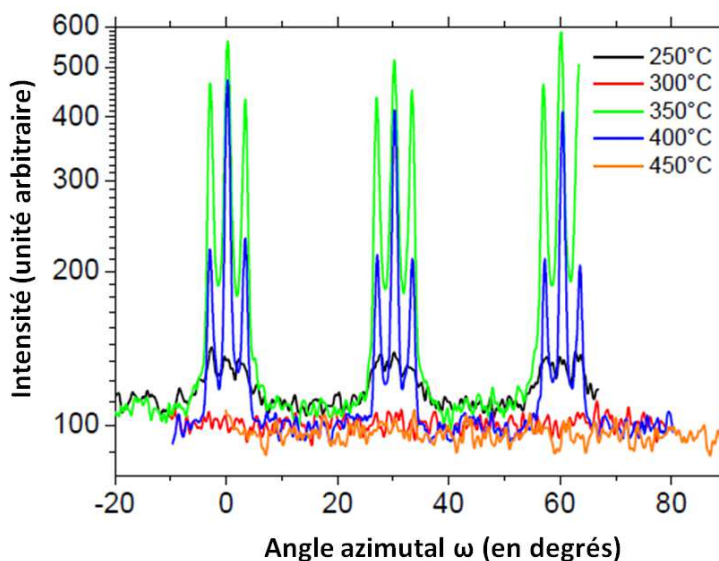


FIGURE IV.11 – Coupes azimutales des figures de pôles présentées fig. IV.4 à l'angle polaire $\chi=70,5^\circ$ (mesures réalisées ex-situ sur le diffractomètre Smartlab de Rigaku à l'INL).

Pour observer la formation de cette désorientation des îlots Ge(111) en fonction de la taille des îlots, la tache de diffraction 220 du Ge a été mesurée, *in situ*, tout au long de la croissance de Ge/STO sur la ligne BM32 de l'ESRF. Le Ge a été déposé à la vitesse de $6 \text{ \AA}/\text{min}$ pour une température du substrat de 490°C . Les résultats sont rassemblés sur la figure IV.12.

On retrouve bien le pic principal à l'angle azimutal attendu $\omega=0^\circ$ dès 3 Å d'épaisseur équivalente de Ge. Les pics satellites apparaissent à partir de 4 Å de dépôt soit environ 1,5 monocouches. La mesure des angles ω de ces pics satellites indiquent qu'ils ne bougent pas. Les îlots croissent directement avec une désorientation dans le plan de $3,2^\circ$ par rapport à l'orientation Ge[110]//STO[100]. Par ailleurs, le fond de ces scans azimutaux croît dans le même temps pour tout angle ω . Ce fond correspond à des îlots de Ge(111) pivotés dans le plan et est visible sous la forme d'un anneau de diffraction sur la cartographie réalisée précédemment (entre les flèches sur la fig. IV.8). Cet anneau, est la conséquence d'une texture dite « de fibre » des îlots orientés (111) hors plan (voir page 92).

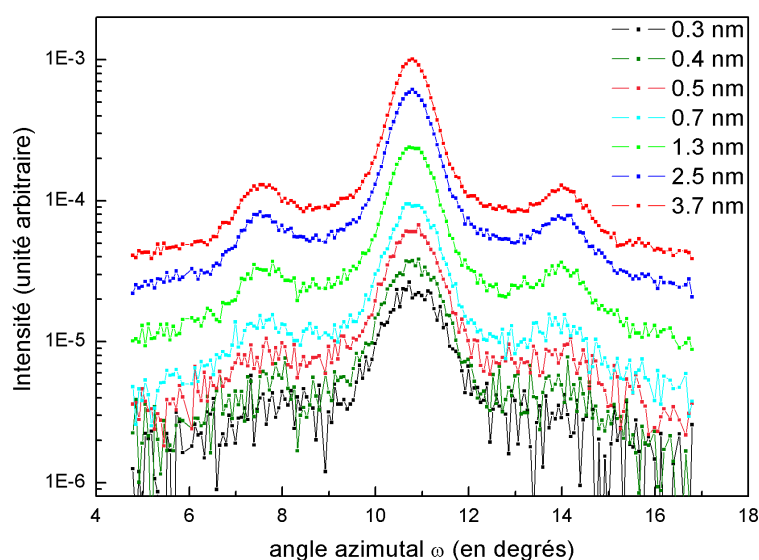


FIGURE IV.12 – Courbes azimutales des taches de diffraction Ge 220 dans le plan pour des îlots orientés (111) hors plan en fonction du temps de dépôt (mesures réalisées in-situ pendant la croissance sur la ligne BM32 de l'ESRF).

Cette expérience, et en particulier la présence d'une texture de fibre, tend à montrer une faible énergie d'interface entre Ge(111) et substrat de STO. Au contraire des îlots orientés (001) dont la relation d'épitaxie est clairement défini suivant deux directions orthogonale du plan, les îlots (111) présente une faible coïncidence entre leur réseau dans le plan et le substrat notamment à cause de leur symétrie hexagonale. Ceci a pour conséquence, que des îlots présentant une orientation hors plan (111), se retrouvent complètement désorientés dans le plan et sans direction d'épitaxie. Ces îlots complètement désorientés et sans réseau de coïncidence avec le substrat sont donc vraisemblablement faiblement liés avec celui-ci. On peut donc supposer qu'ils montrent une faible adhésion.

Nous n'avons pu déterminer l'origine de la présence du triplet pour les îlots orientés (111), mais il peut être simplement lié à des considérations géométriques, comme pour le système InP/STO décrit dans un article de Saint-Girons *et al.*¹⁰⁵.

IV.2 Chimie d'interface du système Ge/STO

Nous avons pu observer, par diffraction de rayons X que le Ge présentait plusieurs orientations cristallines différentes. En particulier, les îlots de Ge orientés (001) hors plan et orientés (111) hors plan sont très majoritaires aux conditions de température et de pression auxquels nous travaillons. Nous allons désormais essayer de voir comment se présentent localement les interfaces Ge(001)/STO(001) et Ge(111)/STO(001) et l'influence que cela a sur les liaisons chimiques d'interface.

IV.2.1 Environnements chimiques d'interface

Dans la mesure où la spectroscopie de photoémission donne une information sur les liaisons chimiques et l'environnement chimique des atomes, cette technique est adaptée pour l'étude des liaisons d'interface. Dans notre système, c'est en particulier la liaison Ge-O (cf. section III.3) qui va nous informer sur la nature de l'interface entre le Ge et le STO.

Un dépôt de Ge de 0,5 MC a été réalisé à la vitesse de 0,1 MC/min. et à la température de 550 °C sur la ligne TEMPO du synchrotron SOLEIL. Une mesure XPS haute résolution du niveau de cœur Ge3d est présentée sur la figure IV.13. Ce pic de photoémission du Ge possède un doublet du au couplage spin-orbite. Les pics $3d_{5/2}$ et $3d_{3/2}$ sont séparés de 0,585 eV et ont un ratio d'intensité de 0,58¹²⁵.

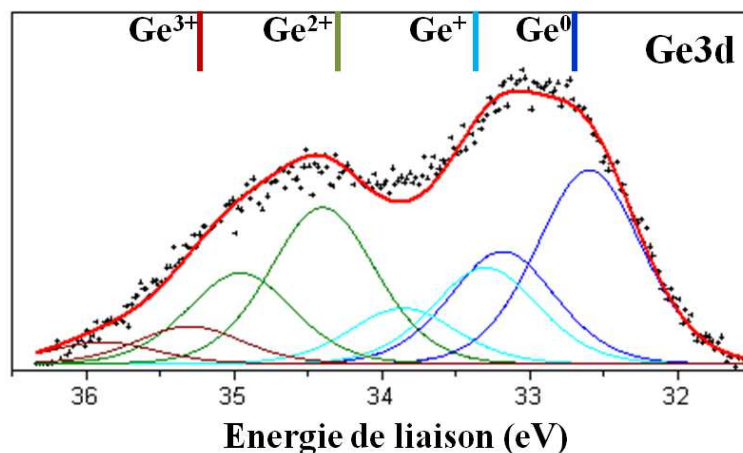


FIGURE IV.13 – Spectre haute-résolution du niveau de cœur Ge3d pour un dépôt de Ge réalisé à 550 °C.

On retrouve dans ce spectre du Ge3d quatre environnements différents. Un pic principal intense à une énergie de liaison $E=32,6\text{eV}$ est interprété comme étant le pic de $\text{Ge}3d_{5/2}$ de niveau d'oxydation 0^{125, 164, 169}, correspondant aux liaisons Ge-Ge. Les pics d'intensités variables positionnés en $E=33,3\text{eV}$, $E=34,4\text{eV}$ et $E=35,3\text{eV}$ sont respectivement identifiés^{125, 164, 169} comme étant les pics $\text{Ge}3d_{5/2}$ de niveaux d'oxydation I (Ge^+), II (Ge^{2+}) et III (Ge^{3+}) faisant donc tous les trois référence à des liaisons Ge-O.

On repère donc clairement sur ce spectre, que les atomes de Ge à l'interface peuvent prendre différents environnements. On distingue trois environnements d'interface Ge^+ , Ge^{2+} et Ge^{3+} correspondant à des liaisons Ge-O et un pic correspondant au volume des îlots de Ge : Ge^0 .

IV.2.1.1 Environnement chimique et orientation cristalline

Le Ge (cf. section I.5.2.2) possède une structure de type diamant. Cela implique que chaque atome de Ge est entouré de 4 premiers voisins selon une structure tétraédrique. Or, à la surface du substrat, les atomes de Ge se lient avec les atomes d'O du STO comme nous l'avons vu au chapitre III.3. En fonction de la facette présentée au substrat par le cristal de Ge, le nombre de liaisons pendantes de Ge et l'organisation des tétraèdres sur cette facette va intervenir dans la formation de l'interface.

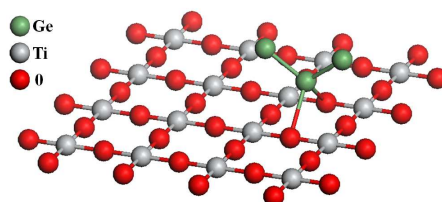


FIGURE IV.14 – Tétraèdre de Ge d'une facette Ge(001) en contact avec une surface TiO_2 .

Une facette (001) d'un composé de maille diamant présente deux liaisons pendantes par atome. Dans cette configuration (voir figure IV.14), un atome de Ge d'interface est lié à deux O de surface et deux atomes de Ge de volume.

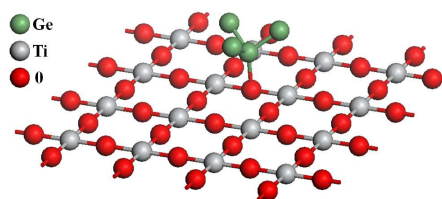


FIGURE IV.15 – Tétraèdre de Ge d'une facette Ge(111) en contact avec une surface TiO_2 .

Dans le cas d'une facette suivant un plan (111), deux configurations existent. Le plan (111) coupe le tétraèdre de Ge en laissant d'un côté une liaison et de l'autre 3 liaisons. La possibilité de laisser 3 liaisons pendantes de Ge à la surface étant énergétiquement défavorable, on considère uniquement le cas de trois liaisons avec des Ge volumiques et d'une liaison pendante pour chaque atome de Ge de surface (cf. fig. IV.15).

En plus d'avoir une influence sur l'énergie des facettes (densité d'atomes et nombre de liaisons pendantes différents) et sur l'énergie d'interface (nombre de liaisons Ge-O et relation d'épitaxie différents), la différence d'orientation donne aux atomes de Ge d'interface un environnement chimique spécifique. On peut donc s'attendre à visualiser une signature chimique de l'orientation cristallographique du Ge.

IV.2.2 Expérience de désorption en température

Pour obtenir une information sur les énergies d'interface et en particulier sur les énergies de liaisons Ge-O, une expérience de désorption programmée en température a été mise en place de manière à déterminer l'énergie d'activation de la liaison Ge-O.

En réalité, deux expériences similaires ont été réalisées pour coupler informations chimiques et cristallographiques. L'une, sur la ligne TEMPO du synchrotron SOLEIL, a permis de réunir des informations sur la physico-chimie d'interface par mesure en temps réel de spectres de photoémission. L'autre, à l'INL, a permis de collecter des informations sur la cristallographie du dépôt par enregistrement du signal RHEED pendant l'expérience. Les résultats sont comparés dans cette partie.

IV.2.2.1 Principe expérimental

Dans un premier temps, un échantillon de 20nm d'épaisseur de STO/Si a été fabriqué à l'INL selon une procédure bien établie⁷² et avec une terminaison TiO_2 . Cet échantillon n'a pas subi la même procédure de bain chimique à base de HF qu'utilisée jusqu'à présent car le dépôt STO sur Si se révèle trop fragile. Néanmoins, un simple recuit sous vide ajusté par un contrôle précis de l'état de surface par RHEED et XPS permet d'obtenir la même surface terminée TiO_x reconstruite (2 x 1) et lacunaire en oxygène. Sur cet échantillon, 0,5 MC de Ge a été déposée au synchrotron SOLEIL (ligne TEMPO) à température ambiante.

Par la suite, cet échantillon a été recuit depuis la température ambiante jusqu'à 800 °C à la vitesse de 80 °C/min. Durant toute la désorption du Ge de la surface, des mesures ultra-rapides (de l'ordre de un spectre par seconde), en temps réel, du pic de photoémission $\text{Ge}3d$ ont été enregistrées. Les résultats sont compilés sur la figure IV.16. On y distingue 6 zones aux caractéristiques différentes. Les spectres sommés sur chacune de ces 6 zones sont rassemblés sur la figure IV.17. Sur les spectres ainsi obtenus, on retrouve les composantes précédemment identifiées (cf. partie IV.2.1).

Ainsi, la figure IV.16 se comprend comme l'évolution relative de chacune de ces composantes Ge^0 , Ge^+ , Ge^{2+} et Ge^{3+} en fonction de la température de recuit. La position du maximum de chacune de ces composantes est indiquée en pointillé sur la figure IV.16.

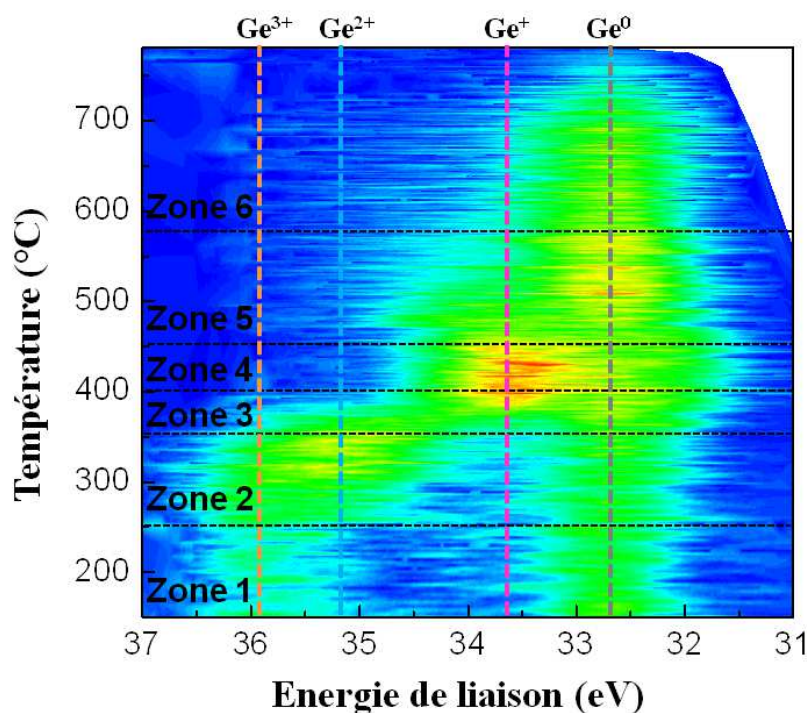


FIGURE IV.16 – Évolution du niveau de cœur Ge3d pendant le processus de désorption du Ge en fonction de la température de recuit.

On remarque immédiatement sur la figure IV.17 l'évolution des quatre environnements des atomes de Ge. À basse température ($0\text{ °C} < T < 250\text{ °C}$) les atomes de Ge sont principalement répartis entre les composantes Ge^0 et Ge^{3+} . Dans la zone 2 ($250\text{ °C} < T < 350\text{ °C}$), la composante Ge^{3+} commence à diminuer au profit de la composante Ge^{2+} . Le 3^e graphe ($350\text{ °C} < T < 400\text{ °C}$) montre un échange de position dominante entre Ge^{2+} et Ge^+ et dans le même temps la disparition de la composante Ge^{3+} . Dans la zone 4 ($400\text{ °C} < T < 450\text{ °C}$), le Ge^+ s'affirme comme l'environnement majoritaire et le Ge^{2+} achève de décroître.

Dans la gamme de température [$450\text{ °C}, 580\text{ °C}$], le Ge^+ décroît brutalement, la composante Ge volumique augmente pour la première fois depuis le début de l'expérience et le Ge^{2+} semble stabilisé dans une faible proportion. Enfin, pour $T > 580\text{ °C}$ seules restent les composantes Ge^{2+} et Ge^0 qui disparaissent avec la désorption totale du Ge au-delà de 700 °C .

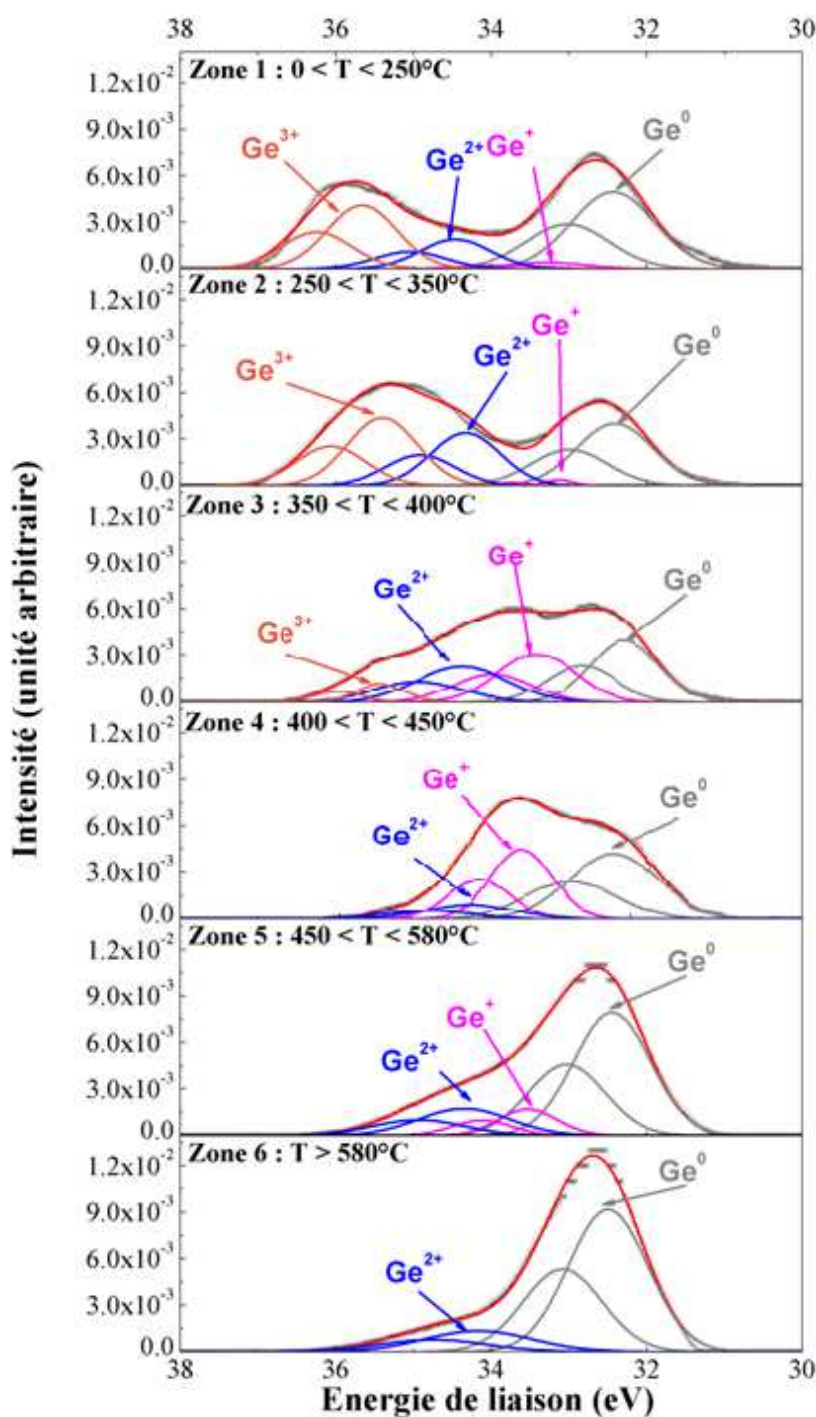


FIGURE IV.17 – Spectres XPS du niveau de coeur Ge3d obtenus par sommation des spectres de la fig. IV.16 sur chaque plage de température considérée.

IV.2.2.2 Lien entre chimie d'interface et cristallographie

Un échantillon STO/Si réalisé dans les mêmes conditions que précédemment a été utilisé comme substrat et 0,5MC de Ge a été déposée à température ambiante dans un bâti d'épitaxie équipé d'un système RHEED. La désorption du Ge par recuit depuis la température ambiante jusqu'à 800 °C a été, cette fois, suivie par diffraction électronique de surface.

Le signal RHEED de l'échantillon suivant l'azimut [100] du STO a été enregistré durant toute la procédure de désorption. Des images caractéristiques de chaque plage de température définie §IV.2.2.1 sont extraites du film et affichées sur la figure IV.18.

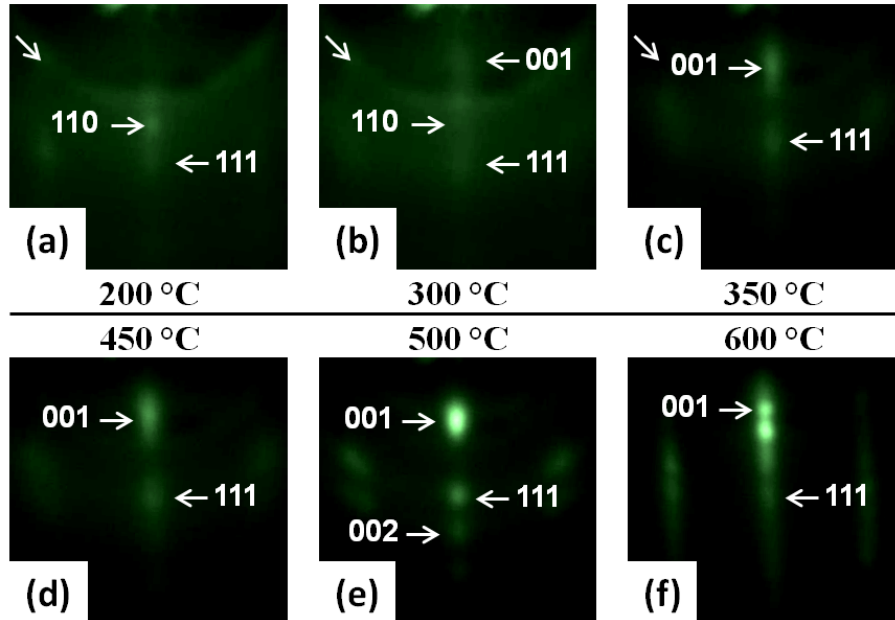


FIGURE IV.18 – Évolution du signal RHEED de l'azimut STO[100] pendant le processus de désorption du Ge (du froid (a) vers le chaud (f)).

Des coupes de ces images, suivant l'axe hors plan de l'échantillon, permettent de visualiser des profils d'intensité correspondant à la diffraction de l'échantillon selon l'axe STO[001]. Ces coupes (cf. figure IV.19) montrent l'évolution de l'intensité diffractée en fonction de l'augmentation de la température (de la température ambiante (a) jusqu'à (f) $T > 800$ °C). À partir du cliché RHEED du substrat STO, on peut remonter à la dimension de l'espace réciproque affichée sur la caméra (q en Å^{-1}) et tracer ainsi l'intensité diffractée en fonction du vecteur de diffusion q (axe des abscisses sur la figure IV.19). De là, on peut indexer chaque tache de l'image RHEED. Les réflexions de Bragg ainsi indexées sont notées sur les figures IV.18 et IV.19. (Attention à la double flèche pointillée sur la fig. IV.19 qui n'est pas une tache diffractée mais qui indique la position du cercle de diffusion du faisceau transmis bien visible sur les images (a), (b) et (c) figure IV.18, indiqué par une flèche)

L'indexation du cliché RHEED de cet échantillon au cours du temps permet d'identifier l'apparition et la disparition successives de trois orientations cristallines du Ge. On repère dans un premier temps les orientations cristallines hors plan Ge(111) et Ge(110) (fig. IV.18 (a) et IV.19 zone 1). Puis, on observe l'apparition progressive de l'orientation Ge(001) dans les zones 2, 3 puis 4 (IV.18 b, c et d) en même temps que la disparition rapide du Ge(110). Enfin, la disparition concomitante des orientations Ge(001) et Ge(111) dans la zone de haute température (zone 6 = IV.18 f) est observée à la fin de l'expérience.

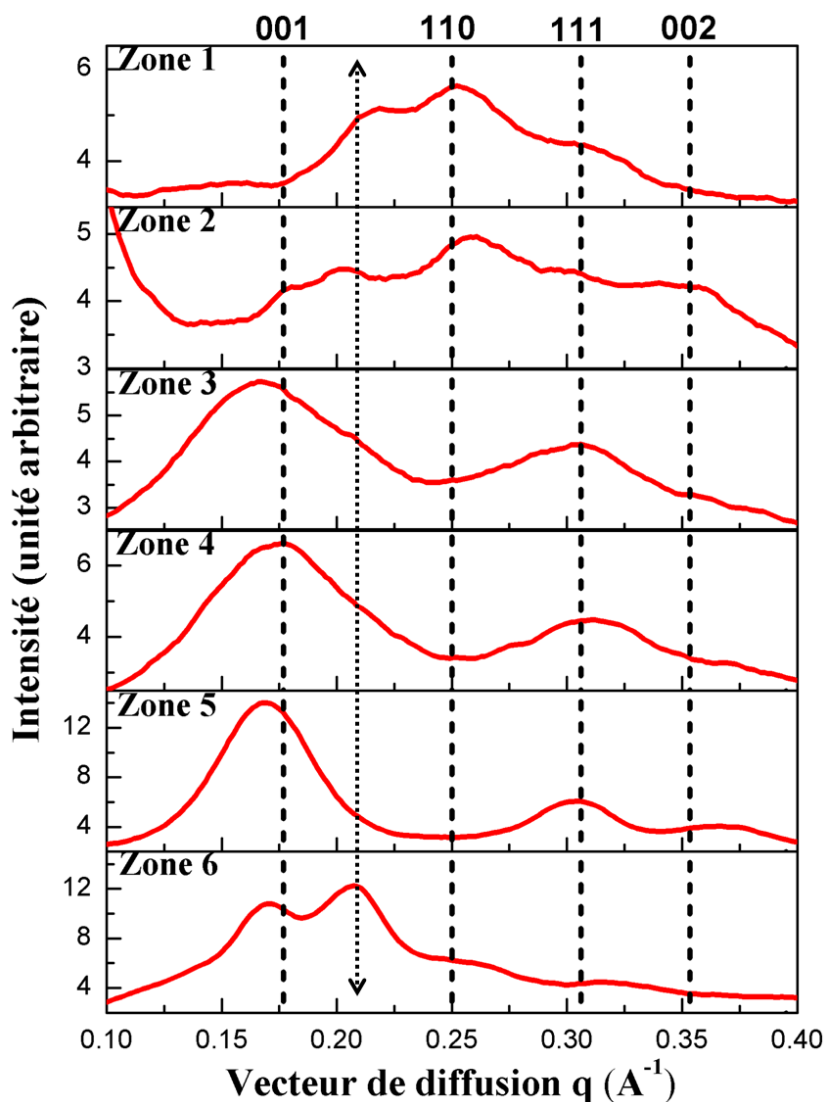


FIGURE IV.19 – Profils d'intensité des clichés RHEED le long de l'axe vertical (hors plan) de chaque zone de température (a à f). La double flèche pointillée indique la position de l'anneau de diffusion du faisceau incident.

Les deux expériences décrites ci-dessus (caractérisations in-situ RHEED et XPS) nous donnent simultanément des informations sur l'orientation cristalline des îlots et la chimie de l'interface Ge-STO. Ainsi, les résultats bruts nous permettent de suivre, en fonction de la température de recuit, l'évolution des environnements chimiques Ge^0 , Ge^+ , Ge^{2+} , Ge^{3+} , la quantité totale de Ge, la quantité de Ge volumique Ge^0 et la quantité de Ge interfacial $\text{Ge}^i = \text{Ge}^+ + \text{Ge}^{2+} + \text{Ge}^{3+}$ ainsi que la quantité de Ge orienté hors plan (111), (110) et (001) et enfin la quantité totale de matériau diffractant (c'est-à-dire cristallin).

Le pic de photoémission du niveau de coeur 3d du Ge nous permet d'avoir une vision d'ensemble des différents environnements chimiques des atomes de Ge. Des coupes verticales de la figure IV.16 permettent d'extraire l'évolution des 4 composantes en fonction de la température.

Les composantes Ge^+ , Ge^{2+} et Ge^{3+} donnent une information sur les liaisons Ge-O : ce sont les atomes d'interface uniquement qui participent au signal de photoémission de ces composantes. On définit donc Ge^i le signal d'interface comme la somme de ces trois composantes. Le signal Ge^0 étant ainsi le seul signal volumique des îlots de Ge. Le rapport Ge^0/Ge^i (graphe d figure IV.20) nous donne ainsi une information sur le mouillage global du dépôt de Ge. Les trois composantes interfaciales sont normalisées par la quantité totale de signal d'interface Ge^i avant d'être affichées figure IV.20 (a à c, courbes noires) de manière à donner une information sur l'évolution relative de chaque composante en fonction du temps. Enfin, la quantité totale de Ge (c-à-d la somme des 4 composantes) est calculée figure IV.20 (e) (courbe noire).

L'exploitation des résultats du RHEED n'est pas aussi immédiate du fait de perturbations dues au signal incident ou au signal de diffraction du substrat principalement.

La mesure de l'intensité totale diffractée le long de l'axe $h=0, k=0$ de l'espace réciproque (axe vertical des images RHEED IV.18) donne une information sur la cristallinité totale de l'échantillon. En effet, un dépôt amorphe donne un signal diffus faible. Cette intensité totale diffractée I^{tot} est tracée sur la courbe rouge (e) figure IV.20. Elle sert de référence de normalisation pour le signal diffractant. Ainsi, les taches de Bragg (111), (110) et (001) sont identifiées sur le film RHEED et leur évolution au cours du temps enregistrée. Un signal de fond est prélevé dans une zone proche de la tache de diffraction considérée mais où aucun signal de diffraction n'est mesuré. Pour chacune des trois taches de Bragg, le fond est soustrait puis le signal est normalisé par l'intensité totale diffractée de manière à visualiser (courbes rouges fig. IV.20 a à c) l'évolution des intensités relatives de chaque orientation cristalline du Ge.

Cette expérience reposant principalement sur l'exploitation de l'évolution du système en fonction de la température, un point important réside dans la mesure de cette température. Hors, il a été dit précédemment (voir pages 72 et 84) que la différence d'équipements entre les bâtis d'épitaxie de l'INL et de mesure de TEMPO était à l'origine de fortes différences dans la lecture de la température. Pour corriger le décalage de température entre les deux expériences, l'échelle de température associée à l'expérience de diffraction électronique (RHEED) est corrigée et alignée sur celle associée à l'expérience de photoémission en prenant soin de fixer la même température de désorption totale du Ge de la surface de STO (600 °C). On a donc, à cette température, disparition du signal de photoémission Ge^{3d} et augmentation brutale de l'intensité du signal diffracté RHEED dû à l'apparition des raies de diffraction du substrat STO.

On voit clairement des similitudes de comportements. Le signal Ge^+ se comporte comme le Ge orienté (111). De même l'interface Ge^{2+} et l'orientation (001) ont des évolutions semblables en fonction de la température. Enfin, on retrouve cette ressemblance entre Ge^{3+} et l'orientation (110).

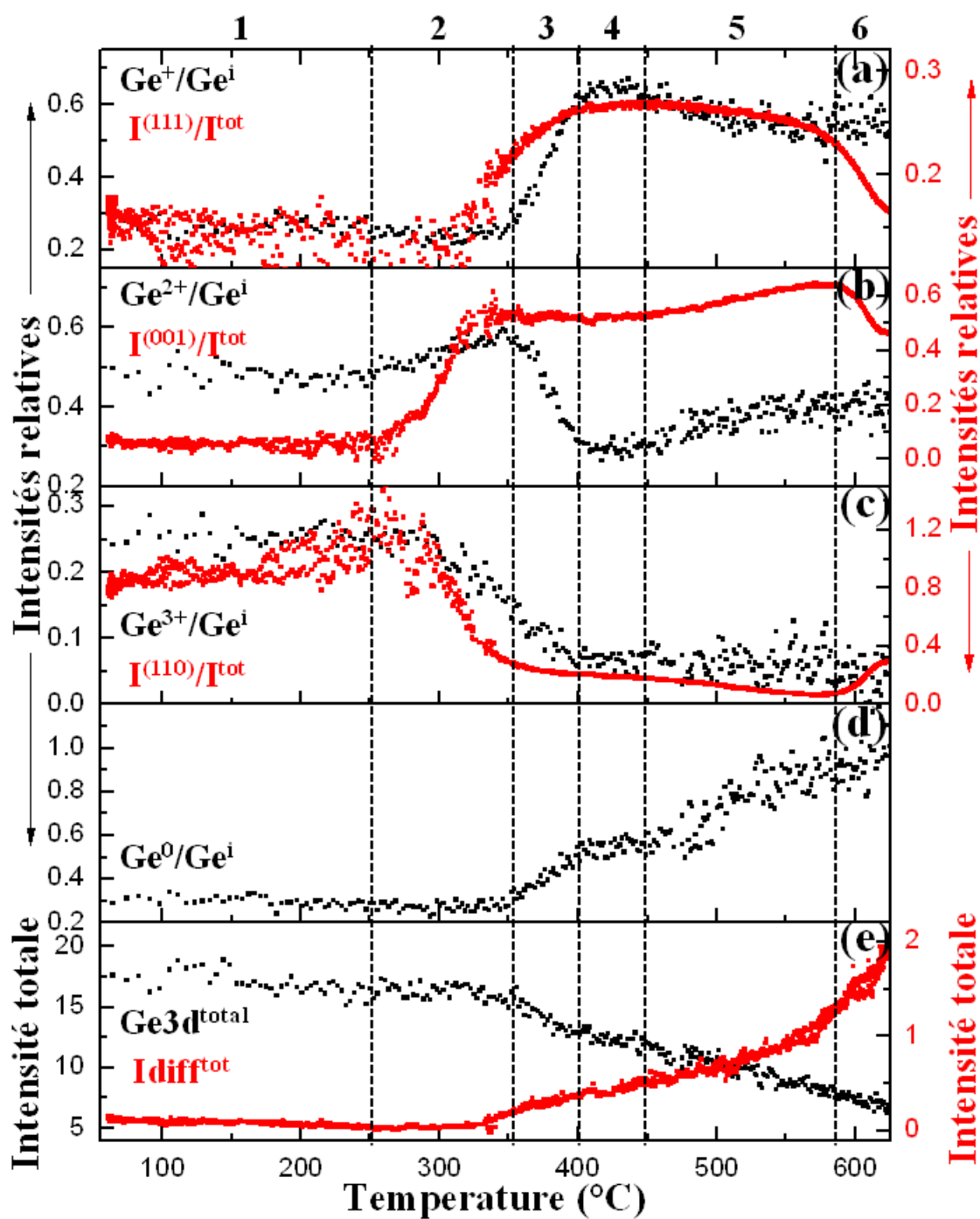


FIGURE IV.20 – Évolution en fonction de la température T des proportions de Ge^+ (a), Ge^{2+} (b) et Ge^{3+} (c) en fonction du Ge interface Ge^i (courbes noires) et des proportions de Ge orienté (111) (a), (001) (b) et (110) (c) en fonction de l'intensité totale diffractée (courbes rouges) ; (d) du rapport volume sur interface Ge^0/Ge^i ; et (e) de l'intensité totale diffractée (rouge) et du pic de photoémission total $\text{Ge}3d$ (noire). Les zones notées 1 à 6 correspondent aux zones de température précédemment définies (cf. fig. IV.16).

En effet, dans la 2^e zone de température ($250\text{ °C} < T < 350\text{ °C}$) la chute de l'intensité liée à l'orientation (110) concomitante de l'augmentation de l'intensité $I^{(001)}$ se fait simultanément à l'échange d'intensité relative entre Ge^{3+} et Ge^{2+} . On retrouve ce même comportement dans la zone 3 entre d'une part $\text{Ge}^{2+}/I^{(001)}$ et d'autre part $\text{Ge}^+/I^{(111)}$.

Ainsi, en croisant ces informations avec les considérations géométriques développées précédemment §IV.2.1.1, on peut faire les associations suivantes :

- les îlots orientés (111) présentent une interface Ge^+
- les îlots orientés (001) présentent une interface Ge^{2+}
- les îlots orientés (110) présentent une interface Ge^{3+}

À partir de l'image IV.20, on peut décrire le processus de désorption du Ge de la surface STO.

La figure IV.21 résume complètement ce processus. Après le dépôt à température ambiante et jusqu'à 250 °C , on ne constate aucune variation majeure de la forme du dépôt ni en XPS ni au RHEED. Le RHEED (fig. IV.18) montre un dépôt orienté Ge(110) ainsi qu'une tache de diffraction 111 faible mais bien présente. La chimie d'interface corrobore cette situation avec la présence de pics Ge^{3+} intense et Ge^+ faible. Le pic Ge^{2+} présent ne peut pas être lié dans cette situation à l'orientation Ge(001) que l'on n'observe pas en RHEED. En revanche, l'important voile diffus observable en RHEED dans cette zone de température permet de supposer que le dépôt est très amorphe. L'intensité totale diffractée (courbe rouge fig. (e) IV.20) est d'ailleurs très faible comparée à ce qu'elle sera à plus haute température. Ce dépôt amorphe n'interdit pas aux atomes de Ge d'être dans les environnements interfaciaux Ge^+ , Ge^{2+} et Ge^{3+} . On analyse donc la situation initiale comme du Ge majoritairement amorphe, ayant un environnement interfacial de type Ge^{2+} , avec quelques cristallites orientés (111) et (110).

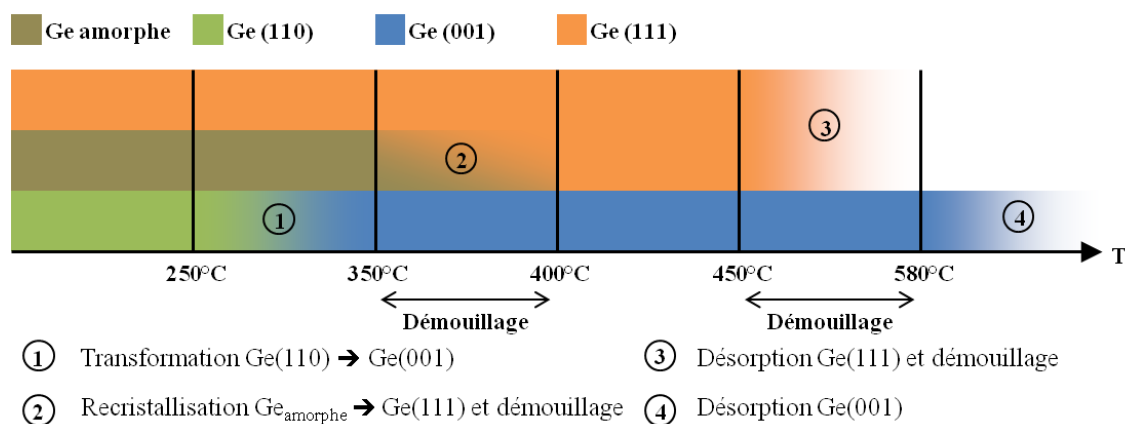


FIGURE IV.21 – Processus général de désorption du Ge et évolution de l'orientation des cristaux de Ge en fonction de la température.

Dans la zone de température 2 ($250\text{ °C} < T < 350\text{ °C}$), on observe une décroissance rapide de l'intensité du pic de photoémission Ge^{3+} et de la tache de Bragg 110 et, dans le même temps, une hausse de l'orientation $\text{Ge}(001)$. On observe donc une réorientation des cristaux (110) vers l'alignement $\text{Ge}(001)$ (① sur la fig. IV.21). On note que l'augmentation de l'intensité du pic de photoémission Ge^{2+} est faible ce qui confirme l'idée que cet environnement correspondait majoritairement à l'environnement d'interface de la partie amorphe du Ge. On note également que ce changement d'orientation se fait à quantité cristalline constante car l'intensité totale diffractée reste constante. La composante amorphe du Ge reste amorphe.

La situation change radicalement entre 350 °C et 400 °C . Le $\text{Ge}(110)$ achève de disparaître mais, dans le même temps, on observe une chute très brutale du Ge^{2+} au profit essentiellement du Ge^+ . Mais si, parallèlement, l'intensité du pic de Bragg 111 augmente, celle du pic de Bragg 001 ne diminue pas. Ce n'est donc pas une transformation des îlots orientés (001) en (111) mais une cristallisation importante de toute la partie amorphe en Ge orienté (111) (② fig. IV.21). Ceci est visible notamment sur la courbe d'intensité totale diffractée qui croît à partir de 350 °C . On peut noter aussi à cette température deux autres effets. D'une part, la quantité totale de Ge commence à décroître (courbe noire (e) fig. IV.20) indiquant un début d'évaporation du Ge de la surface et, d'autre part, un rapport volume/interface qui diminue (courbe (d) fig. IV.20) indiquant un démouillage global du dépôt de Ge.

Dans la plage de température 4 ($T \in [400;450\text{ °C}]$), le système se stabilise. On n'observe aucun changement majeur. Le Ge est majoritairement cristallin orienté $\text{Ge}(001)$ et $\text{Ge}(111)$. Même les effets de démouillage et désorption semblent atteindre un palier.

À partir de 450 °C , on observe juste la désorption des îlots orientés (111) (③ fig. IV.21) accompagnée d'un important démouillage.

Enfin, au-delà de 580 °C , toutes les taches de Bragg associées aux orientations (111) et (001) restantes voient leur intensité chuter. De même, les pics de photoémission disparaissent et la quantité totale de Ge indique une complète évaporation du Ge. Aucun effet franc sur la courbe Ge^0/Ge^i ne semblent indiquer de démouillage. La désorption à cette température est donc liée essentiellement à la liaison Ge-Ge (④ sur la fig. IV.21). L'intensité totale diffractée indique un maximum à la fin de l'expérience car la disparition complète du Ge laisse apparaître au RHEED les lignes de diffraction du substrat cristallin.

IV.2.3 Bilan des expériences de désorption et discussions

Ces deux expériences de désorption observé *in situ* en photoémission (XPS) et par diffraction électronique (RHEED) nous ont permis de faire le lien entre chimie d'interface et orientation cristalline du dépôt de Ge.

- Nous avons clairement identifié les environnements chimiques d'interface de chaque orientations cristallines du Ge : Ge^+ pour les îlots Ge(111) ; Ge^{2+} pour les îlots Ge(001) et Ge^{3+} pour les îlots Ge(110).
- Les îlots Ge(111) sont stables sur une très large gamme de températures. Cette observation est étonnante car l'absence de véritable relation d'épitaxie (cf. IV.1.5) pour ces îlots donne à penser que leur énergie d'adhésion est faible. Cependant, le fort démouillage du dépôt lors de la formation des îlots (111) ② suggère que les surfaces libres de ces îlots sont énergétiquement plus favorables que pour les îlots orientés (001). En considérant cette hypothèse, on comprend alors que les îlots (111) sont stabilisés par la faible énergie de leur surface. Cette constatation nous invite à étudier davantage la question de la forme générale des îlots et de leurs énergies de facettes. Ceci est l'objet de la partie IV.3.
- Les îlots orientés (111) désorbent plus tôt ③ que les îlots orientés (001) ④. Ceci confirme la plus forte adhésion des îlots (001) sur STO.

Ces résultats peuvent être comparés aux orientations cristallines obtenues par croissance en fonction de la température du substrat (cf. section IV.1.1).

La croissance de Ge sur STO à basse température (300 °C) montrait un dépôt dense avec des îlots petits et orientés (001) (voir figure IV.2). À l'inverse, la plus haute température (400 °C) favorise des îlots plus gros et un dépôt globalement moins dense et majoritairement orienté (111).

Ces résultats sont cohérents avec l'hypothèse d'îlots (001) montrant une forte adhésion et d'îlots (111) stabilisés par une forte énergie de surface libre. A basse température, la petite taille des îlots favorise les effets d'interface car la quantité de surface libre est faible. Les îlots (001) sont donc majoritaires. A plus haute température, les îlots plus gros avec beaucoup de surfaces libres seront plus stables dans une orientation (111) car présentant des facettes énergétiquement plus favorables. À très haute température, enfin, les importants effets de désorption, des îlots (111) notamment, rééquilibrent les quantités relatives d'îlots orientés (111) et (001) et donnent un dépôt mélangé.

IV.2.4 Énergies d'activation des processus liés à la désorption de Ge

Les expériences de désorption programmée en température ont pour but de mettre en évidence les phénomènes cinétiques de désorption d'une entité d'une surface. En particulier, les phénomènes d'adsorption et de désorption ont été étudiés et formalisés par Polanyi¹⁷⁰ en 1931. En considérant une faible couverture de la surface, la loi dite de Polanyi-Wigner est fréquemment utilisée pour évaluer les paramètres énergétiques et cinétiques d'un phénomène de désorption¹⁷¹⁻¹⁷³.

Le taux de désorption R_{des} vaut

$$R_{des} = -\frac{d\theta}{dt} = \nu\theta^n e^{-\frac{E_{des}}{kT}}, \quad (IV.1)$$

avec θ le taux de couverture de la surface en matériau qui désorbe, ν la fréquence de désorption, E_{des} l'énergie d'activation, k la constante de Boltzmann et T la température. En théorie, ν et E_{des} dépendent de la couverture de la surface mais en considérant une très faible quantité de matière, nous ferons l'approximation ν et E_{des} constantes. De plus, cette très faible quantité de matière nous permet de supposer que le dépôt se présente sous la forme d'une faible densité d'îlots (voir la section IV.1.2) que l'on peut donc considérer indépendamment les uns des autres. Le processus de désorption se fait sans réaction de surface, nous considérerons donc par la suite des phénomènes cinétiques d'ordre 1 (c'est-à-dire $n=1$ dans l'équation IV.1). Ainsi, en traçant les courbes $\frac{1}{\theta} \cdot \frac{d\theta}{dt}$ on peut mesurer directement l'énergie d'activation de la désorption.

Dans notre cas, quatre phénomènes se passent simultanément ou l'un après l'autre pendant le processus complet de montée en température. Entre 250 °C et 350 °C, les îlots orientés (110) (d'interface Ge^{3+}) se transforment en îlots orientés (001) (d'interface Ge^{2+}) (① sur la fig. IV.21). Entre 350 °C et 400 °C, il y a simultanément cristallisation de l'environnement amorphe majoritairement Ge^{2+} en îlots (111) (Ge^+) et démouillage et désorption (cf. ② fig. IV.21). Enfin, au-delà de 450 °C et 580 °C, les désorptions des îlots (111) puis (001) font disparaître les environnements Ge^+ et Ge^{2+} (cf. ③ et ④ fig. IV.21).

Nous généralisons la formule de Polanyi-Wigner à tous ces phénomènes pour mettre en évidence des énergies d'activation de toutes ces transformations du système.

Dans un premier temps, l'évolution de la composante brute Ge^{3+} du niveau de cœur Ge3d donne directement une information sur la transformation $Ge^{3+} \rightarrow Ge^{2+}$ en exploitant la courbe $\frac{1}{Ge^{3+}} \cdot \frac{dGe^{3+}}{dt}$ entre 250 °C et 350 °C. En effet, dans cette gamme de température, c'est le seul phénomène qui entre en jeu.

On a donc

$$\frac{dGe^{3+}}{dt} = -\nu_{32} Ge^{3+} e^{-\frac{E_{32}}{kT}}, \quad (IV.2)$$

avec E_{32} , l'énergie d'activation de la transformation des îlots (110) en îlots (001).

De même, la désorption totale du Ge restant au delà de 580 °C peut être étudiée via l'évolution du pic $Ge3d^{total}$ total pour $T > 580$ °C (cf. fig. IV.20) :

$$\frac{dGe^{total}}{dt} = -\nu_{00} Ge^{total} e^{-\frac{E_{00}}{kT}}, \quad (IV.3)$$

avec E_{00} l'énergie d'activation de la désorption des derniers îlots Ge^{2+} au-delà de 580 °C.

Enfin, les îlots orientés (111) étant les seuls à désorber entre 450 °C et 580 °C, l'équation

$$\frac{dGe^+}{dt} = -\nu_{10}Ge^+e^{-\frac{E_{10}}{kT}} \quad (IV.4)$$

est valable, à ces températures, avec E_{10} l'énergie d'activation de la désorption des îlots (111).

En revanche, entre 250 °C et 350 °C, le phénomène de cristallisation s'accompagne de désorption et démouillage ainsi que de la fin de la transformation $Ge^{3+} \rightarrow Ge^{2+}$. La composante Ge3d totale, dans cet intervalle nous donne une information sur la désorption qui s'opère dans cette gamme de température. Le bilan de toutes les composantes qui interviennent entre 350 °C et 400 °C donne l'équation suivante :

$$\begin{aligned} \frac{dGe^{2+}}{dt} + \frac{dGe^{3+}}{dt} - \frac{dGe^{total}}{dt} &= -\nu_{21}Ge^{2+}e^{-\frac{E_{21}}{kT}}, \\ \text{avec } \frac{dGe^{total}}{dt} &= -\nu_{20}Ge^{2+}e^{-\frac{E_{20}}{kT}}, \end{aligned} \quad (IV.5)$$

avec les énergies d'activation E_{21} pour la cristallisation (accompagnée de la transformation de l'interface Ge^{2+} en Ge^+) et E_{20} pour le phénomène de désorption du Ge amorphe dans cette même gamme de température ($T \in \{250; 350 \text{ °C}\}$).

Les résultats de ces calculs sont rassemblés dans le tableau IV.1. Il est pertinent de noter immédiatement la différence d'énergie d'activation entre les phénomènes de désorption finale du Ge c'est-à-dire la désorption des îlots orientés (001) et la désorption des îlots orientés (111). En effet, l'énergie d'activation de la désorption du Ge ($E_{00} \simeq 2,8 \text{ eV}$) est plus de 15 fois supérieure à l'énergie d'activation de la désorption de l'interface Ge^+ ($E_{20} \simeq 0,17 \text{ eV}$). Comme le phénomène de désorption au-delà de 580 °C est total, on peut considérer que ce sont les liaisons Ge-Ge qui sont brisées à cette température en plus de l'interface Ge^{2+} des îlots (001). L'énergie $E_{00} \simeq 2,8 \text{ eV}$ peut être comparée à l'énergie de liaison Ge-Ge que nous avons évoquée précédemment (cf. chapitre I.5.2) $E_{Ge-Ge} = 1,8 \text{ eV}$ et qui est nettement inférieure.

		énergie d'activation E (en meV)
$Ge^{3+} \rightarrow Ge^{2+}$	①	$E_{32} = 640 \pm 45$
$Ge^{2+} \rightarrow Ge^+$	②	$E_{21} = 1030 \pm 108$
désorption Ge amorphe	②	$E_{20} = 1060 \pm 163$
désorption Ge^+	③	$E_{10} = 172 \pm 37$
désorption Ge^0	④	$E_{00} = 2800 \pm 175$

TABLE IV.1 – Énergies d'activation des différents phénomènes mis en jeu lors du recuit de Ge/STO.

Par ailleurs, les relativement fortes énergies d'activation ($E_{21} \simeq E_{20} \simeq 1$ eV) de la cristallisation du dépôt amorphe d'interface Ge^{2+} en îlots orientés (111) et de la désorption concomitante d'une partie du dépôt (phénomène ② tab. IV.1 et fig. IV.21) renforcent cette idée : il est énergétiquement aussi favorable pour le Ge amorphe de transformer une interface Ge^{2+} en interface Ge^+ que de désorber. Ceci confirme que l'interface des îlots (001) est forte puisque l'énergie d'activation nécessaire pour briser l'interface Ge^{2+} est élevée.

Enfin, dans le même ordre d'idée, l'énergie d'activation de la transformation d'îlots de Ge présentant une interface Ge^{3+} en îlots présentant une interface Ge^{2+} est relativement faible (de l'ordre de 0,64 eV).

Par ailleurs, l'environnement Ge^+ a été identifié comme correspondant à l'interface des îlots Ge(111), c'est-à-dire correspondant à des atomes de Ge d'interface ne formant qu'une liaison Ge-O avec le substrat. L'énergie d'activation associée à la désorption des îlots (111), $E_{10} = 0,17$ eV, est donc une estimation de l'énergie d'une liaison Ge-O. Cependant, cette estimation de l'énergie d'adhésion des îlots (111) est probablement sous évaluée. D'une part, les atomes qui désorbent sont des atomes de « bord » d'îlot donc à proximité immédiate des surfaces libres. Ils n'ont donc probablement pas la même énergie d'adhésion que les atomes du « centre » de l'interface. D'autre part, un phénomène de diffusion s'opère aussi probablement vers les îlots (001) plus stables. L'énergie d'activation de la désorption des îlots (111) est donc probablement inférieure à l'énergie d'adhésion de ces îlots.

IV.3 Morphologies et orientations

La forme d'un cristal est fortement dépendante de l'énergie de ses facettes. Cette assertion a été mise en forme par Wulff⁷ au début du XX^e et complétée par KaisheW dans les années 50^{8, 174} qui y a ajouté l'influence d'une interface. Le théorème de Wulff-KaisheW permet donc aujourd'hui, à partir de la forme d'un dépôt, de mettre en relation ses énergies de surface et d'interface. C'est donc un modèle particulièrement intéressant pour étudier des systèmes épitaxiés, notamment selon le mode de croissance Volmer-Weber. Récemment, les travaux de Müller et Kern¹⁷⁵ ont permis de revisiter le théorème de Wulff-KaisheW en prenant en compte les effets de contrainte dans l'îlot. Cependant, nous négligerons, dans notre étude, ces effets.

IV.3.1 Applications du théorème de Wulff-KaisheW aux îlots de Ge

IV.3.1.1 Théorème de Wulff-KaisheW

La construction de Wulff donne la forme stable d'un îlot à partir de l'énergie de ses facettes cristallines. Inversement, à partir de l'énergie des facettes d'un îlot et de la forme de cette îlot, le théorème de Wulff-

Kaishew permet de déterminer l'énergie d'adhésion de cet îlot selon la formule

$$\beta = \left(1 - \frac{h_{AB}}{h_i}\right)\gamma_i. \quad (\text{IV.6})$$

Dans cette formule γ_i est l'énergie surfacique d'une facette de l'îlot et h_i et h_{AB} les distances, respectivement, de cette facette et de l'interface, au point dit de Wulff, noté ici O (voir figure IV.22).

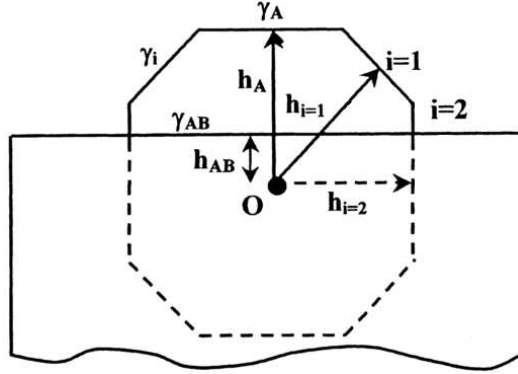


FIGURE IV.22 – Principe de la construction de Wulff¹⁷⁵. Le point O répond au critère de Wulff formalisé par l'équation IV.7.

Le point O de l'îlot peut être trouvé à l'aide de la construction de Wulff qui stipule formellement que

$$\frac{h_i}{\gamma_i} = \text{constante}. \quad (\text{IV.7})$$

Dans la formule de Wulff-Kaishew, la distance h_{AB} est une valeur algébrique. Elle est positive si le point O du centre de l'îlot est placé au dessus de l'interface. Ceci implique, par la formule IV.6, que $\beta < \gamma_i$, et donc, que l'énergie d'adhésion est inférieure à l'énergie de surface de l'îlot. A l'inverse, si le point O est placé sous l'interface, la valeur h_{AB} est comptée négativement. On a alors, $\beta > \gamma_i$. L'énergie d'adhésion est supérieure à l'énergie de surface libre et on observe un fort mouillage de l'îlot.

IV.3.1.2 Énergies surfaciques du Ge

L'énergie surfacique d'un matériau correspond au coût de formation de cette surface, elle est donc fortement dépendante de l'état de cette surface et en particulier du plan cristallographique dont elle est composée, de la relaxation ou des reconstructions de surface voire des effets d'adsorption de particules étrangères. Dans une première approximation, on peut considérer que cette énergie de surface est proportionnelle au nombre de liaisons pendantes du matériau. Dans un article de 2009¹⁷⁶, Robinson *et al.* résumait d'ailleurs d'une manière très générale la relation entre énergies de plans cristallographiques différents comme suit : $\gamma_{111} < \gamma_{113} < \gamma_{001} < \gamma_{110}$ pour les matériaux de structure Zinc Blende.

Dernièrement, des calculs *ab initio* de DFT ont été effectués par l'équipe de Stekolnikov en Allemagne sur les énergies de surface des matériaux de la colonne IV (diamant, silicium, germanium). Les résultats de ces travaux^{177,178} sont repris dans le tableau IV.2. On constate que pour les facettes non relaxées, les plans {111} présentent l'énergie la plus basse, la formation de facettes {100} étant alors bien plus coûteuse en énergie.

facette	{111}	{110}	{100}	{311}
énergie	1,32	1,51	1,71	1,61

TABLE IV.2 – Énergies surfaciques γ (en J/m²) des différentes facettes possibles du Ge pour des surfaces non relaxées¹⁷⁷.

IV.3.1.3 Détermination de l'énergie d'adhésion de Ge(001) et Ge(111)

Une étude selon les critères de Wulff d'un dépôt s'attache à la forme des îlots mais aussi à sa structure cristalline (en particulier, on cherche à connaître avec précision quelles sont les facettes développées par ce dépôt). Le TEM se révèle clairement la méthode la plus intéressante pour réaliser une telle étude.

Des images de microscopie électronique en transmission ont été réalisées en collaboration avec L. Largeau du Laboratoire de Photonique et Nanostructures (LPN), partenaire du projet COMPHETI. Il dispose d'un microscope STEM-HAADF (Jeol 2200FS) équipé d'un correcteur d'aberrations sphériques permettant de faire des images avec une résolution spatiale subnanométrique.

Un échantillon de 12 MC de Ge/STO a été préparé par épitaxie par jet moléculaire à une température de 500 °C et une vitesse de dépôt de 5×10^{-2} Å/min. Les techniques de caractérisations structurales *in situ* (RHEED) et *ex situ* (RX) ont révélé un dépôt orienté (111) hors plan. D'autre part, un échantillon de 8 MC de Ge déposées sur un substrat de STO porté à 300 °C à une vitesse de 1,5 Å/min a révélé, par diffraction de rayons X, un dépôt complètement orienté (001).

Ces deux échantillons ont fait l'objet d'une étude par microscopie électronique en transmission et deux images sont présentées figure IV.23. Précisons que ces images ont été sélectionnées au milieu d'une importante quantité d'images et que les îlots ainsi montrés présentent une forme commune parmi les îlots observés sur chacun de ces échantillons. On fait donc la supposition que ces formes générales correspondent chacune respectivement à un état d'équilibre des systèmes Ge(001)/STO et Ge(111)/STO. D'autre part, on néglige le champs de contrainte dans ces îlots en supposant que le désaccord de maille est accommodé par un système confiné à l'interface (voir le chapitre V). Nous pouvons donc appliquer le théorème de Wulff-Kaishew.

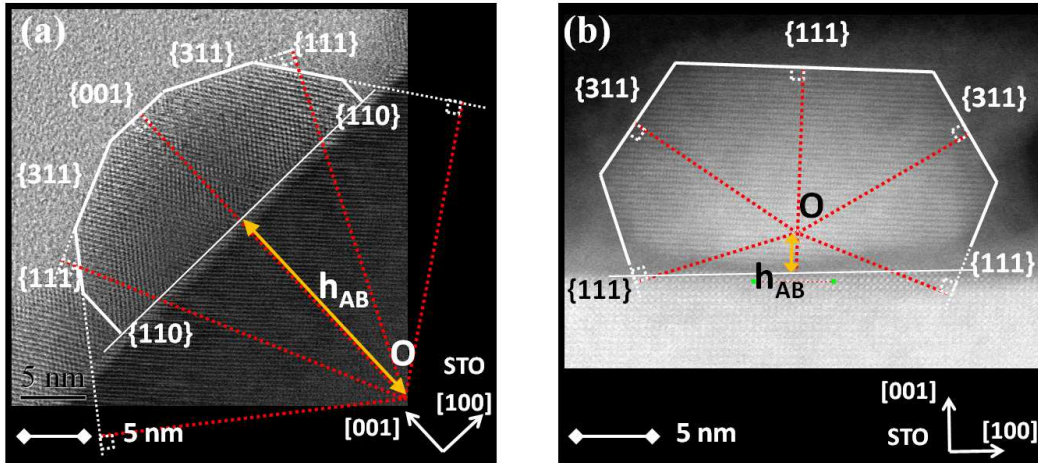


FIGURE IV.23 – Images STEM (a) en champs clair d'un îlot de Ge(001)/STO(001) et (b) HAADF d'un îlot de Ge(111)/STO(001) réalisées au LPN. Les lignes blanches repèrent les facettes des îlots et les lignes pointillées rouges correspondent à la construction de Wulff. L'orientation du substrat de STO est indiquée en bas à droite.

Une première observation montre des îlots clairement facettés. La transformée de Fourier de ces images a permis de confirmer l'orientation cristalline (001) pour l'îlot (a) et (111) pour l'îlot de l'image (b). À l'aide de la transformée de Fourier, et en mesurant les angles entre les différentes faces de ces îlots, les facettes ont pu être indexées et sont majoritairement $\{111\}$ et $\{311\}$. Le sommet de l'îlot correspondant à la direction de croissance, on retrouve une facette $\{001\}$ (a) et $\{111\}$ (b) selon les cas.

La principale difficulté de ce travail vient du fait que les îlots sont des structures tri-dimensionnelles et nous ne disposons pour les observer que de ces images TEM. On ignore donc si cette indexation des bords de l'îlot correspond bien à des facettes et non à des arêtes. Seule des vues planes de ces échantillons pourraient nous le confirmer. En l'absence de cette information, nous considérerons bien ces indexations comme les facettes des îlots.

La construction de Wulff appliquée à chacun de ces îlots (lignes pointillées rouges sur la figure IV.23) permet de localiser le point O et de mesurer la distance h_{AB} . La différence entre les deux orientations cristallines est alors évidente. L'îlot orienté (001) adhère beaucoup à la surface du STO et le centre O de la construction de Wulff est sous l'interface Ge-STO (cf. (a) figure IV.23). Pour l'îlot orienté (111), le centre de la construction est situé au dessus de la surface. De plus, la largeur maximale de l'îlot est située bien au-dessus de la surface de STO. Tout cela indique une plus faible adhésion de Ge(111) sur STO.

En prenant les valeurs d'énergie de surface des différentes facettes calculées par l'équipe de Stekelnikov (cf. figure IV.2), la formule de Wulff-Kaishew (IV.6) nous donne, respectivement, comme énergie d'adhésion de Ge(001)/STO(001) et de Ge(111)/STO(111), $E_{(001)} = 2,76 \text{ J/m}^2$ et $E_{(111)} = 0,98 \text{ J/m}^2$. Cette valeur est une énergie d'adhésion. Pour déterminer l'énergie de liaison par atome, il faut la diviser par deux et la ramener au nombre d'atomes par unité de surface, à l'interface.

On a alors :

- $E_{(001)} = 1,18$ eV
- $E_{(111)} = 0,48$ eV.

Ces résultats confirment nettement ce que les caractérisations précédentes suggéraient.

Les relations d'épitaxie, identifiées dans la section IV.1.4, entre Ge et STO montraient des îlots (001) avec une relation d'épitaxie claire avec le substrat dans les deux directions du plan. A l'inverse, pour les îlots orientés (111), aucune coïncidence entre les réseaux du Ge et du STO n'a pu être trouvée. De plus, ces îlots (111) montrent une texture de fibre qui confirme cette faible relation épitaxiale entre Ge et STO. L'énergie d'adhésion bien plus faible pour les îlots Ge(111)/STO(001) corrobore cette conclusion.

De plus, la valeur un peu plus de deux fois plus importante, de l'énergie d'adhésion du Ge, ramenée par atome de Ge d'interface, pour les îlots (001) par rapport aux îlots (111), est en adéquation avec l'environnement local des atomes de Ge dans chacune des deux configurations. Les atomes de Ge d'interface des îlots orientés (111) sont liés à un oxygène de surface de STO alors que dans les îlots orientés (001), les atomes d'interface présentent deux liaisons chimiques Ge-O (cf. figures IV.14 et IV.15).

En ce qui concerne les îlots (111), les expériences de désorption présentées précédemment (cf. section IV.2.2) montraient un fort démouillage du dépôt, concomitant à la formation de cette orientation cristalline dans le dépôt de Ge, qui suggérait que les îlots de ce type sont davantage stabilisés par leurs surfaces libres que par leur énergie d'adhésion. Là encore, les images TEM confirment la forte propension des îlots (111) à démouiller par rapport aux îlots orientés (001). Les surfaces de ces îlots sont, par ailleurs, entièrement composées de facettes {111} et {311}, contrairement aux îlots (001) qui développent des facettes {001} et {110} nettement moins favorables en terme d'énergies surfaciques (cf. figure IV.2).

En revanche, la comparaison avec l'énergie d'activation de la désorption des îlots (111) $E_{10} = 0,17$ eV (cf. section IV.2.4) ne donne pas d'information claire. L'énergie de liaison, par atome d'interface, obtenue par application du critère de Wulff-Kaishew, $E_{(111)} = 0,48$ eV, est presque trois fois plus élevée. Ceci confirme, comme nous l'avons discuté précédemment, que l'énergie d'activation estimée pour le phénomène de désorption ne caractérise pas exactement l'adhésion des îlots (111) mais sous estime cette valeur.

IV.3.2 Comparaison avec le système InP/STO

Sur la base de ces résultats, une comparaison avec le système InP/STO est possible. Deux échantillons de 3 MC d'InP/STO/Si ont été préparés par MBE, l'un à 400 °C et l'autre à 450 °C. Le RHEED, pendant la croissance, indiquant une croissance d'îlots orientés (001) pour le premier et (111) pour le second.

Chacun de ces échantillons est alors étudié par HRTEM sur le Topcon du CLyM, à Lyon. Une image de chaque échantillon est présentée figure IV.24. En faisant les mêmes suppositions que pour le système Ge/STO (cf. section IV.3.1.3), le théorème de Wulff-Kaishew est appliqué.

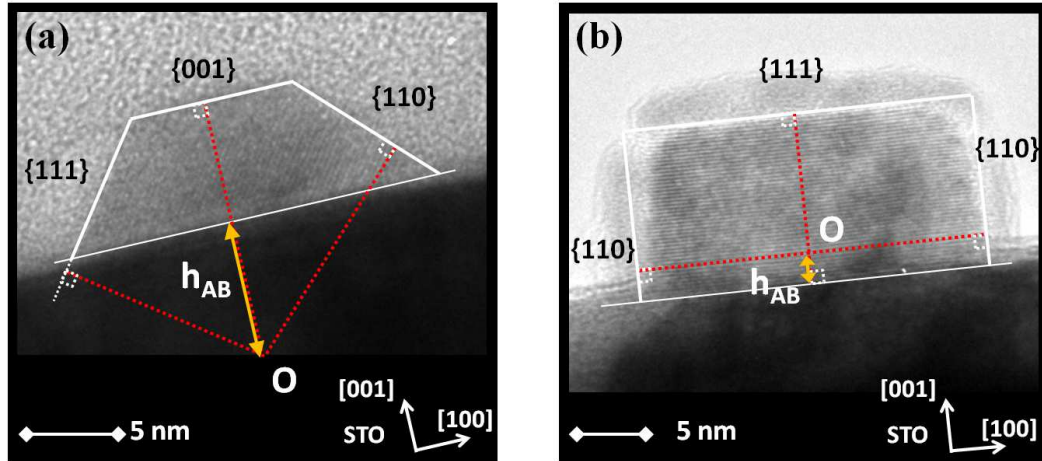


FIGURE IV.24 – Images HRTEM (a) d’un îlot d’InP(001)/STO(001)/Si(001) et (b) d’InP(111)/STO(001)/Si(001) réalisées au CLyM en collaboration avec N. P. Blanchard. Les lignes blanches repèrent les facettes des îlots et les lignes pointillées rouges correspondent à la construction de Wulff. L’orientation de la couche de STO est indiquée en bas à droite.

On y voit, là encore, d’importantes différences entre les deux types d’îlots. Les îlots orientés (001) (voir (a) fig. IV.24) semblent adhérer davantage que les îlots (111). Le centre de la construction de Wulff est sous l’interface. L’îlot présente des facettes {111} et {110} et un sommet {001}. À l’inverse, l’îlot (111) montre uniquement des facettes {110} et un sommet {111}. Le centre de la construction de Wulff est situé dans l’îlot, au-dessus de l’interface.

Les surfaces libres de l’InP ne présentent pas les mêmes facettes cristallographiques stables que le Ge. En particulier, la facette {311} n’est pas une des facettes de plus basse énergie. L’énergie des facettes des III-V ont fait l’objet de calculs par l’équipe de Pehlke^{179,180} de l’université de Munich. Les résultats, pour les facettes {111}, {110} et {001} de l’InP, sont rassemblés dans le tableau IV.3.

Pour les facettes de type {111}, on considérera la terminaison P, étant donné l’environnement riche en P dans lequel se trouve l’échantillon pendant la croissance d’InP par MBE.

facette	{110}	{100}	{111}-In	{111}-P
énergie	0,88	0,99	0,99	0,70

TABLE IV.3 – Énergies surfacique γ (en J/m^2) des différentes facettes possibles de l’InP pour des surfaces relaxées présentant l’énergie la plus basse (à partir des travaux de Pehlke *et al.*¹⁸⁰).

De la même manière que précédemment, à partir de ces énergies de facettes et de la construction de Wulff, l'énergie d'adhésion de ces deux types d'îlots est calculée. Les îlots de type (001) ont une énergie d'adhésion de $E_{(001)} = 1,76 \text{ J/m}^2$ et les îlots orientés (111), $E_{(111)} = 0,50 \text{ J/m}^2$. Ramené aux nombres d'atomes par unité de surface, on trouve l'énergie de liaison par atome :

- $E_{(001)} = 0,95 \text{ eV}$
- $E_{(111)} = 0,22 \text{ eV}$.

Comme pour le Ge, les îlots orientés (001) ont une énergie d'adhésion nettement plus importante.

En revanche, nous trouvons globalement pour l'InP des énergies d'adhésion bien plus faible que pour le Ge alors que la simple comparaison des enthalpies de formation des oxydes stables d'In et de Ge laissait plutôt supposer l'inverse (cf. I.5.2).

En effet, l'oxyde In_2O_3 a une enthalpie libre de formation bien plus négative que celle du GeO_2 , ce qui laisse supposer une énergie de liaison In-O plus importante que la liaison Ge-O. Cependant, la différence de forme cristalline entre ces éléments pourrait être un élément de réponse.

Dans la forme bixbyite de l' In_2O_3 , la configuration géométrique dans laquelle se trouve l'In (environnement octaédrique) est très éloignée de celle, tétraédrique, que l'on trouve dans l'InP, y compris à l'interface. L'oxyde de Ge, GeO_2 , a une forme cristalline qui place l'atome de Ge dans une configuration tétraédrique, tout comme dans le Ge pur.

Il est donc difficile de comparer les énergies de liaisons entre Ge et In d'une part et STO, et d'autre part, les énergies de liaisons In-O et Ge-O dans leurs oxydes respectifs.

De plus, la comparaison entre les résultats obtenus sur les îlots d'InP/STO/Si et ceux de Ge/STO, est, elle aussi sujette à discussion. En effet, nos calculs sont basés sur des énergies de facettes qui n'ont pas été calculées de la même manière dans le cas de l'InP par l'équipe de Pehlke que dans le cas du Ge par l'équipe de Stekelnikov.

Ces calculs numériques d'énergies de surface pouvant présenter certaines variations d'une étude à l'autre, il paraît difficile de comparer quantitativement les résultats d'énergies d'adhésion de l'InP et du Ge.

En conclusion de cette étude, à l'aide du critère de Wulff, les énergies d'adhésion d'îlots d'InP et de Ge orientés (001) et (111) ont pu être estimées et ont montré clairement la plus forte adhésion des îlots (001), dans les deux cas. Ces résultats corroborent les résultats expérimentaux concernant la forme, l'orientation cristalline et la désorption des îlots.

IV.4 Conclusion

L'étude simultanée des orientations cristallines des cristaux de Ge sur STO ainsi que de la chimie d'interface des dépôts de Ge nous a permis de comprendre les liens étroits entre liaisons d'interface et orientation.

- Le système Ge/STO présente, en fonction de la température de dépôt, deux orientations cristallines majeures : Ge(001)/STO(001) à basse température de dépôt (300 °C) et Ge(111)/STO(001) à haute température (400 °C). L'orientation Ge(221) est rendu possible par le maillage d'îlots orienté (001), selon des plans (111).
- Toutes les orientations cristallines de Ge ont en commun une direction d'épitaxie : Ge[110]//STO[100]. Le Ge présente une axiotaxie autour de cet axe dans le plan.
- Les cristaux Ge(001)/STO(001) présentent une interface de type Ge²⁺ très stable (relation d'épitaxie claire dans le plan, forte énergie d'adhésion).
- Les cristaux Ge(111)/STO(111) montrent un environnement chimique d'interface Ge⁺. Cette interface est très faible (texture de fibre des îlots Ge(111), faible énergie d'activation de la liaison Ge⁺, démouillage par rapport aux îlots (001), faible énergie d'adhésion).
- Les îlots Ge(111) sont stabilisés par leur facilité, suivant le critère de Wulff, à former des facettes {111} très stables.

L'interface Ge(001)/STO(001) étant la plus forte et étant associée aux îlots qui adhèrent le mieux aux substrat de STO, nous nous intéresserons dans le prochain chapitre au mode d'accommodation, à cette interface, du désaccord paramétrique.

Chapitre V

Accommodation à l'interface

Ge(001)/STO(001)

V.1	Spécificité de l'interface Ge(001)/STO(001)	121
V.2	Paramètre de maille de Ge aux premiers stades de la croissance	123
V.3	Description du mode d'accommodation de Ge/STO	127
V.3.1	Modèle de Frenkel-Kontorova	127
V.3.2	Solutions du problème de Frenkel-Kontorova	128
V.3.3	Comparaison avec les résultats expérimentaux et conclusion	132
V.4	Discussion sur la croissance de semi-conducteurs sur oxydes	134
V.4.1	Conclusion sur le système Ge/STO	134
V.4.2	Solutions pour la croissance d'InP/oxydes	136
V.5	Conclusion	139

Jusqu'à présent, nous avons étudié l'influence de la surface de STO sur le dépôt cristallin et fait le lien entre les liaisons chimiques d'interface et l'orientation cristalline du Ge. Pour compléter ces études, nous nous intéressons, dans cette partie, au mode d'accommodation du désaccord paramétrique. Après avoir rappelé, dans une première section, les spécificités de l'interface Ge/STO, nous exposerons, dans une deuxième section, des résultats expérimentaux montrant l'évolution de la déformation dans les îlots de Ge dans les premiers stades de la croissance et nous développerons, par la suite, un modèle qui décrit ces résultats expérimentaux et explique le mode d'accommodation. Enfin, sur la base de ces résultats, et en reprenant les conclusions des chapitres précédents, nous discuterons plus généralement de la croissance de semi-conducteurs sur oxydes.

V.1 Spécificité de l'interface Ge(001)/STO(001)

Cinq monocouches de Ge ont été déposées à 430 °C sur un substrat de STO à une vitesse de 1,2 Å/min sur la ligne BM32 de l'ESRF et le dépôt observé en diffraction en incidence rasante. Le diagramme RHEED indique un dépôt de Ge orienté (001) hors plan et qui présente donc la relation d'épitaxie décrite précédemment (cf. section IV.1.4) : dans le plan, Ge[110]//STO[100] et Ge[-110]//STO[010] ; et hors plan, Ge[001]//STO[001]. Les réflexions 220 du Ge et 200 du STO sont mesurées et présentées sur la figure V.1.

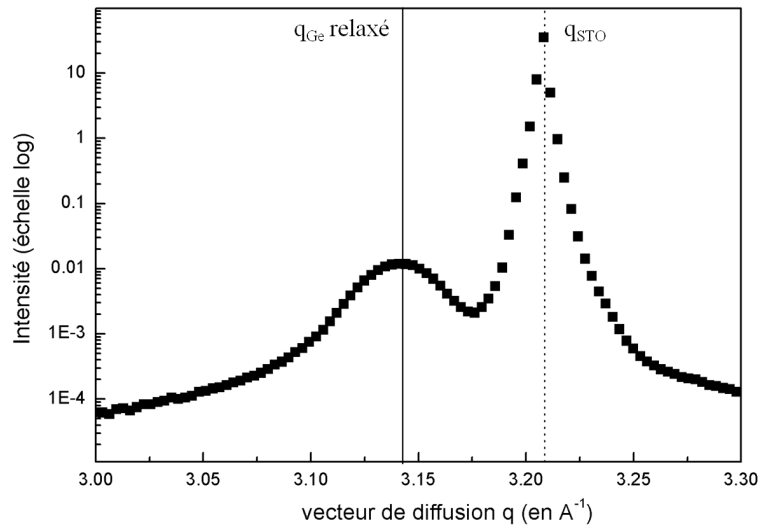


FIGURE V.1 – Réflexions 220 du Ge et 200 du STO observés en diffraction en incidence rasante sur 5MC de Ge(001)/STO(001) le long de l'axe [100] du STO. La position du pic de Ge relaxé est indiquée par une ligne verticale.

La formule de Scherrer donne une première approximation du diamètre moyen D des îlots de Ge à partir de la largeur à mi-hauteur de ce pic de diffraction. Cette formule néglige, en particulier, l'élargissement des pics de diffraction lié aux micro-déformations internes (cf. section II.3.1). Dans la formule de Williamson-Hall (cf. annexe V.5), la largeur du pic de diffraction liée au diamètre moyen des particules vaut

$$D = \frac{2\pi}{\Delta q} \quad (\text{V.1})$$

avec Δq la largeur intégrale du pic de diffraction. En première approximation, les îlots de Ge observés lors de cette expérience ont un diamètre moyen de $D=17$ nm .

Par ailleurs, la position du pic de Bragg mesuré pour la réflexion 220_{Ge} indique un dépôt complètement relaxé. Les îlots de Ge prennent donc leur paramètre de maille massif aux très petites tailles.

Des images de microscopie électronique en transmission, réalisées en collaboration avec L. Largeau du LPN, montrent des îlots sans dislocations traversantes comme généralement observées pour les systèmes standards du type semi-conducteurs/semi-conducteurs. En revanche, une étude de ces images par transformée de Fourier permet de mettre en évidence des dislocations confinées à l'interface.

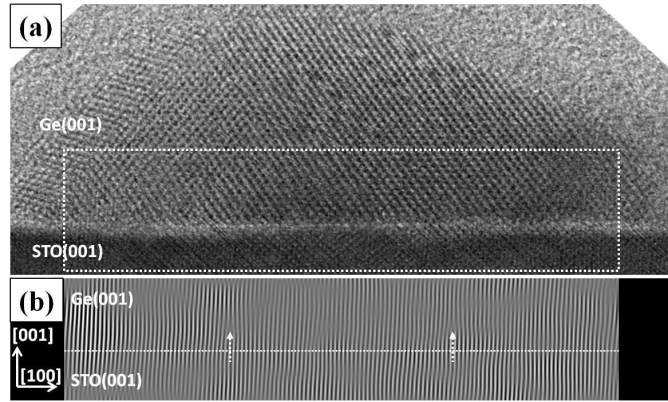


FIGURE V.2 – (a) Image de STEM en champ clair d'un îlot de Ge(001)/STO(001) réalisée au LPN et (b) la même image filtrée par transformée de Fourier pour laisser apparaître les plans verticaux STO(200) et Ge(220).

La figure V.2 montre un îlot Ge(001)/STO(001). En sélectionnant, sur la transformée de Fourier de cette image, autour de l'interface, les taches de périodicité correspondant aux plans verticaux Ge(220) et STO(200), l'image reconstituée ne laisse apparaître que les périodicités correspondant à ces plans verticaux. Les deux flèches sur la figure V.2 indiquent la présence de deux dislocations observées à l'interface pour $\simeq 150$ plans Ge(220) (=30 nm, le diamètre D de cet îlot).

Cette constatation, qui fait la particularité du système Ge/STO, est à comparer aux systèmes semblables III-V/STO, qui présentent aussi un paramètre de maille relaxé sans défauts traversants pour des tailles d'îlots relativement faible.

Dans un article publié en 2009⁴⁸, Saint-Girons *et al.* décrit un mode d'accommodation observé pour le système InP/STO. Dans ce système, présentant le même alignement cristallographique $SC\langle 110 \rangle // STO\langle 100 \rangle$, l'accommodation du désaccord paramétrique suivant cet axe est dû à la formation d'un réseau de dislocations confinées à l'interface.

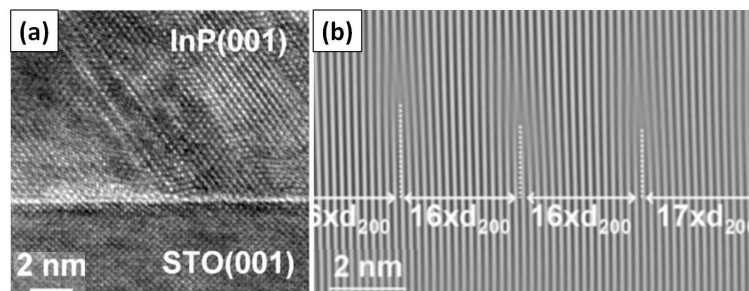


FIGURE V.3 – (a) Image HRTEM d'une interface InP/STO et (b) la même image filtrée par transformée de Fourier pour laisser apparaître les plans verticaux STO(200) et InP(220)⁴⁸.

On visualise bien sur la figure V.3, montrant une couche 2D d'InP/STO, les dislocations d'interface. Contrairement au système Ge/STO, sur lequel nous avons pu montrer des images d'îlots, cette image d'une couche bi-dimensionnelle permet de voir un réseau de dislocation complet. Pour ce système, les dislocations visibles tous les 16 (ou 17) plans InP(220) permettent d'accommoder exactement le désaccord paramétrique à cette interface, qui est de 6,27% ($\approx \frac{1}{16}$).

Pour comprendre et mettre en évidence les spécificités de ce mode d'accommodation et sa mise en place, on s'intéresse par la suite au comportement du Ge pour de très petites tailles d'îlots. On cherche, en particulier, à observer le mécanisme d'apparition des dislocations d'interface.

V.2 Paramètre de maille de Ge aux premiers stades de la croissance

Pour explorer le système Ge/STO aux très petites tailles, une expérience de croissance et mesure de diffraction en incidence rasante *in situ* a été mise en place sur l'installation INS de la ligne BM32 de l'ESRF. Cette expérience a été mise en place en collaboration avec N. Blanc, T. Zhou, V. Favre-Nicolin et G. Renaud dans le cadre de deux campagnes de mesures.

L'installation INS de la ligne BM32 de l'ESRF (voir section II.3.2.4) permet de réaliser dans le même temps un dépôt de Ge et une mesure de diffraction en incidence rasante *in-situ* et en temps réel. Le bâti est équipé d'un filament situé derrière l'échantillon pour le chauffage et d'un pyromètre à infrarouge pour la mesure de la température. Le pyromètre est réglé sur l'émissivité de l'In, le substrat de STO ayant été collé sur le porte-échantillon à l'aide d'une bille d'In.

Un substrat de STO, préparé selon la procédure décrite au chapitre III et reconstruit (2×1), est porté à 450 °C. À cette température de dépôt le Ge et le substrat de STO subissent une dilatation thermique qui modifie leur paramètre de maille relaxé ($a_{STO}^{450} = 3,91 \text{ \AA}$; $a_{Ge}^{450} = 4,011 \text{ \AA}$). Le désaccord paramétrique est donc en réalité de 2,58%.

Pour favoriser la mesure à de très petites tailles de dépôt, le Ge est déposé sur ce substrat à une vitesse faible de 0,107 Å/min. À cette vitesse de dépôt et à cette température de substrat, le diagramme RHEED indique un dépôt mêlant les orientations (001) et (111) hors plan.

L'étude en diffraction de rayons X en incidence rasante est limitée à la seule réflexion 111 du Ge(001) le long de l'azimut [110]. La mesure est réalisée en temps réel, pendant la croissance. La croissance a duré 5h pour une durée de scan de 10 min. Un tel scan permet, notamment, de mesurer le paramètre de maille dans le plan des îlots de Ge.

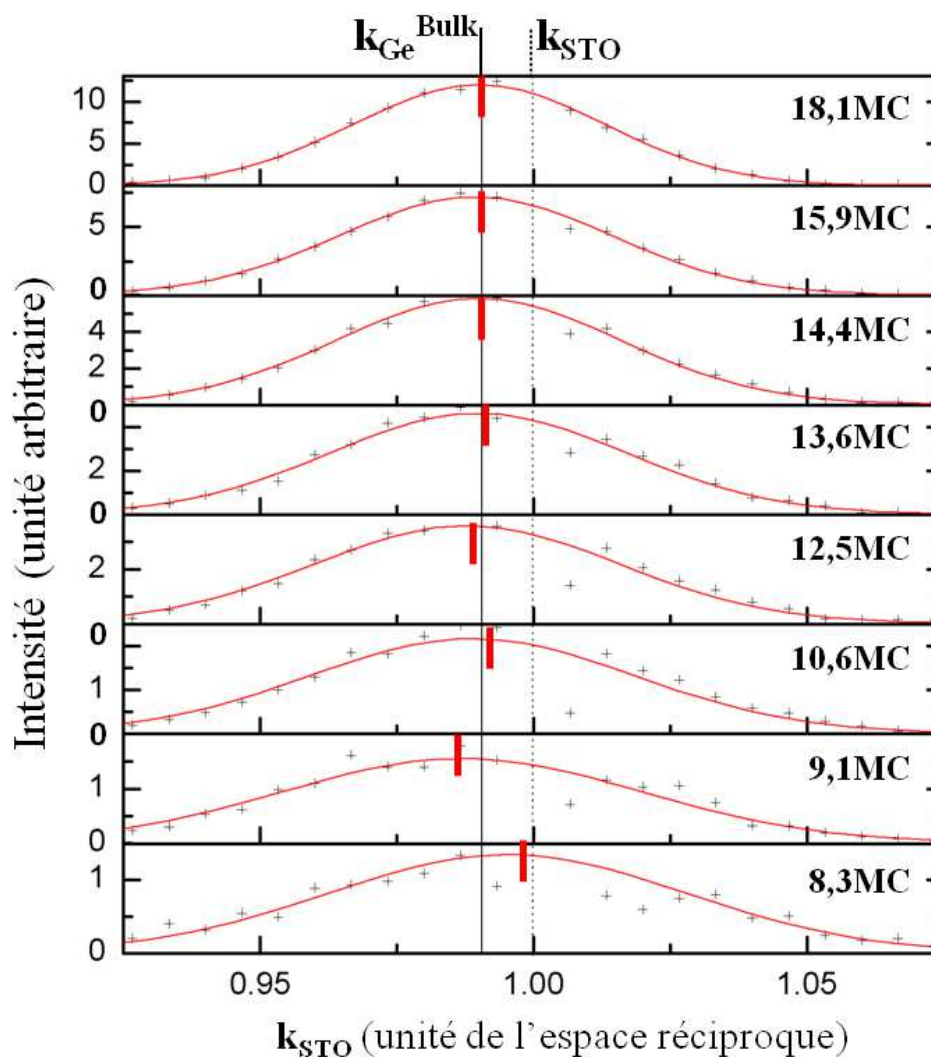


FIGURE V.4 – Scans à travers la réflexion 111 du Ge le long de l'axe [110] pendant la croissance de Ge/STO.

Une partie des courbes expérimentales est rassemblée figure V.4. La position exacte du pic de diffraction (traits rouges) et la largeur intégrale sont évaluées, par ajustement, à l'aide de fonctions pseudo-voigts (courbes rouges) à chaque instant. La couverture de la surface indiquée pour chaque mesure est une valeur indicative déterminée à partir de la vitesse de dépôt et qui néglige les effets de désorption par ailleurs très importants à cette température de dépôt. Le trait plein vertical indique la position du Ge relaxé et le trait pointillé la position correspondant au paramètre de maille du STO.

Avec la seule mesure de la réflexion 111 du Ge, il est impossible de déterminer précisément la taille des îlots de Ge par la méthode de Scherrer. La raison principale est que les effets de contraintes engendrent un élargissement des pics de diffraction. La méthode de Williamson-Hall permet de tenir compte de ces effets mais nécessite la mesure de plusieurs pics de diffraction. Cette méthode a été utilisée sur un échantillon similaire afin d'en extraire l'évolution des tailles d'îlots en fonction de la quantité de Ge déposée et de la largeur des pics. Par comparaison, nous avons déduit la taille des îlots dans l'expérience de croissance *in situ* (cf. annexe V.5).

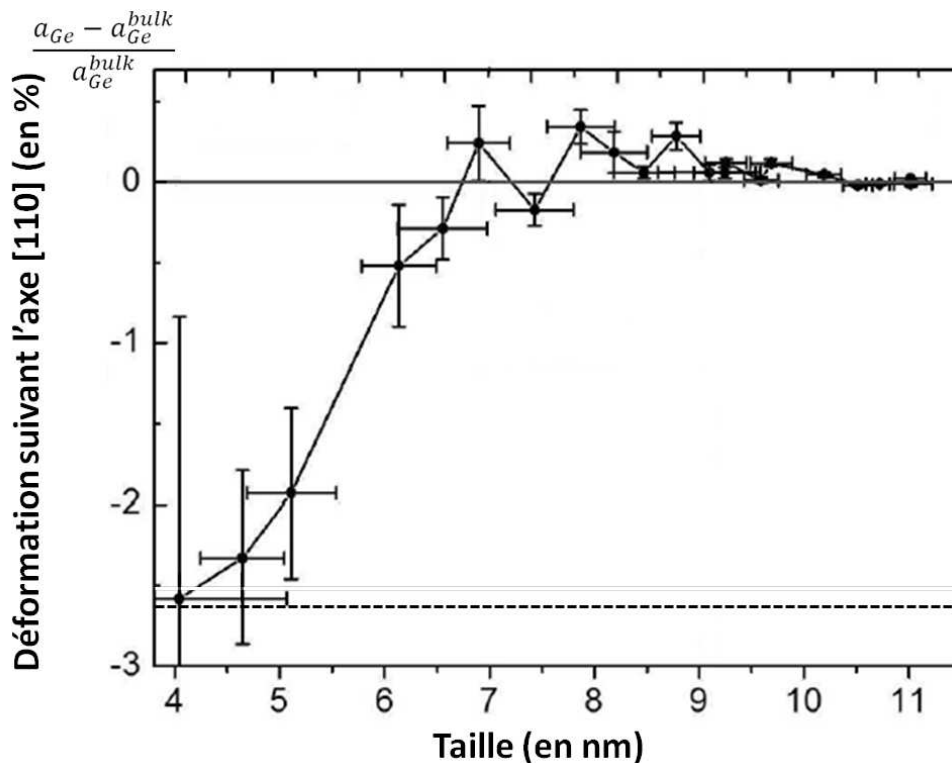


FIGURE V.5 – Évolution de la déformation moyenne dans les îlots de Ge en fonction de la taille des îlots. Les barres horizontales et verticales à chaque point de mesure donnent une indication de l'erreur expérimentale dans la mesure du paramètre de maille et de la taille des particules.

Finalement, la courbe d'évolution de la déformation moyenne des îlots, dans le plan de croissance, le long de l'axe [110], en fonction de la taille des îlots de Ge, est tracée (voir fig. V.5).

Ces valeurs sont représentatives du comportement moyen de la distribution d'îlots, et correspondent également à une moyenne de la déformation sur tout le volume de chaque îlot. Le trait plein horizontal indique la position du Ge complètement relaxé (0%) à 450° C, le trait pointillé en bas du graphique correspond à l'état pseudo-morphique (on retrouve la valeur de désaccord paramétrique 2,58%).

Le comportement du dépôt de Ge pendant la croissance des îlots peut être séparé en trois régimes à partir de la courbe de la figure V.5.

Dans un premier temps, pour des diamètres inférieurs à 4 nm, aucun signal de diffraction n'est détecté. Cela peut s'expliquer d'une part, par la faible quantité de matière, ou, d'autre part, par le fait que le diamètre correspondant à la taille critique de nucléation n'ait pas été atteint. Pour les plus petits îlots ($D \simeq 4$ nm), le Ge est complètement contraint par le substrat de STO. Jusqu'à cette taille de particule, la croissance est donc pseudo-morphique.

Pour des particules de diamètre supérieur à 10 nm, le paramètre de maille du Ge est celui d'un cristal relaxé. La déformation des îlots est nulle. Cette taille de particule est extrêmement petite pour avoir une relaxation plastique du type dislocations traversantes comme décrit par Matthews et al⁶. À titre de comparaison, dans le système $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Si}$, et à désaccord paramétrique équivalent ($x \simeq 0,4$), la première dislocation de relaxation entre quand les îlots de SiGe atteignent un diamètre de 120nm^{181,182}.

Enfin, dans la région intermédiaire (entre $D = 7$ nm et $D = 9$ nm), la déformation oscille autour de la valeur du paramètre de maille relaxé du Ge. Les îlots sont alternativement contraints en compression et en tension. Cette oscillation présente une période très courte, de l'ordre du nm.

Ces résultats expérimentaux permettent de mettre en évidence le comportement du Ge et l'évolution de la déformation en fonctions de la taille des particules. La rapidité avec laquelle le système Ge/STO relaxe, est en désaccord avec le paradigme de la croissance contrainte. Un mécanisme de relaxation différent de celui mettant en jeu de la relaxation plastique sur le modèle décrit par Matthews *et al.* est à l'origine de ce phénomène. Il s'agit de la mise en place du réseau de dislocations d'interface que nous avons décrit précédemment (cf. section V.1). Ce type de relaxation se rapproche de ce qui a pu être observé pour les systèmes Pt/MgO^{84,87,183}, Ag/MgO⁸⁶ ou GaSb/GaAs⁴⁶, et la mise en évidence d'un régime oscillatoire de la déformation aux petites tailles est, à notre connaissance, tout à fait originale. Le modèle de Frenkel-Kontorova que nous développons dans la suite a pour objectif d'expliquer, à partir de ces résultats expérimentaux, le mode d'accommodation de l'interface Ge/STO.

V.3 Description du mode d'accommodation de Ge/STO

Le modèle de Frenkel-Kontorova décrit le comportement d'une chaîne élastique de particules placée dans un potentiel périodique. Ce modèle mathématique développé en 1938 dans un article de J. Frenkel et T. Kontorova¹⁸⁴ a été repris puis appliqué à la description d'interfaces cristallines notamment par Frank et Van der Merwe dans leur article de 1949⁴ sur les dislocations d'interface.

V.3.1 Modèle de Frenkel-Kontorova

On considère un potentiel sinusoïdal infini d'amplitude w et de période a . Une chaîne de N particules reliées par des ressorts est placée dans ce champ de potentiel. Les ressorts ont une constante de raideur μ et une longueur à vide b . Les N particules sont repérées par leur position X_i ($i \in [1;N]$). La position de la première particule X_1 étant libre de varier sur une période a ($X_1 \in [0;a]$).

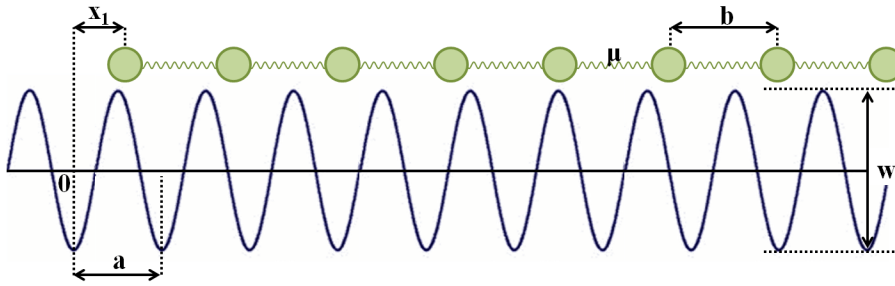


FIGURE V.6 – Schéma de principe de la situation décrite par le modèle de Frenkel-Kontorova : une chaîne élastique dans un potentiel périodique.

L'énergie totale du système ainsi défini est due aux positions relatives des particules les unes par rapport aux autres sous forme d'énergie élastique et aux positions des particules par rapport au potentiel périodique sous forme d'énergie de potentiel d'interaction.

On note pour tout i : $x_i = \frac{X_i}{a} - (i - 1)$, le déplacement de l'atome i par rapport au centre du i^e puits de potentiel du substrat. L'énergie totale du système à N particules E_N peut alors s'écrire :

$$E_N(x) = \frac{\mu a^2}{2} \left[\sum_{i=2}^N \left(x_i - x_{i-1} - \frac{b-a}{a} \right)^2 + 2 \frac{w}{\mu a^2} \sum_{i=1}^N \sin^2(\pi x_i) \right] \quad (V.2)$$

avec $\sum_{i=2}^N \left(x_i - x_{i-1} - \frac{b-a}{a} \right)^2$ énergie élastique totale dans la chaîne d'atomes et $2 \frac{w}{\mu a^2} \sum_{i=1}^N \sin^2(\pi x_i)$ l'énergie d'interaction totale entre la chaîne et le substrat.

Les positions d'équilibre de ce système correspondent aux positions stationnaires de la chaîne de particules dans le champ périodique c'est-à-dire les déplacements x_i qui annulent l'ensemble des dérivés $\frac{\partial E_N}{\partial x_i}$. Déterminer les points stationnaires de E_N revient donc à résoudre le système de N équations :

$$\begin{aligned} x_1 - x_2 + \frac{b-a}{a} + \pi \times \frac{w}{\mu a^2} \times \sin(2\pi x_1) &= 0 \\ i \in [2, N-1], -x_{i-1} + 2 \times x_i - x_{i+1} + \pi \times \frac{w}{\mu a^2} \times \sin(2\pi x_i) &= 0 \\ -x_{N-1} + x_N - \frac{b-a}{a} + \pi \times \frac{w}{\mu a^2} \times \sin(2\pi x_N) &= 0. \end{aligned} \quad (\text{V.3})$$

Un point stationnaire de E_N correspond soit à une position d'équilibre stable soit à une position d'équilibre méta-stable soit, encore, à une position d'équilibre instable du système. Ceci peut être déterminé en étudiant le signe des valeurs propres de la matrice hessienne du système (c'est-à-dire la matrice $N \times N$: $H_{i,j}(E) = \frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j}$) en ce point stationnaire.

En posant, dans le système d'équations précédent, le désaccord paramétrique $m = \frac{b-a}{a}$ et un facteur $g = \frac{w}{\mu a^2}$, alors tout le modèle de Frenkel-Kontorova n'est plus paramétré que par trois termes : m , g et N . Ce système d'équations V.3 ne peut pas être résolu de manière analytique, on utilise donc des solutions numériques pour déterminer les positions stationnaires de E_N .

V.3.2 Solutions du problème de Frenkel-Kontorova

En reprenant les notations précédentes (cf. section V.3.1), considérons la position x_1 , du premier atome de la chaîne, fixe. Alors, dans le système d'équations V.3, la première équation permet de déterminer une unique solution x_2 . Avec x_1 et x_2 , la deuxième équation du système permet de déterminer une unique valeur de x_3 et ainsi de suite jusqu'à x_N . Si la dernière équation est alors satisfaite, l'ensemble des positions $(x_1; \dots; x_N)$ est alors un point stationnaire de E_N . Ainsi, en balayant la position x_1 sur une période du substrat ($x_1 \in [0; a]$), il est possible de déterminer toutes les solutions stables et méta-stables de E_N pour une taille de chaîne N donnée et l'énergie associée à ces positions.

Le désaccord paramétrique $m = \frac{1}{\mathcal{P}}$ est fixé égal à celui du système Ge/STO à 450° C, soit 0,0258. Le paramètre g a été fixé à la valeur $g=0,023$ pour des raisons explicitées dans la suite. Nous revenons sur ce paramètre g au paragraphe V.3.3.

Le comportement du Ge que l'on cherche à comprendre correspond à des tailles de particules de 4 à 11 nm de diamètre, ce qui est équivalent, suivant un axe $\langle 110 \rangle$ du Ge, à un nombre de plans (110) successifs compris entre 10 et 30. Les principales solutions stables et méta-stables du problème de Frenkel-Kontorova, pour des chaînes de $N=10$ à $N=30$ particules sont identifiées.

Le terme μa^2 étant inconnu mais fixe, on normalise l'énergie totale du système qui devient $\frac{E_N}{\mu a^2}$. L'énergie normalisée par atome $\frac{E_N}{\mu a^2 \times N}$ est calculée pour chaque solution stable et méta-stable identifiée pour $N \in [10; 30]$. Les solutions sont regroupées sur la figure V.7. Les points noirs représentent les solutions stables et les cercles blancs les solutions méta-stables.

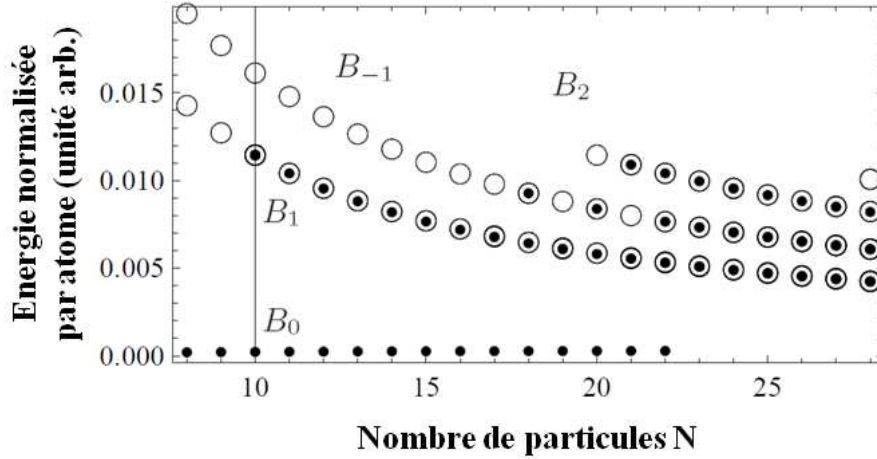


FIGURE V.7 – Solutions stables et méta-stables du modèle de Frenkel-Kontorova : énergie normalisée par atome dans la chaîne élastique pour chaque solution en fonction de la taille N de la chaîne.

L'ensemble des solutions du problème de Frenkel-Kontorova peut être séparé en 4 branches principales bien distinctes notées B_0 , B_1 , B_{-1} et B_2 .

La branche B_0 , de plus basse énergie par atome, est aussi la branche des solutions stables pour les plus petites chaînes de particules. Pour $N < 10$, les seules solutions stables correspondent à la branche B_0 .

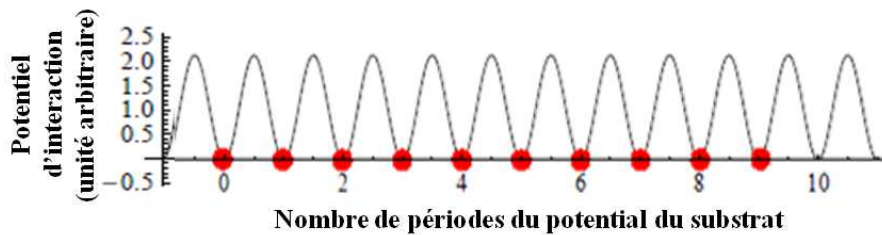


FIGURE V.8 – Exemple de solution stable pour $N=10$ de la branche B_0 des solutions du problème de Frenkel-Kontorova appliqué au système Ge/STO.

Une représentation de la solution stable de la branche B_0 pour $N=10$ est visible sur la figure V.8. On voit les particules placées régulièrement dans les puits de potentiel du substrat périodique. Cette branche correspond donc à une croissance pseudo-morphique. Le dépôt est complètement contraint par le substrat et emmagasine une énergie sous forme élastique du fait de cette contrainte.

La branche B_1 , qui devient stable à partir de $N=10$, correspond aux positions de stabilité d'une chaîne de N particules avec un unique défaut. Ce défaut induit un décalage, entre la chaîne et le substrat, d'une période en plus, ce qui conduit à disposer les N atomes de la chaîne dans $N+1$ périodes du substrat. La figure V.9 montre un exemple de la topologie de cette branche dans la situation $N=13$.

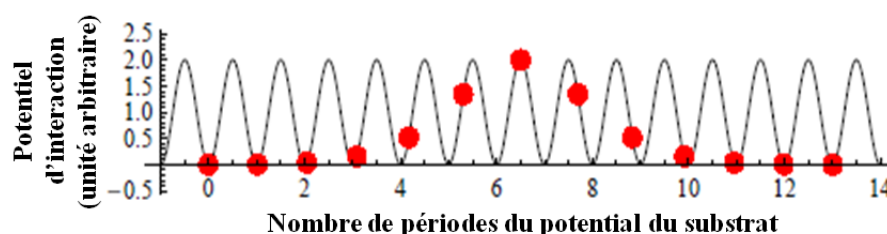


FIGURE V.9 – Exemple de solution stable pour $N=13$ de la branche B_1 des solutions du problème de Frenkel-Kontorova appliqué au système Ge/STO.

Cette solution, qui correspond à une maille du dépôt en moins par rapport au substrat, s'interprète donc comme un système avec une dislocation d'interface.

La branche B_{-1} a la particularité de correspondre à une chaîne de N particules déposées sur $N-1$ mailles du substrat, c'est-à-dire un défaut introduisant un décalage d'une maille en moins entre la chaîne et le substrat. Ceci impose donc au système une contrainte résultante négative. Le système est en compression au-delà du nécessaire pour accommoder le désaccord paramétrique, comme on le voit sur la figure V.10.

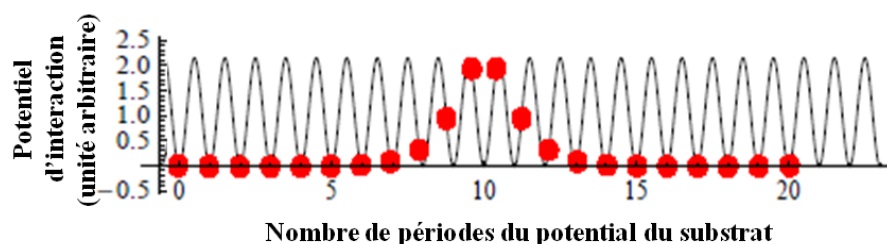


FIGURE V.10 – Exemple de solution stable pour $N=22$ de la branche B_{-1} des solutions du problème de Frenkel-Kontorova appliqué au système Ge/STO.

La stabilité de cette branche dépend de la parité de la longueur de la chaîne dans la région $[18;22]$. Pour $N \in \{18;20;22\}$, et au-delà, la chaîne est stable dans la configuration de la branche B_{-1} . Pour $N \in \{17;19;21\}$, et en-deçà, la branche B_{-1} est instable. Dans cette zone, la branche alterne donc stabilité et méta-stabilité, ce que nous interprétons comme la cause des pseudo-oscillations observées sur la figure expérimentale (fig. V.5) comme nous le discuterons plus tard dans cette section.

Enfin, la branche notée B_2 correspond à des tailles de dépôt plus importantes ($N \geq 21$). À ces tailles, le système devient potentiellement stable pour une configuration à deux dislocations bien placées dans la chaîne. La figure V.11 montre une configuration B_2 stable pour $N=22$.

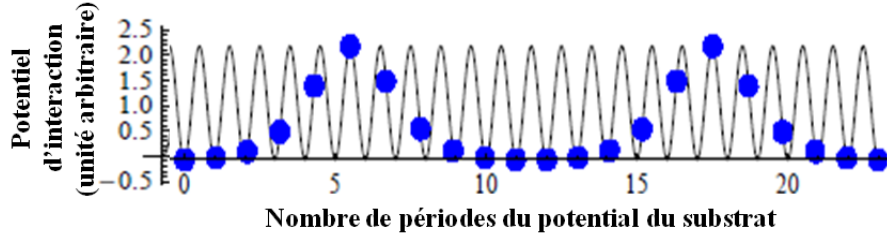


FIGURE V.11 – Exemple de solution stable pour $N=22$ de la branche B_2 des solutions du problème de Frenkel-Kontorova appliqué au système Ge/STO.

Pour chaque situation de stabilité du système, la déformation totale de la chaîne élastique, contrainte ou non, peut être calculée en fonction des déplacements x_i de toutes les particules. Les résultats sont visibles sur la figure V.12.

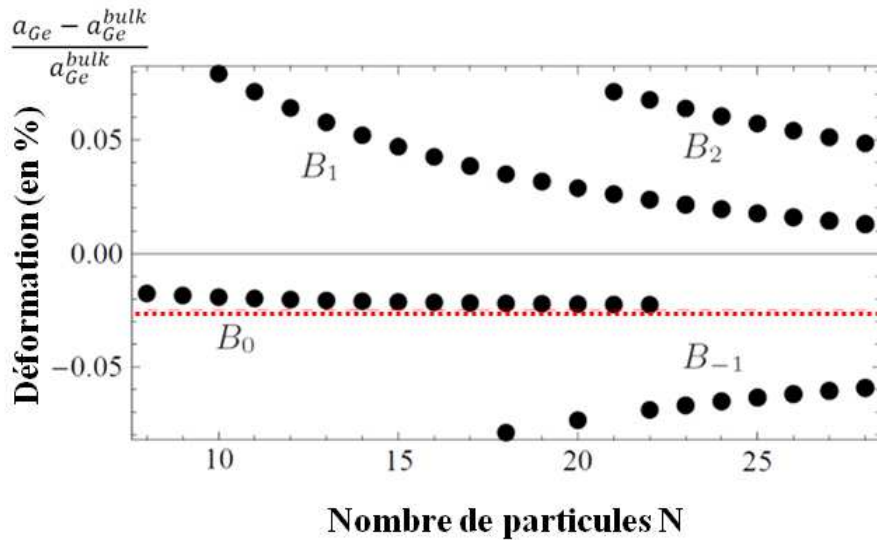


FIGURE V.12 – Solutions stables et méta-stables du modèle de Frenkel-Kontorova : déformation résultante dans la chaîne élastique pour chaque solution en fonction de la taille N de la chaîne.

La branche B_0 , correspondant bien au modèle de croissance pseudo-morphique, se retrouve naturellement avec une déformation dans la chaîne quasi-égale au désaccord paramétrique (indiqué par la ligne pointillée rouge), aux effets de relaxation élastique en bord de chaîne près. B_1 est la branche des solutions contenant une seule dislocation, la déformation globale de la chaîne tend vers 0 quand la taille de la chaîne tend vers une période de vernier ($P \simeq 41$ pour Ge/STO). Dans les chaînes de la branche B_{-1} , les N atomes sont répartis sur $N-1$ périodes du substrat, il y a donc un surcroît de contrainte.

La chaîne de particules est contrainte en compression, ce qui donne une déformation supérieure au désaccord paramétrique. Enfin, la branche B_2 correspond aux solutions à deux dislocations dans la chaîne, elle se comporte comme la branche B_1 mais avec une déformation qui tend vers 0 pour deux périodes de vernier ($2P \simeq 82$).

V.3.3 Comparaison avec les résultats expérimentaux et conclusion

Pour résoudre le système d'équations de Frenkel-Kontorova (V.3), nous avons utilisé le désaccord paramétrique m caractéristique de l'interface Ge[110]//STO[100].

Les paramètres μ et w n'interviennent pas directement dans l'établissement des solutions mais via le ratio $g = \frac{w}{\mu a^2}$. Ce dernier a été expérimentalement déterminé de manière à obtenir une solution stable non pseudo-morphique (branche B_0) pour une chaîne $N=10$ ($\Rightarrow D=6$ nm) car c'est à partir de cette taille de dépôt que le Ge commence à relaxer expérimentalement (voir figure V.5). Ainsi, tous les calculs précédents ont été effectués pour $g=0,023$.

Les courbes théoriques d'évolution de la déformation pour toutes les branches de solutions du problème de Frenkel-Kontorova (figure V.13 (b)) sont comparées à la courbe expérimentale (figure V.13 (a)) d'évolution de la déformation moyenne des îlots de Ge sur STO. Sur chaque graphe, trois cercles rouges mettent en évidence les oscillations du paramètre de maille du Ge.

La première ligne verticale rouge sur la figure V.13, à $N = 10$, indique le début de la relaxation des îlots de Ge/STO. Le paramètre g a été ajusté pour avoir la stabilité de la branche B_1 qui débute en ce point. Le processus de relaxation commence par l'existence d'un état stable avec une dislocation dans des îlots de Ge large de 10 plans (110). L'écart énergétique entre les branches B_1 et B_0 diminuant quand N augmente, la probabilité de former des îlots de Ge contenant une dislocation augmente dans cette zone, conduisant à l'observation expérimentale d'une réduction progressive de la déformation moyenne des îlots de Ge.

La deuxième frontière verticale sur la figure V.13 (à $N = 17$) constitue le point de départ du régime de pseudo-oscillations des déformations dans les îlots de Ge. Entre $N = 17$ et $N = 22$, on observe expérimentalement trois oscillations qui correspondent sur les graphiques (b) et (c) aux alternances de stabilités de la branche B_{-1} de solutions. Pour $N = 18$, $N = 20$ et $N = 22$ la solution B_{-1} , avec un défaut « en compression » dans la chaîne élastique suivant le modèle de Frenkel-Kontorova, est stable ce qui induit une contrainte en compression et donc une déformation positive de la chaîne élastique. Ces points correspondent, sur la courbe expérimentale d'évolution de la déformation, à une incursion de la courbe dans le domaine positif.

A partir de $N = 22$ (dernière frontière verticale rouge figure V.13), l'apparition d'un domaine de stabilité pour la branche B_2 et la stabilisation définitive de la branche B_1 font cesser les pseudo-oscillations de la déformation dans le Ge et entraîne globalement la relaxation totale des îlots.

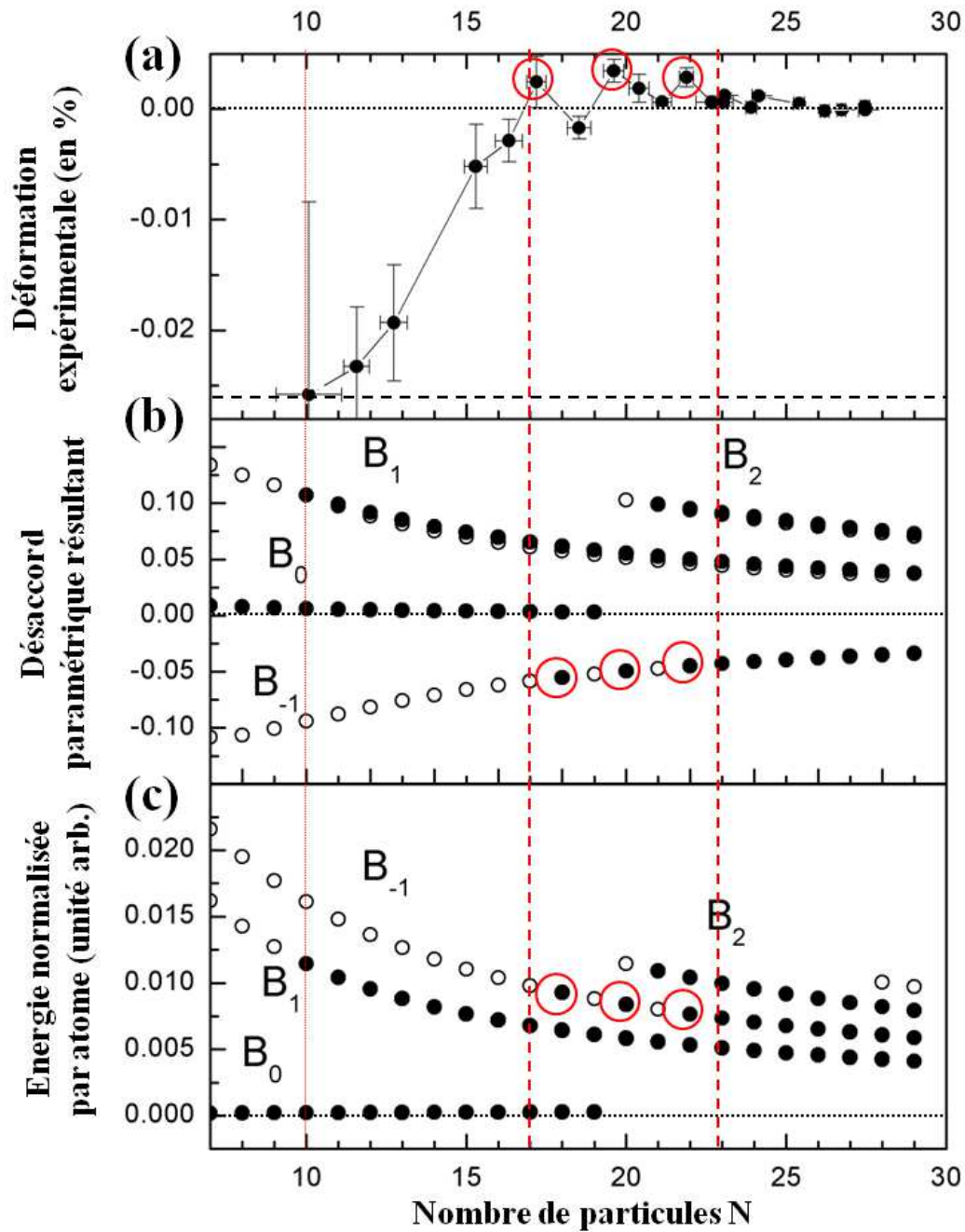


FIGURE V.13 – (a) Courbe expérimentale et (b) évolution théorique de la contrainte dans le système Ge/STO en fonction de la longueur de la chaîne de Ge d'après le modèle de Frenkel-Kontorova.

Le modèle de Frenkel-Kontorova décrit donc bien de manière qualitative le mode d'accommodation du système Ge/STO expérimentalement observé. En particulier l'entrée des deux types de défauts (dislocations en extension B_1 , ou défaut en compression B_{-1}) et l'évolution de la stabilité de ces défauts en fonction de la taille de l'îlots permet de comprendre le comportement si particulier du Ge dans son processus de relaxation. Les oscillations de son paramètre de maille ainsi que l'évolution de la contrainte en compression et en tension s'expliquent bien.

Cependant, ce modèle reste très limité. En effet, ce modèle uni-dimensionnel ne prend pas en compte de nombreux effets liés à la structure tri-dimensionnelle des îlots de Ge (contrainte épitaxiale suivant les deux directions dans le plan, propagation de la contrainte dans le volume de l'îlot, relaxation par les surfaces libres).

De plus ce modèle ne prend pas en compte la probable distribution de taille des îlots de Ge. À cet égard, la bonne adéquation entre les résultats du modèle et la courbe expérimentale, est étonnante.

V.4 Discussion sur la croissance de semi-conducteurs sur oxydes

Cette étude à l'aide du modèle numérique de Frenkel-Kontorova nous a permis de mieux comprendre les premiers stades de la croissance de Ge/STO ainsi que d'une manière plus générale, les paramètres dominants de l'épitaxie de systèmes semiconducteurs/oxydes.

V.4.1 Conclusion sur le système Ge/STO

La stabilité et l'énergie des différents modes d'accommodation possibles de Ge/STO ont été observées pour des îlots de diamètres variant entre 4 et 11 nm. L'analyse de ces différentes solutions en fonction de la taille des particules permet d'estimer le paramètre $g = \frac{w}{\mu a^2}$ pour le système Ge/STO : $g=0,023$. Or l'élasticité des liaisons Ge-Ge peut se déduire des coefficients de Poisson du Ge. Ceci permet finalement de déterminer le facteur w de ce système.

Le terme w correspond à l'énergie de liaison d'un atome Ge d'interface avec le substrat et vaut dans ce cas $w \simeq 0,3$ eV soit une énergie d'adhésion de Ge/STO de $\beta = 0,3$ J.m⁻² (en multipliant par le nombre d'atomes par maille d'interface pour l'orientation Ge(001)/STO(001)).

Cette valeur est extrêmement faible comparée aux valeurs d'énergie d'adhésion calculées par l'application du critère de Wulff (cf. section IV.3.1). Cela montre les limites du modèle de Frenkel-Kontorova, et, en particulier d'un modèle unidimensionnel.

Pour essayer de comprendre l'implication de l'énergie d'adhésion pour le système Ge/STO, nous reprenons le modèle thermodynamique développé par Saint-Girons et al⁴⁸ et que nous avons présenté au début de ce travail (cf. chapitre I.3.3). Rappelons que, dans ce modèle, on calcule, pour chaque couple de paramètres $(\Delta\gamma; m)$, les énergies du système, à la taille critique de nucléation, dans les situations de croissance 2D et 3D et pour les modes d'accommodation par dislocations d'interface ou dans le cas d'une croissance pseudo-morphique. En fonction du coût énergétique de formation d'un germe stable dans chacune de ces situations, les modes de croissance et d'accommodation les plus favorables en chaque point de l'espace $(\Delta\gamma; m)$ sont notés et permettent de dresser la cartographie de la figure V.14.

L'énergie d'interface a été définie précédemment (voir page 10) comme

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \beta. \quad (\text{V.4})$$

Par conséquent sur la cartographie V.14, le terme $\Delta\gamma$ vaut

$$\Delta\gamma = \gamma_{AB} - \gamma_B = \gamma_A - \beta, \quad (\text{V.5})$$

avec γ_A l'énergie surfacique de la facette du dépôt en contact avec le substrat et β l'énergie d'adhésion. Nous rappelons dans le tableau V.1, les énergies de facettes de l'InP et du Ge que nous avons utilisées pour appliquer le théorème de Wulff et les énergies d'adhésion calculées au chapitre IV.3.

	Ge(001)	Ge(111)	InP(001)	InP(111)
énergie de facette γ_A	1,71	1,32	0,99	0,70
énergie d'adhésion β	2,76	0,98	1,76	0,50

TABLE V.1 – Énergies de facette en contact avec le substrat et énergies d'adhésion des îlots orientés (001) et (111) du Ge et de l'InP respectivement utilisées et calculées section IV.3 en J.m^{-2} .

À partir de ces valeurs, nous calculons le paramètre $\Delta\gamma$ de chacun de ces types d'îlots et situations chaque système sur la cartographie $(\Delta\gamma, m)$.

Le système Ge(001)/STO se trouve, d'après ce modèle, dans la région où une croissance pseudo-morphique est plus favorable, ce qui est conforme aux observations expérimentales détaillées dans la section V.2. Le modèle de Frenkel-Kontorova nous a permis d'expliquer la courbe d'évolution de la déformation dans les îlots de Ge en fonction de la taille de ces îlots (voir figure V.5) qui montre justement que le système Ge/STO croît, aux tout premiers stades de la croissance, de manière pseudo-morphique.

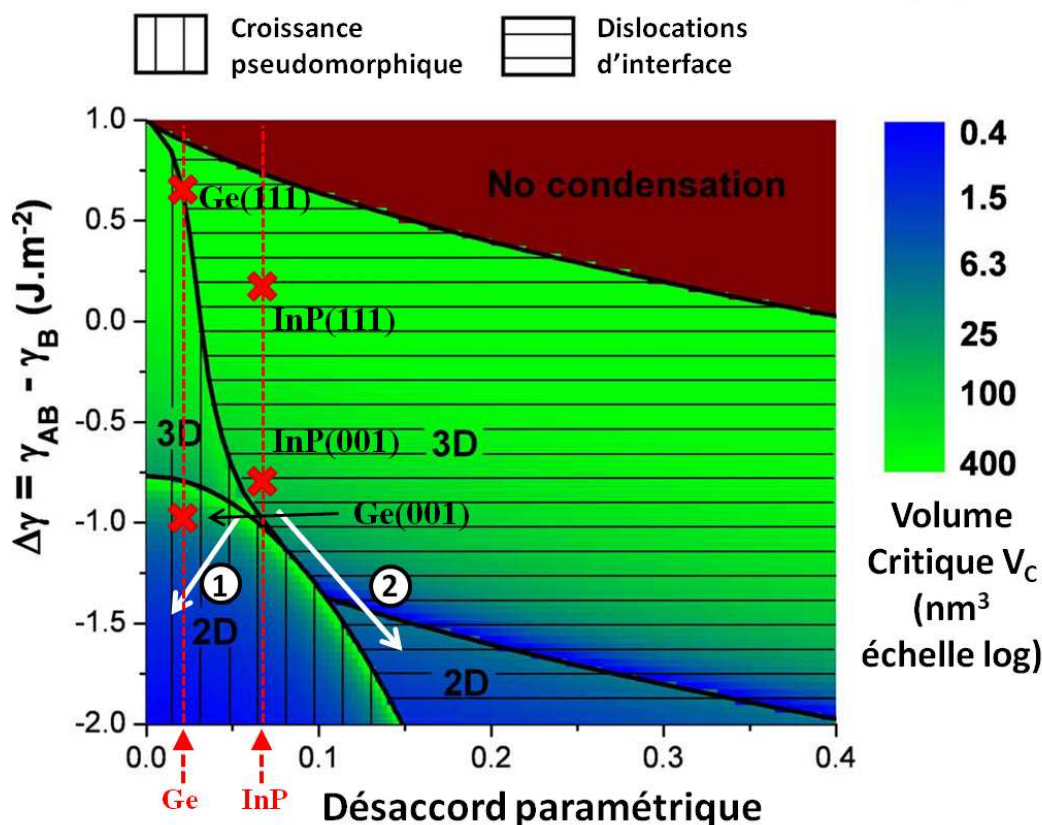


FIGURE V.14 – Cartographie des modes de croissance et d'accommodation selon le modèle thermodynamique⁴⁸. La position approximative du système Ge/STO est notée par une croix rouge et le désaccord paramétrique à l'interface InP/STO indiquée par une ligne pointillée verticale.

Cependant, le Ge orienté (001) apparaît sur cette cartographie dans une zone de croissance 2D pseudo-morphique, ce qui semble contraire à nos observations expérimentales même si aucune de nos mesures de morphologie n'a été faite pour des îlots extrêmement petits concernés par ce diagramme. Il n'est pas exclu, en particulier, que la croissance du Ge ne commence dans un mode 2D et devienne très rapidement 3D, par exemple quand la première dislocation apparaît et fait brutalement augmenter γ_{AB} . Notons aussi que cette cartographie est une application numérique, du modèle thermodynamique développé par Saint-Girons *et al.*^{47,48}, basée sur l'InP. Le coefficient de Poisson, en particulier, qui intervient dans le calcul des volumes critiques de germination est celui de l'InP et ne permet pas d'évaluer directement le comportement du Ge.

V.4.2 Solutions pour la croissance d'InP/oxydes

Cette étude du système hétérogène Ge/STO apporte un certain nombre d'enseignements pour la compréhension des systèmes semiconducteurs/oxydes d'une manière générale et la croissance d'InP en particulier.

Sur la cartographie V.14 précédente, le désaccord paramétrique entre InP et STO est représenté par une ligne pointillée rouge. Ce désaccord de 6,27% est plus important que pour Ge/STO. Les positions des systèmes InP(001)/STO(001) et InP(111)/STO(111) sont reportées sur la cartographie ($\Delta\gamma$, m) (cf. figure V.14).

Les deux orientations cristallines de l'InP sur STO se trouvent dans une région de croissance initialement 3D avec accommodation par un réseau interfacial de dislocations. Nous savons, par ailleurs, que la croissance initialement 3D de l'InP est la cause de la formation de défauts de type macles. En effet, les facettes {111} des surfaces libres des îlots correspondent à des plans de maclage qui peuvent former ce type de défauts pendant la croissance¹⁸⁵. Avec pour objectif de favoriser une croissance bi-dimensionnelle tout en préservant le dépôt de toutes dislocations traversantes, deux solutions s'avèrent possibles à partir du système InP(001)/STO(001).

V.4.2.1 Croissance 2D pseudo-morphique

La première solution (notée ① figure V.14) consiste à modifier le système vers une croissance 2D pseudo-morphique. En augmentant l'adhésion, le système tendra vers un mode de croissance bi-dimensionnelle qui avec un faible désaccord paramétrique pourra avoir une taille critique de relaxation plastique très élevée.

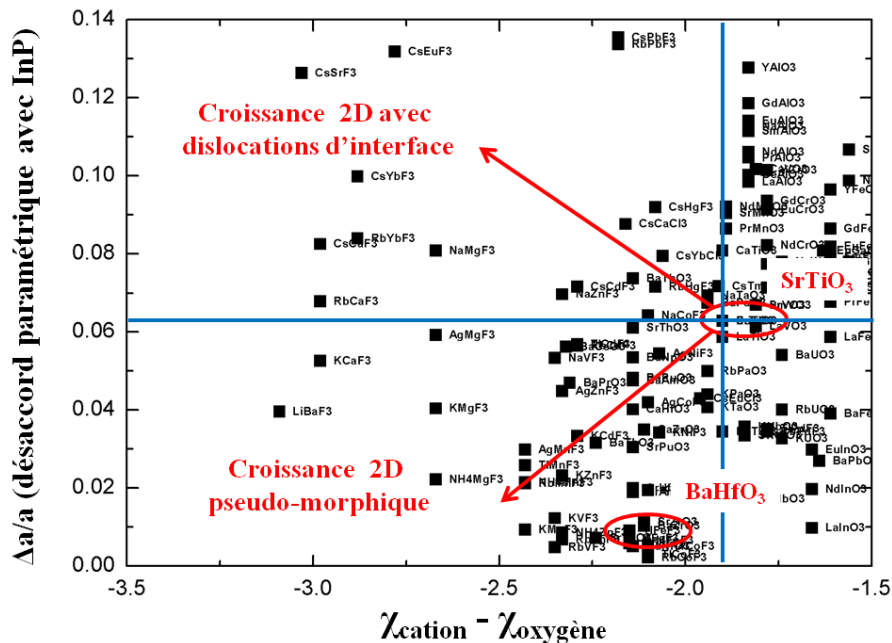


FIGURE V.15 – Ensembles des pérovskites (ABX_3) représentées en fonction de leur désaccord paramétrique avec l'InP et de la différence d'électronégativité entre le cation B et l'anion X.

On l'a vu au chapitre III.3, l'adhésion du Ge sur STO est favorisée par un transfert de charge dans les liaisons Ti-O des atomes de Ti vers les atomes d'O. Ainsi, l'adhésion du semiconducteur sera d'autant plus importante sur la surface BO_2 d'une pérovskite ABO_3 que l'espèce B sera faiblement électro-négative. Les pérovskites ont l'avantage d'être une famille regroupant un très grand nombre de matériaux avec tous la même forme cristalline. Changer de substrat pour un autre élément de la classe pérovskite permet donc, en faisant un choix judicieux, de modifier l'énergie d'interface et le désaccord paramétrique en même temps. Il existe une large bibliographie sur les pérovskites.

La figure V.15 classent les pérovskites en fonction de l'électro-négativité de leur cation B et de leur anion et de leur désaccord paramétrique avec l'InP. Les pérovskites avec de fortes réactivités de surface BX_2 sont représentées sur la droite et celles avec un faible désaccord paramétrique avec l'InP sont représentées en bas du graphique. Le BaHfO_3 (en rouge sur le graphe) est, ainsi, un bon candidat pour une croissance d'InP bi-dimensionnelle (plus forte réactivité de surface que SrTiO_3) avec un faible désaccord paramétrique (<1%).

V.4.2.2 Croissance 2D avec dislocations d'interface

Une autre méthode de croissance de couches épitaxiales libres de tous défauts traversant consiste à utiliser les propriétés de l'accommodation par dislocations d'interface. En augmentant l'adhésion et en augmentant le désaccord paramétrique, le système peut être forcé à croître de manière bi-dimensionnelle avec un réseau de dislocations interfaciales qui fait relaxer la couche très tôt pendant la croissance (voir ② figure V.14).

Dans la large bibliographie de pérovskites (fig. V.15), on constate qu'aucun oxyde ne possède les propriétés requises mais uniquement des composés fluorés.

Ainsi, une troisième approche consiste à utiliser le substrat pour fixer le désaccord paramétrique puis à travailler la surface du substrat pour en augmenter l'adhésion. L'équipe de Demkov étudie, notamment, la possibilité d'augmenter l'adhésion entre un semiconducteur et un oxyde en déposant un intermétallique Zintl-Klemm à l'interface^{186,187}.

V.5 Conclusion

L'utilisation du modèle de chaîne élastique de Frenkel-Kontorova nous a permis de bien comprendre les mécanismes de relaxation au tout début de la croissance de Ge/STO et une comparaison avec le modèle thermodynamique de Saint-Girons *et al.*⁴⁸ donne une vision globale de l'épitaxie de systèmes très hétérogènes.

– Le modèle de Frenkel-Kontorova décrit bien le mode d'accommodation aux très petites tailles des îlots de Ge/STO. Les pseudo-oscillations du paramètre de maille du Ge sont expliquées par l'alternance de stabilité et de méta-stabilité des différentes solutions du modèle correspondant à différentes positions stationnaires des atomes sur le substrat. Ce modèle apporte un complément d'information au modèle thermodynamique de Saint-Girons *et al.*

Ce mode d'accommodation est une spécificité des systèmes à faible énergie d'adhésion.

– L'énergie d'interface des îlots Ge(001)/STO(001) est déterminée à l'aide des modèles de Frenkel-Kontorova et modèle thermodynamique et est comparée aux résultats obtenues par désorption de Ge de STO et par application du critère de Wulff-Kaishew. La comparaison des résultats des trois expériences permet de montrer les limites de chaque modèle, en particulier pour la description du système Ge/STO. En revanche, les informations données par ces trois modèles ou expériences permet de comprendre les paramètres qui dirigent les différents modes de croissance et d'accommodation.

– La croissance de type 2D pseudo-morphique est favorisée par une forte adhésion entre dépôt et substrat, une forte élasticité du dépôt et un faible désaccord paramétrique.

– Le mode de croissance 2D avec dislocations d'interface est rendu possible par une forte adhésion, une faible élasticité de la couche épitaxiée et un important désaccord paramétrique.

La compréhension des mécanismes de l'épitaxie, et, en particulier, des différents modes d'accommodation, ouvre la voie à l'ingénierie des substrats ou des interfaces dans le but de favoriser l'intégration de matériaux hétérogènes avec une grande qualité structurale.

Conclusion

Ce travail de thèse avait pour objectif de comprendre de manière générale les mécanismes de l'épitaxie des systèmes très hétérogènes, afin de proposer des stratégies d'intégration monolithique de semi-conducteurs sur silicium via des couches tampons de SrTiO₃.

Pour atteindre cet objectif, nous nous sommes focalisés sur le système modèle Ge/STO, et notamment sur les tout premiers stades de la croissance épitaxiale, tant d'un point de vue structural, que d'un point de vue physico-chimique.

Nous avons étudié les liaisons chimiques d'interface, la forme des îlots, l'énergie des surfaces libres, la contrainte épitaxiale, l'orientation cristalline et la formation de dislocations d'interface. Nous avons, en particulier, cherché à faire le lien entre toutes les caractéristiques du système Ge/STO et à comprendre l'influence de différents paramètres sur la croissance du Ge sur substrat de STO.

Dans un premier temps, nous avons étudié la surface (001) du STO, son comportement après recuit sous ultra vide et l'influence de sa structure et de sa chimie sur l'adhésion du Ge. Nos résultats mettent en évidence la grande stabilité de la terminaison TiO₂ du STO dans un environnement ultra vide par rapport à la terminaison SrO, et ont permis d'identifier et d'analyser les différentes reconstructions de la surface du STO.

Nous avons, en particulier, montré, en comparant calculs ab-initio et mesures de photoémission, que le modèle de Erdmann pour la reconstruction TiO₂ (2 × 1)+(1 × 2)¹⁴¹ (terminée par une double couche TiO₂) correspondait très certainement à la surface réelle. Nous avons également montré que l'adhésion du Ge sur le substrat est fortement dépendante de la reconstruction de surface. Sur la surface TiO₂ non reconstruite, la grande stabilité de l'environnement de surface empêche l'adsorption de Ge. En revanche, le transfert de charge entre O et Ti dans la reconstruction TiO₂ (2 × 1) double couche rend cette surface particulièrement réactive et facilite l'adhésion du Ge, qui se fait via des liaisons Ge-O.

Nous avons également étudié le lien entre les orientations cristallines du Ge et les liaisons chimiques d'interface. Nous avons d'abord pu observer les différentes orientations cristallines possibles du Ge et

mis en évidence une forme d'axiotaxie du Ge/STO autour de la direction $\text{Ge}\langle 110 \rangle // \text{STO}\langle 100 \rangle$. Cette direction est commune aux relations d'épitaxie entre le STO et les îlots de Ge orientés (001) et (111) (principales orientations observées pour le Ge sur STO).

D'autre part, le lien a été fait entre ces orientations cristallines et l'environnement chimique des atomes de Ge d'interface. Une étude, basée sur la construction de Wulff-Kaishe¹⁷⁴ des îlots de Ge orientés (111) et (001) a clairement mis en évidence la plus forte adhésion des îlots (001) par rapport aux îlots (111). Les îlots (111) ont une faible énergie d'adhésion et sont stabilisés par leur surface libre, énergétiquement plus favorable, que pour les îlots (001). La texture de fibre des îlots (111) et le fort démouillage de ces îlots sont des conséquences de cette faible adhésion. À l'inverse, les îlots orientés (001) présentent une interface plus stable avec le STO et une relation d'épitaxie clairement identifiée conduisant à un désaccord paramétrique de l'ordre de 2,5%.

Enfin, nous avons étudié l'évolution de la déformation dans les îlots de Ge en fonction de leur taille dans les tout premiers stades de leur croissance. Nous avons, en particulier, observé un régime d'oscillations du paramètre de maille relaxé du Ge. Un modèle unidimensionnel de l'interface Ge/STO a permis de comprendre ce régime très particulier d'oscillations, lié à la faible adhésion caractéristique de ce système. Nous avons également montré que cette faible adhésion conduisait à l'entrée de dislocations d'interface dans des îlots de très petite taille, bien plus petite que dans des systèmes à désaccord de maille comparable et à adhésion plus forte. Ces résultats nous permettent aujourd'hui de mieux comprendre les mécanismes de la croissance et de l'accommodation des systèmes très hétérogènes.

Contrairement à des systèmes plus homogènes, la forte hétérogénéité, tant cristallographique que chimique, entraîne une accommodation spécifique, caractérisée par l'entrée de dislocations aux tout premiers stades de la croissance et, à la localisation de ces dislocations à l'interface. Ce mode de relaxation très particulier, typique des systèmes faiblement liés, permet au dépôt cristallin de croître avec son paramètre de maille relaxé, ce qui évite la formation de dislocations traversantes, classiquement associées à la relaxation plastique pour les systèmes plus homogènes.

La comparaison avec le système InP/STO, qui possède un plus fort désaccord paramétrique, nous permet de mieux comprendre ce système et d'envisager des solutions pour la croissance de couches 2D sans défauts de ce matériau. Nous avons également compris qu'une trop faible énergie d'adhésion entre les matériaux est responsable de la croissance initialement tri-dimensionnelle de l'InP. Or ce type de croissance 3D favorise la formation de macles lors de la coalescence des îlots. Pour palier ce phénomène, il faut augmenter l'énergie d'adhésion tout en la maintenant suffisamment faible pour obtenir la formation

d'un réseau interfacial de dislocations.

Nos études permettent de conclure, plus clairement, quand à la gamme d'énergies d'adhésion et de désaccords paramétriques qu'il faut viser pour obtenir une accommodation par dislocations d'interface dans le cadre d'une croissance bidimensionnelle, et nous ont, en particulier, conduit à proposer des alternatives au STO pour l'intégration monolithique d'InP sur Si.

Les études menées dans le cadre de cette thèse vont être poursuivies au laboratoire. Les aspects fondamentaux liés à la croissance des systèmes faiblement liés vont être approfondis, afin, notamment, de comprendre dans quelle mesure et par quels mécanismes les dislocations d'interface peuvent se réorganiser pour former un réseau régulier permettant d'accommoder exactement le désaccord paramétrique entre le matériau et le substrat.

Des stratégies d'ingénieries d'interface du type de celles utilisées pour la croissance d'oxydes sur silicium vont également être mises en place pour la croissance de semi-conducteurs sur oxydes, afin de contrôler indépendamment les deux paramètres clés de ces systèmes que sont l'adhésion et le désaccord paramétrique. Au-delà de la simple compréhension des phénomènes physiques, ces études permettront d'étendre le spectre des applications des techniques d'hétéroépitaxie en ouvrant des voies pour dépasser le paradigme de la croissance contrainte.

Elles serviront de base à l'INL pour la réalisation d'hétérostructures complexes combinant semi-conducteurs et oxydes, éventuellement intégrées sur silicium, et possédant des propriétés physiques originales susceptibles de déboucher sur la proposition de concepts de composants nouveaux pour des applications en micro et optoélectronique, par exemple.

Méthode de Williamson-Hall

La méthode de Williamson-Hall (WH) demande la mesure et le fit d'un grand nombre de pics de Bragg à chaque instant de la croissance ce qui est difficilement compatible avec une mesure en temps réel de la croissance d'un système épitaxial. Voilà pourquoi, dans le but de déterminer la taille des îlots de Ge dans notre expérience de mesure en temps réel (cf. section V.2), nous avons mis en place l'expérience suivante.

Un substrat de STO, préparé selon la procédure décrite au chapitre III, est porté à 490 °C. Le Ge est déposé sur ce substrat à une vitesse de 12 Å/min. À ces vitesse et température de substrat, le diagramme RHEED indique un dépôt mêlant les orientations (001) et (111). Pour permettre la mesure de diffraction, le flux de Ge est stoppé régulièrement et la température du substrat descendue brutalement à 400 °C de manière à empêcher tout phénomène de désorption. L'énergie du faisceau incident est portée à 11 keV et l'angle incident est fixé à 0,17°. Les taches de diffraction correspondant aux réflexions 111 ; 202 ; 311 ; 422 et 511 (des îlots orientés (001) hors plan) sont alors scannées suivant une direction dans le plan.

La méthode de Williamson-Hall est appliquée sur toutes ces réflexions de Bragg de manière à déterminer la taille des particules de Ge à chaque temps de mesure.

Les pics de Bragg mesurés sont analysés en utilisant des fonctions pseudo-voigts pour déterminer leur largeur à mi-hauteur. Selon la loi de Williamson-Hall (WH), la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction est divisée en une partie due à la contrainte et une partie due à la largeur des particules selon l'équation suivante :

$$\Delta q = \Delta q_{\text{contrainte}} + \Delta q_{\text{taille}} = q \frac{\Delta d}{d} + \frac{2\pi}{D}, \quad (6)$$

avec q la norme du vecteur de diffusion, $\Delta d/d$ la contrainte moyenne dans les îlots et D le diamètre moyen des îlots.

En traçant les droites $\Delta q = f(q)$ pour chaque temps de dépôt (voir fig. 16), il est ainsi possible de déterminer les composantes $\Delta q_{\text{contrainte}}$ et Δq_{taille} . En particulier, il est possible de déterminer ainsi l'évolution de la taille des particules en fonction du temps de dépôt ou plutôt de la quantité de matière

déposée (déterminée à partir de la vitesse de dépôt). C'est à partir de cette courbe d'évolution (cf. figure (a) 17) du diamètre des particules que l'on détermine par la suite la taille des particules de Ge.

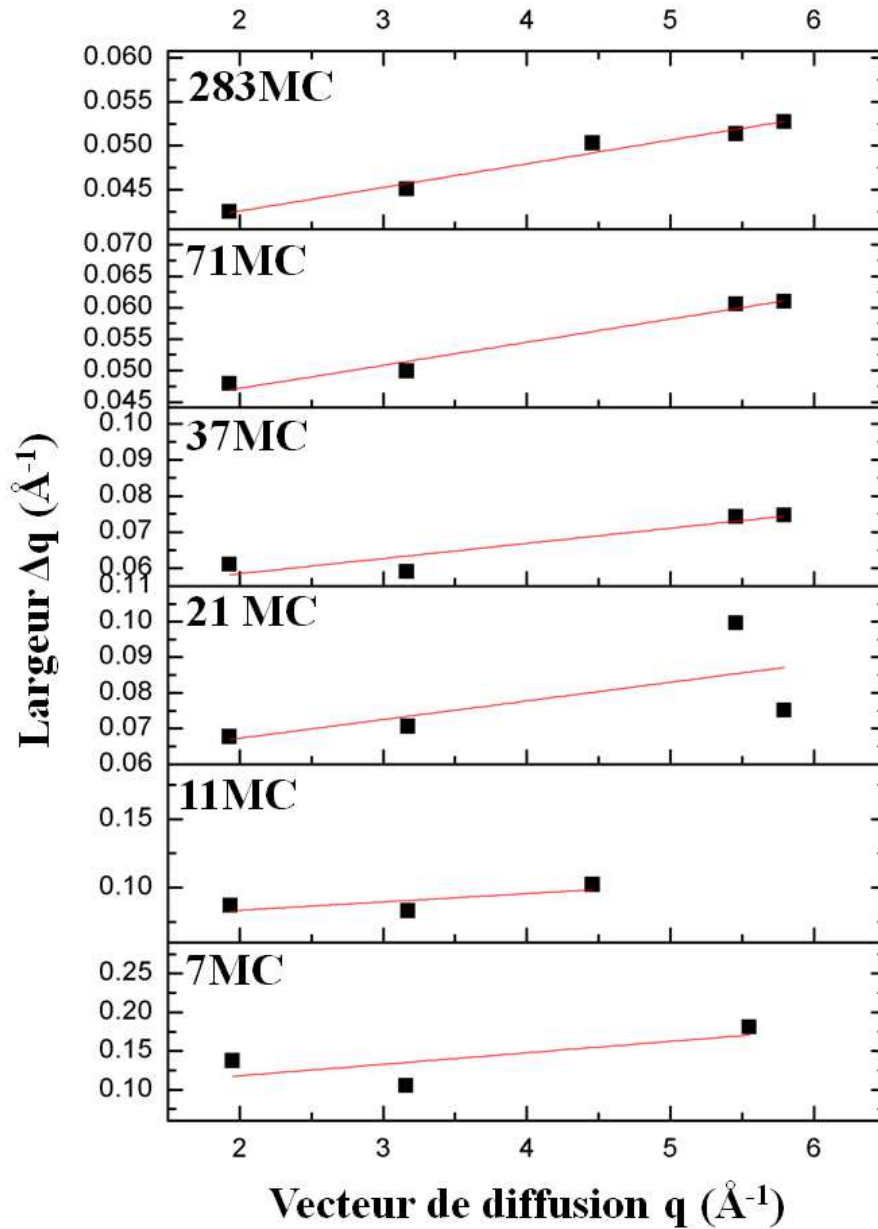


FIGURE 16 – Méthode de Williamson-Hall pour différentes quantités de Ge déposées.

Par ailleurs, l'évolution de la proportion de la composante due à la contrainte dans la largeur des pics de diffraction de la réflexion Ge(111) en fonction de l'épaisseur déposée (cf. fig. (b) 17) montre une largeur due à la contrainte proportionnellement faible par rapport à la largeur due à la taille (<15% sauf pour 6MC).

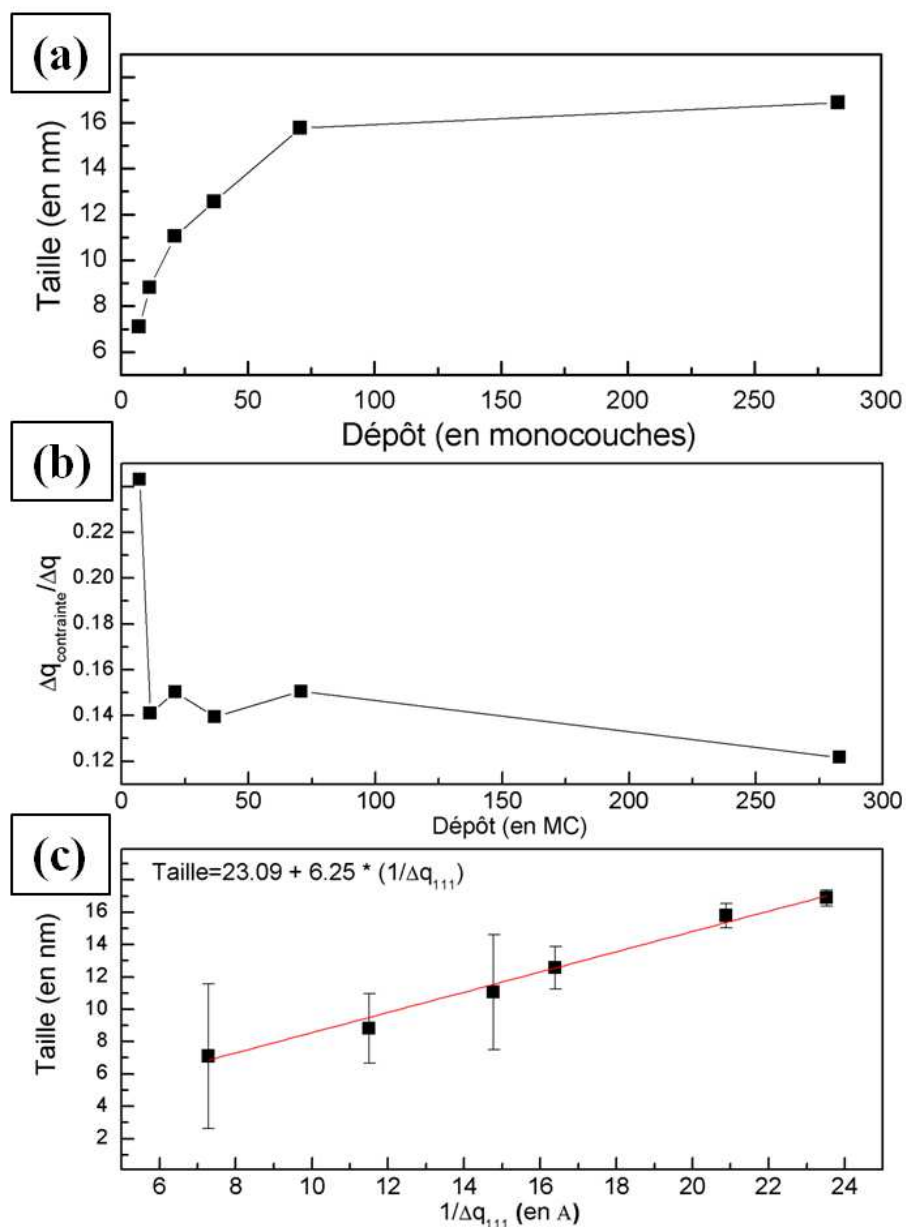


FIGURE 17 – (a) Évolution de la taille des particules de Ge en fonction de l'épaisseur déposée, (b) évolution de la proportion de la composante due à la contrainte dans la largeur des pics de diffraction de la réflexion Ge(111) en fonction de l'épaisseur déposée et (c) loi d'évolution de la taille des particules en fonction de l'inverse de la largeur des pics de diffraction de la réflexion Ge(111).

En négligeant donc les variations de proportions en fonction de la taille du dépôt, une loi générale d'évolution de la taille des particules en fonction de la largeur des pics de diffraction de la réflexion Ge(111) est mise en évidence (voir la figure (c) 17) et sera utilisée pour des expériences conduites dans des conditions proches de celle qui a permis d'établir cette loi.

Bibliographie

- [1] I. N. Stranski. The theory of crystalline surfaces. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, (36) :259, 1928.
- [2] N. Stranski and L. Krastanow. *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-Naturwiss. Kl.*, (146) :797, 1939.
- [3] A. Weber M. Volmer. Keimbildung in übersättigten gebilden. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, (119) :277, 1926.
- [4] F. C. Frank and J. H. van der Merwe. One-Dimensional Dislocations. In *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, volume 198, pages 205–216, London, 1949. The Royal Society.
- [5] J.W. Matthews. Misfit dislocations and the alignment of epitaxial islands. 31 :241–256, 1972.
- [6] J.W. Matthews and A.E. Blakeslee. Defects in epitaxial multilayers. *Journal of Crystal Growth*, 27 :118–125, December 1974.
- [7] G. Wulff. Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung der Kristallflächen. *Zeitschrift für Kristallographie*, 34 :449, 1901.
- [8] R. Kaishev. Über die elementaren Anlagerungs - und Abtrennungsvorgänge an Kristalloberflächen und über die Gleichgewichtsbedingungen endlicher Kristalle. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, B48 :82, 1940.
- [9] J. Bardeen and H. W. Brattain. The Transistor, A Semi-Conductor Triode. *Physical Review*, 74(2) :230–231, September 1948.
- [10] John Bardeen and Walter Brattain. Us patent 2,524,035. 1948.
- [11] Jack S. Kilby. Us patent 3,138,743. 1964.
- [12] J. Welser, J.L. Hoyt, and J.F. Gibbons. Electron mobility enhancement in strained-Si n-type metal-oxide-semiconductor field-effect transistors. *IEEE Electron Device Letters*, 15(3) :100–102, March 1994.

- [13] M. V. Fischetti and S. E. Laux. Band structure, deformation potentials, and carrier mobility in strained Si, Ge, and SiGe alloys. *Journal of Applied Physics*, 80(4) :2234, August 1996.
- [14] C. Canali, C. Jacoboni, F. Nava, G. Ottaviani, and A. Alberigi-Quaranta. Electron drift velocity in silicon. *Physical Review B*, 12(6) :2265–2284, September 1975.
- [15] G. Ottaviani, L. Reggiani, C. Canali, F. Nava, and A. Alberigi-Quaranta. Hole drift velocity in silicon. *Physical Review B*, 12(8) :3318–3329, October 1975.
- [16] C. Jacoboni, F. Nava, C. Canali, and G. Ottaviani. Electron drift velocity and diffusivity in germanium. *Physical Review B*, 24(2) :1014–1026, July 1981.
- [17] G. Ottaviani. Hole drift velocity in high-purity Ge between 8 and 220K. *Journal of Applied Physics*, 44(6) :2917, June 1973.
- [18] G. Roelkens, L. Liu, D. Liang, R. Jones, A. Fang, B. Koch, and J. Bowers. III-V/silicon photonics for on-chip and intra-chip optical interconnects. *Laser & Photonics Reviews*, 4(6) :751–779, November 2010.
- [19] G. Delhaye. *Oxydes cristallins à haute permittivité diélectrique épitaxiés sur silicium : SrO et SrTiO₃*. PhD thesis, Ecole Centrale de Lyon, Université de Lyon, 2006.
- [20] C. Merckling. *Croissances épitaxiales d'oxydes "High- κ " sur Silicium pour CMOS avancés : LaAlO₃, Gd₂O₃, γ -Al₂O₃*. PhD thesis, Ecole Centrale de Lyon, Université de Lyon, 2007.
- [21] Z. L. Wang. Zinc oxide nanostructures : growth, properties and applications. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 16(25) :R829–R858, June 2004.
- [22] S. Pearton. Recent progress in processing and properties of ZnO. *Progress in Materials Science*, 50(3) :293–340, March 2005.
- [23] P. Udomsamuthirun, T. Kruaehong, T. Nilkamjon, and S. Ratreng. The New Superconductors of YBaCuO Materials. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 23(7) :1377–1380, May 2010.
- [24] R.H. Mitchell. Perovskites Modern and Ancient. *Mineralogical Magazine*, 67(2) :419–420, April 2003.
- [25] C. J. Howard and H. T. Stokes. Structures and phase transitions in perovskites—a group-theoretical approach. *Acta crystallographica. Section A, Foundations of crystallography*, 61(Pt 1) :93–111, January 2005.
- [26] S. Kalpat and K. Uchino. Highly oriented lead zirconium titanate thin films : growth, control of texture, and its effect on dielectric properties. *Journal of Applied Physics*, 90(6) :2703, September 2001.

-
- [27] S. Trolier-McKinstry and P. Muralt. *Electroceramic-Based MEMS*, volume 9 of *Electronic Materials : Science and Technology*. Springer-Verlag, New York, 2005.
- [28] I. P. Rayevsky, M. S. Novikov, L. A. Petrukhina, O. A. Gubaidulina, A. Ye. Kuimov, and M. A. Malitskaya. Relaxor perovskite multilayer actuators and capacitors with internal ceramic electrodes. *Ferroelectrics*, 131(1) :327–329, June 1992.
- [29] V. Nagarajan, I. G. Jenkins, S. P. Alpay, H. Li, S. Aggarwal, L. Salamanca-Riba, A. L. Roytburd, and R. Ramesh. Thickness dependence of structural and electrical properties in epitaxial lead zirconate titanate films. *Journal of Applied Physics*, 86(1) :595, July 1999.
- [30] J. W. Fergus. Perovskite oxides for semiconductor-based gas sensors. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 123(2) :1169–1179, May 2007.
- [31] M. Shimbo, K. Furukawa, K. Fukuda, and K. Tanzawa. Silicon-to-silicon direct bonding method. *Journal of Applied Physics*, 60(8) :2987, October 1986.
- [32] M. Alexe, G. Kästner, D. Hesse, and U. Gösele. Ferroelectric-semiconductor heterostructures obtained by direct wafer bonding. *Applied Physics Letters*, 70(25) :3416, June 1997.
- [33] D. Pasquariello and K. Hjort. Plasma-assisted InP-to-Si low temperature wafer bonding. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 8(1) :118–131, 2002.
- [34] Katsuaki Tanabe, Anna Fontcuberta i Morral, Harry A. Atwater, Daniel J. Aiken, and Mark W. Wanlass. Direct-bonded GaAs/InGaAs tandem solar cell. *Applied Physics Letters*, 89(10) :102106, September 2006.
- [35] H. Moriceau, F. Rieutord, F. Fournel, L. Di Cioccio, C. Moulet, L. Libralesso, P. Gueguen, R. Taibi, and C. Deguet. Low temperature direct bonding : An attractive technique for heterostructures build-up. *Microelectronics Reliability*, 52(2) :331–341, February 2012.
- [36] J. B. Lasky. Wafer bonding for silicon-on-insulator technologies. *Applied Physics Letters*, 48(1) :78, January 1986.
- [37] T. Akatsu, C. Deguet, L. Sanchez, F. Allibert, D. Rouchon, T. Signamarcheix, C. Richtarch, A. Boussagol, V. Loup, F. Mazen, J. Hartmann, Y. Campidelli, L. Clavelier, F. Letertre, N. Kernevez, and C. Mazure. Germanium-on-insulator (GeOI) substrates - A novel engineered substrate for future high performance devices. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 9(4-5) :444–448, August 2006.
- [38] S. Hayashi, M.S. Goorsky, R. Sandhu, and M. Wojtowicz. Processing issues for wafer bonded III-V on insulator structures. In *16th IPRM. 2004 International Conference on Indium Phosphide and Related Materials, 2004.*, pages 358–361. IEEE.
-

- [39] Louis Royer. Recherches expérimentales sur l'épitaxie ou orientation mutuelle de cristaux d'espèces différentes. *Bulletin de la Société française de Minéralogie et Cristallographie*, 51 :7–159, 1928.
- [40] Louis Royer. De l'épitaxie ; quelques remarques sur les problèmes qu'elle soulève. *Bulletin de la Société française de Minéralogie et Cristallographie*, 77 :1004–1028, 1954.
- [41] *Théorie mécanique de la chaleur*. 1869.
- [42] Ernst Bauer. Phänomenologische theorie der kristallabscheidung an oberflächen. i. *Zeitschrift für Kristallographie*, 110(1-6) :372–394, 1958.
- [43] J.W. Matthews. *Epitaxial growth, material science series vol. A and B*. Academic Press New York, 1975.
- [44] J. Cheng. *Intégration monolithique de semiconducteur III-V et de Ge sur Si en utilisant des buffers d'oxydes cristallins*. PhD thesis, Ecole Centrale de Lyon, Université de Lyon, 2010.
- [45] T.A. Nilsen, M. Breivik, E. Selvig, and B.O. Fimland. Critical thickness of MBE-grown Ga_{1-x}In_xSb ($x < 0.2$) on GaSb. *Journal of Crystal Growth*, 311(7) :1688–1691, March 2009.
- [46] A Yu. Babkevich, R. Cowley, N. Mason, S. Weller, and A. Stunault. X-ray scattering from dislocation arrays in GaSb. *Journal of Physics : Condensed Matter*, (14) :13505, 2002.
- [47] G. Saint-Girons. Epitaxie des systèmes hétérogènes. HDR :1–148, 2007.
- [48] G. Saint-Girons, J. Cheng, P. Regreny, L. Largeau, G. Patriarche, and G. Hollinger. Accommodation at the interface of highly dissimilar semiconductor/oxide epitaxial systems. *Physical Review B*, 80(15) :1–6, October 2009.
- [49] Yukinobu Shinoda, Takashi Nishioka, and Yoshiro Ohmachi. GaAs Light Emitting Diodes Fabricated on SiO₂/Si Wafers. *Japanese Journal of Applied Physics*, 22(Part 2, No. 7) :L450–L451, July 1983.
- [50] E. A. Fitzgerald. Relaxed Ge_xSi_{1-x} structures for III-V integration with Si and high mobility two-dimensional electron gases in Si. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 10(4) :1807, July 1992.
- [51] Michael E. Groenert, Christopher W. Leitz, Arthur J. Pitera, Vicky Yang, Harry Lee, Rajeev J. Ram, and Eugene A. Fitzgerald. Monolithic integration of room-temperature cw GaAs/AlGaAs lasers on Si substrates via relaxed graded GeSi buffer layers. *Journal of Applied Physics*, 93(1) :362, January 2003.
- [52] M. Tachikawa and M. Yamaguchi. Film thickness dependence of dislocation density reduction in GaAs-on-Si substrates. *Applied Physics Letters*, 56(5) :484, January 1990.
- [53] N. P. Blanchard, A. Boucherif, P. Regreny, A. Danescu, H. Magoaric, J. Penuelas, V. Lysenko, J.-M. Bluet, O. Marty, G. Guillot, and G. Grenet. Engineering Pseudosubstrates with Porous

-
- Silicon Technology. In Alexei Nazarov, J.-P. Colinge, Francis Balestra, Jean-Pierre Raskin, Francisco Gamiz, and V.S. Lysenko, editors, *Semiconductor-On-Insulator Materials for Nanoelectronics Applications*, Engineering Materials, pages 47–65. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011.
- [54] O. Marty, T. Nychyporuk, J. de la Torre, V. Lysenko, G. Bremond, and D. Barbier. Straining of monocrystalline silicon thin films with the use of porous silicon as stress generating nanomaterial. *Applied Physics Letters*, 88(10) :101909, March 2006.
- [55] H. Föll, J. Carstensen, S. Langa, M. Christophersen, and I. M. Tiginyanu. Porous III-V compound semiconductors : formation, properties, and comparison to silicon. *physica status solidi (a)*, 197(1) :61–70, May 2003.
- [56] S. Rohart, G. Grenet, and C. Priester. Compliant effect in twist-bonded systems. *Applied Surface Science*, 188(1-2) :193–201, March 2002.
- [57] M. Kostrzewa, G. Grenet, P. Regreny, J.L. Leclercq, P. Perreau, E. Jalaguier, L. Di Cioccio, and G. Hollinger. Feasibility of III-V on-silicon strain relaxed substrates. *Journal of Crystal Growth*, 275(1-2) :157–166, February 2005.
- [58] J. Bai, J.-S. Park, Z. Cheng, M. Curtin, B. Adekore, M. Carroll, A. Lochtefeld, and M. Dudley. Study of the defect elimination mechanisms in aspect ratio trapping Ge growth. *Applied Physics Letters*, 90(10) :101902, March 2007.
- [59] Y. H. Lo. New approach to grow pseudomorphic structures over the critical thickness. *Applied Physics Letters*, 59 :2311–2313, 1991.
- [60] Z. H. Zhu, R. Zhou, F. E. Ejeckam, Z. Zhang, J. Zhang, J. Greenberg, Y. H. Lo, H. Q. Hou, and B. E. Hammons. Growth of InGaAs multi-quantum wells at 1.3 μm wavelength on GaAs compliant substrates. *Applied Physics Letters*, 72(20) :2598, 1998.
- [61] A. M. Jones, J. L. Jewell, J. C. Mabon, E. E. Reuter, S. G. Bishop, S. D. Roh, and J. J. Coleman. Long-wavelength InGaAs quantum wells grown without strain-induced warping on InGaAs compliant membranes above a GaAs substrate. *Applied Physics Letters*, 74(7) :1000, February 1999.
- [62] D. E. Hooks, T. Fritz, and M. D. Ward. Epitaxy and Molecular Organization on Solid Substrates. *Advanced Materials*, 13(4) :227–241, February 2001.
- [63] A. Trampert and K.H. Ploog. Heteroepitaxy of Large-Misfit Systems : Role of Coincidence Lattice. *Crystal Research and Technology*, 35(6-7) :793–806, July 2000.
- [64] R. Strohmaier, C Ludwig, J. Petersen, B. Gompf, and W. Eisenmenger. STM investigations of C6Br6 on HOPG and MoS2. *Surface Science*, 318(1-2) :L1181–L1185, October 1994.
-

- [65] S. Tiefenbacher, C. Pettenkofer, and W. Jaegermann. Moiré pattern in LEED obtained by van der Waals epitaxy of lattice mismatched WS₂/MoTe₂(0001) heterointerfaces. *Surface Science*, 450(3) :181–190, April 2000.
- [66] Achim Trampert. Heteroepitaxy of dissimilar materials : effect of interface structure on strain and defect formation. *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 13(2-4) :1119–1125, March 2002.
- [67] G.E. Stillman N.H. Fletcher. *Epitaxial growth*, chapter Part B. Academic Press, 1975.
- [68] Siu-Wai Chan. Degenerate epitaxy, coincidence epitaxy and origin of "special" boundaries in thin films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 55(10) :1137–1145, October 1994.
- [69] C. J. Palmstrom. Epitaxy of Dissimilar Materials. *Annual Review of Materials Science*, 25(1) :389–415, August 1995.
- [70] G. Saint-Girons, P. Regreny, J. Cheng, G. Patriarche, L. Largeau, M. Gendry, G. Xu, Y. Robach, C. Botella, G. Grenet, and G. Hollinger. Competition between InP and In₂O₃ islands during the growth of InP on SrTiO₃. *Journal of Applied Physics*, 104(3) :033509, 2008.
- [71] R. McKee, F. Walker, and M. Chisholm. Crystalline Oxides on Silicon : The First Five Monolayers. *Physical Review Letters*, 81(14) :3014–3017, October 1998.
- [72] 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. *Applied Physics Letters*, 95(6) :062902, 2009.
- [73] R. A. McKee, F. J. Walker, J. R. Conner, E. D. Specht, and D. E. Zelmon. Molecular beam epitaxy growth of epitaxial barium silicide, barium oxide, and barium titanate on silicon. *Applied Physics Letters*, 59(7) :782, August 1991.
- [74] M. Buongiorno Nardelli, F. J. Walker, and R. A. McKee. Crystalline oxides on semiconductors : a future for the nanotransistor. *physica status solidi (b)*, 241(10) :2279–2286, August 2004.
- [75] G. J. Norga, C. Marchiori, C. Rossel, A. Guiller, J. P. Locquet, H. Siegwart, D. Caimi, J. Fompeyrine, J. W. Seo, and Ch. Dieker. Solid phase epitaxy of SrTiO₃ on (Ba,Sr)O/Si(100) : The relationship between oxygen stoichiometry and interface stability. *Journal of Applied Physics*, 99(8) :084102, April 2006.
- [76] V. Vaithyanathan D.G. Schlom D. Klenov S. Stemmer M.E. Hawley L.F. Edge, W. Tian. Growth and characterization of epitaxial la₂o₃, sc₂o₃, and lasco₃ on silicon by molecular beam epitaxy for alternative gate dielectric applications. *Proceedings E-MRS Nice, Symposium L*, 2006.
- [77] G. Niu. *Epitaxy of crystalline oxides for functional materials integration on silicon*. PhD thesis, Ecole Centrale de Lyon, Université de Lyon, 2010.

-
- [78] G. Delhaye, C. Merckling, M. El Kazzi, G. Saint-Girons, M. Gendry, Y. Robach, G. Hollinger, L. Largeau, and G. Patriarche. Structural properties of epitaxial SrTiO₃ thin films grown by molecular beam epitaxy on Si(001). *Journal of Applied Physics*, 100(12) :124109, 2006.
- [79] S. Gaillard, Y. Rozier, C. Merckling, F. Ducroquet, M. Gendry, and G. Hollinger. LaAlO₃ films prepared by MBE on LaAlO₃(001) and Si(001) substrates. *Microelectronic Engineering*, 80 :146–149, June 2005.
- [80] O. Seifarth, M. A. Schubert, A. Giussani, D. O. Klenov, D. Schmeisser, and T. Schroeder. Single crystalline Pr-xYxO₃ (x=0-2) dielectrics on Si with tailored electronic and crystallographic structure. *Journal of Applied Physics*, 108(10) :103709, 2010.
- [81] C. Merckling, M. El Kazzi, G. Delhaye, V. Favre-Nicolin, Y. Robach, M. Gendry, G. Grenet, G. Saint-Girons, and G. Hollinger. Strain relaxation and critical thickness for epitaxial LaAlO₃ thin films grown on SrTiO₃(001) substrates by molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 306(1) :47–51, August 2007.
- [82] T. Schroeder, I. Costina, P. Storck, A. Wilke, O. Seifarth, A. Giussani, H.-J. Müssig, and P. Zaumseil. Lattice engineering of dielectric heterostructures on Si by isomorphic oxide-on-oxide epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 103(8) :084102, 2008.
- [83] Charles T. Campbell. Ultrathin metal films and particles on oxide surfaces : structural, electronic and chemisorptive properties. *Surface Science Reports*, 27(1-3) :1–111, January 1997.
- [84] W. Vervisch, C. Mottet, and J. Goniakowski. Effect of epitaxial strain on the atomic structure of Pd clusters on MgO(100) substrate. *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular and Optical Physics*, 24(1-3) :311–314, June 2003.
- [85] J. Goniakowski and C. Mottet. Simulation of the growth of metal nanoclusters on the MgO(100) surface. *Physical Review B*, 81(15) :1–8, April 2010.
- [86] G. Renaud, P. Guénard, and A. Barbier. Misfit dislocation network at the Ag/MgO(001) interface : A grazing-incidence x-ray-scattering study. *Physical Review B*, 58(11) :7310–7318, 1998.
- [87] R. Lazzari, J. Olander, J. Jupille, B. Mangili, J. Goniakowski, and G. Renaud. Size- and temperature-dependent epitaxy for a strong film-substrate mismatch : The case of Pt/MgO(001). *Physical Review B*, 76(7) :34–36, August 2007.
- [88] H Fujioka. Epitaxial growth of semiconductors on SrTiO₃ substrates. *Journal of Crystal Growth*, 229(1-4) :137–141, July 2001.
- [89] 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 Device Letters*, 23(6) :300–302, June 2002.
-

- [90] Z. Yu D.C. Jordan, R. Droopad and C. Overgaard. Us patent 2002/0163024a1. 2002.
- [91] R. Droopad Z. Yu and W. J. Ooms. Us patent 2002/0153524a1. 2002.
- [92] R. Droopad J. Yamamoto A.A. Talin, J.A. Curless. Us patent 2003/0024471a1. 2003.
- [93] J.W. Seo, Ch. Dieker, A. Taponnier, Ch. Marchiori, M. Sousa, J.-P. Locquet, J. Fompeyrine, A. Ispas, C. Rossel, Y. Panayiotatos, A. Sotiropoulos, and A. Dimoulas. Epitaxial germanium-on-insulator grown on (001) Si. *Microelectronic Engineering*, 84(9-10) :2328–2331, September 2007.
- [94] T. Schroeder, I. Costina, A. Giussani, G. Weidner, O. Seifarth, Ch. Wenger, P. Zaumseil, C. Mocuta, T. H. Metzger, D. Geiger, and H. Lichte. Self-assembled Ge nanocrystals on high-k cubic Pr₂O₃(111)/Si(111) support systems. *Journal of Applied Physics*, 102(3) :034107, 2007.
- [95] A. Giussani, O. Seifarth, P. Rodenbach, H.-J. Müssig, P. Zaumseil, T. Weisemöller, C. Deiter, J. Wollschläger, P. Storck, and T. Schroeder. The influence of lattice oxygen on the initial growth behavior of heteroepitaxial Ge layers on single crystalline PrO₂(111)/Si(111) support systems. *Journal of Applied Physics*, 103(8) :084110, 2008.
- [96] A. Giussani, P. Zaumseil, P. Rodenbach, G. Weidner, M. A. Schubert, D. Geiger, H. Lichte, P. Storck, J. Wollschläger, and T. Schroeder. Defect structure of Ge(111)/cubic Pr₂O₃(111)/Si(111) heterostructures : Thickness and annealing dependence. *Journal of Applied Physics*, 106(7) :073502, 2009.
- [97] A. Giussani, P. Rodenbach, P. Zaumseil, J. Dabrowski, R. Kurps, G. Weidner, H.-J. Müssig, P. Storck, J. Wollschläger, and T. Schroeder. Atomically smooth and single crystalline Ge(111)/cubic-Pr₂O₃(111)/Si(111) heterostructures : Structural and chemical composition study. *Journal of Applied Physics*, 105(3) :033512, 2009.
- [98] T. Schroeder, A. Giussani, H.-J. Müssig, G. Weidner, I. Costina, Ch. Wenger, M. Lukosius, P. Storck, and P. Zaumseil. Ge integration on Si via rare earth oxide buffers : From MBE to CVD (Invited Paper). *Microelectronic Engineering*, 86(7-9) :1615–1620, July 2009.
- [99] L. Largeau, G. Patriarche, G. Saint-Girons, G. Delhaye, and G. Hollinger. Self-assembled Ge nanocrystals on BaTiO₃/SrTiO₃/Si(001). *Applied Physics Letters*, 92(3) :031904, 2008.
- [100] T. Schroeder, P. Zaumseil, G. Weidner, G. Lupina, Ch. Wenger, H.-J. Müssig, and P. Storck. Structure, twinning behavior, and interface composition of epitaxial Si(111) films on hex-Pr₂O₃(0001)/Si(111) support systems. *Journal of Applied Physics*, 98(12) :123513, 2005.
- [101] C. Borschel, C. Ronning, H. Hofsäss, A. Giussani, P. Zaumseil, Ch. Wenger, P. Storck, and T. Schroeder. Structure and defects of epitaxial Si(111) layers on Y₂O₃(111)/Si(111) support systems. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 27(1) :305, 2009.

- [102] O. Seifarth, B. Dietrich, P. Zaumseil, a. Giussani, P. Storck, and T. Schroeder. Integration of strained and relaxed silicon thin films on silicon wafers via engineered oxide heterostructures : Experiment and theory. *Journal of Applied Physics*, 108(7) :073526, 2010.
- [103] A. Giussani, P. Zaumseil, O. Seifarth, P. Storck, and T. Schroeder. A novel engineered oxide buffer approach for fully lattice-matched SOI heterostructures. *New Journal of Physics*, 12(9) :093005, September 2010.
- [104] G. Saint-Girons, P. Regreny, L. Largeau, G. Patriarche, and G. Hollinger. Monolithic integration of InP based heterostructures on silicon using crystalline Gd₂O₃ buffers. *Applied Physics Letters*, 91(24) :241912, 2007.
- [105] G. Saint-Girons, C. Priester, P. Regreny, G. Patriarche, L. Largeau, V. Favre-Nicolin, G. Xu, Y. Robach, M. Gendry, and G. Hollinger. Spontaneous compliance of the InP/SrTiO₃ heterointerface. *Applied Physics Letters*, 92(24) :241907, 2008.
- [106] L. Largeau, J. Cheng, P. Regreny, G. Patriarche, A. Benamrouche, Y. Robach, M. Gendry, G. Hollinger, and G. Saint-Girons. Crystal orientation of GaAs islands grown on SrTiO₃(001) by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 95(1) :011907, 2009.
- [107] G. Saint-Girons, J. Cheng, A. Chettaoui, J. Penuelas, B. Gobaut, P. Regreny, L. Largeau, G. Patriarche, C. Botella, and G. Hollinger. Direct epitaxial growth of InP based heterostructures on SrTiO₃/Si(001) crystalline templates. *Microelectronic Engineering*, 2010.
- [108] L. Tarnawska, A. Giussani, P. Zaumseil, M. A. Schubert, R. Paszkiewicz, O. Brandt, P. Storck, and T. Schroeder. Single crystalline Sc₂O₃/Y₂O₃ heterostructures as novel engineered buffer approach for GaN integration on Si (111). *Journal of Applied Physics*, 108(6) :063502, 2010.
- [109] A. Rocher, F. W. O. Da Silva, and C. Raisin. Dislocations d'interface et défauts de volume dans l'hétérostructure GaSb/GaAs. *Revue de Physique Appliquée*, 25 :957–961, 1990.
- [110] Y. Wang, P. Ruterana, L. Desplanque, S. El Kazzi, and X. Wallart. Strain relief at the GaSb/GaAs interface versus substrate surface treatment and AlSb interlayers thickness. *Journal of Applied Physics*, 109(2) :023509, January 2011.
- [111] S. Huang, G. Balakrishnan, and D. L. Huffaker. Interfacial misfit array formation for GaSb growth on GaAs. *Journal of Applied Physics*, 105(10) :103104, May 2009.
- [112] M. El Kazzi, G. Grenet, C. Merckling, G. Saint-Girons, C. Botella, O. Marty, and G. Hollinger. X-ray photoelectron diffraction study of thin Al₂O₃ films grown on Si(111) by molecular beam epitaxy. *Physical Review B*, 79(19), May 2009.
- [113] M. El Kazzi. *Etude par photoémission (xps & xpd) d'hétérostructures d'oxydes fonctionnels épitaxiés sur silicium*. PhD thesis, Ecole Centrale de Lyon, Université de Lyon, 2007.

- [114] J. Cheng, P. Regreny, L. Largeau, G. Patriarche, O. Mauguin, K. Naji, G. Hollinger, and G. Saint-Girons. Influence of the surface reconstruction on the growth of InP on SrTiO₃(001). *Journal of Crystal Growth*, 311(4) :1042–1045, February 2009.
- [115] 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(001). *Journal of Applied Physics*, 107(9) :094902, 2010.
- [116] A. Chettaoui, J. Penuelas, B. Gobaut, J. Cheng, A. Benamrouche, Y. Robach, G. Hollinger, and G. Saint-Girons. Crystallographic orientation transition of InP islands on SrTiO₃ substrates with the growth temperature. *Surface Science*, 605(9-10) :912–916, 2011.
- [117] J. Cheng, L. Largeau, G. Patriarche, P. Regreny, G. Hollinger, and G. Saint-Girons. Twin formation during the growth of InP on SrTiO₃. *Applied Physics Letters*, 94(23) :231902, 2009.
- [118] Y. Wang, C. Ganpule, B. T. Liu, H. Li, K. Mori, B. Hill, M. Wuttig, R. Ramesh, J. Finder, Z. Yu, R. Droopad, and K. Eisenbeiser. Epitaxial ferroelectric Pb(Zr,Ti)O₃ thin films on Si using SrTiO₃ template layers. *Applied Physics Letters*, 80(1) :97, January 2002.
- [119] M. J. Zehe, S. Gordon, and B. J. McBride. CAP : A Computer Code for Generating Tabular Thermodynamic Functions from NASA Lewis Coefficients. (February) :84, 2002.
- [120] R. J. Jaccodine. Surface Energy of Germanium and Silicon. *Journal of The Electrochemical Society*, 110(6) :524, June 1963.
- [121] W. P. McCray. MBE deserves a place in the history books. *Nature nanotechnology*, 2(5) :259–61, May 2007.
- [122] E. Sokolowski, C. Nordling, and K. Siegbahn. Chemical Shift Effect in Inner Electronic Levels of Cu Due to Oxidation. *Physical Review*, 110(3) :776–776, May 1958.
- [123] S. Hagström, C. Nordling, and K. Siegbahn. Electron spectroscopic determination of the chemical valence state. *Zeitschrift für Physik*, 178(5) :439–444, 1964.
- [124] Alessandro Molle, Md. Nurul Kabir Bhuiyan, Grazia Tallarida, and Marco Fanciulli. In situ chemical and structural investigations of the oxidation of Ge(001) substrates by atomic oxygen. *Applied Physics Letters*, 89(8) :083504, 2006.
- [125] D. Schmeisser, R.D. Schnell, A. Bogen, F.J. Himpsel, D. Rieger, G. Landgren, and J.F. Morar. Surface oxidation states of Germanium. *Surface Science*, 172 :455–465, January 1986.
- [126] 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. Time-resolved photoelectron spectroscopy using synchrotron radiation time structure. *Journal of Synchrotron Radiation*, 18(2) :245–250, February 2011.

-
- [127] F. Polack, M. G. Silly, C. Chauvet, B. Lagarde, N. Bergéard, M. Izquierdo, O. Chubar, D. Krizmancic, M. Ribbens, J.-P. Duval, C. Basset, S. Kubsy, F. Sirotti, R. Garrett, I. Gentle, K. Nugent, and S. Wilkins. TEMPO : a New Insertion Device Beamline at SOLEIL for Time Resolved Photoelectron Spectroscopy Experiments on Solids and Interfaces. In *AIP Conference Proceedings*, volume 1234, pages 185–188, June 2010.
- [128] A. Guinier. *X-Ray Diffraction : In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*. Dover Publications, Inc., New-York, 1994.
- [129] T. Ungár. Microstructural parameters from X-ray diffraction peak broadening. *Scripta Materialia*, 51(8) :777–781, October 2004.
- [130] R. Baudoing-Savois, M. De Santis, M. C. Saint-Lager, P. Dolle, O. Geaymond, P. Tautier, P. Jeantet, J. P. Roux, G. Renaud, A. Barbier, O. Robach, O. Ulrich, A. Mougin, and G. Bérard. A new UHV diffractometer for surface structure and real time molecular beam deposition studies with synchrotron radiations at ESRF. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 149 :213–227, 1999.
- [131] Masashi Kawasaki, Tatsuro Maeda, Ryuta Tsuchiya, and Hideomi Koinuma. the SrTiO₃ Crystal Surface. *Science*, 266 :1540–1542, 1994.
- [132] R. Bachelet, F. Sanchez, F. J. Palomares, C. Ocal, and J. Fontcuberta. Atomically flat SrO-terminated SrTiO₃(001) substrate. *Applied Physics Letters*, 95(14) :141915, 2009.
- [133] Gertjan Koster, Boike L. Kropman, Guus J. H. M. Rijnders, Dave H. a. Blank, and Horst Rogalla. Quasi-ideal strontium titanate crystal surfaces through formation of strontium hydroxide. *Applied Physics Letters*, 73(20) :2920, 1998.
- [134] T. Ohnishi, K. Shibuya, M. Lippmaa, D. Kobayashi, H. Kumigashira, M. Oshima, and H. Koinuma. Preparation of thermally stable TiO₂-terminated SrTiO₃(100) substrate surfaces. *Applied Physics Letters*, 85(2) :272, 2004.
- [135] K Szot. Surfaces of reduced and oxidized SrTiO₃ from atomic force microscopy. *Physical Review B*, 60(8) :5909–5926, 1999.
- [136] R. Bachelet, F. Sa, J. Santiso, C. Munuera, C. Ocal, and J. Fontcuberta. Self-Assembly of SrTiO₃ (001) Chemical-Terminations : A Route for Oxide-Nanostructure Fabrication by Selective Growth. *Chemical Materials*, 21(001) :2494–2498, 2009.
- [137] M. Paradinas, F. Sanchez, R. Bachelet, D. B. Amabilino, J. Fontcuberta, and C. Ocal. Tuning the local frictional and electrostatic responses of nanostructured SrTiO₃-surfaces by self-assembled molecular monolayers. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 12(17) :4452–8, May 2010.
-

- [138] R. Bachelet, C. Ocal, L. Garzon, J. Fontcuberta, and F. Sanchez. Conducted growth of SrRuO₃ nanodot arrays on self-ordered La_{0.18}Sr_{0.82}Al_{0.59}Ta_{0.41}O₃(001) surfaces. *Applied Physics Letters*, 99(5) :051914, 2011.
- [139] B. Cord and R. Courths. Electronic study of SrTiO₃(001) surfaces by photoemission. *Surface Science*, 162(1-3) :34–38, October 1985.
- [140] Martin R Castell. Scanning tunneling microscopy of reconstructions on the. *Surface Science*, 505 :1–13, 2002.
- [141] Natasha Erdman, Kenneth R Poepelmeier, Mark Asta, Oliver Warschkow, Donald E Ellis, and Laurence D Marks. The structure and chemistry of the TiO₂-rich surface of SrTiO₃ (001). *Nature*, 419(6902) :55–8, September 2002.
- [142] Ryota Shimizu, Katsuya Iwaya, Takeo Ohsawa, Susumu Shiraki, Tetsuya Hasegawa, Tomihiro Hashizume, and Taro Hitosugi. Effect of oxygen deficiency on SrTiO₃(001) surface reconstructions. *Applied Physics Letters*, 100(26) :263106, 2012.
- [143] Q.D. Jiang and J. Zegenhagen. $c(6 \times 2)$ and $c(4 \times 2)$ reconstruction of SrTiO₃(001). *Surface Science*, 425(2-3) :343–354, April 1999.
- [144] M. R. Castell. Nanostructures on the SrTiO₃(001) surface studied by STM. *Surface Science*, 516(1-2) :33–42, September 2002.
- [145] N. Erdman, O. Warschkow, M. Asta, K. R. Poepelmeier, D. E. Ellis, and L. D. Marks. Surface structures of SrTiO₃ (001) : a TiO₂-rich reconstruction with a $c(4 \times 2)$ unit cell. *Journal of the American Chemical Society*, 125(33) :10050–6, August 2003.
- [146] H. Tanaka, T. Matsumoto, T. Kawai, and S. Kawai. Surface Structure and Electronic Property of Reduced SrTiO₃(100). *Japanese Journal of Applied Physics*, 32 :1405–1409, 1993.
- [147] M. S. M. Gonzalez, M. H. Aguirre, E. Moran, M. A. Alario-Franco, V. Perez-Dieste, J. Avila, and M. C. Asensio. In situ reduction of (100) SrTiO₃. *Solid State Sciences*, 2(5) :519–524, September 2000.
- [148] O. Warschkow, M. Asta, N. Erdman, K. Poepelmeier, D. Ellis, and L. Marks. TiO-rich reconstructions of SrTiO₃(001) : a theoretical study of structural patterns. *Surface Science*, 573(3) :446–456, December 2004.
- [149] G.-Z. Wang, C.-R. Li, J. Cui, and Z.-Y. Man. Ab initio study of ATiO₃(001) surfaces. *Surface and Interface Analysis*, 41(August) :918–923, 2009.
- [150] J. Padilla and David Vanderbilt. Ab initio study of SrTiO₃ surfaces. *Surface Science*, 418(1) :64–70, November 1998.

-
- [151] S. Piskunov, E.A. Kotomin, E. Heifets, J. Maier, R.I. Eglitis, and G. Borstel. Hybrid DFT calculations of the atomic and electronic structure for ABO₃ perovskite (001) surfaces. *Surface Science*, 575(1-2) :75–88, January 2005.
- [152] E. A. Kotomin, R. I. Eglitis, J. Maier, and E. Heifets. Calculations of the atomic and electronic structure for SrTiO₃ perovskite thin films. *Thin Solid Films*, 400 :76–80, 2001.
- [153] R. I. Eglitis and D. Vanderbilt. First-principles calculations of atomic and electronic structure of SrTiO₃ (001) and (011) surfaces. *Physical Review B*, 77(195408) :1–10, 2008.
- [154] E. Heifets, S. Piskunov, E. Kotomin, Y. Zhukovskii, and D. Ellis. Electronic structure and thermodynamic stability of double-layered SrTiO₃(001) surfaces : Ab initio simulations. *Physical Review B*, 75(11), March 2007.
- [155] R. Herger, P. R. Willmott, O. Bunk, C. M. Schlepütz, B. D. Patterson, B. Delley, V. L. Shneerson, P. F. Lyman, and D. K. Saldin. Surface structure of SrTiO₃(001). *Physical Review B*, 76(195435) :1–18, 2007.
- [156] R. Herger, P. R. Willmott, O. Bunk, C. M. Schlepütz, B. D. Patterson, and B. Delley. Surface of Strontium Titanate. *Physical Review Letters*, 98(076102) :1–4, 2007.
- [157] S. Kimura, J. Yamauchi, M. Tsukuda, and S. Watanabe. First-principles study on electronic structure of the (001) surface of SrTiO₃. *Physical Review B*, 51(16) :49–54, 1995.
- [158] M. El Kazzi, B. Gobaut, J. Penuelas, G. Grenet, M. G. Silly, and F. Sirotti. Ge/SrTiO₃(001) interface probed by soft x-ray synchrotron-radiation time-resolved photoemission. *Physical Review B*, 85(075317) :1–5, 2012.
- [159] P. J. Hardman, N. S. Prakash, C. A. Muryn, G. N. Raikar, A. G. Thomas, A. F. Prime, and G. Thornton. Oxygen-vacancy sites on TiO₂(100) 1x3 using surface core-level-shift photoelectron diffraction. *Physical Review B*, 47(23) :56–59, 1993.
- [160] J. T. Mayer, U. Diebold, T. E. Madey, and E. Garfunkel. Titanium and reduced titania overlayers on titanium dioxide (110). *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 73 :1–11, 1995.
- [161] J. A. Rotole, K. G. A. Comte, and P. M. A. Sherwood. Formation of potentially protective oxide-free phosphate films on titanium characterized by valence band x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 19 :1176, 2001.
- [162] Y. Mizuno, F. K. King, Y. Yamauchi, T. Homma, A. Tanaka, Y. Takakuwa, and T. Momose. Temperature dependence of oxide decomposition on titanium surfaces in ultrahigh vacuum. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 20 :1716, 2002.
-

- [163] J. Wang and I. Lefebvre. Germanium adsorption and initial growth on SrTiO₃ (001) surface : a first-principles investigation. *Journal of physical chemistry C*, 115(001) :22893 – 22900, 2011.
- [164] Jungwoo Oh and Joe C. Campbell. Thermal desorption of Ge native oxides and the loss of Ge from the surface. *Journal of Electronic Materials*, 33(4) :364–367, April 2004.
- [165] O. Renault, L. Fourdrinier, E. Martinez, L. Clavelier, C. Leroyer, N. Barrett, and C. Crotti. High-resolution photoelectron spectroscopy of Ge-based HfO₂ gate stacks. *Applied Physics Letters*, 90(5) :052112, February 2007.
- [166] C. J. Powell and A. Jablonski. NIST electron inelastic mean free path database, 2001.
- [167] F. Bachmann, R. Hielscher, and H. Schaeben. Texture Analysis with MTEX - Free and Open Source Software Toolbox. *Solid State Phenomena*, 160 :63–68, March 2010.
- [168] C. Detavernier, A. S. Özcan, J. Jordan-Sweet, E. A. Stach, J. Tersoff, F. M. Ross, and C. Lavoie. An off-normal fibre-like texture in thin films on single-crystal substrates. *Nature*, 426(December) :641 – 645, 2003.
- [169] R Ludeke and A Koma. Oxidation of clean Ge and Si surfaces. *Physical Review Letters*, 34(18) :1170–1173, 1975.
- [170] M. Polanyi. Section III - Theories of the adsorption of gases. A general survey and some additional remarks. *Transactions of the Faraday Society*, 28 :316, 1932.
- [171] W. Weiss and W. Ranke. Surface chemistry and catalysis on well-defined epitaxial iron-oxide layers. *Progress in Surface Science*, 70(1-3) :1–151, March 2002.
- [172] J.M. Gottfried, K.J. Schmidt, S.L.M. Schroeder, and K. Christmann. Spontaneous and electron-induced adsorption of oxygen on Au(110)-(1x2). *Surface Science*, 511(1-3) :65–82, June 2002.
- [173] J.M Gottfried, K.J Schmidt, S.L.M Schroeder, and K Christmann. Oxygen chemisorption on Au(110)-(1x2) I. Thermal desorption measurements. *Surface Science*, 525(1-3) :184–196, February 2003.
- [174] R. Kaischew. Sur la thermodynamique des germes cristallins. *Bull. Acad. Sci. Bulg. (Ser. Phys.)*, 2 :191, 1951.
- [175] P. Muller and R. Kern. Equilibrium nano-shape changes induced by epitaxial stress (generalised Wulf-Kaischew theorem). *Surface Science*, 457 :229–253, 2000.
- [176] J. T. Robinson, A. Rastelli, O. Schmidt, and O. D. Dubon. Global faceting behavior of strained Ge islands on Si. *Nanotechnology*, 20(085708) :1–6, 2009.
- [177] A. Stekolnikov and F. Bechstedt. Shape of free and constrained group-IV crystallites : Influence of surface energies. *Physical Review B*, 72(125326) :1–9, 2005.

- [178] A. Stekolnikov, J. Furthmüller, and F. Bechstedt. Absolute surface energies of group-IV semiconductors : Dependence on orientation and reconstruction. *Physical Review B*, 65(11) :1–10, February 2002.
- [179] N. Moll, M. Scheffler, and E. Pehlke. Influence of surface stress on the equilibrium shape of strained quantum dots. *Physical Review B*, 58(8) :4566–4571, August 1998.
- [180] E. Pehlke, Q. Liu, N. Moll, and M. Scheffler. Equilibrium shapes and energies of coherent strained InP islands. *Physical Review B*, 60(24) :17008–17015, December 1999.
- [181] F. K. LeGoues, M. C. Reuter, J. Tersoff, M. Hammar, and R. M. Tromp. Cyclic Growth of Strain-Relaxed Islands. *Physical Review Letters*, 73(2) :300–303, 1994.
- [182] R. Gatti, A. Marzegalli, V. Zinovyev, F. Montalenti, and L. Miglio. Modeling the plastic relaxation onset in realistic SiGe islands on Si(001). *Physical Review B*, 78(18), November 2008.
- [183] J. Goniakowski, A. Jelea, C. Mottet, G. Barcaro, A. Fortunelli, Z. Kuntová, F. Nita, A. C. Levi, G. Rossi, and R. Ferrando. Structures of metal nanoparticles adsorbed on MgO(001). II. Pt and Pd. *The Journal of chemical physics*, 130(17) :174703, May 2009.
- [184] T. Kontorova J. Frenkel. *Phys. Z. Sowjetunion*, 13, 1938.
- [185] B. Gobaut, J. Penuelas, J. Cheng, A. Chettaoui, L. Largeau, G. Hollinger, and G. Saint-Girons. Direct growth of InAsP/InP quantum well heterostructures on Si using crystalline SrTiO₃/Si templates. *Applied Physics Letters*, 97(20) :201908, 2010.
- [186] A. A. Demkov, H. Seo, X. Zhang, and J. Ramdani. Using Zintl-Klemm intermetallics in oxide-semiconductor heteroepitaxy. *Applied Physics Letters*, 100(7) :071602, February 2012.
- [187] A. Slepko and A. A. Demkov. First-principles study of Zintl aluminate SrAl₂. *Physical Review B*, 85(19) :1–6, May 2012.

Listes des publications

1. 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(001)*, Journal of Applied Physics **107**, 094902 (2010).
2. B. Gobaut, J. Penuelas, J. Cheng, A. Chettaoui, L. Largeau, G. Hollinger, and G. Saint-Girons, *Direct growth of InAsP/InP quantum well heterostructures on Si using crystalline SrTiO₃/Si templates*, Applied Physics Letters **97**, 201908 (2010).
3. G. Saint-Girons, J. Cheng, A. Chettaoui, J. Penuelas, B. Gobaut, P. Regreny, L. Largeau, G. Patriarche, C. Botella, and G. Hollinger, *Direct epitaxial growth of InP based heterostructures on SrTiO₃/Si(001) crystalline templates*, Microelectronic Engineering (2010).
4. A. Chettaoui, J. Penuelas, B. Gobaut, J. Cheng, A. Benamrouche, Y. Robach, G. Hollinger, and G. Saint-Girons, *Crystallographic orientation transition of InP islands on SrTiO₃ substrates with the growth temperature*, Surface Science **605**, 912–916 (2011).
5. M. El Kazzi, B. Gobaut, J. Penuelas, G. Grenet, M. G. Silly, and F. Sirotti, *Ge/SrTiO₃(001) interface probed by soft x-ray synchrotron-radiation time-resolved photoemission*, Physical Review B **85**, 1–5 (2012).
6. B. Gobaut, J. Penuelas, G. Grenet, D. Ferrah, A. Benamrouche, A. Chettaoui, Y. Robach, C. Botella, M. El Kazzi, M. G. Silly, F. Sirotti and G. Saint-Girons, *Ge/SrTiO₃(001) : correlation between interface chemistry and crystallographic orientation*, Journal of Applied Physics **112**, 093508 (2012).
7. A. Danescu, B. Gobaut, J. Penuelas, G. Grenet, V. Favre-Nicolin, N. Blanc, T. Zhou, G. Renaud, and G. Saint-Girons, *New Interface Accommodation Mechanism for Weakly Interacting Epitaxial Systems*, submitted

Systemes épitaxiés faiblement liés : le cas Ge/SrTiO₃

Résumé

Dans un contexte où les limites intrinsèques des matériaux classiques de l'industrie CMOS sont en passe d'être atteintes du fait de la forte miniaturisation des composants, le développement de la micro-électronique requiert la définition de nouvelles solutions pour combiner sur un même substrat (le silicium) des matériaux différents aux propriétés physiques variées. Ceci devrait permettre d'intégrer sur silicium des fonctionnalités nouvelles.

Parmi les matériaux d'intérêt, les oxydes fonctionnels de la famille des pérovskites offrent une large gamme de propriétés et attirent donc une attention particulière. D'autre part, la recherche se porte aussi sur les semi-conducteurs de la classe III-V et le Ge pour leurs propriétés optiques ou de transport de charges. Cependant, la grande hétérogénéité chimique et cristallographique entre ces matériaux rend leur association sur silicium par voie épitaxiale particulièrement délicate.

Dans ce contexte, ce travail de thèse consiste en une étude approfondie de l'interface Ge sur SrTiO₃ et des mécanismes à l'origine des modes d'accommodation et de croissance du semi-conducteur sur le substrat pérovskite. Les échantillons, fabriqués par épitaxie par jets moléculaires, ont été étudiés par caractérisations in situ, au synchrotron, diffraction de rayons X en incidence rasante et spectroscopie de photoémission. Des images de microscopie électronique en transmission sont venues compléter cette étude.

La combinaison de ces résultats a permis de comprendre et de décrire deux aspects spécifiques des systèmes III-V et Ge sur SrTiO₃. Le mode de croissance Volmer-Weber et la compétition entre les orientations cristallines (001) et (111) du Ge sont décrits dans une première partie. La relation d'épitaxie de Ge/SrTiO₃ est identifiée et l'influence des énergies d'adhésion et de surface libre du semi-conducteur sur sa croissance est élucidée. Dans une deuxième partie, le mode d'accommodation du Ge est plus spécifiquement étudié. La mise en place d'un réseau de dislocations d'interface est observée expérimentalement et analysée à l'aide d'un modèle numérique.

Ce travail de thèse a permis de discuter de l'interface d'un système épitaxié très hétérogène et il ouvre des perspectives intéressantes, liées aux spécificités de l'accommodation aux interfaces semi-conducteurs/oxydes, pour l'intégration monolithique de Ge et de III-V sur des substrats d'oxydes/Si.

Mots Clefs

semi-conducteurs ; oxydes ; Ge ; III-V ; SrTiO₃ ; GIXS ; RHEED ; XPS ; TEM ; intégration monolithique ; épitaxie ; MBE ;

Weakly bonded epitaxial systems : the Ge/SrTiO₃ case

Abstract

With the recent developments of the microelectronic industry, the intrinsic limits of the classical CMOS materials are being reached because of the strong miniaturization. Thus, the microelectronic industry is waiting for new solutions for combining, on the same substrate (silicon), different materials with various physical properties in the framework of integrating new functionalities on silicon.

Research is now focusing on perovskite oxides because of the very wide range of properties they are offering (electronic, magnetic, etc.), but also on III-V semiconductors for the development of integrated photonic devices and on Ge for its electronic transport properties. However, combining these materials is challenging due to their strong chemical and crystallographic heterogeneity.

Thus, this thesis focuses on the Ge/SrTiO₃ system. The accommodation mode and growth mechanism have been studied by in situ, synchrotron-based, characterization methods like grazing incidence X-ray scattering and X-ray photoemission spectroscopy. The samples were prepared by molecular beam epitaxy. Transmission electron microscopy images complemented the study.

The combination of these results have allowed for highlighting two specificities of the III-V or Ge/SrTiO₃ epitaxial systems. In a first chapter, the Volmer-Weber growth mode and a competition between (001) and (111)-oriented Ge islands is described. Epitaxial relationship between Ge and SrTiO₃, chemical bonds at the interface and influence of adhesion and surface energies on the growth mode are described. In a second part, the specific accommodation mode of the Ge/SrTiO₃ interface is studied. The development of a misfit dislocation network during the growth is experimentally observed and analyzed on the basis of a numerical model of the interface.

This work provides state of the art understanding of the interface of weakly bonded epitaxial systems and opens interesting perspectives, especially related to the accommodation mode of semiconductors/oxides interfaces, for the monolithic integration of III-V or Ge on oxides/Si substrates.

Keywords

semiconductors ; oxides ; Ge ; III-V ; SrTiO₃ ; GIXS ; RHEED ; XPS ; TEM ; monolithic integration ; epitaxy ; MBE ;