



HAL
open science

Croissance épitaxiale d'oxydes "high- κ " sur silicium pour CMOS avancé: LaAlO_3 , Gd_2O_3 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Clément Merckling

► **To cite this version:**

Clément Merckling. Croissance épitaxiale d'oxydes "high- κ " sur silicium pour CMOS avancé: LaAlO_3 , Gd_2O_3 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Matière Condensée [cond-mat]. Ecole Centrale de Lyon, 2007. Français. NNT: . tel-00201791

HAL Id: tel-00201791

<https://theses.hal.science/tel-00201791>

Submitted on 2 Jan 2008

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

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

ECOLE CENTRALE DE LYON

THESE

Présentée publiquement en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'ECOLE CENTRALE DE LYON

Discipline : Dispositifs de l'Electronique Intégrée

Clément MERCKLING

Ingénieur ISEN

**CROISSANCE EPITAXIALE D'OXYDES
« HIGH- κ » SUR SILICIUM POUR CMOS
AVANCÉ : LaAlO_3 , Gd_2O_3 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$**

Thèse préparée à l'INL - Ecole Centrale de Lyon

Sous la direction de Guy HOLLINGER

Dans le cadre d'un contrat CIFRE avec STMicroelectronics

Soutenue le 10/10/2007 devant la commission d'examen composée par

M. Daniel BENSANEL	<i>Docteur, STMicroelectronics, Crolles</i>	Examineur
M. Alain CAPPY	<i>Professeur de l'Université, IEMN-CNRS, Lille</i>	Examineur
M. Guy HOLLINGER	<i>Dir. de recherche, INL-CNRS, Ecully</i>	Directeur
M. Vinh LE THANH	<i>Professeur de l'Université, CRM-CNRS, Marseille</i>	Rapporteur
M. Jean-Pierre LOCQUET	<i>Professeur de l'Université, Leuven</i>	Rapporteur
M. François MARTIN	<i>Docteur, LETI-CEA, Grenoble</i>	Examineur
M. Jean MASSIES	<i>Dir. de recherche, CHREA-CNRS, Valbonne</i>	Président
M. Guillaume SAINT-GIRONS	<i>Chargé de recherche, INL-CNRS, Ecully</i>	Examineur



ECOLE CENTRALE DE LYON
DIRECTION DE LA RECHERCHE

liste des personnes Habilitées à Diriger des Recherches en poste à l'Ecole Centrale de Lyon

Nom-Prénom	Corps grade	Laboratoire ou à défaut département ECL	Etablissement
AURIOL Philippe	professeur	CEGELY	ECL
BEROUAL Abderrahmane	professeur	CEGELY	ECL
BURET François	maître de conférences	CEGELY	ECL
JAFFREZIC-RENAULT Nicole	directeur de recherche	CEGELY	CNRS/ECL
KRÄHENBÜHL Laurent	directeur de recherche	CEGELY	CNRS/ECL
MARTELET Claude	professeur	CEGELY	ECL
NICOLAS Alain	professeur	CEGELY	ECL
NICOLAS Laurent	directeur de recherche	CEGELY	CNRS/ECL
SIMONET Pascal	chargé de recherche	CEGELY	CNRS/ECL
THOMAS Gérard	professeur	CEGELY	ECL
VOLLAIRE Christian	maître de conférences	CEGELY	ECL

Nbre Cégely 11

HELLOUIN Yves	maître de conférences	DER EEA	ECL
LE HELLEY Michel	professeur	DER EEA	ECL

Nbre DER EEA 2

GUIRALDENQ Pierre	professeur émérite	DER STMS	ECL
VINCENT Léo	professeur	DER STMS	ECL

Nbre DER STMS 2

LOHEAC Jean-Pierre	maître de conférences	ICJ	ECL
MAITRE Jean-François	professeur émérite	ICJ	ECL
MARION Martine	professeur	ICJ	ECL
MOUSSAOUI Mohand	professeur	ICJ	ECL
MUSY François	maître de conférences	ICJ	ECL
ROUY MIRONESCU Elisabeth	professeur	ICJ	ECL
ZINE Abdel-Malek	maître de conférences	ICJ	ECL

Nbre ICJ 7

DAVID Bertrand	professeur	ICTT	ECL
----------------	------------	------	-----

Nbre ICTT 1

CLOAREC Jean-Pierre	maître de conférences	LEOM	ECL
GAFFIOT Frédéric	professeur	LEOM	ECL
GAGNAIRE Alain	maître de conférences	LEOM	ECL
GARRIGUES Michel	directeur de recherche	LEOM	CNRS/ECL
GENDRY Michel	directeur de recherche	LEOM	CNRS/ECL
GRENET Geneviève	directeur de recherche	LEOM	CNRS/ECL
HOLLINGER Guy	directeur de recherche	LEOM	CNRS/ECL
JOSEPH Jacques	professeur	LEOM	ECL
KRAWCZYK Stanislas	directeur de recherche	LEOM	CNRS/ECL
MARTIN Jean-René	professeur émérite	LEOM	ECL
O'CONNOR Ian	maître de conférences	LEOM	ECL

PHANER-GOUTORBE Magali	professeur	LEOM	ECL
ROBACH Yves	professeur	LEOM	ECL
SOUTEYRAND Eliane	directeur de recherche	LEOM	CNRS/ECL
TARDY Jacques	directeur de recherche	LEOM	CNRS/ECL
VIKTOROVITCH Pierre	directeur de recherche	LEOM	CNRS/ECL

Nbre LEOM 16

CHEN Liming	professeur	LIRIS	ECL
-------------	------------	-------	-----

Nbre LIRIS 1

BAILLY Christophe	professeur	LMFA	ECL
BERTOGLIO Jean-Pierre	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
BLANC-BENON Philippe	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
CAMBON Claude	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
CARRIERE Philippe	chargé de recherche	LMFA	CNRS/ECL
CHAMPOUSSIN J-Claude	professeur émérite	LMFA	ECL
COMTE-BELLOT geneviève	professeur émérite	LMFA	ECL
FERRAND Pascal	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
GALLAND Marie-Annick	maître de conférences	LMFA	ECL
GODEFERD Fabien	chargé de recherche	LMFA	CNRS/ECL
HENRY Daniel	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
JEANDEL Denis	professeur	LMFA	ECL
JUVE Daniel	professeur	LMFA	ECL
LE RIBAUT Catherine	chargée de recherche	LMFA	CNRS/ECL
LEBOEUF Francis	professeur	LMFA	ECL
PERKINS Richard	professeur	LMFA	ECL
ROGER Michel	professeur	LMFA	ECL
SCOTT Julian	professeur	LMFA	ECL
SIMOENS Serge	chargé de recherche	LMFA	CNRS/ECL
TREBINJAC Isabelle	maître de conférences	LMFA	ECL

Nbre LMFA 20

BENAYOUN Stéphane	professeur	LTDS	ECL
CAMBOU Bernard	professeur	LTDS	ECL
COQUILLET Bernard	maître de conférences	LTDS	ECL
DANESCU Alexandre	maître de conférences	LTDS	ECL
FOUVRY Siegfried	chargé de recherche	LTDS	CNRS/ECL
GEORGES Jean-Marie	professeur émérite	LTDS	ECL
GUERRET Chrystelle	chargé de recherche	LTDS	CNRS/ECL
HERTZ Dominique	past	LTDS	ECL
ICHCHOU Mohamed	maître de conférences	LTDS	ECL
JEZEQUEL Louis	professeur	LTDS	ECL
JUVE Denyse	ingénieur de recherche	LTDS	ECL
KAPSA Philippe	directeur de recherche	LTDS	CNRS/ECL
LE BOT Alain	chargé de recherche	LTDS	CNRS/ECL
LOUBET Jean-Luc	directeur de recherche	LTDS	CNRS/ECL
MARTIN Jean-Michel	professeur	LTDS	ECL
MATHIA Thomas	directeur de recherche	LTDS	CNRS/ECL
MAZUYER Denis	professeur	LTDS	ECL
PERRET-LIAUDET Joël	maître de conférences	LTDS	ECL
SALVIA Michelle	maître de conférences	LTDS	ECL
SIDOROFF François	professeur	LTDS	ECL
STREMSDOERFER Guy	professeur	LTDS	ECL
THOUVEREZ Fabrice	professeur	LTDS	ECL
TREHEUX Daniel	professeur	LTDS	ECL
VANNES André-Bernard	professeur émérite	LTDS	ECL

Nbre LTDS 24

Total HdR ECL

84

ECOLE CENTRALE DE LYON

THESE

Présentée publiquement en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'ECOLE CENTRALE DE LYON

Discipline : Dispositifs de l'Electronique Intégrée

Clément MERCKLING

Ingénieur ISEN

CROISSANCE EPITAXIALE D'OXYDES « HIGH- κ » SUR SILICIUM POUR CMOS AVANCÉ : LaAlO_3 , Gd_2O_3 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Thèse préparée à l'INL - Ecole Centrale de Lyon

Sous la direction de Guy HOLLINGER

Dans le cadre d'un contrat CIFRE avec STMicroelectronics

Soutenue le 10/10/2007 devant la commission d'examen composée par

M. Daniel BENZAHEL	<i>Docteur, STMicroelectronics, Crolles</i>	Examineur
M. Alain CAPPY	<i>Professeur de l'Université, IEMN-CNRS, Lille</i>	Examineur
M. Guy HOLLINGER	<i>Dir. de recherche, INL-CNRS, Ecully</i>	Directeur
M. Vinh LE THANH	<i>Professeur de l'Université, CRMCN-CNRS, Marseille</i>	Rapporteur
M. Jean-Pierre LOCQUET	<i>Professeur de l'Université, Leuven</i>	Rapporteur
M. François MARTIN	<i>Docteur, LETI-CEA, Grenoble</i>	Examineur
M. Jean MASSIES	<i>Dir. de recherche, CHREA-CNRS, Valbonne</i>	Président
M. Guillaume SAINT-GIRONS	<i>Chargé de recherche, INL-CNRS, Ecully</i>	Examineur

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL) sur le site de l'Ecole Centrale, laboratoire dirigé par Guy Hollinger. Je suis fier d'avoir vécu la création de cet institut, né au 1^{er} janvier de cette année 2007 après la fusion de trois laboratoires : le LEOM (Ecole Centrale de Lyon), le LPM (INSA de Lyon) et le LENaC (Université Claude Bernard), je lui souhaite une longue existence.

Je désire exprimer mes plus sincères remerciements à mon directeur de thèse Guy Hollinger qui m'a encadré pendant ces trois années et qui, en me proposant le sujet, a fait preuve d'une très grande confiance envers moi. Il a su me communiquer sa passion pour la recherche et sans sa réelle disponibilité, son implication, ses conseils stratégiques et ses encouragements, cette thèse n'aurait pu aboutir. Je tiens donc à lui témoigner ma plus profonde reconnaissance.

Cette thèse a été effectuée dans le cadre d'une convention CIFRE avec STMicroelectronics à Crolles. Je tiens à remercier Vincent Le Goascoz qui m'a fait confiance en me proposant la thèse ainsi que Daniel Bensahel et Patrick Cogez, qui ont suivi les avancées technologiques et qui ont su me donner, grâce à leur vision industrielle, plus de hauteur sur le sujet.

Je remercie l'ensemble des membres composant mon jury de thèse qui ont accepté de juger ce travail et plus particulièrement Jean-Pierre Locquet et Vinh Le Thanh qui ont accepté de le rapporter. Grâce à eux, lors de la soutenance, la partie discussion a été très intéressante et très pertinente.

L'intérêt et la richesse d'un travail de thèse ne peuvent se résumer à l'obtention de résultats scientifiques. C'est en particulier à travers la qualité et la sincérité des relations humaines que l'on ressent en travaillant dans l'équipe « Hétéroépitaxie et cie » du département « Matériaux » que la finalité de tout travail est permise.

Un grand merci à Guillaume Saint-Girons, qui arrivé du monde de la MOCVD de III-V au milieu de ma thèse, a su par son expérience dans la physique des matériaux et la croissance épitaxiale me faire progresser scientifiquement dans ce domaine si complexe. Merci pour le temps que tu m'as consacré ainsi que pour la correction et la relecture du

Remerciements

manuscrit. Ta bonne humeur constante et ta motivation inébranlable ont également été un facteur indispensable à la réussite de ces travaux.

Je remercie également l'ensemble des membres qui ont, par leur bonne humeur et leur constante disponibilité, contribué à l'aboutissement de cette thèse. Je citerai plus particulièrement Michel Gendry : la star locale des III-V, du foot et des apéros de 19h, Philippe Regreny : le brasseur du dimanche et du lundi, toujours disponible et prêt à donner un conseil avisé, Claude Botella (ou Claudus pour les intimes) notre informaticien de génie, expert en psychologie féminine et en rougeurs oculaires, Jean-Baptiste, heu pardon..., JB le maître des ouvertures (de bâti) du samedi matin, merci encore pour ta présence, ton short de foot à carreaux et tes cours de mécanique de balance à quartz. Je remercie également les autres personnes de l'équipe qui ont participé à ces travaux par leurs conseils et explications notamment Geneviève Grenet, Yves Robach et Evelyne Bergignat.

Je souhaite maintenant remercier mes prédécesseurs et amis : les anciens doctorants du groupe « High-κ ». Commençons par Sébastien Gaillard, dit « l'Ardécho », « Sébus » ou « Boucle d'Or », celui par qui toute l'histoire de l'épitaxie d'oxyde au LEOM a commencé : « c'est toi, c'est nous qui avons écrit l'histoire du LaAlO_3 !!! » (quand d'autres ont fait celle du Thallium...). Merci beaucoup pour ton accueil au laboratoire, de m'avoir fait croire au LaAlO_3 - au moins les deux premiers jours, maintenant je te comprends - et enfin et surtout de ta sympathie. Après ton départ pour ST, nous avons tout mis en œuvre pour conserver la merveilleuse ambiance que tu avais su imposer à l'équipe. Ensuite, vient Gabriel Delhaye, alias Cazimir, notre physicien lorrain, qui vit dans le réseau réciproque. Grand spécialiste d'épitaxie, de LDLC, de cartons roses et de camionnettes, merci pour tous conseils que tu as pu me donner et que tu me donnes toujours depuis ton exil dans le grand Nord dans le royaume des III-V. En parlant du grand Nord, j'ai une pensée pour Pierre Boulenc. Notre théoricien en herbe, qui a activement participé au projet. Ta collaboration et amitié très précieuse m'a permis de prendre de la hauteur par rapport au travail d'expérimentateur et permis de découvrir le monde de l'*ab-initio* (des petites « bouboules » pour les non-initiés).

Je n'oublie pas les thésards qui sont encore dans la course, Emmanuel Dupuy le décontracté de la vie, Loic Becerra le vrai thésard de la nouvelle génération INL (fan d'amincissement TEM, de caractérisations électriques et qui, du moins je pense, prend un malin plaisir à détruire mes échantillons à coup de plasma ECR). Je tiens aussi à souhaiter bon courage à ceux qui sont arrivés avant mon départ du laboratoire, car le chemin de la thèse est long, n'est ce pas Sébus ???

J'en arrive à l'acteur principal de ce feuilleton : mon frère de thèse Mario El-Kazzi (ماريو النجم). Le MASTER de l'XPD avec qui j'ai partagé mon (son ?) bureau pendant deux années bien trop courtes. Le seul doctorant à finir milliardaire à la fin de sa thèse puisqu'il fallait payer (et cher !!!) pour avoir droit à un spectre XPS. Vous comprendrez donc pourquoi aucune courbe XPD n'apparaît dans ce manuscrit... Je ne peux résumer en quelques lignes tous les bons moments passés (apéros & manipes entres autres) ni les anecdotes (surtout en conférences) : il faudrait écrire un livre pour ça (je te laisse le faire, je sais que tu adores rédiger...)! Sans ta présence, mon séjour à Lyon n'aurait pas été le même. Alors, Marius, tout simplement merci pour tout ...

J'exprime toute ma sympathie au personnel de l'INL du site de l'Ecole centrale de Lyon. Je tiens à mentionner le plaisir que j'ai eu à travailler au sein de ce laboratoire et j'en remercie ici tous les membres, y compris les anciens doctorants : Rémi (le Poussin expert' ès Thallium), John de ouf, Anne-Laure (j'ai établi mon record à ton pot de thèse...), Nico (le ramoneur Savoyard), Yoann, Julien, Salim, Frédéric, Artur (le plus français des polonais) et David. Je remercie aussi le secrétariat (formé par le trio Nicole, Rozenn et Bernard) et les autres chercheurs de l'INL en particulier Michel - ou la mémoire de la science - notamment pour son expérience en Normarsky, ainsi que Yann et Jean-Louis qui m'ont fait découvrir le parcours du bois de Serre à deux pas de Centrale.

Mes sincères remerciements aux chercheurs avec qui j'ai été en étroite collaboration pendant ces trois années. Je commencerai par nos amis du LPN, Ludovic Largeau et Gilles Patriarche, arrivés dans le monde des high- κ par l'intermédiaire de Guillaume, et qui ont réalisé un formidable travail d'analyses structurales (TEM et XRD) en particulier sur mes couches d'alumine. Cette thèse m'a permis de rencontrer Vincent Favre-Nicolin du CEA/DRFMC, qui a pris le temps d'analyser en diffraction X une paire d'hétérostructures. C'est avec lui que nous avons passé une super semaine à faire des manipes et des tours de faisceau en vélo au synchrotron à l'ESRF. J'en arrive à Olivier Marty, le TEMiste de l'INL que je remercie pour les cours de diffraction et pour mes multiples « TEM elbow ». Enfin, je finis par Isabelle Devos, la reine de la modélisation/simulation qui s'est investie à fond dans la compréhension/explication de nos manipes. A tous merci pour le temps consacré à me transmettre vos savoirs et vos passions respectives. Je remercie également tous ceux qui ont contribué de plus loin à l'aboutissement de ce projet *i.e.* Jean-Pierre Doumerc (ICMCB), Laetitia Rapenne & Bernard Chenevier (LMGP) et Bruno Canut(LPMCN).

Remerciements

Je n'oublierai pas les personnes de l'IEMN, laboratoire où j'ai goûté au monde de la recherche dans le domaine de l'Electronique Mo-lé-cu-laire (à prononcer à la *Stf*). C'est grâce à leur soutien au cours du DEA et à leurs connaissances que j'ai pu en arriver là. Donc, Stéphane (mister doctor The Child), David (l'expert en chimie organique), Guilhem (merci aussi de m'avoir présenté qui tu sais), Julien (mon prof de PES, depuis que « Road to IMEC »), Frédérique (qui fait également partie de la secte ISEN), Dominique (pour m'avoir accueilli au sein de son équipe), Xavier (d'avoir pris le temps d'analyser mes échantillons « de merde »), sans oublier le Denis (ça tient toujours la baraque à frite sur la grande place de Lens ???), je vous dis un grand merci.

J'en profite aussi pour remercier ceux qui ont eu la patience (et il en a fallu !!!) de me former pendant mes années étudiantes. Je pense à Philippe Ouillons (qui avait si peur d'être contrôlé positif les vendredis matins en TP rien qu'en nous parlant), Didier Goguenheim (qui m'a transmis sa passion pour la physique et à qui je dois mon départ vers Lille), mais aussi Alain Bravaix, Claude Tetelin, Jean-Michel Rolland, Vincent Cadet, Edith Kussener, Jacqueline Guillaussier, Pierre Le Fur, Jean-Paul Felten et Bernard Petiprez.

J'ai également une pensée particulière pour mes amis avec qui j'ai passé de si bons moments. Tout d'abord, Schlouss mon ex-colloc. Tu peux être certain que je n'oublierai jamais cette année de M4 (en tout cas mon foie s'en souvient encore :-)). Pop's le ouf, mon prof de foot qui m'a traumatisé pendant 4 ans en m'empêchant de garder le ballon plus de 2 secondes. Dr. Satisse le roi de la glisse ... qui lui aussi à choisi le monde de la recherche. Au plaisir de te recroiser en conférence. Mais également Ben, Paco, Max, Nico, Pierrot, Benoit, Loscar, BackToo et Villouch mes voisins et amis du dernier rang de l'amphi. Je pense aussi à Boris (le diplomate franco-russe), Cédric et Arnaud (mes amis « ritals » d'enfance) et M & B (non ce n'est pas une nouvelle marque de Whisky mais des vrais amis de « ch'nord », Marylène et Benoit, que j'apprécie tout particulièrement).

Je désire exprimer mes sincères remerciements à ma famille et belle famille : à mes parents, qui m'ont poussé (et ça n'a pas été de tout repos quand j'étais plus jeune) et toujours soutenus, à mes deux petits frères Antoine & Thomas et à tout le reste de la famille en Alsace - Lorraine, à Bordeaux, Paris, dans le Nord (Lille, Bruxelles, Bray-Dunes, Marcq-en-Barœul et Maubeuge) et désolé si j'en oublie.

Enfin je finirai par remercier plus que tout Julie, ma compagne et future femme, sans qui cette thèse n'aurait jamais pu voir le jour. Merci pour ton soutien au jour le jour, tes encouragements et ta compréhension. Tu m'as formidablement secondé dans ces travaux et par l'intermédiaire de ce mémoire que je te dédie, je tiens à te témoigner toute ma reconnaissance et mon amour.

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : L'INTEGRATION DES OXYDES HIGH-κ DANS LA TECHNOLOGIE CMOS	5
I.1) Le transistor MOS	7
I.1.1) Historique	7
I.1.2) Principe de fonctionnement	8
I.1.3) La silice : intérêts et limitations	10
I.2) Vers des dimensions de transistors MOS nanométriques	12
I.2.1) Les différentes solutions envisagées	12
I.2.2) Les oxydes de grille à forte constante diélectrique	13
I.2.3) ITRS 2005	14
I.2.4) Comparaison entre les oxydes amorphes et épitaxiés	16
I.2.4.a) Approche amorphe	16
I.2.4.b) Approche épitaxiale	18
I.3) Quels oxydes high-κ épitaxiés sur silicium pour le CMOS ?	19
I.3.1) Propriétés intrinsèques du matériau	19
I.3.1.a) Constante diélectrique	19
I.3.1.b) Bande interdite et discontinuités de bandes	20
I.3.1.c) Paramètre de maille - Compatibilité cristallographique	21
I.3.2) Propriétés thermodynamiques	23
I.3.2.a) Stabilité thermodynamique à l'air	23
I.3.2.b) Stabilité thermodynamique vis-à-vis du silicium	23
I.3.3) Bilan	26
I.4) Etat de l'art des oxydes épitaxiés sur silicium	26
I.5) Motivations et stratégie de notre projet de thèse	29
Chapitre II : PRINCIPES & TECHNIQUES DE LA CROISSANCE PAR JETS ATOMIQUES ET MOLECULAIRE	31
II.1) Introduction	33
II.2) Physique de la croissance épitaxiale pour les techniques de dépôt « physiques »	33
II.2.1) Aspects cinétiques et énergétiques de la croissance	33
II.2.2) Rôle de la contrainte et des énergies de surface	35
II.2.2.a) Hétéroépitaxie de couches contraintes	35
II.2.2.a.i) Paramètre et désaccord de maille	35
II.2.2.a.ii) Croissance de couches contraintes et épaisseurs critiques de relaxation plastique	38
II.2.2.b) Energies de surface et d'interface	40
II.2.2.b.i) Condition de non-adhésion	40
II.2.2.b.ii) Mode de croissance Frank - Van der Merwe	40
II.2.2.b.iii) Mode de croissance Stranski-Krastanov	41
II.2.2.b.iv) Mode de croissance Volmer-Weber	41
II.3) Techniques expérimentales	42
II.3.1) L'épitaxie par jets moléculaires	42

II.3.1.a) Introduction	42
II.3.1.b) Description du réacteur d'épitanie	42
II.3.1.c) Contrôle des flux - Pilotage du réacteur	45
II.3.2) La diffraction RHEED	47
II.3.2.a) Principe	47
II.3.2.b) Théorie de la formation d'un diagramme de diffraction RHEED	48
II.3.2.b.i) Rappels sur le réseau réciproque	48
II.3.2.b.ii) Réseau réciproque : cas de la diffraction RHEED	48
II.3.2.b.iii) Construction d'Ewald : Cas de la diffraction RHEED	49
II.3.2.c) Informations déduites de l'analyse RHEED	50
II.3.2.c.ii) Cristallinité	51
II.3.2.c.iii) Mode de croissance	52
II.3.2.c.iv) Reconstructions de surface	53
II.3.2.c.v) Paramètre de maille	54
II.3.2.c.vi) Vitesse de croissance	54
II.3.3) Autres techniques de caractérisation	55
II.4) Conclusion	57
Chapitre III : CROISSANCE DE LaAlO_3 SUR SUBSTRATS D'OXYDES ET SUR $\text{Si}(001)$: VERS UNE STRATEGIE D'INGENIERIE D'INTERFACE	59
III.1) Introduction	61
III.2) Croissance de LaAlO_3 sur substrats d'oxydes	61
III.2.1) Introduction	61
III.2.2) Croissance de LaAlO_3 sur $\text{LaAlO}_3(001)$	62
III.2.3) Croissance de LaAlO_3 sur $\text{SrTiO}_3(001)$	65
III.2.3.a) Introduction	65
III.2.3.b) Préparation du substrat de $\text{SrTiO}_3(001)$	66
III.2.3.c) Croissance épitanie du LaAlO_3 : analyse RHEED	67
III.2.3.d) Etude de la morphologie de surface par AFM	69
III.2.3.e) Cristallinité et relation d'épitanie par GIXRD	70
III.2.3.f) Discussion	72
III.2.3.g) Conclusion	73
III.2.4) Super-réseaux de $\text{LaAlO}_3 / \text{SrTiO}_3$ sur $\text{SrTiO}_3(001)$	73
III.2.4.a) Réalisation de super-réseaux	73
III.2.4.b) Analyses AFM et TEM	74
III.2.4.c) Conclusion	76
III.3) Croissance de LaAlO_3 sur $\text{Si}(001)$: interface naturelle	76
III.3.1) Considérations cristallographiques	76
III.3.2) Détails expérimentaux	77
III.3.3) Croissance de LaAlO_3 en codéposition	78
III.3.3.a) Conditions de croissance de $\text{LaAlO}_3/\text{Si}(001)$	79
III.3.3.b) Analyses physico-chimiques par XPS	79
III.3.3.c) Analyses structurales par TEM	80
III.3.3.d) Conclusion	82
III.4) Ingénierie d'interface pour la croissance de LaAlO_3	82
III.4.1) Croissance de LaAlO_3 en flux alternés sur une interface d' Al_2O_5	82
III.4.1.a) Détails de la croissance	82
III.4.1.b) Analyses physico-chimiques par XPS	84
III.4.1.c) Conclusion	84
III.4.2) Utilisation d'une monocouche interfaciale de SrO	85

III.4.2.a) Considérations théoriques et cristallographiques	85
III.4.2.b) Détails de la croissance	86
III.4.2.c) Caractérisations XPS	87
III.4.2.d) Caractérisations TEM	88
III.4.2.e) Conclusion	90
III.4.3) Ingénierie d'interface à base de SrTiO ₃	90
III.4.3.a) Croissance de SrTiO ₃ /Si(001)	90
III.4.3.b) Considérations cristallographiques	92
III.4.3.c) Détails de la croissance	93
III.4.3.d) Analyses physico-chimiques par XPS	94
III.4.3.e) Analyses structurales par TEM	95
III.4.3.f) Discussion	96
III.4.3.g) Conclusion	97
III.5) Vers une ingénierie d'interface « hautes températures »	98
Chapitre IV : CROISSANCE DE Gd₂O₃ SUR SUBSTRATS DE SILICIUM	99
IV.1) Introduction : l'oxyde de gadolinium	101
IV.2) Conditions de croissance	102
IV.3) Croissance de Gd₂O₃ sur Si(111)	103
IV.3.1) Préparation de la surface Si(111)	103
IV.3.2) Evolution des diagrammes RHEED pendant la croissance	104
IV.3.3) Etude de la cristallinité par TEM	105
IV.3.4) Conclusion	106
IV.4) Croissance de Gd₂O₃ sur Si(001)	106
IV.4.1) Evolution du diagramme RHEED pendant la croissance	106
IV.4.2) Analyses XPS	108
IV.4.3) Analyse de la cristallinité par XRD (synchrotron)	109
IV.4.4) Discussion	112
IV.4.5) Conclusion	115
IV.5) Croissance de Gd₂O₃ sur Si(001) vicinal	115
IV.5.1) Substrat de Si(001) 6° off [110]	115
IV.5.2) Evolution du RHEED au cours de la croissance	116
IV.5.3) Analyse par XRD au synchrotron	118
IV.5.4) Conclusion	120
IV.6) Bilan de la croissance de Gd₂O₃ sur Si	120
Chapitre V : CROISSANCE DE γ-Al₂O₃ SUR SUBSTRATS DE SILICIUM	121
V.1) Introduction : l'oxyde d'aluminium γ-Al₂O₃	123
V.2) Considérations cristallographiques pour γ-Al₂O₃ sur Si(001)	124
V.3) Conditions de croissance d'Al₂O₃ sur Si	125
V.4) γ-Al₂O₃ / Si(111)	127
V.4.1) Evolution du diagramme RHEED pendant la croissance	127
V.4.2) Spectroscopie XPS et absorption infrarouge en incidence rasante	128
V.4.3) Analyse de la cristallinité par XRD	130
V.4.4) Analyse de la qualité structurale par TEM	132
V.4.5) Conclusion	134

V.5) γ-Al₂O₃ / Si(001)	135
V.5.1) Croissance	135
V.5.2) Spectroscopie XPS	136
V.5.3) Analyse de la qualité structurale par TEM	137
V.5.3.a) Coupe transverse	137
V.5.3.b) Vue plane	139
V.5.4) Analyse de l'interface d'Al ₂ O ₃ (001) par rayonnement synchrotron	142
V.5.5) Discussion	143
V.5.6) Conclusion	146
V.6) Vers des interfaces stables à base de γ-Al₂O₃(001)/Si(001)	147
Chapitre VI : VERS DES HETEROSTRUCTURES STABLES A BASE D'OXYDES HIGH-κ / γ-Al₂O₃(001) / Si(001) POUR LES APPLICATIONS CMOS	149
VI.1) Stratégie pour le CMOS ultime	151
VI.2) Voie « amorphe/épitaxiale » : a-LaAlO₃/γ-Al₂O₃/Si	152
VI.2.1) Caractérisations structurales	152
VI.2.1.a) Evolution du diagramme RHEED pendant la croissance	153
VI.2.1.b) Analyses physico-chimiques par spectroscopie XPS	154
VI.2.1.c) Analyse de la qualité structurale par TEM	155
VI.2.1.d) Recuits oxydants post-croissance	156
VI.2.2) Caractérisations électriques de films minces et amorphes de LAO	157
VI.2.2.a) Positionnement par rapport à l'état de l'art	158
VI.2.2.b) Le système LaAlO ₃ /Si : vers des faibles valeurs d'EOT	160
VI.2.2.c) Le système LaAlO ₃ / γ -Al ₂ O ₃ /Si : vers des hétérostructures robustes thermiquement	161
VI.2.3) Conclusion	163
VI.3) Approche épitaxiale	163
VI.3.1) Le système LaAlO ₃ / γ -Al ₂ O ₃ /Si	164
VI.3.1.a) Introduction	164
VI.3.1.b) Essais de croissance directe de LaAlO ₃ sur γ -Al ₂ O ₃ (001) en codéposition	165
VI.3.1.c) Ingénierie de l'interface LaAlO ₃ / γ -Al ₂ O ₃ (001)	167
VI.3.1.d) Essais de réactions chimiques entre La et γ -Al ₂ O ₃ (001)	169
VI.3.1.e) Conclusion	171
VI.3.2) Le système Gd ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ /Si	172
VI.3.2.a) Evolution du diagramme RHEED pendant la croissance	172
VI.3.2.b) Analyses physico-chimiques par spectroscopie XPS	173
VI.3.2.c) Analyse de la qualité structurale par TEM	174
VI.3.2.d) Discussion	177
VI.3.2.e) Conclusion	178
VI.4) Bilan des structures oxydes high-κ/γ-Al₂O₃(001)/Si(001)	178
Conclusion générale et Perspectives	179
Liste des communications	189
Références bibliographiques	193

Introduction générale

La course à la miniaturisation dans le domaine de la microélectronique a entraîné une réduction de la taille du transistor MOSFET (Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect transistor) à des dimensions nanométriques. Cette évolution suit la loi empirique de Moore qui prédit le doublement du nombre de composants sur une puce électronique tous les 18 mois. Cette densification s'accompagne de l'accroissement des performances des systèmes et de la diminution de leurs coûts de production.

Jusqu'à cette année 2007, le couple semi-conducteur / oxyde de grille classique (Si / SiO₂) est resté inchangé dans les lignes de productions CMOS. La réduction d'échelle a été simplement obtenue en diminuant l'épaisseur de SiO₂ ou en nitrurant partiellement SiO₂ en SiO_xN_y afin de réduire la taille totale de chaque transistor élémentaire. Ce système se trouve de plus en plus confronté à des limites physiques : l'épaisseur de SiO₂ ou de SiO_xN_y devenant trop faible, l'oxyde ne peut plus jouer son rôle d'isolant de grille. Il faut donc trouver d'autres solutions pour continuer à améliorer les performances des circuits électroniques. L'apparition de ces limitations physiques a nécessité l'emploi de nouveaux matériaux. Une des solutions est le remplacement de la silice par un autre oxyde qui possède une permittivité (ou constante diélectrique κ) plus élevée. Un tel oxyde permettrait de maintenir les propriétés capacitives de l'oxyde de grille tout en limitant les fuites et d'assurer ainsi la progression des performances des MOSFET's.

Actuellement, les premiers transistors à base d'oxydes d'hafnium (HfO₂) sortent des lignes de productions des industries du semi-conducteur (Intel, IBM, ST, ...) pour les technologies « 45 nm ». Les films diélectriques à base de HfO₂ sont amorphes ; ce sont en fait des empilements de deux oxydes :

- une couche d'interface de SiO₂ d'environ 0,5 nm
- une couche de diélectrique high- κ (HfO₂ ou plutôt HfOSiN) d'une épaisseur de quelques nanomètres.

Une limitation potentielle est que la couche interfaciale de SiO₂ limite l'épaisseur électrique de l'empilement ce qui pourrait se révéler incompatible avec les générations de transistors

d'une longueur de grille inférieure à 22 nm. Pour y remédier, il s'agirait de pouvoir élaborer des couches d'oxydes high- κ présentant des interfaces abruptes avec le silicium. Dès lors, une solution idéale serait de faire croître des couches monocristallines sur le silicium, avec des interfaces cohérentes.

C'est dans ce contexte que se situe cette thèse. L'objectif principal était d'explorer et de développer la croissance d'oxydes à forte constante diélectrique sur silicium pour les applications CMOS sub-22 nm. Notre choix d'oxydes s'est porté sur des systèmes qui pourraient être robustes et stables thermodynamiquement vis-à-vis de Si. Ceci nous a amené à développer la croissance des oxydes LaAlO_3 , Gd_2O_3 et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ par épitaxie par jets moléculaires. Ce travail a été mené dans le cadre d'une convention CIFRE associant STMicroelectronics et l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL - Ecole Centrale de Lyon). Ces travaux ont été soutenus dans le cadre de plusieurs projets européens (NanoCMOS puis Pullnano), nationaux (Nano2008) et régionaux (Oxepisi). Ils font suite à la thèse de Sébastien Gaillard (2005).

Ce manuscrit s'articule autour de six chapitres et s'ouvre sur le chapitre I où nous détaillerons le contexte scientifique et les enjeux de l'étude. Puis nous justifierons le choix des matériaux qui seront étudiés dans les chapitres expérimentaux.

Pour réussir à accorder de manière monocristalline un oxyde sur silicium, il est indispensable d'utiliser un outil de croissance adapté. C'est le cas de l'épitaxie par jets moléculaires qui sera décrite dans le chapitre II.

Le chapitre III concerne l'élaboration de l'aluminate de lanthane (LaAlO_3). La croissance de cet oxyde a dans un premier temps été étudiée sur des substrats d'oxydes pérovskites (LaAlO_3 et SrTiO_3). Une étude fine portant sur la relaxation de la contrainte dans un film de pérovskite a notamment été menée pour le système $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$. Ensuite, nous avons essayé de faire croître cet oxyde directement sur $\text{Si}(001)$, ce qui s'est avéré impossible. Il n'existe pas de fenêtre en température et en pression permettant une croissance épitaxiale du LaAlO_3 directement sur silicium. En effet, en dessous de 500°C , les couches sont amorphes et au dessus de 500°C , des réactions interfaciales produisent des silicates de lanthane. Il a donc été nécessaire de développer un procédé d'ingénierie d'interface permettant de surmonter cette limitation intrinsèque. L'utilisation d'une couche interfaciale

(SrO et SrTiO₃) a permis d'obtenir une phase cristalline du LaAlO₃ mais ces hétérostructures se sont révélées incompatibles avec le cahier des charges en termes de stabilité de l'interface oxyde/silicium.

Le chapitre IV décrit la croissance d'un second oxyde high- κ : l'oxyde de gadolinium (Gd₂O₃). Nous verrons dans cette partie qu'il est possible d'obtenir des couches épitaxiées de Gd₂O₃ bidomaines sur substrat de silicium nominal et monodomaines sur substrat de silicium vicinal. Cependant, ce système n'est pas stable au-delà de 750°C sur Si. Malgré cette limitation, le Gd₂O₃ est un des meilleurs candidats pour remplacer la silice dans les futures générations de transistors « tout-épitaxiés ».

Ces travaux nous ont conduit à rechercher et à développer un procédé original « haute température », basé sur l'utilisation d'une interface cohérente de γ -Al₂O₃ cubique, compatible avec les budgets thermiques des technologies CMOS. Le chapitre V est donc centré sur la croissance de l'oxyde d'aluminium γ -Al₂O₃ sur substrats de silicium (111) et (001). Nous verrons qu'il est possible d'obtenir des couches d'alumine cubique monocristallines, pseudomorphiques et monodomaines sur Si(001). Du fait de son excellente stabilité thermodynamique, cet oxyde apparaît idéal pour jouer le rôle de couche interfaciale robuste.

Une solution pour les applications CMOS est présentée dans le chapitre VI. Il s'agit d'un empilement à base de γ -Al₂O₃(001) (couche interfaciale garantissant la stabilité thermodynamique du système), combiné avec un autre oxyde high- κ (LaAlO₃ ou Gd₂O₃) en phase soit amorphe, soit cristalline. Les deux approches ont été développées et les premières caractérisations électriques de nos couches sont présentées pour la voie amorphe. Pour la voie « tout-épitaxie » il s'agissait de trouver les conditions à l'interface permettant une bonne reprise épitaxiale de LaAlO₃ ou de Gd₂O₃ sur γ -Al₂O₃(001). Nous proposons une piste permettant de connecter le Gd₂O₃ de manière monocristalline à l'Al₂O₃. Cette dernière hétérostructure apparaît très prometteuse pour les technologies CMOS.

Chapitre I : L'INTEGRATION DES OXYDES HIGH- κ DANS LA TECHNOLOGIE CMOS

Chapitre I : L'INTEGRATION DES OXYDES HIGH-κ DANS LA TECHNOLOGIE CMOS	5
I.1) Le transistor MOS	7
I.1.1) Historique	7
I.1.2) Principe de fonctionnement	8
I.1.3) La silice : intérêts et limitations	10
I.2) Vers des dimensions de transistors MOS nanométriques	12
I.2.1) Les différentes solutions envisagées	12
I.2.2) Les oxydes de grille à forte constante diélectrique	13
I.2.3) ITRS 2005	14
I.2.4) Comparaison entre les oxydes amorphes et épitaxiés	16
I.2.4.a) Approche amorphe	16
I.2.4.b) Approche épitaxiale	18
I.3) Quels oxydes high-κ épitaxiés sur silicium pour le CMOS ?	19
I.3.1) Propriétés intrinsèques du matériau	19
I.3.1.a) Constante diélectrique	19
I.3.1.b) Bande interdite et discontinuités de bandes	20
I.3.1.c) Paramètre de maille - Compatibilité cristallographique	21
I.3.2) Propriétés thermodynamiques	23
I.3.2.a) Stabilité thermodynamique à l'air	23
I.3.2.b) Stabilité thermodynamique vis-à-vis du silicium	23
I.3.3) Bilan	26
I.4) Etat de l'art des oxydes épitaxiés sur silicium	26
I.5) Motivations et stratégie de notre projet de thèse	29

I.1) Le transistor MOS

I.1.1) Historique

Le point de départ qui a donné naissance à l'industrie des semi-conducteurs a eu lieu en 1947 avec l'invention du transistor bipolaire à base de germanium par Schokley. En 1960, le premier transistor MOSFET (Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor) à base de silicium est fabriqué par D. Kahng et M. Atalla à Bell Labs et c'est en 1971 qu'est réalisé le premier microprocesseur par Intel ; c'est alors le commencement de l'ère du « VLSI », avec l'intégration à très large échelle de composants microélectroniques pour développer des circuits et systèmes toujours plus rapides, plus denses et moins chers. Dès lors, la progression de la technologie CMOS sera spectaculaire et constante pendant plus de quarante ans.

La technologie CMOS (Complementary-Metal-Oxide-Semiconductor) qui permet de limiter la consommation d'énergie, la réduction de la taille des composants élémentaires qui permet d'augmenter les performances des circuits intégrés et la possibilité d'intégrer sur une puce de plus en plus de fonctions nouvelles ont permis d'élargir en permanence les champs d'applications des puces électroniques.

L'intégration de plus en plus de transistors par puce a été rendue possible grâce à la réduction de la taille élémentaire des composants électroniques et grâce à la maîtrise de procédés technologiques de plus en plus poussés. La stratégie de miniaturisation depuis 1960 a été simplement basée sur la réduction des dimensions des composants élémentaires. Concernant le MOSFET, l'épaisseur de l'oxyde de grille a été continuellement réduite de manière à augmenter le couplage capacitif entre la grille et le canal, cela afin d'augmenter le rapport des intensités des deux états passant sur bloqué (I_{ON}/I_{OFF}) du transistor.

L'évolution de cette miniaturisation suit une loi empirique qui a permis une croissance exponentielle avec en particulier le doublement du nombre de composants par unité de surface tous les 18 à 24 mois (figure I.1) : c'est la loi de Moore ^[1].

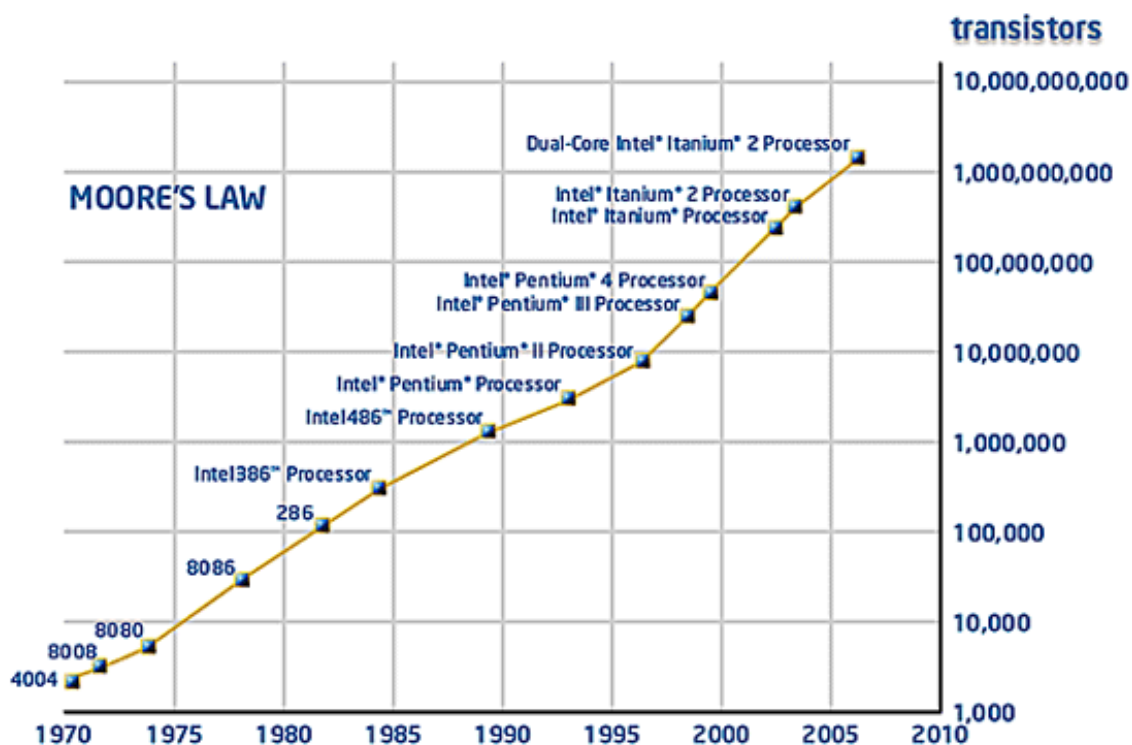


Figure 1.1 : Evolution du nombre de transistors par puce en fonction du temps illustrant la loi de Moore ^[2].

I.1.2) Principe de fonctionnement du MOSFET

L'élément de base de la technologie CMOS est le transistor à effet de champ métal-oxyde-semi-conducteur (ou MOSFET pour Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor) représenté sur la figure I.2(a). Les transistors MOSFET sont utilisés dans les domaines principalement numériques mais aussi analogiques et de puissance.

Le transistor MOSFET est constitué de 4 électrodes ^[3,4,5]. Sur un substrat semi-conducteur de type p ou n, une électrode métallique (la grille) est séparée du Si par un isolant très fin (l'oxyde de grille). Deux autres électrodes sont constituées par les zones implantées formant la source et le drain dont le dopage de type n⁺ ou p⁺ est opposé à celui du substrat. Le substrat constitue la dernière électrode. Le courant qui circule dans le canal de conduction, formé sous la couche d'oxyde, est commandé par la tension appliquée sur la grille. La taille d'un transistor est caractérisée par la longueur (L) et la largeur (W) de sa grille. L'épaisseur de l'oxyde de grille est notée t_{ox} . On intègre des transistors MOS de type complémentaire - n ou p - (CMOS) dans un même substrat : les transistors à canal n sont intégrés directement dans le substrat de type p et on réalise un caisson d'isolation de type n dans lequel sont intégrés les transistors à canal p.

Sans aucune polarisation, le transistor est bloqué car la capacité MOS est en régime de déplétion. Le transistor est polarisé dans l'état passant par l'application d'une tension de grille (V_G) positive et supérieure à la tension de seuil V_T de la capacité MOS. Un canal de conduction reliant la source au drain se crée alors à la surface du semi-conducteur. Les charges qui vont se propager dans le canal, et donc permettre la conduction du courant, sont les électrons dans le cas d'un nMOSFET et les trous dans le cas d'un pMOSFET. Dans le cas d'un substrat de silicium de type p, la couche de conduction est de type n. Sous l'application d'une tension de polarisation drain-source V_{DS} , un courant I_{DS} va circuler dans le canal entre les deux contacts source et drain.

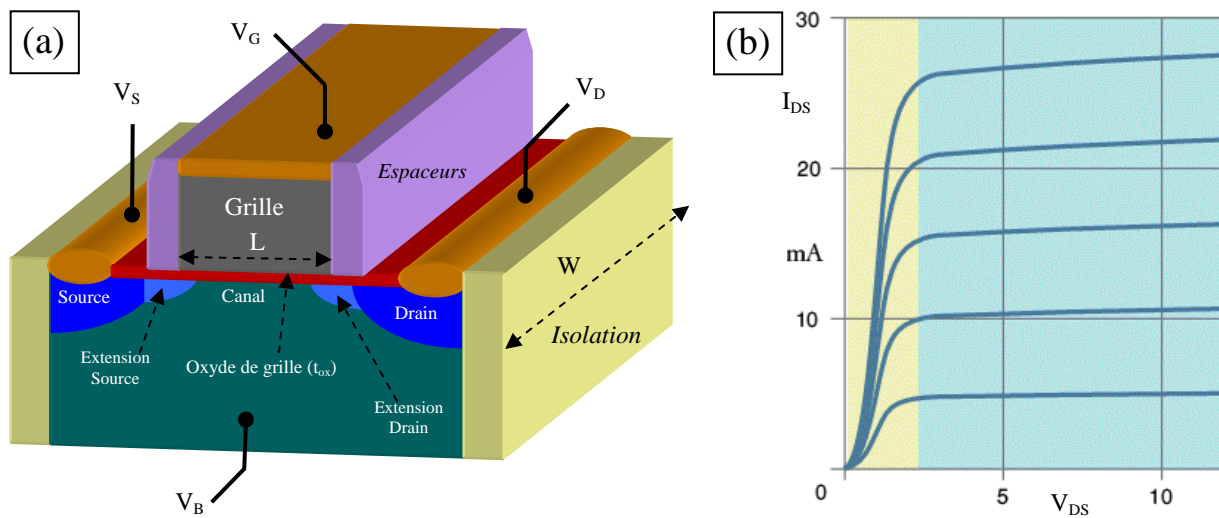


Figure 1.2 : (a) Schéma d'un transistor MOSFET et (b) Courbe $I_{DS}=f(V_{DS})$ caractéristique d'un transistor MOSFET.

La capacité surfacique C_{ox} d'un tel dispositif est donnée par l'expression suivante :

$$C_{ox} = \frac{\kappa \epsilon_0}{t_{ox}} \quad (1)$$

avec κ la constante diélectrique de l'oxyde de grille, ϵ_0 la permittivité du vide ($\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ F.m⁻¹) et t_{ox} l'épaisseur de l'oxyde de grille.

Lorsque la tension de drain est faible, le courant I_{DS} est proportionnel à la variation de la tension drain-source (cf. figure 1.2(b)). Le transistor fonctionne alors en régime linéaire, et le courant I_{DS} est donné par :

$$I_{DS} = \frac{W}{L} \mu C_{ox} \left[(V_G - V_T) V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right] \quad (2)$$

avec W et L la largeur et la longueur du canal semi-conducteur, μ la mobilité des porteurs de charge dans le canal et V_T la tension seuil de la capacité MOS.

Ensuite, lorsque $V_{DS} > V_G - V_T = V_{DS,sat}$, le transistor fonctionne en mode de saturation. Un point de pincement se crée du côté du drain. Le courant de drain en régime saturé $I_{DS,sat}$ devient indépendant de la tension V_{DS} :

$$I_{DS,sat} = \frac{W}{2L} \mu C_{ox} (V_G - V_T)^2 \quad (3)$$

I.1.3) La silice : intérêts et limitations

Dans la technologie MOS, l'élément de base permettant d'isoler le canal de conduction de la grille est l'oxyde de silicium SiO_2 qui possède une faible constante diélectrique ($\kappa_{\text{SiO}_2} = 3,9$), une grande résistivité ($10^{15} \Omega \cdot \text{m}$) et des discontinuités de bandes avec le Si importantes. Depuis la naissance de la microélectronique, l'oxyde de silicium a toujours été utilisé comme matériau isolant de grille car il présente de nombreux avantages. Il est stable à haute température ($> 1000^\circ\text{C}$), il présente un point de fusion élevé ($\sim 1700^\circ$) et étant l'oxyde natif du substrat, il passive la surface du silicium et présente une très faible densité d'états d'interface ($D_{it} = 10^{10} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$). Son élaboration par croissance thermique simplifie les procédés technologiques, réduisant ainsi les coûts de fabrication et permettant d'obtenir des films de SiO_2 très uniformes et d'épaisseur parfaitement contrôlée.

La réduction progressive de la longueur de grille impose une augmentation de la capacité diélectrique de la grille. Cette capacité étant inversement proportionnelle à l'épaisseur de SiO_2 , cette dernière doit donc être réduite. En deçà d'une certaine épaisseur, les courants de fuite qui traversent l'isolant de la structure MOS deviennent non négligeables. En effet, pour des films ultrafins de SiO_2 ($t_{\text{SiO}_2} < 3\text{nm}$), les charges transportées peuvent franchir la barrière de potentiel formée par l'oxyde par effet tunnel ^[6] (figure I.3). La probabilité du transport par effet tunnel augmente de manière exponentielle lorsque l'épaisseur de la couche de SiO_2 diminue ^[7,8], suivant la formule :

$$J = \frac{A}{t_{ox}^2} \exp\left(-2t_{ox} \sqrt{\frac{2qm^*}{\hbar^2} \left\{ \Phi_B - \frac{V_{ox}}{2} \right\}}\right) \quad (4)$$

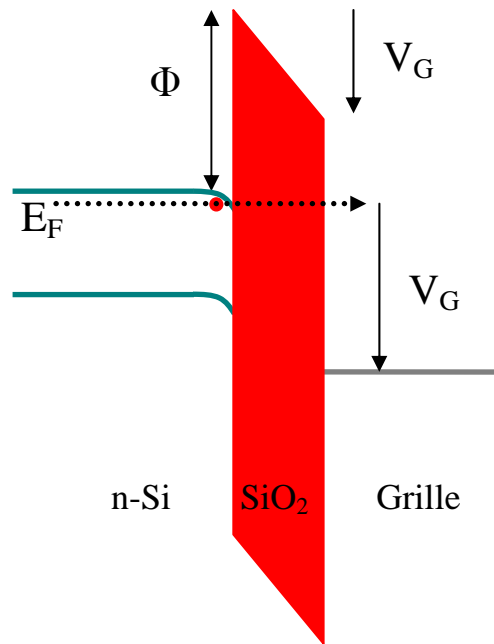


Figure 1.3 : Principe de l'effet tunnel entraînant une forte augmentation des courants de fuite lorsque l'épaisseur d'oxyde de grille devient trop faible.

Il apparaît donc clairement que les courants de fuites constituent la principale limite à la réduction de l'épaisseur de SiO_2 . Dans une même filière technologique MOS on peut donc fabriquer des transistors MOS rapides (High Speed) si l'on privilégie une épaisseur d'oxyde t_{ox} faible (tensions V_{DS} fortes). On peut aussi réaliser des transistors basse consommation (Low power) en augmentant l'épaisseur d'oxyde t_{ox} et en diminuant V_{DS} . L'épaisseur « critique » est comprise entre 2,5 et 2,2 nm pour les circuits à faible puissance d'opération et entre 1,6 et 1,4 nm pour les circuits de haute performance.

Les problèmes de fiabilité des dispositifs sont également liés à l'épaisseur de l'oxyde. En fonctionnement, les charges traversant le MOSFET dans le canal de conduction génèrent des défauts dans la grille de SiO_2 ainsi qu'à l'interface SiO_2/Si . A partir d'une certaine densité de défauts dite « critique », il se produit un phénomène de quasi-claquage diélectrique de l'oxyde de grille entraînant la dégradation du dispositif. La réduction de l'épaisseur de la couche isolante entraîne une réduction du $V_{G,max}$ et donc une réduction de la densité de défauts minimale nécessaire pour détruire le dispositif. Les problèmes de fiabilité sont actuellement plus limitant que les aspects liés au courant de fuite ^[9].

I.2) Vers des dimensions de transistors MOS nanométriques

I.2.1) Les différentes solutions envisagées

Un des grands objectifs est l'amélioration des caractéristiques de transport des transistors, sans dégradation de leur fiabilité et en minimisant les éléments et effets parasites. Il s'agit, entre autres, de tirer parti de tous les degrés de liberté offerts par l'ingénierie des structures de bandes, en jouant sur la composition des matériaux, les contraintes mécaniques et l'orientation cristalline. Outre les matériaux eux-mêmes, les techniques et procédés d'élaboration doivent être sans cesse améliorés, voire remplacés, compte tenu du cahier des charges plus exigeant aussi bien sur le plan des résolutions lithographiques à atteindre que sur celui des performances des dispositifs.

La réduction de la taille des dispositifs MOS à des dimensions nanométriques a été rendue possible ou a été accompagnée par la mise en œuvre de nombreuses stratégies permettant de répondre au cahier des charges de l'ITRS.

Une première piste consiste à remplacer les matériaux qui pourraient présenter des propriétés mieux adaptées aux objectifs visés et ce par l'utilisation :

- d'oxydes de grille de forte constante diélectrique (oxyde « high- κ ») : pour augmenter la capacité de l'oxyde C_{ox} en maintenant une épaisseur d'oxyde suffisante afin de limiter les courants de fuite,
- de grilles métalliques (qui présentant des travaux de sortie favorables) pour limiter la valeur des EOTs (cf. I.2.2) et minimiser les tensions de seuil.

Une deuxième direction d'investigation, complémentaire, porte sur des solutions qui visent à augmenter la mobilité μ des porteurs dans le canal de conduction permettant ainsi d'augmenter le courant I_{DS} (eq. (2)). Cela est rendu potentiellement possible par l'utilisation :

- d'ingénierie du transport électronique le long de différentes orientations cristallographiques du substrat,
- de couches actives de silicium contraint ou d'alliages SiGe
- de matériaux alternatifs pour le canal (voie plus prospective) comme le germanium ou les semi-conducteurs III-V ($In_xGa_{1-x}As$).

Souvent ces solutions sont explorées avec des substrats de type SOI (Silicon On Insulator) ou sSOI (Strained Silicon On Insulator) qui présentent un certain nombre d'avantages supplémentaires.

Enfin, une dernière piste consiste à modifier l'architecture des composants CMOS. En pratique, pour une longueur de grille plus courte qu'environ 25 nm, la maîtrise des effets parasites nécessite une remise en cause radicale de l'architecture conventionnelle des MOSFET's. De nouvelles structures sont alors envisagées, telles que le MOSFET à double ou triple grilles. La mobilité des porteurs peut alors être favorisée et, avec elle, la rapidité de transmission des données. Mais les contraintes et difficultés de réalisation sont nombreuses : en particulier l'auto-alignement des différentes grilles du transistor et les résistances d'accès au canal de conduction.

I.2.2) Les oxydes de grille à forte constante diélectrique

Puisque la mobilité μ est constante dans le canal de silicium et que la tension de drain $V_{D,sat}$ est limitée par les contraintes thermiques et par les effets de champ, l'unique moyen pour augmenter l'intensité I_{DS} dans le canal de conduction est d'augmenter la capacité de l'oxyde C_{ox} . D'après l'équation (1), diminuer t_{ox} permettrait d'augmenter la capacité de la structure et par conséquent la densité de charges dans le canal à V_G constant. Mais comme il a été dit précédemment, l'épaisseur de SiO_2 a atteint sa limite basse dans les dernières générations CMOS ($t_c(\text{SiO}_2) = 10 \sim 11 \text{ \AA}$).

Comme déjà signalé, une autre voie pour augmenter la capacité est donc d'utiliser une couche isolante présentant une plus grande constante diélectrique que le SiO_2 . On pourrait alors envisager d'utiliser un oxyde de grille plus fin et par conséquent de réduire considérablement les courants de fuite à travers le dispositif.

L'épaisseur équivalente d'oxyde équivalent (EOT pour Equivalent Oxide Thickness) d'un matériau est définie comme étant l'épaisseur de SiO_2 nécessaire pour obtenir la même densité de capacité dans le matériau. D'après l'équation (1), l'épaisseur équivalente d'oxyde t_{eq} est donnée par :

$$EOT = t_{eq} = \frac{\kappa_{\text{SiO}_2}}{\kappa_{\text{high-}\kappa}} t_{\text{high-}\kappa} \quad (5)$$

avec $t_{high-\kappa}$ et $\kappa_{high-\kappa}$ l'épaisseur et la constante du diélectrique high- κ et κ_{SiO_2} la constante diélectrique du SiO_2 valant 3,9.

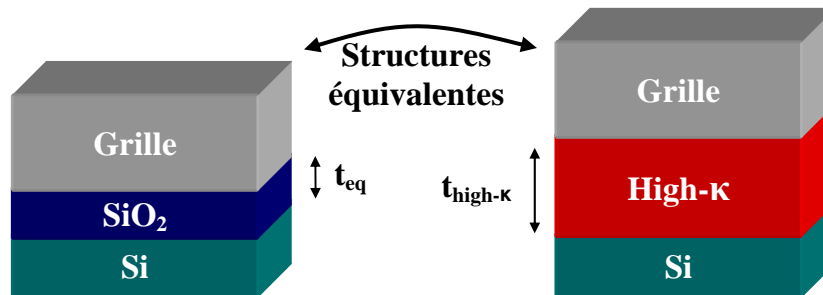


Figure I.4 : Epaisseur équivalente d'oxyde (EOT) pour les structures MOSFET.

Ainsi, dans le cas de $LaAlO_3$, qui présente une constante diélectrique de 25 ; si l'on désire obtenir un t_{eq} de 1 nm, il faudra un $t_{high-\kappa}$ d'une épaisseur de 6,4 nm. L'utilisation des matériaux high- κ permet d'utiliser une épaisseur d'oxyde t_{ox} plus élevée comparée au SiO_2 tout en conservant les mêmes propriétés capacitives.

I.2.3) ITRS 2005

Les objectifs à court, moyen et long termes des acteurs de la microélectronique sont définis dans la « road map » de l'ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors). Ce consortium, constitué d'industriels et de laboratoires académiques, établit les critères de performance et de fonctionnement des circuits intégrés de demain et a permis à l'industrie de la microélectronique de produire régulièrement de nouvelles générations de composants, malgré les barrières technologiques qui se sont dressées régulièrement au cours de son évolution. Le tableau ci-après (figure I.5) présente les critères architecturaux et électriques définis par l'ITRS 2005 concernant l'empilement de la grille dans les transistors CMOS.

La figure I.6 ci-après présente les prévisions à long terme concernant les matériaux à utiliser pour remplacer la silice. Bien que l'ITRS ait pointé depuis 1999 la nécessité d'utiliser à terme des oxydes high- κ dans les dispositifs MOS, il n'a pas été trouvé rapidement de remplaçant fiable pour le SiO_2 permettant de réduire l'épaisseur d'isolant de grille tout en limitant les courants de fuite. La première approche a donc consisté à améliorer les performances diélectriques de la couche amorphe de SiO_2 par nitruration, en donnant lieu à la formation un film de silice nitrurée SiO_xN_y . Ceci permet d'augmenter légèrement la constante

diélectrique, située entre la valeur de SiO_2 et celle de Si_3N_4 , tout en conservant d'excellentes qualités d'interfaces. Cet alliage diélectrique est utilisé actuellement dans la filière technologique 65 nm et permet de réaliser la transition de la silice pure à un autre oxyde entre les nœuds technologiques 90 nm et 45 nm.

Année de mise en production		2005	2007	2010	2013	2016	2019
Nœud technologique (nm)	DRAM	80	65	45	32	22	16
	MPU	90	68	45	32	22	16
Application haute performance (HP)	L_g (nm)	32	25	18	13	9	6
	EOT (nm)	1,2	1,1	0,65	0,5	0,5	0,5
	V_{dd} (V)	1,1	1,1	1	0,9	0,8	0,7
	J_1 (A/cm^2)	188	800	1560	2230	1220	1830
Application faible puissance en fonctionnement (LOP)	L_g (nm)	45	32	22	16	11	8
	EOT (nm)	1,4	12	0,9	0,8	0,7	0,7
	V_{dd} (V)	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,5
	J_1 (A/cm^2)	33	78	110	310	1100	1300

Figure 1.5 : Exemple des critères requis par L'ITRS 2005 concernant l'empilement de la grille dans les transistors CMOS. Paramètres : L_g , longueur de grille ; V_{dd} , tension d'alimentation ; J_1 , courant de fuite du diélectrique de grille. Sigles: DRAM : Dynamic Random Access Memory ; MPU : Micro Processor Unit. Les zones en jaune correspondent aux points bloquants où les propriétés du SiO_2 seront à leurs limites pour répondre aux spécifications requises. Les zones en rouge représentent les nœuds technologiques pour lesquels des solutions doivent être trouvées.

Cependant, à partir du nœud technologique 45 nm, qui entre en production cette année 2007, l'ITRS prévoit l'intégration d'un oxyde high- κ dans les filières MOS. Le candidat, pour cette génération, est l'oxyde d'hafnium (HfO_2) et plus généralement des oxydes à base d'hafnium, de silicium et d'azote. HfO_2 possède des caractéristiques intrinsèques intéressantes : sa constante diélectrique se situe aux alentours de 24^[10], sa bande interdite est de l'ordre de 6 eV et enfin les discontinuités de bandes de conduction et de valence entre cet oxyde et le silicium sont respectivement égales à 1,5 eV et 3,4 eV^[11]. Cet oxyde a été étudié depuis la fin des années 90^[12]. C'est sous sa forme amorphe que l'oxyde d'hafnium est utilisé. Les couches peuvent donc être élaborées sans remise en cause importante des procédés de fabrication industriels.

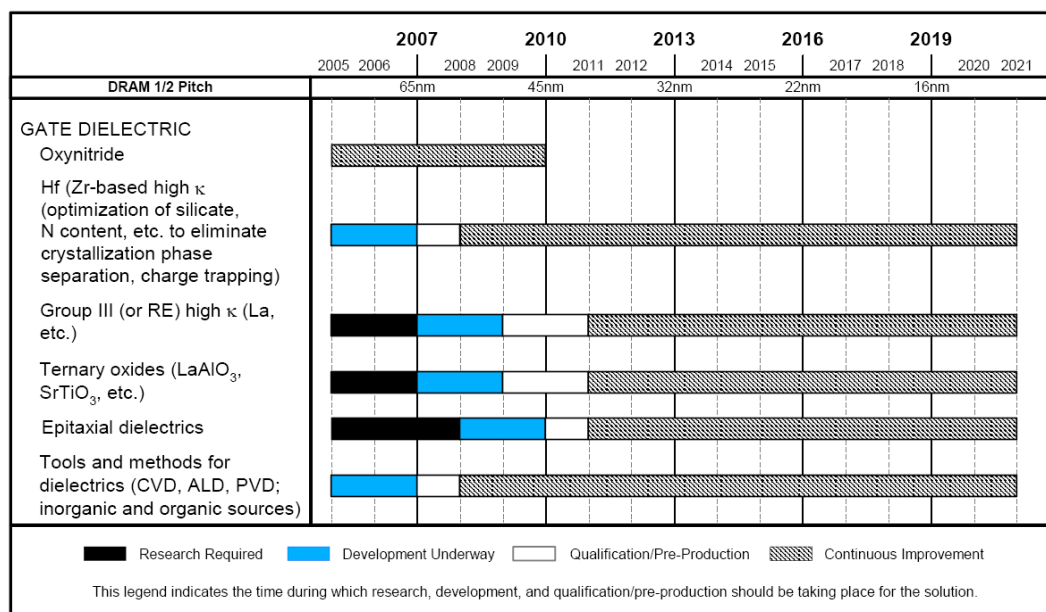


Figure I.6 : Intégration des diélectriques « high- κ » comme oxydes de grille dans les futurs transistors ^[13].

I.2.4) Comparaison entre les oxydes amorphes et épitaxiés

I.2.4.a) Approche amorphe

Comme on peut le voir sur la figure I.6, l'ITRS prévoit l'exploration de différents matériaux « high- κ » sous forme amorphe dans un premier temps, puis éventuellement sous forme cristalline.

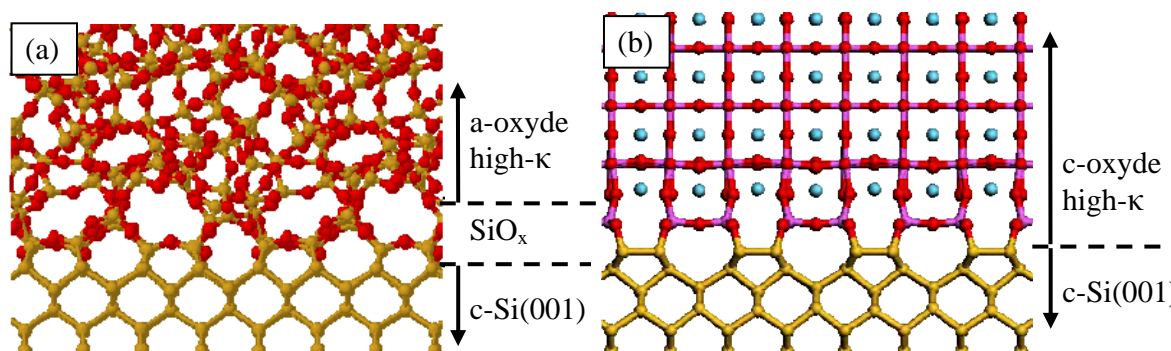


Figure I.7 : Comparaison entre oxydes amorphes et cristallins.

Les oxydes amorphes possèdent deux grands avantages. Le premier consiste en la grande liberté de choix des matériaux à déposer. En effet, le désaccord paramétrique et la compatibilité cristallographique avec le substrat n'a a priori aucune influence sur la qualité de l'oxyde. Les propriétés électroniques et thermodynamiques de l'oxyde sont les seuls critères de choix.

Le second avantage (qui a terme sera un inconvénient) des oxydes amorphes réside dans la possibilité d'utiliser une fine couche interfaciale de SiO_2 entre le Si et l'oxyde (figure I.7(a)). L'insertion de cette couche permet de réaliser la transition entre le substrat de silicium et l'oxyde high- κ , ceci afin de maintenir une interface de bonne qualité des points de vue chimique et électrique.

Ces deux raisons font que le remplacement de la silice par un oxyde amorphe est privilégié, mais il existe des inconvénients non négligeables. Un problème majeur des oxydes amorphes est leur tendance à la recristallisation, notamment lors des traitements thermiques à haute température qui font partie des technologies de fabrication. Suivant les matériaux, cette recristallisation peut entraîner une détérioration des propriétés électriques ainsi que la formation de défauts localisés à l'interface. C'est par exemple le cas des oxydes binaires à base d'hafnium (HfO_2) ou de zirconium (ZrO_2) dont le recuit à des températures supérieures à 500°C conduit à la formation de cristallites ^[14]. Cette cristallisation dégrade considérablement les propriétés électriques des dispositifs MOS en favorisant la conduction au niveau des joints de grain ^[15] et la diffusion d'impuretés. La solution envisagée dans le cas de HfO_2 est de former un silicate amorphe d'hafnium, de type HfSi_xO_y , plus stable en température vis-à-vis du silicium ^[16] (jusqu'à 1000°C dans une ambiance d'oxygène et/ou d'azote ^[17]).

La couche interfaciale de SiO_2 , qui est un atout du point de vue de la stabilité thermique et de la densité de défauts d'interface, devient un inconvénient dans le cadre de la course à l'EOT. En effet, cette fine couche (IL) qui se situe à l'interface oxyde - substrat et qui est caractérisé par une faible constante diélectrique joue un rôle important sur la capacité totale de l'empilement. La capacité totale C_{tot} de l'empilement de grille est en effet donnée par la relation :

$$\frac{1}{C_{tot}} = \frac{1}{C_{IL}} + \frac{1}{C_{high-\kappa}} \quad (6)$$

La présence de la couche interfaciale de SiO_2 conduit inévitablement à une diminution de la capacité du diélectrique et donc à une augmentation de l'EOT :

$$EOT = t_{eq} = \left(\frac{\kappa_{\text{SiO}_2}}{\kappa_{IL}} \right) t_{IL} + \left(\frac{\kappa_{\text{SiO}_2}}{\kappa_{high-\kappa}} \right) t_{high-\kappa} \quad (7)$$

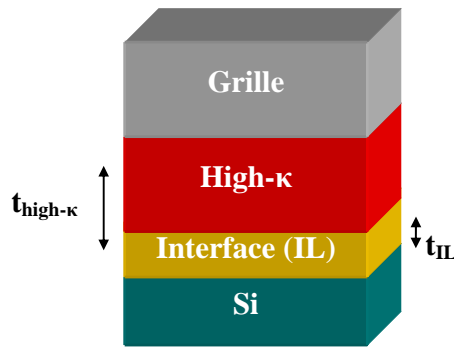


Figure I.8 : Illustration d'une structure MOS à base d'oxyde high- κ avec une couche interfaciale (IL).

Etant donné que la présence d'une couche interfaciale (IL) augmente la valeur de l'EOT (figure I.8), il faut que son épaisseur soit la plus faible possible. Un contrôle parfait de l'interface oxyde/Si est donc requis.

I.2.4.b) Approche épitaxiale

La seconde approche consiste en l'utilisation d'oxydes high- κ monocristallins, épitaxiés sur silicium. Cette approche beaucoup plus complexe à mettre en œuvre est à l'heure actuelle explorée seulement dans quelques laboratoires principalement académiques. L'idée est de réaliser des oxydes monocristallins avec un minimum de défauts possédant une interface abrupte et cohérente avec le substrat de silicium (sans la couche interfaciale de SiO_x) comme illustré sur la figure I.7(b). Les avantages potentiels de cette approche sont nombreux. L'utilisation d'oxydes épitaxiés permet :

- de bénéficier des constantes diélectriques plus fortes des matériaux cristallins ;
- de viser l'obtention d'interfaces abruptes entre l'oxyde et le silicium ;
- d'abaisser la valeur d'EOT sous la barre des 5 Å (interface sans silice).

Cette approche constitue un réel défi et fait l'objet de cette thèse.

Une double difficulté est de trouver un oxyde répondant à la contrainte d'accord de maille et de compatibilité cristallographique avec le Si, et de développer une méthode d'élaboration adaptée impliquant une interface silicium-oxyde sans états électroniques intrinsèques dans la bande interdite (gap) du silicium. La croissance d'un oxyde sur silicium est possible s'il existe une relation d'épitaxie avec Si, sachant que la transition silicium-oxyde se fera à priori par le sous-réseau d'oxygène de l'oxyde (voir § I.3.1.c). Par ailleurs, ces oxydes doivent être déposés à relativement basse température ($T < 500 - 650^\circ\text{C}$) et sous une relativement faible pression d'oxygène afin d'éviter des réactions interfaciales qui peuvent

amener à la formation de SiO_2 , silicates ou siliciures. De plus, la structure finale oxyde - silicium doit être assez stable pour être compatible avec les budgets thermiques nécessaires pour leur intégration dans les futures générations de dispositifs CMOS. Il est donc important d'identifier un oxyde qui puisse s'épitaxier sur silicium et qui soit compatible avec des recuits hautes températures sous différentes ambiances (O_2 , N_2 et H_2).

I.3) Quels oxydes high- κ épitaxiés sur silicium pour le CMOS ?

Bien qu'il existe une multitude d'oxydes ayant une constante diélectrique plus élevée que la silice, de nombreux paramètres physiques et thermodynamiques intrinsèques restreignent considérablement la liste des candidats potentiels [11,16,18,19,20,21]. Le caractère binaire ou ternaire des oxydes est également un critère important. Les oxydes binaires et ternaires sont respectivement la combinaison d'un seul élément métallique et d'oxygène (M_xO_y) et de deux éléments métalliques et d'oxygène ($\text{A}_x\text{B}_y\text{O}_z$). Les oxydes binaires sont beaucoup plus faciles à élaborer que les oxydes ternaires pour lesquels un contrôle précis de la stoechiométrie (A par rapport à B) est indispensable. Le matériau qui remplacera le SiO_2 comme oxyde de grille dans les futures générations CMOS épitaxiés devra satisfaire l'ensemble des conditions décrites par la suite.

I.3.1) Propriétés intrinsèques du matériau

I.3.1.a) Constante diélectrique

Pour être considéré comme oxyde à forte constante diélectrique, le « candidat » doit présenter une permittivité relativement élevée. On peut classer les oxydes suivant la valeur de leur constante diélectrique. Pour une constante diélectrique inférieure à 10, l'oxyde est classé dans la catégorie des « low- κ ». Un oxyde dont la permittivité diélectrique est comprise entre 10 et 20 fait partie de la catégorie des « medium- κ ». La famille des « high- κ » regroupe les oxydes ayant une constante diélectrique supérieure à 20. Enfin, les oxydes qui présentent une valeur de constante diélectrique supérieure à 100 sont rangés dans la catégorie des « ultra-high- κ ».

Les oxydes tels que SrTiO_3 ou BaTiO_3 présentant des valeurs constantes diélectriques très grandes pour les matériaux volumiques, allant de 300 pour SrTiO_3 à 2200 pour BaTiO_3

^[22], pourraient sembler être des candidats très prometteurs. Cependant deux raisons majeures font que ces matériaux sont inadaptés en regard des applications visées.

- En premier lieu, leurs bandes interdites sont relativement faibles et surtout leurs discontinuités de bandes de conduction sont quasi nulles.
- En second lieu, le couplage électrons - phonons, dans la couche d'inversion à l'interface oxyde - substrat, qui réduit fortement la mobilité des électrons dans le canal ^[23], est d'autant plus efficace que κ est élevée. L'effet positif d'une augmentation de la permittivité pourrait être alors détruit par une dégradation de la mobilité.

Le compromis pour conserver de bonnes performances du transistor en termes de courant de fuite, de mobilité et de constante diélectrique (suffisamment élevée pour viser des faibles EOT en dessous de 0,7 nm) semble être une valeur de constante diélectrique supérieure à 15 et inférieure à 50.

I.3.1.b) Bande interdite et discontinuités de bandes

Comme cela a été précisé précédemment, une bande interdite suffisamment grande, au minimum de 4 eV et préférentiellement de 5 eV, est nécessaire pour satisfaire au cahier des charges. Les oxydes high- κ doivent également présenter des discontinuités de bandes de conduction et de valence les plus importantes possibles, selon le type de porteurs, à l'interface silicium - diélectrique, ceci dans le but de réduire les courants de fuite à travers l'oxyde de grille par effet tunnel ou par excitation thermique au dessus de la barrière. Un minimum de 1 eV en discontinuité de bandes de conduction et de valence est préconisé pour satisfaire les critères d'intégration ^[11]. La figure I.9 représente les discontinuités de bandes et les bandes interdites de plusieurs oxydes high- κ .

Par ce seul critère, des oxydes tels que CeO_2 et SrTiO_3 et BaTiO_3 sont éliminés à cause de leur trop faible décalage de bande de conduction vis-à-vis du silicium. Ils sont incompatibles avec la réalisation de transistors nMOS où les porteurs du canal seront des électrons. Les oxydes tels que, entre autres, LaAlO_3 , Gd_2O_3 et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ présentent des décalages de bandes de conduction et de valence conformes au cahier des charges.

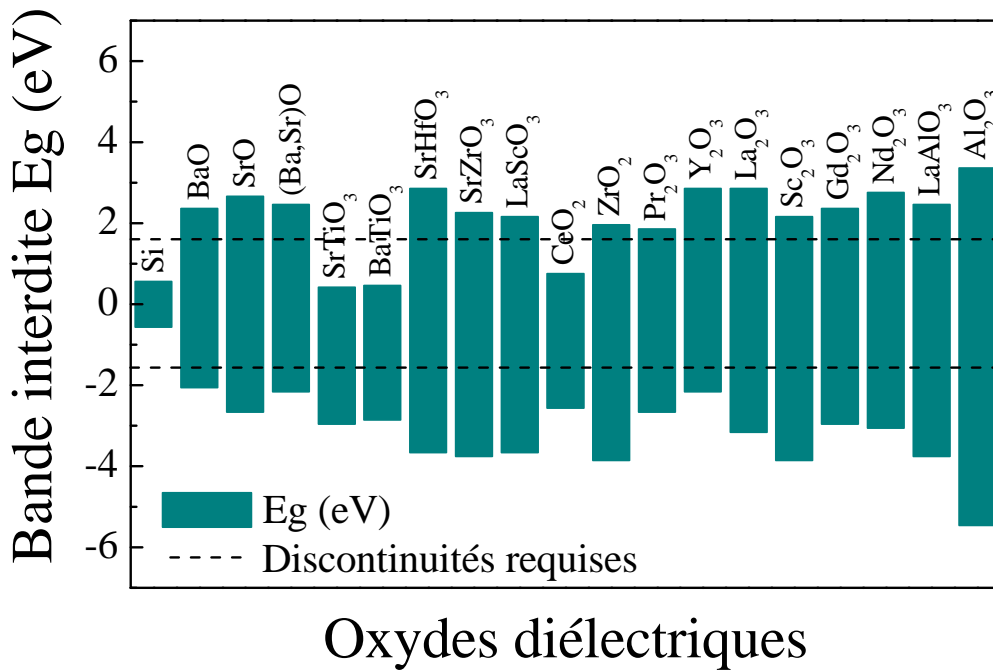


Figure I.9 : Alignement des bandes interdites de différents candidats d'oxydes high- κ vis-à-vis du silicium.

I.3.1.c) Paramètre de maille - Compatibilité cristallographique

L'objectif étant d'épitaxier le diélectrique sur silicium, le critère du désaccord paramétrique oxyde et silicium est fondamental. Sa valeur doit être inférieure à environ 3 % en valeur absolue pour viser une croissance pseudomorphique de couches fines (quelques nanomètres) sans défauts structuraux. Ce point sera détaillé dans le chapitre II. La formation de défauts peut engendrer des états électriquement actifs susceptibles de nuire aux propriétés électriques de l'ensemble.

Aucun des oxydes high- κ identifiés ne présente la même structure cristallographique diamant que celle du Si. Leur paramètre de maille va de 3,8 Å pour LaAlO₃ à plus de 11 Å pour le La₂O₃, à comparer à 5,431 Å pour Si. L'épitaxie entre le substrat et l'oxyde est cependant théoriquement possible que si le sous-réseau d'oxygène de l'oxyde peut s'accorder avec la structure cristallographique du Si. Les différences entre les réseaux cristallins des oxydes high- κ et le silicium peuvent entraîner des relations d'épitaxie inhabituelles par rapport aux cas classiques des matériaux III-V ou IV-IV (figure I.10).

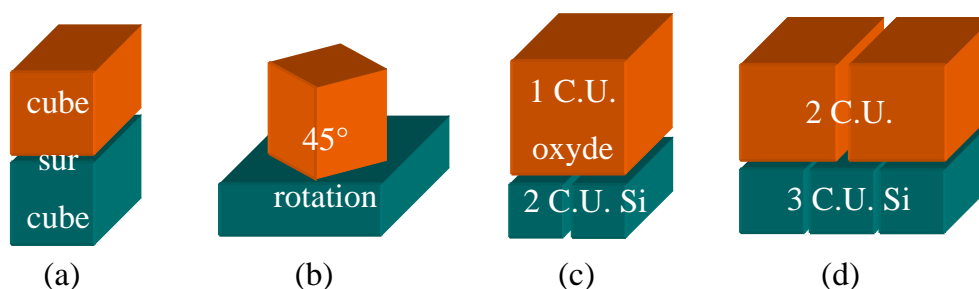


Figure I.10 : Schématisation des différentes relations d'épitaxie qui peuvent se produire lors de la croissance d'oxydes sur silicium.

La relation classique est de type « cube-sur-cube » (a) pour les oxydes cubique dont le paramètre de maille est proche de celui du substrat tels que SrO, (Ba,Sr)O ou CeO₂. Une deuxième relation favorable est la rotation de 45° de la maille des oxydes (b), c'est généralement le cas des pérovskites comme LaAlO₃ ou SrTiO₃. Cette relation met en relation les plans (110) de l'oxyde avec les plans (100) du silicium. Pour les oxydes dont le paramètre de maille est très différent de celui de Si, la mise en correspondance de n mailles d'oxyde avec m mailles de Si (1×2 pour Gd₂O₃/Si et 2×3 pour γ -Al₂O₃/Si) peut permettre d'obtenir une croissance bidimensionnelle (figure I.10). La figure I.11 présente les paramètres de maille de plusieurs oxydes high- κ en fonction de leur bande interdite et de leur constante diélectrique.

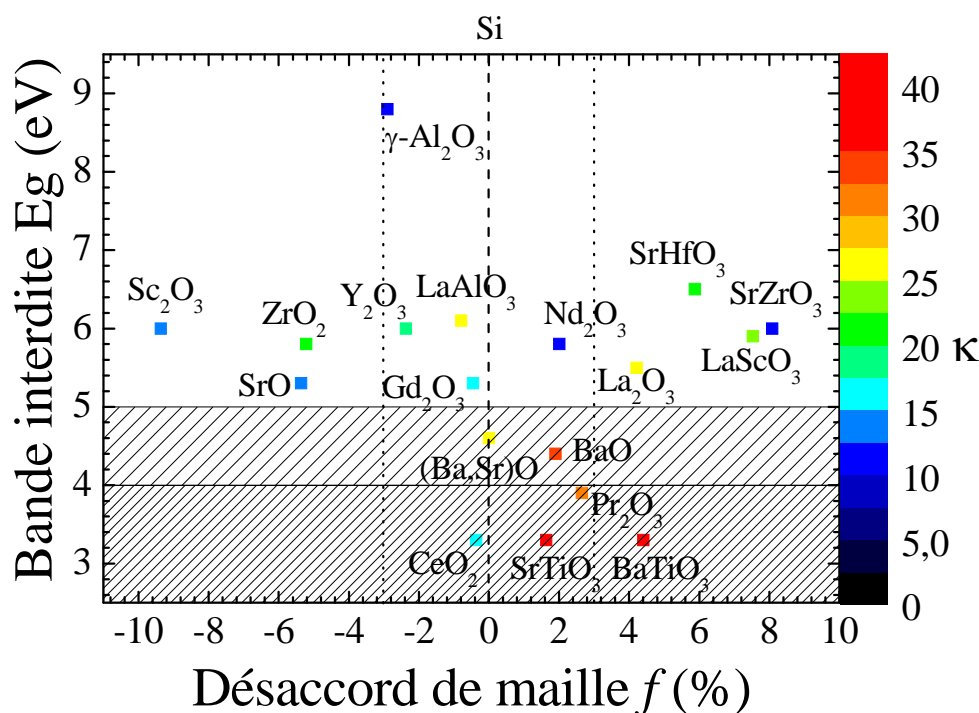


Figure I.11 : Paramètres de maille de plusieurs oxydes en fonction de la bande interdite E_g et de la constante diélectrique κ . Les zones hachurées correspondent aux bandes interdites inférieures à 4 eV ou 5 eV.

I.3.2) Propriétés thermodynamiques






I.3.2.a) Stabilité thermodynamique à l'air

Les propriétés thermodynamiques des oxydes en contact avec l'air sont des critères de sélection décisifs. En effet, bon nombre d'oxydes possédant certaines qualités en vue du remplacement de la silice présentent un fort caractère hygroscopique ^[24]. C'est le cas des oxydes tels que SrO, BaO, La₂O₃, Pr₂O₃ et Y₂O₃, qui sont réactifs en contact avec l'atmosphère ambiante, et peuvent engendrer la formation de carbonates en surface ou même une transformation complète de la couche. Même si ce problème peut être contourné en encapsulant le film d'oxyde par une couche protectrice, leur instabilité à l'atmosphère les élimine de la liste des oxydes potentiels.

I.3.2.b) Stabilité thermodynamique vis-à-vis du silicium

Les propriétés thermodynamiques de l'oxyde en contact avec le substrat de silicium ainsi qu'avec la grille métallique sont des critères primordiaux dans le choix du matériau high- κ . Il faut en effet éviter la formation d'une fine couche interfaciale substrat - oxyde ^[25] ou son équivalent à l'interface supérieure oxyde - métal. La plupart du temps, les couches interfaciales formées sont de type silice, silicate ou siliciure. Ces couches sont le plus souvent générées au cours de l'élaboration des oxydes à des températures élevées mais également au cours des phases de recuit post-croissance. Le plus souvent, ces couches interfaciales entraînent une augmentation de l'EOT et empêchent la croissance de l'oxyde.

Schlom et al. ont identifiés les oxydes binaires qui présentent une bonne stabilité thermodynamique avec le silicium ^[25]. Sur la figure I.12, les éléments simples M non hachurés sont ceux qui ont un oxyde (MO_x) qui peut être thermodynamiquement stable en contact avec le silicium à 725°C. Ceux qui sont instables ou potentiellement instables sont hachurés (les raisons de leur instabilité sont précisées). Cette analyse thermodynamique permet d'éliminer bon nombre de candidats tels que TiO₂ ^[26] et CeO₂ ^[27] à cause de la formation de siliciures, Ta₂O₅ ^[25] pour cause de réduction du métal, et également Pr₂O₃, Eu₂O₃ et BaO ^[25] pour leur tendance à former des silicates. En revanche, d'autres oxydes binaires tels que Al₂O₃, SrO, Sc₂O₃, La₂O₃, Gd₂O₃, ZrO₂ et HfO₂ ^[25,27,28] ne présentent pas d'instabilité en contact avec le silicium et se révèlent donc comme des candidats intéressants.

 = Radioactive
 = Not a solid at 1000 K
 = Failed Reaction 1: $\text{Si} + \text{MO}_x \rightarrow \text{M} + \text{SiO}_2$
 = Failed Reaction 2: $\text{Si} + \text{MO}_x \rightarrow \text{MSi}_2 + \text{SiO}_2$
 = Failed Reaction 6: $\text{Si} + \text{MO}_x \rightarrow \text{M} + \text{MSi}_x\text{O}_y$

IA	IIA		IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	Noble	
H	Li	Be									B	C	N	O	F	He	
Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	†	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	‡	Rf	Ha	Sg	Ns	Hs	Mt									

†	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
‡	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Insufficient thermodynamic data to complete calculations

Experimentally demonstrated

Figure I.12 : Récapitulatif des éléments M qui ont leur oxyde binaire MO_x stable en contact avec le silicium d'après Schlom et al. [25]

Un tableau équivalent pour les oxydes ternaires n'existe pas, faute de données thermodynamiques assez précises. L'ajout d'un élément métallique dans la composition de l'oxyde va multiplier le nombre de réactions possibles entre un oxyde ternaire et le silicium. Les possibilités de réactions entre un oxyde ternaire et le silicium sont plus nombreuses. Quoiqu'il en soit, la connaissance de la stabilité de chaque oxyde binaire composant l'oxyde ternaire (par exemple les deux oxydes binaires Al_2O_3 et La_2O_3 pour l'oxyde ternaire LaAlO_3) donne une indication sur la voie à suivre pour la construction de l'interface avec le silicium.

D'un point de vue thermodynamique, les oxydes high- κ peuvent être séparés en trois catégories en fonction de leur stabilité vis-à-vis du silicium à différentes températures :

- les oxydes stables à basse température : $T_g < 600^\circ\text{C}$;
- les oxydes stables à moyenne température : $T_g < 750^\circ\text{C}$;
- les oxydes stables à haute température : $T_g < 1000^\circ\text{C}$.

Le tableau I.13 récapitule toutes les caractéristiques intrinsèques et thermodynamiques des oxydes high- κ pouvant répondre au mieux au cahier des charges.

Structure cristallographique	Composition	Paramètre de maille (Å) (<i>f avec Si & rel. épi.</i>)	Bande interdite (eV)	Discontinuité de bande (eV) avec Si BC ~ BV	Constante diélectrique
Semi-conducteurs					
Diamant	Si(001)	5,431	1,1	/	/
Oxydes stables à basse température vis-à-vis du Si (< 600°C)					
NaCl	BaO	5,534 (+1,8% - a)	4,4	1,8 ~ 1,5	34
	SrO	5,14 (-5,3% - a)	5,3	2,1 ~ 2,1	14,5
	(Ba _{0,72} ,Sr _{0,28})O	5,431 (0% - a)	4,6	1,9 ~ 1,6	25
Pérovskite	SrTiO ₃	3,905 a√2=5,52 (+1,7% - b)	3,3	-0,14 ~ 2,4	300
	BaTiO ₃	4,01 a√2=5,67 (+4% - b)	3,3	-0,1 ~ 2,3	2200
	SrHfO ₃	4,069 a√2=5,75 (+5,9% - b)	6,5	2,3 ~ 3,1	20
	SrZrO ₃	4,15 a√2=5,87 (+8,1% - b)	6	1,7 ~ 3,2	12
	LaScO ₃	4,13 a√2=5,84 (+7,5% - b)	5,9	1,6 ~ 3,1	24
Oxydes stables à moyenne température vis-à-vis du Si (< 750°C)					
Fluorine	CeO ₂	5,411 (-0,36% - a)	3,3	0,2 ~ 2	17
	ZrO ₂	5,148 (-5,2% - a)	5,8	1,4 ~ 3,3	22
Bixbyite	Pr ₂ O ₃	11,152 a/2=5,575 (+2,65% - c)	3,9	1,3 ~ 2,1	30
	Y ₂ O ₃	10,604 a/2= 5,302 (-2,37% - c)	4,9	2,3 ~ 1,6	18
	La ₂ O ₃	11,32 a/2=5,66 (+4,2% - c)	5,5	2,3 ~ 2,6	25
	Sc ₂ O ₃	9,845 a/2=4,9225 (-9,36% - c)	6	1,6 ~ 3,3	14
	Gd ₂ O ₃	10,813 a/2=5,4065 (-0,5% - c)	5,3	1,8 ~ 2,4	15
	Nd ₂ O ₃	11,08 a/2=5,54 (+2% - c)	5,8	2,2 ~ 2,5	12
Oxydes stables à haute température vis-à-vis du Si (< 1000°C)					
Pérovskite	LaAlO ₃	3,81 a√2= 5,388 (-0,8% - b)	6,2	1,9 ~ 3,2	25
Spinnelle	γ-Al ₂ O ₃	7,91 2a/3=5,273 (-2,9% - d)	8,8	2,8~4,9	11

Figure I.13 : Tableau récapitulatif présentant les différents oxydes high- κ potentiellement intégrable dans une technologie CMOS

La première classe réunit la famille des oxydes de type NaCl et pérovskite à base d'alcalino-terreux Sr et Ba. Ces oxydes ont des limites thermodynamiques qui se traduisent par la formation de silicates à l'interface^[29] et aussi par la diffusion des atomes de Ba ou Sr dans la couche d'oxyde^[30] si la température excède 600°C. La seconde classe d'oxydes est composée des oxydes de type fluorine (CeO₂ et ZrO₂) ainsi que ceux à base de terre rare (Pr₂O₃, Gd₂O₃, Nd₂O₃, ...). Ces oxydes montrent des interfaces instables avec le silicium pour

des températures supérieures à 750°C. Enfin, il y a seulement deux oxydes répertoriés, γ -Al₂O₃ et LaAlO₃, qui permettent d'atteindre des températures de l'ordre de 1000°C^[31] sans créer des couches interfaciales en contact avec le silicium.

I.3.3) Bilan

Après cet aperçu des critères de sélection d'un oxyde de grille pour les prochaines générations de transistors CMOS, il est maintenant possible de définir quels seraient potentiellement les meilleurs candidats. Le premier critère de restriction, si l'on veut épitaxier cet oxyde de grille est le désaccord de maille avec le substrat. Si l'on choisit les oxydes ayant un désaccord paramétrique avec le silicium inférieur à 3 %, nous obtenons la liste suivante : SrTiO₃, (Ba,Sr)O, BaO, CeO₂, Pr₂O₃, Gd₂O₃, Nd₂O₃, Y₂O₃, γ -Al₂O₃ et LaAlO₃. De cette liste, les oxydes SrTiO₃, (Ba,Sr)O, BaO, CeO₂ et Pr₂O₃ sont retirés à cause de leurs trop faibles valeurs de bande interdite et de discontinuités de bandes.

En prenant maintenant en compte la valeur minimum de la constante diélectrique, l'oxyde d'aluminium, qui a pourtant une excellente stabilité vis-à-vis du silicium est retiré de la liste. Cependant, il reste un très bon candidat comme oxyde interfacial stable et robuste. Les trois oxydes de la famille des lanthanides Gd₂O₃, Nd₂O₃ et Y₂O₃ sont très intéressants en termes de constante diélectrique et de paramètres de maille mais sont limités par leur stabilité thermodynamique vis-à-vis de Si au-delà de 750°C, sauf si on peut les combiner avec un oxyde interfacial plus stable.

Finalement, c'est l'oxyde ternaire LaAlO₃ qui apparaît comme étant le meilleur candidat. Il présente effectivement toutes les caractéristiques requises pour intégrer les technologies CMOS : une forte constante diélectrique, une large bande interdite, des décalages de bandes relativement élevés, un très faible désaccord de maille et enfin une bonne stabilité thermodynamique vis-à-vis du silicium et de l'air.

I.4) Etat de l'art des oxydes épitaxiés sur silicium

Le précurseur dans le domaine de l'épitaxie d'oxydes sur Si est le groupe de McKee d'Oak Ridge qui a été le premier à suggérer la possibilité de faire croître une pérovskite, le BaTiO₃, sur Si(001)^[32]. Cette idée a été concrétisée par le même groupe en 1998 avec la

réalisation de la première couche monocristalline de SrTiO_3 épitaxiée sur $\text{Si}(001)$ [33,34]. Depuis, de nombreux groupes de recherche industriels et académiques se sont lancés dans l'aventure de l'épitaxie d'oxydes monocristallins sur semi-conducteurs.

Des couches d'oxydes sur silicium ont été élaborées soit par des procédés d'épitaxie en phase vapeur : MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) [35] ou l'ALD (Atomic Layer Deposition) [36]; soit par des techniques d'élaboration physique comme l'ablation laser (PLD : Pulsed Laser Deposition) [37], ou bien l'épitaxie par jets moléculaires (MBE : Molecular Beam Epitaxy) [38]. Cette dernière technique, par sa souplesse et son contrôle *in-situ*, que nous détaillerons dans le chapitre suivant, est particulièrement adaptée pour le contrôle de l'interface oxyde/silicium.

Malgré son fort désaccord de maille avec le silicium, l'oxyde de strontium (SrO) a été très tôt étudié [39]. Les meilleurs résultats ont été obtenus par Lettieri et al. de l'Université de PennState [40] qui ont montré la possibilité de faire croître cet oxyde binaire sur Si, même à température ambiante, sans engendrer de réactions à l'interface. Mais cet oxyde, instable en température, est également instable en contact avec l'air, c'est pourquoi il n'a été en fait utilisé que comme couche tampon pour la reprise d'épitaxie d'autres oxydes high- κ de type pérovskite, comme par exemple SrTiO_3 [41] ou BaTiO_3 [42].

De nombreux travaux ont été réalisés sur le système $\text{SrTiO}_3/\text{Si}(001)$ par des groupes de recherche à PennState [25], Freescale [43,44,45], IBM Zurich [30,46,47] et l'INL [29,48] en utilisant une approche de recristallisation sur SrO d'une couche de SrTiO_3 quasi amorphe. À cause des raisons évoquées précédemment, cet oxyde ne peut cependant convenir à une intégration dans la technologie CMOS. C'est pour remédier à ce problème qu'IBM Zürich, en utilisant la même procédure de recristallisation d'un buffer amorphe de SrTiO_3 , a mis au point la croissance de SrHfO_3 [49] sur $\text{Si}(001)$ en utilisant un oxyde interfacial à base de SrO ou $(\text{Ba,Sr})\text{O}$. Ils ont obtenu des interfaces abruptes entre l'oxyde et le substrat, sans silice, ni silicates. Les caractéristiques électriques des hétérostructures sont très prometteuses : une valeur d'EOT de 0,7 nm a été obtenue pour une hétérostructure de 4 nm de SrHfO_3 épitaxiée sur un buffer de SrO de 0,5 nm [50]. Cependant, ce système est toujours limité par son instabilité thermodynamique au-delà de 600°C [30,49]. De plus, la méthode de recristallisation des oxydes, utilisée pour la croissance de SrTiO_3 ou SrHfO_3 , mène à une relative mauvaise qualité des films en terme d'homogénéité de surface. Des analyses TEM en vue plane sur des

échantillons de SrTiO₃/Si(001) recristallisés présentent de fortes densités de défauts structuraux (dislocations, ...) en surface ^[29].

Les oxydes de terre-rares, Y₂O₃, La₂O₃ et Pr₂O₃, présentent également des caractéristiques intéressantes ^[51,52]. Ces trois matériaux, qui appartiennent à la famille des oxydes de structure bixbyite, étaient pressentis comme des bons candidats ^[53]. Cependant, à cause de leur épitaxie multi-domaine sur Si(001) ^[53,54] - qui sera plus amplement détaillée au chapitre IV - et à cause de leur instabilité au contact de l'atmosphère (les oxydes Y₂O₃, Pr₂O₃ et La₂O₃ possèdent un fort caractère hygroscopique ^[55]), ils ont tous les trois été abandonnés au profit du Gd₂O₃.

Dans la liste des candidats thermodynamiquement stables avec le silicium, on retrouve l'oxyde d'aluminium. C'est le groupe de Tohohashi University, dirigé par M. Ishida, qui a développé depuis la fin des années 80 la technique de croissance d'Al₂O₃ ^[56]. Ce groupe possède un savoir-faire important sur l'épitaxie par EJM à haute température de γ -Al₂O₃, principalement sur Si(111) ^[57]. Les études de ce groupe sont orientées vers des applications oxydes fonctionnels intégrés sur Si, plutôt que vers le CMOS. Pour le système γ -Al₂O₃/Si(001), ils ont privilégié une autre technique d'élaboration (MOCVD) et n'arrivent pas à égaler la qualité de couches qu'ils épitaient sur Si(111). Ils obtiennent des couches polycristallines avec une interface γ -Al₂O₃/Si(001) complètement amorphisée ^[58].

Le groupe d'Osten (Hannover Univ.) qui avait longuement travaillé sur Pr₂O₃ ^[59] est maintenant en train de développer des hétérostructures oxydes / Si à base de Nd₂O₃ et de Gd₂O₃ sur Si(001) et Si(111) ^[60,61]. Les meilleurs résultats ont été obtenus sur Si(111) avec une croissance monodomaine. La croissance sur Si(001) est multi-domaines à cause de l'alignement des plans (110) de l'oxyde sur les plans (001) du Si. Thermodynamiquement, les hétérostructures ne sont plus stables au dessus de 750°C et forment des silicates à l'interface oxyde-silicium. Cependant, malgré ces problèmes thermodynamiques et de croissance bidomaine, ce système est actuellement celui qui a donné les meilleurs résultats en terme d'intégration dans les futures technologies CMOS. Le premier transistor à base de Gd₂O₃ épitaie récemment été présenté ^[62] et montre des caractéristiques électriques séduisantes.

Dans le cahier des charges de l'ITRS, l'oxyde LaAlO₃ a été reconnu assez tôt comme un candidat potentiellement intéressant pour le remplacement de la silice de grille dans les

futures technologies CMOS sub-22nm. L'oxyde LaAlO_3 présente aussi l'intérêt d'être stable chimiquement avec le silicium ^[31], ainsi qu'avec l'atmosphère. Actuellement, aucun groupe n'a réussi la croissance directe de LaAlO_3 sur $\text{Si}(001)$. Motorola, Pennstate, l'INL/ST et quelques groupes chinois ^[63] et japonais ont essayé mais se sont trouvés confrontés aux mêmes problèmes des réactions interfaciales : LaAlO_3 est amorphe aux basses températures et il y a formation de silicates de lanthane aux plus hautes températures. Aux Etats-Unis, le groupe le plus actif est celui de PennState dirigé par Schlom. Récemment, L. Edge a présenté des résultats intéressants sur la croissance de LaScO_3 sur $\text{Si}(111)$ ^[64] sans faire néanmoins d'avancées décisives. Les résultats sont moins favorables sur $\text{Si}(001)$. Des couches épitaxiées de LaAlO_3 ont été cependant obtenues sur Si mais en intercalant une couche de SrTiO_3 ou SrO à l'interface ^[65,66,67], donnant lieu à la formation d'épaisses couches interfaciales de SiO_2 . Notons que PennState (Klenov et al. ^[31] pour l'expérimentation et le groupe allemand de Forst et al. ^[68], pour la simulation) ont démontré que l'interface « inverse » Si/LaAlO_3 était stable jusqu'à 1000°C.

Un examen critique de la littérature montre qu'il n'y a actuellement pas de système maîtrisé satisfaisant les recommandations nécessaires pour l'intégration des oxydes high-κ dans les futures technologies CMOS. La plupart des systèmes épitaxiés sur silicium donnent lieu à des réactions interfaciales à hautes températures (SrHfO_3 , $(\text{Gd,Nd})_2\text{O}_3$, ...). L'hétérostructure $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ est stable en température mais l'oxyde détient une trop faible constante diélectrique. Le système à base de LaAlO_3 semble le plus prometteur mais personne n'a actuellement réussi à l'épitaxier directement sur silicium. Il apparaît clairement qu'une difficulté majeure dans l'épitaxie d'oxydes sur silicium réside dans l'obtention d'une couche épitaxiée monocristalline de bonne qualité, sans la formation de silice à l'interface.

I.5) Motivations et stratégie de notre projet de thèse

Nous avons montré l'intérêt et la nécessité de remplacer la silice par un oxyde ayant une constante diélectrique plus élevée pour prolonger la miniaturisation des technologies CMOS. Intel Corp., leader actuel de l'industrie de la microélectronique, a été la première compagnie à intégrer dans ses lignes de production en technologie 45 nm des transistors à base d'oxyde high-κ amorphe. Les oxydes amorphes présentent de grands avantages en termes de flexibilité et choix des matériaux mais les techniques de fabrication actuellement utilisées limitent l'atteinte de très faibles EOT à cause de la présence incontournable d'une

fine couche de SiO_x à l'interface oxyde high- κ – silicium. Dans cette thèse, notre objectif était d'explorer les possibilités de développer une technologie de fabrication de films minces d'oxydes monocristallins, à forte constante diélectrique, épitaxiés sur silicium et qui pourraient prendre le relais des films amorphes de type $(\text{Hf,Zr})\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ dans les futures filières sub-22nm.

Les deux oxydes high- κ retenus sont LaAlO_3 et Gd_2O_3 , qui répondent le plus favorablement aux critères requis du cahier des charges de la « Road Map » de l'ITRS 2005. Nous avons débuté et centré notre travail autour de l'oxyde LaAlO_3 . Ce dernier a une structure pérovskite, possède un paramètre de maille de 3,8 Å et une constante diélectrique égale à 25. LaAlO_3 est aussi stable chimiquement vis à vis du silicium et de l'atmosphère. Cependant, jusqu'à présent, aucun groupe n'a encore réussi à épitaxier directement LaAlO_3 sur silicium, paradoxalement pour les mêmes raisons qui en font un composé très stable aux propriétés thermodynamiques très favorables ^[31]. Nous avons exploré un certain nombre de stratégies pour épitaxier cet oxyde sur Si.

Nous avons ensuite choisi d'étendre notre travail à l'oxyde de gadolinium. Bien que l'oxyde Gd_2O_3 présente une constante diélectrique moins élevée que celle de LaAlO_3 et que son interface ne soit pas stable à haute température, il apparaît actuellement comme un bon candidat pour le « CMOS épitaxié ». Sa croissance directe sur Si(001) a déjà été démontrée mais elle est bidomaine. Nous avons en particulier cherché à obtenir une épitaxie monodomaine.

Nous visions avant tout un système de matériaux épitaxiés qui présente des interfaces abruptes avec le substrat et qui soient stables en température, ceci afin d'éviter toutes réactions interfaciales (silice, silicate, ou siliciure) au cours de la croissance ou lors des recuits. Une part importante de notre travail a été le développement d'une ingénierie d'interface robuste et originale, sur la base d'une fine couche d'alumine épitaxiée. Cette nouvelle couche interfaciale pseudomorphique, cohérente et orientée (001) est potentiellement très intéressante et a été la clé de voûte de notre travail.

L'objectif ultime étant de développer un procédé de fabrication d'hétérostructures high- κ épitaxiées sur Si(001), l'étape finale a été de combiner la fine couche interfaciale d' Al_2O_3 avec un des deux oxydes high- κ LaAlO_3 ou Gd_2O_3 .

Chapitre II : PRINCIPES & TECHNIQUES DE LA CROISSANCE PAR JETS ATOMIQUES ET MOLECULAIRE

Chapitre II : PRINCIPES & TECHNIQUES DE LA CROISSANCE PAR JETS ATOMIQUES ET MOLECULAIRE	31
II.1) Introduction	33
II.2) Physique de la croissance épitaxiale pour les techniques de dépôt « physiques »	33
II.2.1) Aspects cinétiques et énergétiques de la croissance	33
II.2.2) Rôle de la contrainte et des énergies de surface	35
II.2.2.a) Hétéroépitaxie de couches contraintes	35
II.2.2.a.i) Paramètre et désaccord de maille	35
II.2.2.a.ii) Croissance de couches contraintes et épaisseurs critiques de relaxation plastique	38
II.2.2.b) Energies de surface et d'interface	40
II.2.2.b.i) Condition de non-adhésion	40
II.2.2.b.ii) Mode de croissance Frank - Van der Merwe	40
II.2.2.b.iii) Mode de croissance Stranski-Krastanov	41
II.2.2.b.iv) Mode de croissance Volmer-Weber	41
II.3) Techniques expérimentales	42
II.3.1) L'épitaxie par jets moléculaires	42
II.3.1.a) Introduction	42
II.3.1.b) Description du réacteur d'épitaxie	42
II.3.1.c) Contrôle des flux - Pilotage du réacteur	45
II.3.2) La diffraction RHEED	47
II.3.2.a) Principe	47
II.3.2.b) Théorie de la formation d'un diagramme de diffraction RHEED	48
II.3.2.b.i) Rappels sur le réseau réciproque	48
II.3.2.b.ii) Réseau réciproque : cas de la diffraction RHEED	48
II.3.2.b.iii) Construction d'Ewald : Cas de la diffraction RHEED	49
II.3.2.c) Informations déduites de l'analyse RHEED	50
II.3.2.c.ii) Cristallinité	51
II.3.2.c.iii) Mode de croissance	52
II.3.2.c.iv) Reconstructions de surface	53
II.3.2.c.v) Paramètre de maille	54
II.3.2.c.vi) Vitesse de croissance	54
II.3.3) Autres techniques de caractérisation	55
II.4) Conclusion	57

II.1) Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les principes fondamentaux de l'épitaxie par jets moléculaires (EJM) ainsi que les différentes méthodes d'élaboration utilisées pour la croissance d'oxydes. Nous décrirons également les différents éléments du dispositif expérimental : le réacteur d'épitaxie et la principale technique d'analyse permettant de suivre en temps réel l'évolution des croissances d'oxydes : la diffraction d'électrons de haute énergie (RHEED).

II.2) Physique de la croissance épitaxiale pour les techniques de dépôt « physiques »

II.2.1) Aspects cinétiques et énergétiques de la croissance

Le principe de la croissance cristalline consiste à mettre en présence la phase vapeur du matériau à épitaxier (M) avec un substrat monocristallin (S) dont la température (T), inférieure à celle de l'équilibre solide-vapeur, provoque un phénomène de condensation à la surface du substrat ^[69]. Au cours de ce processus de condensation, différents mécanismes cinétiques et thermodynamiques contribuent à la croissance ^[70,71].

Dans un premier temps, les ad-atomes en phase vapeur viennent s'adsorber en surface ; ils se trouvent alors en position 1 sur la figure II.1(a). C'est la physisorption : les ad-atomes, étant peu liés, peuvent se mouvoir rapidement en surface. Ensuite vient la phase de chimisorption, durant laquelle les ad-atomes forment des liaisons chimiques avec la surface de l'échantillon : ils se trouvent alors en position 2 sur la figure II.1(a). Dans le cas où l'énergie thermique est plus forte que l'énergie d'adsorption (E_a), les ad-atomes désorbent de la surface et se ré-évaporent. Si ce n'est pas le cas, commence alors le phénomène de migration (2) durant lequel les atomes peuvent sauter de site en site passant ainsi de la position 2 à la position 1 et inversement (processus activé thermiquement). Ensuite la nucléation se déroule par une réaction en chaîne. Les ad-atomes diffusant à la surface se lient entre eux pour former des nucléis métastables (3). En dessous d'une taille dite critique, ces nucléis sont instables : ils diffusent sur la surface. Enfin lorsqu'ils atteignent leur taille

critique (4), les nucléis s'incorporent sur le réseau cristallin du substrat ou de la couche en formation (5)

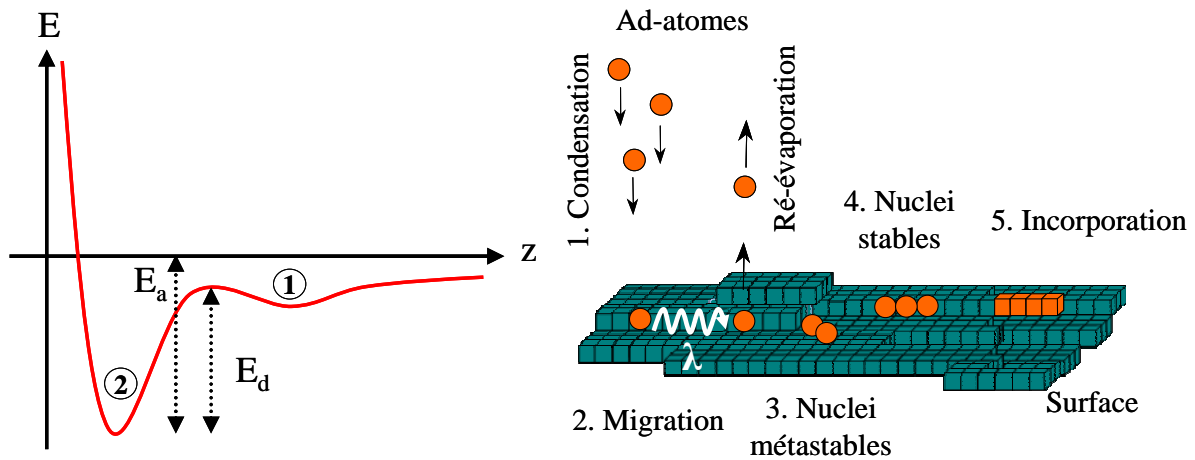


Figure II.1 : (a) Interactions de Van der Waals en fonction de la distance (b) Représentation schématique du processus de nucléation lors de l'épitaxie.

Un des points clé de la croissance épitaxiale est donc la diffusion des ad-atomes en surface. La cinétique de la migration est décrite par différents modèles qui s'articulent principalement autour de deux paramètres fondamentaux [70,72]. Le premier est le temps moyen de résidence τ d'un ad-atome en surface, défini par l'équation suivante :

$$\tau = \frac{1}{\nu_0} e^{\frac{E_a}{k_B T}}$$

avec ν_0 la fréquence de vibration pour la désorption, k_B la constante de Boltzmann, E_a l'énergie d'adsorption et T la température de la surface. Ce temps moyen correspond à l'intervalle de temps entre la condensation et la ré-évaporation ou l'incorporation. Durant ce temps, les ad-atomes se déplacent en surface avec une certaine mobilité, définie par le coefficient de diffusion D (second paramètre) qui est une fonction de la barrière d'énergie de diffusion E_d :

$$D = D_0 e^{\frac{-E_d}{k_B T}}$$

où D_0 est la fréquence de vibration du réseau ($D_0 = \nu_0 / N_0$ avec N_0 le nombre de sites disponibles en surface). Pour une surface de semi-conducteur, N_0 correspond au nombre de liaisons pendantes (et dans le cas de surfaces d'oxydes, N_0 correspond en général au nombre de liaisons oxygènes disponibles). On peut déduire, de ces deux paramètres fondamentaux, la

longueur moyenne de diffusion λ , qui est la distance parcourue par un ad-atome durant son temps moyen de résidence τ , suivant la relation d'Einstein :

$$\lambda = \sqrt{2\tau D}$$

- Cas spécifique des oxydes

Dans le cas de la croissance épitaxiale des oxydes, deux approches peuvent être utilisées et combinées dans une installation ultravide. La première approche est d'élaborer les oxydes à partir d'éléments métalliques (évaporés à partir de cellules d'effusion ou avec un canon à électrons) et d'oxygène moléculaire ou atomique. La deuxième approche est l'évaporation d'oxydes au canon à électrons. L'intérêt de l'évaporation d'oxydes est de produire des espèces (agrégats moléculaires) déjà oxydées. L'inconvénient est que ces espèces seront moins mobiles sur la surface et qu'il pourrait être nécessaire d'utiliser des températures de croissance plus élevées que dans le cas où la réaction d'oxydation se produit en surface.

II.2.2) Rôle de la contrainte et des énergies de surface

Outre les aspects cinétiques et énergétiques décrits précédemment, la croissance d'une hétérostructure est également influencée par des mécanismes énergétiques supplémentaires. Les deux principaux sont liés :

- au désaccord de maille entre le film et le substrat,
- aux énergies de surface et d'interface.

II.2.2.a) Hétéroépitaxie de couches contraintes

II.2.2.a.i) Paramètre et désaccord de maille

Dans le cas d'une hétéroépitaxie contrainte, le désaccord de maille f (« mismatch » ou « misfit » en anglais) décrit la différence entre le paramètre de maille du substrat et celui du cristal épitaxié. Il est défini par la relation suivante :

$$f = \frac{\Delta a}{a} = \frac{a_c - a_s}{a_s}$$

avec respectivement a_c et a_s les paramètres de maille de la couche et du substrat.

Dans le premier stade de la croissance, le substrat, beaucoup plus épais, impose son paramètre de maille dans le plan parallèle à l'interface à la couche épitaxiée ($(a_c)_{//} \sim (a_s)_{//}$). On parle alors de croissance pseudomorphique (cf. figure II.2(a)) car l'interface reste cohérente et entraîne une déformation élastique quadratique de la maille de la couche épitaxiée, qui subit alors une contrainte biaxiale. En effet, si la couche est en compression ($a_c > a_s$), alors le paramètre de maille dans la direction perpendiculaire à l'interface $(a_c)_{\perp}$ va augmenter. Et au contraire, dans le cas d'un système en tension ($a_c < a_s$), le paramètre de maille hors du plan $(a_c)_{\perp}$ va diminuer.

Cette déformation quadratique du matériau peut être décrite par la théorie de l'élasticité. Dans un système cubique, les contraintes sont liées aux déformations par le tenseur des modules d'élasticités (C_{ij}) suivant alors la loi de Hooke, $\overline{\sigma} = \overline{\overline{C}} \overline{\varepsilon}$, avec :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} \end{pmatrix}$$

On peut alors déduire la valeur du paramètre de maille hors du plan $(a_c)_{\perp}$ à partir des paramètres de maille du substrat, de la couche épitaxiée et des constantes d'élasticités (C_{11} et C_{12}) propres à chaque matériau. Ceci n'est valable que dans le cas d'un système épitaxié « cube-sur-cube » dont le coefficient de Poisson (ν), défini par :

$$\nu = \frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}}$$

vaut $\nu = 0,33$ pour chaque matériau (*i.e.* le volume de la maille ne varie pas lors de la déformation). Le paramètre de maille hors du plan $(a_c)_{\perp}$ s'exprime alors à l'aide de la relation suivante :

$$(a_c)_{\perp} = a_c + (a_s - a_c) \frac{-2C_{12}}{C_{11}}$$

avec $(a_c)_{\perp}$: le paramètre de maille dans la direction perpendiculaire à l'interface,
 a_c : le paramètre de maille de la couche épitaxiée,
 a_s : le paramètre de maille du substrat,
 C_{ij} : les constantes d'élasticité du tenseur des modules d'élasticité.

Cette déformation du film épitaxié entraîne une forte accumulation d'énergie élastique (E_h) dans le film épitaxié. E_h est proportionnelle à l'épaisseur du film et est donnée par :

$$E_h = 2G \frac{1+\nu}{1-\nu} \varepsilon_{//}^2 h$$

avec G : le module de cisaillement, définis par $G = \frac{C_{11} - C_{12}}{2}$

ν : le coefficient de Poisson

$\varepsilon_{//}$: le désaccord de maille, définis par $\varepsilon_{//} = \frac{a_s - a_c}{a_c}$

h : l'épaisseur de la couche épitaxiée.

Par conséquent, à partir d'une certaine épaisseur dite critique h_c , l'énergie élastique accumulée devient suffisamment grande pour rendre l'hétérostructure instable. Le matériau épitaxié tend alors à reprendre son paramètre de maille massif pour relaxer l'énergie élastique emmagasinée. La distorsion de la maille va engendrer un processus de relaxation des contraintes par la génération de défauts structuraux.

Il existe deux processus de relaxation des contraintes différents, souvent en compétition :

- La relaxation plastique (figure II.2(b)), qui se produit par la génération de dislocations de désaccord de maille, appelées également dislocations de désadaptation. Ces dislocations permettent à la couche contrainte de se rapprocher de son paramètre de maille en relaxant plastiquement une partie de la contrainte. Elles permettent d'adapter le réseau cristallin de la couche relaxée à celui du substrat en rattrapant le désaccord de maille entre les deux réseaux. Différents modèles décrivant ce mécanisme de relaxation plastique ont été proposés dans la littérature dont un des plus connus et reconnus est celui développé par Matthews et Blakeslee^[73].
- La relaxation élastique (figure II.2(c)), qui engendre la formation d'îlots cohérents. La surface libre de ces îlots permet au réseau de se déformer et de prendre un paramètre de maille proche du paramètre de maille du matériau massif en minimisant l'énergie élastique emmagasinée au prix d'une augmentation de l'énergie de la surface. Ce phénomène a été mis en évidence pour la première fois par Goldstein et al. lors de la croissance d'InAs sur GaAs^[74].

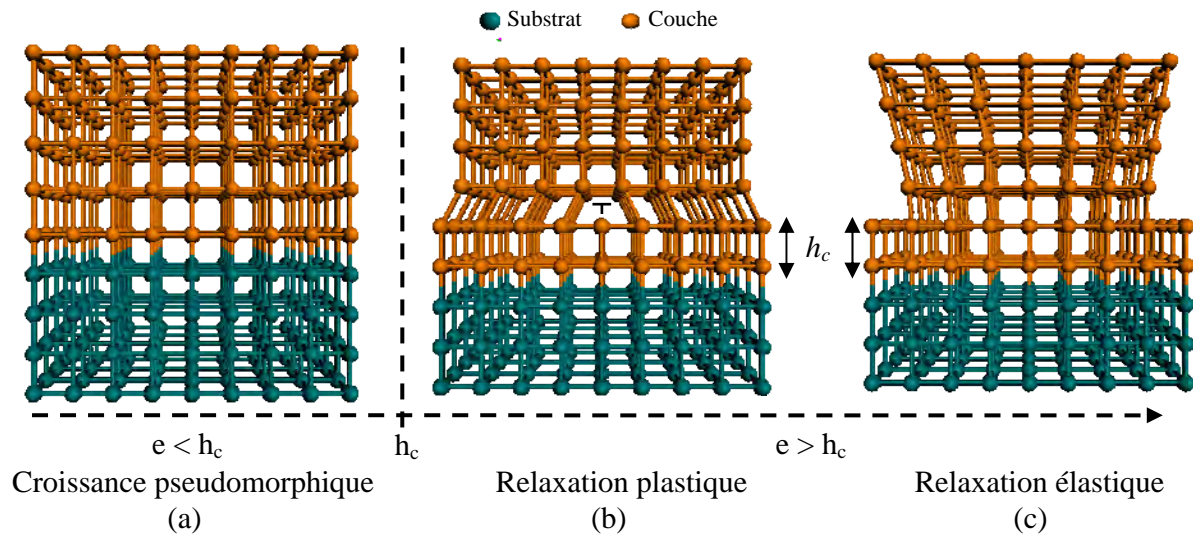


Figure II.2 : Illustration des 3 comportements dans le cas d'une hétéroépitaxie en fonction de l'épaisseur de la couche : pour $e < h_c$ (a) croissance pseudomorphique ; et pour $e > h_c$ (b) relaxation plastique (tension) ou (c) relaxation élastique (compression).

II.2.2.a.ii) Croissance de couches contraintes et épaisseurs critiques de relaxation plastique

Afin de pouvoir réaliser une croissance bidimensionnelle sur quelques nanomètres avec un minimum de défauts cristallins, il est nécessaire d'avoir un désaccord de maille f n'excédant pas 2 ~ 3 % en valeur absolue pour les systèmes à base d'oxydes et beaucoup plus faible ($|f| < 1$ %) pour les matériaux de type III-V. Si ce désaccord de maille est trop important, il va engendrer le plus souvent au-delà d'une certaine épaisseur critique la formation d'îlots (relaxation élastique) ou de défauts étendus : dislocation, macles, ... (relaxation plastique).

Dans le cas d'une relaxation plastique, les défauts qui relaxent la contrainte apparaissent à l'interface avec le substrat et dans la couche. Ces défauts sont principalement des dislocations de désaccord de maille ou des macles. Il existe plusieurs types de dislocations : les dislocations coins, vis et mixtes (coin+vis). La plus simple à visualiser est la dislocation coin. Il s'agit de l'apparition (de la disparition) pour un système en compression (en tension), d'un demi-plan d'atomes vertical dans la partie supérieure du cristal créée par glissement des plans épitaxiés. La formation de ces dislocations peut dégrader les propriétés des matériaux en créant des états électroniques dans la bande interdite. C'est pourquoi il est nécessaire de minimiser le désaccord de maille afin de favoriser une croissance pseudomorphique et donc retarder au maximum l'apparition de ces défauts électriquement actifs.

Plusieurs modèles statiques et dynamiques ont été développés afin de pouvoir estimer la valeur de l'épaisseur critique de relaxation plastique de films épitaxiés à l'équilibre thermodynamique. Les modèles statiques sont basés uniquement sur l'équilibre énergétique du système. Les modèles dynamiques prennent en compte la formation des dislocations de désadaptation par glissement et sont donc basés sur un équilibre mécanique de forces qui agissent sur une dislocation. Le modèle dynamique de référence est celui proposé par Matthews et Blakeslee^[75,76]. Dans le cadre de ce modèle, l'épaisseur critique d'un système est définie par l'apparition de la première dislocation de désadaptation. Elle est donnée par l'équation auto-cohérente suivante :

$$h_c = \frac{b(1 - \nu \cos^2(\alpha))}{8\pi f(1 + \nu) \cos(\lambda)} \left[\ln\left(\frac{h_c}{b}\right) + 1 \right]$$

avec h_c : l'épaisseur du film,
 b : le vecteur de Burgers,
 ν : le coefficient de Poisson,
 α : l'angle entre la ligne de dislocation et son vecteur de Burgers \vec{b} ,
 λ : l'angle entre le vecteur de Burgers \vec{b} et la direction dans le plan d'interface.

- Si $h < h_c$, la couche reste pseudomorphique et cohérente.
- Si $h > h_c$, l'énergie accumulée dans la couche permet la formation de dislocations. Le film épitaxié commence à relaxer partiellement. Seule une épaisseur infinie permet d'obtenir une relaxation totale des couches épitaxiées.

Les semi-conducteurs III-V ont tous une structure zinc-blende cubique^[77]. Dans ces systèmes, ce sont essentiellement les dislocations mixtes (dislocation coin + dislocation vis) qui vont permettre de relaxer la contrainte. On appelle également ces défauts des dislocations à 60°. Cette valeur de 60° correspond à l'angle entre le vecteur de Burger et la direction de la ligne de dislocation. Seul un vecteur de Burger de type $\vec{b} = \frac{a}{2}\{110\}$ va permettre de rattraper le désaccord de maille existant entre le film épitaxié et le substrat.

Par contre, dans les systèmes à base d'oxydes de type pérovskite, il ne peut y avoir de dislocation à 60°, les dislocations sont obligatoirement à 90°, *i.e.* de pures dislocations coins. Le modèle théorique développé par Matthews^[78] pour déterminer l'épaisseur critique de tels systèmes est le suivant :

$$h_c = \frac{G_s b}{4\pi f (G_C + G_s)(1 + \nu)} \left[\ln \left(\frac{h_c}{b} \right) + 1 \right]$$

avec G_s et G_C les modules de cisaillement respectivement du substrat et de la couche épitaxiée.

II.2.2.b) Energies de surface et d'interface

Les énergies de surface et d'interface des matériaux jouent également un rôle prédominant lors de l'hétéroépitaxie. Le bilan énergétique d'une hétérostructure relie les énergies de surface du substrat (γ_{sub}) et du film épitaxié (γ_{film}) avec l'énergie (ou tension) d'interface entre la couche et le substrat (γ_{int}). Comme l'énergie de surface, la tension d'interface entre deux phases condensées est égale au travail qu'il faut dépenser pour créer une unité d'aire d'interface. La tension d'interface γ_{int} est définie par l'équation de Dupré ^[79] telle que :

$$\gamma_{int} = \gamma_{film} + \gamma_{sub} - \beta_{int}$$

Pour créer une unité d'interface γ_{int} , il faut d'abord créer une unité de surface libre du film et du substrat, avant de les joindre en gagnant le travail β_{int} (ou énergie d'adhésion). Une autre expression, reliant cette fois les différentes énergies de surface du film et du substrat en fonction de l'angle de contact α à la ligne de jonction est l'équation d'Young ^[80] :

$$\gamma_{sub} = \gamma_{int} + \gamma_{film} \cdot \cos(\alpha)$$

La combinaison de ces deux équations donne : $\beta_{int} = \gamma_{film} \cdot (1 + \cos(\alpha))$. Cette relation permet de distinguer les différents cas de mouillage et de croissance d'un film sur un substrat.

II.2.2.b.i) Condition de non-adhésion

Si $\beta_{int} = 0$, le mouillage du substrat par le film est nul ($\alpha = 180^\circ$). Il n'y a pas d'adhésion entre les matériaux et l'épitaxie ne se réalise pas. Ensuite, suivant les propriétés intrinsèques des différents matériaux, il existe trois modes d'épitaxie (figure II.3).

II.2.2.b.ii) Mode de croissance Frank - Van der Merwe

Si $2\gamma_{film} < \beta_{int} < \gamma_{film} + \gamma_{sub}$, l'énergie d'adhésion est supérieure à l'énergie de cohésion du film et le mouillage est toujours parfait : on obtient alors $\gamma_{sub} > \gamma_{film} + \gamma_{int}$ et $\alpha = 0^\circ$. La croissance de type Frank - Van der Merwe se déroule couche par couche de manière bidimensionnelle (2D). Ce mode de croissance est en particulier observé lorsque l'énergie de

liaison entre les atomes déposés est inférieure ou égale à celle entre la couche mince et le substrat (figure II.3(a)).

II.2.2.b.iii) Mode de croissance Stranski-Krastanov

Lorsque $\beta_{int} = 2\gamma_{film}$, l'énergie d'adhésion est égale à l'énergie de cohésion du film : le mouillage du substrat par le film est parfait et on obtient $\gamma_{sub} = \gamma_{film} + \gamma_{int}$ et $\alpha = 0^\circ$. La croissance Stranski-Krastanov (SK) est un mode d'évolution de la morphologie de surface de couches contraintes. Une couche de mouillage parfaitement plane (2D) croît pseudomorphiquement lors des étapes initiales du processus. Puis, à partir d'une certaine épaisseur déposée l'énergie élastique accumulée devient suffisante pour favoriser la formation d'îlots 3D. On parle alors de transition 2D - 3D qui peut être induite par la relaxation de l'énergie élastique emmagasinée dans une hétérostructure contrainte (figure II.3(b)).

II.2.2.b.iv) Mode de croissance Volmer-Weber

Lorsque $0 < \beta_{int} < 2\gamma_{film}$, l'énergie d'adhésion est inférieure à l'énergie de cohésion ($2\gamma_{film}$) du film, d'où un mouillage imparfait du substrat par la couche épitaxiée. On obtient alors $\gamma_{sub} > \gamma_{int} + \gamma_{film}$ et $0 < \alpha < 180^\circ$. Ce mode de croissance tridimensionnelle (3D) conduit à la formation de petits germes à la surface du substrat. Ceux-ci croissent pour former des îlots qui coalescent ensuite si l'épaisseur déposée est suffisante (figure II.3(c)).

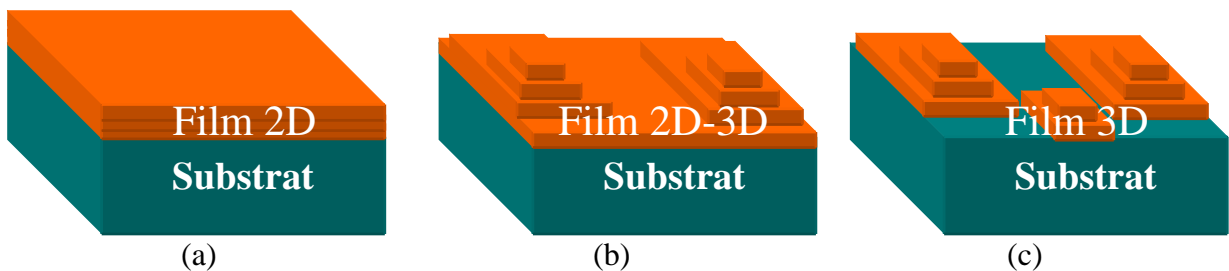


Figure II.3 : Illustration des différents modes de croissance : (a) Frank - Van der Merwe (film 2D), (b) Stranski-Krastanov (transition 2D-3D), (c) Volmer-Weber (film 3D).

Après avoir décrit brièvement les principes fondamentaux de la croissance épitaxiale par jets moléculaires, nous allons maintenant décrire les différents éléments du dispositif expérimental (le réacteur d'épitaxie) ainsi que les différentes méthodes d'élaboration et de contrôle utilisés pour la croissance d'oxydes.

II.3) Techniques expérimentales

II.3.1) L'épitaxie par jets moléculaires

II.3.1.a) Introduction

L'épitaxie par jets moléculaires (EJM) (ou Molecular Beam Epitaxy - MBE - en anglais) est une technique de croissance, dont les pères fondateurs sont A. Cho et J. Arthur [81,82], qui est née autour de 1970 dans les laboratoires Bell, Cette technique a tout d'abord été développée dans le but de faire croître des semi-conducteurs monocristallins de composés III-V dans une ambiance contrôlée. En effet, l'épitaxie se déroule dans une chambre dite UHV (pour Ultra High Vacuum) avec un vide très poussé (de l'ordre de 10^{-11} Torr) et refroidie à l'azote liquide. Dans ces conditions, toutes les particules condensent sur les parois du réacteur, ce qui réduit notablement les pollutions à l'intérieur de la chambre. La technique EJM permet de fabriquer des hétérostructures complexes avec des interfaces abruptes et de contrôler *in-situ* la qualité de l'épitaxie et la quantité de matière déposée (à la fraction de monocouche près) en temps réel, notamment grâce aux possibilités offertes par la diffraction RHEED.

II.3.1.b) Description du réacteur d'épitaxie

Dans le cadre de cette thèse, toutes les structures ont été réalisées dans un réacteur Riber 2300 qui a été adapté à la fabrication d'oxydes high- κ . La configuration complète de l'ensemble UHV est présentée dans la figure II.4. Il comprend tout d'abord un sas d'introduction, équipé d'une pompe turbomoléculaire permettant d'atteindre un vide de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-7} Torr et d'un four permettant de dégazer les porte-échantillons. Après introduction dans ce sas, les échantillons peuvent être dirigés vers le module de transfert (ou modutrac) où, grâce à un pompage ionique, on obtient un vide plus poussé de l'ordre de 10^{-9} Torr. Les échantillons peuvent y être stockés pour minimiser toute pollution. C'est dans la chambre d'épitaxie que le système de pompage est le plus puissant. En effet, l'utilisation de panneaux cryogéniques refroidis à l'azote liquide et d'un sublimateur de titane permet d'atteindre un vide de l'ordre de $2 \cdot 10^{-10}$ Torr. Lorsque l'oxygène est introduit dans la chambre de croissance, le pompage ionique est désactivé et c'est une pompe turbomoléculaire, plus résistante à l'oxygène, qui prend le relais.

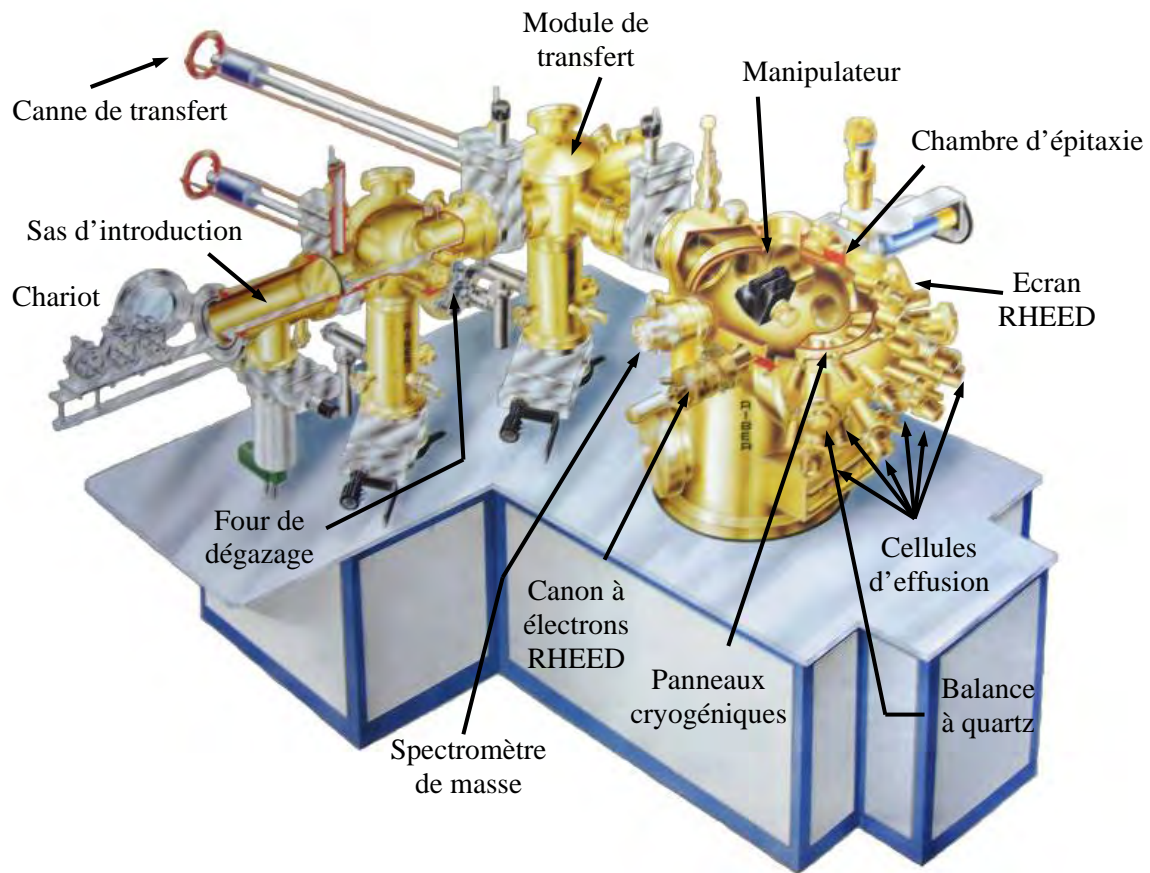


Figure II.4 : Représentation du réacteur d'épitaxie Riber 2300 aménagé pour l'élaboration d'oxydes.

Cette chambre est équipée d'un système d'analyse par diffraction RHEED - accompagné d'un système de pompage turbomoléculaire différentiel afin de limiter l'oxydation prématurée du filament RHEED - pour contrôler *in-situ* et en temps réel la cristallinité au cours de la croissance, d'une balance à quartz pour calibrer les flux et d'un spectromètre de masse pour mesurer la quantité de matière déposée. Enfin, un pyromètre et un thermocouple (à l'arrière de l'échantillon) permettent de mesurer la température de l'échantillon.

Deux sources d'oxygène sont installées dans le réacteur : une ligne d'oxygène moléculaire et une cellule plasma qui produit de l'oxygène atomique. Différentes techniques de croissance sont employées pour réaliser l'épitaxie d'oxydes : on peut soit utiliser les cellules à effusion de type Knudsen soit un canon à électrons. Pour la croissance standard EJM, les différents éléments métalliques constituant l'oxyde sont évaporés sous la forme de jets atomiques ou moléculaires sur un substrat monocristallin chauffé, afin de former la couche épitaxiale. Les flux issus des cellules sont des jets moléculaires au sens de la théorie cinétique des gaz : le libre parcours moyen des éléments évaporés ou sublimés reste très grand

par rapport à la distance source - échantillon. On se trouve alors dans le régime de l'effusion moléculaire de Knudsen limitant l'interaction entre atomes évaporés. Dans notre réacteur, nous utilisons des cellules standard (température maximale de 1500°C) pour les éléments suivants : baryum (Ba), strontium (Sr), germanium (Ge) et aluminium (Al), et des cellules hautes températures (température maximale de 2000°C) pour l'évaporation du lanthane (La) et du titane (Ti). Un système de caches permet d'interrompre les flux en une fraction de seconde. Pour les oxydes ternaires, on peut utiliser soit la technique de croissance en codéposition en évaporant simultanément les deux éléments dans une ambiance d'oxygène, soit la technique de croissance en flux alternés en évaporant alternativement les deux éléments métalliques dans une ambiance d'oxygène.

Notre système permet également l'utilisation d'un canon à électrons multi-creusets ; il est utilisé pour les oxydes qui peuvent s'évaporer de manière congruente (*i.e.* l'évaporation conserve la stœchiométrie) ou pour les métaux dont le point de fusion est trop élevé et qui ne permettent pas d'utiliser une cellule Knudsen. Dans notre canon à électrons, nous avons installé trois charges d'oxydes (LaAlO_3 , Al_2O_3 et Gd_2O_3) et une charge de métal (Si). Les vitesses de croissance du canon à électrons n'étant pas reproductibles, l'utilisation d'un spectromètre de masse s'est avérée indispensable pour contrôler en temps réel la quantité évaporée. Dans le cas de la croissance d'oxydes au canon à électrons, l'oxygène contenu dans les charges ne suffit pas à oxyder complètement les éléments métalliques. Il est donc nécessaire, pour combler ce manque d'oxygène, d'introduire un flux complémentaire d'oxygène moléculaire ou atomique durant la croissance.

Le manipulateur, d'une taille de deux pouces, comporte un four mono-filament en tantale protégé par une plaque en PBN (« pyrolytic boron nitride ») permettant d'homogénéiser la chaleur transmise. Ce four permet de chauffer des substrats à très haute température sous une ambiance d'oxygène sans détériorer le filament. Afin d'améliorer l'uniformité des films épitaxiés, le manipulateur est configuré pour une rotation azimutale de l'échantillon en continu. Les porte-échantillons sont eux de type « indium-free », soit en inconel (plus résistant à l'oxydation mais moins bonne conduction de la température) soit en molybdène (moins résistant à l'oxygène mais très bon échange thermique avec les substrats). Suivant le matériau du porte-échantillon, nous pouvons actuellement atteindre la température de 950°C pour nos substrats en face avant.

II.3.1.c) Contrôle des flux - Pilotage du réacteur

Le réacteur d'épitaxie (figure II.5) dispose d'un ensemble complet de contrôle des flux des éléments composé d'une jauge Bayard - Alpert, d'une microbalance à cristal de quartz et d'un spectromètre de masse dont nous allons détailler le principe de fonctionnement. La jauge de type Bayard - Alpert permet de mesurer les flux émanant des cellules. Par contre, elle est inadaptée pour mesurer les flux émis par le canon à électrons. Elle fonctionne sur le principe d'ionisation des éléments. Les espèces arrivant sur la jauge sont chauffées par un filament qui les ionise, puis sont collectées sous forme d'un courant électrique. A cause de l'ionisation des éléments, la valeur donnée par la jauge ne correspond pas à une mesure directe du flux en atomes/cm², mais à une pression équivalente à un flux. C'est pourquoi, lors de la croissance de matériaux comportant plusieurs éléments métalliques, c'est une microbalance à cristal de quartz ^[83] qui a été utilisée pour calibrer la stœchiométrie.

Une microbalance piézoélectrique permet de mesurer des masses très faibles en mesurant le changement de fréquence d'un cristal piézoélectrique. Le principe est le suivant : lorsque les éléments métalliques issus des cellules se déposent sur le cristal piézoélectrique oscillant, l'augmentation de la masse de ce dernier induit une diminution de la fréquence d'oscillation. La mesure de cette fréquence permet de remonter à la masse du matériau. En raison de son excellent facteur de qualité, le quartz est le matériau le plus utilisé pour le système de mesure piézoélectrique. On parle alors de microbalance à cristal de quartz (en anglais Quartz Crystal Microbalance ou QCM). En introduisant la densité du matériau déposée dans l'appareil de mesure, une épaisseur peut ainsi être déterminée. Il est donc possible d'ajuster la stœchiométrie d'un composé à partir des masses atomiques des différents éléments, en jouant sur les températures des cellules à effusion.

Contrairement aux cellules d'effusion dont les jets moléculaires sont très stables et donnent lieu à une bonne reproductibilité des vitesses de croissance, les flux provenant du canon à électrons sont eux très instables à cause de l'évolution de la morphologie des cibles évaporées. Un spectromètre de masse a donc été installé afin de mesurer en temps réel le flux provenant du canon à électrons et donc d'améliorer la reproductibilité des épaisseurs épitaxiées. La spectrométrie de masse est une technique d'analyse qualitative et quantitative extrêmement sensible. Elle permet l'identification des particules/agrégats évaporés du canon à électrons, en analysant les différents constituants après ionisation par bombardement

électronique à 150 eV. La mesure de la masse molaire de l'ion ainsi obtenu (ion moléculaire) permet d'identifier sa nature chimique. Cette technique utilise des champs électriques et magnétiques afin de séparer les ions obtenus en fonction de leur rapport masse/charge (m/z). Ces ions sont ensuite collectés par un détecteur. Par exemple, lorsque l'on évapore du LaAlO_3 le spectromètre de masse détecte les molécules suivantes : Al, Al- O_2 , La et La-O.

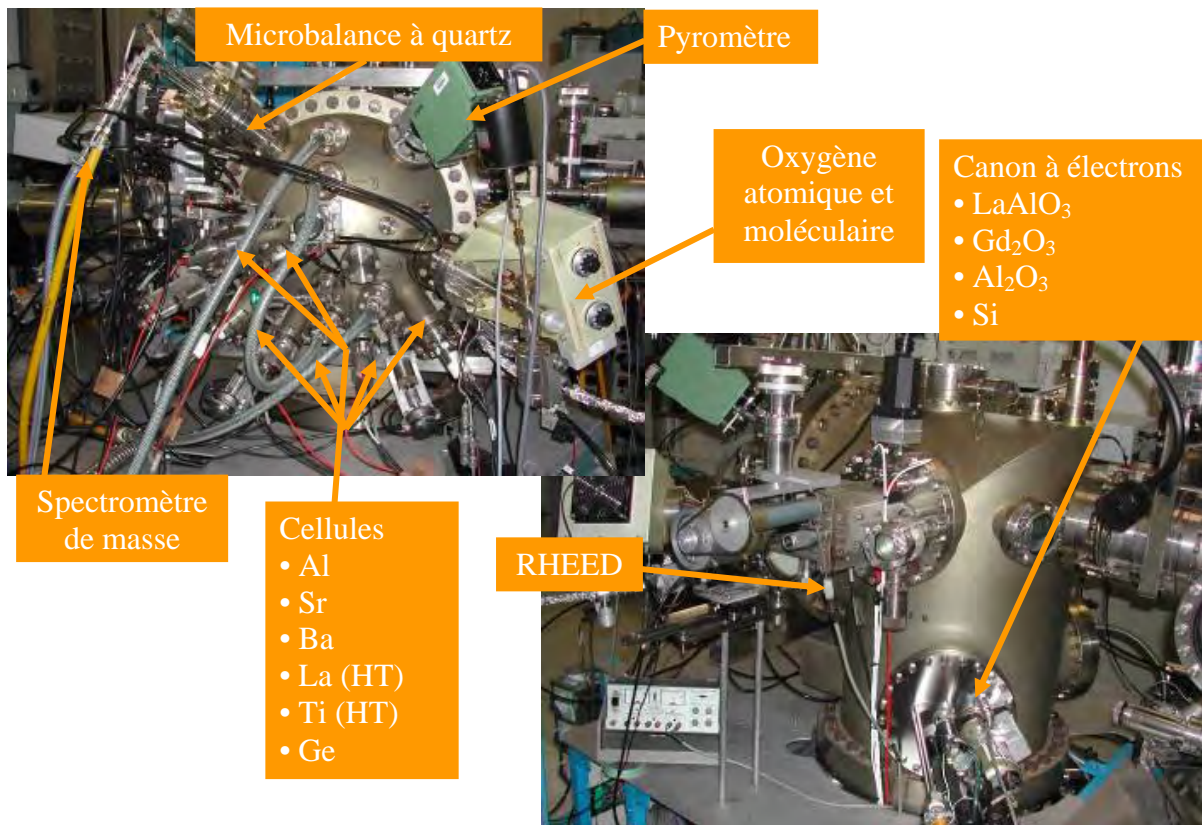


Figure II.5 : Photographies du réacteur d'épitaxie à l'INL (Ecole Centrale de Lyon) avec les différents moyens d'élaboration, de contrôle et de caractérisation.

Pour piloter le réacteur, un système complet et évolutif d'automatisation a été développé au laboratoire sous Labview par C. Botella (Assistant Ingénieur à INL). Il permet de contrôler la température des cellules, de suivre la température pyrométrique, de piloter les caches et de suivre les pressions de flux provenant de la jauge Bayard-Alpert.

II.3.2) La diffraction RHEED

II.3.2.a) Principe

La diffraction RHEED (Diffraction d'Electrons de Haute Energie par Réflexion) est une technique puissante et non destructive pour examiner la structure cristalline de surface d'un échantillon. Intégrée à la chambre de croissance, c'est un moyen de contrôle *in-situ* de la croissance de films épitaxiés sous vide. La diffraction RHEED permet de révéler en temps réel avec une grande sensibilité l'évolution de la surface du matériau lors de la croissance (morphologie, orientation cristallographique, ...). L'ensemble expérimental est constitué d'un canon à électrons et d'un écran phosphorescent. Ils sont positionnés de part et d'autre de l'échantillon (figure II.6).

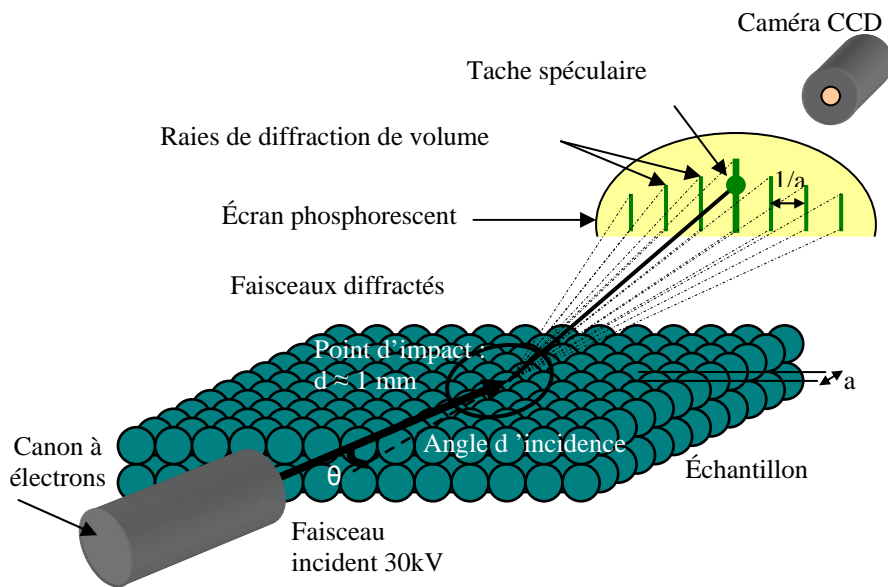


Figure II.6 : Schéma expérimental du fonctionnement du RHEED.

Le faisceau d'électrons monoénergétique, accéléré sous haute tension (entre 25 kV et 30 kV), frappe la surface de l'échantillon avec un angle rasant d'environ 3° . Une partie des électrons est réfléchiée par interactions élastiques sur les atomes des premiers plans de la surface de l'échantillon et viennent frapper l'écran phosphorescent. L'autre partie est diffractée par les premiers plans sous la surface. La profondeur de pénétration du faisceau sous la surface (avec les conditions de faible angle d'incidence et de forte énergie) est de l'ordre d'une dizaine d'Angströms.

II.3.2.b) Théorie de la formation d'un diagramme de diffraction RHEED

II.3.2.b.i) Rappels sur le réseau réciproque

Les solides cristallisés sont constitués d'un ensemble de mailles identiques contenant un certain nombre d'atomes appelé réseau. Les mailles sont disposées périodiquement dans l'espace et peuvent être repérées par la combinaison linéaire de trois vecteurs de base $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$. Chaque atome peut donc être défini par un unique vecteur $\vec{R} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$ avec u, v et w entiers. La maille élémentaire (base du cristal) est le plus petit volume permettant de définir le réseau par périodicité. Des trois vecteurs de base qui définissent la maille, on peut déduire les vecteurs de base du réseau réciproque $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$ par les expressions suivantes :

$$\vec{a}^* = 2\pi \frac{(\vec{b} \wedge \vec{c})}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})} ; \vec{b}^* = 2\pi \frac{(\vec{c} \wedge \vec{a})}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})} ; \vec{c}^* = 2\pi \frac{(\vec{a} \wedge \vec{b})}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})} .$$

Les vecteurs du réseau réciproque s'écrivent donc de la manière suivante : $\vec{G} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$, avec h, k et l entiers et tel que $e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}} = 1$ pour tout vecteur \vec{R} appartenant au réseau réel. La condition de diffraction (ou condition de Laue) pour un volume est alors définie par $(\vec{k}' - \vec{k}) = \vec{G} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ avec \vec{G} un vecteur du réseau réciproque.

Dans un monocristal, les atomes du réseau sont regroupés en plans parallèles et équidistants appelés plans réticulaires. Chaque plan réticulaire d'une même famille contient la même densité d'atomes. La distance entre chaque plan réticulaire consécutif est appelée la distance interréticulaire d_{hkl} :

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{\|\vec{G}\|}$$

Les indices h, k, l appelés indices de Miller permettent de désigner l'orientation d'un plan (h,k,l) ou d'une direction [h, k, l].

II.3.2.b.ii) Réseau réciproque : cas de la diffraction RHEED

Dans le cas de la diffraction RHEED, les conditions d'incidence rasante entraînent une pénétration du faisceau d'électrons seulement dans les premières monocouches en surface du cristal. Les électrons ne sont donc diffractés que par les atomes de surface. Les atomes de

surface occupent les nœuds d'un réseau bidimensionnel, repérés par les vecteurs de translation $\vec{R}_{//} = u\vec{a} + w\vec{b}$. La condition de Laue ne doit plus nécessairement être satisfaite dans la direction perpendiculaire à la surface. Elle devient : $(\vec{k}' - \vec{k})_{//} = \vec{G}_{//} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^*$, où h et k sont des entiers.

Les vecteurs $\vec{G}_{//}$ forment un réseau à deux dimensions. Comme, il n'existe aucune restriction sur le choix de la composante normale \vec{G}_{\perp} , les vecteurs $(\vec{k}' - \vec{k})$ forment un ensemble de tiges perpendiculaires à la surface qui résultent d'un allongement des taches du réseau réciproque parallèlement à la normale à l'échantillon (phénomène du relâchement de la loi de Bragg). Cet ensemble de tiges est le réseau réciproque du réseau, défini par les vecteurs $\vec{R} = \vec{R}_{//}$ dans l'espace réel. Ainsi, un faisceau diffracté a son vecteur d'onde \vec{k}' qui possède les

composantes suivantes ^[84] :

$$\begin{cases} \vec{k}'_{//} = \vec{k}_{//} + \vec{G}_{//} \\ \vec{k}'_{\perp} = \sqrt{k^2 - |\vec{k}_{//} + \vec{G}_{//}|^2} \end{cases}$$

II.3.2.b.iii) Construction d'Ewald : Cas de la diffraction RHEED

En prenant compte des différentes conditions (Bragg et Laue) de diffraction ci-dessus et en y ajoutant l'égalité traduisant la diffusion élastique des électrons sur la surface : $\|\vec{k}\| = \|\vec{k}'\| = 2\pi/\lambda$, il est possible de construire la sphère d'Ewald de rayon k et centrée sur l'origine du réseau réciproque. Le rayon de la sphère d'Ewald est très grand devant les distances entre les nœuds appartenant au réseau réciproque. Dans le cas de la diffraction RHEED, nous avons vu que le réseau réciproque d'une surface est constitué de tiges perpendiculaires à la surface de l'échantillon.

Le principe de la construction d'Ewald appliqué à la diffraction de surface (figure II.7) consiste à amener les différentes tiges du réseau réciproque sur la sphère d'Ewald pour s'assurer que dans une direction donnée du faisceau incident, la diffraction est possible. La condition de Laue est satisfaite si l'extrémité du vecteur $\vec{k} - \vec{k}'$ rencontre une tige du réseau réciproque. La condition de diffusion élastique assure un maximum d'intensité dans les directions pour lesquelles la pointe du vecteur $\vec{k} - \vec{k}'$ se trouve à l'intersection d'une tige du réseau réciproque et de la sphère d'Ewald. Le faisceau diffracté qui correspond à cette

intersection particulière est la ligne imaginaire partant de l'origine (l'échantillon) suivant le vecteur \vec{k}' qui frappe l'écran fluorescent. Le rayon de la sphère d'Ewald étant grand devant la distance séparant les plans de tiges du réseau réciproque perpendiculaires au faisceau incident, la sphère coupe plusieurs plans parallèles du réseau réciproque. Ceux-ci vont donc apparaître dans le diagramme sous forme de zones circulaires concentriques appelées zones de Laue.

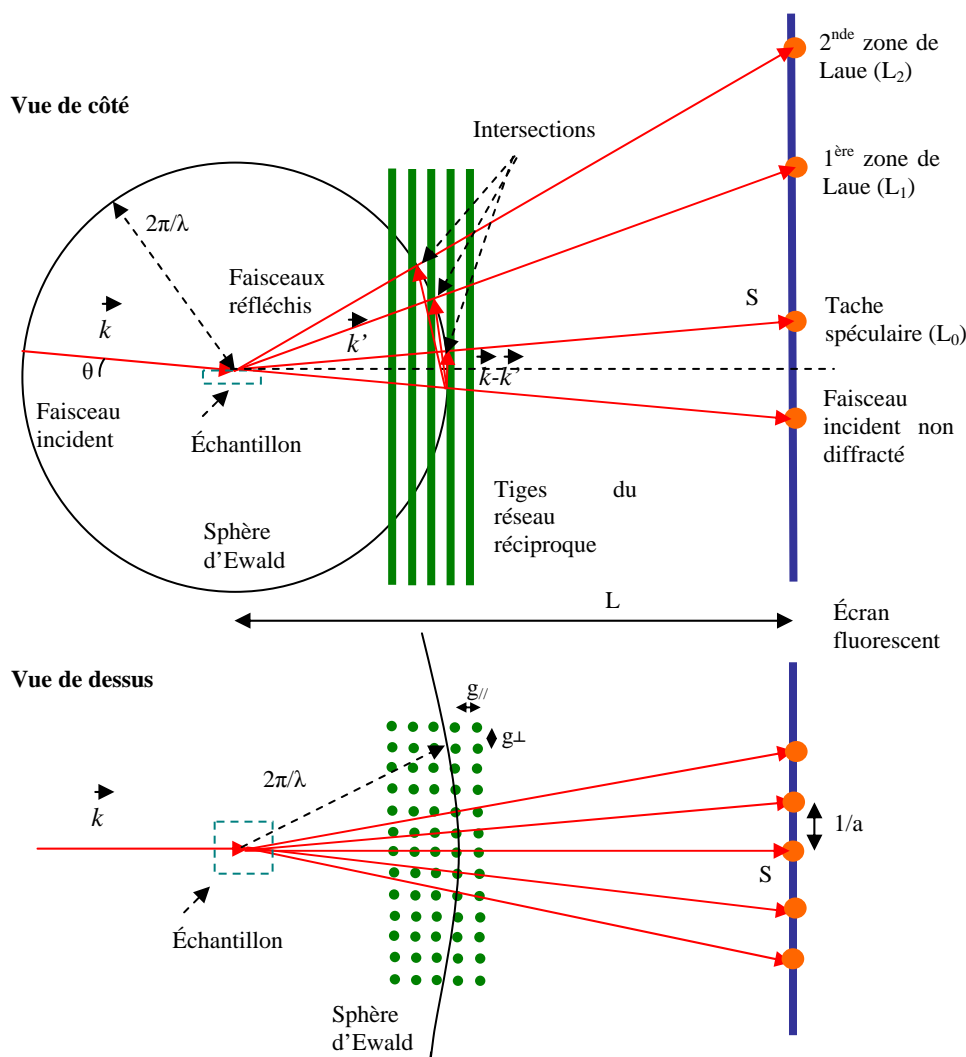


Figure II.7 : Schéma du principe de la diffraction RHEED.

II.3.2.c) Informations déduites de l'analyse RHEED

La figure ci-après (figure II.8) représente le diagramme de diffraction RHEED d'une surface de Si(111). De l'analyse fine de ce diagramme, on peut tirer des informations sur ^[85] :

- la qualité cristalline,
- le mode de croissance,

- les reconstructions de surface,
- la vitesse de croissance.

Nous allons détailler celles qui ont été utilisées dans ce travail.

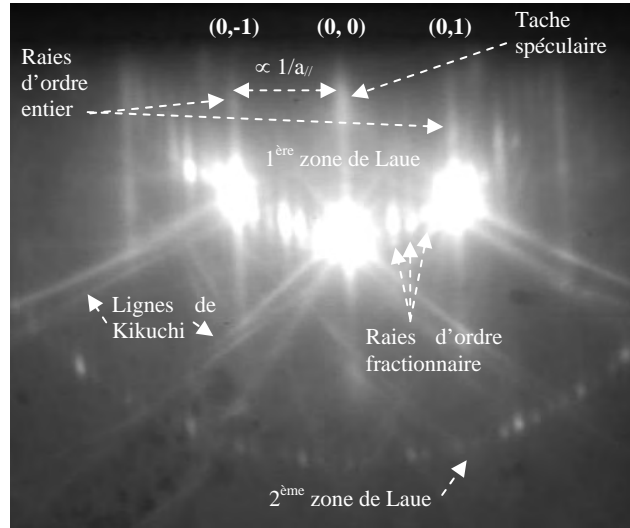


Figure II.8 : Diagramme RHEED d'une surface de Si(111) reconstruite 7×7 .

II.3.2.c.ii) Cristallinité

La première information que nous donne la diffraction RHEED concerne la qualité cristalline de la couche (ou du substrat avant croissance). Les matériaux amorphes, pour lesquels l'arrangement atomique est aussi désordonné que dans un liquide, ne possèdent pas d'ordre à longue distance. La résultante de l'intersection du réseau réciproque avec la sphère d'Ewald est la sphère d'Ewald elle-même. On observe donc sur le diagramme RHEED un demi-cercle diffus, car chaque vecteur de diffraction se réfléchit sur l'écran du RHEED dans n'importe quelle direction (figure II.9(a)).

Une croissance polycristalline donne lieu à la juxtaposition de domaines monocristallins désorientés les uns par rapport aux autres. Le diagramme RHEED d'une couche polycristalline est caractérisé par l'apparition d'anneaux de Debye-Scherrer sur l'écran (figure II.9(b)). Par rapport à une couche amorphe où le diagramme RHEED provient de la diffusion, les anneaux de Debye-Scherrer résultent de la diffraction dans toutes les directions cristallines.

Une couche monocristalline 2D idéale relève plus de la théorie que de l'expérience. Le diagramme RHEED d'une telle couche est un diagramme de points très fins placés sur des demi-cercles (figure II.9(c)). Ces demi-cercles sont les « Zones de Laue » définies précédemment. Des surfaces très lisses peuvent présenter des diagrammes RHEED proches de ce cas idéal. Sur des diagrammes RHEED, on peut observer, le plus souvent dans le cas d'une couche de très bonne qualité et très plane, des lignes très fines et obliques - appelées lignes de Kikuchi - qui croisent les raies d'ordres entier et fractionnaire. L'origine des lignes de Kikuchi est basée sur le principe que ces lignes sont indépendantes de la réflexion élastique du faisceau d'électrons sur la surface. Contrairement à l'origine des taches de diffraction RHEED qui proviennent, pour une surface 2D, de l'intersection des tiges du réseau réciproque avec la sphère d'Ewald, les lignes de Kikuchi résultent de l'intersection de la sphère de réflexion avec les frontières des zones de Brillouin.

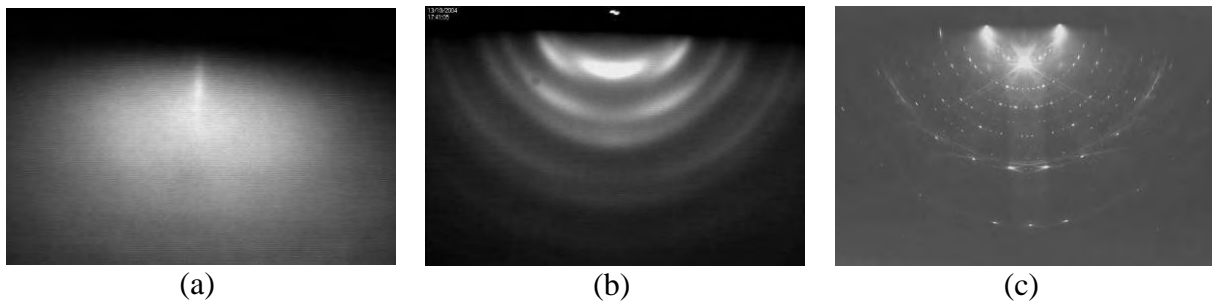


Figure II.9 : Diagrammes RHEED caractéristiques d'une couche (a) amorphe, (b) polycristalline et (c) monocristalline 2D.

II.3.2.c.iii) Mode de croissance

Le RHEED permet, dans le cas d'une croissance cristalline, de déterminer le mode de croissance. Dans le cas d'une croissance bidimensionnelle classique (plane et un peu rugueuse), dite « Frank - Van der Merwe », il existe toujours un élargissement des tiges du réseau réciproque qui deviennent alors des cylindres. Le diamètre des cylindres est d'autant plus grand que la surface 2D sera rugueuse. Comme la sphère d'Ewald possède un très grand rayon, la longueur des bâtonnets peut devenir suffisamment grande pour que les « zones d'intersections » soient assez longues et que leurs projections sur l'écran soient celles d'un ensemble de lignes parallèles, plus ou moins épaisses suivant la qualité de la surface. Le diagramme type d'un film 2D est représenté figure II.10(a).

Dans un mode de croissance tridimensionnelle, ou Volmer - Weber, le diagramme de diffraction composé de bâtonnets plus ou moins longs (caractéristique d'une surface 2D) tend vers un diagramme de diffraction en volume. Il est important de noter que la diffraction par transmission n'est possible qu'à la surface de ces îlots pour des dimensions devant être du même ordre de grandeur que celui du libre parcours moyen des électrons. Le réseau réciproque d'un cristal 3D est constitué de nœuds. L'intersection entre les nœuds du réseau réciproque et la sphère d'Ewald donne un diagramme de taches dites « taches de Bragg », comme illustré figure II.10(b). Suivant la morphologie 3D de la surface, ces taches sont plus ou moins allongées.

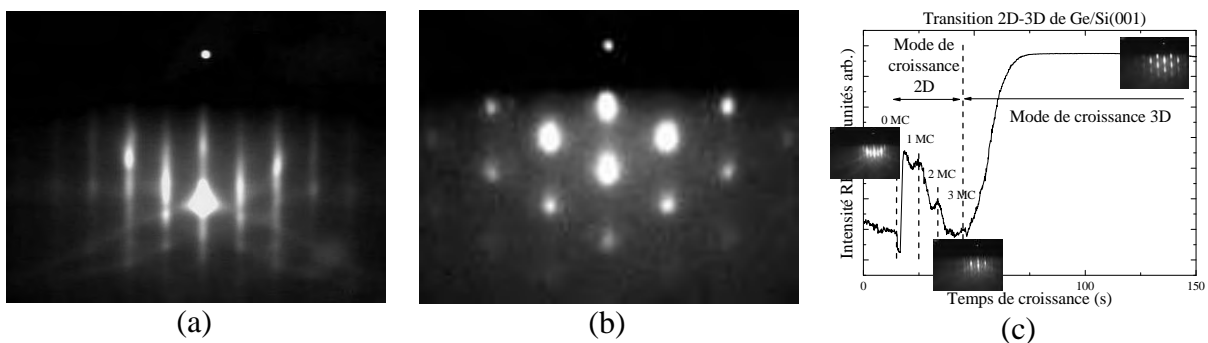


Figure II.10 : Diagrammes RHEED d'une couche monocristalline (a) 2D et (b) 3D. (c) Evolution de l'intensité de la tache spéculaire lors de la croissance de Ge sur Si indiquant une transition 2D/3D (mode de croissance Stranski - Krastanov).

Dans le cas d'une croissance de type Stranski - Krastanov (transition 2D/3D du mode de croissance), lors des étapes initiales du procédé, une couche de mouillage parfaitement plane croît. Le diagramme RHEED reste alors 2D. Puis, suite au dépôt de quelques monocouches atomiques, des îlots se forment donnant lieu à un diagramme de diffraction 3D. La mesure précise de l'apparition d'une tache de Bragg, par l'augmentation de l'intensité RHEED, permet de mesurer l'épaisseur critique de la transition. Par exemple, le dépôt de plus de 3 monocouches de Ge sur Si(001) entraîne la formation de petits îlots tridimensionnels. Cette épaisseur dite critique est indiquée par l'augmentation de l'intensité sur une tache de Bragg comme on peut le voir sur le graphique figure II.10(c).

II.3.2.c.iv) Reconstructions de surface

Sur les diagrammes RHEED d'une surface 2D plane ou légèrement rugueuse, voire même 3D, on peut observer l'apparition de raies, dites d'ordre fractionnaire, qui s'intercalent entre les raies d'ordre entier (cf. figure II.8). Ce phénomène est lié aux reconstructions de

surface. Les reconstructions proviennent des réarrangements des premières couches atomiques en surface dans des périodicités différentes que celles du cristal en volume. Les reconstructions de surface dépendent de nombreux paramètres (matériau, éléments en surface, température, pression d'oxygène, ...). De telles reconstructions sont désignées par la notation de Wood : une surface reconstruite ($p \times q$) signifie que les atomes en surface sont arrangés selon une maille $p \times q$ fois plus grande que la maille de surface non reconstruite.

II.3.2.c.v) Paramètre de maille

La diffraction RHEED permet de remonter au paramètre de maille dans le plan du matériau en croissance en mesurant l'écart entre les lignes de diffraction. Cet écart est inversement proportionnel au paramètre de maille de surface du réseau cristallin sondé. La mesure de l'évolution du paramètre de maille de surface sur le diagramme RHEED en fonction de l'épaisseur déposée permet en particulier d'étudier le comportement de la relaxation des hétérostructures contraintes. Elle détermine, avec une bonne précision, l'épaisseur critique de relaxation du système (cf. § III.2.3.c).

II.3.2.c.vi) Vitesse de croissance

Lorsque le mode de croissance épitaxiale est de type couche par couche (*i.e.* Franck – Van der Merve), on peut observer des oscillations de l'intensité de la tache spéculaire, couramment appelées oscillations RHEED. Ce phénomène est associé à la variation périodique de la morphologie de la surface au cours d'une croissance par îlots 2D. Les oscillations RHEED, observées pour la première fois dans les années 80 ^[86,87,88], ont rapidement été étudiées car elles donnent in-situ et en temps réel des informations sur la dynamique de la croissance par MBE. L'intensité de la tâche spéculaire dépend de la réflectivité de la surface, qui est une fonction inverse de la rugosité. Lors de la croissance d'une monocouche, la nucléation et la croissance d'îlots 2D conduisent à une augmentation de la rugosité de la surface et donc à une diminution de la réflectivité : le minimum est atteint lorsque la moitié de la surface est recouverte (maximum de rugosité). Au delà de la demi-monocouche, la rugosité diminue à nouveau et la réflectivité réaugmente jusqu'à sa valeur maximale pour laquelle le remplissage de la monocouche est complet. Au cours de la croissance, l'intensité varie comme une sinusoïde dont la période correspond au temps de croissance d'une monocouche ^[89] (figure II.11).

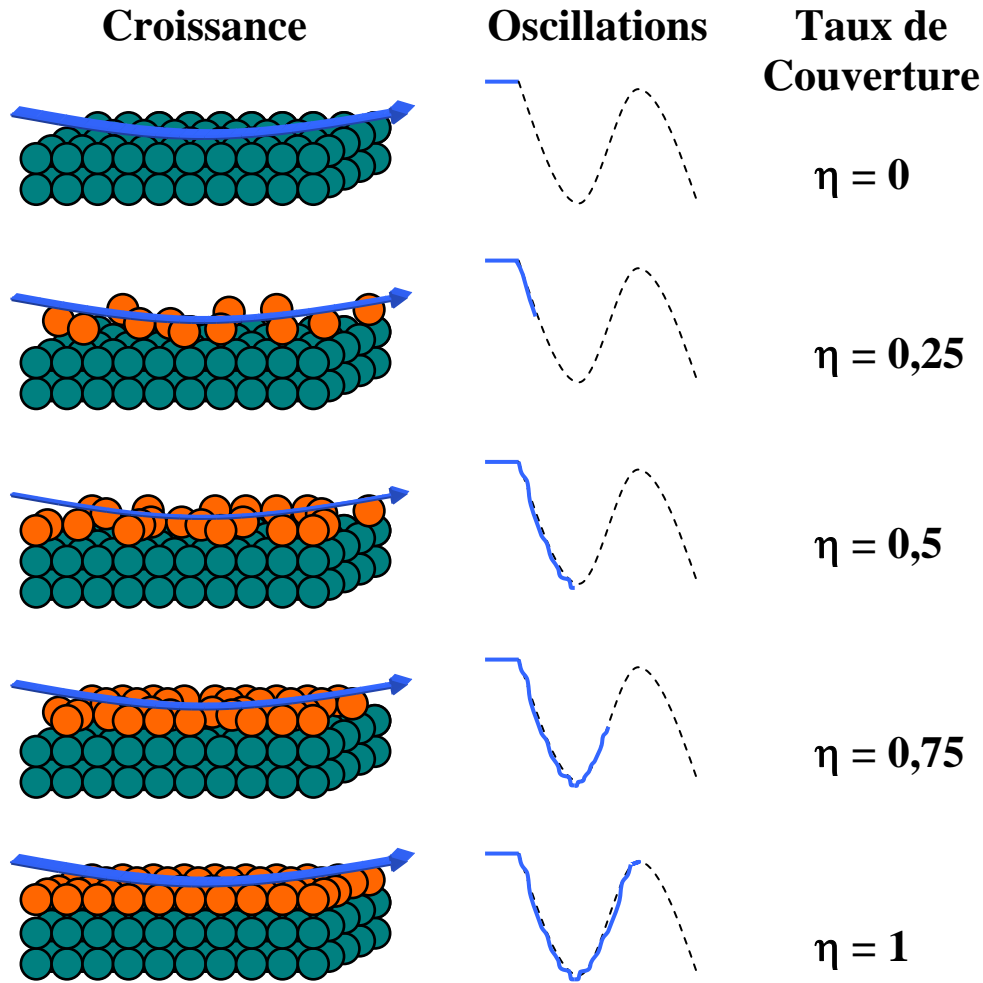


Figure II.11 : Variation de l'intensité de la tache spéculaire du RHEED en fonction du taux de couverture.

Une période d'oscillation RHEED correspond donc à une monocouche épitaxiée qui est l'unité minimale maintenant la neutralité de la charge électrique ainsi que la stœchiométrie chimique. Elle correspond alors à un quart de maille de Si (ou Ge), une demi-maille de matériaux type III-V ou de structure bixbyite (Gd_2O_3), et une maille complète de la structure pérovskite. Lorsque la croissance bidimensionnelle se fait par avancée de marches plutôt que par îlots 2D, il n'y a pas d'oscillations^[90].

II.3.3) Autres techniques de caractérisation

Les échantillons épitaxiés dans le cadre de cette thèse ont fait l'objet d'études basées sur l'utilisation de la technique de microscopie à forces atomiques (AFM) - en mode contact ou non contact - afin d'évaluer les morphologies de surface des hétérostructures épitaxiées.

Un autre moyen de caractérisation adapté à l'étude des couches fines est la spectroscopie de photoélectrons X (XPS). Cette technique permet d'analyser avec une grande précision la composition chimique des hétérostructures sur une profondeur d'environ 10 nm. Son principe est basé sur la mesure de l'énergie cinétique des électrons émis par l'échantillon analysé, lequel est soumis à l'irradiation d'un faisceau monoénergétique de photons X. Les informations physico-chimiques principales tirées d'un spectre XPS sont les éléments présents, leur quantité (épaisseur et stœchiométrie) ainsi que la qualité de l'interface substrat/film épitaxié (interface abrupte, présence de SiO₂ ou silicates pour le substrat de Si).

Basée sur la technique de spectroscopie XPS, la diffraction de photoélectrons (XPD) est une méthode permettant de déterminer la répartition spatiale de chaque atome. Le cliché de diffraction obtenu peut être mesuré en fonction de l'angle d'émission. Ainsi, l'environnement local de chaque atome peut être résolu spatialement. Cette technique permet d'évaluer la cristallinité d'une couche, son orientation par rapport au substrat (relation d'épitaxie). On peut également remonter au paramètre de maille perpendiculaire et donc obtenir des informations sur le degré de relaxation des couches épitaxiées (caractère pseudomorphique ou relaxé).

Pour mener à bien notre projet de croissance épitaxiale d'oxydes sur silicium, nous sommes appuyés sur différents moyens de caractérisation (TEM, XRD et IR rasants et mesures électriques) par le biais de collaborations avec d'autres laboratoires en France. Le tableau ci-après (figure II.12) récapitule les différentes techniques de caractérisation utilisées pour ce travail ainsi que les noms des personnes qui ont effectué les analyses.

Croissance	Oxydes / Semi-conducteurs	Acteurs (Laboratoire)
EJM	LaAlO ₃ , γ -Al ₂ O ₃ , Gd ₂ O ₃ , Si, Ge	C. Merckling (ST-INL)
EJM	SrO, (Ba,Sr)O, SrTiO ₃	G. Delhayé (INL)
Caractérisations	Informations	Acteurs (Laboratoire)
RHEED	Mode de croissance et cristallinité	C. Merckling (ST-INL)
AFM	Morphologie de surface	C. Merckling (ST-INL)
XPS	Analyse chimique, épaisseur, interface	M. El-Kazzi (INL)
XPD	Cristallinité, relations d'épitaxie et a_{\perp}	M. El-Kazzi (INL)
XRD	Qualité structurale des films (volume)	L. Largeau & G. Patriarche (LPN)
XRD Rasants	Qualité structurale des films (volume)	V. Favre-Nicolin (CEA-DRFMC)

XRD synchrotron	Qualité structurale des films	C. Merckling (ST-INL), M. El-Kazzi (INL), G. Saint-Girons (INL) & V. Favre-Nicolin (CEA-DRFMC)
TEM (1)	Qualité structurale des films (volume)	L. Largeau & G. Patriarche (LPN)
TEM (2)	Qualité structurale des films (volume)	C. Merckling, L. Becerra & O. Marty (INL)
TEM (3)	Qualité structurale des films (volume)	L. Rapenne & B. Chenevier (LMGP)
Mesures électriques	Qualité électrique / isolante des films	L. Becerra, Y. Rozier & C. Plossu (INL)
IR Rasants	Liaisons à l'interface	Y. Jugnet & G. Tourillon (IRC)

Figure II.12 : Tableau récapitulatif des types de croissance ainsi que des différentes techniques de caractérisation utilisées dans cette étude.

II.4) Conclusion

Après avoir décrit brièvement les principes fondamentaux de l'épitaxie par jets moléculaires (EJM), les différentes méthodes d'élaboration utilisées pour la croissance d'oxydes et la principale technique de caractérisation *in-situ* : le RHEED, nous allons dans la de ce manuscrit décrire et discuter les études de croissance épitaxiale des oxydes LaAlO_3 , Gd_2O_3 et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

*Chapitre III : CROISSANCE DE LaAlO₃ SUR SUBSTRATS
D'OXYDES ET SUR Si(001) : VERS UNE STRATEGIE
D'INGENIERIE D'INTERFACE*

Chapitre III : CROISSANCE DE LaAlO₃ SUR SUBSTRATS D'OXYDES ET SUR Si(001) : VERS UNE STRATEGIE D'INGENIERIE D'INTERFACE	59
III.1) Introduction	61
III.2) Croissance de LaAlO₃ sur substrats d'oxydes	61
III.2.1) Introduction	61
III.2.2) Croissance de LaAlO ₃ sur LaAlO ₃ (001)	62
III.2.3) Croissance de LaAlO ₃ sur SrTiO ₃ (001)	65
III.2.3.a) Introduction	65
III.2.3.b) Préparation du substrat de SrTiO ₃ (001)	66
III.2.3.c) Croissance épitaxiale du LaAlO ₃ : analyse RHEED	67
III.2.3.d) Etude de la morphologie de surface par AFM	69
III.2.3.e) Cristallinité et relation d'épitaxie par GIXRD	70
III.2.3.f) Discussion	72
III.2.3.g) Conclusion	73
III.2.4) Super-réseaux de LaAlO ₃ / SrTiO ₃ sur SrTiO ₃ (001)	73
III.2.4.a) Réalisation de super-réseaux	73
III.2.4.b) Analyses AFM et TEM	74
III.2.4.c) Conclusion	76
III.3) Croissance de LaAlO₃ sur Si(001) : interface naturelle	76
III.3.1) Considérations cristallographiques	76
III.3.2) Détails expérimentaux	77
III.3.3) Croissance de LaAlO ₃ en codéposition	78
III.3.3.a) Conditions de croissance de LaAlO ₃ /Si(001)	79
III.3.3.b) Analyses physico-chimiques par XPS	79
III.3.3.c) Analyses structurales par TEM	80
III.3.3.d) Conclusion	82

III.4) Ingénierie d'interface pour la croissance de LaAlO_3	82
III.4.1) Croissance de LaAlO_3 en flux alternés sur une interface d' Al_2O_3	82
III.4.1.a) Détails de la croissance	82
III.4.1.b) Analyses physico-chimiques par XPS	84
III.4.1.c) Conclusion	84
III.4.2) Utilisation d'une monocouche interfaciale de SrO	85
III.4.2.a) Considérations théoriques et cristallographiques	85
III.4.2.b) Détails de la croissance	86
III.4.2.c) Caractérisations XPS	87
III.4.2.d) Caractérisations TEM	88
III.4.2.e) Conclusion	90
III.4.3) Ingénierie d'interface à base de SrTiO_3	90
III.4.3.a) Croissance de $\text{SrTiO}_3/\text{Si}(001)$	90
III.4.3.b) Considérations cristallographiques	92
III.4.3.c) Détails de la croissance	93
III.4.3.d) Analyses physico-chimiques par XPS	94
III.4.3.e) Analyses structurales par TEM	95
III.4.3.f) Discussion	96
III.4.3.g) Conclusion	97
III.5) Vers une ingénierie d'interface « hautes températures »	98

III.1) Introduction

Nous allons dans ce chapitre nous intéresser à la croissance de LaAlO_3 sur substrats d'oxydes ($\text{LaAlO}_3(001)$ et $\text{SrTiO}_3(001)$) dans un premier temps, puis sur substrat de silicium orienté (001).

L'étude de la croissance de LaAlO_3 sur LaAlO_3 et sur SrTiO_3 permet de préciser les fenêtres de croissance de LaAlO_3 et de comprendre les mécanismes de relaxation des oxydes de type pérovskite.

Dans un deuxième temps, nous allons montrer qu'il semble impossible d'épitaxier directement LaAlO_3 sur $\text{Si}(100)$, et ce malgré un faible désaccord de maille entre les deux matériaux. En effet, nous n'avons pas trouvé de fenêtre en température et en pression d'oxygène permettant une croissance épitaxiale du LaAlO_3 directement sur silicium. En dessous de 550°C , les couches sont amorphes et au dessus de 550°C , des réactions interfaciales produisent des silicates.

Ceci nous a conduit à développer une ingénierie d'interface pour réussir la croissance de LaAlO_3 sur $\text{Si}(001)$. La stratégie adoptée a consisté en la croissance d'un oxyde interfacial de faible épaisseur (quelques Å), binaire de préférence (pour faciliter l'épitaxie sur Si et la reprise de croissance du LAO), stable thermodynamiquement vis-à-vis du substrat afin d'éviter les réactions à l'interface.

III.2) Croissance de LaAlO_3 sur substrats d'oxydes

III.2.1) Introduction

L'étude de la croissance de LaAlO_3 sur substrat oxyde est essentielle avant d'aborder la croissance sur silicium. Elle doit permettre de déterminer les conditions de croissance de cet oxyde. Une fois ces paramètres déterminés, il faut ensuite comprendre l'effet de la structure cristalline du silicium et de sa réactivité pour envisager la croissance de LaAlO_3 sur $\text{Si}(001)$. Trois paramètres essentiels ont une influence importante sur l'épitaxie du LaAlO_3 : la température de croissance, la vitesse de croissance et la pression partielle d'oxygène.

Dans un premier temps, nous allons résumer les conditions optimales pour l'homoépitaxie de $\text{LaAlO}_3/\text{LaAlO}_3(001)$. Ces travaux ont été largement développés par S. Gaillard et al. ^[91,92]. Nous nous intéresserons ensuite à l'étude de la croissance et plus

précisément de la relaxation du LaAlO_3 sur un substrat de $\text{SrTiO}_3(001)$ et enfin, nous discuterons les phénomènes de relaxation des contraintes et les valeurs d'épaisseurs critiques pour des systèmes oxydes sur oxydes.

III.2.2) Croissance de LaAlO_3 sur $\text{LaAlO}_3(001)$

L'oxyde LaAlO_3 présente la particularité de subir une transformation de phase à 544°C . En dessous de 544°C , la maille de LaAlO_3 est rhomboédrique ($a = 0,37896$ nm et $\chi=90,096^\circ$, groupe d'espace $R\bar{3}c$). Au dessus de 544°C , on observe une transition de phase de la pérovskite en une maille cubique ($a=0,379$ nm, groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}m$) [93]. Les substrats commerciaux de $\text{LaAlO}_3(001)$ présentent des domaines de macles de grandes dimensions qui proviennent de la structure rhomboédrique. Avant d'être introduit dans la chambre d'épitaxie, le substrat de $\text{LaAlO}_3(001)$ est dégraissé à l'éthanol pendant 10 minutes sous ultra-sons. Il subit ensuite un recuit à une température supérieure à 800°C sous une pression d' O_2 moléculaire de $2 \cdot 10^{-6}$ Torr afin de nettoyer la surface des pollutions résiduelles. Lorsque la température du substrat est supérieure à 544°C , les macles en surface disparaissent du fait de la transition rhomboédrique vers cubique, et réapparaissent lors du refroidissement après croissance.

Il est probable que la surface finale du substrat de $\text{LaAlO}_3(001)$ (non traitée chimiquement) soit un mélange de plans Al-O₂ et La-O dans des proportions équivalentes car aucune préparation chimique ne permet de favoriser uniquement un plan de surface final (Al-O₂ ou La-O). D'ailleurs, lors d'une homoépitaxie en flux alternés, aucun comportement préférentiel de la variation de l'intensité de la tache spéculaire du RHEED n'a permis de déterminer la nature chimique du plan terminal du substrat de LaAlO_3 . Les figures III.2(a) et (b) montrent les diagrammes RHEED de la surface de $\text{LaAlO}_3(001)$ après recuit. La configuration du réacteur d'épitaxie (cf. § II.3.1.b) permet de réaliser la croissance de LaAlO_3 par deux approches (figure III.1) :

1. la croissance en codéposition, qui consiste à envoyer simultanément tous les éléments (La, Al et O) séparément ou sans former de molécules ou d'agrégats,
2. la croissance en flux alternés, qui consiste à faire croître, couche-par-couche, alternativement un plan Al-O₂ et un plan La-O.

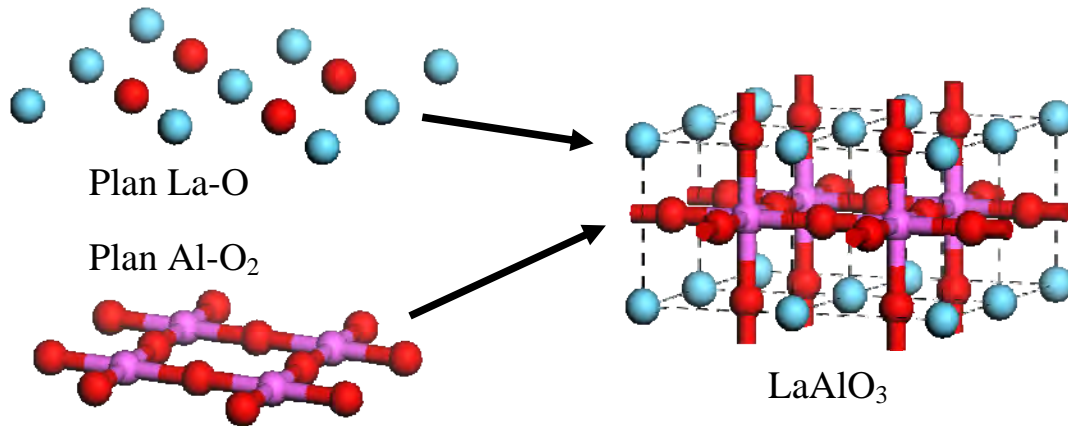


Figure III.1 : Représentation de la pérovskite LaAlO_3 résultant de la superposition d'un plan La-O (liaisons ioniques) et d'un plan Al- O_2 (liaisons covalentes).

La première approche (1) peut être mise en œuvre soit en utilisant les techniques dites classiques d'EJM avec les cellules d'effusion, soit en évaporant au canon à électrons une charge monocristalline de LaAlO_3 (évaporation congruente). La seconde approche (2) implique l'utilisation des cellules d'effusion. L'utilisation des cellules nécessite au préalable une calibration de la stœchiométrie en éléments lanthane et aluminium en utilisant la balance à quartz.

Ces trois méthodes d'élaboration de la pérovskite ont été étudiées et convergent toutes vers les conditions de croissance optimales suivantes :

1. *Températures élevées : entre 550°C et 780°C.*

En homoépitaxie, en dessous de 550°C, le diagramme RHEED présente un halo diffus caractéristique d'une couche de LaAlO_3 amorphe. Entre 550°C et 780°C, le diagramme RHEED présente des raies de diffraction 1×1 fines et intenses indiquant une croissance monocristalline 2D (cf. figures III.2(c) et (d) dans le cas d'une homoépitaxie aux cellules en codéposition à $T_g = 750^\circ\text{C}$). Enfin, au-dessus de 780°C, des taches de Bragg apparaissent sur les raies de diffraction, caractéristiques d'un front de croissance 3D.

2. *Vitesses de croissance très faibles : entre 0,5 et 3 monocouches par minute.*

La vitesse de croissance est un paramètre critique dans le cas des oxydes. Par rapport aux vitesses de croissance classique des III-V qui sont relativement rapides (autour de 1 monocouche par seconde, c'est-à-dire $2\sim 3 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$), les vitesses de croissance des oxydes sont beaucoup plus lentes (de l'ordre de $8 \text{ \AA}\cdot\text{min}^{-1}$ i.e. $0,13 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$). A trop forte vitesse de croissance, l'oxyde est amorphe, du fait d'une diffusion de surface peu efficace.

3. Gamme de pression partielle d'oxygène entre 2.10^{-7} Torr et 5.10^{-6} Torr.

Que ce soit avec les cellules ou au canon à électrons, une pression d'oxygène ($P(\text{O}_2)$) d'au moins 2.10^{-7} Torr est nécessaire pour oxyder complètement les différents éléments métalliques. En dessous de cette pression d'oxygène, des taches de diffraction apparaissent sur les diagrammes RHEED entre les raies principales. Elles proviennent de la diffraction d'agrégats métalliques en surface. Au dessus de cette valeur de pression partielle d'oxygène, il n'a pas été noté de variations dans la qualité des diagrammes de diffraction RHEED. On peut donc en conclure qu'il n'y a pas d'influence notable de la pression d'oxygène dans la gamme 2.10^{-7} à 5.10^{-6} Torr sur la croissance du LaAlO_3 .

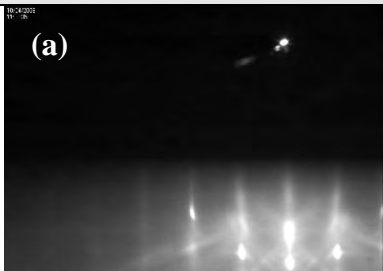
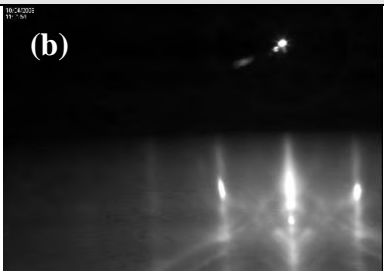
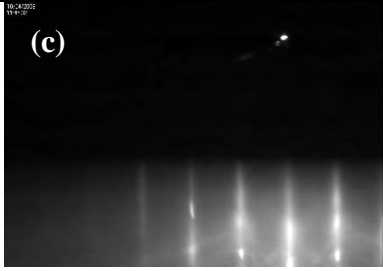
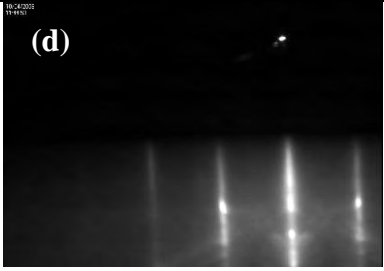
Azimut	$[100]_{\text{LAO}}$	$[110]_{\text{LAO}}$
Avant croissance : substrat de $\text{LaAlO}_3(001)$		
Après croissance de LaAlO_3 à $T_g=750^\circ\text{C}$		

Figure III.2 : Diagrammes RHEED suivant les azimuts $[100]$ et $[110]$ de la surface du $\text{LAO}(001)$ après recuit (a) et (b) et après l'homoépitaxie de 25 monocouches de LAO (c) et (d).

Dans ces gammes de paramètres de croissance, un film de LaAlO_3 monocristallin 2D de haute qualité est obtenu. La figure III.3 montre l'évolution de l'intensité de la tache spéculaire du RHEED au cours de la croissance de LaAlO_3 réalisée aux cellules d'effusion en codéposition. Son caractère oscillatoire indique tout d'abord un mode de croissance 2D îlots-par-îlots de type Frank - Van der Merwe. Dans le cas d'une pérovskite, la période d'une oscillation RHEED correspond à l'épitaxie d'une maille, soit $3,8 \text{ \AA}$ pour le LaAlO_3 . La vitesse de croissance mesurée ici est $V_g = 10,8 \text{ \AA} \cdot \text{min}^{-1}$.

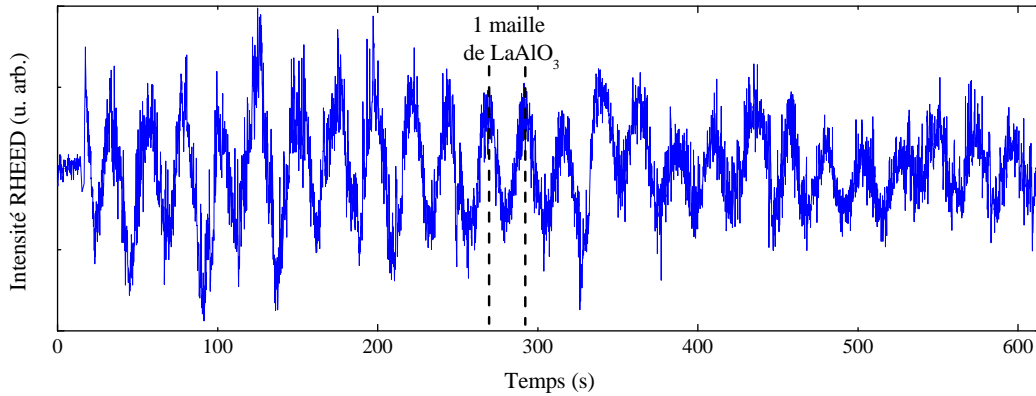


Figure III.3 : Evolution de l'intensité de la tache spéculaire du RHEED lors de l'homoépitaxie de LAO montrant des oscillations RHEED et indiquant une croissance monocristalline 2D de type Franck - Van der Merwe

Ces expériences basiques ont permis de définir les conditions de croissance optimales pour obtenir un film monocristallin 2D de LaAlO_3 . Elles sont indépendantes de la technique utilisée (cellules en codéposition ou flux alternées, canon à électrons). La fenêtre d'épitaxie du LaAlO_3 est donc assez étroite puisqu'elle nécessite un fort budget thermique ($> 550^\circ\text{C}$) et des pressions d'oxygène d'au moins $2 \cdot 10^{-7}$ Torr. Nous verrons plus loin que ces conditions rendent difficile l'élaboration du LaAlO_3 sur silicium. En effet, la réactivité du silicium vis-à-vis de l'oxygène est forte et augmente avec la température.

III.2.3) Croissance de LaAlO_3 sur $\text{SrTiO}_3(001)$

III.2.3.a) Introduction

Nous allons maintenant nous intéresser à la croissance épitaxiale du LaAlO_3 sur $\text{SrTiO}_3(001)$. Les substrats commerciaux de $\text{SrTiO}_3(001)$ ne présentent pas de macles en surface. L'intérêt principal de ce type d'hétérostructure serait de pouvoir permettre la réalisation de pseudo-substrats $\text{LaAlO}_3(001)$ (sur SrTiO_3) sans macles. En fonction de l'épaisseur épitaxiée il serait possible de réaliser des couches de LaAlO_3 soit pseudomorphiques, soit partiellement ou entièrement relaxées.

LaAlO_3 et SrTiO_3 ont des structures cristallines de type pérovskite à symétrie cubique aux températures de croissance par EJM. Le paramètre de maille du SrTiO_3 à température ambiante vaut $(a_{\text{STO}})_{@25^\circ\text{C}} = 0,3905$ nm (groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$). A la température de croissance optimale du LaAlO_3 ($T_g = 750^\circ\text{C}$), les deux paramètres de maille sont donnés par :

$$a_A^{T_g(^{\circ})} = a_A^{25^\circ} [1 + \alpha_A (T_g - 25)]$$

où $\alpha_{\text{STO}} = 8,8.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [94], et $\alpha_{\text{LAO}} = 10.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [95], sont les coefficients de dilatation thermique de SrTiO_3 et LaAlO_3 . On obtient alors $(a_{\text{LAO}})_{@750^\circ\text{C}} = 0,381 \text{ nm}$ [96] et $(a_{\text{STO}})_{@750^\circ\text{C}} = 0,3935 \text{ nm}$ [97,98]. Nous sommes donc confrontés à un système en tension ($a_{\text{LAO}} < a_{\text{STO}}$) avec un désaccord de maille théorique de -3,17 % entre les deux oxydes et une relation d'épitaxie cube-sur-cube de type :

$$\begin{aligned} (001)_{\text{LAO}} // (001)_{\text{STO}}, \\ [100]_{\text{LAO}} // [100]_{\text{STO}}. \end{aligned}$$

III.2.3.b) Préparation du substrat de $\text{SrTiO}_3(001)$

Comme dans le cas de LaAlO_3 , la pérovskite SrTiO_3 se présente comme une alternance de plans Sr-O et Ti-O₂. Contrairement au substrat de LaAlO_3 , il est possible dans le cas du substrat de SrTiO_3 , de contrôler le plan terminal de la surface par un traitement chimique adapté. Le substrat de $\text{SrTiO}_3(001)$ est donc tout d'abord gravé chimiquement dans une solution tamponnée de HF/NH₄F, favorisant en surface les plans TiO_x [99] (figure III.4) dont l'énergie de surface est la plus forte ($\gamma_{\text{TiO}_2} = 0,2 \text{ mJ.cm}^{-2} > \gamma_{\text{SrO}} = 0,085 \text{ mJ.cm}^{-2}$) [100,101]. Ensuite, le substrat subit un recuit thermique à une température supérieure à 800°C sous une pression d'O₂ moléculaire de 2.10^{-6} Torr afin de nettoyer la surface, éliminer les pollutions résiduelles et améliorer la qualité cristalline de surface.

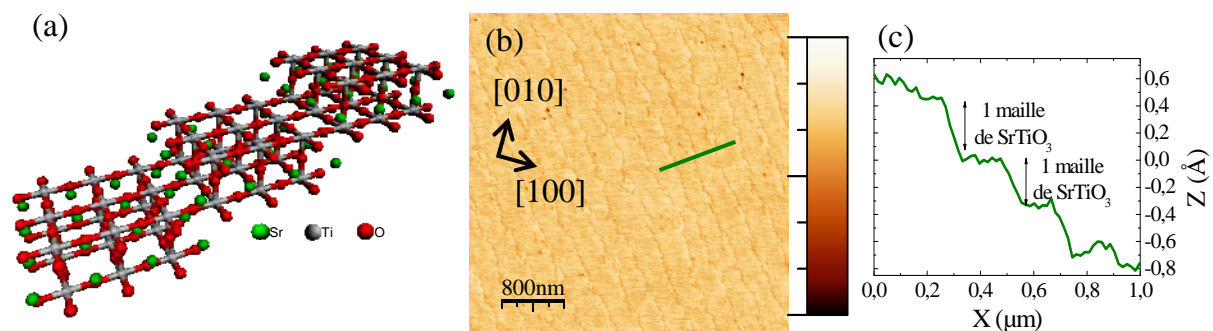


Figure III.4 : (a) Schéma de la surface du substrat de $\text{STO}(001)$ terminée par des plans Ti-O₂, (b) Images AFM de la surface du STO après nettoyage chimique et recuit thermique montrant une surface plane avec des marches et des terrasses comme mis en évidence sur le profil de hauteur (c).

La morphologie de la surface après préparation chimique et thermique a été caractérisée *ex-situ* par AFM. On observe sur la figure III.4 une succession de terrasses planes, séparées par des marches atomiques de hauteur égale à une maille de SrTiO_3 , ce qui confirme que les plans terminaux de surface sont de même composition chimique. Les bords

de marche sont orientés suivant les axes cristallographiques $[100]$ et $[110]$ de la maille élémentaire et sont ciselés, ce qui est caractéristique d'une surface terminale de TiO_2 ^[102]. On observe aussi par endroit des trous d'une hauteur correspondant à quelques mailles atomiques, résultant d'une attaque chimique préférentielle sur des zones de défaut ou des dislocations du cristal.

La valeur de la RMS (Root Mean Square) d'une surface de $\text{STO}(001)$ avant croissance est de 0,2 nm. Les figures III.5(a) et (b) montrent les diagrammes RHEED de la surface de $\text{SrTiO}_3(001)$. Ils révèlent des raies fines et des lignes de Kikuchi, témoignant de la bonne qualité cristalline de la surface de départ. Ils présentent une reconstruction $\times 2$ suivant l'azimut $[100]_{\text{STO}}$ associé à une surface pauvre en strontium ^[103] ainsi qu'une reconstruction $\times 4$ caractéristique d'une surface lacunaire en oxygène suivant la direction $[110]$ du substrat.

III.2.3.c) Croissance épitaxiale du LaAlO_3 : analyse RHEED

Les films de LaAlO_3 considérés dans la suite ont été épitaxiés à une température de croissance de 700°C , sous une pression partielle d'oxygène moléculaire de 2.10^{-6} Torr (conditions optimales définies par homoépitaxie). Nous considérons dans la suite deux couches d'épaisseur $e = 2,4$ et 16 nm.

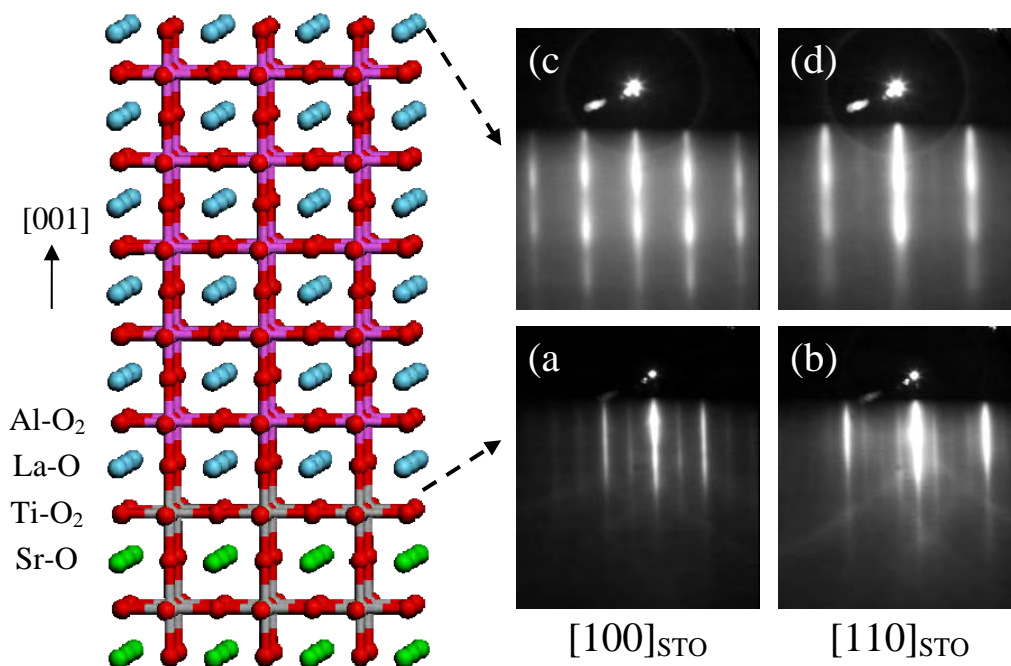


Figure III.5 : (a) et (b) Diagrammes RHEED de la surface de $\text{SrTiO}_3(001)$ après recuit, (c) et (d) après la croissance de 16 nm de LaAlO_3

Les figures III.5(c) et III.5(d) montrent les diagrammes RHEED de la couche de LaAlO_3 de 16 nm suivant les deux azimuts $[100]_{\text{STO}}$ et $[110]_{\text{STO}}$. Les diagrammes de diffraction RHEED présentent des raies de diffraction très intenses, ce qui confirme la bonne qualité monocristalline du LaAlO_3 épitaxié. Notons que, sur les raies de diffraction, on peut observer quelques surintensités indiquant une surface légèrement rugueuse.

La figure III.6 montre l'évolution de l'intensité de la tache spéculaire RHEED au cours de la croissance. La présence d'oscillations RHEED indique un mode de croissance 2D couche par couche (de type Frank - Van de Merwe). La variation de la période des oscillations (de 3 à 6 Å.min⁻¹) est liée à l'instabilité de l'intensité du canon à électron pendant l'évaporation de la cible de LaAlO_3 .

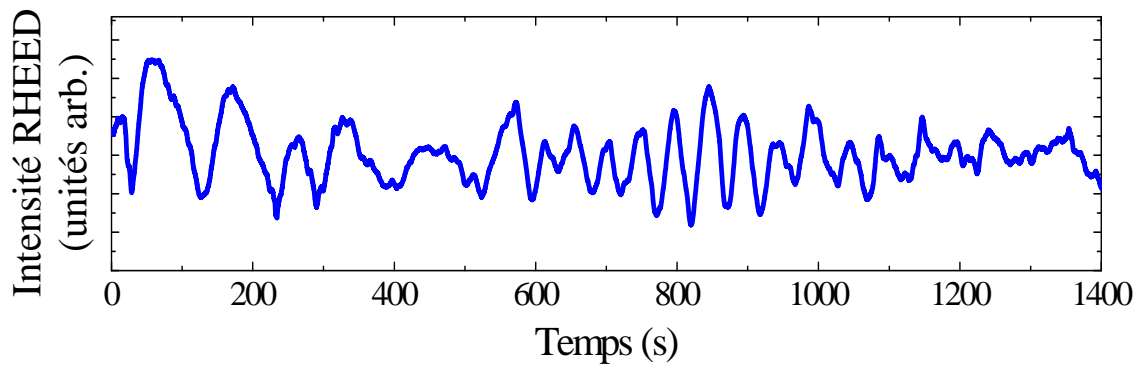


Figure III.6 : Oscillations RHEED durant l'épitaxie : la période d'une oscillation RHEED correspond à la croissance d'une maille de LaAlO_3 .

L'évolution du paramètre de maille dans le plan du LaAlO_3 $a_{\parallel}^{\text{LAO}}$ peut être évaluée, *in-situ* au cours de la croissance, d'après la variation de la distance entre les raies de diffraction d'ordre entier sur le diagramme RHEED. Cet écartement est inversement proportionnel au paramètre de maille en surface (voir §II.3.2.c.vi). La figure III.7 montre la variation de $a_{\parallel}^{\text{LAO}}$ en fonction du nombre de monocouches de LaAlO_3 épitaxiées. La mesure a été réalisée suivant la direction $[100]_{\text{LAO}}$. Pour une épaisseur de film inférieure à 10 monocouches (c'est-à-dire ~3,8 nm), le LAO croît de manière pseudomorphique sur le substrat : son paramètre de maille dans le plan est étiré afin de coïncider avec celui du STO, i.e. $a_{\parallel}^{\text{LAO}} = a_{\parallel}^{\text{STO}@700^{\circ}\text{C}} = 0,3935$ nm alors que dans le même temps, son paramètre de maille hors du plan diminue (déformation quadratique). Cette diminution du paramètre de maille hors du plan pour une couche de LAO contrainte épitaxiée sur STO a été également observée par XPD ^[104]. Lorsque

l'épaisseur épitaxiée dépasse 10 monocouches, le film mince de LAO relaxe graduellement, et son paramètre de maille (dans et hors du plan) tend progressivement vers celui du LAO cubique massif. Après la croissance de 40 monocouches, le désaccord de maille expérimental entre le LAO et le STO est estimé à environ -3,0%, ce qui correspond à un paramètre de maille dans le plan $a_{\parallel}^{\text{LAO}} = 0,382 \pm 0,001$ nm. Dans ces conditions de croissance, c'est-à-dire à une température égale à 700°C , le taux de relaxation de la couche de LAO est estimé à 92 % pour les quelques monocouches de surface sondées par le faisceau RHEED. L'épaisseur critique h_c du système LAO/STO(001) a été déterminée autour de $h_c = 3,8 \pm 0,2$ nm ^[105].

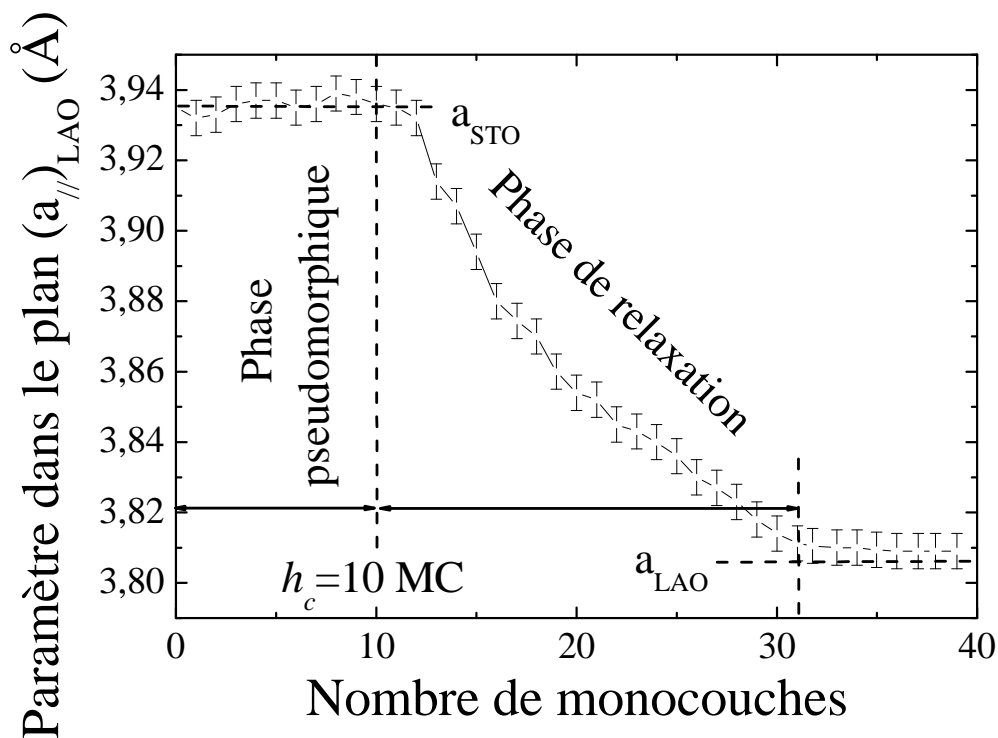


Figure III.7 : Evolution du paramètre de maille au cours de la croissance de LaAlO_3 sur $\text{SrTiO}_3(001)$.

III.2.3.d) Etude de la morphologie de surface par AFM

Afin d'étudier la morphologie de surface, des mesures AFM en mode contact ont été réalisées sur des couches de LAO à différents stades de la croissance, à savoir sur un film pseudomorphique d'une épaisseur de 2,4 nm (figure III.8(a)) et sur une couche relaxée de 16 nm (figure III.8(b)). Ces deux surfaces présentent une morphologie de surface plane avec des terrasses et des marches atomiques héritées du substrat de $\text{STO}(001)$ (figure III.4(b)). Les profils montrent que la hauteur des marches atomiques est d'environ $0,4 \pm 0,1$ nm ce qui correspond à l'épaisseur d'une monocouche de LaAlO_3 .

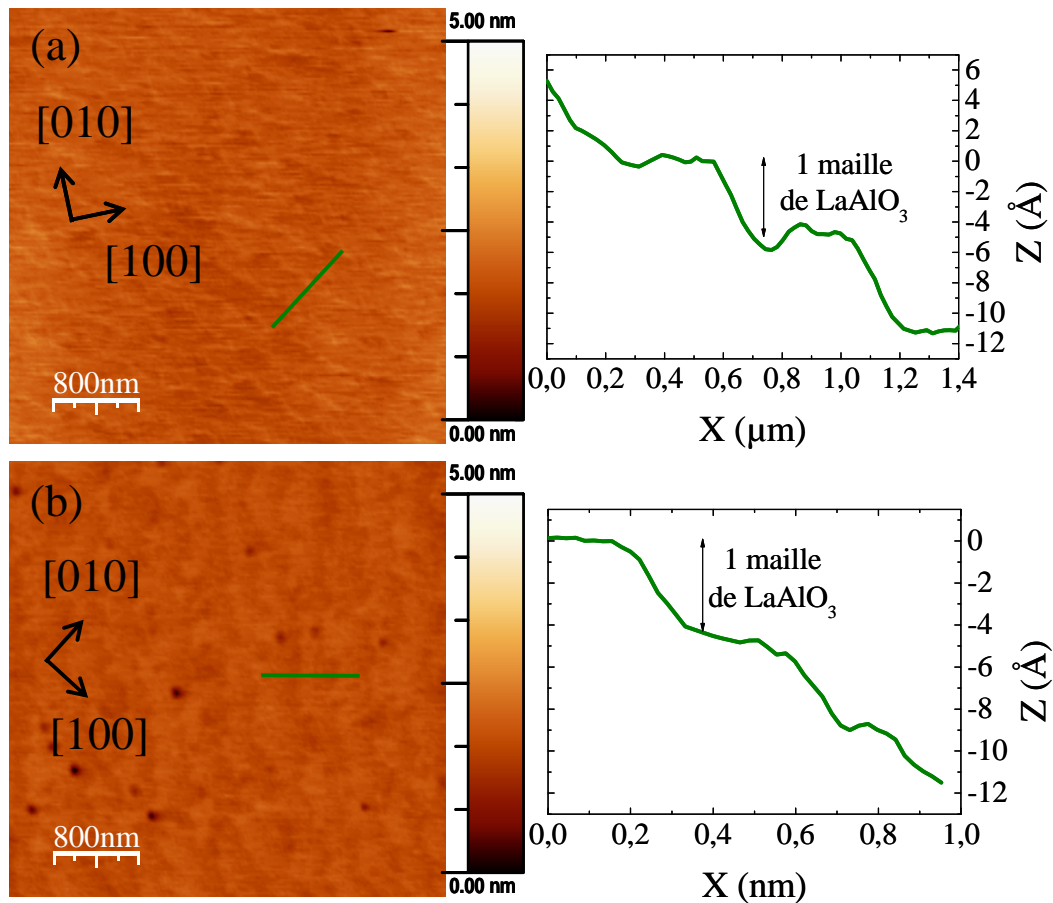


Figure III.8 : Morphologies de surface par AFM et profils de hauteur de films (a) pseudomorphique $e = 2,4$ nm et (b) relaxé $e = 16$ nm de LAO épitaxiés sur $\text{STO}(001)$.

III.2.3.e) Cristallinité et relation d'épitaxie par GIXRD

Les propriétés structurales de l'échantillon de 16 nm de $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$ ont été étudiées par diffraction X à angle rasant ($\alpha_i=0,3^\circ$) au moyen d'une anode Rigaku tournante, utilisant les radiations $\text{Cu K}\alpha_1$. Les études ont été effectuées au CEA-DRFMC par V. Favre-Nicolin.

La figure III.9(a) montre le spectre de réflectivité X de l'échantillon de LaAlO_3 complètement relaxé d'après le RHEED (16 nm d'épaisseur). Il présente des oscillations bien définies et intenses qui indiquent une bonne qualité cristalline du film et de sa surface. En ajustant ces oscillations à l'aide d'un modèle à deux couches (oxyde/substrat), on remonte à une épaisseur de LAO de $16 \pm 0,5$ nm, qui correspond à ce que nous avons mesuré en RHEED. La figure III.9(b) est un spectre θ - 2θ le long de la normale à la surface de l'échantillon. Les pics intenses centrés à $2\theta = 22,82^\circ$ et $46,6^\circ$ correspondent respectivement aux réflexions (001) et (002) du substrat de $\text{STO}(001)$. Les pics moins intenses et plus larges

centrés à $2\theta = 23,72^\circ$ et $48,45^\circ$ correspondent à la diffraction des plans (001) et (002) de la couche de LAO épitaxiée.

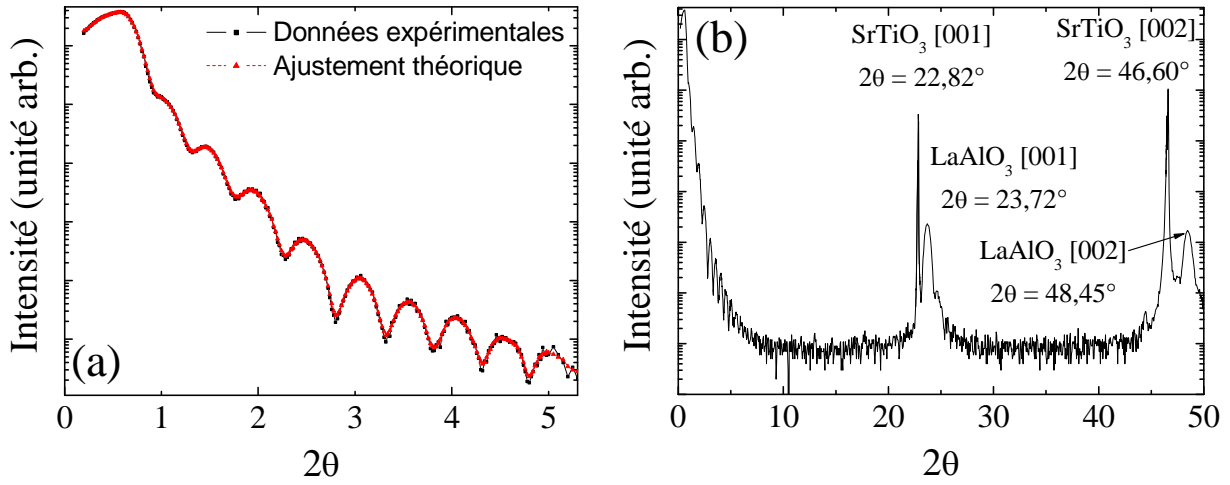


Figure III.9 : (a) Réflectivité à grands angles et (b) spectre θ - 2θ le long de la normale à la surface de l'échantillon LAO/STO(001) d'une épaisseur de 16 nm.

Ces résultats confirment que la couche d'oxyde est un monocristal de bonne qualité et que le LAO croît cube-sur-cube sur STO(001) avec la relation d'épitaxie : $[100]\text{LAO}(001) // [100]\text{STO}(001)$. Le paramètre de maille hors du plan de LAO extrait de ces analyses est $a_{\perp}^{\text{LAO}} = 0,3750 \pm 0,001$ nm. Cette valeur correspond à une valeur moyenne sur la totalité de l'épaisseur du film étant donnée la profondeur de pénétration des rayons X. Elle correspond à un taux de relaxation de 75%.

Afin de caractériser la relaxation des contraintes de LAO dans le plan, une cartographie de rayon X en incidence rasante (GIXRD) de l'espace réciproque a été effectuée. La figure III.10 présente aux coordonnées $[2,0042 \ 0 \ 0]$ un pic fin et très intense, attribué à la réflexion de Bragg (001) du substrat de STO(001). Aux coordonnées $[2,0445 \ 0 \ 0]$, on distingue une tache étendue correspondant à la réflexion de Bragg (001) du film épitaxié de LAO. Le paramètre de maille du LAO dans le plan, extrait de cette cartographie, vaut $a_{\parallel}^{\text{LAO}} = 0,382 \pm 0,001$ nm, ce qui correspond à un taux de relaxation de 74 ± 2 %, cohérent avec la valeur mesurée hors du plan. La réflexion de Bragg du LAO se manifeste par une tache diffuse ($\text{LMH}_{\text{LAO}} = 0,0527$ assez grande devant celle du substrat : $\text{LMH}_{\text{STO}} = 0,0044$), qui est reliée à la mosaïcité de la couche de LAO. On peut attribuer cette mosaïcité à la présence de défauts dans la couche, générés par la relaxation plastique du film de LAO.

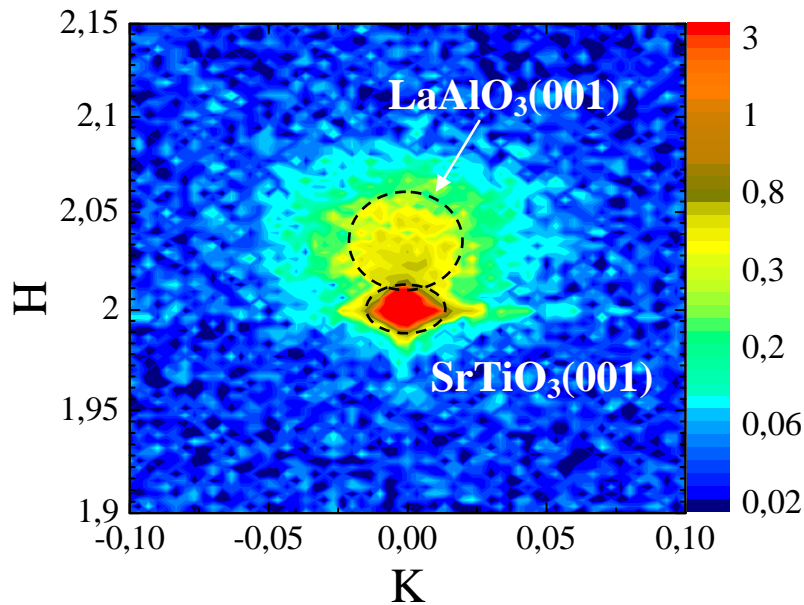


Figure III.10 : Cartographie en incidence rasante des plans (HK0) pour l'échantillon LAO/STO(001) de 16 nm.

III.2.3.f) Discussion

Les résultats présentés ci-dessus donnent des indications intéressantes concernant le mécanisme de relaxation du LAO sur STO. Tout d'abord, l'épaisseur critique est estimée à 3,8 nm pour ce système en tension. A noter qu'à désaccord égal, ce comportement est significativement différent de celui observé pour les systèmes de semi-conducteurs III-V. Gendry et al. ^[106,107] ont montré expérimentalement que pour un système $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}/\text{InP}$ en tension de -3 %, une croissance 2D est impossible et qu'une transition 2D-3D brutale démarre autour de l'épaisseur critique de 1,5 nm.

Ensuite, le taux de relaxation déduit de l'analyse RHEED (92 %) montre que les couches de LaAlO_3 en surface sont quasiment relaxées, alors que celui extrait des analyses X montre que l'ensemble du film n'est relaxé qu'à 75 %. Ceci tend à montrer que la relaxation n'est pas homogène à travers toute la couche et qu'il existe un gradient de relaxation dans le film. La formation de ce gradient peut être attribuée à une faible mobilité des défauts (par exemple les dislocations) dans le LAO, comparée aux matériaux III-V. A noter que la présence de réseau régulier de dislocations émergentes « cross-hatch » n'a pas été détectée dans la couche de LAO, comme c'est habituellement le cas dans les systèmes III-V. De précédentes études ont montré que dans le cas d'une pérovskite, le vecteur de Burger des dislocations majoritaires est $\vec{b} = \vec{a}\langle 100 \rangle$ ^[108,109]. Un tel vecteur de Burger correspond à des dislocations-coin, qui semblent se propager moins rapidement dans une structure pérovskite

que les dislocations mixtes à 60° usuellement observées dans les matériaux III-V. La structure particulière de la maille de la pérovskite, composée d'une alternance de liaisons covalentes et ioniques, peut également jouer un rôle important dans la propagation des dislocations ainsi que sur le mécanisme de relaxation des films de LAO contraints en tension.

III.2.3.g) Conclusion

Nous avons étudié la relaxation des contraintes dans une couche de LaAlO_3 épitaxiée à 700°C sur un substrat de $\text{SrTiO}_3(001)$. Ce système présente un désaccord de maille à la température de croissance de $-3,2\%$. Une épaisseur critique $h_c = 3,8 \pm 0,2$ nm a été déduite des mesures RHEED *in-situ*. La diffraction RHEED donne un taux de relaxation de surface de 92% alors que les mesures GIXRD *ex-situ* mènent à un taux de relaxation global de 75% pour l'ensemble du film de LAO. Ceci peut être attribué à la vitesse de propagation des dislocations, qui semble plus faible dans le cas du système $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$ que dans le système équivalent en tension d' $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}/\text{InP}$. La très bonne qualité morphologique des films de LAO pseudomorphiques et relaxés confirme la possibilité d'utiliser des couches de LAO épitaxiées sur STO pour la fabrication de pseudo-substrats de LAO dépourvus de macles à température ambiante avec une surface très plane.

III.2.4) Super-réseaux de $\text{LaAlO}_3 / \text{SrTiO}_3$ sur $\text{SrTiO}_3(001)$

III.2.4.a) Réalisation de super-réseaux

La croissance de LaAlO_3 et de SrTiO_3 étant maîtrisée au laboratoire ^[29,48], nous avons, avec G. Delhaye, étudié la possibilité de réaliser des super-réseaux, en alternant des couches monocristallines de STO et de LAO sur un substrat de $\text{STO}(001)$ afin d'obtenir l'hétérostructure complexe suivante $(\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3)_2/\text{SrTiO}_3(001)$ comme schématisé figure III.11 ^[110]. Toutes les couches ont été réalisées à 730°C sous une pression d'oxygène moléculaire de 2.10^{-6} Torr pour obtenir une bonne cristallinité des deux oxydes. Afin d'obtenir un super-réseau complètement pseudomorphique, l'épaisseur des couches de LaAlO_3 a été choisie inférieure à 10 monocouches ($a_{//}^{\text{LAO}} = a_{//}^{\text{STO}}$ pour $e_{\text{LAO}} < 10$ MC). La figure III.11 présente l'évolution de l'intensité de la tache spéculaire du RHEED ainsi que les différents diagrammes de diffraction observés lors de la croissance.

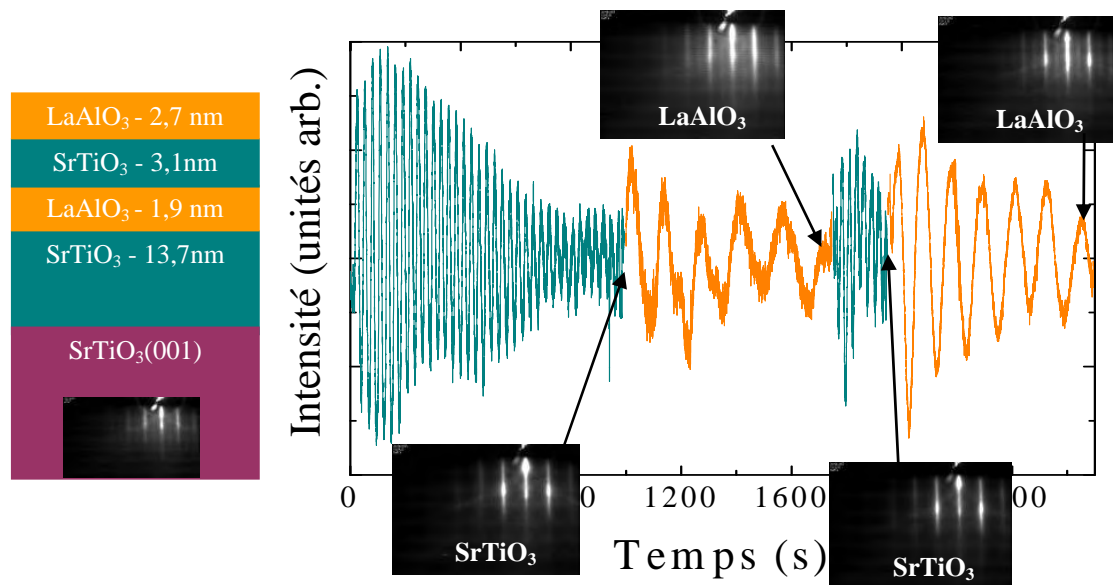


Figure III.11 : Représentation schématique de la structure $(\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3)_2/\text{SrTiO}_3(001)$ réalisée et évolution de l'intensité de la tache spéculaire du RHEED au cours de la croissance accompagnée des diagrammes de diffraction suivant la direction $[100]_{\text{STO}}$.

Les diagrammes RHEED à la fin de chaque couche sont constitués de raies fines et intenses, ce qui atteste de la bonne cristallinité des couches. Notons que les diagrammes de diffraction après chaque couche de LAO présentent une légère reconstruction $\times 2$ qui peut être attribuée à une déficience en oxygène en surface. Les diagrammes du STO sont non reconstruits. La présence des lignes de Kikuchi sur les diagrammes RHEED indique la très bonne planéité de chaque surface terminale. Les oscillations RHEED observées pour chaque dépôt tout au long de la croissance confirme le caractère monocristallin du super-réseau et indique un mode de croissance 2D couche par couche de l'ensemble de l'hétérostructure.

III.2.4.b) Analyses AFM et TEM

Des caractérisations AFM et TEM du super-réseau ont été réalisées afin de connaître la morphologie de surface et la qualité cristalline des couches. La figure III.12(a) présente l'image topographique AFM de la couche terminale de LAO, montrant une morphologie de surface plane qui a conservé des terrasses et des marches atomiques. Les coupes transverses de l'image (non présentées ici) montrent que la hauteur des marches atomiques est d'environ $0,4 \pm 0,1$ nm, ce qui correspond à une maille de LaAlO_3 . Une image TEM haute résolution en vue transverse de l'échantillon (cliché FFT associé en insert) est présentée sur la figure III.12(b). L'image atteste de la bonne qualité cristalline de l'ensemble du super-réseau : on

distingue parfaitement les plans atomiques de chaque pérovskite et les interfaces STO-LAO sont toutes abruptes à l'échelle atomique.

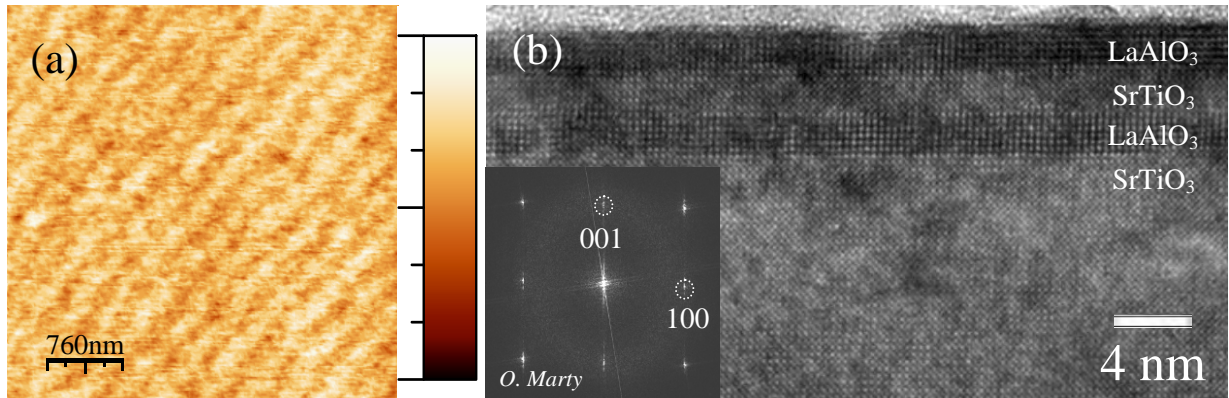


Figure III.12 : (a) Image topographique AFM de la surface et (b) coupe transverse TEM suivant $\langle 100 \rangle_{\text{STO}}$ de l'échantillon de $(\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3)_2/\text{SrTiO}_3(001)$.

A partir de la FFT de l'image TEM, on peut estimer les paramètres de maille des couches de LaAlO_3 . La mesure du paramètre de maille dans le plan sur la tache (100) donne $a_{\parallel}^{\text{LAO}} = 0,3905 \pm 0,001$ nm. Sur le cliché FFT, la tache (001) est doublée, la plus intense correspond à la distance interplanaire du substrat et des couches de STO (d_{001}^{STO}) et la seconde, moins intense, correspond à la distance interplanaire des deux couches de LAO épitaxiées ($d_{001}^{\text{LAO}} < d_{001}^{\text{STO}}$). Ceci permet de remonter au paramètre de maille hors du plan des couche de LAO : $a_{\perp}^{\text{LAO}} = 0,3625 \pm 0,001$ nm. Cela met en évidence une déformation quadratique de la maille de LAO en tension sur STO(001) comme illustré figure III.13 ci-dessous.

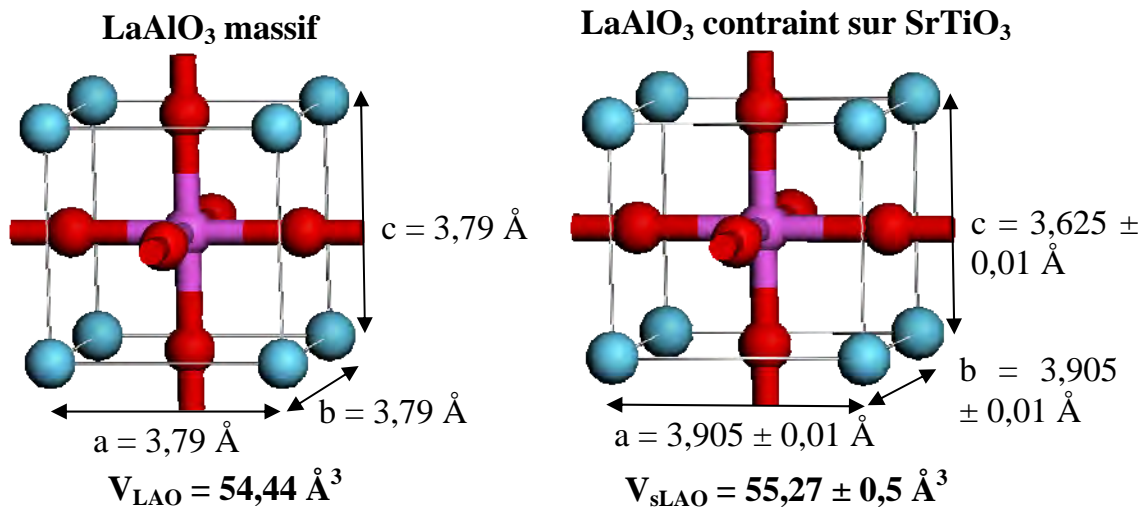


Figure III.13 : Bilan des paramètres de maille naturels et contraints de LaAlO_3 .

La valeur du paramètre de maille hors du plan du LAO pseudomorphique épitaxié sur STO(001) a également été obtenue expérimentalement par XPD ^[111]. En comparant le volume des mailles de LAO naturelle et contrainte en tension, on observe que la déformation quadratique du LAO conserve le volume de la maille du LAO. Ceci permet d'avancer que le coefficient de Poisson du LaAlO_3 se rapproche de la valeur $\nu = 0,33$.

III.2.4.c) Conclusion

Nous avons démontré la possibilité de réaliser des super-réseaux monocristallins à base de pérovskites, SrTiO_3 et LaAlO_3 . Toutes les interfaces entre les deux oxydes sont abruptes et la surface finale de l'hétérostructure est très plane. Ceci ouvre de multiples possibilités d'applications potentielles telles que l'ingénierie de constantes diélectriques, de paramètres de mailles, de contraintes ou de structures de bandes, en combinant les propriétés spécifiques de ces deux matériaux.

Après avoir défini les conditions optimales de croissance, nous allons maintenant étudier le comportement de l'oxyde LaAlO_3 lors de son épitaxie sur Si(001). Dans cette partie, nous montrerons qu'il est impossible d'épitaxier directement LaAlO_3 sur Si(100), ce qui nous a conduit à développer une ingénierie d'interface pour réussir la croissance du LaAlO_3 sur Si(001).

III.3) Croissance de LaAlO_3 sur Si(001) : interface naturelle

III.3.1) Considérations cristallographiques

Rappelons que le LaAlO_3 possède une structure cristalline pseudo-cubique de type pérovskite avec un paramètre de maille égal à $a_{\text{LAO}} = 3,79 \text{ \AA}$ à température ambiante. D'un point de vue électronique, il possède une bande interdite de 5,7 eV, une discontinuité de bande de conduction avec le Si égale à $\sim 2 \text{ eV}$ et sa constante diélectrique est d'environ 25. D'un point de vue thermodynamique, le LaAlO_3 est stable vis-à-vis du silicium mais également par rapport à l'atmosphère. Contrairement à d'autres oxydes tels que Pr_2O_3 ou La_2O_3 , il est inerte et ne favorise pas la formation de carbonates à l'air.

Dans la gamme de température d'épitaxie du LaAlO_3 ($T_g > 550^\circ\text{C}$), le désaccord de maille avec le silicium ($a_{\text{Si}} = 5,431 \text{ \AA}$) est de $-0,8 \%$ lorsque la maille de la pérovskite effectue une rotation de 45° ($\sqrt{2}a_{\text{LAO}} \sim a_{\text{Si}}$) dans le plan. Dans cette configuration, le désaccord paramétrique entre l'oxyde et le substrat est très faible. On s'attend donc à priori à une relation d'épitaxie entre le LAO et le Si(001) identique à celle du système $\text{SrTiO}_3/\text{Si}(001)$ ^[31] c'est-à-dire : $[110]_{\text{LAO}}(001) // [100]_{\text{Si}}(001)$. La figure III.14 illustre cette relation d'épitaxie attendue entre le LAO et le Si (rotation de 45° dans le plan de la maille de l'oxyde par rapport au silicium).

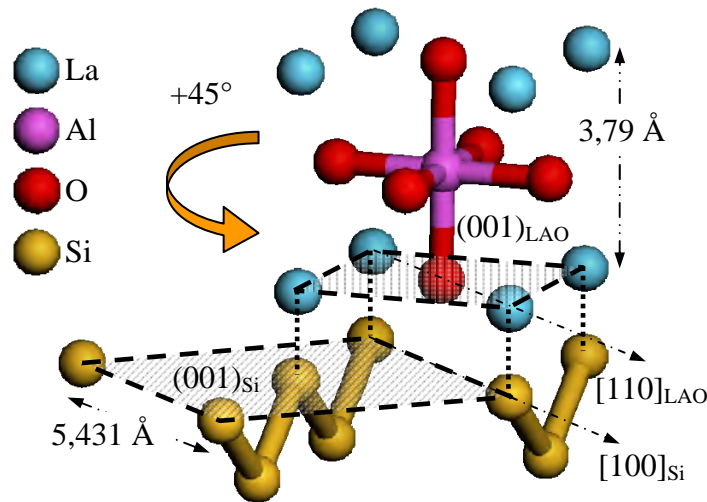


Figure III.14 : Schéma de la relation d'épitaxie attendue entre la maille de la pérovskite LaAlO_3 et le Si(001).

III.3.2) Détails expérimentaux

Les films d'oxydes ont été élaborés sur des substrats de Si(001) dopés p (dopage au Bore, résistivité de $0,005\text{-}0,015 \text{ \Omega.cm}^{-1}$) fournis par STMicroelectronics. Tout d'abord, les morceaux de silicium sont dégraissés dans un bain d'éthanol sous ultra-sons. Ils sont ensuite plongés dans une solution de $\text{HF:H}_2\text{O}$ (1:10) pendant 10 secondes afin de désoxyder complètement le silicium et de retirer un maximum de pollutions. Une fois rincés à l'eau désionisée, ils sont immédiatement ré-oxydés chimiquement dans une solution de $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ pendant 10 minutes afin de supprimer toutes pollutions organiques et carbonées et d'obtenir une fine couche de SiO_2 propre d'environ 1 nm. Ils sont replongés pendant 10 secondes dans un bain de NH_4F (40 %). Cette procédure permet d'obtenir une surface plane de Si(001) stabilisée en hydrogène ^[112]. Enfin, l'échantillon est introduit dans le réacteur et est chauffé au-delà de 700°C pour obtenir une surface de Si(001) complètement désoxydée et reconstruite 2×1 ^[113,114].

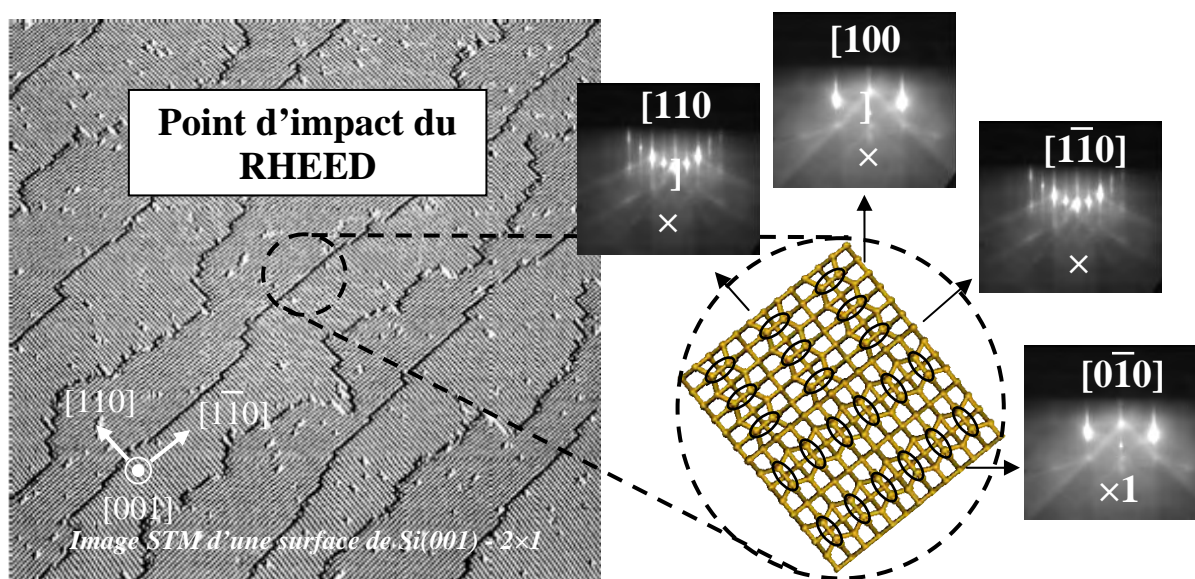


Figure III.15 : Image STM de la surface de $\text{Si}(001)$ reconstruite 2×1 après nettoyage chimique et recuit thermique (d'après ^[115]) et diagrammes RHEED que nous avons mesurés pour des surfaces équivalentes.

Cette reconstruction 2×1 du $\text{Si}(001)$ provient de la formation de dimères de silicium en surface. Les lignes de Kikuchi, présentes suivant toutes les directions d'observation du RHEED (figure III.15), attestent de la très bonne qualité et de la planéité de la surface de départ. La figure III.15 montre une image STM d'une surface de $\text{Si}(001)$ dimérisée ^[115]. On peut remarquer la rotation des dimères de silicium à 90° à chaque marche de silicium. Comme le point d'impact du faisceau d'électrons est plus grand que la largeur d'une terrasse, les diagrammes RHEED représentent une image caractéristique d'une reconstruction « $\times 2$ » suivant les azimuts $[110]$ et $[1\bar{1}0]$ et d'une configuration « $\times 1$ » suivant les azimuts $[100]$ et $[0\bar{1}0]$.

III.3.3) Croissance de LaAlO_3 en codéposition

Il est difficile d'épitaxier un oxyde sur silicium car il faut trouver une gamme de température et de pression d'oxygène adaptée à l'obtention d'un matériau monocristallin sans qu'il y ait production de réactions interfaciales. Dans le cas de la croissance de LaAlO_3 sur $\text{LaAlO}_3(001)$, une température assez élevée ($550^\circ\text{C} < T_g < 780^\circ\text{C}$) sous une pression d'oxygène suffisante (autour de 2.10^{-7} Torr) est nécessaire pour obtenir un oxyde de bonne qualité.

III.3.3.a) Conditions de croissance de $\text{LaAlO}_3/\text{Si}(001)$

Ces croissances de $\text{LaO}/\text{Si}(001)$ ont été réalisées par S. Gaillard ^[91] avec les deux techniques à notre disposition *i.e.* au canon à électrons et à l'aide des cellules d'effusion en codéposition, en faisant varier la température de croissance et en minimisant la pression d'oxygène (au moins au début de la croissance). La gamme de température balayée pour les essais de croissance va de 100°C à 800°C. Concernant la pression d'oxygène moléculaire, la stratégie utilisée diffère selon la technique de croissance. Pour une croissance au canon à électrons, durant les premières monocouches (jusqu'à 2 nm), nous n'avons pas introduits d'oxygène dans le bâti : la maille se forme avec l'oxygène provenant de l'évaporation des charges de LaAlO_3 , et lorsque l'épaisseur du film atteint 2 nm, la pression d'oxygène est stabilisée à 2.10^{-6} Torr pendant le reste de la croissance. La difficulté s'accroît lorsque la croissance est réalisée avec les cellules (en codéposition). Au démarrage de la croissance, on injecte de l'oxygène jusqu'à ce que la reconstruction $\times 2$ du silicium commence à s'atténuer (une pression minimum de 8.10^{-8} Torr a été déterminée afin d'oxyder de faibles flux de lanthane et aluminium). La surface est alors saturée en oxygène (sans former de SiO_2), c'est à ce moment que les caches des cellules sont ouverts. Ensuite, comme précédemment, on dépose quelques nanomètres de LaAlO_3 (~ 2 nm) avant d'augmenter la pression à 2.10^{-6} Torr pour oxyder au mieux le matériau.

III.3.3.b) Analyses physico-chimiques par XPS

Les interfaces oxyde/substrat ont été étudiées par XPS (M. El-Kazzi ^[111]) sur différents échantillons. Les figures III.16(a) et (b) présentent respectivement les spectres de niveaux de cœur Si 2s pour des couches de LaAlO_3 élaborées à des températures inférieures et supérieures à 550°C. L'acquisition des spectres XPS a été effectuée pour un angle d'émission de 90° par rapport à la surface des échantillons.

Dans la figure III.16(a), le pic centré à l'énergie de liaison 151,1 eV est attribué aux liaisons Si-Si provenant du substrat. Il présente un léger épaulement à 152,9 eV, relié à la présence de liaisons Si^{2+} . Ces liaisons Si^{2+} découlent de la formation de liaisons Si-O-La ou Si-O-Al à l'interface ^[116]. Ces analyses montrent qu'il n'y a pas de formation de SiO_2 ni de silicates à l'interface LaAlO_3/Si pour des températures de dépôt inférieures à 550°C, ce malgré de fortes pressions d'oxygène moléculaire (jusqu'à 2.10^{-6} Torr) au cours de la croissance.

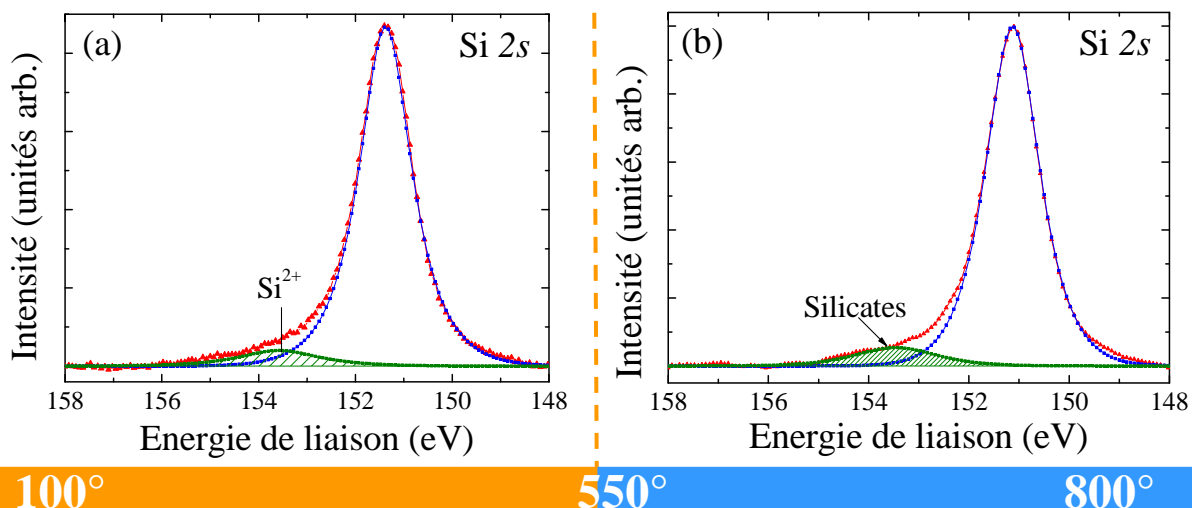


Figure III.16 : Spectres XPS des niveaux de cœur Si 2s de films de LaAlO_3 élaborés sur Si(001) (a) à des températures inférieures à 550°C et (b) à des températures supérieures à 550°C.

La décomposition du spectre du niveau de cœur Si 2s dans le cas d'une couche de LAO préparée à 700°C (fig. III.16(b)) permet de séparer la composante du substrat à 151,1 eV d'une composante à 153,8 eV. Cette dernière est attribuée à la formation de silicates.

III.3.3.c) Analyses structurales par TEM

Des analyses TEM ont été menées au LMGP par L. Rapenne sur des couches réalisées avec cellules et au canon à évaporation. Nous avons obtenu avec les deux techniques, pour la croissance du LaAlO_3 sur Si(001), des comportements similaires qui sont reportés dans la figure III.17.

Pour des températures inférieures à 550°C, les couches sont complètement amorphes, comme attendu d'après notre calibration sur substrats de LaAlO_3 et SrTiO_3 . Les basses températures de croissance réduisent la mobilité des ad-atomes en surface ce qui conduit à la formation de couches amorphes. Cependant, l'interface oxyde-substrat est abrupte et ne présente pas de couche interfaciale de SiO_2 ou de silicates, ce qui confirme que la procédure utilisée au démarrage de la croissance évite la formation de SiO_2 .

En augmentant la température de croissance ($550^\circ\text{C} < T_g < 800^\circ\text{C}$), les raies de diffraction RHEED indiquent que les couches deviennent partiellement cristallines. Les fonds des diagrammes sont souvent très clairs, signe aussi de la présence de phases amorphes dans la couche. Le désaccord de maille mesuré à partir du calcul de l'écartement des raies de

diffraction principale donne toujours des valeurs comprises entre +8 et +12 %. Les images TEM montrent qu'il s'agit d'un mélange de phases cristallines et de phases amorphes dans une forte proportion. L'interface entre l'oxyde et le silicium est défectueuse pour l'échantillon réalisé au canon à électrons, et complètement détruite lors de la croissance du LAO avec les cellules, en codéposition. En mesurant le désaccord de maille dans les zones cristallisées, on obtient à nouveau des valeurs de +8 à +12 %. Les « précipités » cristallins, plus ou moins grands en fonction de la température de dépôt (à partir de 700°C, ils remontent de l'interface à la surface, ce qui explique qu'ils soient sondés par la diffraction RHEED), sont des silicates de lanthane générés par des réactions interfaciales entre le substrat de silicium et les espèces oxydées déposées à haute température.

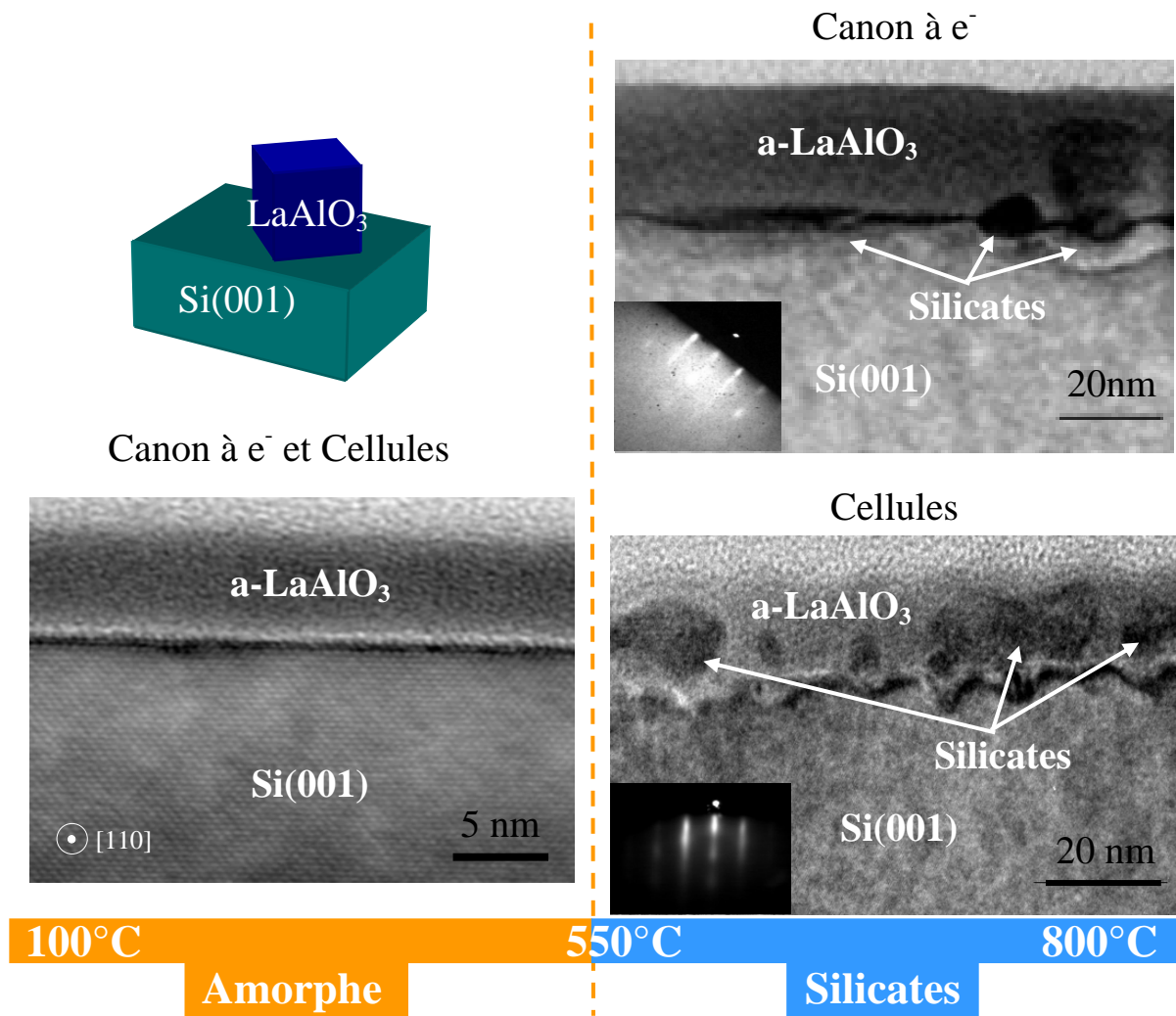


Figure III.17 : Images TEM de couches de LaAlO_3 déposées sur $\text{Si}(001)$ en fonction de la température de dépôt et de la technique d'élaboration (canon ou cellules).

III.3.3.d) Conclusion

La conclusion de ces travaux est que dans les conditions explorées, il n'a pas été trouvé de fenêtre cinétique et thermodynamique permettant d'épitaxier « naturellement » LaAlO_3 sur Si à haute température. Les températures de croissance ($> 500^\circ\text{C}$) et les pressions d'oxygène permettant une croissance cristalline de LAO sont trop élevées, ce qui conduit à la formation de silicates à l'interface. Par ailleurs, réduire la pression et la température en dessous de 550°C conduit à la formation de films amorphes.

L'utilisation d'une ingénierie d'interface différente nous paraît donc indispensable afin de pouvoir réussir à épitaxier l'aluminate de lanthane sur silicium, comme c'est le cas pour SrTiO_3 sur Si qui ne peut croître sans une couche interfaciale de SrO. Une stratégie peut donc être de démarrer par un oxyde cubique qui soit thermodynamiquement stable avec le silicium et le LaAlO_3 . Cet oxyde doit avoir un plan commun ou compatible chimiquement (au sens des liaisons chimiques) avec la pérovskite LaAlO_3 afin de pouvoir en reprendre la croissance.

III.4) Ingénierie d'interface pour la croissance de LaAlO_3

III.4.1) Croissance de LaAlO_3 en flux alternés sur une interface d' Al_2O_5

III.4.1.a) Détails de la croissance

La croissance directe de $\text{LaAlO}_3/\text{Si}(001)$ étant impossible quelle que soit la gamme de température, nous avons exploré la possibilité d'utiliser une couche germe interfaciale entre LaAlO_3 et $\text{Si}(001)$. Rappelons que dans le système $\text{SrTiO}_3/\text{Si}(001)$, c'est la présence d'une demi-monocouche interfaciale d'oxyde de strontium qui permet la croissance de la pérovskite sur le silicium ^[117].

Nous avons donc cherché à trouver une interface « naturelle » faite soit d'un plan de La-O soit d'un plan d'Al-O. Des calculs ab-initio, réalisés à l'IEMN par P. Boulenc et I. Devos dans le cadre d'un projet commun MINEFI 2008, ont montré qu'à partir d'un plan de $\text{Al}_{0,5}\text{O}_{1,25}$, nous pourrions obtenir une couche d'accroche neutre et isolante pour le LaAlO_3 , éloignant ainsi les atomes de lanthane (très réactifs à haute température) de la surface de Si ^[118]. De plus, cette interface est stable d'un point de vue thermodynamique. Elle permet

d'obtenir une discontinuité de bande de conduction importante de + 2 eV et ne génère pas d'états intrinsèques dans la bande interdite. Il a été également montré que cette interface pouvait être formée sans apparition de SiO_2 ^[119].

Nous nous sommes donc inspirés de ces travaux théoriques, pour définir une stratégie de croissance. L'interface $\text{Al}_{0,5}\text{O}_{1,25}$ est obtenue à partir de l'oxydation de lignes d'Al sur $\text{Si}(001)-(2\times 1)$, phénomène largement décrit dans la littérature ^[120,121]. L'ensemble des étapes de croissance est représenté sur la figure III.18 avec les diagrammes RHEED suivant l'azimut $[110]_{\text{Si}}$. Le point de départ est une surface de $\text{Si}(001)$ reconstruite 2×1 (fig. III.18(a)). On dépose sur cette surface 0,5 ~ 0,6 monocouche d'Al à 600°C. Ceci conduit à l'apparition d'une reconstruction 6×4 (*i.e.* $\times 6$ suivant l'azimut $[110]$ et $\times 4$ suivant l'azimut $[100]$) liée à la formation de dimères d'Al venant se placer, pour des raisons énergétiques, entre quatre dimères (fig. III.18(b)) de Si.

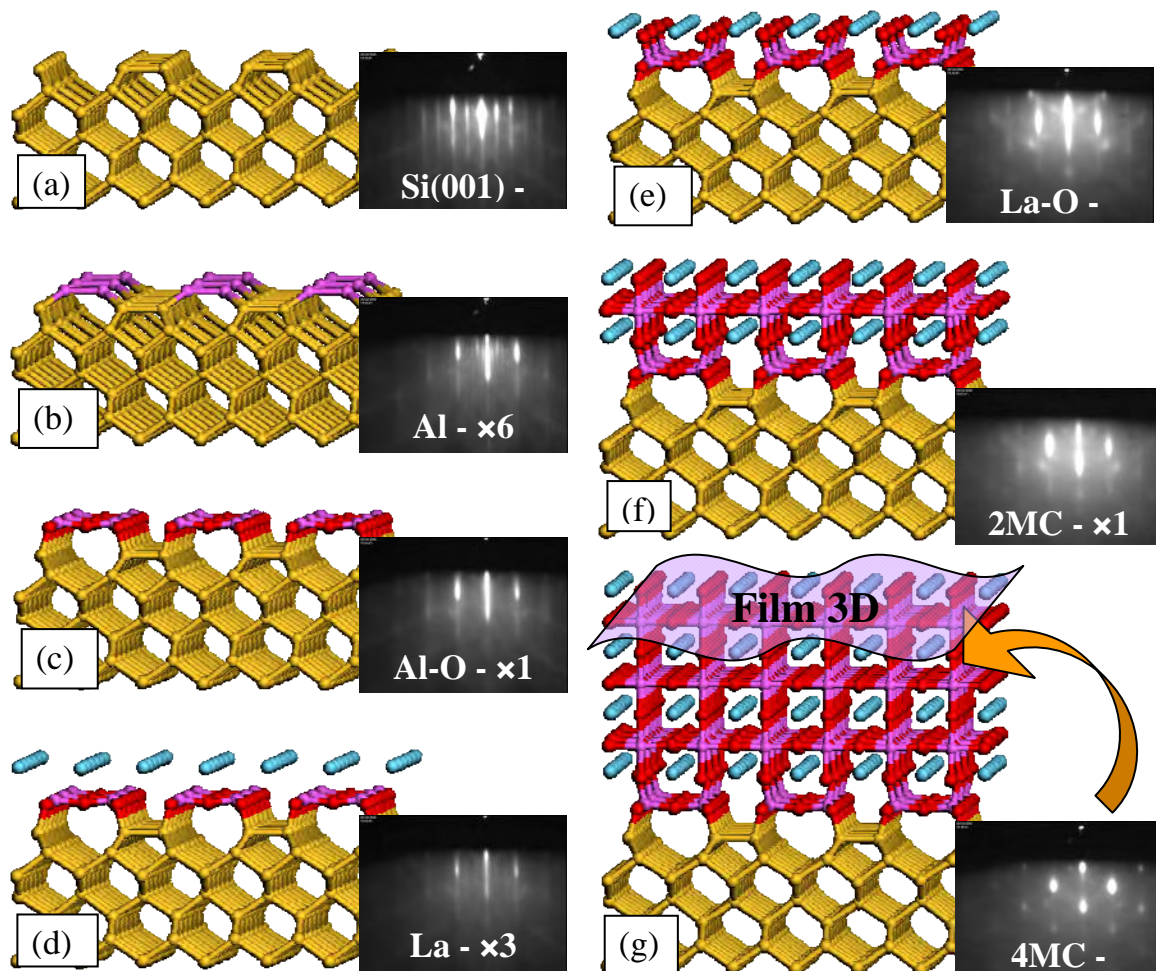


Figure III.18 : Tentative de croissance directe de LaAlO_3 à partir d'une interface « Al_2O_5 » proposée par P. Boulenc et I. Devos (IEMN) ^[118].

Il est impossible expérimentalement de doser exactement l'incorporation de 1,25 monocouche d'oxygène. La diffraction RHEED étant le seul moyen de contrôle, nous avons observé l'évolution du diagramme de diffraction après introduction d'oxygène. A la disparition de la reconstruction $\times 6$, l'oxygène a été coupé donnant une surface toujours 2D non reconstruite (fig. III.18(c)). Ensuite nous avons choisi de continuer la croissance en flux alternés à la température de 700°C , en déposant d'abord une monocouche de La qui s'est reconstruite $\times 3$ (fig. III.18(d)) puis en l'oxydant. Le diagramme RHEED reconstruit $\times 1$ ainsi obtenu présente des surintensités sur les raies de diffraction (fig. III.18(e)). Les figures III.18(f) et (g) montrent respectivement les diagrammes RHEED après l'épitaxie de 2 et 4 monocouches de LaAlO_3 . A partir de 4 monocouches, le diagramme RHEED présente un film monocristallin mais 3D.

III.4.1.b) Analyses physico-chimiques par XPS

Cette couche a alors été caractérisée par spectroscopie XPS afin d'étudier la qualité de l'interface LAO/Si. La figure III.19 montre le spectre du niveau de cœur Si 2s décomposé du film fin de LAO. Le pic centré à l'énergie de liaison 150,7 eV provient des liaisons du substrat. On observe également la présence d'un autre pic localisé en énergie à 153,95 eV qui est relié à la présence de silicates à l'interface.

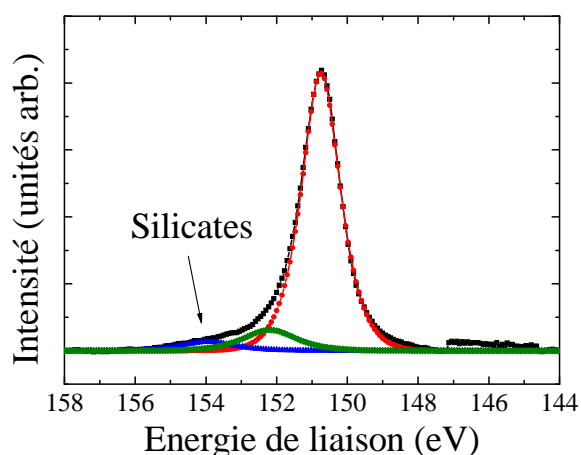


Figure III.19 : Spectres XPS des niveaux de cœur Si 2s de films de LaAlO_3 sur l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}(001)$.

III.4.1.c) Conclusion

En utilisant une interface de type « $\text{Al}_{0,5}\text{O}_{1,25}$ », nous avons réalisé la croissance de LAO en flux alternés. La couche finale est tridimensionnelle et présente des silicates à

l'interface avec le Si. Des stratégies équivalentes ont été explorées en utilisant des interfaces à base de La_xO_y mais ont toujours donné lieu à des couches amorphes en dessous de 600°C et à la formation de silicates au-dessus de 600°C . Ceci est dû à l'instabilité de la monocouche de lanthane en contact avec le silicium.

III.4.2) Utilisation d'une monocouche interfaciale de SrO

III.4.2.a) Considérations théoriques et cristallographiques

Nous avons, dans un deuxième temps, choisi de développer une approche d'ingénierie d'interface similaire à celle développée pour l'épitaxie de SrTiO_3 sur Si ^[33,122,123], c'est-à-dire basée sur l'utilisation d'une demi-monocouche d'oxyde de strontium (SrO), passivant la surface de silicium avant la croissance de LaAlO_3 ^[110]. La méthode de croissance ainsi que l'étude de la couche de SrO/Si(001) ont été décrites par ailleurs ^[124,125,126]. L'oxyde de strontium (SrO) possède une structure cubique de type NaCl (groupe d'espace $\text{fm}\bar{3}\text{m}$) avec un paramètre de maille de $5,14 \text{ \AA}$. D'un point de vue électronique, cet oxyde a une bande interdite de $5,3 \text{ eV}$, des discontinuités de bandes avec le silicium de l'ordre de 2 eV et une constante diélectrique de l'ordre de 15. Ce choix d'ingénierie d'interface a été conforté par les travaux théoriques réalisés à l'IEMN par P. Boulenc et I. Devos ^[119], qui ont montré que l'interface $\text{LaAlO}_3/\text{SrO}$ (0,5 MC)/Si(001) représentée sur la figure III.20 est stable et ne conduit pas à la présence de niveaux électroniques dans la bande interdite du silicium.

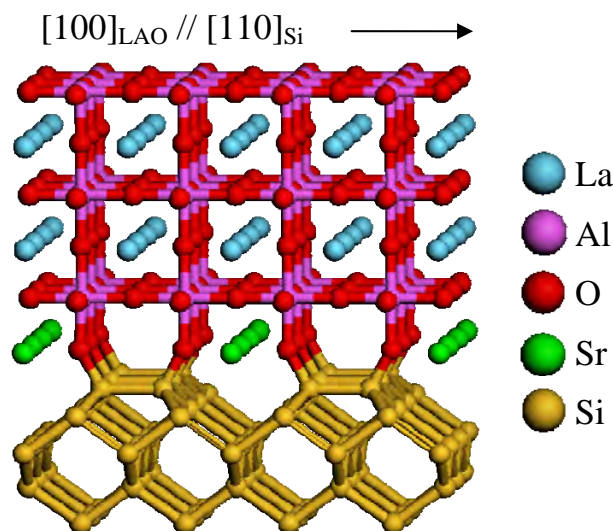


Figure III.20 : Modélisation ab-initio de la structure $\text{LaAlO}_3/\text{SrO}$ (0,5MC)/Si(001) par P. Boulenc et I. Devos (IEMN).

La relation d'épitaxie entre la maille de LaAlO_3 et Si reste inchangée malgré la demi-monocouche interfaciale de SrO. On a toujours :

$$(001)_{\text{LAO}} // (001)_{\text{SrO (0,5MC)}} // (001)_{\text{Si}},$$
$$[110]_{\text{LAO}} // [100]_{\text{SrO (0,5MC)}} // [100]_{\text{Si}}.$$

D'après les calculs *ab-initio* de l'IEMN, la structure $\text{LaAlO}_3/\text{SrO (0,5MC)}/\text{Si}(001)$ ne présente pas de relaxations atomiques majeures (l'amplitude maximale des déplacements atomiques observés est inférieure à 0,5 Å). Ce point est une première indication positive de la compatibilité structurale des deux structures LaAlO_3 et SrO.

III.4.2.b) Détails de la croissance

Toute la difficulté de réussir la fabrication de l'hétérostructure visée provient de limitations thermodynamiques. En effet, la température de croissance de SrO sur Si est très faible (50°C à 450°C) car la formation de silicates à l'interface SrO/Si(001) a été constatée pour des températures de croissance supérieures à 450°C. La croissance de couches cristallines de LaAlO_3 de bonne qualité requiert quant à elle des températures de croissance élevées, de l'ordre de 550°C à 780°C. Nous avons donc défini un processus de recristallisation afin de parvenir à faire croître ces deux oxydes ensemble à une température relativement basse pour ne pas former de silicates. Après une désoxydation au strontium du substrat de Si(001) ^[122], une demi-monocouche de SrO est formée par adsorption de Sr à 550°C puis par oxydation à 450°C, évitant ainsi la formation de SiO_2 à l'interface. Ensuite, un dépôt de LaAlO_3 d'épaisseur équivalente à 3 monocouches (~1,2 nm) est réalisé au canon à électrons à la température de 450°C, donnant lieu à un diagramme RHEED quasi-amorphe (comme attendu, étant donnée la température de croissance très basse du LaAlO_3). Une étape de recristallisation à cette même température est ensuite nécessaire pour retrouver une phase monocristalline du LaAlO_3 . L'ensemble de la procédure et les diagrammes RHEED obtenus après chaque étape sont représentés sur la figure III.21.

Pour obtenir un film de LaAlO_3 plus épais, les étapes de dépôt et de recristallisation peuvent être répétées plusieurs fois avec succès. Par contre, la recristallisation directe de dépôts de LaAlO_3 initialement plus épais s'est avérée infructueuse. Les diagrammes RHEED obtenus après le processus de recristallisation présentent des raies de diffraction peu intenses indiquant la présence d'une phase cristalline de LAO sur un fond clair et diffus, caractéristique de l'existence en grande quantité de zones amorphes dans le film de LAO. La

température de 450°C a été définie comme la température optimale des étapes de recristallisation des films fins de LaAlO_3 sur l'interface $\text{SrO}/\text{Si}(001)$. En effet, en-dessous de cette température, le LaAlO_3 ne recristallise pas (la diffraction RHEED montre des couches complètement amorphes) et au-dessus de 450°C , les diagrammes RHEED présentent des taches de diffraction avec un désaccord de maille supérieur à +8 % par rapport au silicium, ce qui est caractéristique de la formation de silicates cristallins tridimensionnels.

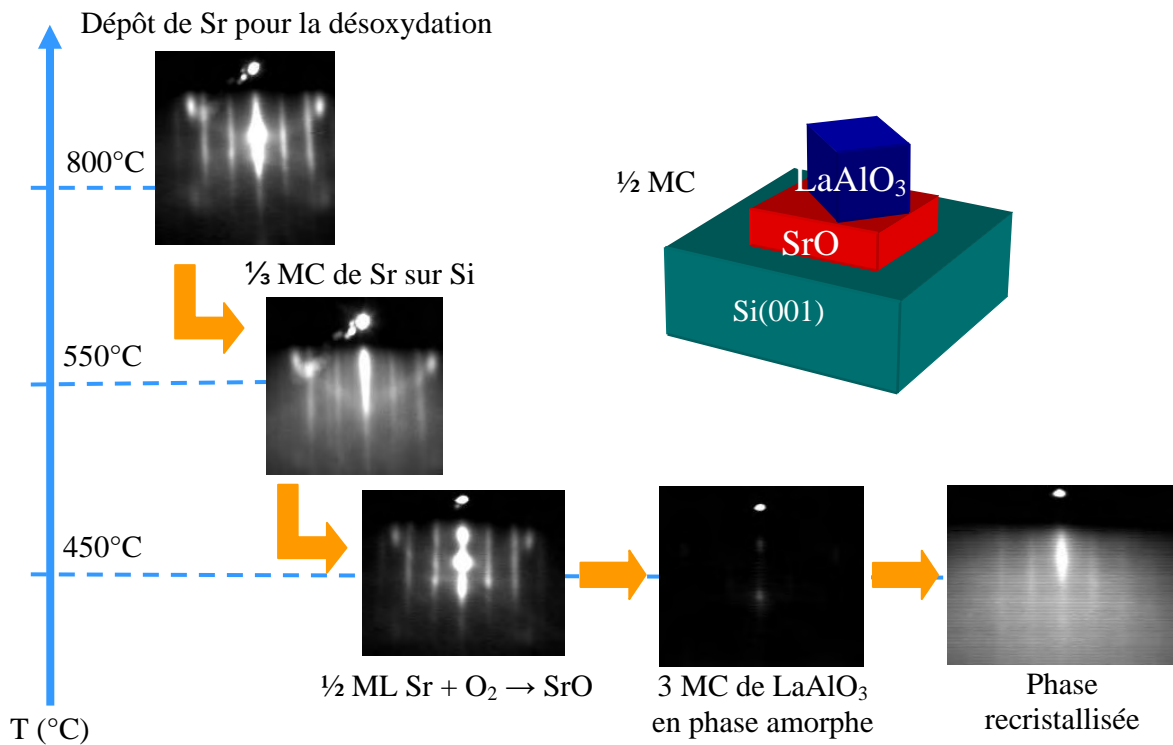


Figure III.21 : Procédure de croissance du système $\text{LaAlO}_3/\text{SrO}/\text{Si}(001)$.

III.4.2.c) Caractérisations XPS

Une étude par spectroscopie XPS a été menée, avec M. El-Kazzi (INL), pour connaître précisément la nature physicochimique de l'interface. Celle-ci permet de vérifier que la procédure de dépôt à basse température suivi d'une recristallisation évite les réactions interfaciales. La figure III.22 présente les spectres XPS des niveaux de cœur $\text{Si } 2s$ (a), $\text{Sr } 3p$ (b) et $\text{Al } 2p$ (c) obtenus à la fin du processus de croissance d'un film de LaAlO_3 d'une épaisseur de 4,8 nm (soit 12 monocouches) sur $\text{SrO}/\text{Si}(001)$ à la température de dépôt/recristallisation de 450°C . Les spectres $\text{Sr } 3p$ (b) et $\text{Al } 2p$ (c) sont comparés à des références mesurées respectivement sur une couche monocristalline de SrO sur $\text{Si}(001)$,

réalisée à basse température, et un monocristal de LaAlO_3 . L'acquisition des spectres XPS a été réalisée émission normale.

Dans la figure III.22(a), le pic positionné à l'énergie de liaison 151,1 eV est attribué au silicium du substrat. Après décomposition, il est mis en évidence un léger épaulement à 153,6 eV, correspondant aux atomes de Si localisés à l'interface (Si-O-Sr). Dans la figure III.22(b), le pic du niveau de cœur Sr 3d centré à 269,5 eV se superpose parfaitement à celui de la couche étalon de SrO/Si. Ceci indique que la demi-monocouche interfaciale de SrO est complètement oxydée. Le spectre du niveau de cœur Al 2p (figure III.22(c)), centré à l'énergie de liaison 75 eV, confirme que la couche de LaAlO_3 est, d'un point de vue physico-chimique, comparable à un monocristal de LaAlO_3 . Ces analyses montrent qu'il n'y a pas de formation de SiO_2 ni de silicates à l'interface et qu'il n'y a pas non plus de diffusion à cette température d'atomes de strontium, ni vers le substrat, ni dans la couche de LaAlO_3 .

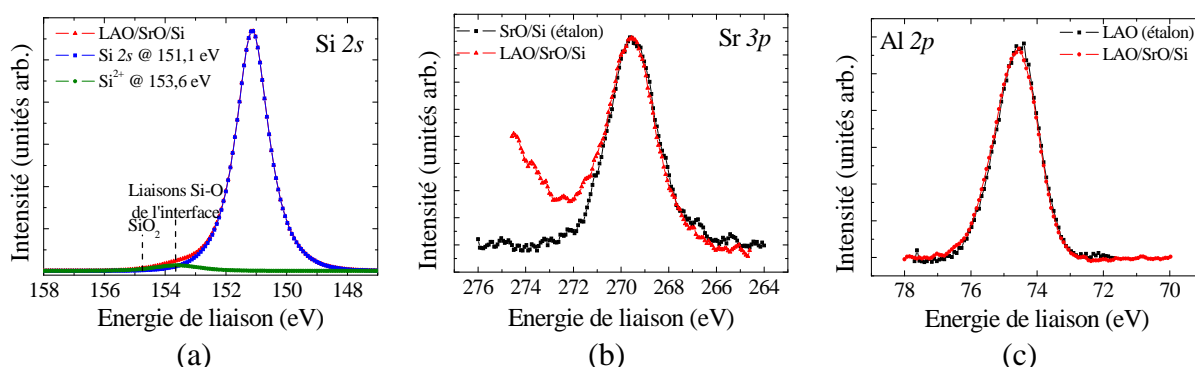


Figure III.22 : Spectres XPS des niveaux de cœur Si 2s (a), Sr 3p (b) et Al 2p (c) réalisés sur des structures $\text{LaAlO}_3/\text{SrO}$ (0,5MC)/ $\text{Si}(001)$.

III.4.2.d) Caractérisations TEM

L'hétérostructure $\text{LaAlO}_3/\text{SrO}/\text{Si}(001)$ élaborée à 450°C présente un diagramme RHEED composé de raies de diffraction superposées à un fond continu. Ce film a été caractérisé par microscopie électronique en coupe transverse et vue plane (images provenant du LMGP et de l'INL-UCBL). La figure III.23 représente un bilan complet des analyses TEM réalisées *i.e.* une coupe transverse (a) et une vue plane (b) avec son cliché de diffraction (c).

En coupe transverse (figure III.23(a)), on observe une couche de LaAlO_3 « en apparence » amorphe. L'interface entre le film de LaAlO_3 et $\text{SrO}/\text{Si}(001)$ est abrupte. L'épaisseur mesurée par TEM correspond à 12 monocouches de LaAlO_3 soit $4,8 \pm 0,1$ nm. La

semi-monocouche de SrO permet d'empêcher les réactions chimiques entre LaAlO_3 et Si. Cette analyse de la coupe transverse de l'échantillon ne correspond pas aux informations provenant du RHEED car aucune phase cristalline n'a été détectée.

Une image TEM en vue plane a donc été réalisée (figure III.23(b)) afin de comprendre d'où proviennent les raies de diffraction observées sur le diagramme RHEED. La vue plane met en évidence de nombreuses cristallites épitaxiales de LaAlO_3 dans une matrice amorphe de LaAlO_3 . La taille des cristallites de LaAlO_3 varie de 3 à 15 nm. Le cliché de diffraction de la vue plane permet de remonter à l'orientation de ces cristallites. La figure III.23(c) présente des anneaux concentriques fins et continus correspondant aux plans (111), (200), (300) et (220) du LaAlO_3 . Ceci indique que la plupart des cristallites de LaAlO_3 semblent être orientées aléatoirement dans le plan de croissance ce qui semble être en contradiction avec les résultats RHEED.

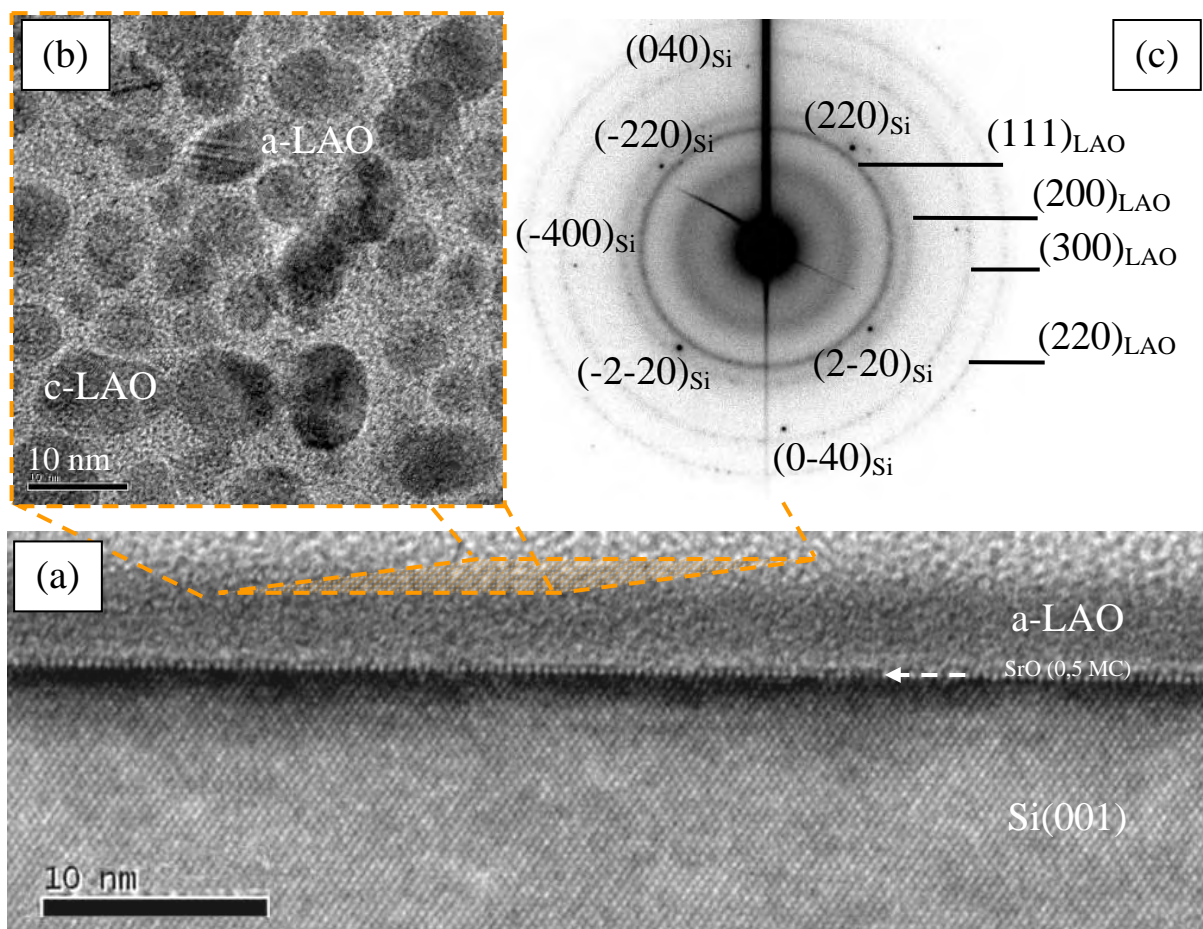


Figure III.23 : Image TEM en coupe transverse (a) et en vue plane (b) d'une structure de $\text{LaAlO}_3/\text{SrO}/\text{Si}(001)$. (c) Cliché de diffraction de la vue plane montrant que les cristallites ne sont pas orientées sur $\text{Si}(001)$.

III.4.2.e) Conclusion

Avec l'insertion d'une demie monocouche de SrO, nous avons pu obtenir une épitaxie partielle de LaAlO_3 sur Si avec la formation de cristallites épitaxiées et désorientées, enrobées dans une matrice amorphe de LaAlO_3 . En augmentant la température de recuit (T_a allant de 500°C à 700°C) du film de LaAlO_3 , les analyses XPS dans la région du pic Sr $3p$ mesuré à 270 eV (figure III.24) montrent l'existence de phases différentes de SrO oxydés reliées à la formation de silicates à l'interface. Pour T_a supérieure à 700°C , on observe la migration du strontium dans la couche de LaAlO_3 jusqu'à la désorption complète du SrO à travers la couche de LaAlO_3 .

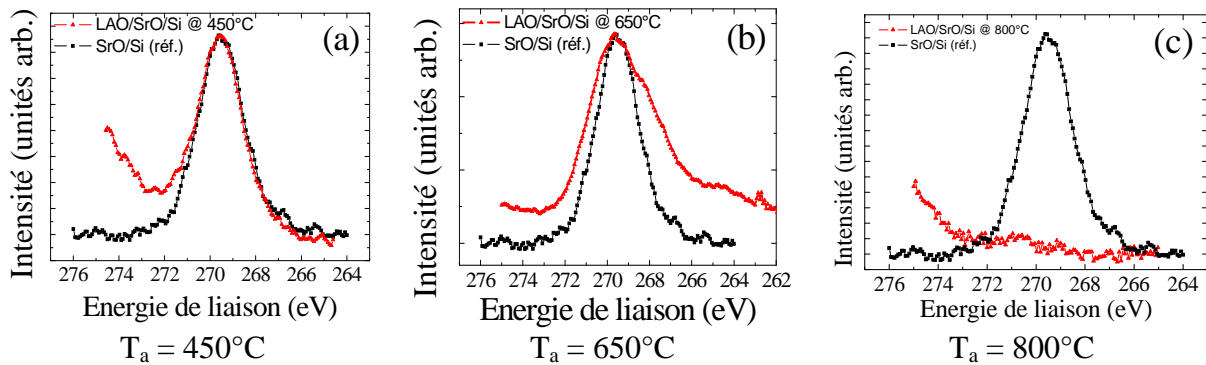


Figure III.24 : Spectres XPS du pic Sr $3p_{3/2}$ d'une couche de $\text{LaAlO}_3/\text{SrO}/\text{Si}$ recuit à 450°C (a), à 650°C (b) et à 800°C (c)

Ces travaux ont montré l'intérêt d'effectuer une ingénierie d'interface avant le dépôt de LaAlO_3 . Cependant, une couche interfaciale de SrO n'est pas assez stable vis-à-vis du silicium pour supporter les températures nécessaires à l'épitaxie de LaAlO_3 .

III.4.3) Ingénierie d'interface à base de SrTiO_3

III.4.3.a) Croissance de $\text{SrTiO}_3/\text{Si}(001)$

Recherchant une interface plus stable que SrO et permettant la reprise d'épitaxie du LaAlO_3 sur Si(001), nous nous sommes orientés vers l'utilisation d'une couche interfaciale de SrTiO_3 ^[110]. Le titanate de strontium possède un paramètre de maille de $a_{\text{STO}} = 3,905\text{ \AA}$, ce qui induit un désaccord de maille de $+1,7\%$ avec le silicium lorsque sa maille pivote de 45° . Une de ses limitations comme oxyde de grille est sa discontinuité de bande de conduction avec le silicium qui est négative ($-0,14\text{ eV}$). Cependant le système SrTiO_3/Si est une référence dans le

domaine de la croissance épitaxiale d'oxydes sur silicium ^[33]. Le grand avantage de cette pérovskite, comparée à LaAlO_3 , est sa propension à recristalliser facilement à basse température. Elle commence à recristalliser à partir de 300°C après dépôt en phase amorphe sur $\text{SrO}(0,5\text{MC})/\text{Si}(001)$. G. Delhaye et al. ^[29,48] ont montré qu'il était possible d'obtenir des couches monocristallines bidimensionnelles de SrTiO_3 dans le cadre d'un processus comprenant 3 étapes :

- passivation de la surface de départ de $\text{Si}(001)$ avec une demi-monocouche de SrO
- dépôt d'une couche tampon amorphe à 250°C et recristallisation à partir de 300°C,
- croissance épitaxiale bidimensionnelle à la température de 550°C.

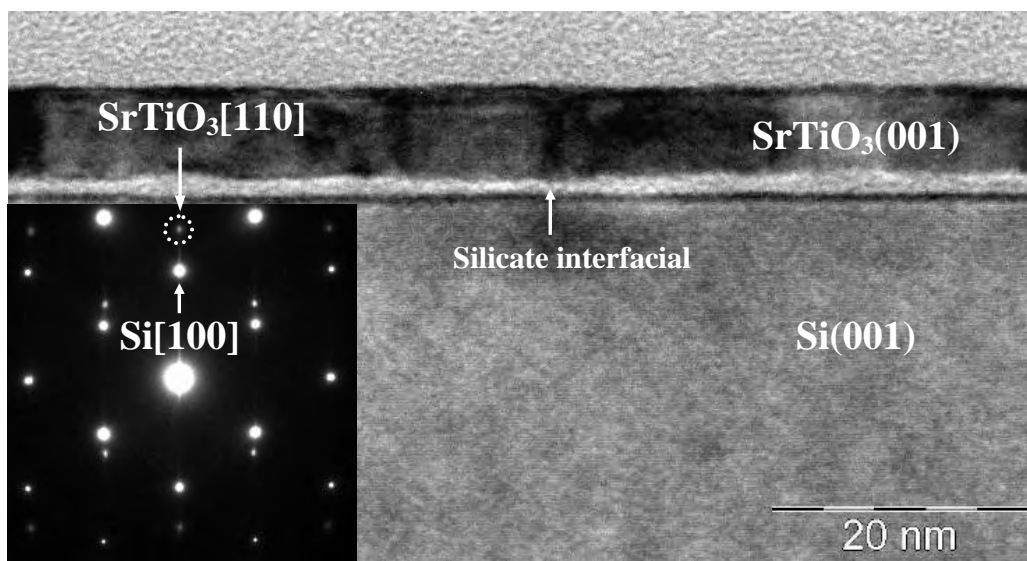


Figure III.25 : Image TEM et cliché de diffraction (en encart) d'une couche épitaxiée de SrTiO_3 sur $\text{Si}(001)$.

Par cette méthode, on obtient un film épitaxié et complètement relaxé de $\text{SrTiO}_3(001)$ sur $\text{Si}(001)$. En effet, le fait de recristalliser un film amorphe permet au SrTiO_3 de retrouver son paramètre de maille naturel à la fin de l'étape de recristallisation. La figure III.25 présente une image TEM, réalisée par L. Largeau et G. Patriache (LPN), d'une couche de SrTiO_3 réalisée en trois étapes. Le cliché de diffraction montre que la maille de SrTiO_3 est relaxée et tournée dans le plan à 45° par rapport à celle du Si.

Cependant cette stratégie de recristallisation ne permet pas d'éviter la formation d'une couche interfaciale amorphe de silicates. La formation de cette couche interfaciale provient de la mauvaise qualité de la couche de SrTiO_3 après recristallisation, car le buffer est constitué de cristallites dans une matrice amorphe ^[29]. En montant la température afin de reprendre

l'épitaxie, les cristallites permettent la reprise de croissance du SrTiO_3 mais la zone amorphe favorise la formation de ce silicate interfacial. Pour éviter ce phénomène, la solution serait de trouver les bonnes conditions en température et pression d'oxygène afin de pouvoir épitaxier de façon pseudomorphique le SrTiO_3 sur Si sans passer par cette étape de recristallisation. Ce procédé vient d'être développé avec succès par G. Delhaye ^[127]. Quoiqu'il en soit, la couche tampon de SrTiO_3 ainsi formée peut servir de base à la croissance ultérieure d'autres oxydes tels que LaAlO_3 .

III.4.3.b) Considérations cristallographiques

Au début de ce chapitre (§ III.2.3), nous avons décrit les conditions de croissance ainsi que le phénomène de relaxation de LaAlO_3 sur $\text{SrTiO}_3(001)$. Nous avons montré que la maille de LAO se connecte cube-sur-cube avec la maille de STO (le désaccord de maille entre LaAlO_3 et SrTiO_3 est de -3,2 % à température de croissance du LaAlO_3) et que la couche de LaAlO_3 reste pseudomorphique pour des épaisseurs inférieures à 10 monocouches ^[105]. La figure III.26 illustre le système $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{Si}(001)$ qui est visé. La relation d'épitaxie entre le LaAlO_3 et Si reste inchangée malgré le buffer de SrTiO_3 . On a toujours :

$$(001)_{\text{LAO}} // (001)_{\text{STO}} // (001)_{\text{SrO (0,5MC)}} // (001)_{\text{Si}},$$

$$[110]_{\text{LAO}} // [110]_{\text{STO}} // [100]_{\text{SrO (0,5MC)}} // [100]_{\text{Si}}.$$

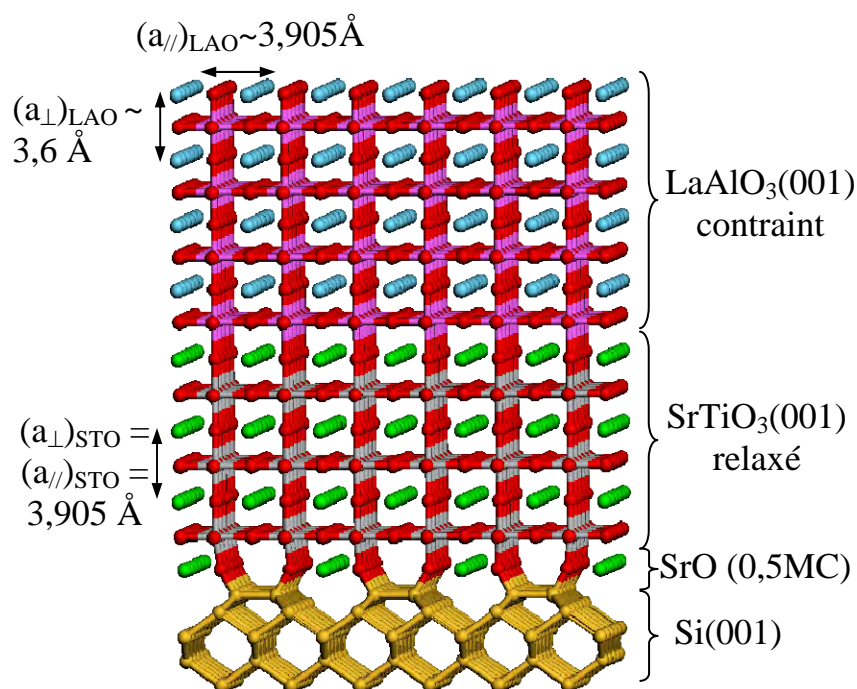


Figure III.26 : Schéma de la structure $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ (3MC)/ SrO (0,5MC)/ $\text{Si}(001)$ permettant l'épitaxie de LaAlO_3 sur silicium.

III.4.3.c) Détails de la croissance

Sur une surface de $\text{Si}(001)$ reconstruite et passivée au strontium (0,5 MC de SrO), on dépose une couche tampon amorphe de SrTiO_3 à 250°C que l'on recristallise à 550°C . Deux monocouches supplémentaires de SrTiO_3 sont redéposées afin d'obtenir une surface initiale de meilleure qualité (soit une épaisseur totale de STO à l'interface de 2,2 nm). On effectue ensuite le dépôt de LaAlO_3 par évaporation au canon à électrons. La température de croissance nécessaire à l'obtention d'un film de LaAlO_3 de bonne qualité cristalline est très élevée, de l'ordre de 750°C , sous une pression partielle d'oxygène moléculaire de $2 \cdot 10^{-6}$ Torr. La figure III.27 montre l'évolution du diagramme RHEED au cours des différentes phases de la croissance.

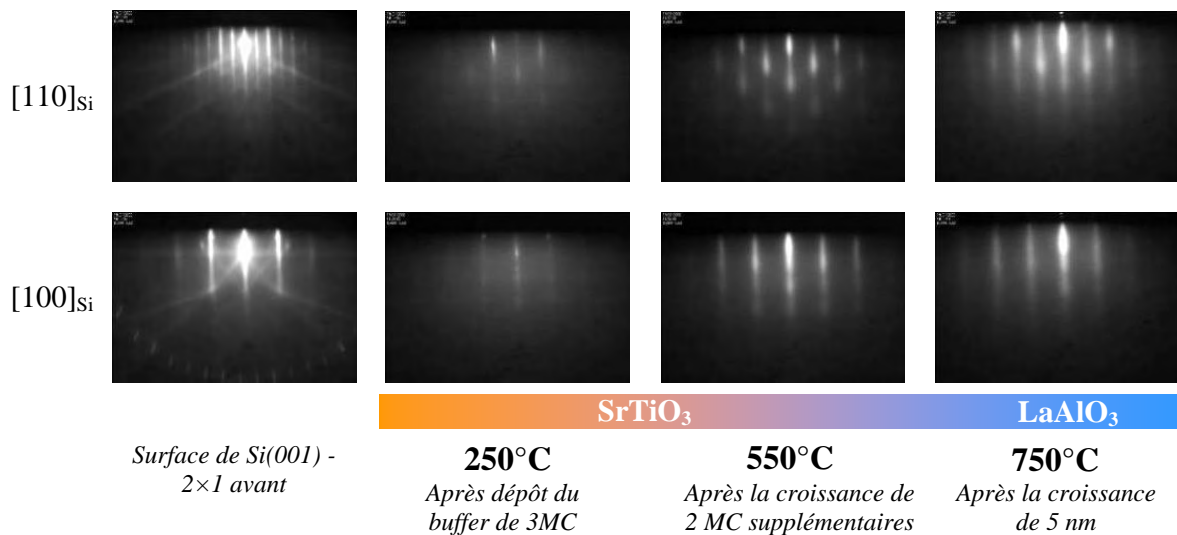


Figure III.27 : Diagrammes RHEED de l'hétérostructure LaAlO_3 (5nm)/ SrTiO_3 (2.2 nm)/ $\text{Si}(001)$ fabriquée à 750°C .

Avant le dépôt de LaAlO_3 , on observe un diagramme de raies de diffraction intenses, caractéristiques d'une couche monocristalline de SrTiO_3 bidimensionnelle. Ce diagramme de raies persiste au cours de la croissance ultérieure du LaAlO_3 . A la fin de la croissance de LaAlO_3 , les diagrammes de diffraction RHEED présentent des lignes de diffraction intenses sur un fond sombre. On peut noter l'apparition de légères surintensités suivant l'azimut $[100]_{\text{LAO}}$ indiquant une augmentation progressive de la rugosité du front de croissance. Ceci montre qu'il est possible de reprendre la croissance monocristalline de LaAlO_3 bidimensionnelle sur un buffer de $\text{SrTiO}_3/\text{Si}(001)$.

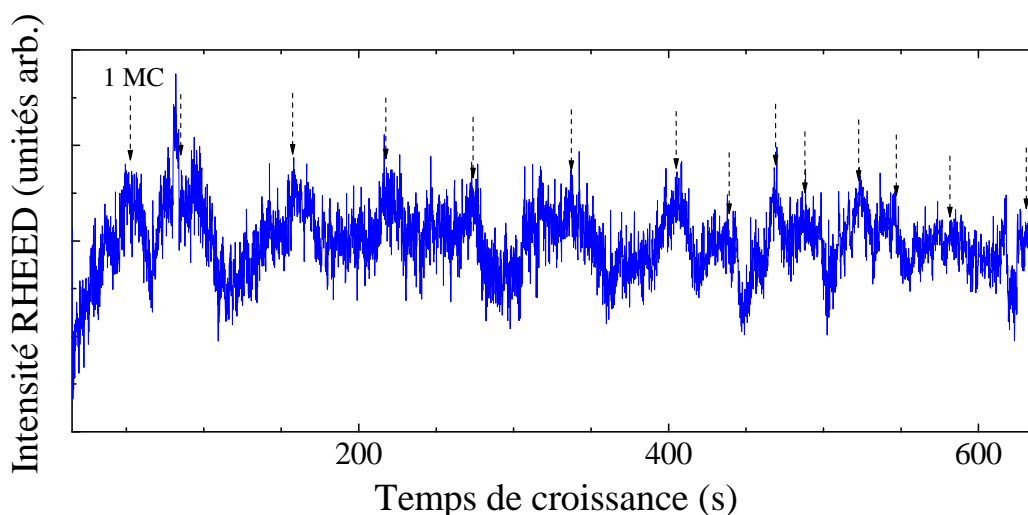


Figure III.28 : Oscillations RHEED lors de la croissance de LaAlO_3 sur $\text{SrTiO}_3/\text{Si}(001)$.

Cette croissance 2D est confirmée par l'observation d'oscillations RHEED au cours de la croissance de LaAlO_3 (cf. figure III.28). Sachant qu'une oscillation correspond à la croissance d'une monocouche de LaAlO_3 , nous avons épitaxié 14 monocouches de LaAlO_3 sur $\text{SrTiO}_3/\text{Si}(001)$. L'observation de ces oscillations confirme que la croissance est de type Franck-Van der Merwe.

III.4.3.d) Analyses physico-chimiques par XPS

Nous savons qu'au dessus de 600°C tous les films à base de strontium ont tendance à former des silicates. La croissance de LaAlO_3 ayant lieu à température élevée ($T_g \sim 750^\circ\text{C}$), nous avons voulu analyser la composition de la couche interfaciale. La figure III.29 montre les spectres XPS des niveaux de cœur Si 2s (a), Ti 2p (b), Sr 3p (c), Al 2p (d) et La 3d_{5/2} (e) de l'échantillon (acquisition normale à la surface). Les spectres sont comparés à des références mesurées sur des monocristaux de SrTiO_3 et LaAlO_3 , ou sur une couche de silice sur silicium.

Sur le spectre Si 2s, on note la présence d'une importante composante associée à la formation de silicate (pic centré autour de 153,5 eV) à l'interface oxyde - silicium. Les spectres Sr 3p et Ti 2p sont très différents des spectres de référence. La déformation des pics et leur élargissement traduisent l'apparition de nouvelles composantes associées à des environnements chimiques différents. La composante Al 2p se superpose globalement à celle de la référence même si on peut noter un petit élargissement. La composante du La 3d_{5/2} située à 835 eV ainsi que son pic satellite « multiplet splitting » à 839 eV se distinguent

légèrement de celle du substrat de LaAlO_3 . Globalement, les deux composantes Al 2p et La $3d_{5/2}$ associées au film de LaAlO_3 apparaissent plus proches des références que les spectres associés à la couche interfaciale de SrTiO_3 .

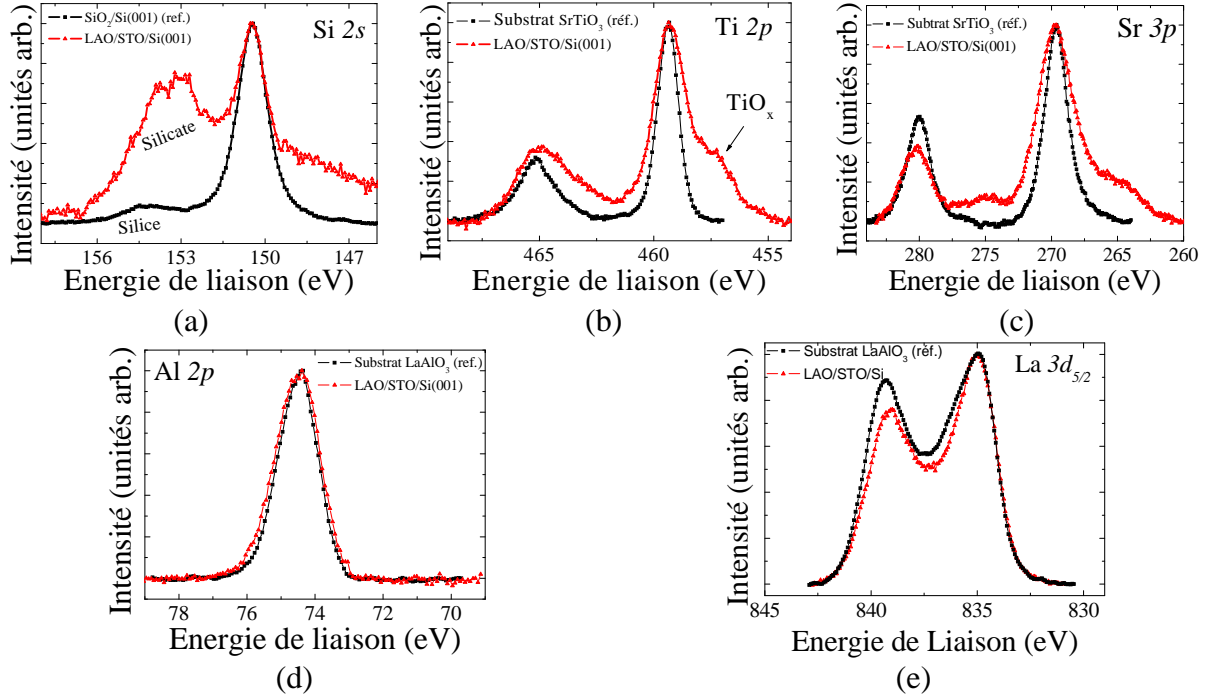


Figure III.29 : Spectres XPS des niveaux de cœur Si 2s (a), Ti 2p (b), Sr 3p (c), Al 2p (d) et La $3d_{5/2}$ de la structure LaAlO_3 (5nm)/ SrTiO_3 (5MC)/ $\text{Si}(001)$.

III.4.3.e) Analyses structurales par TEM

Les analyses XPS ont donc mis en évidence la formation d'un silicate à l'interface de l'hétérostructure $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{Si}(001)$. Le film a également été caractérisé par microscopie électronique en coupe transverse (images provenant de l'INL-UCBL réalisées par O. Marty). La figure III.30 présente un bilan complet des analyses TEM réalisées *i.e.* une coupe transverse (a) accompagnée de son cliché de diffraction (b).

Ces images indiquent une bonne planéité de la surface et des interfaces Si/ SrTiO_3 et $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$. La coupe TEM (figure III.30(a)) confirme donc les résultats XPS, c'est-à-dire la présence d'une interface amorphe composée de silicates sous une couche épitaxiée de LaAlO_3 . Les plans (110) du LaAlO_3 sont clairement observables dans l'encart de la coupe TEM, ce qui indique que la maille de LaAlO_3 est bien tournée de 45° par rapport à Si.

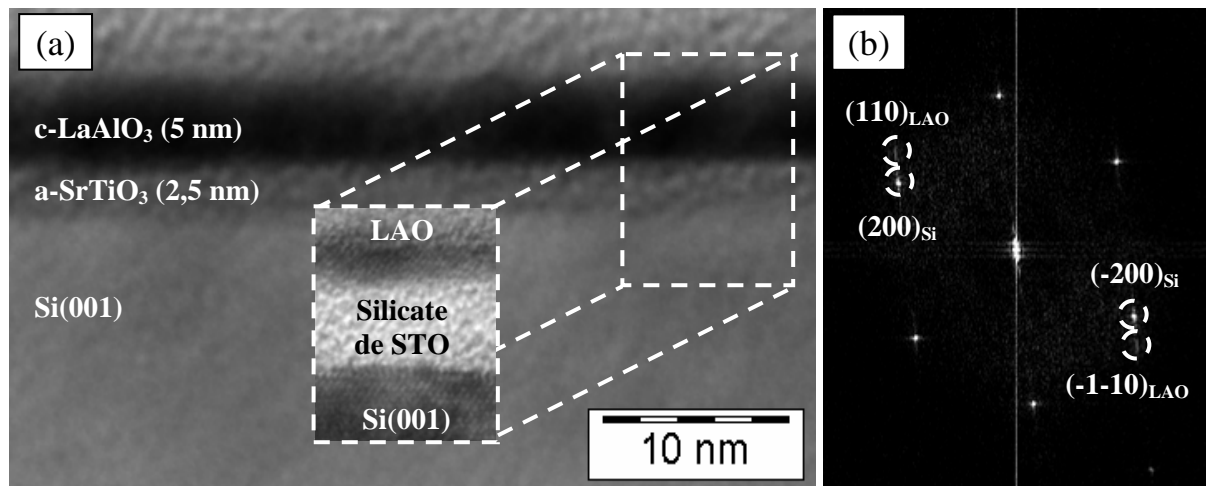


Figure III.30 : Image TEM en coupe transverse de la structure de LaAlO_3 (5nm)/ SrTiO_3 (2,4nm)/ $\text{Si}(001)$.

De cette image en coupe transverse, nous pouvons remonter aux épaisseurs de la couche interfaciale de silicate, qui est de $2,5 \pm 0,4$ nm (soit 6 monocouches de SrTiO_3) et du film épitaxié qui vaut $5,2 \pm 0,4$ nm, soit environ 14 monocouches de LaAlO_3 . Ceci confirme les observations RHEED. Le cliché de diffraction électronique (figure III.30(b)) montre que les plans (110) du LaAlO_3 sont tiltés par rapport aux plans (200) du Si. Du diagramme de diffraction, on peut remonter à la distance interplanaire (110) du LaAlO_3 épitaxié qui vaut $d_{110}^{s\text{-}LAO} = 2,75$ Å, sachant que cette distance est égale à 2,68 Å dans le matériau massif.

III.4.3.f) Discussion

En utilisant une couche interfaciale de SrTiO_3 cristalline, nous avons obtenu une couche monocristalline de LaAlO_3 sur $\text{Si}(001)$. Rappelons que le paramètre de maille du LaAlO_3 cubique massif vaut $a^{LAO} = 3,79$ Å. Les distances interplanaires du LaAlO_3 déduites du TEM permettent de remonter au paramètre de maille de la couche égaux à $a_{//}^{s\text{-}LAO} = 3,84$ Å et $a_{\perp}^{s\text{-}LAO} = 3,94$ Å. Nous nous attendions plutôt à retrouver des valeurs de paramètre de maille identique au système $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$ puisque le film monocristallin de SrTiO_3 est relaxé sur $\text{Si}(001)$. Le volume de la maille de LaAlO_3 a nettement augmenté par rapport à son volume naturel : $V_{s\text{-}LAO} = 58,1$ Å³ > $V_{LAO} = 54,44$ Å³.

Ceci peut provenir de la diffusion d'atomes depuis la couche interfaciale de SrTiO_3 qui s'est amorphisée au cours de la croissance de LaAlO_3 à haute température. L'XPS montre que le fort budget thermique lors de la croissance a entraîné des réactions chimiques à

l'interface, conduisant à la formation de silicates. A la vue des déformations des niveaux de cœurs Ti $2p$ et surtout Sr $3p$, on peut avancer que les atomes de strontium et titane ont diffusé à travers la couche de LaAlO_3 . Le pic Sr $3p$ indique la formation de composés de strontium. L'intégrité de la couche LaAlO_3 semble elle aussi avoir été perturbée comme le montre le léger élargissement du pic Al $2p$, mais également l'évolution du pic satellite de La $3d_{5/2}$ qui est sensible à l'environnement du lanthane. Ceci pourrait expliquer les variations de la maille de LAO mesurées en TEM. La maille de LaAlO_3 a, en effet, pu grossir à cause de l'incorporation d'atomes de Sr ou Ti dans des positions interstitielles.

III.4.3.g) Conclusion

L'approche à base de SrTiO_3 interfacial permet d'obtenir des couches cristallines de LAO sur Si(001). Il ne s'agit en toute rigueur pas de LaAlO_3 mais plutôt d'un alliage de $(\text{Sr},\text{La})(\text{Al},\text{Ti})\text{O}_3$. La croissance du LaAlO_3 à haute température sur l'interface de SrTiO_3 conduit à des modifications notables d'une part de l'interface, par la présence d'une couche relativement épaisse de silicate, et d'autre part de la couche supérieure. Cette approche n'est donc pas appropriée pour les applications aux oxydes de grille. En effet, lors de la réalisation technologique de transistors CMOS, des phases de recuit à hautes températures ($T_a > 1000^\circ\text{C}$) interviennent et l'interface à base de SrTiO_3 n'est pas suffisamment stable pour éviter que des réactions aient lieu à l'interface.

Toutes les couches tampons élaborées à base d'alcalino-terreux tels que SrO, $(\text{Ba},\text{Sr})\text{O}$ et SrTiO_3 , conduisent à la formation d'une couche amorphe de silicates à l'interface lorsque la température du silicium dépasse 500°C (Fig. III.31). Ces couches intermédiaires ne sont donc pas compatibles avec la croissance d'oxydes à des températures supérieures à 600°C .

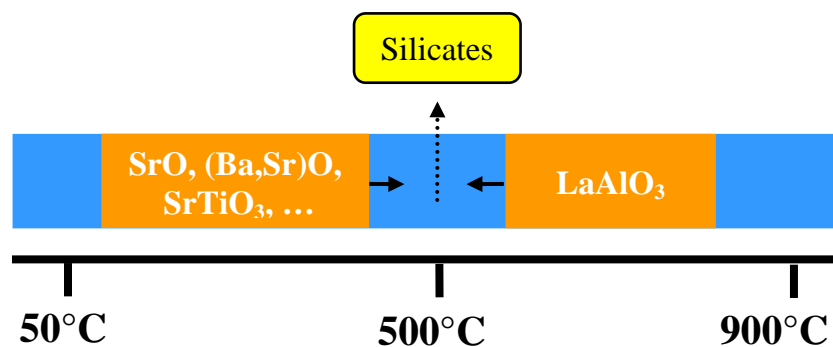


Figure III.31 : La famille des alcalino-terreux (SrO, BSO, STO) est instable thermiquement vis-à-vis du substrat de Si au-delà de 500°C .

III.5) Vers une ingénierie d'interface « hautes températures »

Actuellement, aucun groupe de recherche n'a réussi la croissance épitaxiale directe du LaAlO_3 sur $\text{Si}(001)$. En effet, il ne semble pas exister de fenêtre en température et en pression permettant cette croissance. Il a donc été nécessaire de rechercher un procédé d'ingénierie d'interface permettant de surmonter cette limitation intrinsèque. Nous avons essayé d'utiliser plusieurs oxydes interfaciaux tels que Al_2O_5 , SrO et SrTiO_3 mais nous observons toujours soit une épitaxie partielle soit la formation de silicates à l'interface.

Nous devons donc trouver un autre oxyde interfacial binaire, plus stable sur le silicium à hautes températures, qui permettrait d'éviter les réactions interfaciales et assurerait la transition entre le LaAlO_3 et le substrat de silicium. Il semble que l'alumine soit le seul oxyde qui répond à ces critères structuraux et qui soit compatible avec les budgets thermiques des technologies CMOS. Il devrait constituer une bonne barrière à l'oxydation et aux réactions interfaciales. Sa constante diélectrique de 9 devrait lui permettre, lorsqu'il est combiné à un oxyde « high- κ » monocristallin ou amorphe, de viser des faibles valeurs d'EOT. Nous décrirons aux chapitres V et VI les possibilités actuelles de combiner Al_2O_3 et LaAlO_3 sur $\text{Si}(001)$.

Chapitre IV : CROISSANCE DE Gd_2O_3 SUR SUBSTRATS DE SILICIUM

Chapitre IV : CROISSANCE DE Gd_2O_3 SUR SUBSTRATS DE SILICIUM	99
IV.1) Introduction : l'oxyde de gadolinium	101
IV.2) Conditions de croissance	102
IV.3) Croissance de Gd_2O_3 sur Si(111)	103
IV.3.1) Préparation de la surface Si(111)	103
IV.3.2) Evolution des diagrammes RHEED pendant la croissance	104
IV.3.3) Etude de la cristallinité par TEM	105
IV.3.4) Conclusion	106
IV.4) Croissance de Gd_2O_3 sur Si(001)	106
IV.4.1) Evolution du diagramme RHEED pendant la croissance	106
IV.4.2) Analyses XPS	108
IV.4.3) Analyse de la cristallinité par XRD (synchrotron)	109
IV.4.4) Discussion	112
IV.4.5) Conclusion	115
IV.5) Croissance de Gd_2O_3 sur Si(001) vicinal	115
IV.5.1) Substrat de Si(001) 6° off [110]	115
IV.5.2) Evolution du RHEED au cours de la croissance	116
IV.5.3) Analyse par XRD au synchrotron	118
IV.5.4) Conclusion	120
IV.6) Bilan de la croissance de Gd_2O_3 sur Si	120

IV.1) Introduction : l'oxyde de gadolinium

Même si les travaux du groupe d'Osten ^[60] ont révélé certaines limitations du point de vue cristallographique et thermodynamique, il nous a paru intéressant d'évaluer la possibilité d'épitaxier cet oxyde sur silicium, d'une part pour comparer ses conditions d'épitaxie avec celles d'autres oxydes étudiés dans cette thèse et aussi pour pouvoir éventuellement le combiner avec d'autres oxydes comme $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (cf. chapitre VI).

L'oxyde de gadolinium (Gd_2O_3) est un oxyde binaire appartenant à la famille des oxydes de terre-rares (ou lanthanides). Sa stabilité thermodynamique vis-à-vis du Si et son paramètre de maille $a_{Gd_2O_3} = 10,814 \text{ \AA}$ ^[128] (très proche du double de celui de Si) en font un candidat intéressant pour la croissance épitaxiale sur Si. Il s'épitaxie sur silicium dans sa structure cubique « bixbyite » (de type Mn_2O_3 - groupe d'espace $Ia\bar{3}$). La maille de Gd_2O_3 , représentée sur la figure IV.1, contient des lacunes d'oxygène réparties périodiquement dans le réseau. Si on ne tient pas compte de ces lacunes, on peut définir un paramètre de maille « réduit » de l'oxyde de gadolinium $a'_{Gd_2O_3} = 5,407 \text{ \AA}$. D'un point de vue électronique, le Gd_2O_3 possède une constante diélectrique comprise entre 15 et 24 ^[129], une bande interdite de 5,3 eV ^[130] et des discontinuités de bande de conduction et de valence avec le silicium respectivement égales à 1,8 eV et 2,4 eV ^[131]. Ces propriétés électroniques sont particulièrement intéressantes pour considérer Gd_2O_3 comme un possible candidat au remplacement de SiO_2 dans les futures générations de transistors.

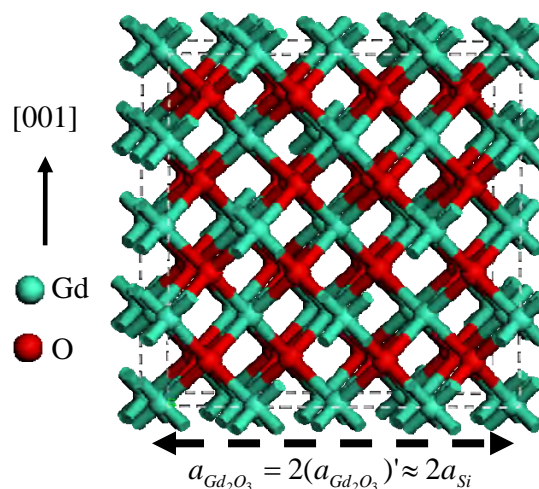


Figure IV.1 : Maille de type Mn_2O_3 de la structure cubique de Gd_2O_3 .

IV.2) Conditions de croissance

Les films minces de Gd_2O_3 ont été préparés au canon à électrons par évaporation d'une charge composée de monocristaux de Gd_2O_3 , sous oxygène moléculaire. Le flux provenant du canon à électrons est contrôlé *in-situ* grâce à l'utilisation d'un spectromètre de masse. Une fois les conditions expérimentales optimales de croissance définies, il est possible de faire croître de manière épitaxiale des films de Gd_2O_3 sur Si. L'oxyde Gd_2O_3 est monocristallin entre 550°C et 750°C et croît sous une pression d'oxygène minimale de 1.10^{-7} Torr.

Cette pression d'oxygène est nécessaire dès le début de la croissance afin d'éviter la formation de siliciures à l'interface ^[129]. Sur la figure IV.2, on peut voir deux images TEM, réalisées par L. Largeau et G. Patriarche - LPN, correspondant à deux échantillons que nous avons réalisés : (a) avec une pression d'oxygène suffisante dès le début de l'épitaxie et (b) sans aucune addition d'oxygène au cours de la croissance. Dans le cas de la croissance sous un flux d'oxygène, l'interface est abrupte. Par contre, dans le cas d'une croissance sans oxygène, on trouve de nombreuses inclusions de siliciures (Gd_xSi_y) tout le long de l'interface.

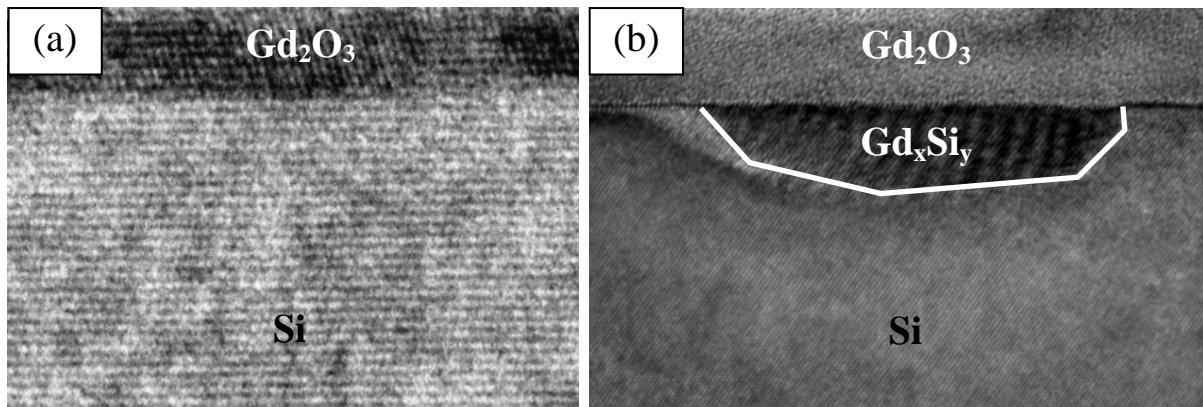


Figure IV.2 : Croissance de Gd_2O_3 sur Si avec (a) et sans (b) oxygène au départ de l'épitaxie (images TEM d'après L. Largeau et G. Patriarche - LPN).

Une croissance optimale est obtenue à une température de 700°C pour une pression d'oxygène de 1.10^{-7} Torr. L'oxygène est introduit dans la chambre d'épitaxie au moment de l'ouverture du cache du canon à électrons.

IV.3) Croissance de Gd_2O_3 sur Si(111)

IV.3.1) Préparation de la surface Si(111)

Les films de Gd_2O_3 ont été élaborés sur des substrats de Si(111) de type p. Les substrats sont d'abord dégraissés dans un bain d'éthanol sous ultra-sons. Ils sont ensuite plongés dans une solution de HF:H₂O (1:10) pendant 10 secondes afin de désoxyder complètement le silicium. Une fois rincés à l'eau désionisée, ils sont immédiatement ré-oxydés chimiquement dans une solution de H₂SO₄:H₂O₂ pendant 10 minutes pour supprimer toutes les pollutions organiques et carbonées et pour obtenir une fine couche de SiO₂ propre d'environ 1 nm. Les substrats sont ensuite replongés pendant 30 secondes dans un bain de NH₄F (40 %). Cette procédure permet d'obtenir une surface de Si(111) stabilisée en hydrogène, propre et plate à l'échelle atomique ^[132]. La dernière étape consiste à introduire l'échantillon dans le réacteur et à le chauffer au-delà de 800°C pour obtenir une surface de Si(111) complètement désoxydée et reconstruite 7×7 ^[133,134].

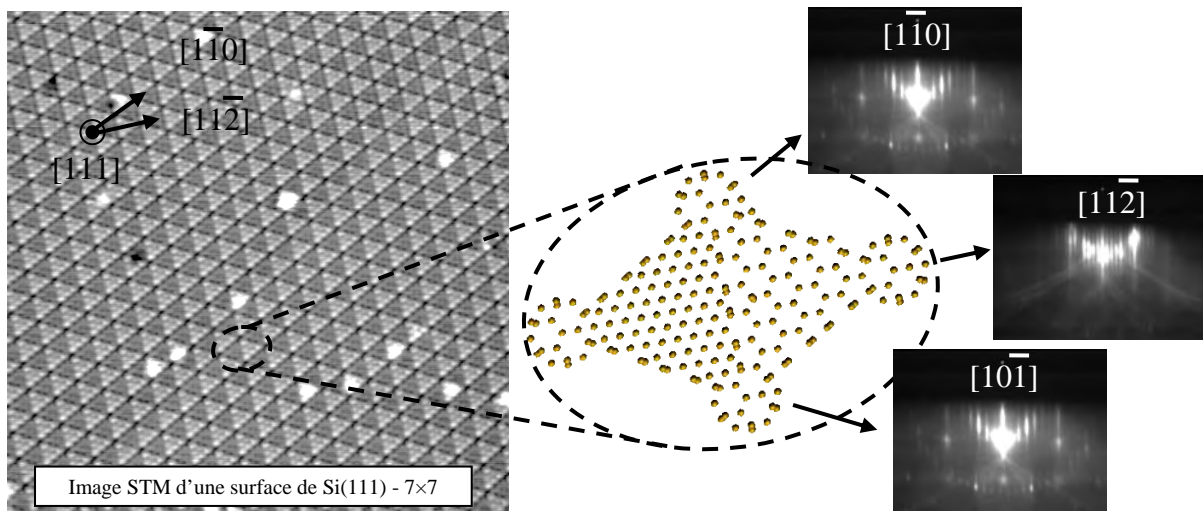


Figure IV.3 : Image STM d'une surface de Si(111) reconstruite 7×7 ^[137] et diagrammes RHEED observés après préparation du substrat suivant les deux azimuts d'observation {110} et {112} que nous avons réalisés sur des surfaces équivalentes.

Cette reconstruction 7×7 du Si(111) provient de la formation de dimères de silicium en surface ^[135,136]. Les lignes de Kikuchi, observées en RHEED suivant tous les azimuts, attestent de la très bonne qualité et de la planéité de la surface de départ. La figure IV.3 montre une image STM d'une surface de Si(111) dimérisée extraite de la littérature ^[137] et les diagrammes RHEED associés selon les différents azimuts que nous avons mesurés. Les clichés RHEED

présentent une reconstruction $\times 7$ suivant l'azimut $[1\bar{1}0]$ et également une reconstruction $\times 7$ suivant l'azimut $[11\bar{2}]$ à 30° du précédent.

IV.3.2) Evolution des diagrammes RHEED pendant la croissance

Les conditions de croissance de Gd_2O_3 sont une température de $700^\circ C$, une pression partielle d'oxygène de 1.10^{-7} Torr et une vitesse de croissance $V_G = 4 \text{ \AA} \cdot \text{min}^{-1}$. La figure IV.4 montre les diagrammes RHEED avant ((a) et (b)) et après croissance d'une couche de 4 nm de Gd_2O_3 ((c) et (d)) suivant les azimuts $[11\bar{2}]$ et $[1\bar{1}0]$.

Les clichés de diffraction de la surface de Gd_2O_3 présentent des raies de diffraction très intenses, ce qui atteste de la très bonne qualité cristalline de la couche. On observe également une reconstruction 4×4 (indiquée par des flèches sur les diagrammes) de la surface de l'oxyde. Les analyses RHEED montrent que la croissance de Gd_2O_3 sur silicium orienté (111) est monocristalline et que le front de croissance reste bidimensionnel pendant le dépôt.

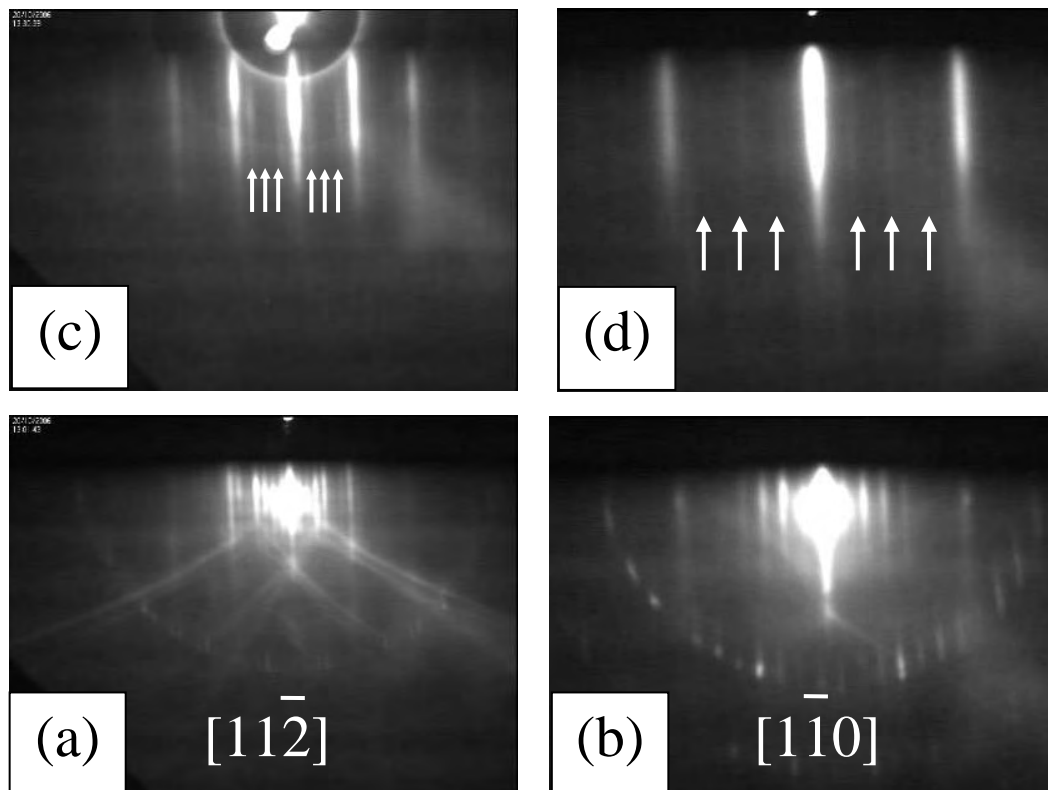


Figure IV.4 : Diagrammes RHEED suivant les azimuts $[11\bar{2}]$ et $[1\bar{1}0]$: surface de Si(111) avant croissance (reconstruction 7×7 : (a) et (b)), et après croissance de 4 nm de Gd_2O_3 (reconstruction 4×4 (c) & (d)).

IV.3.3) Etude de la cristallinité par TEM

Des analyses TEM ont été menées, par L. Largeau et G. Patriarche du LPN, pour étudier la qualité structurale des couches monocristallines de Gd_2O_3 épitaxiées sur Si(111). Une image TEM en coupe transverse d'une couche de Gd_2O_3 /Si(111) est présentée sur la figure IV.5(a).

Cette image confirme la très bonne qualité cristalline du film de Gd_2O_3 : on distingue très clairement les plans atomiques (111) de l'oxyde sur le cliché. Les plans (111) horizontaux de Gd_2O_3 sont alignés avec les plans (111) horizontaux du substrat de silicium. De la coupe transverse TEM, on peut déduire la relation d'épitaxie entre Gd_2O_3 et Si définie par $[\bar{1}10]Gd_2O_3(111)//[1\bar{1}0]Si(111)$. Cela correspond à la superposition d'une cellule unitaire (C.U.) de Gd_2O_3 et de deux cellules unitaires de Si. On remarque que la relation d'épitaxie dans le plan est de type $[\bar{1}10]_{Gd_2O_3}/[1\bar{1}0]_{Si}$, ce qui conduit à un effet miroir entre les plans (111) de l'oxyde et du Si comme illustré sur la figure IV.5. L'interface Si- Gd_2O_3 est abrupte à l'échelle atomique et continue (aucune présence de trous liés aux phénomènes de gravure thermique - cf. chap. V). Ni silicates, ni SiO_2 ne se sont formés à l'interface.

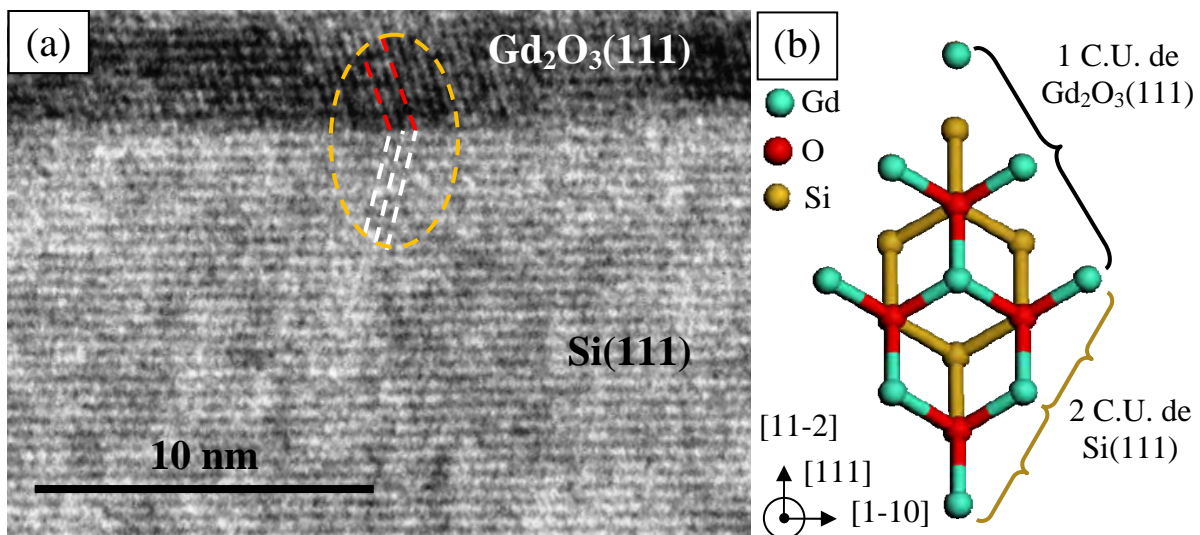


Figure IV.5 : (a) Image TEM en coupe transverse de l'hétérostructure $Gd_2O_3(111)/Si(111)$ montrant une interface abrupte (b) illustration de la relation d'épitaxie de la maille de $Gd_2O_3(111)$ cube-sur-cube en « un-pour-deux » sur Si(111).

IV.3.4) Conclusion

Sur silicium orienté (111), nous avons obtenu des couches épitaxiées de Gd_2O_3 orientées (111). Ces couches présentent une excellente qualité cristalline. La relation d'épitaxie entre Gd_2O_3 et Si est définie par $[\bar{1}10]Gd_2O_3(111)//[1\bar{1}0]Si(111)$ (1 C.U. de Gd_2O_3 pour 2 C.U. de Si) et la croissance est monodomaine.

IV.4) Croissance de Gd_2O_3 sur Si(001)

Sur substrat Si(001), la croissance de Gd_2O_3 est plus complexe que sur Si(111), comme nous allons le voir dans cette partie. Les substrats de Si(001) sont préparés comme décrits précédemment. Après un recuit sous vide, le substrat présente à 500°C une surface reconstruite 2×1 ^[113,114] avec des lignes de Kikuchi (figures IV.6(a) et (b)). Les conditions d'élaboration optimales définies lors de la croissance de Gd_2O_3 sur Si(111) ont été conservées, c'est-à-dire une température de croissance de 700°C sous une pression d'oxygène minimale de 1.10^{-7} Torr et une vitesse de croissance $V_G = 4 \text{ \AA} \cdot \text{min}^{-1}$.

IV.4.1) Evolution du diagramme RHEED pendant la croissance

La figure IV.6 montre les clichés RHEED de la surface de Si(001) suivant les azimuts [110] et [100] avant la croissance (figures IV.6(a) et (b)), après la croissance de la première monocouche de Gd_2O_3 (figures IV.6(c) et (d)) et après la croissance d'un film de 7 nm de Gd_2O_3 (figures IV.6(e) et (f)).

Tout d'abord, l'analyse RHEED montre que la surface de Si(001) reconstruite 2×1 évolue progressivement durant l'étape initiale de la croissance de Gd_2O_3 vers une reconstruction de surface 3×1 . On observe clairement sur le diagramme RHEED suivant l'azimut [110] l'apparition de raies d'ordre fractionnaire aux tiers de la distance entre les raies d'ordre entier. Ensuite, lorsque la croissance continue, les diagrammes RHEED présentent, à partir de 1 nm, dans les directions [110] des « doubles taches » de diffraction de chaque côté de la raie centrale (0,0), notées (i) et (ii) dans la figure IV.6(e), et une reconstruction $\times 4$ suivant l'azimut $[100]_{Si}$.

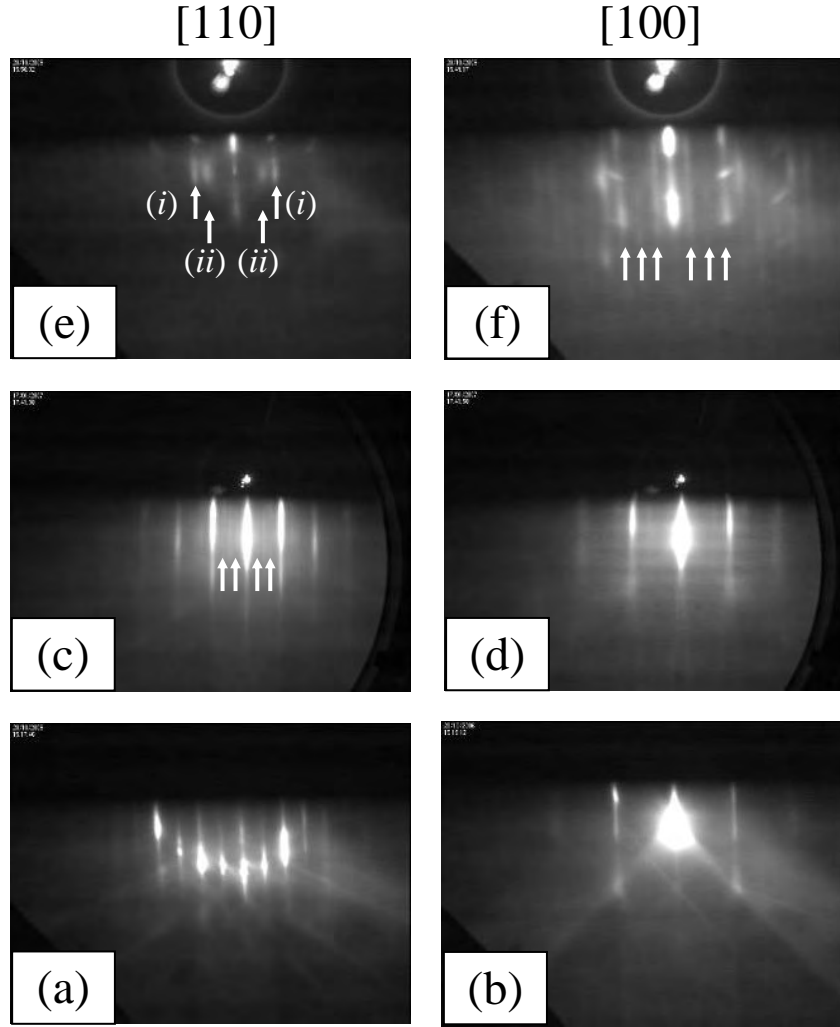


Figure IV.6 : Diagrammes RHEED suivant les azimuts $[110]$ et $[100]$ de la surface de $Si(001)$ avant la croissance ((a) et (b)), après la croissance de la première monocouche de Gd_2O_3 ((c) et (d)) et après la croissance d'un film de 7 nm de Gd_2O_3 ((e) et (f)).

Les « doubles taches » de diffraction observées sur la figure IV.6(e) définissent deux paramètres de surface différents. Le premier (i), proche de celui du substrat de Si, correspond à la distance $\frac{a_{Si}\sqrt{2}}{2}$ soit environ $\frac{a_{Gd_2O_3}\sqrt{2}}{4}$, et le second (ii) est $\sqrt{2}$ fois plus grand et vaut donc a_{Si} , soit environ $\frac{a_{Gd_2O_3}}{2}$. La présence de deux paramètres de surface différents suivant le même azimut indique une croissance bidomaine de $Gd_2O_3/Si(001)$.

IV.4.2) Analyses XPS

Afin de pouvoir caractériser l'interface Gd_2O_3/Si , des expériences XPS ont été réalisées. La figure IV.7 présente les spectres des niveaux de cœur Si 2p de deux échantillons de $Gd_2O_3/Si(001)$ ayant des épaisseurs différentes. Le spectre (a) correspond à une hétérostructure de 7 nm de Gd_2O_3 épitaxiée sur Si(001). A l'énergie de liaison 99,2 eV, on trouve le pic correspondant au silicium élémentaire (état Si^0). On observe clairement un pic secondaire à 102,1 eV, ce qui indique la présence d'une fine couche interfaciale de silicate. Son épaisseur est de l'ordre de 1 nm. Le spectre (b) correspond lui à un film très fin (0,5 nm) de $Gd_2O_3/Si(001)$ lorsque l'on observe la reconstruction de surface 3×1 . On remarque sur cette courbe un pic peu marqué à 102 eV caractéristique de la présence d'une couche de silicate d'épaisseur égale à environ 0,5 nm.

Ces résultats indiquent que la couche de silicate interfacial se forme essentiellement pendant la croissance de Gd_2O_3 sur Si(001). Ce pic est présent sur les spectres XPS d'échantillons épitaxiés dans toute la gamme de température permettant d'obtenir des couches cristallines de Gd_2O_3 sur Si(001), c'est-à-dire de 550°C à 750°C.

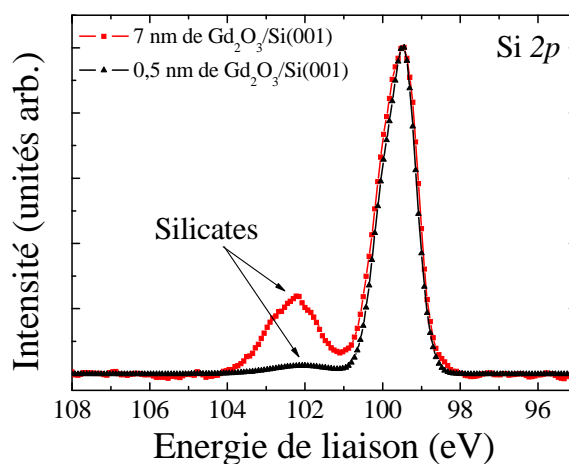


Figure IV.7 : Niveau de cœur Si 2p d'une couche de $Gd_2O_3(110)$ sur Si(001) montrant la formation de silicate à l'interface.

Il apparaît donc que la croissance de Gd_2O_3 sur Si orienté (001) commence par la formation d'une très fine couche de silicate cristallin et reconstruit. Puis, au-dessus de ce silicate, la couche monocristalline de Gd_2O_3 peut se former et croître, tandis que la couche de silicate continue à croître en épaisseur pendant le dépôt. La réduction de la température de croissance n'élimine pas l'existence du silicate interfacial mais dégrade la qualité cristalline du film de Gd_2O_3 .

IV.4.3) Analyse de la cristallinité par XRD (synchrotron)

Pour étudier les propriétés structurales de l'oxyde, des analyses XRD ont été réalisées sur deux échantillons de 7 nm et 16 nm de $Gd_2O_3/Si(001)$. Un spectre de diffraction X θ - 2θ de l'échantillon de 16 nm est présenté sur la figure IV.8(a).

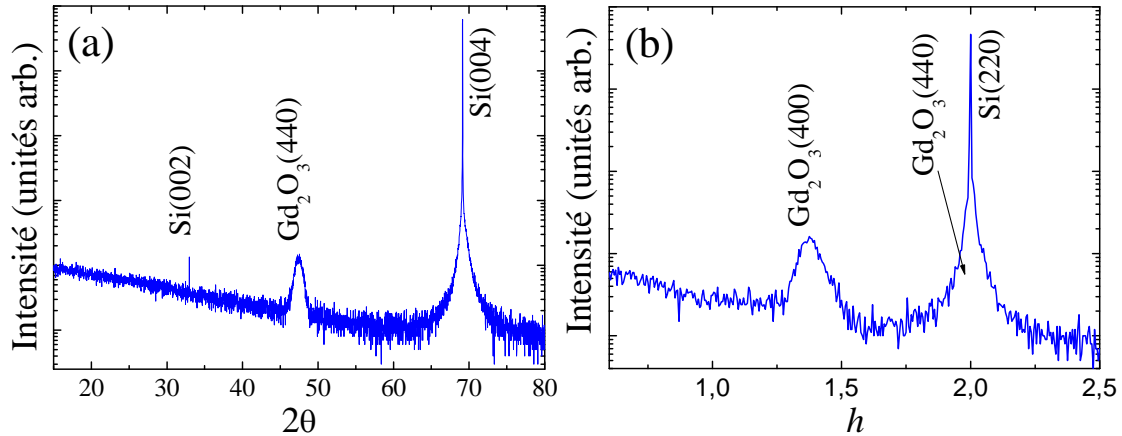


Figure IV.8 : (a) Scan θ - 2θ à la normale de l'échantillon de $Gd_2O_3/Si(001)$ et (b) spectre de diffraction X dans le plan suivant la direction $[110]$ du silicium.

Les pics centrés à $2\theta = 32,97^\circ$ et $2\theta = 69,14^\circ$ correspondent respectivement aux réflexions 002 et 004 du substrat de Si(001). Sur le spectre, on observe un pic large centré à $2\theta = 47,45^\circ$ qui est attribué à la diffraction des plans (440) du film épitaxié de Gd_2O_3 . Cette première analyse confirme que le film de Gd_2O_3 est monocristallin et qu'il croît en alignant ses plans (110) parallèlement aux plans (001) de la surface de silicium. Du spectre de diffraction θ - 2θ , on peut remonter à la valeur du paramètre de maille hors du plan de la couche de Gd_2O_3 (d'une épaisseur de 16 nm) estimée à $a_{\perp}^{Gd_2O_3} = 10,84 \pm 0,01 \text{ \AA}$, qui est à 2 % près la valeur du paramètre de maille de Gd_2O_3 massif, ce qui signifie que le film de Gd_2O_3 est quasi relaxé.

Des analyses X ont également été menées sur l'échantillon plus fin ($e = 7 \text{ nm}$) au synchrotron avec l'aide de V. Favre-Nicolin sur la ligne BM32 de l'ESRF. Ces expériences de rayonnement synchrotron sont de la diffraction de surface, où le faisceau (de longueur d'onde $\lambda = 1,2275 \text{ \AA}$) arrive et repart avec un angle faible (de l'ordre de grandeur de l'angle critique du matériau) afin d'amplifier l'importance relative des matériaux à la surface. La figure IV.8(b) montre un spectre de diffraction dans le plan suivant la direction $[110]$ du Si(001) (h représente l'indice de Miller dans le réseau réciproque). Centré à $h = 2$, on trouve un pic très

intense qui est la composante $(220)_{Si}$ provenant du substrat. On observe également un large pic centré à $h = 1,37$: il correspond à la diffraction des plans (400) de la couche de Gd_2O_3 . On obtient donc une relation d'épitaxie pour le Gd_2O_3 sur $Si(001)$ définie par $[100]Gd_2O_3(110)//[110]Si(001)$.

La croissance d'oxydes binaires de terre-rares (Gd_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Y_2O_3) sur substrats semi-conducteurs (Si ^[53,54,60,,138,139], Ge ^[140] et $GaAs$ ^[141]) a déjà été rapportée dans la littérature. Ces oxydes donnent lieu lors de leur croissance sur des surfaces (001) à deux domaines orientés (110) orthogonaux. C'est la rotation des dimères, de 90° à chaque marche du substrat, qui est à l'origine de cette croissance bidomaine ^[59]. La seconde composante de la couche épitaxiée de Gd_2O_3 - la réflexion $(440)_{Gd_2O_3}$ - se trouve dans le pied du pic $(220)_{Si}$ à $h = 1,99$. Les relations d'épitaxie avec le Si des deux domaines de Gd_2O_3 sont définies par $[110]Gd_2O_3(110)//[110]Si(001)$ (domaine $\Delta 1$), et $[100]Gd_2O_3(110)//[110]Si(001)$ (domaine $\Delta 2$). Connaissant cette disposition des domaines orthogonaux de $Gd_2O_3(110)$, on peut réaliser un schéma de l'espace réciproque et projeter toutes les réflexions de Bragg propres à chaque domaine épitaxié. Ceci est présenté sur la figure IV.9.

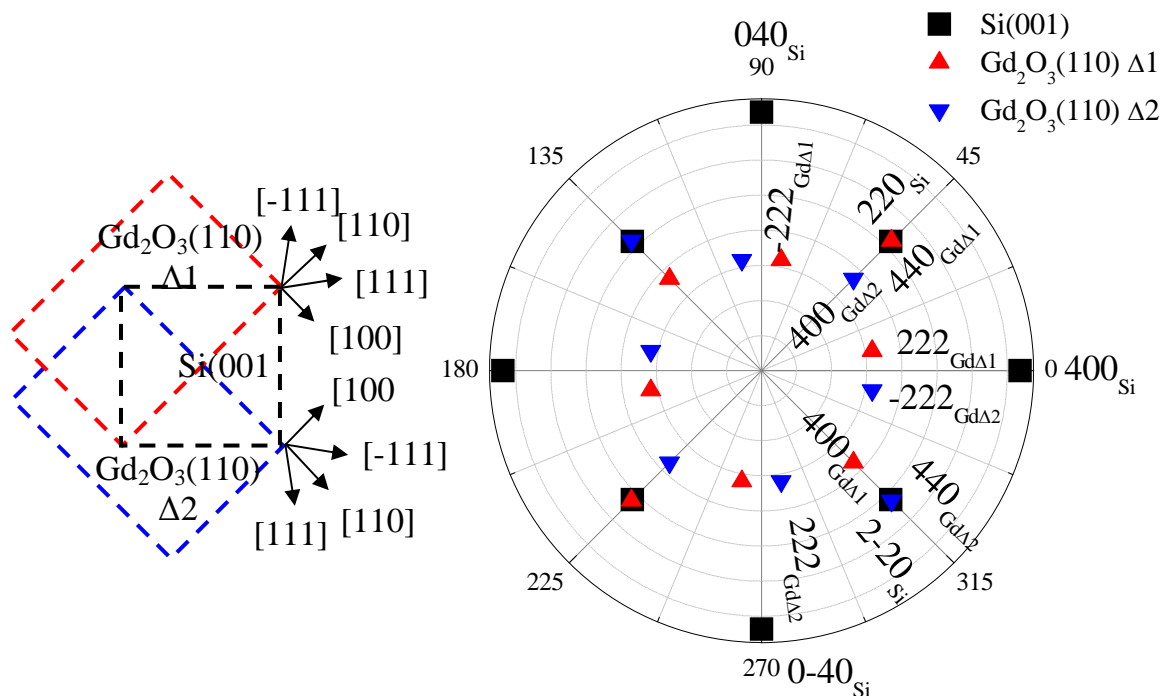


Figure IV.9 : Projection dans le plan des réflexions de Bragg propres à chaque domaine de Gd_2O_3 épitaxié.

Sur cette figure, on observe les taches de diffraction 400 et 220 du substrat de $Si(001)$ (■). On retrouve également dans le plan les réflexions 400, 440 et 222 correspondant aux

domaines $\Delta 1$ (\blacktriangle) et $\Delta 2$ (\blacktriangledown) du Gd_2O_3 . Les réflexions 400 et 440 du Gd_2O_3 sont présentes suivant la direction $[110]_{Si}$. Les deux taches de diffraction de ces familles alignées à la même réflexion 220_{Si} n'appartiennent pas au même domaine.

Sur le spectre de diffraction X de la figure IV.8(b) dans la direction $[110]_{Si}$, il n'a pas été possible de différencier clairement la réflexion 440 du film cristallin de Gd_2O_3 de la réflexion 220 du substrat de silicium. Afin de pouvoir mettre clairement en évidence le caractère bidomaine du Gd_2O_3 , une cartographie dans le plan de croissance, en incidence rasante, a été réalisée au synchrotron (figure IV.10). Cette figure présente aux coordonnées $[1,72 \ 0,28 \ 0]$ un pic étendu et très intense, attribué à la réflexion de Bragg 222 du domaine $\Delta 1$ de $Gd_2O_3(110)$. Aux coordonnées $[1,72 \ -0,28 \ 0]$, on distingue une tache identique correspondant cette fois à la réflexion de Bragg $\bar{2}22$ du second domaine $\Delta 2$ du film épitaxié de $Gd_2O_3(110)$. Le paramètre de maille du Gd_2O_3 dans le plan, extrait de la position des réflexions 222 sur cartographie, vaut $a_{\parallel}^{Gd_2O_3} = 10,89 \pm 0,01 \text{ \AA}$; ce qui indique que cette couche de 7 nm est quasi-pseudomorphe au substrat de Si.

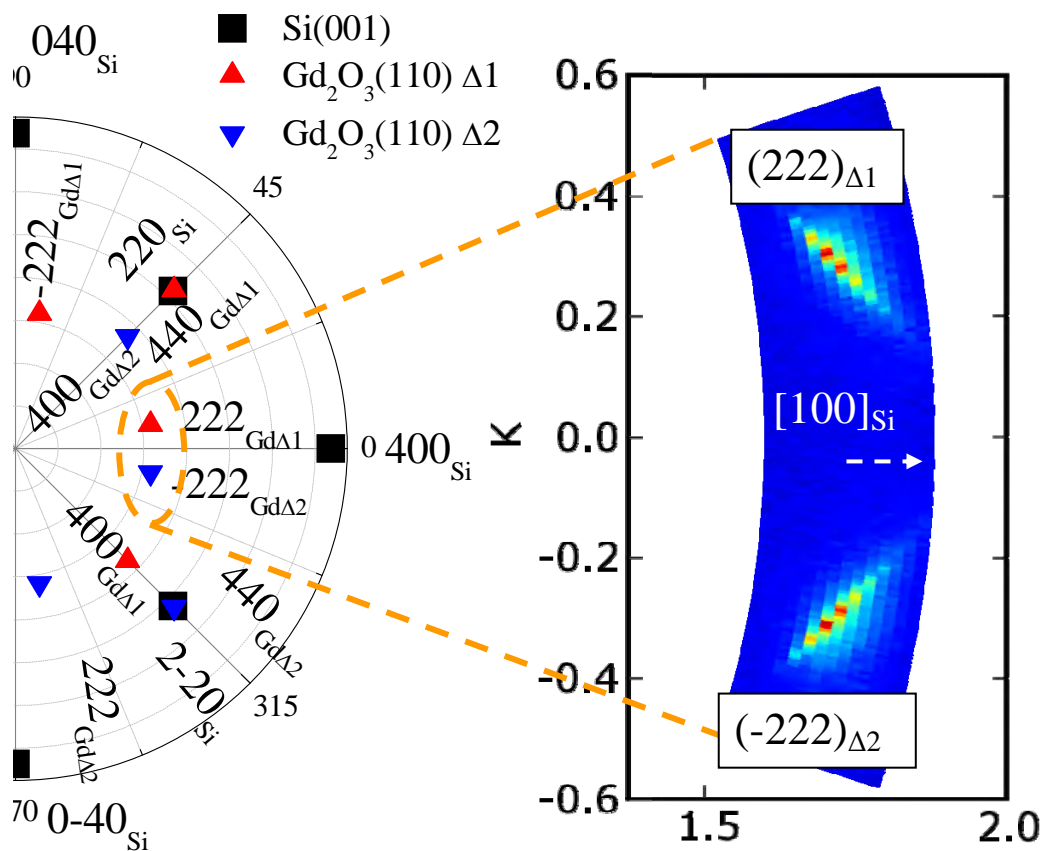


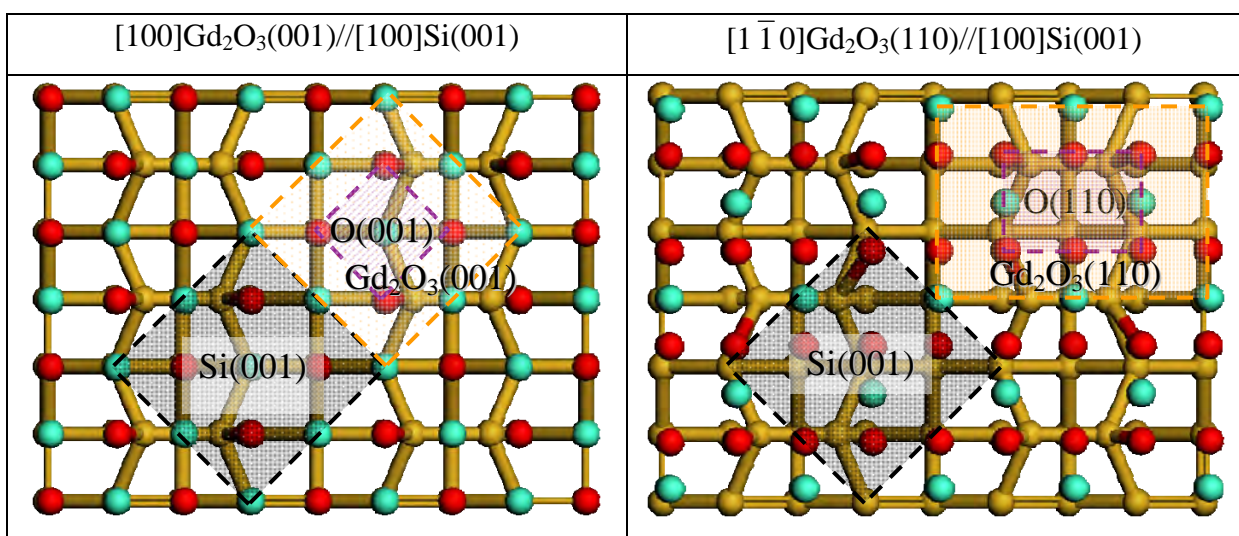
Figure IV.10 : Cartographie dans l'espace réciproque d'une couche de 7 nm de $Gd_2O_3(110)/Si(001)$.

Les deux réflexions (222) de chaque domaine présentent une intensité équivalente, ce qui indique que les deux domaines de Gd_2O_3 couvrent une proportion équivalente de la surface de Si(001). On remarque également l'élongation anisotrope dans le plan de chaque tache de diffraction qui sera discutée dans la suite.

IV.4.4) Discussion

Les résultats présentés précédemment indiquent que la maille de Gd_2O_3 est orientée (110) sur la surface Si(001) du substrat. Comme le paramètre de maille du Gd_2O_3 est très proche de deux fois celui du silicium, on aurait pu s'attendre à avoir une relation d'épitaxie de type cube-sur-cube. Cependant, à l'interface silicium-oxyde, les liaisons sont de type Si-O-Gd et c'est donc la conformation du sous-réseau d'oxygène de l'oxyde qui définit l'orientation cristalline de l'oxyde sur Si.

Afin d'essayer d'illustrer et comprendre ce comportement, nous avons comparé - sans considérer le silicate qui se forme à l'interface - par une unité de surface de Si(001) - 2×1 (soit $S = 5,431 \text{ \AA} \times 5,431 \text{ \AA} = 29,5 \text{ \AA}^2$), le rapport entre le nombre de liaisons Si-O satisfaites et le nombre de liaisons d'O ou de Si pendantes dans les deux configurations possibles : $[100]Gd_2O_3(001)//[100]Si(001)$ et $[1\bar{1}0]Gd_2O_3(110)//[100]Si(001)$. Nous faisons l'hypothèse que les dimères de silicium sont conservés. Les observations sont reportées dans la figure IV.11.



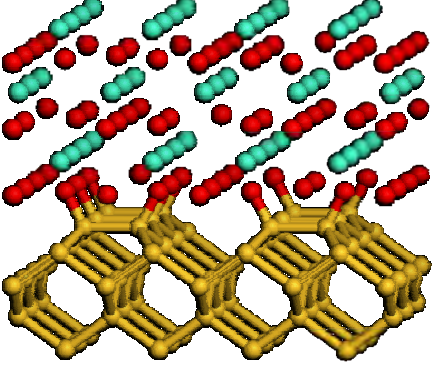
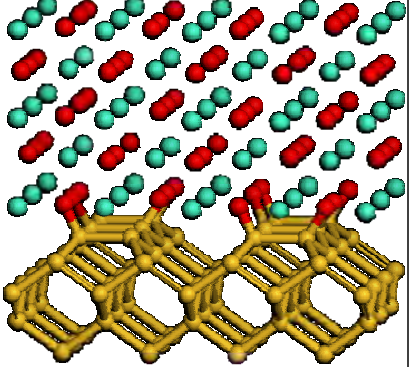
	
Nombre de liaisons Si-O satisfaites : 1,6	Nombre de liaisons Si-O satisfaites : 1,6
Nombre de liaisons pendantes : 3	Nombre de liaisons pendantes : 0,6
$R_{(Si-O)/O\&Si_pend} = 0,53$	$R_{(Si-O)/O\&Si_pend} = 2,6$

Figure IV.11 : Comparaison entre les deux possibilités de disposer la maille de Gd_2O_3 sur $Si(001)$, les nombres de liaisons sont rapportés par unité de surface S .

Il apparaît clairement d'après cette figure que la croissance $(110)//(001)$ permet de minimiser la quantité de liaisons pendantes d'oxygène et de silicium à l'interface et donc de minimiser l'énergie d'interface par rapport à une croissance $(001)//(001)$. De plus, d'un point de vue cristallographique, le sous-réseau d'oxygène du Gd_2O_3 , dans la direction $[110]$, coïncide avec celui du Si (désaccord de maille de -0,44 %). Et dans la direction orthogonale $[1\bar{1}0]$, il existe une relation d'épitaxie favorable définie par 3 mailles de sous-réseau d'oxygène de Gd_2O_3 pour 2 mailles de Si, comme représenté sur la figure IV.12.

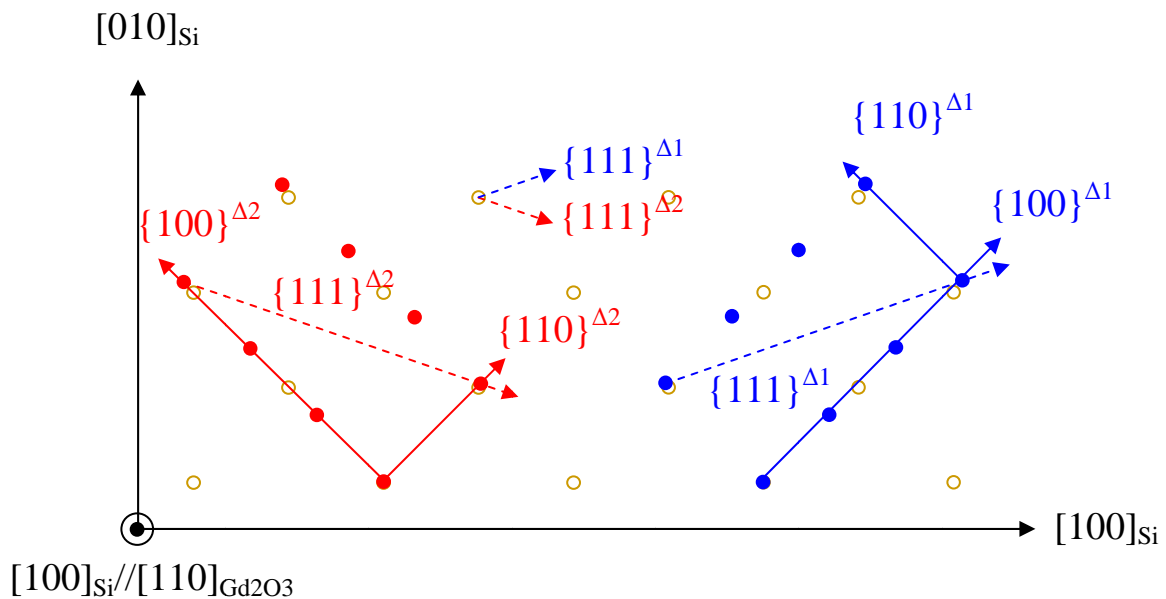


Figure IV.12 : Illustration de la disposition des sous-réseaux d'oxygène (110) orthogonaux lors de la croissance de Gd_2O_3 sur $Si(001)$.

Cette disposition des plans (110) de Gd_2O_3 conduit alors à une contrainte anisotrope de l'oxyde. Le désaccord de maille entre Gd_2O_3 et Si est de -0,44 % suivant la direction $[110]_{Gd_2O_3}$ et dépasse les 5,6 % suivant la direction $[100]_{Gd_2O_3}$ (orthogonale à la précédente dans un plan (110)) lors de l'adaptation de 3 mailles de sous-réseau d'oxygène à 2 mailles de Si. L'alignement des plans $(110)_{Gd_2O_3}$ va donc satisfaire un maximum de liaisons Si-O tout en minimisant le désaccord paramétrique par l'existence de relations de coïncidence entre le sous-réseau d'oxygène et celui du silicium.

Cette anisotropie de contrainte peut expliquer la forme des taches de diffraction plus ou moins étirées dans des directions orthogonales. La figure IV.13 montre une cartographie de l'espace réciproque centrée autour d'une réflexion de Bragg 400 d'un des deux domaines de Gd_2O_3 . La tache est bien plus étirée selon la direction $[100]_{Gd_2O_3}$ que dans la direction $[110]_{Gd_2O_3}$ orthogonale du fait du désaccord paramétrique plus fort selon $[100]$ que selon $[110]$. Ce type de raisonnement permet également d'interpréter l'élongation des taches (222) du Gd_2O_3 sur la figure IV.10.

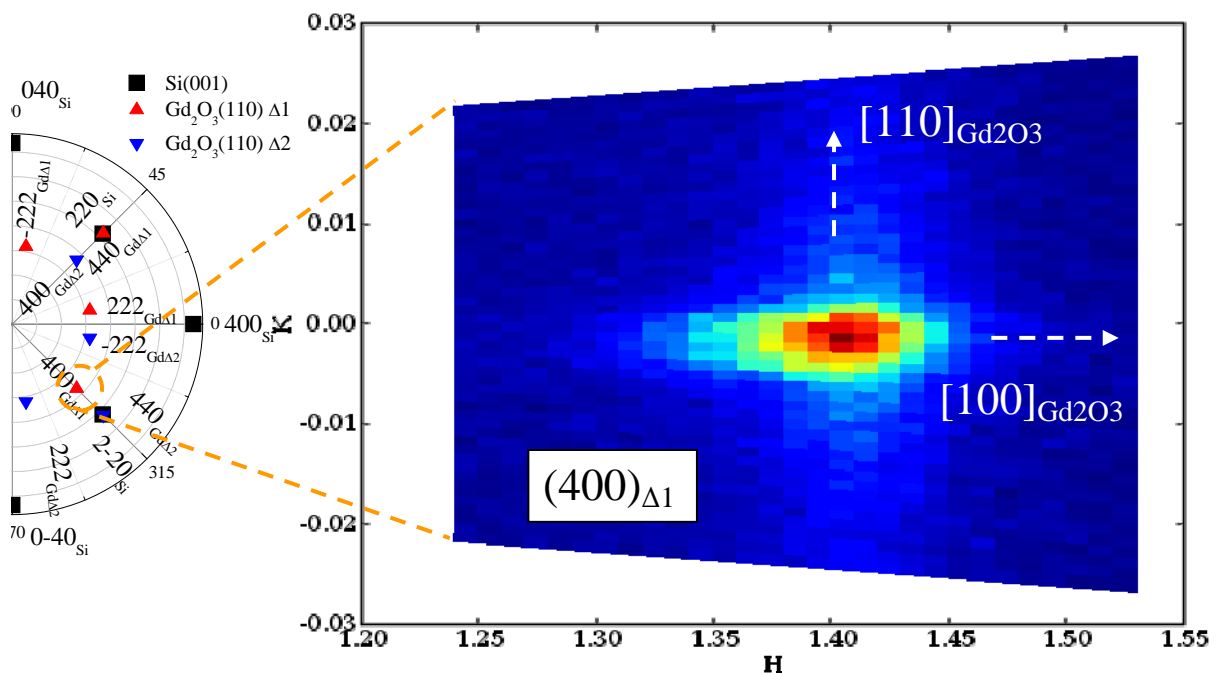


Figure IV.13 : Effet de l'anisotropie de contrainte différente dans les directions orthogonales

IV.4.5) Conclusion

Sur Si(001), l'oxyde Gd_2O_3 croît à des températures de 700°C de manière monocristalline entraînant la formation d'une couche interfaciale de silicate. Il a été montré par diffraction de rayons X que le Gd_2O_3 s'építaxie en alignant ses plans (110) parallèlement aux plans (001) du substrat et donne lieu à une croissance bidomaine. Cette relation d'építaxie peut-être expliquée par la minimisation de l'énergie d'interface dans cette configuration. L'origine de la croissance bidomaine de $Gd_2O_3(110)$ sur Si(001) provient de la rotation des dimères de silicium de 90° à chaque marche.

IV.5) Croissance de Gd_2O_3 sur Si(001) vicinal

IV.5.1) Substrat de Si(001) 6° off [110]

Pour les applications CMOS visées, l'existence de deux domaines dans la couche d'oxyde pourrait favoriser la conduction à travers les défauts de type joint de grains et donc nuire aux propriétés électriques du système. Une solution alternative pour éviter la croissance bidomaine dans le cas du Gd_2O_3 est d'effectuer la croissance sur une surface initiale de Si(001) ne présentant qu'une seule orientation de dimères. La solution la plus efficace et la plus facile à mettre en œuvre est l'utilisation d'un substrat vicinal désorienté d'au moins 6° suivant la direction [110] du silicium. En effet, un recuit à haute température du substrat vicinal ($T_a > 950^\circ\text{C}$), par exemple lors de la phase de désoxydation, permet d'obtenir des doubles marches de silicium ^[142,143,144]. La surface n'est alors recouverte que d'une seule orientation des dimères de Si et les terrasses ainsi obtenues sont deux fois plus grandes et possèdent une hauteur entre chaque marche de Si doublée ($h = a_{Si}/2$), comme illustré sur la figure IV.14 ^[145]. La dimension d'une terrasse l est liée à la désorientation α par la formule suivante :

$$l = \frac{a_{Si}}{4 \tan(\alpha)}$$

Pour une désorientation de 6°, la longueur des plateaux est de 1,3 nm, pour une surface composée de simples marches (ou monomarches), et de 2,6 nm pour une surface composée de doubles marches (ou bimarches).

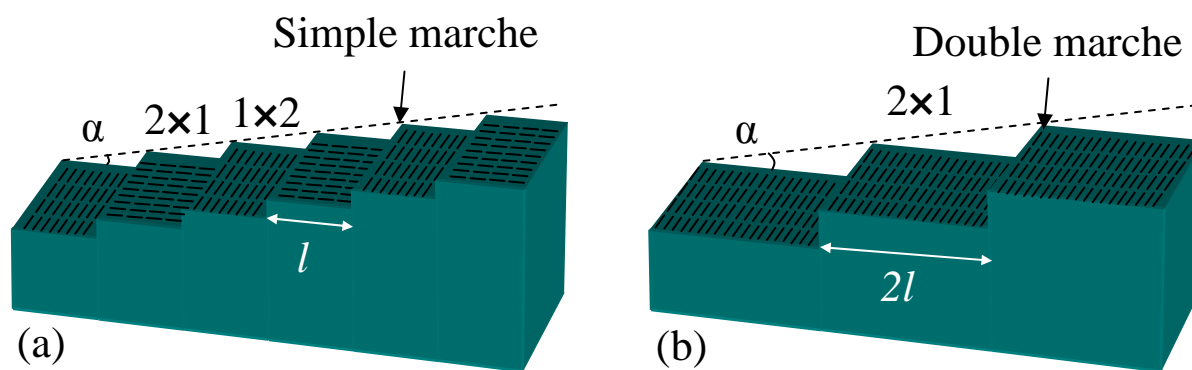


Figure IV.14 : Schéma d'une surface de Si(001) vicinale 6° off [110] avec une structure (a) simples marches et (b) doubles marches. La désorientation de surface α est directement liée à la longueur des terrasses

IV.5.2) Evolution du RHEED au cours de la croissance

Les conditions de croissance de Gd_2O_3 sur Si(001) désorienté de 6° sont les suivantes : température de croissance de $700^\circ C$, pression partielle d'oxygène de 1.10^{-7} Torr et vitesse de croissance $V_G = 4 \text{ \AA} \cdot \text{min}^{-1}$. La figure IV.15 montre les clichés RHEED suivant les azimuts [110], [100] et $[1\bar{1}0]$ de la surface vicinale de Si(001) avant croissance (figures IV.15(a), (b) et (c)), après la croissance de la première demi-monocouche de Gd_2O_3 (figures IV.15(d), (e) et (f)) et après la croissance d'un film de 4 nm de Gd_2O_3 (figures IV.15(g), (h) et (i)).

Tout d'abord, l'analyse RHEED montre que, après un recuit sous vide de deux heures à $950^\circ C$, la surface de Si(001) vicinale diffère largement d'une surface de Si(001) nominale. On observe toujours suivant la direction [110] et [100] la reconstruction 2×1 . Suivant l'azimut orthogonal $[1\bar{1}0]$, on ne trouve qu'une très légère reconstruction $\times 2$ (figure IV.15(c)). Ceci montre que la quasi-totalité de la surface de Si(001) présente des dimères orientés suivant une direction préférentielle.

La croissance du Gd_2O_3 se déroule dans les mêmes conditions que celles décrites dans le paragraphe précédent. Le diagramme RHEED évolue progressivement vers la reconstruction de surface 3×1 durant l'étape initiale de la croissance de Gd_2O_3 . On observe sur le diagramme RHEED suivant l'azimut [110] l'apparition de raies d'ordre fractionnaire aux tiers de la distance d'ordre entier (indiquées par des flèches sur le cliché de diffraction). Par contre, à 90° de cet azimut, on ne trouve aucune reconstruction de surface.

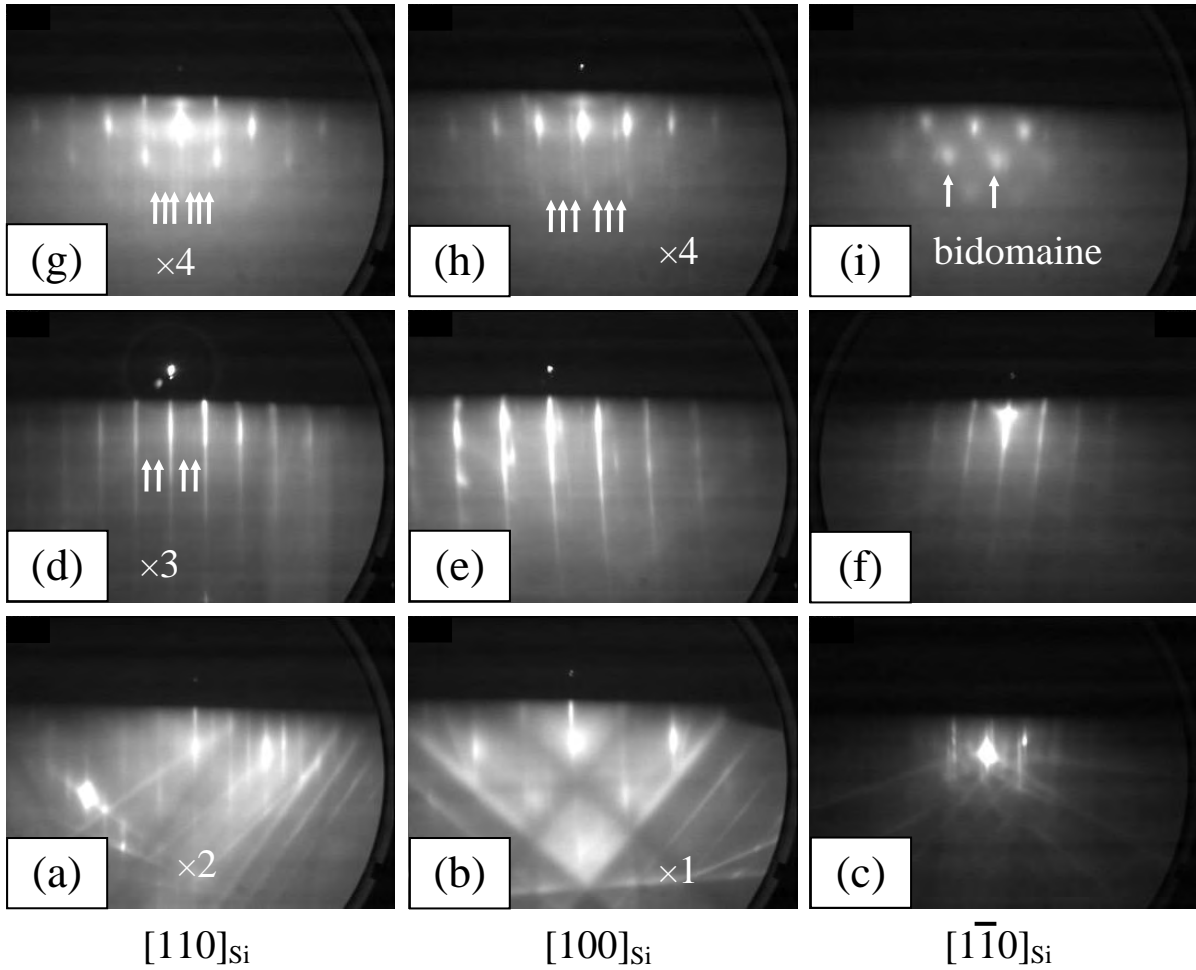


Figure IV.15 : Diagrammes RHEED suivant les directions $[110]_{Si}$, $[100]_{Si}$ et $[1\bar{1}0]_{Si}$ lors de la croissance de Gd_2O_3 sur $Si(001)$ désorienté de 6° . Surface du silicium avant croissance ((a) à (c)), après la croissance d'une demi-monocouche de Gd_2O_3 ((d) à (f)) et après la croissance d'un film de 4 nm de Gd_2O_3 ((g) à (i)).

Lorsque la croissance continue, les diagrammes RHEED ne présentent plus dans la direction $[110]$ les doubles taches de diffraction de chaque côté de la raie centrale (0,0) que nous avons observées sur substrat nominal. On trouve des raies de diffraction fines et intenses, suivant les azimuts $[110]$ et $[100]$, indiquant une bonne qualité cristalline de la couche de Gd_2O_3 . On remarque aussi l'apparition d'une reconstruction de surface $\times 4$ suivant ces deux mêmes azimuts. Selon l'azimut $[1\bar{1}0]$, on retrouve, mais très faiblement, la signature de la croissance bidomaine de Gd_2O_3 qui est caractérisée par la présence de doubles taches de diffraction.

IV.5.3) Analyse par XRD au synchrotron

Des expériences de diffraction de surface de rayon X ont été réalisées, sur la ligne BM32 du synchrotron de Grenoble (ESRF), sur une hétérostructure de Gd_2O_3 épitaxiée sur un substrat désorienté de Si(001) de 6° dans la direction [110]. Le spectre de diffraction X θ - 2θ est identique à celui présenté sur la figure IV.8(a), ce qui indique que l'oxyde est un monocristal et que la couche de Gd_2O_3 est orientée (110) sur le substrat de Si(001) vicinal. La figure IV.16 montre deux spectres de diffraction X dans le plan, relevés dans les deux directions orthogonales $[220]$ et $[2\bar{2}0]$ du substrat de silicium. Les pics centrés à $h = k = 1,387$ (où h et k représentent les indices de Miller dans le réseau réciproque) correspondent à la diffraction des plans (400) de chaque domaine de $Gd_2O_3(110)$. On remarque clairement, de la différence d'intensité entre les deux pics, la prédominance du domaine $\Delta 1$ par rapport au domaine orthogonal $\Delta 2$.

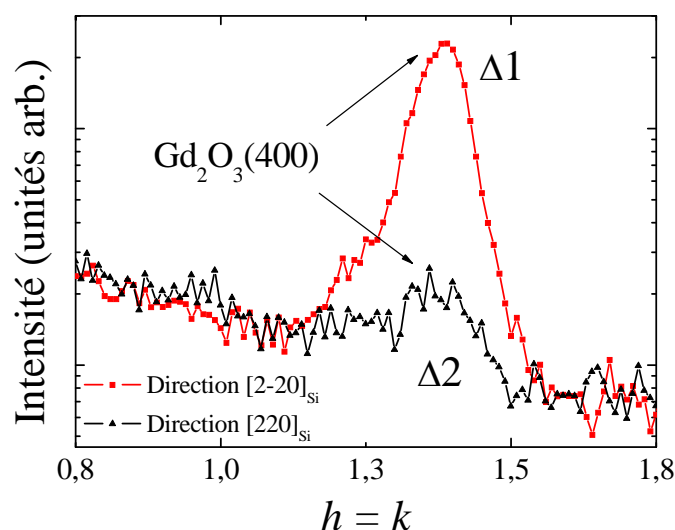


Figure IV.16 : Diagrammes de diffraction le long de la réflexion de Bragg 400 de Gd_2O_3 suivant deux directions orthogonales du substrat de silicium.

Un scan $(h\ k\ 0)$ de l'espace réciproque sondant, comme précédemment, les réflexions de Bragg 222 de Gd_2O_3 est présenté sur la figure IV.17. La cartographie ressemble à celle obtenue dans le cas d'une croissance de Gd_2O_3 épitaxié sur un substrat de Si(001) nominal sauf que dans le cas présent, la croissance de Gd_2O_3 est quasiment monodomaine : on retrouve aux coordonnées $[1,72\ 0,28\ 0]$ un pic étendu et très intense, attribué à la réflexion de Bragg 222 du domaine $\Delta 1$ de $Gd_2O_3(110)$. Ce pic de diffraction montre la forme caractéristique de l'anisotropie de contrainte dans le plan. On remarque que l'intensité de la

réflexion de Bragg $\bar{2}22$ du second domaine $\Delta 2$, aux coordonnées $[1,72 \ -0,28 \ 0]$, est faible. Le rapport d'intensité entre les deux pics relatifs à chaque domaine dépasse 60.

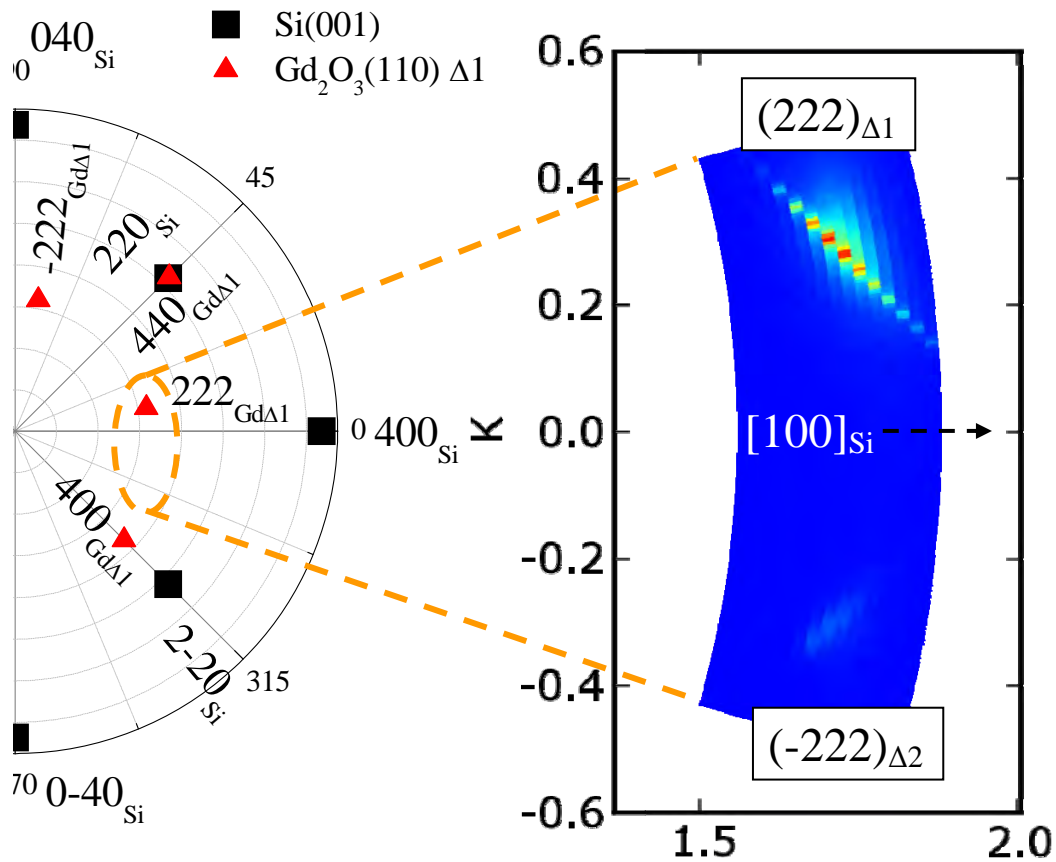


Figure IV.17 : Cartographie $(h k 0)$ de l'espace réciproque autour des réflexions (222) de $Gd_2O_3(110)$ épitaxié sur substrat de silicium désorienté.

Ceci confirme donc que la croissance du Gd_2O_3 selon deux domaines orthogonaux sur silicium nominal provient de la surface initiale du substrat qui présente deux orientations orthogonales de dimères de silicium. La formation de doubles marches à la surface d'un substrat de silicium désorienté rend la surface de $Si(001)$ isotrope et donne lieu à une croissance monodomaine de $Gd_2O_3(110)$. Le fait que la réflexion de Bragg $\bar{2}22$ du domaine $\Delta 2$ ne soit pas complètement éteinte dans la figure IV.17 indique que le processus de traitement thermique imposé au substrat de silicium avant la croissance de Gd_2O_3 n'a pas été suffisant, en temps ou en température, pour former des doubles marches sur toute la surface du substrat. Cependant, du ratio d'intensité des taches de réflexion, on peut remonter à la proportion de chaque domaine et on trouve que la surface est recouverte à 98,5 % par le domaine $\Delta 1$ et seulement à 1,5 % par le domaine $\Delta 2$.

IV.5.4) Conclusion

Dans les mêmes conditions de croissance que sur substrat nominal, des couches fines et monocristallines de Gd_2O_3 ont été épitaxiées sur substrats désorientés de Si(001). L'oxyde croît toujours en alignant ses plans (110) parallèlement aux plans (001) du Si pour les mêmes raisons de minimisation de l'énergie d'interface que sur substrat nominal. Par contre, avec un traitement thermique adapté, il est possible de former des doubles marches de silicium, ce qui permet d'obtenir une croissance monodomaine de $Gd_2O_3(110)$ sur Si(001).

IV.6) Bilan de la croissance de Gd_2O_3 sur Si

Malgré l'existence d'une croissance bidomaine sur Si(001), des résultats électriques très prometteurs ont été obtenus par le groupe de l'Université de Hanovre ^[60,61,128]. Avec un dépôt de 5,3 nm de $Gd_2O_3(110)$ sur Si, Osten et al. ont obtenu une valeur d'EOT inférieure à 1 nm et ce malgré la présence d'une très fine couche interfaciale de silicate ^[129]. Le système Gd_2O_3/Si est actuellement un des meilleurs candidats pour réaliser l'empilement CMOS épitaxié ^[62].

Chapitre V : CROISSANCE DE γ -Al₂O₃ SUR SUBSTRATS DE SILICIUM

Chapitre V : CROISSANCE DE γ-Al₂O₃ SUR SUBSTRATS DE SILICIUM	121
V.1) Introduction : l'oxyde d'aluminium γ-Al₂O₃	123
V.2) Considérations cristallographiques pour γ-Al₂O₃ sur Si(001)	124
V.3) Conditions de croissance d'Al₂O₃ sur Si	125
V.4) γ-Al₂O₃ / Si(111)	127
V.4.1) Evolution du diagramme RHEED pendant la croissance	127
V.4.2) Spectroscopie XPS et absorption infrarouge en incidence rasante	128
V.4.3) Analyse de la cristallinité par XRD	130
V.4.4) Analyse de la qualité structurale par TEM	132
V.4.5) Conclusion	134
V.5) γ-Al₂O₃ / Si(001)	135
V.5.1) Croissance	135
V.5.2) Spectroscopie XPS	136
V.5.3) Analyse de la qualité structurale par TEM	137
V.5.3.a) Coupe transverse	137
V.5.3.b) Vue plane	139
V.5.4) Analyse de l'interface d'Al ₂ O ₃ (001) par rayonnement synchrotron	142
V.5.5) Discussion	143
V.5.6) Conclusion	146
V.6) Vers des interfaces stables à base de γ-Al₂O₃(001)/Si(001)	147

V.1) Introduction : l'oxyde d'aluminium $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Compte tenu de l'impossibilité de pouvoir disposer d'oxydes épitaxiés sur silicium stables à hautes températures et sachant par contre que l'alumine est stable sur le silicium, nous avons recherché des conditions de croissance pour l'alumine cubique ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) sur le silicium (001) et (111). Ishida et al. ^[57] en avaient auparavant démontré la faisabilité sur Si(111). Notre idée était de voir s'il était possible d'utiliser cette alumine sous forme de couche mince interfaciale entre le silicium et un oxyde high- κ .

La forme thermodynamiquement stable de l'alumine est la phase α , de structure corindon. Bien qu'étant la seule phase existant à l'équilibre, celle-ci ne se forme qu'à très haute température ($T \geq 1300^\circ\text{C}$). Il existe à température ambiante un grand nombre de phases métastables, que l'on peut séparer en deux catégories selon qu'elles contiennent un réseau cubique face centré (CFC) ou hexagonal compact (HCP) d'ions oxygène. Cette dernière classe est la plus nombreuse ^[146] : outre la phase stable α (corindon), elle comprend les phases κ (orthorombique) et χ (hexagonale), mais aussi des phases monocliniques θ' , θ'' et λ . Le groupe des aluminés à réseau d'oxygène CFC comporte quatre polymorphes métastables : les phases θ (monoclinique), δ (tétraгонаle ou orthorombique selon les auteurs), γ et η (cubiques type spinelle). La structure $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ est la seule connue exactement parmi ces phases métastables. Les phases γ et η sont extrêmement proches, à tel point que la plupart des auteurs appellent $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ toute phase d'alumine cubique (figure V.1).

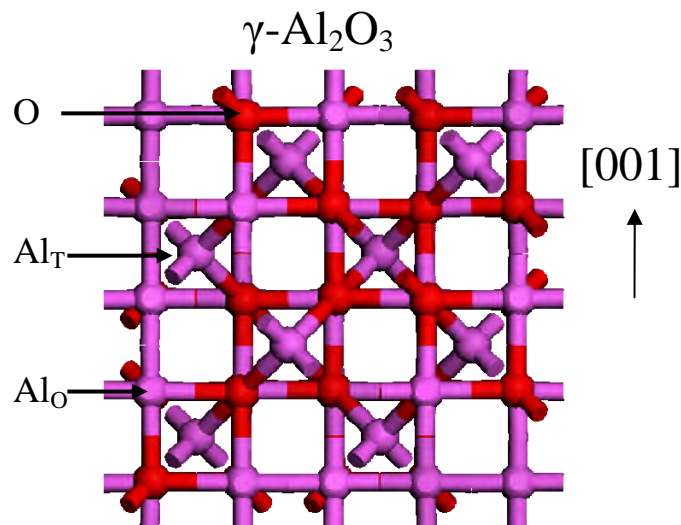


Figure V.1 : Maille de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ composée de 4 bicouches de plans tétraédriques et octaédriques.

Les phases γ et η ont en commun de cristalliser dans une structure spinelle contenant une lacune d'aluminium pour 9 atomes d'aluminium (pour respecter la stœchiométrie d' Al_2O_3). La différence entre les deux phases est liée à la position des lacunes toutes en site Al_T tétraédriques pour la phase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et toutes en sites Al_O octaédriques pour la phase $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[147]. Ces deux structures ne doivent cependant être considérées que comme deux cas idéaux, toute répartition intermédiaire des lacunes étant possible ^[148]. Aucun ordre sur les lacunes n'a pu être mis en évidence expérimentalement ^[147], et certaines simulations suggèrent un très faible écart en énergie entre les différentes configurations possibles ^[149]. La maille de l'oxyde $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ est composée de 4 bicouches de plans d'aluminium octaédriques et d'aluminium tétraédriques, elle possède un paramètre de maille de 0,791 nm ^[150].

V.2) Considérations cristallographiques pour $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sur Si(001)

L'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) présente une constante diélectrique moyenne (autour de 9) mais est thermodynamiquement stable vis-à-vis du silicium et permet donc d'obtenir des interfaces abruptes d'oxyde sur silicium. L'alumine est un bon candidat pour être utilisé comme oxyde de grille CMOS ou comme fine couche barrière s'il est combiné avec un autre oxyde amorphe ou épitaxié de constante diélectrique plus élevée ^[151,152]. La croissance épitaxiale de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ cubique a déjà été rapportée dans la littérature par différents groupes à travers le monde, avec succès sur Si(111) et avec beaucoup moins de succès sur Si(001) ^[56,153,154], en utilisant différentes techniques de croissance.

L'oxyde d'aluminium croît suivant sa phase γ qui, comme déjà signalé, présente une symétrie cubique (structure spinelle) comprenant des lacunes d'aluminium. Malgré le grand désaccord de maille entre l'oxyde et le Si (~ 46 % dans le cas d'une relation d'épitaxie cube-sur-cube), l'épitaxie semble possible sur Si(001) grâce à l'existence de relations d'épitaxie favorables. Deux arrangements cristallographiques possibles de l'interface $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ ont été suggérés par Ishida et al. ^[56], illustrés sur la figure V.2. Le premier, lorsque la maille d'alumine est tournée de 45° par rapport à celle du silicium, donne un désaccord de maille théorique de +3,4 %. Le second correspond à la superposition de 2 mailles de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ sur 3 mailles de Si, ce qui correspond à un désaccord théorique plus faible de -2,9 %.

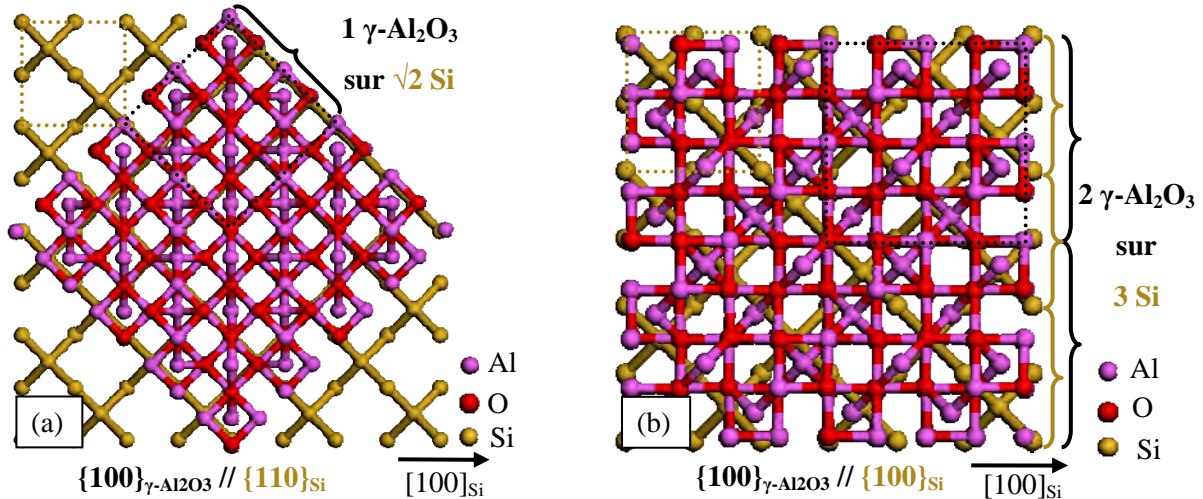


Figure V.2 : Représentation schématique des deux relations d'épitaxie favorables lors de la croissance de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ sur $\text{Si}(001)$.

V.3) Conditions de croissance d' Al_2O_3 sur Si

Les films minces d' Al_2O_3 étudiés dans ce chapitre ont été préparés au canon à électrons par évaporation d'une charge composée de monocristaux d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sous oxygène moléculaire. Le flux provenant du canon à électrons est contrôlé *in-situ* grâce à l'aide d'un spectromètre de masse. Une fois les conditions expérimentales optimales de croissance définies, il est alors possible de faire croître de manière épitaxiale des films d' Al_2O_3 lisses et bidimensionnels sur Si. La qualité des couches d'alumine épitaxiées sur silicium dépend essentiellement de la pression partielle d'oxygène et de la température (cf. figure V.3). Pour des températures de croissance inférieures à 800°C (zone (a)), les films d'alumine sont complètement amorphes sur silicium comme le montre le cliché RHEED ainsi que l'image TEM de la figure V.3(a).

Pour des températures supérieures à 800°C et des pressions d'oxygène supérieures à 5.10^{-8} Torr (région (b)), on observe des raies de diffraction intenses sur les diagrammes RHEED lors de la croissance d' Al_2O_3 , qui indiquent une bonne qualité cristalline. Cependant, les images AFM et TEM montrent que la surface est rugueuse et présente des trous d'une profondeur d'une dizaine de nanomètres. Ces conditions de croissance conduisent en effet à un phénomène de gravure thermique du substrat de silicium. A ces fortes températures, les molécules de Si-O sont volatiles et l'exposition du silicium à l'oxygène moléculaire induit

une gravure de la surface. Ce phénomène peut être évité en minimisant la pression partielle d'oxygène, (région (c)), surtout en début de croissance de l' Al_2O_3 .

Dans cette gamme de pression et température, le diagramme RHEED présente alors des raies de diffraction très intenses et la surface d' Al_2O_3 est parfaitement lisse comme le montrent les études AFM. La coupe transverse TEM de la figure V.3(c) confirme le caractère monocristallin du film d'alumine et montre que l'interface oxyde-silicium n'est pas gravée.

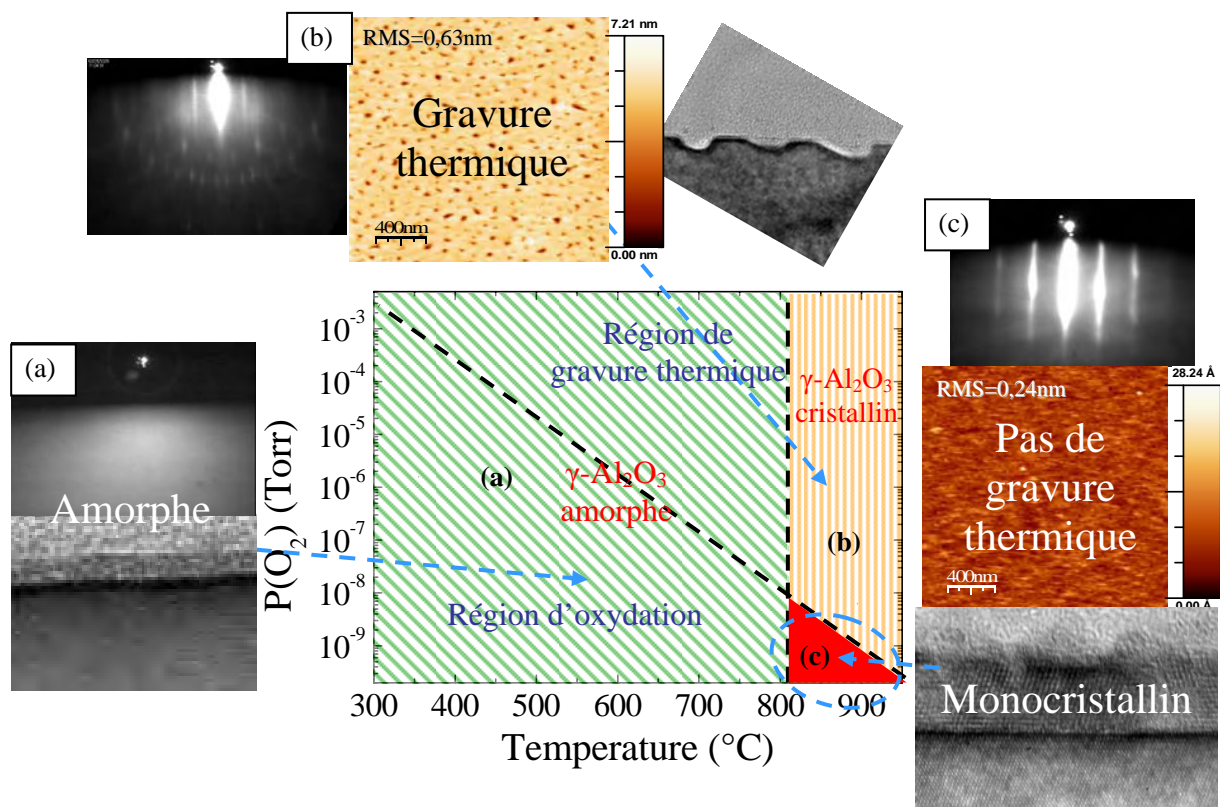


Figure V.3 : Diagramme (P,T) du système $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$. Il présente 3 zones : (a) le film de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ est complètement amorphe, (b) la couche de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ est cristalline mais la surface du Si est détériorée par le phénomène de gravure thermique et (c) le film de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ est monocristallin et présente une surface non gravée.

Les paramètres clés pour obtenir des couches monocristallines de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sur silicium sont donc une température de croissance autour de 850°C et une très faible pression partielle d'oxygène ($P(\text{O}_2) < 10^{-8}$ Torr) - surtout en début de croissance - afin de limiter la gravure thermique du silicium. A partir d'une épaisseur de film d'environ 2 nm, la pression d'oxygène peut être augmentée jusqu'à 1.10^{-5} Torr afin d'optimiser l'oxydation du film d'alumine.

V.4) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ / Si(111)

Les études structurales détaillées par la suite de ce chapitre concernent deux échantillons d' Al_2O_3 épitaxiés dans des conditions identiques sur Si(111). L'échantillon A comporte une couche d' Al_2O_3 de 7 nm et l'échantillon B est un film d'une épaisseur de 40 nm. Le tableau ci-dessous résume les différentes caractérisations menées sur ces deux échantillons.

Echantillon	t (nm)	RHEED	XPS	GIIR	GIXRD	TEM
A	7	×	×	×	×	×
B	40	×			×	×

V.4.1) Evolution du diagramme RHEED pendant la croissance

Les substrats de silicium orientés (111) subissent différentes étapes de nettoyage chimique, détaillées dans le chapitre IV. Après un recuit du substrat de silicium sous vide et à une température de 700°C, le substrat présente une surface reconstruite 7×7 ^[133,134] avec des lignes de Kikuchi comme on peut le voir sur la figure V.4(a). Les figures V.4(b) et (c) montrent respectivement les diagrammes RHEED suivant l'azimut $[11\bar{2}]$ après la croissance de la première monocouche de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, et après la croissance de 40 nm d' Al_2O_3 de l'échantillon B.

Les diagrammes RHEED montrent que la surface de Si(111) reconstruite 7×7 évolue progressivement durant l'étape initiale de croissance de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ vers une autre reconstruction de surface. En effet, on observe l'apparition, aux tiers de la distance entre les raies d'ordre entier (0,0) et (0,1), de lignes d'ordre fractionnaire dans la zone de Laue d'ordre 0 (indiquées par des flèches sur le cliché de diffraction), correspondant à une périodicité $\times 3$ en surface suivant l'azimut $[11\bar{2}]$. Lorsque la croissance continue, le diagramme RHEED présente des raies de diffraction 1×1 très intenses. Ceci montre que la croissance d'alumine sur silicium orienté (111) est monocristalline et que le front de croissance reste bidimensionnel pendant le dépôt.

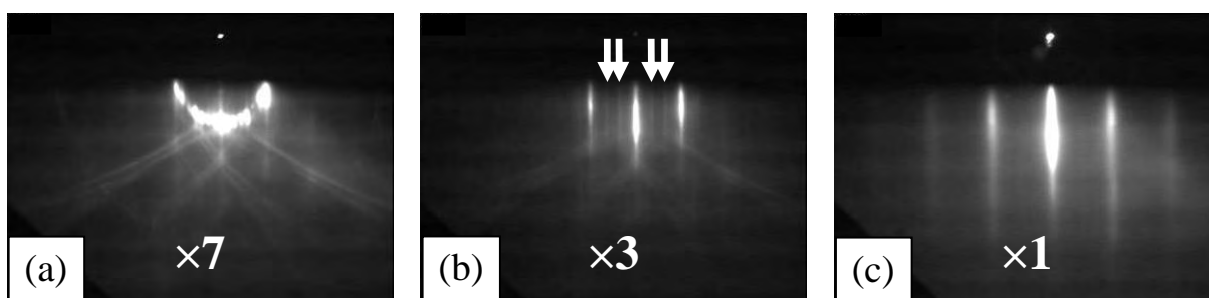


Figure V.4 : Diagrammes RHEED lors de la croissance d' Al_2O_3 sur $\text{Si}(111)$ dans la direction $\{112\}$.

Les diagrammes de diffraction RHEED de la couche de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ présentent une symétrie azimutale d'ordre 6, caractéristique d'une symétrie de surface hexagonale. La conservation de la symétrie de surface montre que l' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ est orientée (111) sur le substrat de $\text{Si}(111)$.

V.4.2) Spectroscopie XPS et absorption infrarouge en incidence rasante

Des analyses de spectroscopie de photoélectrons X et d'absorption infrarouge en incidence rasante ont été menées sur l'échantillon A (le plus fin) afin de pouvoir caractériser l'interface oxyde - silicium et d'obtenir des informations sur les liaisons d'interface. Sur la figure V.5 sont présentés les spectres XPS de niveaux de cœur Al 2p et Si 2p de la couche de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

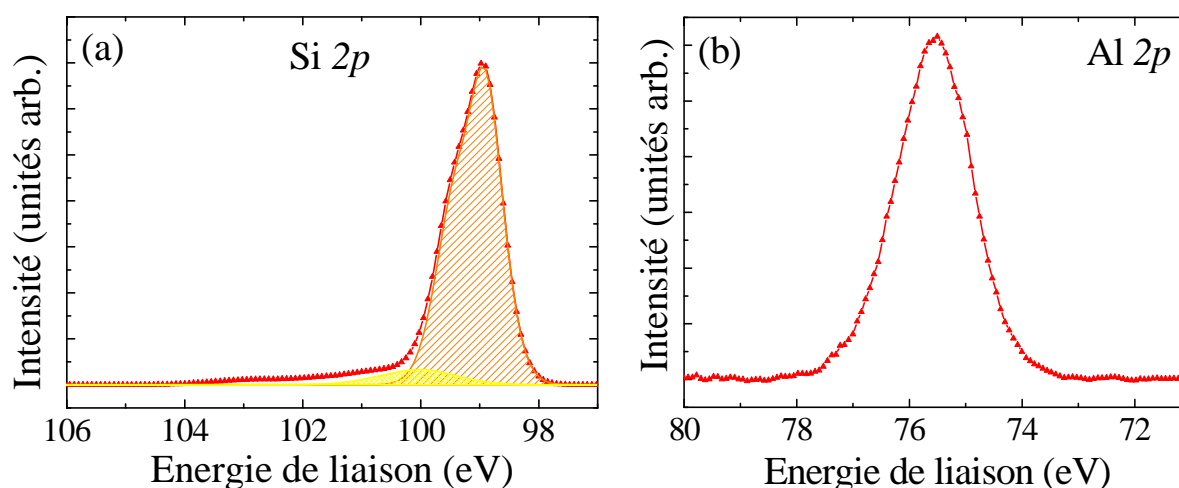


Figure V.5 : Spectres XPS des niveaux de cœur (a) Si 2p et (b) Al 2p d'un film de 7 nm d' Al_2O_3 épitaxié sur $\text{Si}(111)$.

Dans la figure V.5(a), le pic centré à 99,35 eV est attribué au silicium du substrat. Il présente un léger épaulement centré à 100,0 eV, relié à la présence de liaisons Si^+ . Ces

dernières sont la preuve de la formation de liaisons Si-O à l'interface ^[116]. Ces analyses montrent qu'il n'y a pas de formation de SiO_2 ni de silicates à l'interface $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}(111)$ et ce malgré des températures de croissance très élevées, supérieures à 850°C , sous de fortes pressions d'oxygène moléculaire (jusqu'à 2.10^{-6} Torr au cours de la croissance). Le spectre du niveau de cœur Al 2p (figure V.5(b)), centré autour de 75,5 eV, confirme que la couche de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ est, d'un point de vue physico-chimique, complètement oxydée et ne présente pas de sous-oxydes d'aluminium.

Afin de mieux comprendre la nature des liaisons à l'interface, l'échantillon A a été analysé par spectroscopie infrarouge en incidence rasante à l'IRC par Y. Jugnet et G. Tourillon. Les résultats sont présentés sur la figure V.6.

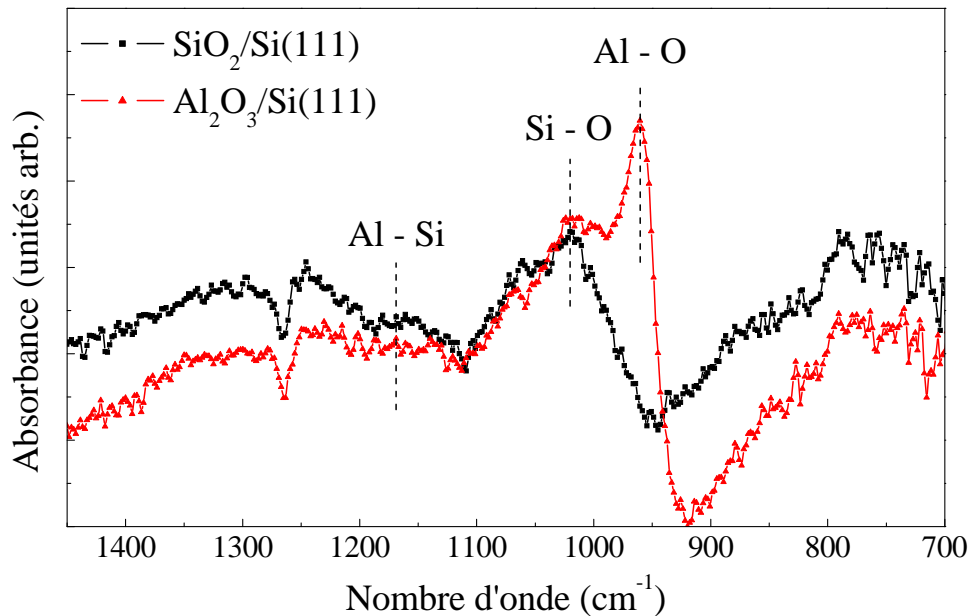


Figure V.6 : Spectroscopie infrarouge en incidence rasante de l'hétérostructure $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}(111)$ (-▲-) et d'une couche témoin de $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ (-■-).

La courbe, en noir (-■-) sur le graphique, est un spectre de référence réalisé sur un film natif de SiO_2 sur $\text{Si}(111)$ afin de positionner le pic de vibration de la liaison Si-O-Si : $\nu_{\text{Si-O-Si}} = 1020 \text{ cm}^{-1}$. Cette valeur est en accord avec la littérature ^[155] qui donne le pic d'absorption de la liaison Si-O-Si à 1021 cm^{-1} .

La seconde courbe, en rouge (-▲-) sur le graphique, correspond à l'absorbance de la couche de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ épitaxiée sur $\text{Si}(111)$. Les analyses infrarouges révèlent le même pic large

des vibrations des liaisons Si-O-Si à 1020 cm^{-1} , ainsi qu'un second pic intense et fin centré à $960,5\text{ cm}^{-1}$. Ce dernier pic d'absorption est attribué à la vibration des liaisons Al-O [156]. La finesse du pic de vibration des liaisons Al-O confirme également la nature monocristalline et épitaxiale du film d'alumine. D'après Voll et al. [157], le pic d'absorbance de la liaison Al-Si est situé à $\nu_{\text{Al-Si}} = 1168\text{ cm}^{-1}$. Comme le spectre ne présente aucun épaulement dans cette région, on peut avancer que la nature des liaisons chimiques à l'interface oxyde - substrat est uniquement de type Si-O-Al.

V.4.3) Analyse de la cristallinité par XRD

L'échantillon B (40 nm de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sur Si(111)) a été caractérisé par diffraction de rayons X au CEA-DRFMC par V. Favre-Nicolin. Le spectre de réflectivité de rayons X de l'échantillon est présenté sur la figure V.7(a). Les oscillations, intenses et nombreuses, observées sur le spectre de réflectivité sont une indication de l'excellente uniformité et planéité de la couche. En ajustant les oscillations à un modèle, on peut estimer l'épaisseur de la couche d'alumine et confirmer qu'elle se situe autour de 40 nm. Le spectre de diffraction X θ - 2θ est présenté sur la figure V.7(b). Les pics centrés à $2\theta = 28,51^\circ$, $2\theta = 59,01^\circ$ et $2\theta = 94,95^\circ$ correspondent respectivement aux réflexions des plans (111), (222), (333) du substrat de Si(111). Les pics centrés à $2\theta = 39,43^\circ$ et $2\theta = 84,85^\circ$ correspondent à la diffraction des plans (222) et (444) du film de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Du spectre de diffraction θ - 2θ , on peut remonter à la valeur du paramètre de maille hors du plan de la couche d' Al_2O_3 estimée à $a_{\perp}^{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3} = 0,791 \pm 0,001\text{ nm}$. Cette première analyse confirme que l'oxyde est un monocristal et que le film de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ est orienté (111) et complètement relaxé sur le substrat de Si(111), rappelons que le paramètre de maille naturel de l'alumine en phase γ est de $0,791\text{ nm}$ [150].

Une étude de diffraction X en incidence rasante (GIXDR) a aussi été menée. L'angle d'incidence a été fixé à $0,34^\circ$ afin d'augmenter la contribution du film fin d'alumine. Une cartographie du réseau réciproque ($\omega, 2\theta$) est présentée figure V.7(c). Elle présente des pics très intenses et fins provenant de la diffraction des plans $(2\bar{2}0)$ et $(4\bar{2}\bar{2})$ du substrat de Si(111). On observe d'autres pics larges à $2\theta = 66,875^\circ$ correspondant à des réflexions $\{4\bar{4}0\}$ et $\{40\bar{4}\}$ de la phase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Comme on peut le voir sur la cartographie, le pic de diffraction $\{4\bar{4}0\}$ de la couche de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ est aligné avec celui du silicium $\{2\bar{2}0\}$, ce qui permet de remonter à l'orientation relative des deux mailles.

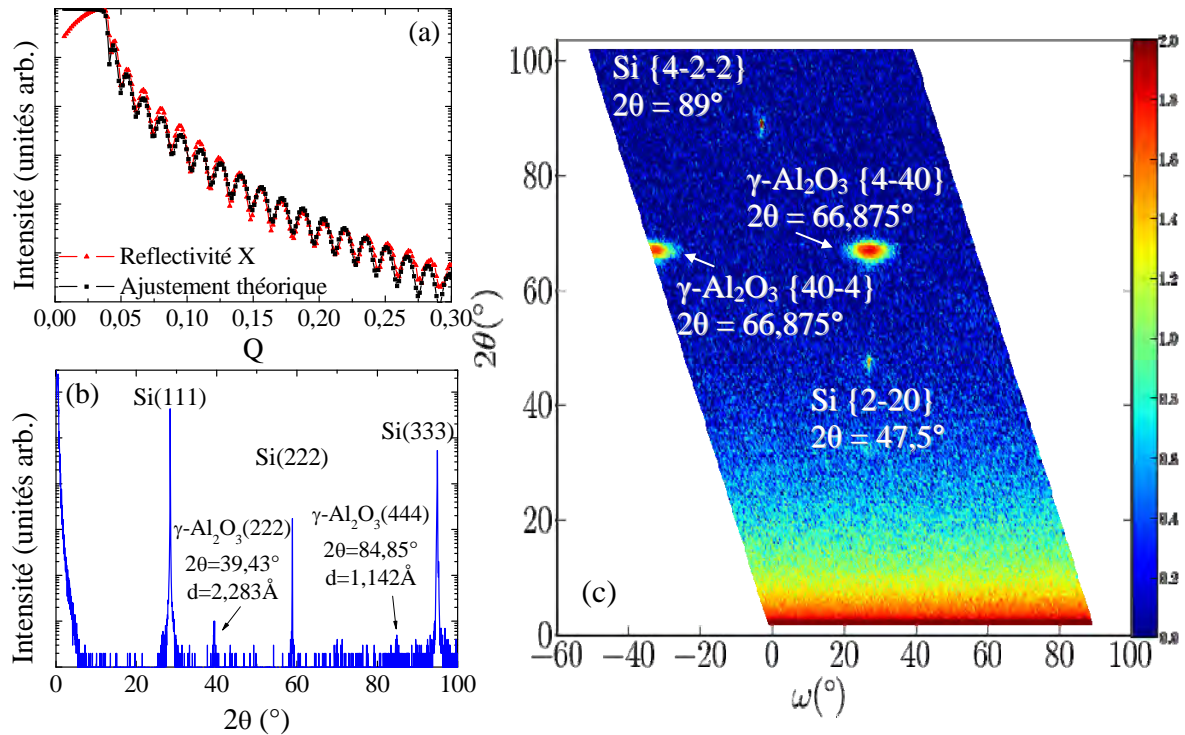


Figure V.7 : Analyses en diffraction X de l'échantillon B de 40 nm d' Al_2O_3 sur Si(111) : (a) Réflectivité X, (b) Spectre θ - 2θ en mode spéculaire et (c) cartographie X de l'espace réciproque dans le plan.

Le paramètre de maille dans le plan de l' Al_2O_3 , extrait de la position en 2θ de la réflexion $\{4\bar{4}0\}$ sur la cartographie, est $a_{\parallel}^{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3} = 0,791 \pm 0,003$ nm. Les deux valeurs de paramètre de maille hors et dans le plan obtenues montrent que la couche d' Al_2O_3 est complètement relaxée. La relation d'épitaxie dans le plan, entre la maille de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(111)$ et Si(111) peut être déduite de ces résultats expérimentaux. En effet, les analyses de diffraction X en incidence rasante démontrent que dans le plan de croissance, les directions $[1\bar{1}0]$ de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sont alignées avec les directions $[1\bar{1}0]$ du Si.

Sur la cartographie de l'espace réciproque, l'angle mesuré entre deux réflexions de Bragg (440) successives de la maille de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ vaut 60° . Cela correspond à une symétrie d'ordre 6 du spectre de rayons X ce qui est associé à la symétrie de surface d'ordre 6 des plans (111) d' Al_2O_3 , comme déjà indiqué par RHEED. Ceci atteste d'une croissance monodomaine de l'alumine sur le substrat de silicium orienté (111). Le caractère monodomaine de la croissance de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(111)$ sur Si(111) a également été mis en évidence sur la base d'une étude en diffraction de photoélectrons de rayons X ^[158].

Des informations structurales supplémentaires peuvent être extraites des expériences de diffraction X présentées ci-dessus. La réflexion de Bragg de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\{4\bar{4}0\}$ de la cartographie consiste en une tache diffuse, ce qui peut être relié à une mosaïcité de la couche de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (figure V.8(a)). Cet aspect mosaïque est attribué à la présence de défauts générés par la relaxation plastique du film de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ épitaxié sur Si(111).

V.4.4) Analyse de la qualité structurale par TEM

Pour étudier la qualité structurale des couches monocristallines de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ épitaxiées sur Si(111), nous avons caractérisé par TEM les deux échantillons A et B qui ont été élaborés dans des conditions identiques. Les images TEM en coupe transverse des échantillons A et B sont présentées respectivement sur les figures V.8(b) et (c). Ces images attestent toutes les deux de la très bonne qualité cristalline des couches d'alumine : on distingue très clairement les plans atomiques (111) de l'oxyde sur les clichés. Ces plans sont parallèles aux plans atomiques (111) du substrat de Si, en accord avec les observations de diffraction X de la figure V.7(b).

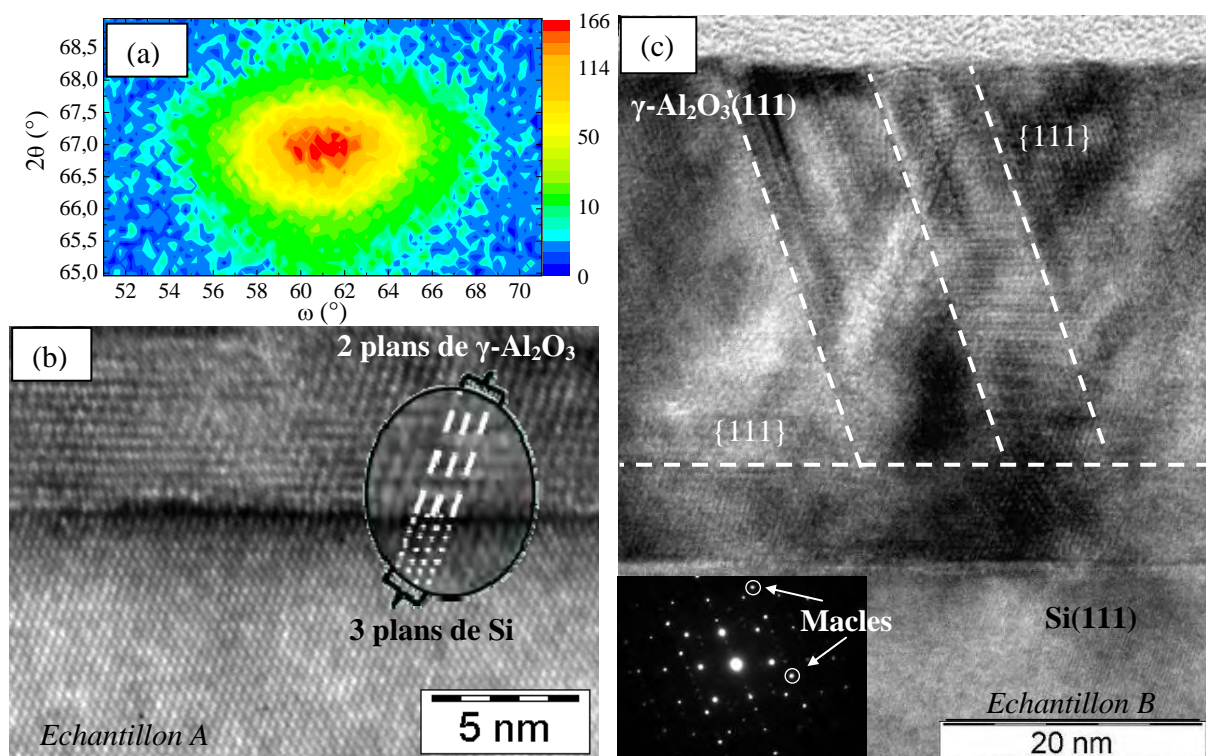


Figure V.8 : (a) Cartographie X de l'espace réciproque autour d'une réflexion de Bragg $\{4\bar{4}0\}$. Images TEM en coupe transverse d'une couche d' Al_2O_3 monocristalline de 7 nm (b) et 40 nm (c).

Sur les deux échantillons, l'interface Si- Al_2O_3 est abrupte à l'échelle atomique et continue (aucune présence de trous liés aux phénomènes de gravure thermique). Aucune présence de silicates ou de SiO_2 n'a été observée, en accord avec les analyses XPS, malgré la présence d'oxygène durant la croissance. Il apparaît clairement que la couche d' Al_2O_3 joue le rôle d'une barrière de diffusion d'oxygène efficace. La couche épitaxiée de l'échantillon A (figure V.8(b)) présente une épaisseur uniforme de $7 \pm 0,5$ nm et l'encart met en évidence la coïncidence de deux plans compacts d' Al_2O_3 avec trois plans compacts de Si. Le film épitaxié de l'échantillon B (figure V.8(c)) présente une épaisseur uniforme de $39,5 \pm 1$ nm et une surface relativement plane.

Ce dernier contient des macles. La présence de ces macles est confirmée par l'observation de taches additionnelles dans le cliché de diffraction électronique. Dans la couche de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, les macles se forment dans une relation miroir entre les plans $\{111\}$ parallèles à la surface et les plans $\{111\}$ inclinés dans la couche. Ces défauts sont à l'origine de la mosaïcité du film d'alumine détectée par diffraction X (figure V.8(a)). Le cliché de diffraction électronique montre que la couche de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ d'une épaisseur de 40 nm est complètement relaxée. Le paramètre de maille extrait des analyses TEM donne $(a_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3})_B = 0,790 \pm 0,005$ nm.

Par contre, pour l'échantillon A, plus fin, le film d'alumine monocristallin ne présente pas de défauts étendus dans la couche (ni macles, ni fautes d'empilement). Les analyses de diffractions X et TEM réalisées sur cet échantillon montrent que la maille de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(111)$ est contrainte au substrat de Si(111). En effet, le paramètre de maille dans le plan mesuré par diffraction X (non présenté ici) donne $(a_{\parallel}^{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3})_A = 0,815 \pm 0,001$ nm, ce qui correspond à une contrainte de -2,98 % de la maille d'alumine. Comme $2 \times (a_{\parallel}^{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3})_A = 3 \times (a_{\parallel}^{\text{Si}(111)})_A = 1,63$ nm, on montre alors d'une part que le film d'une épaisseur de 7 nm est complètement pseudomorphe au substrat de Si(111), ceci a également été observé par RHEED, et d'autre part on remonte à la relation d'épitaxie. Le film épitaxié de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ relaxe donc sa contrainte par la formation de macles dans la couche. La génération de ces défauts démarre à partir d'une épaisseur d'environ 8 nm et ne semble pas se propager vers l'interface, mais seulement vers la surface à partir du point de création.

De toutes ces analyses, on peut déduire la relation d'épitaxie entre les mailles de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(111)$ et $\text{Si}(111)$. La croissance monocristalline d' Al_2O_3 est possible par une relation d'épitaxie indirecte entre Al_2O_3 et Si qui s'effectue en superposant deux cellules unitaires (C.U.) de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sur trois cellules unitaires de silicium (2 C.U. de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pour 3 C.U. de Si) comme illustré sur la figure V.9. Cette coïncidence favorable conduit à un désaccord de maille de seulement -2,9 %, ce qui correspond à la configuration (b) détaillée précédemment dans le paragraphe portant sur les considérations cristallographiques entre l'alumine et le silicium.

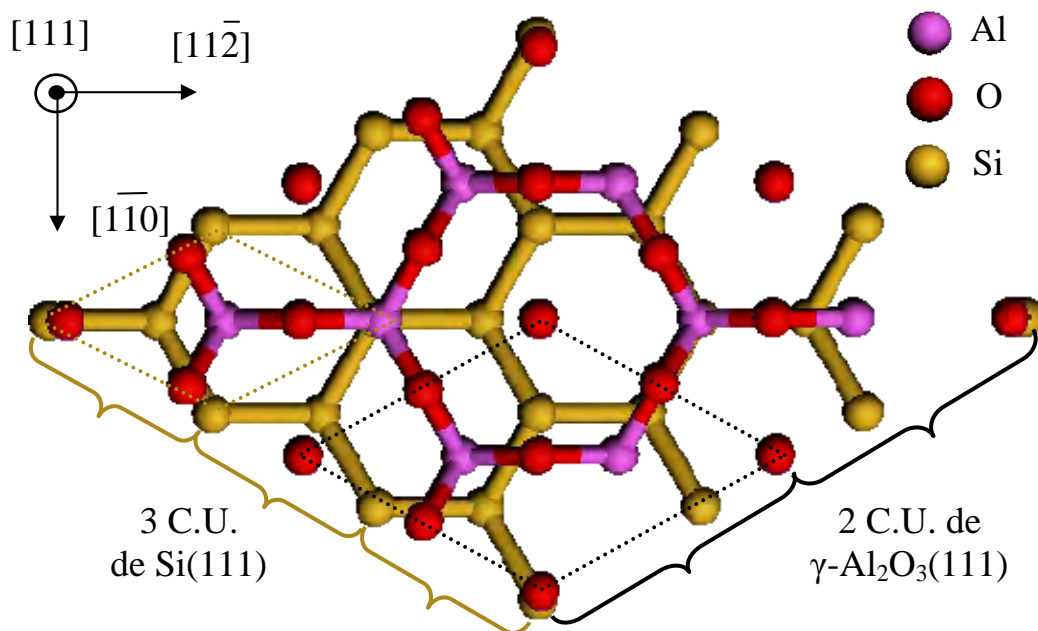


Figure V.9 : Relation d'épitaxie entre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(111)$ et $\text{Si}(111)$ montrant la superposition de 2 C.U. de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pour 3 C.U. de Si.

V.4.5) Conclusion

Sur silicium orienté (111), nous avons obtenu des couches épitaxiées de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ également orientées (111). Ces couches présentent une bonne qualité cristalline et présentent une relation d'épitaxie favorable par la superposition de deux cellules unitaires de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sur trois cellules unitaires de Si. On obtient alors une croissance monodomaine sur $\text{Si}(111)$ telle que $[1\bar{1}0]\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(111) // [1\bar{1}0]\text{Si}(111)$. Pour des films d'une épaisseur inférieure à 8 nm, l'alumine croît de manière pseudomorphique sur le substrat puis, au-delà, relaxe par la formation de macles dans la couche d'alumine.

V.5) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ / Si(001)

V.5.1) Croissance

Les substrats de silicium orientés (001) subissent différentes étapes de nettoyage chimique, détaillées dans le chapitre III. Après un recuit du substrat de silicium sous vide et à une température de 500°C, le substrat présente une surface reconstruite 2×1 ^[113,114] avec des lignes de Kikuchi (figures V.10(a) et (b)). Les diagrammes RHEED suivant les azimuts [100] et [110] du substrat, après la croissance de 1,6 nm (soit deux monocouches) de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sont présentés respectivement figures V.10(c) et (d). Au cours de la croissance de ces deux premières monocouches le seul apport d'oxygène provient de l'évaporation de la cible d'alumine du canon, ceci afin de maintenir une très faible pression partielle d'oxygène, et d'éviter toute gravure thermique du substrat de silicium.

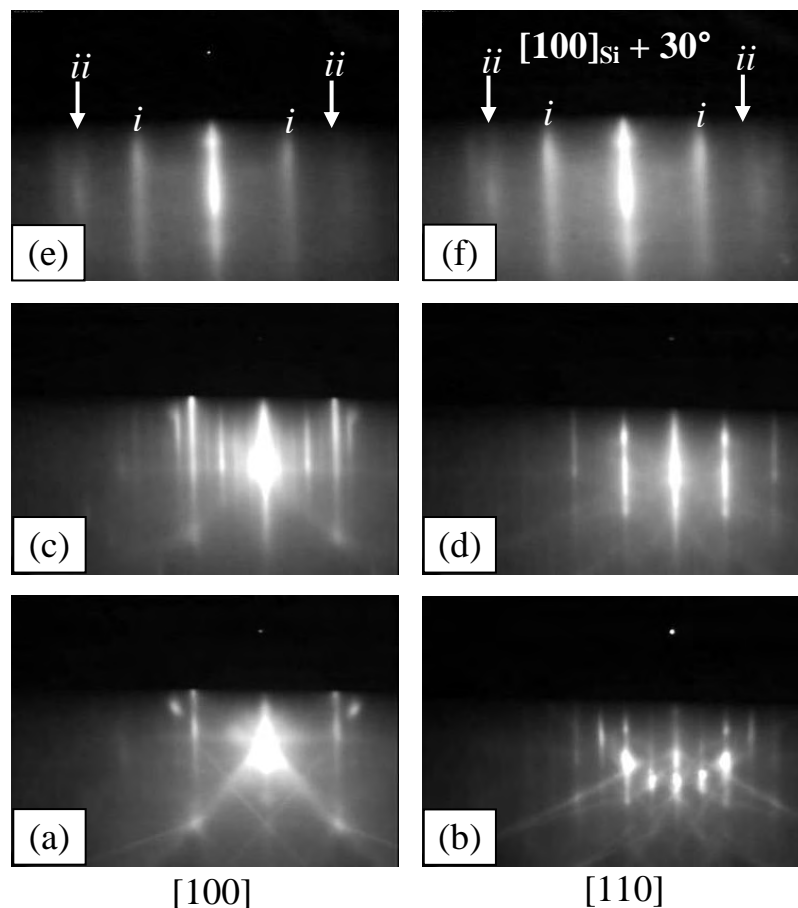


Figure V.10 : Diagrammes RHEED suivant les azimuts [100] and [110] de la surface de Si(001) : avant croissance (reconstruction 2×1 : (a) et (b)), après la croissance de 1,6 nm de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (reconstruction 1×5 et symétrie de surface d'ordre 4 : (c) et (d)), et après croissance de 6 nm de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (symétrie de surface d'ordre 12 : (e) et (f) avec (f) = (e) + 30°).

Pendant la croissance des deux premières monocouches de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, la surface épitaxiée présente, d'après le RHEED, une symétrie de surface d'ordre 4 (réseau cubique) ainsi qu'une reconstruction de surface 1×5 intense qui indique une croissance épitaxiale de grande qualité. De plus, la distance séparant les raies de diffraction (0 -1) et (0 1) sur le cliché RHEED ne varie pas entre la couche d' Al_2O_3 reconstruite 1×5 et le substrat de silicium. Cette reconstruction apparaît à partir de la croissance d'une demi-monocouche d'alumine et disparaît après l'épitaxie de deux monocouches d' Al_2O_3 . Les premiers plans d' Al_2O_3 sont donc contraints et cohérents au substrat dans la limite de la précision du RHEED. Sur la base de calculs *ab-initio*, effectués par P. Boulenc et I. Devos - IEMN, la reconstruction 1×5 a été attribuée au réarrangement de surface des lacunes d'aluminium situées parmi les sites d'aluminium octaédriques dans les plans de surface ^[159].

Pour une épaisseur de film épitaxié supérieure à 1,6 nm, on observe, grâce à la diffraction RHEED, une transition abrupte d'une symétrie de surface d'ordre 4 à une symétrie de surface d'ordre 12 comme on peut le voir sur les figures V.10(e) et (f). Les raies de diffraction principales sur le cliché (notées (i) sur la figure) correspondent à la diffraction des plans $\{11\bar{2}\}$ de la couche d' Al_2O_3 . On observe également sur le diagramme des lignes de diffraction supplémentaires (marquées par une flèche et notées (ii)). La mesure des distances relatives entre ces lignes indique que les raies de diffraction (ii) correspondent à la diffraction des plans $\{1\bar{1}0\}$ de la maille d' Al_2O_3 . La diffraction des familles de plans $\{\bar{2}11\}$ et $\{1\bar{1}0\}$ de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ est donc détectée simultanément suivant les azimuts $[100] + k\pi/6$ du substrat de Si(001). Ce comportement sera discuté dans la suite. Après cette transition de symétrie de surface, la couche continue de croître de manière épitaxiale avec un front de croissance 2D lisse.

V.5.2) Spectroscopie XPS

Les spectres XPS (Si 2p et Al 2p) d'un film de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ d'une épaisseur de 6 nm épitaxié sur Si(001) sont présentés sur les figures V.11(a) et (b). Le spectre du Si 2p présente un pic centré à l'énergie de liaison 99,35 eV attribué aux liaisons Si-Si provenant du substrat. Il n'y a pas de formation de SiO_2 ni de silicates à l'interface $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}(001)$ et ce, malgré des températures et des pressions d'oxygène élevées. Le spectre du niveau de cœur Al 2p (figure V.11(b)), centré à l'énergie de liaison 75,5 eV, confirme que la couche de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ est, d'un

point de vue physico-chimique, complètement oxydée et ne contient pas de sous-oxydes d'aluminium.

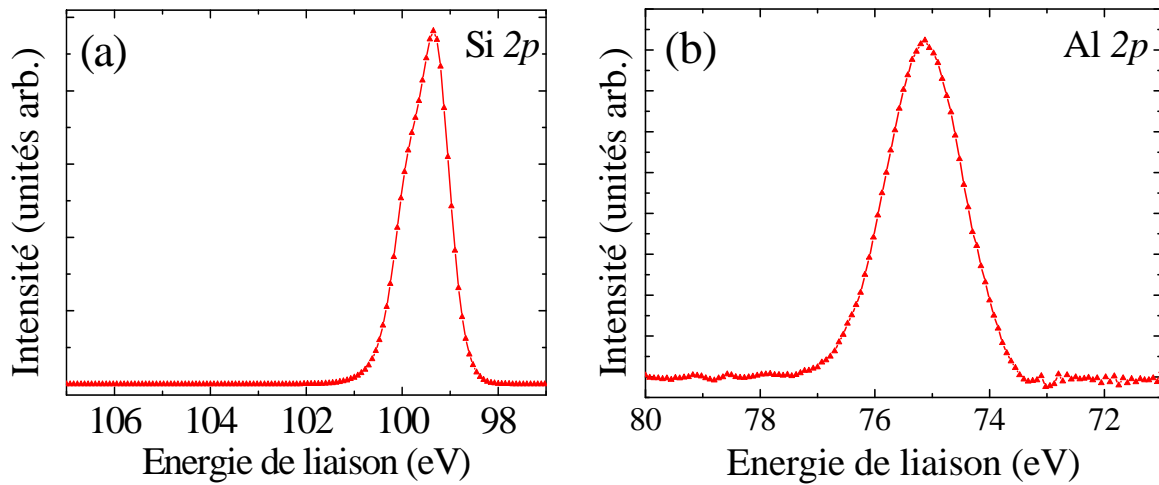


Figure V.11 : Spectres XPS des niveaux de cœur Si 2p (a) et Al 2p (b) d'un film de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ épitaxié sur Si(001). L'angle de détection est normal à la surface.

V.5.3) Analyse de la qualité structurale par TEM

V.5.3.a) Coupe transverse

L'image TEM haute résolution en vue transverse de l'échantillon, réalisée par L. Largeau et G. Patriarche du LPN, est présentée sur la figure V.12(a). Cette image atteste de la bonne qualité cristalline de la couche d' Al_2O_3 : on distingue les plans atomiques sur le cliché et l'interface Si- Al_2O_3 , abrupte à l'échelle atomique, confirme les études XPS. L'épaisseur totale de la couche est de $5,5 \pm 0,3$ nm. Le cliché de diffraction électronique correspondant à l'image TEM de la figure V.12(a) (relevé suivant l'azimut [001] du substrat de silicium) est présenté sur la figure V.12(b). La figure V.12(c) est l'image en champ sombre de la coupe TEM.

En normalisant la longueur de caméra avec les distances interatomiques du silicium, nous avons extrait du cliché de diffraction en coupe transverse (figure V.12(b)), deux taches notées s1 et s2 qui correspondent respectivement aux distances interatomiques $1,143 \pm 0,007$ Å et $1,95 \pm 0,01$ Å. Ces valeurs sont attribuées aux distances inter-planaires 444 de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($1,14$ Å $< d_{444} < 1,146$ Å ^[160,161]) et 004 de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($1,977$ Å $< d_{004} < 1,985$ Å ^[160,161]). Ceci indique que, dans la couche de 6 nm, deux types de plans d'alumine, (111) et (001), sont

parallèles aux plans (001) du silicium. De la distance interplanaire 444 de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, on peut remonter au paramètre de maille hors du plan d' $\text{Al}_2\text{O}_3(111)$ qui vaut $a_{\perp}^{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3} = 7,91 \pm 0,05 \text{ \AA}$.

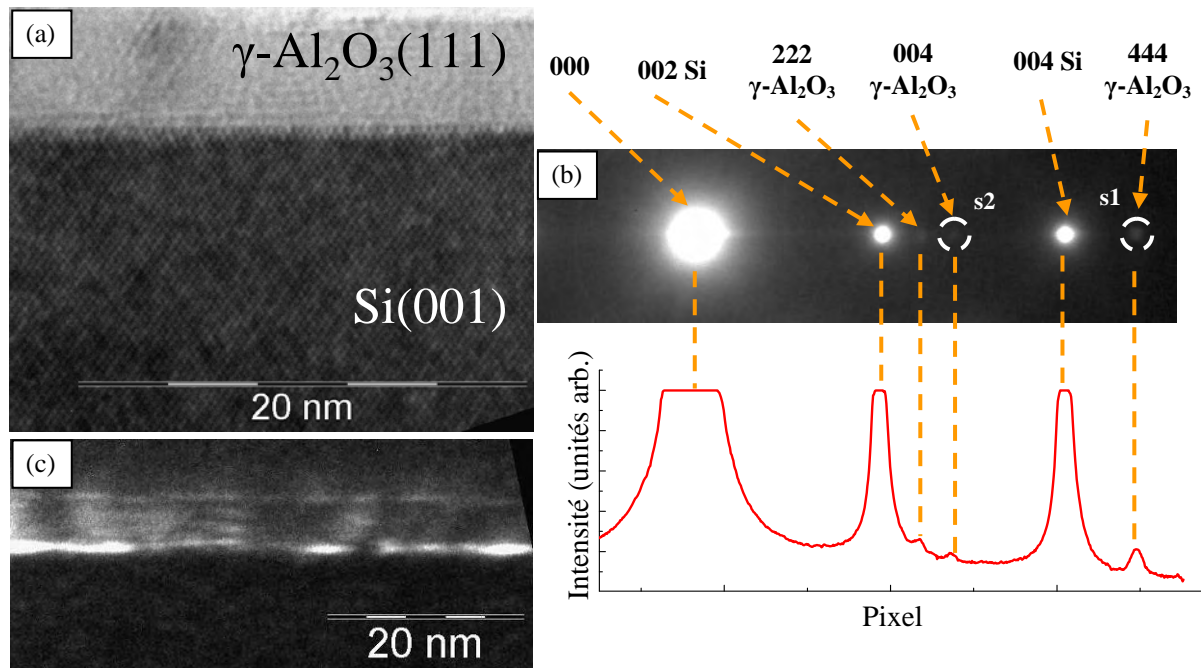


Figure V.12 : Images TEM en vue transverse (a) haute résolution et (b) le diagramme de diffraction associé d'un film épitaxié de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ d'une épaisseur de 6 nm.

L'image TEM en champ sombre (figure V.12(c)) est formée en positionnant le diaphragme autour de la tache 004 de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ce qui permet de faire diffracter la famille de plan $\{00k\}$ d' Al_2O_3 dans la couche. Elle révèle la présence d'une fine couche d' Al_2O_3 à l'interface oxyde/silicium, d'une épaisseur approximative de 1,5 nm, dont le contraste est beaucoup plus clair par rapport au reste de la couche d'alumine.

Cette étude montre que les deux premières monocouches de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1,6 nm) croissent selon les plans (001) parallèles aux plans (001) du silicium, ce qui donne une maille d' Al_2O_3 orientée (001), notée dans la suite $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$. Au-delà de cette épaisseur, la couche d' Al_2O_3 continue de croître de manière épitaxiale mais en alignant ses plans (111) avec les plans (001) du substrat de silicium, afin de donner une maille d' Al_2O_3 orientée (111), notée dans la suite $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(111)$. Cette interprétation est confirmée par les diagrammes RHEED présentés dans la figure V.10, qui mettent en évidence une transition d'une symétrie de surface d'ordre 4 à une symétrie de surface d'ordre 12 pour une épaisseur d' Al_2O_3 supérieure à deux monocouches (1,6 nm) ^[162].

V.5.3.b) Vue plane

L'image TEM en vue plane de l'échantillon et le diagramme de diffraction électronique correspondant sont présentés sur les figures V.13(a) et (b). Cette vue plane met en évidence la présence de deux domaines de la maille d' Al_2O_3 orientée (111), notés $\Delta 1$ et $\Delta 2$. Une alternance de lignes sombres et claires pour le domaine $\Delta 1$ est clairement visible sur la figure V.13(a). La taille moyenne mesurée des domaines dépasse 100 nm. Chaque variant couvre approximativement la moitié de la surface du substrat, ce qui indique une probabilité égale de formation. De plus, la forme géométrique des domaines est aléatoire, et ne reproduit pas l'anisotropie de la surface $\text{Si}(001)$ (dimères orientés à 90° à chaque marche de silicium).

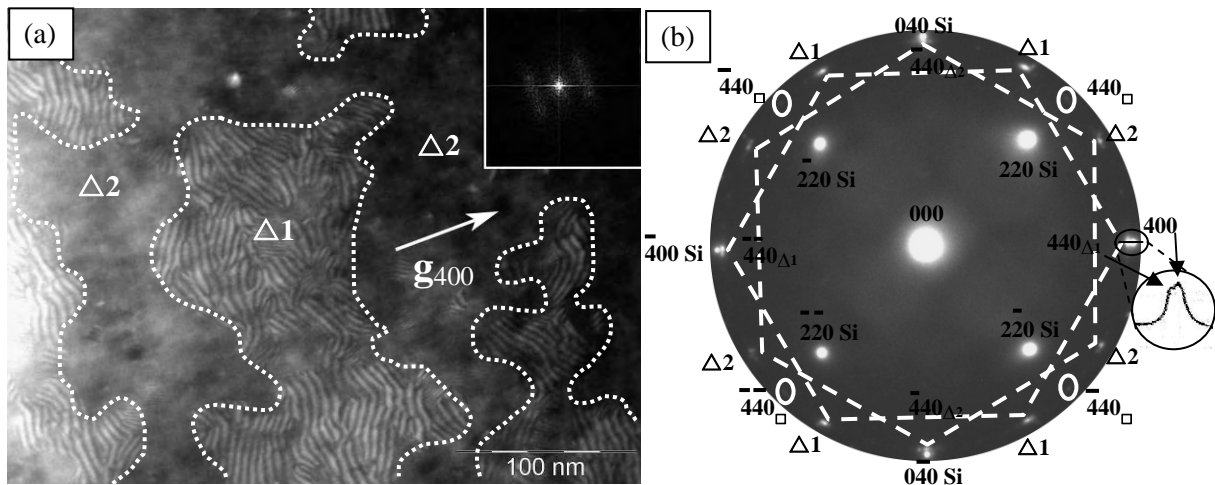


Figure V.13 : (a) Image TEM en vue plane de la couche d'alumine sur $\text{Si}(001)$. (b) Diagramme de diffraction électronique dans le plan (axe de zone 011) du film de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Les taches de diffraction correspondant aux deux orientations possibles des plans (111) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sont indexées $\Delta 1$ et $\Delta 2$, respectivement, et les taches correspondant à la diffraction des plans (001) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sont indexées \square .

Une indexation complète du cliché de diffraction de la vue plane a été réalisée. Les taches de diffraction correspondant au substrat de silicium sont clairement identifiables et ont été utilisées pour normaliser la longueur de caméra. L'encart de la figure V.13(b), représentant l'évolution de l'intensité de diffraction suivant la direction $[400]$ du silicium, met en évidence la présence d'une seconde tache de diffraction proche de la 400 du Si. La distance interatomique correspondant à cette réflexion est $1,398 \pm 0,007 \text{ \AA}$, ce qui coïncide avec la distance inter-planaire 440 de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($1,395 \text{ \AA} < d_{440} < 1,403 \text{ \AA}$ ^[160,161]).

Les lignes sombres et claires observées dans le domaine $\Delta 1$ sont des franges d'interférence, appelées franges de Moirés. Leur présence indique une différence de paramètre de maille entre les deux réseaux superposés d' Al_2O_3 sur Si et montre que la couche d' Al_2O_3 est relaxée plastiquement. Le pas de ce réseau (Δ_m) est relié au désaccord de maille entre les deux matériaux par la formule suivante $\Delta_m = nd_{hkl}^{Si} = (n-1)d_{hkl}^{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}$, ce qui permet de remonter à la valeur du paramètre de maille dans le plan de l'alumine :

$$d_{440}^{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3} = \frac{\Delta_m}{\frac{\Delta_m}{d_{400}^{Si}} - 1}$$

où $d_{440}^{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3} = \frac{a_{//}^{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}}{\sqrt{32}}$ et $d_{400}^{Si} = \frac{a_{//}^{Si}}{4}$ ($a_{//}^{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}$ et $a_{//}^{Si}$ sont respectivement les paramètres de maille dans le plan de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et Si). La période des franges de Moirés (Δ_m) a été déterminée avec précision en mesurant, sur la transformée de Fourier de la vue plane en encart de la figure V.13(a), le profil d'intensité suivant l'axe de modulation. Nous avons obtenu une valeur de $4,918 \pm 0,2$ nm pour Δ_m , ce qui donne $d_{440}^{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3} = 1,3963 \pm 0,02$ Å et par conséquent $a_{//}^{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3} = 7,90 \pm 0,11$ Å. Cette valeur est en accord avec celle déterminée expérimentalement sur la coupe TEM en vue transverse (figure V.12(a)) et elle est proche de la valeur du paramètre de maille de l'alumine gamma massif ($a_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3} = 7,91$ Å). Ceci confirme la relaxation totale dans le plan de l'oxyde épitaxié.

Bien que l'orientation générale des franges de Moirés dans un domaine soit assez homogène, la discontinuité des lignes sombres et claires montre l'existence de désorientations locales qui révèlent une légère mosaïcité dans le plan du film d' Al_2O_3 . L'origine de cette mosaïcité peut être attribuée à la présence de défauts étendus (dislocations, macles) dans la couche. La désorientation cristallographique moyenne ε à l'intérieur d'un domaine peut être déduite de la figure V.13(a) par l'expression suivante :

$$\varepsilon = \frac{d_{440}^{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3} - d_{400}^{Si}}{d_{400}^{Si}} \cdot \alpha$$

où α est la désorientation apparente mesurée entre les franges de Moirés (environ 30°). Ceci mène à une désorientation cristallographique réelle de l'ordre de $0,85^\circ$.

La figure V.14 présente les profils d'intensité du cliché de diffraction électronique de la vue plane relevés suivant les différents azimuts de Si(001).

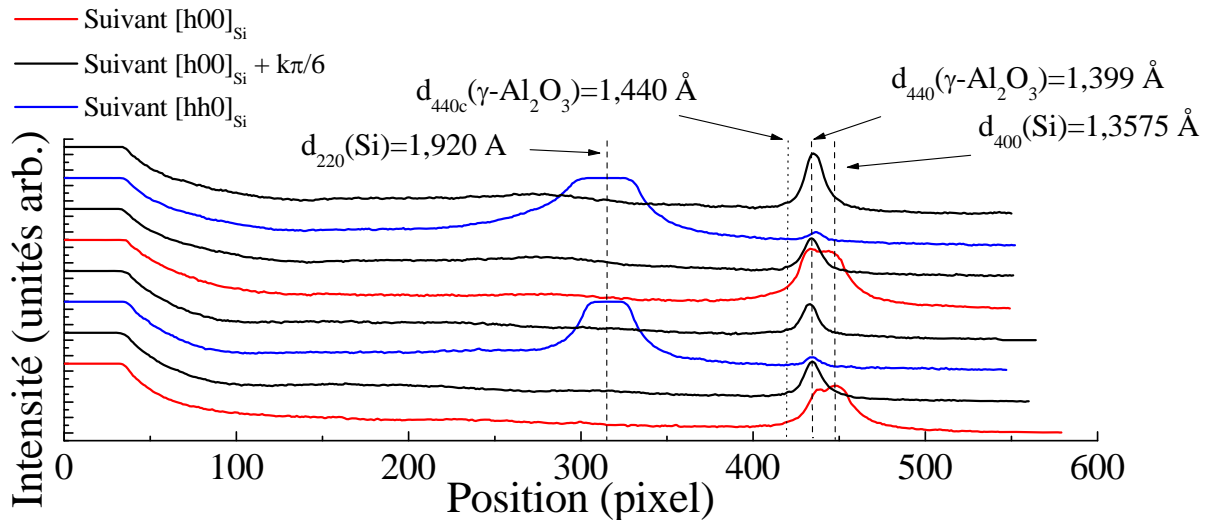


Figure V.14 : Profils d'intensité du cliché de diffraction de la vue plane suivant les direction $[h00]_{\text{Si}}$ (en rouge), dans chaque azimut à 30° des directions $[h00]_{\text{Si}}$ (en noir) et suivant les directions $[hh0]_{\text{Si}}$ (en bleu).

Les taches de diffraction indexées $\text{Al}_2\text{O}_3(\Delta 1)$, $\text{Al}_2\text{O}_3(\Delta 2)$ et $\text{Al}_2\text{O}_3(\square)$ sont toutes équidistantes de la tache 000 du cliché. Elles correspondent toutes à la diffraction des plans (440) de la maille de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. L'angle azimutal entre deux taches consécutives d' $\text{Al}_2\text{O}_3(\Delta i)$, $i=1,2$) est de 30° . Cette symétrie d'ordre 12 dans le plan confirme nos observations RHEED. Elle résulte de la coexistence des deux domaines d' Al_2O_3 , présentant chacun une symétrie de surface d'ordre 6 (type hexagonale) et tiltés l'un par rapport à l'autre d'un angle de 30° . Dans la direction de croissance, ces deux domaines d'alumine ont leurs plans (111) parallèles aux plans (001) du substrat de silicium.

L'angle, sur le diagramme de diffraction (figure V.13(b)), entre deux taches consécutives indexées $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\square)$ est de 90° . Ces taches correspondent à une symétrie de surface d'ordre 4 (cubique). On trouve donc sur le cliché de diffraction la trace d'un troisième variant de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, présent dans la couche épitaxiée, ayant une symétrie de surface carrée. La présence de ce variant conduit à l'observation de la tache de diffraction 004 de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sur la figure V.12(b), et est relié à la symétrie de surface d'ordre 4 - avec la reconstruction 1×5 - que l'on observe dans les clichés RHEED au cours de la croissance des deux premières monocouches de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sur $\text{Si}(001)$.

V.5.4) Analyse de l'interface d' $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ par rayonnement synchrotron

Afin de caractériser finement cette interface, des expériences de diffraction de rayons X ont été réalisées sur la fine couche de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ sur $\text{Si}(001)$ en utilisant le rayonnement synchrotron. Une fine couche d'alumine interfaciale reconstruite 1×5 , d'une épaisseur de 1,6 nm, a donc été épitaxiée sur $\text{Si}(001)$ puis protégée *in-situ* par un dépôt amorphe de Si afin de limiter toutes réactions avec l'air du film ultra-mince d'oxyde. Il est à noter qu'à la différence de l'alumine relaxée en couche épaisse la fine couche de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pseudomorphique (2 mailles) est réactive à l'air. Les contraintes semblent donc se relaxer à travers des réactions chimiques de surface et la formation de carbonate (cf. Thèse de M. El-Kazzi ^[111])

La figure V.15(a) montre le spectre de diffraction X (*h*-scan) dans le plan obtenu suivant l'axe cristallographique [100] du substrat de silicium.

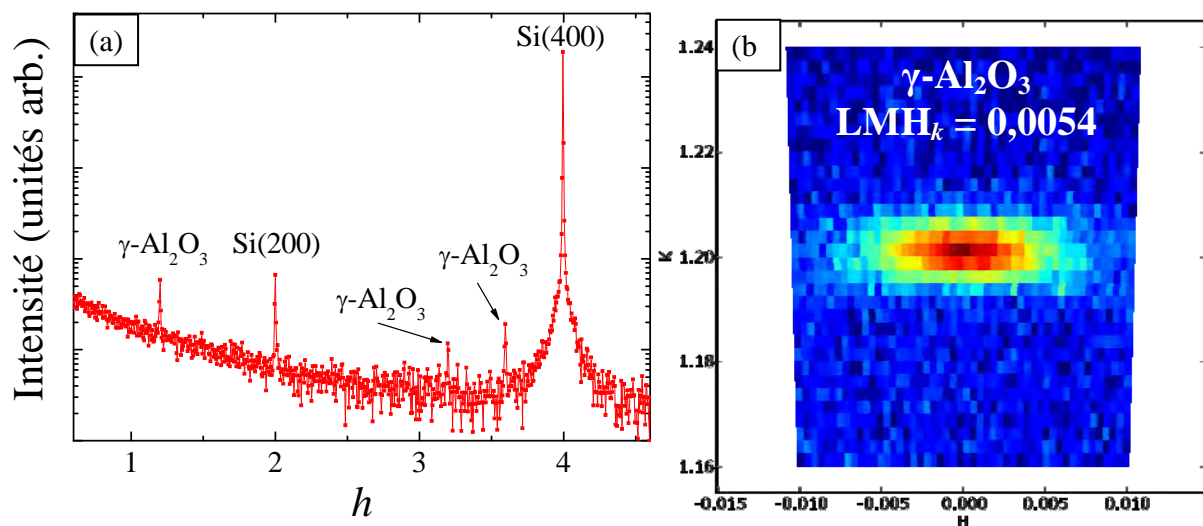


Figure V.15 : Figure 1(a) spectre de diffraction X (*h*-scan) suivant la direction [100] du $\text{Si}(001)$ et (b) cartographie de l'espace réciproque autour du pic de diffraction de l' Al_2O_3 à $h = 1,2$.

Le pic de diffraction (400) du Si situé à $h = 4$ a été pris pour référence de l'espace réciproque. Les pics centrés à $h = 2$ et $h = 4$ correspondent respectivement aux réflexions des plans (200) et (400) du substrat de $\text{Si}(001)$. Les pics très fins centrés à $h = 1,2$, $h = 3,2$ et $h = 3,6$ correspondent à la diffraction de la maille de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. On peut noter que les pics d' Al_2O_3 sont localisés à des multiples de 5 des pics du Si, en accord avec la reconstruction $\times 5$ observée suivant l'azimut [100] du Si. Il n'a pas été possible d'identifier clairement ces pics mais ce type de pic de surstructure a déjà été rapporté dans la littérature sur le système α -

$\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ ^[163,164]. On observe que les pics de diffraction de l'oxyde sont très fins ($\text{LMH}_h = 0,0054 \pm 0,0012$), ce qui atteste de l'excellente qualité cristalline de la couche d' Al_2O_3 .

La figure V.15(b) montre une cartographie X de l'espace réciproque autour du pic de diffraction d' Al_2O_3 situé à $h = 1,2$. De la finesse de ce pic, on peut remonter à la taille des domaines de la fine couche de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$, qui dépasse les 150 nm. La largeur de domaine obtenue témoigne de la très haute qualité de la couche épitaxiée.

Des pics similaires ont été trouvés le long de l'autre axe cristallographique [010] du silicium ainsi que suivant les directions $[1,2/3,2/3,6 \ k \ 0]$ de l'espace réciproque. Ceci montre que la couche d' Al_2O_3 interfaciale est une superstructure présentant une symétrie de surface par 4 (équivalent à un réseau cubique) avec un paramètre de maille cinq fois plus grand que celui du silicium. Nous avons déjà émis l'hypothèse que la reconstruction de surface $\times 5$ observée par RHEED correspondait à la réorganisation des lacunes d'aluminium dans le plan octaédrique de la structure spinelle. Avec les analyses de diffraction X, nous pouvons maintenant avancer que la symétrie $\times 5$ est une reconstruction de volume qui mène à la formation de la surstructure.

V.5.5) Discussion

Ces analyses détaillées de nos résultats RHEED, TEM et XRD mènent à la conclusion qu'il existe 3 types (ou domaines) différents de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dans notre film : le premier variant, localisé à l'interface entre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et le substrat de Si, présente une symétrie de surface carrée et correspond aux deux premières monocouches de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Cette couche interfaciale, qui correspond à la zone brillante sur l'image TEM en champ sombre (figure V.12(c)), présente une relation d'épitaxie cube-sur-cube avec le silicium ($[100]\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001) // [100]\text{Si}(001)$). Les diagrammes RHEED présentés sur la figure V.10 montrent qu'au cours de la croissance, les deux premières monocouches interfaciales d' Al_2O_3 orientées (001) sont contraintes au substrat de Si(001). En effet, la distance entre les lignes de diffraction sur le diagramme RHEED est la même pour la surface de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ et la surface de silicium de départ.

Pour des épaisseurs épitaxiées de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ supérieures à 1,6 nm (équivalent à 2 monocouches), on observe un changement d'axe de croissance et l'orientation du film d'alumine passe de (001) à (111). De plus, deux domaines de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ ayant une

symétrie de surface hexagonale apparaissent sur l'image TEM en vue plane (figure V.13(a)). Le premier type de domaine correspond aux plans de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(111)$ ayant leurs plans $\{110\}$ parallèles aux plans $\{100\}$ du substrat de Si (taches de diffraction indexées $\text{Al}_2\text{O}_3(\Delta 1)$ dans la figure V.13(b)). Le second type de domaine correspond également à des plans (111) de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, mais ceux-ci sont tiltés de 30° par rapport à l'autre domaine et ont leurs plans $\{110\}$ parallèles aux plans $\{010\}$ du substrat de Si (taches de diffraction indexées $\text{Al}_2\text{O}_3(\Delta 2)$ dans la figure V.13(b)). Le caractère bidomaine de la couche de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(111)$ épitaxiée sur $\text{Si}(001)$ a également été mis en évidence sur la base d'une étude en diffraction de photoélectrons de rayons X effectuée par M. El-Kazzi - INL ^[158]. La figure V.16 illustre les configurations correspondant aux deux types de domaines formés par les plans $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(111)$ sur $\text{Si}(001)$.

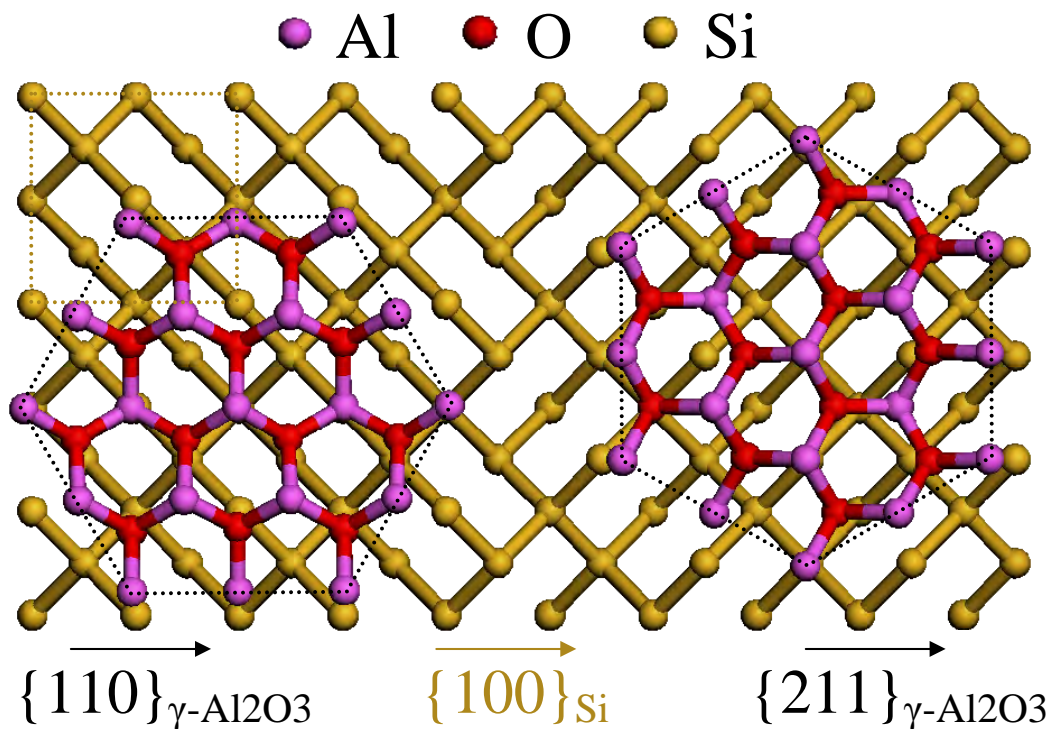


Figure V.16 : Représentation schématique de la relation d'épitaxie entre les plans de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(111)$ (avec une symétrie de surface par 6 - multipliée par 2) sur un substrat de $\text{Si}(001)$. Les orientations des deux domaines sont définies par $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\{110\} // \text{Si}\{100\}$ et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\{110\} // \text{Si}\{010\}$.

Afin d'étudier l'influence de l'anisotropie de la surface dimérisée de $\text{Si}(001)$, nous avons réalisé la croissance de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sur un substrat de $\text{Si}(001)$ vicinal, avec un angle de désorientation de 6° suivant la direction $[110]$, présentant des doubles marches ce qui induit la même orientation des dimères sur toute la surface. Les clichés RHEED pris lors de la croissance sont présentés sur la figure V.17. On détecte toujours la diffraction des familles de

plans $\{\bar{2}11\}$ et $\{1\bar{1}0\}$ de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ simultanément suivant les azimuts $[100] + k\pi/6$, ce qui est preuve de la présence des deux domaines. Ceci confirme que la morphologie des domaines ne provient pas de la surface initiale de Si(001). L'explication que nous proposons est que les deux configurations sont équivalentes d'un point de vue énergétique (même énergie de surface et d'interface), et qu'elles sont par conséquent observées toutes les deux.

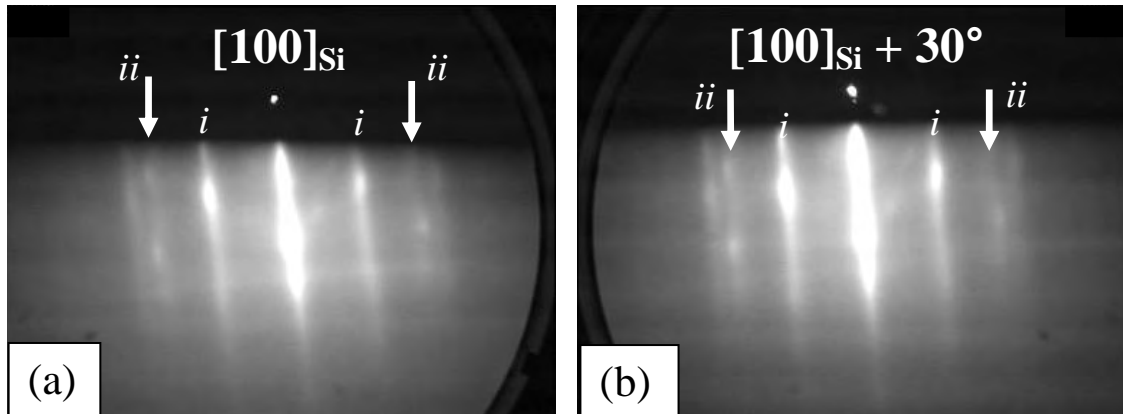


Figure V.17 : Diagrammes RHEED suivant les deux azimuts $[100]_{\text{Si}}$ et $[100]_{\text{Si}} + 30^\circ$ après la croissance d'un film de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ qui présente une croissance bidomaine même sur substrat vicinal.

Curieusement, les profils d'intensité du cliché de diffraction représentés sur la figure V.14 indiquent qu'après la croissance, la fine couche interfaciale de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ est complètement relaxée. Or les analyses RHEED et ne montraient pas de variation de la distance séparant les raies de diffraction pendant la croissance de cette couche interfaciale, ce caractère pseudomorphique a été également trouvé par les expériences de rayonnement synchrotron. Ceci tend à indiquer qu'une relaxation plastique de l'ensemble du film d'alumine a dû se produire au moment de la transition de la symétrie de surface cubique vers hexagonale.

La relation d'épitaxie favorable pour la couche d' Al_2O_3 orientée (001) correspond à la coïncidence de deux mailles de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ avec trois mailles de Si, comme cela a déjà été mis en évidence lors de croissance de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(111)$ sur Si(111) ^[165]. Cette configuration de croissance correspond à un désaccord de maille minimal de -2,9 % et est illustré sur la figure V.18. Ce désaccord de maille relativement faible permet une croissance pseudomorphique de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ jusqu'à une épaisseur de 1,6 nm. Dans ce système d'oxyde complexe épitaxié sur silicium, les énergies de surface semblent avoir un rôle prédominant dans la relaxation.

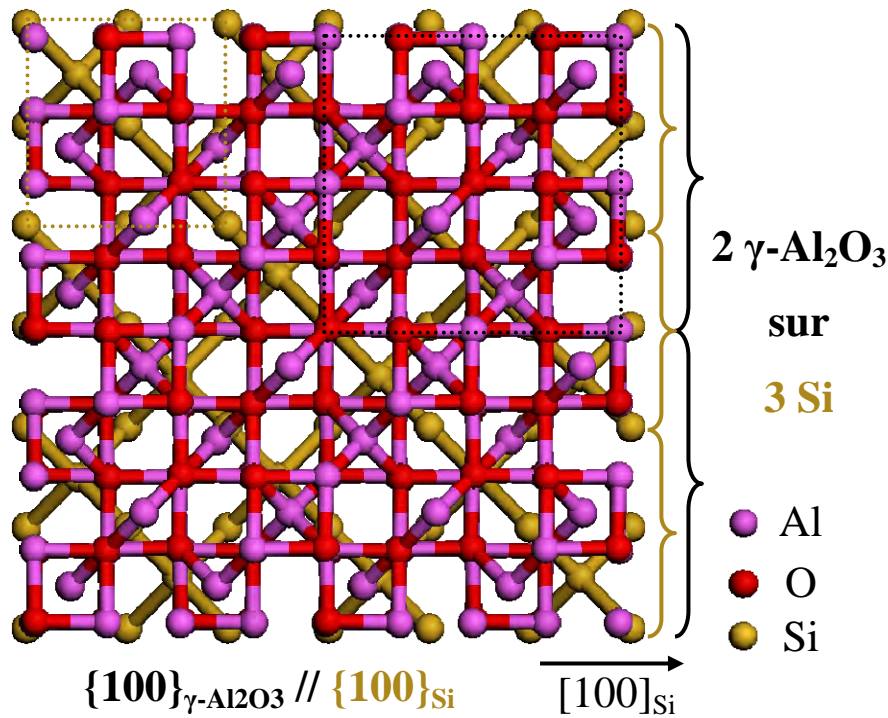


Figure V.18 : Représentation schématique de la relation d'épitaxie entre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ (avec une symétrie de surface par 4) et le silicium (001). La relation d'épitaxie dans le plan est $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\{100\}$ aligné avec $\text{Si}\{100\}$.

V.5.6) Conclusion

Pour conclure, des films monocristallins de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ont été épitaxiés avec des surfaces lisses sur des substrats de Si orientés (001). Nous avons démontré que les deux premières monocouches croissent de manière cohérente sur le substrat de silicium et qu'il existe une relation d'épitaxie privilégiée de type cube-sur-cube permettant d'épitaxier des plans (001) d'alumine sur silicium avec un faible désaccord de maille ($f \sim -2,9 \%$). Pour une épaisseur d'alumine épitaxiée supérieure à 1,6 nm, une transition d'une symétrie de surface cubique à hexagonale est observée par RHEED. Cette transition est également associée à l'apparition de domaines dans la couche de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Les caractérisations TEM en coupe transverse et vue plane montrent un changement d'axe de croissance d'une alumine orientée (001) à l'interface vers (111) au delà de deux monocouches. Ce mécanisme est associé à la relaxation totale des contraintes du film de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pour une épaisseur de seulement 5,5 nm. Alors que les analyses RHEED mettent en évidence que la couche d' Al_2O_3 interfaciale (orientée (001)) est pseudomorphe et cohérente au substrat, les investigations TEM montrent qu'elle relaxe au cours de la transition (001) vers (111).

Des études supplémentaires sont nécessaires afin de comprendre ce mécanisme de relaxation inhabituel qui semble associer une relaxation de type plastique et une réorientation du front de croissance au cours de l'épitaxie. Une première explication possible pour cette réorientation pourrait être qu'au début de la croissance les deux orientations de l'alumine, (001) et (111), coexistent. Après la croissance des deux premières monocouches, les plans (111) prédomineraient à cause des grandes différences de vitesse de croissance entre l' Al_2O_3 orientée (001) et (111). Cependant, dans ce cas, nous aurions dû sonder par diffraction RHEED les plans (111) dès le début de la croissance. Nous attribuons plutôt l'observation de cette transition dans la direction de croissance - (001) vers (111) - à une balance énergétique entre le coût énergétique lié à la réorientation de la maille (par la formation de dislocation et/ou en rompant certaines liaisons atomiques), et le gain en énergie relié au développement d'une surface (111) stable. La force motrice de la transition serait l'énergie élastique accumulée dans les deux premières monocouches de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, dont l'orientation est imposée par le substrat de Si(001).

V.6) Vers des interfaces stables à base de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)/\text{Si}(001)$

Pour pouvoir intégrer des oxydes, amorphes ou monocristallins, sur silicium dans les technologies CMOS, le principal problème à résoudre est le contrôle de l'interface silicium - oxydes. Comme cela a été démontré précédemment, cette interface est très sensible lors de la croissance des oxydes mais également pendant les recuits post-croissance qui sont indispensables pour améliorer les propriétés électriques des matériaux. Nous avons montré, dans ce chapitre, qu'il est possible d'épitaxier une fine couche de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ cubique avec une interface cohérente. La croissance est alors pseudomorphe d'après les analyses RHEED et ce pour une épaisseur allant jusqu'à 1,6 nm, soit deux mailles. L'interface avec le silicium est stable jusqu'à des températures très élevées (supérieures à 850°C avec des pressions d'oxygène assez élevées) et est exempte de silice.

Afin de caractériser électroniquement l'interface entre l'oxyde et le substrat, des calculs *ab-initio*, réalisés à l'IEMN par P. Boulenc et I. Devos, ont permis de relaxer les positions atomiques et de calculer la densité d'état du système $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)/\text{Si}(001)$ ^[119]. Avec les informations obtenues des résultats expérimentaux, l'hétérostructure a été modélisée avec la relation d'épitaxie cube-sur-cube en « deux-pour-trois ». Les seules liaisons existantes à l'interface sont de type Si-O ou Si-O-Al, comme nous l'avons montré par spectroscopie

infrarouge. Les calculs prédisent une interface faite à partir d'aluminiums tétraédriques et un plan final de surface composé d'aluminiums octaédriques. La structure finale est présentée sur la figure V.19(b).

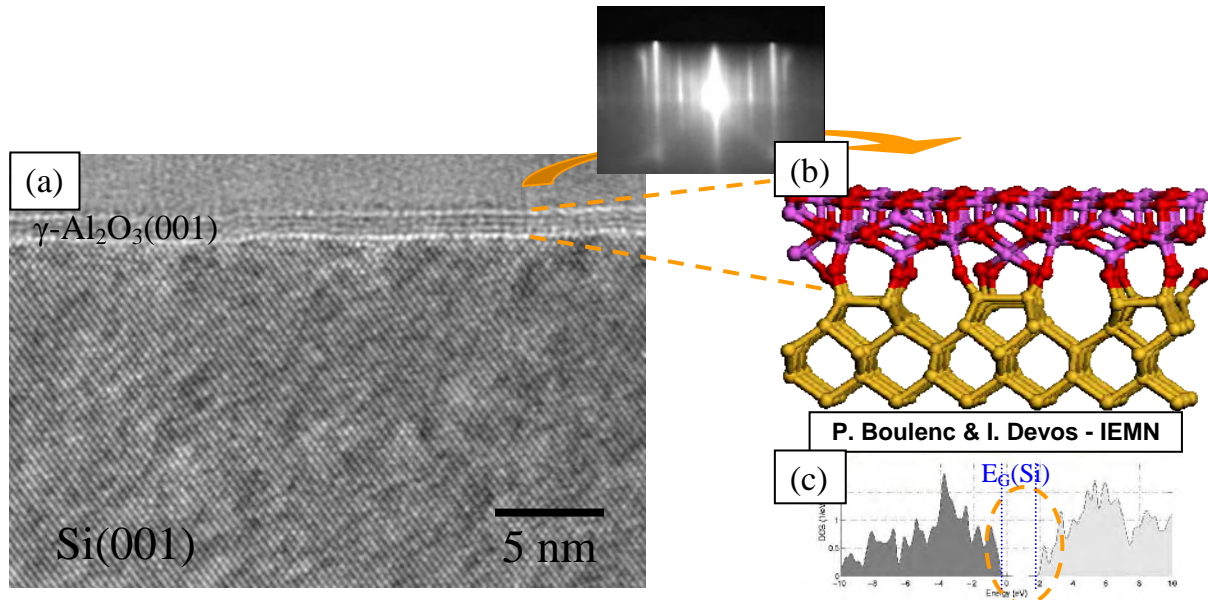


Figure V.19 : (a) Image TEM en coupe transverse de l'hétérostructure $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)/\text{Si}(001)$, (b) Structure relaxée de 0,4 nm de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ sur une surface de $\text{Si}(001)$ reconstruite 2×1 et (c) densité d'état correspondante. Le zéro des énergies correspond au niveau de Fermi et $E_G(\text{Si})$ correspond au gap pour Si ^[119].

Il a été montré que l'interface entre Si et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ est isolante dans le cas où tous les atomes métalliques (Si et Al) sont liés au moins à un atome d'oxygène (ce qui est vrai comme ceci a été démontré par les analyses de spectroscopie infrarouge en incidence rasante). Les densités d'état, calculées pour cette hétérostructure, sont présentées figure V.19(c). Elles montrent que le gap du substrat de silicium ne présente pas d'états intrinsèques.

Ce dernier point est essentiel pour l'utilisation d'une couche ultrafine (de moins d'1 nm d'épaisseur) de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ comme couche interfaciale. Le système $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)/\text{Si}(001)$ est donc intrinsèquement de haute qualité structurale et électronique et est également stable thermodynamiquement vis-à-vis du silicium. Il peut donc être utilisé comme « template » lors de l'épitaxie d'un oxyde high- κ ou même pour le dépôt d'un oxyde amorphe. Il constitue une bonne barrière à l'oxydation et aux réactions interfaciales.

*Chapitre VI : VERS DES HETEROSTRUCTURES STABLES A
BASE D'OXYDES HIGH- κ / γ -Al₂O₃(001) / Si(001)
POUR LES APPLICATIONS CMOS*

Chapitre VI : VERS DES HETEROSTRUCTURES STABLES A BASE D'OXYDES HIGH-κ / γ-Al₂O₃(001) / Si(001) POUR LES APPLICATIONS CMOS	149
VI.1) Stratégie pour le CMOS ultime	151
VI.2) Voie « amorphe/épitaxiale » : a-LaAlO₃/γ-Al₂O₃/Si	152
VI.2.1) Caractérisations structurales	152
VI.2.1.a) Evolution du diagramme RHEED pendant la croissance	153
VI.2.1.b) Analyses physico-chimiques par spectroscopie XPS	154
VI.2.1.c) Analyse de la qualité structurale par TEM	155
VI.2.1.d) Recuits oxydants post-croissance	156
VI.2.2) Caractérisations électriques de films minces et amorphes de LAO	157
VI.2.2.a) Positionnement par rapport à l'état de l'art	158
VI.2.2.b) Le système LaAlO ₃ /Si : vers des faibles valeurs d'EOT	160
VI.2.2.c) Le système LaAlO ₃ / γ -Al ₂ O ₃ /Si : vers des hétérostructures robustes thermiquement	161
VI.2.3) Conclusion	163
VI.3) Approche épitaxiale	163
VI.3.1) Le système LaAlO ₃ / γ -Al ₂ O ₃ /Si	164
VI.3.1.a) Introduction	164
VI.3.1.b) Essais de croissance directe de LaAlO ₃ sur γ -Al ₂ O ₃ (001) en codéposition	165
VI.3.1.c) Ingénierie de l'interface LaAlO ₃ / γ -Al ₂ O ₃ (001)	167
VI.3.1.d) Essais de réactions chimiques entre La et γ -Al ₂ O ₃ (001)	169
VI.3.1.e) Conclusion	171
VI.3.2) Le système Gd ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ /Si	172
VI.3.2.a) Evolution du diagramme RHEED pendant la croissance	172
VI.3.2.b) Analyses physico-chimiques par spectroscopie XPS	173
VI.3.2.c) Analyse de la qualité structurale par TEM	174
VI.3.2.d) Discussion	177
VI.3.2.e) Conclusion	178
VI.4) Bilan des structures oxydes high-κ/γ-Al₂O₃(001)/Si(001)	178

VI.1) Stratégie pour le CMOS ultime

L'objectif principal de ce travail était de rechercher et d'évaluer des matériaux et des procédés permettant la réalisation d'hétérostructures épitaxiées pour les technologies CMOS avancées sub-22 nm nécessitant de très faibles EOT.

Un système épitaxié et monocristallin permettrait d'obtenir des interfaces stables et abruptes. L'empilement doit être stable à des températures et des pressions d'oxygène élevées ($T_{\max} \approx 1050^\circ\text{C}$ & $P(\text{O}_2)_{\max} \approx 1$ Torr pendant 2 ~ 3 secondes). Ceci implique le choix d'oxydes thermodynamiquement stables vis-à-vis du Si, présentant un faible désaccord de maille avec le substrat de silicium ($f < 3\%$) et une constante diélectrique suffisamment élevée ($\kappa > 15$). A notre connaissance, le seul système stable jusqu'à 1000°C est γ -Al₂O₃ / Si, mais l'inconvénient majeur de l'alumine est sa faible constante diélectrique, de l'ordre de 9.

La solution que nous proposons pour le CMOS avancé est donc un empilement comprenant une fine couche interfaciale d'Al₂O₃, garantissant la stabilité thermodynamique vis-à-vis de Si, et un oxyde high- κ , qui permettrait d'obtenir les propriétés diélectriques visées.

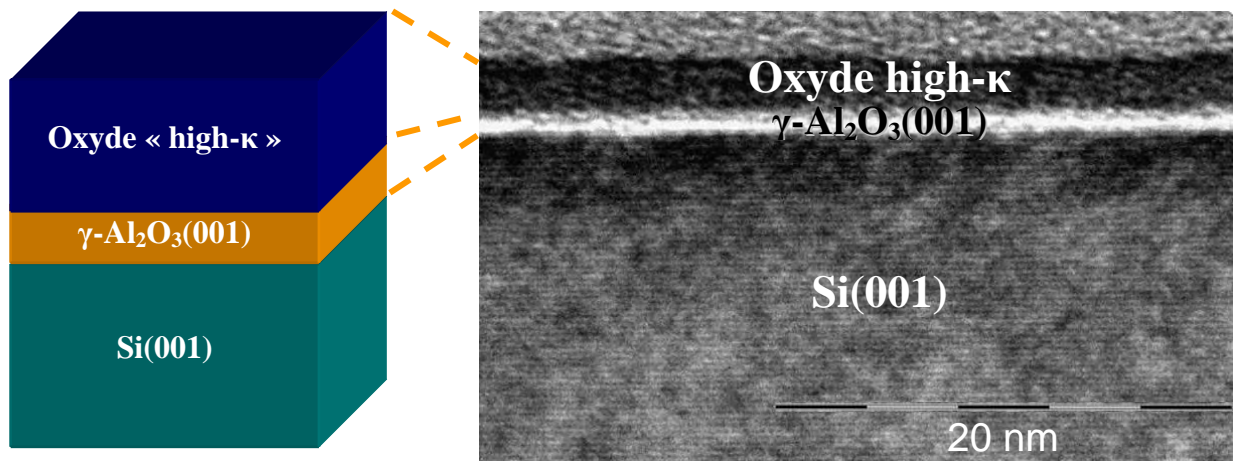


Figure VI.1 : Solution proposée pour le CMOS avancé : une combinaison d'Al₂O₃ et d'un oxyde high- κ .

Concrètement notre stratégie était d'épitaxier sur Si(001) une fine couche de γ -Al₂O₃(001) pseudomorphique et cohérente (cf. chap. V) et de la combiner avec un des deux oxydes high- κ , LaAlO₃ et Gd₂O₃ qui répondent aux cahiers des charges des futures générations de CMOS.

- Une première approche consiste à déposer une couche d'oxyde high- κ amorphe sur le film fin et monocristallin de γ - Al_2O_3 (001) et de mesurer les propriétés électriques des couches d'oxyde high- κ amorphes/ γ - Al_2O_3 (001)/Si(001). De tels empilements peuvent être recuits ex-situ sous H_2 , N_2 ou O_2 en vue d'optimiser leurs propriétés électriques.
- La seconde voie est l'approche « tout-épitaxiale ». Cette dernière est beaucoup plus difficile à mettre en œuvre puisqu'il faut trouver les conditions pour réussir à « connecter » le réseau de l'oxyde high- κ avec le réseau de γ - Al_2O_3 .

VI.2) Voie « amorphe/épitaxiale » : a- LaAlO_3 / γ - Al_2O_3 /Si

Cette approche consiste à combiner un oxyde épitaxié stable thermodynamiquement vis-à-vis de Si (Al_2O_3) et un oxyde high- κ amorphe déposé sur cet oxyde interfacial. Nous avons tout d'abord concentré nos efforts sur l'oxyde LaAlO_3 (LAO), qui présente des caractéristiques prometteuses en termes de constante diélectrique ($\kappa_{\text{LAO}} \sim 25$) et de discontinuité de bande par rapport au Si (> 2 eV) ^[166]. Différents groupes, dont l'INL, ont travaillé sur la croissance directe de films de LAO sur Si avec différentes techniques de croissance ^[167,168,169]. Comme cela a été montré au chapitre III de cette thèse, pour des températures de croissance inférieures à 600°C , les films de LAO sont complètement amorphes ^[63,92,170]. Pour des croissances à des températures supérieures à 600°C , la formation de couches de silicates Si-La-Al-O à l'interface dégrade les propriétés électriques et empêche la croissance épitaxiale de l'oxyde LaAlO_3 . Il est donc nécessaire de passer par une stratégie d'ingénierie d'interface afin d'éviter ces réactions interfaciales à hautes températures.

VI.2.1) Caractérisations structurales

Les films d'oxydes ont été déposés sur des substrats de silicium (001) dopés (type p). Les couches épitaxiées de γ - Al_2O_3 et amorphes de LaAlO_3 ont été préparées par évaporation au canon à électrons de cibles d' α - Al_2O_3 et de LaAlO_3 sous pression partielle d'oxygène moléculaire. Les substrats de silicium ont été préparés comme détaillé au chapitre III. Après recuit à 500°C , les diagrammes RHEED de la surface de Si(001) présentent une reconstruction 2×1 intense avec des lignes de Kikuchi (figures VI.2(a) et (b))

VI.2.1.a) Evolution du diagramme RHEED pendant la croissance

Comme nous l'avons montré dans la chapitre V, l'épitaxie cube-sur-cube d'un film fin ($e < 2$ MC) et pseudomorphe de γ - Al_2O_3 orienté (001) sur Si(001) est possible. Cette couche de bonne qualité monocristalline (cf §V.7) est obtenue pour des températures de croissance supérieures à 800°C et une faible pression partielle d'oxygène afin de limiter le phénomène de gravure thermique.

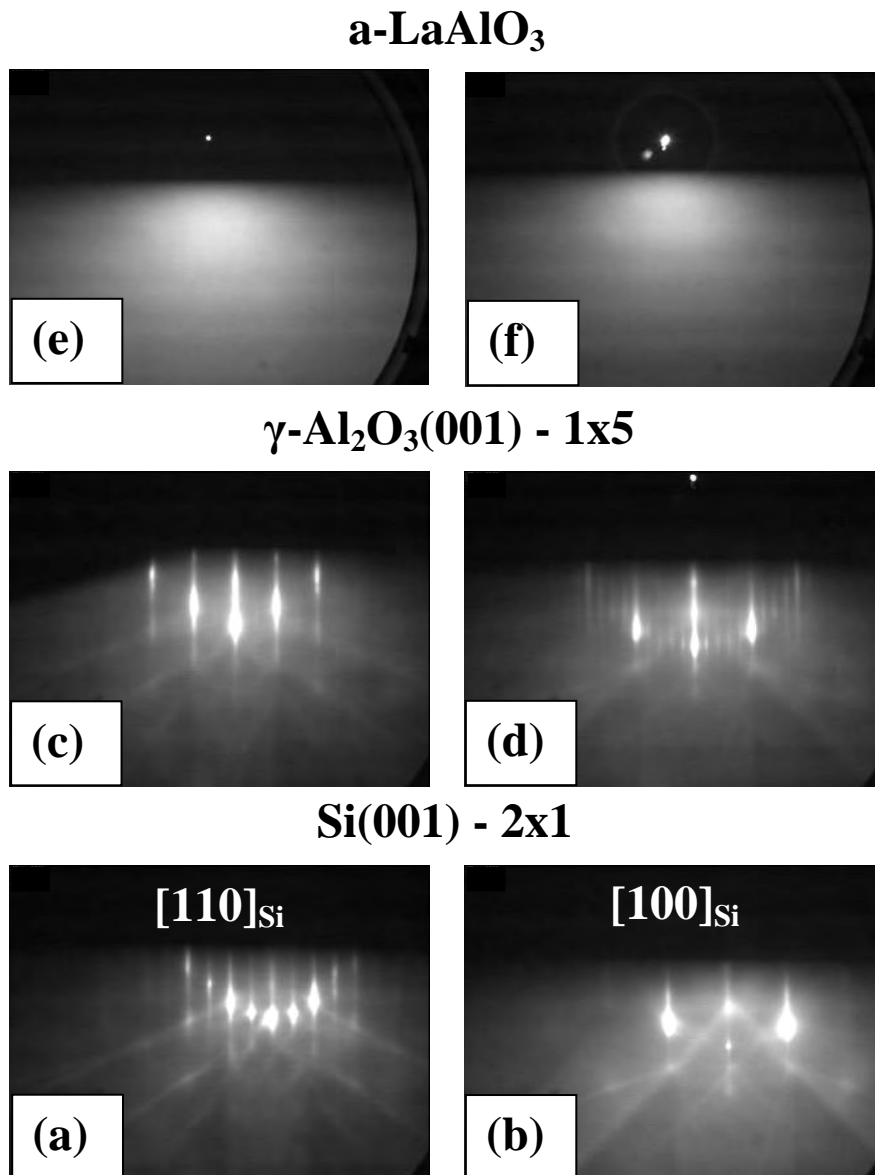


Figure VI.2 : (a) et (b) : diagrammes RHEED suivant les azimuts $[110]_{\text{Si}}$ et $[100]_{\text{Si}}$ de la surface de Si(001) reconstruite 2×1 avant croissance. (c) et (d) : diagrammes RHEED après la croissance d'une couche de 0,8 nm de γ - $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ sur Si(001). Les diagrammes RHEED présentent une reconstruction de surface 1×5 ainsi qu'une symétrie de surface d'ordre 4. (e) et (f) : diagrammes RHEED après dépôt d'une couche amorphe de LaAlO_3 d'une épaisseur de 4 nm.

Les diagrammes RHEED suivant les azimuts [110] et [100] relevés après la croissance de 0,8 nm de γ - Al_2O_3 (soit approximativement une maille) sont présentés respectivement sur les figures VI.2(c) et (d). On y retrouve la reconstruction de surface 1×5 très intense, de symétrie carrée. Le dépôt d'une couche de 4 nm de LaAlO_3 a ensuite été effectué sur cette fine couche d'alumine. Les conditions de dépôt de l'oxyde high- κ sont une température de l'ordre de 700°C et une pression d'oxygène autour de 2.10^{-6} Torr. Malgré le budget thermique très élevé, les clichés de diffraction RHEED des figures VI.2(e) et (f) exhibent un halo diffus. Le film fin de la pérovskite LaAlO_3 est donc complètement amorphe.

VI.2.1.b) Analyses physico-chimiques par spectroscopie XPS

Les propriétés chimiques ainsi que la qualité de l'interface des films de LaAlO_3/γ - Al_2O_3 ont été analysées par XPS. La figure VI.3 montre les spectres XPS des niveaux de cœur Si 2s (a), La 4d (b), La 3d (c) et Al 2p (d).

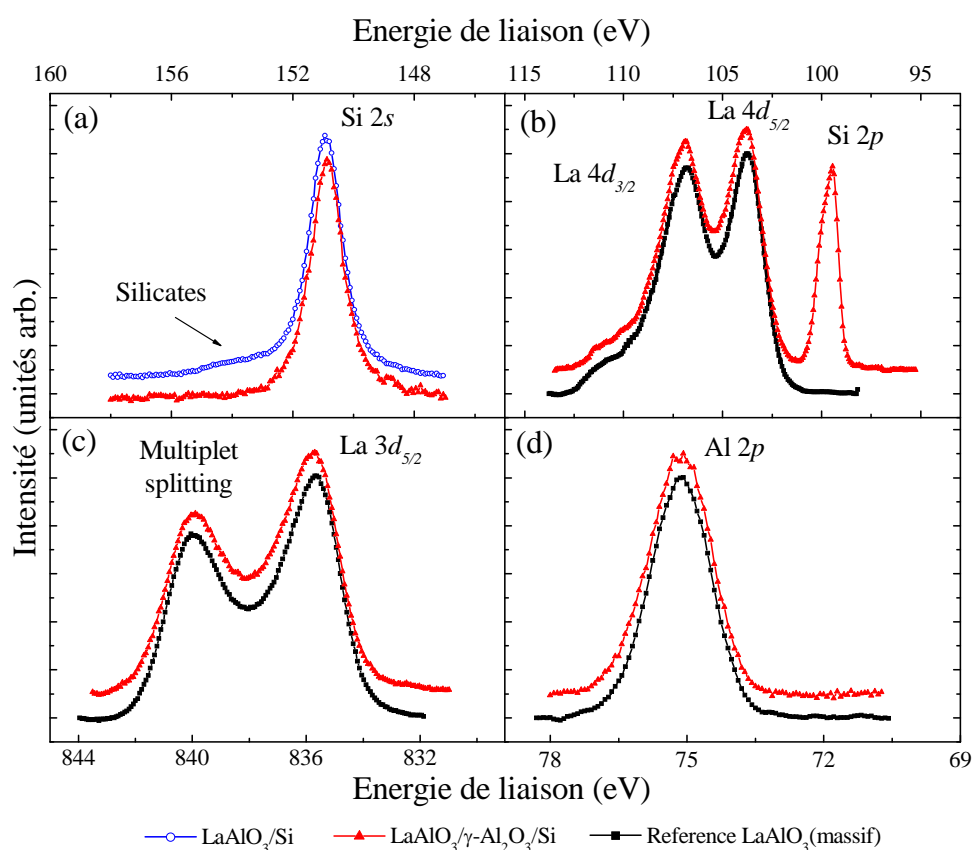


Figure VI.3 : Spectres XPS des niveaux de cœur Si 2s (a), La 4d (b), La 3d (c) et Al 2p (d) d'un film fin et amorphe de LaAlO_3 déposé à 700°C sur une fine couche interfaciale de γ - Al_2O_3 (001). La courbe de Si 2s est comparée à celle d'une hétérostructure de LaAlO_3 amorphe déposée - dans les mêmes conditions - directement sur $\text{Si}(001)$, montrant la formation de silicates localisés à l'interface.

La figure VI.3(a) montre deux spectres de niveaux de cœur Si 2s d'une hétérostructure de LaAlO₃ amorphe réalisée dans les mêmes conditions : avec (-▲-) et sans (-○-) couche interfaciale de γ -Al₂O₃. Les deux courbes présentent un pic intense à 150,9 eV, qui est attribué au substrat de silicium. Dans le cas du système a-LaAlO₃/Si(001), le spectre Si 2s présente une composante à 153,9 eV qui est habituellement associée à la formation de silicates à l'interface. Par contre, on ne trouve pas ce pic pour l'hétérostructure possédant une fine couche interfaciale de γ -Al₂O₃.

De plus, les figures VI.3(b), (c) et (d) montrent respectivement que les courbes XPS des niveaux de cœur La 4d, La 3d_{5/2} et Al 2p de l'hétérostructure LAO/ γ -Al₂O₃/Si(001) coïncident parfaitement à ceux d'un substrat LaAlO₃ massif de référence. Les rapports d'intensités La 4d_{5/2}/La 4d_{3/2} et La3d_{5/2}/(Multiplet splitting satellite) sont identiques pour le système LAO/ γ -Al₂O₃/Si(001) et pour le substrat de LaAlO₃ de référence. La non-variation de ces rapports est également une indication de l'absence de composantes SiO₂ ou de silicates sur le spectre de niveau de cœur Si 2p. Elle confirme aussi que les propriétés chimiques de la couche amorphe de LaAlO₃ sont comparables à celles d'un substrat massif de LaAlO₃. Enfin, le niveau de cœur Al 2p à 75,1 eV ne présente pas de signature de la formation de sous-oxydes d'aluminium qui seraient observés à faible énergie de liaison.

VI.2.1.c) Analyse de la qualité structurale par TEM

Pour étudier la qualité structurale de la structure a-LaAlO₃/ γ -Al₂O₃/Si nous avons procédé à des analyses TEM (en collaboration avec L. Largeau et G. Patriarche du LPN). Une image TEM en coupe transverse de l'échantillon clivé selon un plan (110) est présentée sur la figure VI.4. L'interface γ -Al₂O₃(001)/Si(001) est abrupte à l'échelle atomique et continue (aucune présence de trous liés aux phénomènes de gravure thermique). L'interface ne présente pas de silicates ni de SiO₂, en accord avec les analyses XPS. Le film amorphe de LaAlO₃ présente une épaisseur uniforme de $3,8 \pm 0,2$ nm et une surface plane. Cette image atteste de la bonne qualité cristalline de l'alumine interfaciale : on distingue sur le cliché des plans atomiques (111) de l'Al₂O₃ contraint qui sont parallèles aux plans atomiques (111) du substrat de Si(001). Ces observations confirment l'épitaxie d'une couche pseudomorphe d'Al₂O₃ suivant la relation de croissance [100] γ -Al₂O₃(001) // [100]Si(001). Le paramètre de maille de l'alumine dans le plan extrait des analyses TEM est $a_{\parallel}^{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3} = 0,84 \pm 0,05$ nm. La comparaison de cette image TEM avec celle d'une couche de LaAlO₃ déposée directement sur

silicium dans les mêmes conditions (cf. figure III.17) montre clairement l'intérêt d'utiliser une fine interface épitaxiée et cohérente d' Al_2O_3 .

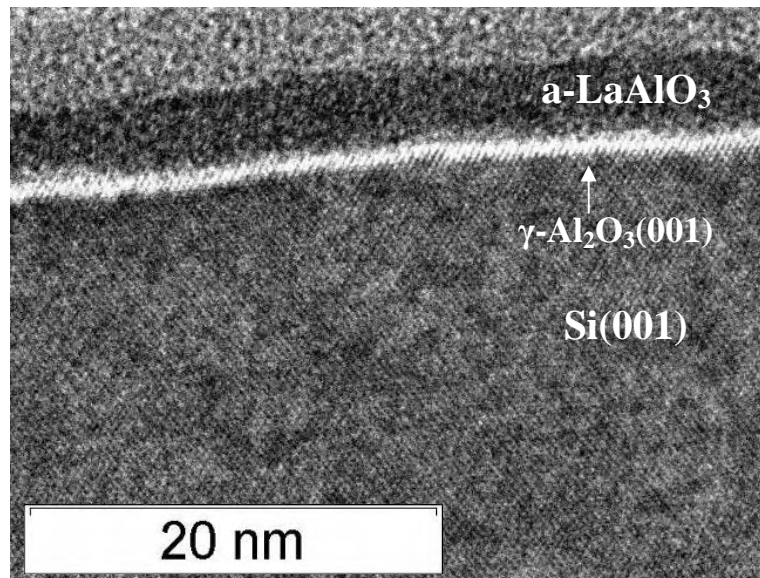


Figure VI.4 : Image TEM en vue transverse d'une hétérostructure $a\text{-LaAlO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)/\text{Si}(001)$.

En utilisant une fine couche monocristalline de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ comme couche tampon, on obtient à 750°C un film de LaAlO_3 amorphe tout en conservant une interface oxydes - substrat abrupte et thermodynamiquement stable.

VI.2.1.d) Recuits oxydants post-croissance

Afin d'améliorer les propriétés électriques du matériau, des recuits oxydants sont souvent nécessaires pour obtenir des propriétés électriques optimales. Nous avons testés le comportement des interfaces pour les deux systèmes LaAlO_3/Si et $\text{LaAlO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$. Les traitements ont été effectués dans un bâti PECVD - ECR (Electron Cyclotron Resonance) sous une pression d'oxygène moléculaire $P(\text{O}_2) = 10^{-5}$ Torr et à une température $T_A = 400^\circ\text{C}$ pendant une heure. Des mesures XPS ont été effectuées avant et après recuit par M. El-Kazzi.

On remarque que l'interface a-LAO/Si a été largement perturbée après recuit, comme le montre le spectre du niveau de cœur Si 2s sur la figure VI.5(a)(-▲-). Pendant le recuit, l'oxygène a diffusé à travers le film amorphe de LaAlO_3 et a entraîné une recroissance de SiO_2 à l'interface. Le recuit, dont l'objectif est d'optimiser les caractéristiques électriques de l'oxyde (élimination des lacunes d'oxygène), conduit ici à une dégradation de l'interface incompatible avec le cahier des charges CMOS.

Le même traitement oxydant post-croissance a été réalisé sur une hétérostructure a- LaAlO_3/γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ (001). L'intérêt de la couche interfaciale d'alumine est alors clairement mis en évidence sur le niveau de cœur Si 2s (figure VI.5(b)). L'interface reste abrupte et aucune recroissance de SiO_2 n'a été détectée après le recuit. La barrière cristalline de γ - Al_2O_3 évite la diffusion des molécules d'oxygène jusqu'à l'interface avec le substrat de silicium. Ces hétérostructures sont donc nettement plus stables et permettent de réaliser avec plus de marge de manœuvre des traitements post-croissance visant à améliorer les propriétés électriques.

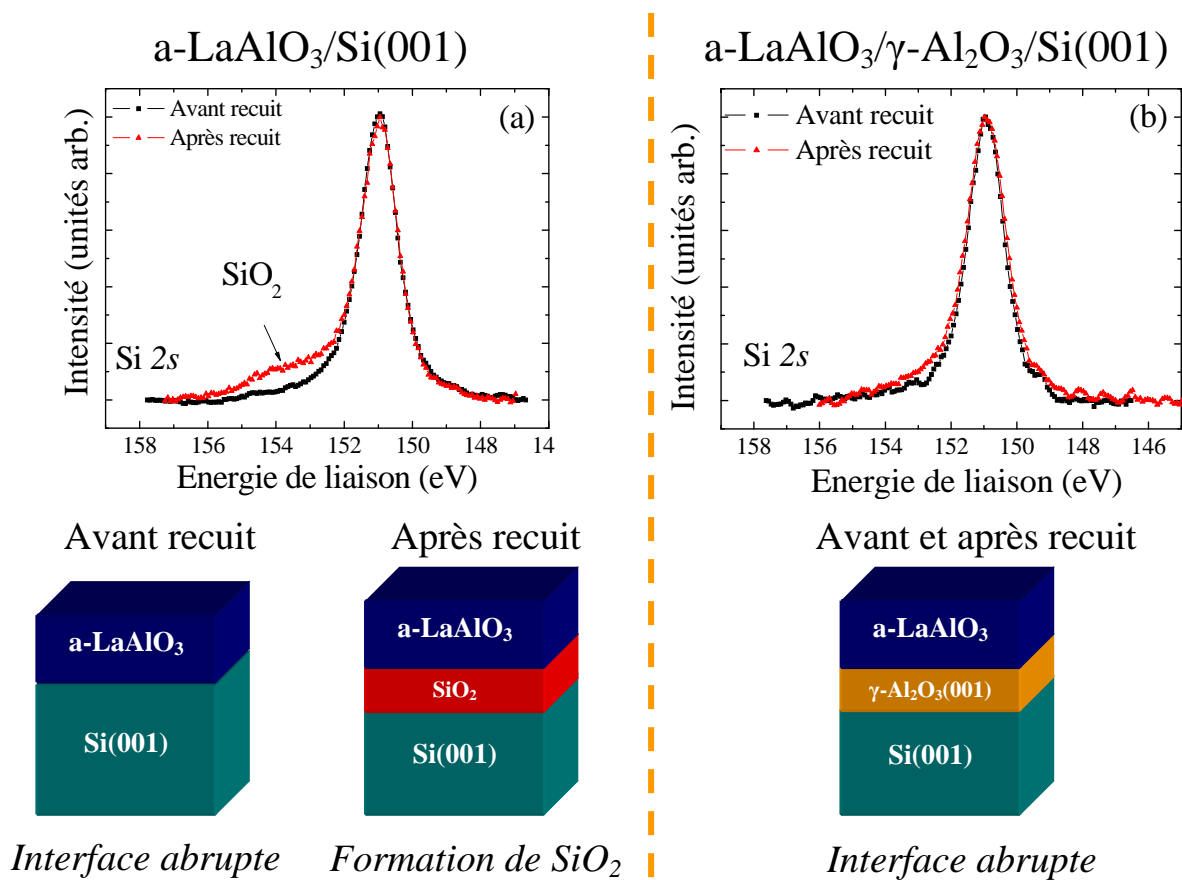


Figure VI.5 : Effet du recuit post-croissance sur des hétérostructures avec et sans interface d' Al_2O_3 .

VI.2.2) Caractérisations électriques de films minces et amorphes de LAO

L'objectif de cette thèse était avant tout de développer des procédés permettant de réaliser des hétérostructures ayant des propriétés structurales et physicochimiques optimales répondant aux spécifications de la technologie CMOS sub-22 nm. Nous n'avons pas pour objectif d'en optimiser les propriétés électriques. Les études sur la caractérisation électrique ont été entreprises plus récemment, en parallèle, dans la thèse de L. Becerra.

Dans le paragraphe suivant nous donnons un aperçu des propriétés électriques des hétérostructures LaAlO_3 amorphe sur Si avec ou sans Al_2O_3 interfacial, sans traitements post-croissance (qui permettraient d'en optimiser les propriétés), ni sans optimisation des épaisseurs (pour atteindre les plus faibles EOT possibles). Les mesures ont été effectuées par L. Becerra - INL.

VI.2.2.a) Positionnement par rapport à l'état de l'art

Dans ce paragraphe, nous allons effectuer en préambule une comparaison des différentes techniques de dépôts utilisées pour l'élaboration de LaAlO_3 en couches minces et présenter un état des lieux des meilleurs résultats concernant les propriétés électriques obtenues pour le système a- $\text{LaAlO}_3/\text{Si}(001)$ ^[171].

Différentes techniques de dépôt « chimiques » et « physiques » ont été utilisées pour l'élaboration de LaAlO_3 . Les techniques d'élaboration par voie « chimique » (MOCVD ou CVD, ALD) bien adaptées au contexte industriel présentent les inconvénients de nécessiter la présence de fines couches de transition en SiO_2 à l'interface high- κ /Si et quelques fois de favoriser la présence d'impuretés venant des précurseurs dans les dépôts réalisés à basse température. A l'opposé, les techniques par voie « physique » (MBE, LMBE et PLD) présentent l'avantage de permettre potentiellement la réalisation d'interfaces abruptes.

Les résultats concernant les propriétés électriques sur LaAlO_3 publiés dans la littérature sont très dispersés. La plupart des données trouvées sur le système LaAlO_3 amorphe déposé sur Si sont synthétisées sur la figure VI.6. Les résultats sont très dispersés tant en terme de valeur d'EOT que de valeur de densité de courant de fuite. Cette diversité confirme une maîtrise encore balbutiante des différentes conditions et techniques d'élaboration de ce matériau assez nouveau comparé aux oxydes tels que HfO_2 .

Du point de vue de la stabilité du matériau diélectrique vis-à-vis du Si, certains auteurs revendiquent la formation d'un oxyde avec une interface abrupte ^[166] et des valeurs d'EOT inférieures à 1 nm ^[172] alors que d'autres démontrent la formation d'un composé silicaté à l'interface. Les travaux de l'équipe chinoise de Nanjing University ^[173,174,175,176] paraissent les plus aboutis sur les couches amorphes déposées par voie physique. Des résultats récents montrent que l'ablation par Laser-MBE ^[177,63] à 700°C conduit à la formation d'une couche

de silicate de composition mixte, contrôlée par la diffusion du silicium dans l'oxyde. Vellianitis reporte la présence d'une faible couche interfaciale sur des films réalisés à partir d'un bâti MBE et d'une source plasma. Une EOT de 1,1 nm est annoncée ^[168] pour une densité de courant de fuite de $2,10^{-3}$ A.cm⁻² à 1V. La constante diélectrique relative κ est approximativement évaluée à 11 ^[178], valeur inférieure à celle obtenue pour des dépôts MBE (typiquement entre 21 et 25) par l'équipe de Park ^[179]. En parallèle, le dépôt à 700°C par PLD ^[180] permettrait d'obtenir des films amorphes denses de haute qualité diélectrique (EOT = 0,31 nm). Notons que ce résultat fort séduisant obtenu par une équipe de Toshiba n'a pas été jusqu'à présent confirmé par d'autres équipes. Enfin, Triyoso ^[181] donne les propriétés physiques et électriques de dépôts obtenus par MBE. Les couches telles que déposées présentent une EOT de l'ordre de 2,2 à 2,5 nm. Il montre également que le diélectrique est stable jusqu'à 900°C sous N₂, le recuit n'entraînant pas d'augmentation du courant de fuite ($6,87 \times 10^{-6}$ A.cm⁻² à 1V) et de l'épaisseur du diélectrique (par la formation d'un oxyde interfacial).

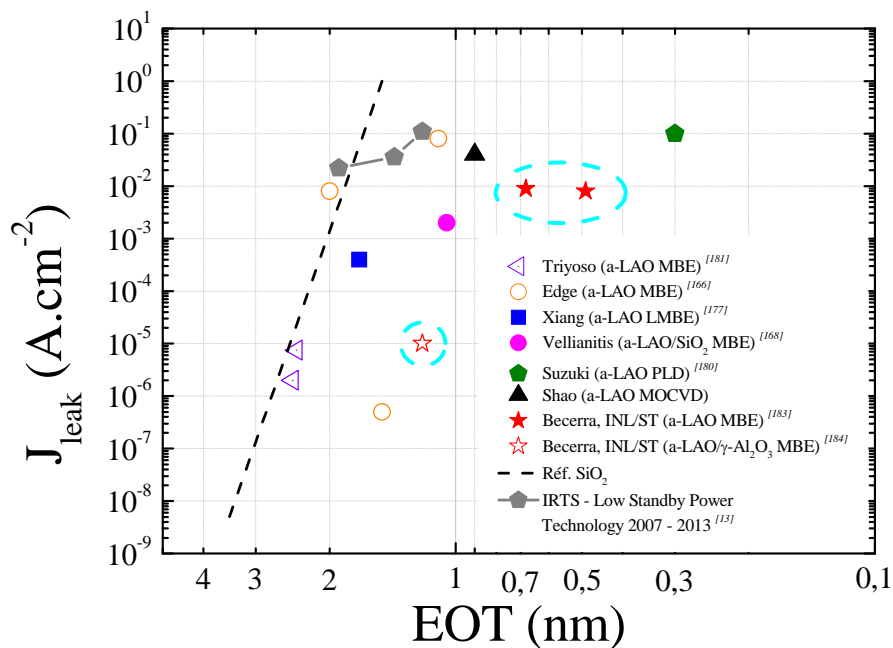


Figure VI.6 : Courant de fuite en fonction de l'EOT représentant les performances électriques pour différentes techniques d'élaboration du diélectrique LaAlO_3 en films mince et amorphes déposé sur $\text{Si}(001)$.

En résumé, les techniques permettant d'obtenir un matériau dense et très pur (en particulier la MBE) donnent les meilleurs résultats électriques. On voit également que les propriétés électriques et structurales de LaAlO_3 sont fortement dépendantes du budget thermique.

VI.2.2.b) Le système LaAlO_3/Si : vers des faibles valeurs d'EOT

Dans un premier temps, nous avons mesuré les propriétés électroniques d'une hétérostructure de LaAlO_3 amorphe déposée directement sur Si(001) au canon à électrons. La température de dépôt du LaAlO_3 est de 375°C sous une pression partielle d'oxygène de $2 \cdot 10^{-6}$ Torr introduite progressivement après le dépôt de quelques monocouches afin d'éviter toute oxydation non intentionnelle de l'interface. Des analyses TEM et XPS ont été menées sur cet échantillon afin d'obtenir la mesure précise de l'épaisseur, soit 4,2 nm. Ces études confirment également que l'interface oxyde / silicium est abrupte : aucune présence de SiO_2 ou de silicates à l'interface n'a été détectée (cf. figure VI.5(a) (-■-)).

Les caractéristiques C-V à 1 MHz et I-V sont présentées respectivement sur les figures VI.7(a) et (b). La surface des plots métalliques de contact S est égale à $9,025 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2$. La grille métallique est constituée d'une première couche d'accroche de nickel (3 nm de Ni) puis d'or (300 nm d' Au) et le substrat présente un dopage p de l'ordre de 10^{16} cm^{-3} .

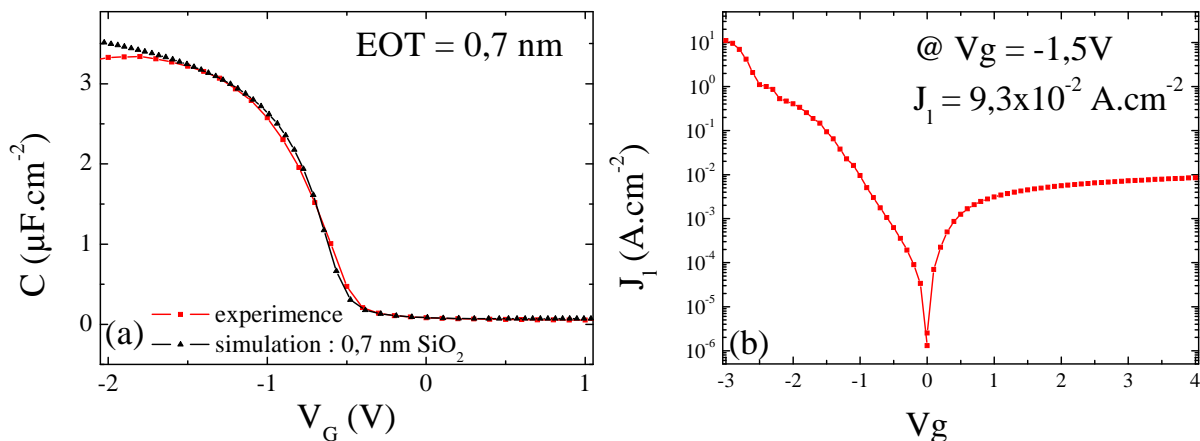


Figure VI.7 : Caractéristiques (a) C-V et (b) I-V de l'hétérostructure a-LAO/Si(001).

De la courbe C-V, on obtient comme valeur de la capacité effective $C_{\text{eff}} = 300 \text{ pF}$ de la structure qui donne accès à une épaisseur équivalente CET. La valeur de l'EOT est alors déduite de la relation $\text{CET} = \text{EOT} + e_{\text{Si}}$ ou e_{Si} est une épaisseur associées aux effets quantiques qui induisent une capacité parasite ; en effet le gaz d'électrons bidimensionnel dans le canal de silicium ne peut pas se trouver complètement localisé en surface du canal mais doit se délocaliser à quelques angströms de la surface dans le silicium. Cette contribution à la capacité totale est intrinsèque. La valeur de CET correspondant à la valeur de capacité trouvée vaut 1,0 nm. Pour remonter à la valeur de l'EOT de la couche amorphe de

LAO, une simulation a été réalisée (-▲-) puis ajustée à la courbe C-V expérimentale (-■-). L'ajustement est optimal pour une valeur théorique de SiO₂ de 0,7 nm. Le modèle utilisé a été développé à l'INL par A. Poncet et al. [182]. On a donc obtenu une valeur d'EOT de 0,7 nm pour une couche amorphe de LaAlO₃ d'une épaisseur de 4,2 nm déposée directement sur Si(001) [183]. On peut alors remonter à la valeur de la constante diélectrique de l'oxyde par la formule :

$$\kappa_{HK} = \frac{\kappa_{SiO_2} t_{HK}}{t_{eq}}$$

La valeur de permittivité du LaAlO₃ extraite de ces mesures est alors $\kappa_{a-LAO} = 23$ qui est une valeur qui se rapproche de celle du matériau massif ($\kappa_{LAO} = 25$) et est bien supérieure à la constante diélectrique moyenne de la phase amorphe du LaAlO₃ recensée dans la littérature.

Dans la figure VI.7(b), nous observons que la caractéristique I-V présente un faible niveau de courant de fuite. La tension de bande plate est $V_{FB} = -0,5$ V. Les courants de fuite à travers la structure, mesurés à la tension $|V_G - V_{FB}| = 1$ V, sont de $J_1 = 9,3 \cdot 10^{-2}$ A.cm⁻². Ces valeurs obtenues d'EOT et de J_1 sont très prometteuses et se situent à la pointe de l'état de l'art sur ce système LAO(amorphe)/Si. Si l'on compare également les résultats obtenus avec le couple HfO₂/Si, le niveau des performances électriques des couches de LaAlO₃ amorphe est bien meilleur en termes de densité de courant de fuite à EOT équivalent. La constante diélectrique de la couche de LAO mesurée à 23 est bien plus élevée que la moyenne des films de LaAlO₃ non recuits ni optimisés qui ont été mesurés et répertoriés dans la littérature [171]. On peut spéculer que des étapes additionnelles de recuits (O₂, H₂, N₂) post-croissance permettraient d'améliorer grandement les propriétés électriques des couches (lacunes d'oxygène comblées) avec une diminution de la densité de courant de fuite.

VI.2.2.c) Le système LaAlO₃/ γ -Al₂O₃/Si : vers des hétérostructures robustes thermiquement

Nous avons montré précédemment l'intérêt d'utiliser une couche interfaciale d'Al₂O₃ entre la couche amorphe de LaAlO₃ et le substrat de silicium. En plus d'éviter la formation de SiO₂ ou de silicates à l'interface oxydes - silicium pendant les étapes de croissance ou de recuit, cette fine barrière de diffusion permet également de déposer le LaAlO₃ à plus hautes températures (jusqu'à $T_G = 700^\circ\text{C}$ si nécessaire) dans un environnement très oxydant ($P(\text{O}_2) \sim 10^{-5}$ Torr) dès les premières monocouches déposées de LaAlO₃.

Afin de pouvoir effectuer une comparaison avec le système a-LaAlO₃/Si, nous avons fabriqué une couche de LaAlO₃ sur un buffer d'Al₂O₃/Si au canon à électrons, sous oxygène moléculaire, à 375°C. L'épaisseur totale de la couche de LaAlO₃ vaut 3 nm et celle de la couche interfaciale d'Al₂O₃ est de 0,8 nm. Il est à noter que les hétérostructures n'ont ensuite subi aucun recuit post dépôt *in-situ* ou *ex-situ*.

Les caractéristiques C-V à 1 MHz et I-V sont présentées respectivement sur les figures VI.8(a) et (b). De la courbe C-V, on obtient la valeur de la capacité de l'oxyde C_{ox} = 230 pF. On en déduit alors la valeur de CET correspondant à cet empilement : 1,4 nm. La contribution des effets quantiques du substrat sur la valeur de CET à été précédemment trouvée égale à 0,3 nm. L'EOT correspondant à la superposition de la couche amorphe de LaAlO₃ sur le buffer d'Al₂O₃ est donc égale à 1,1 nm. D'après la formule de l'EOT d'une bicouche :

$$\kappa_{HK} = \frac{t_{HK}}{\frac{t_{eq}}{\kappa_{\text{SiO}_2}} - \frac{t_{IL}}{\kappa_{IL}}},$$

et en fonction de la valeur de la permittivité diélectrique de la couche d'Al₂O₃ (9 d'après nos mesures)^[184], on peut remonter à celle de la couche de LaAlO₃ qui vaut $\kappa_{\text{a-LAO}} = 16$.

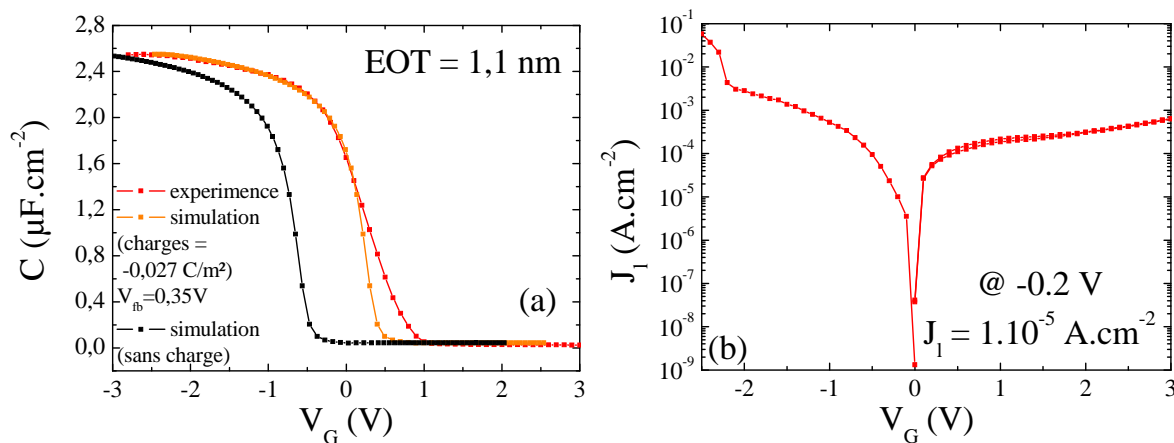


Figure VI.8 : Caractéristiques (a) C-V et (b) I-V de l'hétérostructure a-LAO/Al₂O₃/Si(001).

La courbe C-V est déplacée vers les tensions positives ce qui indique la présence de charges négatives piégées (charges = -0.027 C/m²). La courbe C-V présente aussi un effet de « stretching » assez marqué qui révèle l'existence d'une forte densité d'états d'interface et qui montre que la qualité électrique de l'interface Si - Al₂O₃ doit être encore optimisée, notamment avec des recuits adaptés.

Sur la figure VI.6(b), nous observons que la caractéristique I-V présente un faible niveau de courant de fuite. La tension de bande plate est $V_{FB} = 0,8V$. Les courants de fuite à travers la structure, mesurés à la tension $|V_G - V_{FB}| = 1 V$, sont de $J_1 = 1.10^{-5} A.cm^{-2}$. Ces valeurs trouvées sont là aussi prometteuses et satisfont aux critères de qualité recherchés pour les oxydes high- κ dans les technologies CMOS. Pour un système HfO₂/SiO₂/Si(001) équivalent en terme d'EOT (égale à 1,1 nm), les densités de courant sont nettement plus élevées : $J_1 = 0,84 A.cm^{-2}$ [185]. Ce système présente donc un très fort potentiel, car il pourrait également être amélioré par les traitements adéquats permettant d'augmenter notamment la constante diélectrique de LaAlO₃.

VI.2.3) Conclusion

Nous avons exploré le potentiel de γ -Al₂O₃ en tant que couche tampon pour l'intégration d'oxydes high- κ sur Si(001). Cette interface à base d'alumine est stable à des températures élevées (~850°C) et sous des pressions d'oxygène moléculaire relativement importantes. L'utilisation d'une telle couche interfaciale évite la formation de silicates et/ou de SiO₂. Nous avons comparé les propriétés électriques d'hétérostructures a-LaAlO₃/Si sans et avec Al₂O₃ interfacial. Les caractérisations électriques obtenues sur la structure a-LaAlO₃/Si(001) sont très encourageantes et ont abouti à une valeur d'EOT (0,7 nm) très prometteuse. Cependant ce type de structure pourrait être limité en température et en pression d'oxygène lors des phases de recuit post-croissance. En revanche, le système a-LaAlO₃/ γ -Al₂O₃/Si permet des étapes de recuit plus sévères sans qu'il n'y ait de réactions interfaciales. Une valeur d'EOT de 1,1 nm a été obtenue sans optimisation particulière. La qualité des structures devrait être grandement améliorée par des recuits *ex-situ*.

VI.3) Approche épitaxiale

L'autre voie étudiée au cours de ce travail a été la réalisation d'empilements oxydes high- κ / γ -Al₂O₃(001) / Si(001) monocristallins. Les intérêts sont, outre le contrôle de l'interface, de pouvoir retrouver les propriétés massives des oxydes cristallins (notamment en termes de constante diélectrique). La fine couche de γ -Al₂O₃(001), pseudomorphique et monodomaine se présente à priori comme un très bon buffer pour reprendre la croissance d'un

oxyde. Les deux systèmes que nous avons explorés ont été $\text{LaAlO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}(001)$ et $\text{Gd}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}(001)$.

VI.3.1) Le système $\text{LaAlO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$

VI.3.1.a) Introduction

L'utilisation de la fine barrière de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ lors de la croissance de LaAlO_3 doit permettre de s'affranchir des problèmes de réactions à l'interface que nous avons rencontrés lors de nos tentatives d'épitaxie de LaAlO_3 directe sur $\text{Si}(001)$ (cf. chap. III). Nous avons montré précédemment que lors de la croissance d' Al_2O_3 , une reconstruction 1×5 très intense était observée sur le diagramme de diffraction RHEED. Cette reconstruction apparaît à partir de la première demi-maille d' Al_2O_3 , soit 0,4 nm, puis disparaît après la croissance de deux mailles, soit 1,6 nm, avant le changement d'axe de croissance ($(001) \rightarrow (111)$, voir chap. V). En pratique ce phénomène est intéressant dans la mesure où l'apparition de la reconstruction $\times 5$, dans la direction d'observation $[100]_{\text{Si}}$, peut servir de repère et permettre ainsi de contrôler de manière extrêmement précise l'épaisseur d' Al_2O_3 déposée. Des calculs ab-initio réalisés à l'IEMN sur la base de nos résultats expérimentaux ont permis de déterminer une configuration cristalline théorique stable pour l'interface $\text{LaAlO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Cette configuration est représentée sur la figure VI.9.

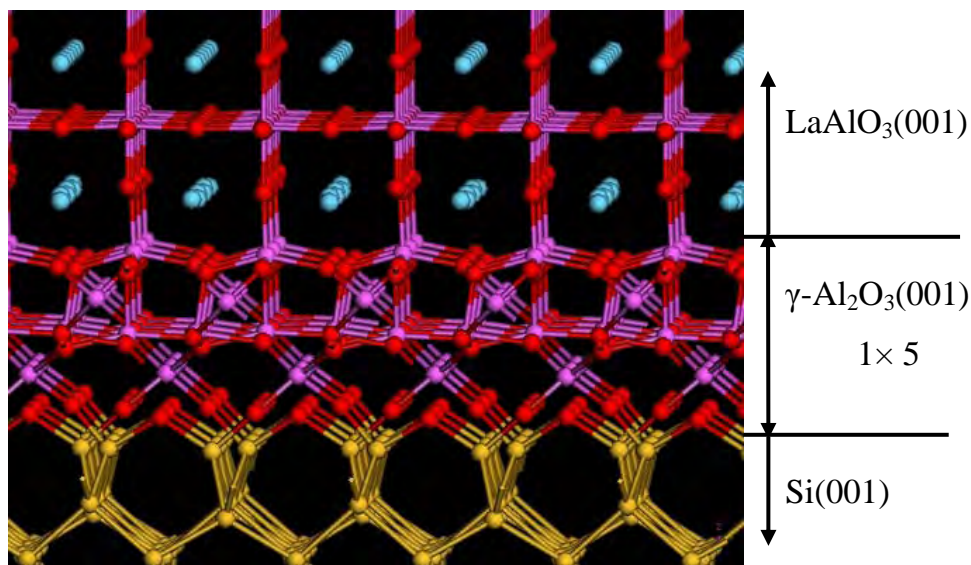


Figure VI.9 : Possibilité d'interface $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et LaAlO_3 (d'après P. Boulenc & I. Devos - CNRS-IEMN).

VI.3.1.b) Essais de croissance directe de LaAlO₃ sur γ -Al₂O₃(001) en codéposition

Dans un premier temps nous avons cherché à épitaxier directement LaAlO₃ sur la couche tampon de γ -Al₂O₃. Aux basses températures LaAlO₃ est amorphe. Par contre en montant la température de dépôt ($T_G \geq 750^\circ\text{C}$) nous avons identifié une fenêtre pour laquelle les diagrammes RHEED révèlent la présence d'une phase épitaxiale. Les résultats présentés ci-dessous sont représentatifs de ce type de résultats. L'hétérostructure étudiée est constituée de 4 nm de LaAlO₃ évaporés à 750°C au canon à électrons sur une couche interfaciale de 0,8 nm de γ -Al₂O₃/Si(001), sous une pression partielle d'oxygène de $5 \cdot 10^{-7}$ Torr.

Des analyses XPS ont été réalisées sur cet échantillon. Le spectre XPS du niveau de cœur Si 2s, centré à l'énergie de liaison 150,9 eV, est présenté sur la figure VI.10(a). La courbe indique une interface oxyde - silicium abrupte, de très bonne qualité. Aucune présence de couches interfaciales n'a été détectée malgré la température de dépôt de LaAlO₃ très élevée.

La figure VI.10(b) montre le diagramme RHEED, suivant l'azimut $[110]_{\text{Si}}$, obtenu après le dépôt du film de LaAlO₃. On observe sur le cliché des raies de diffraction fines et intenses, indiquant la présence d'une phase solide et organisée, ainsi qu'un fond brillant associé à la présence de zones amorphes résiduelles dans la couche. Structuralement, on s'attendait donc à observer une couche cristalline de LaAlO₃ avec aussi la présence de zones amorphes. L'analyse TEM en coupe transverse de l'échantillon (figure VI.10(c) réalisée par L. Largeau et G. Patriarche du LPN) a confirmé ces hypothèses et a révélé plus précisément la présence de cristallites 3D dans une matrice amorphe.

Par contre une analyse de la composition chimique effectuée par EDX, ainsi qu'une indexation des plans composant les cristallites ont montré que les cristallites n'étaient pas constituées de LaAlO₃ mais plutôt d'une phase cristalline tridimensionnelle de La₂O₃ hexagonale insérée dans une matrice amorphe d'Al₂O₃. Au cours du dépôt sur γ -Al₂O₃ des espèces devant constituer LaAlO₃, une « démixtion » de l'oxyde LaAlO₃ semble s'être produite, donnant lieu à la formation des deux binaires La₂O₃ et Al₂O₃. A 750°C (température de croissance), le La₂O₃ peut cristalliser (d'où la présence de cristallites de La₂O₃) alors que

l' Al_2O_3 reste amorphe (la température de cristallisation d' Al_2O_3 est d'au moins 800°C , voir chapitre V).

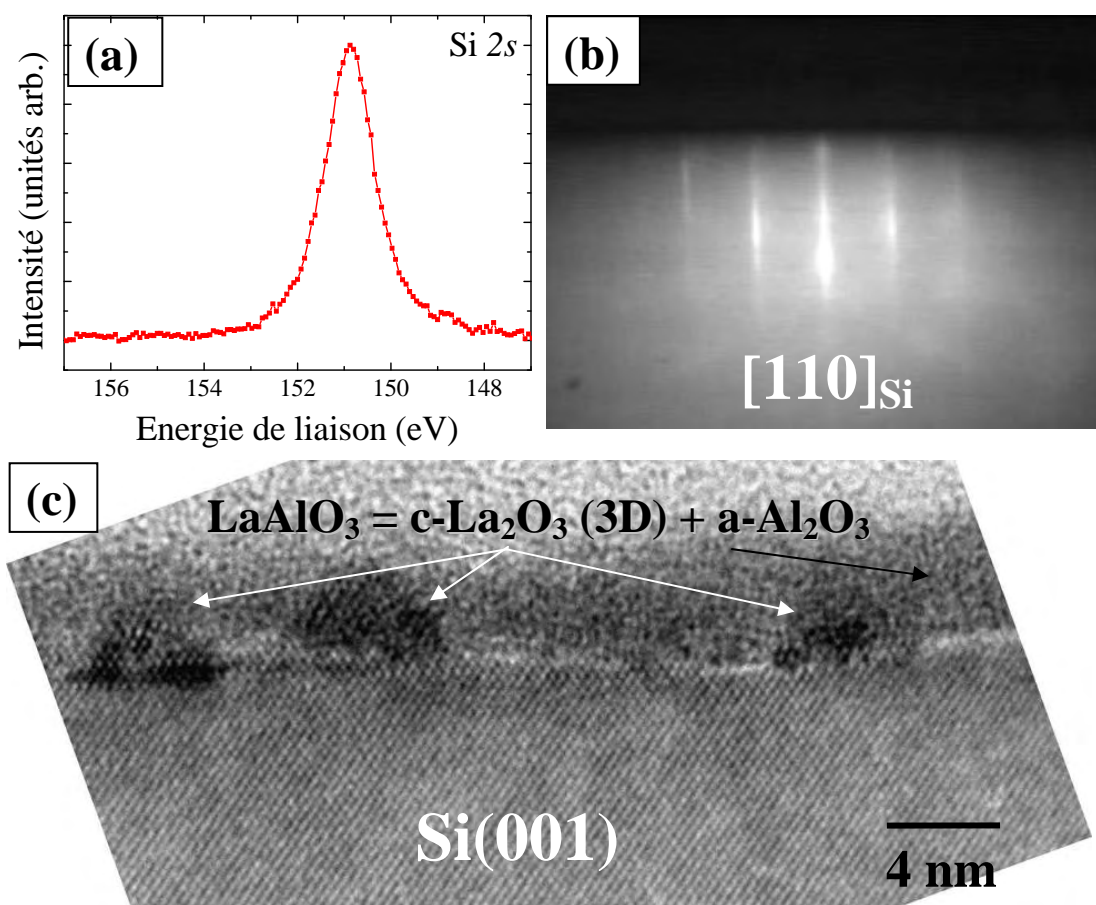


Figure VI.10 : Analyses de l'hétérostructure cristalline $\text{LaAlO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}(001)$: (a) l'interface oxydes/Si est abrupte par XPS, (b) le diagramme RHEED montre la présence d'une phase cristalline d'oxyde (c) les analyses TEM en coupe transverse montrent en fait des cristallites de La_2O_3 dans une matrice amorphe d' Al_2O_3 .

Cette démixtion de l'oxyde LaAlO_3 pourrait être expliquée par des considérations thermodynamiques et cristallographiques. Les deux oxydes binaires qui constituent la pérovskite ont des énergies de formation très élevées (en valeur absolue) : $\Delta G_{\text{f}(1100\text{K})}^0 = -970 \text{ kJ.mol}_{(\text{O}_2)}^{-1}$ pour l'oxyde de lanthane (La_2O_3) et $\Delta G_{\text{f}(1100\text{K})}^0 = -886 \text{ kJ.mol}_{(\text{O}_2)}^{-1}$ pour l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3). Par contre, l'énergie de formation pour LaAlO_3 à partir des oxydes binaires (définie par la réaction $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{LaAlO}_3$) est nettement plus faible et vaut $\Delta G_{(1100\text{K})}^0 = -49,5 \text{ kJ.mol}_{(\text{O}_2)}^{-1}$. D'ailleurs, en comparant cette valeur pour le système LaAlO_3 avec le système SrTiO_3 , dont l'énergie de formation à partir des oxydes binaires (définie par la réaction $\text{SrO} + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{SrTiO}_3$) vaut $\Delta G_{(1100\text{K})}^0 = -143,9 \text{ kJ.mol}_{(\text{O}_2)}^{-1}$, on comprend comment cet oxyde peut se former plus facilement. D'autre part la surface finale de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

pourrait ne pas être directement structurellement compatible avec les plans AlO_2 ou LaO de LaAlO_3 dans la direction $[001]$. Cela empêcherait LaAlO_3 de croître naturellement. Une ingénierie d'interface serait alors nécessaire pour que les deux cristaux puissent être compatibles structurellement.

VI.3.1.c) Ingénierie de l'interface $\text{LaAlO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$

Nous avons exploré diverses stratégies d'ingénierie d'interface visant à connecter le LaAlO_3 à la surface de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$. Rappelons que le plan final d' Al_2O_3 reconstruit $\times 5$ est de type Al_2O_2 (aluminiums sur les sites octaédriques). D'un point de vue purement géométrique, un plan Al_2O_2 de surface présente de fortes ressemblances avec un plan AlO_2 de LaAlO_3 comme on peut le voir sur la figure VI.11 (déplacement d'1 Al_2O_2 sur 2 pour créer les lignes Al-O comme dans un plan AlO_2 de LaAlO_3). Il est également intéressant de remarquer que la distance entre deux plans octaédriques $\text{Al}_2\text{O}_2(001)$ successifs dans la maille d' Al_2O_3 (1,98 Å) est très proche de la distance entre un plan de LaO et un plan AlO_2 (1,90 Å) dans la maille de LaAlO_3 .

Ainsi, il paraît naturel d'essayer de commencer la croissance de LaAlO_3 par un plan de La-O sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La relation d'épitaxie entre les deux cristaux et le substrat de silicium devient alors : $[100]\text{LaAlO}_3(001) // [100]\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001) // [100]\text{Si}(001)$ (cf. figure VI.11). Toute la difficulté consiste donc à trouver la bonne quantité de lanthane oxydé « La-O » afin que la couche interfaciale soit à la fois compatible avec l'alumine et l'aluminate de lanthane.

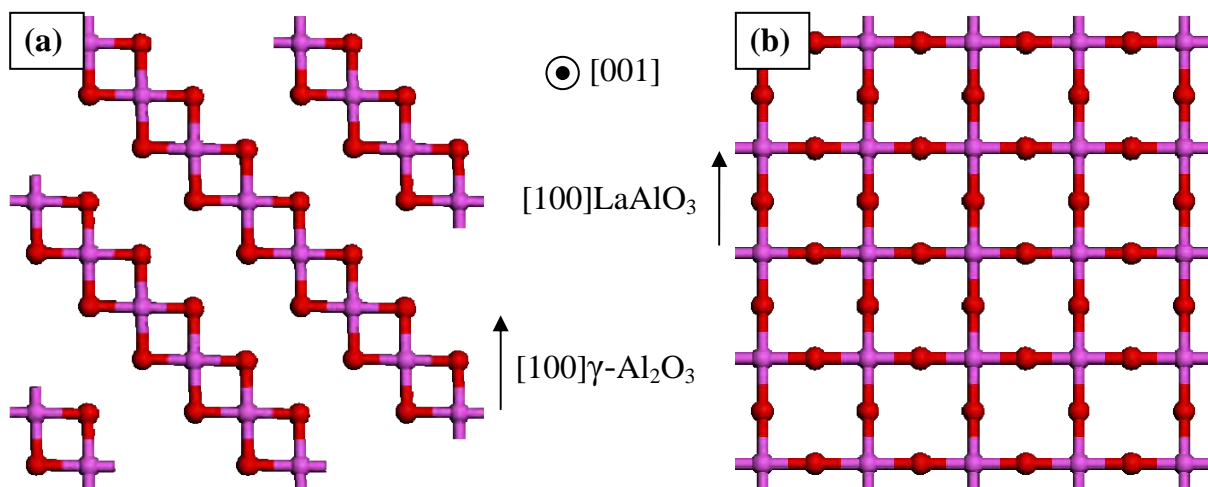


Figure VI.11 : (a) plan Al_2O_2 dans $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; (b) plan AlO_2 dans LaAlO_3 .

Comme nous l'avons précédemment signalé, la reconstruction $\times 5$ observée en RHEED est attribuée au réarrangement volumique des lacunes d'aluminium existantes dans la fine couche d' Al_2O_3 cubique. Une idée consiste alors à combler chaque lacune de surface par un atome de lanthane qui viendrait se positionner préférentiellement au-dessus de la lacune. L'adsorption du lanthane sur la surface lacunaire d'alumine cubique a été étudiée théoriquement par Wang et al. ^[186] (figure VI.12).

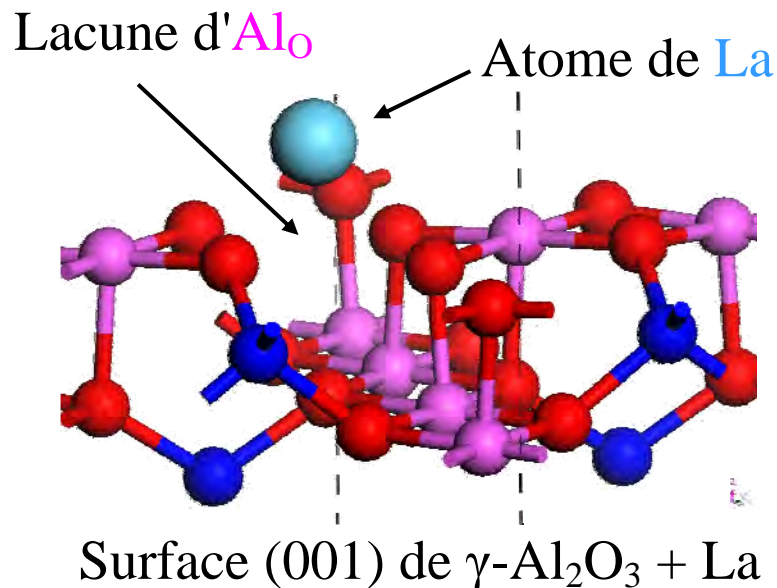


Figure VI.12 : Schéma possible illustrant l'adsorption d'un atome de La sur une couche de 0,4 nm de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$, d'après les résultats de Wang et al ^[186].

Dans cet esprit, nous avons tenté de reprendre le LaAlO_3 sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}(001)$ en utilisant une stratégie en flux alternés pour les premières monocouches. Les flux atomiques de La et d'Al ont préalablement été calibrés par homoépitaxie. Nous avons commencé par épitaxier la fine couche monocristalline de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ à la température de croissance de 850°C . La reconstruction $\times 5$ a été observée (figure VI.13(a)). Ensuite, après avoir baissé la température de l'échantillon à 750°C (température optimale pour une bonne cristallinité de la pérovskite LaAlO_3), une monocouche de La a été déposée sous vide afin de donner la possibilité aux atomes de lanthane de migrer en surface et de se positionner au-dessus des lacunes. Cette étape a complètement fait disparaître la reconstruction de surface $\times 5$ comme on peut le voir sur le diagramme RHEED de la figure VI.13(b). Nous avons oxydé cette monocouche de lanthane sous un flux d'oxygène de 1.10^{-7} Torr avant de continuer la croissance en déposant la monocouche suivante d' AlO_2 (figure VI.13(c)). Les raies de diffraction sur le diagramme RHEED commencent alors peu à peu à disparaître. Pour finir, les

deux caches de La et Al ont été ouverts afin de continuer la croissance du LaAlO_3 . Le diagramme RHEED évolue alors rapidement vers celui d'une couche mi-polycristalline (anneaux de Debye-Scherrer) et mi-amorphe (fond brillant diffus) comme le montre la figure VI.13(d), sans qu'il n'y ait donc croissance monocristalline.

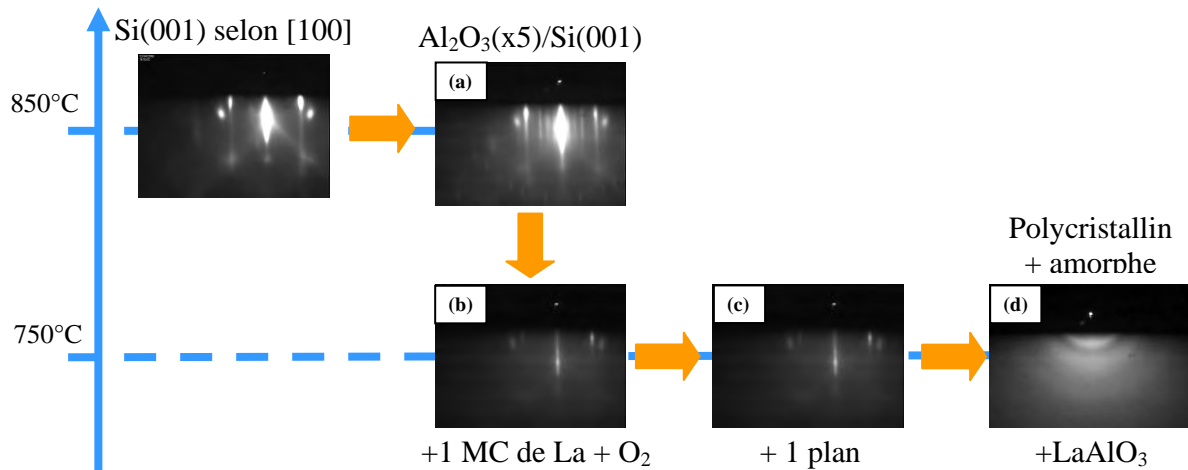


Figure VI.13 : Tentative de croissance de LaAlO_3 par ingénierie d'interface sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)/\text{Si}(001)$ montrant une couche polycristalline

L'expérience décrite ci-dessus n'est qu'un exemple des nombreuses et différentes tentatives d'ingénierie d'interfaces qui ont été réalisées. Les différents paramètres tels que la température de dépôt de la monocouche de lanthane, la quantité de lanthane, la pression d'oxygène, la vitesse de croissance de LaAlO_3 , ont été explorés mais aucun essai ne s'est révélé concluant. Nous n'avons pas réussi à trouver les bonnes conditions permettant de connecter LaAlO_3 à $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Nous avons toujours obtenu des diagrammes RHEED diffus, mi-polycristallins, caractéristiques de couches de mauvaise qualité structurales.

VI.3.1.d) Essais de réactions chimiques entre La et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$

Nous nous sommes inspirés de travaux menés dans le domaine de la catalyse pour explorer une autre stratégie possible de croissance de LaAlO_3 sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)/\text{Si}(001)$. Des efforts importants ont été réalisés pour développer des catalyseurs actifs et stables thermiquement ^[187]. Un des supports suscitant le plus d'intérêt pour déposer les catalyseurs est l'oxyde d'aluminium $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Le problème est que si ce support est chauffé au-dessus de 1050°C , l'oxyde cubique transite vers la phase hexagonale α qui est la plus stable mais moins intéressante pour les applications visées. Il a été montré que l'incorporation d'atomes de lanthanides en surface de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pourrait empêcher la transformation vers $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Van

Leerdam et al. ^[188] ont décrit l'incorporation des atomes de lanthane sur les plans de surface de l'alumine comme la formation d'une surface d'aluminate de lanthane après recuit à 1050°C. La formation de cette surface stable de LaAlO_3 vient alors bloquer la transition de phase du support. Nous avons donc tenté d'adapter ce processus de formation de plan de surface de LaAlO_3 au domaine des films fins épitaxiés. Le processus est décrit sur la figure VI.14. L'objectif est de forcer la réaction thermodynamiquement stable $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{La} + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{LaAlO}_3$. En premier lieu, on vient déposer à basse température les atomes de lanthane sur la surface d'alumine cubique que l'on chauffe sous pression d'oxygène moléculaire (figure VI.14(a)). Au cours de la montée en température, à partir de 550°C, un film fin de La_2O_3 se forme en surface (figure VI.14(b)). Ensuite, à la température critique de 1050°C, les deux oxydes se mélangent pour former un plan de surface de LaAlO_3 (figure VI.14(c)).

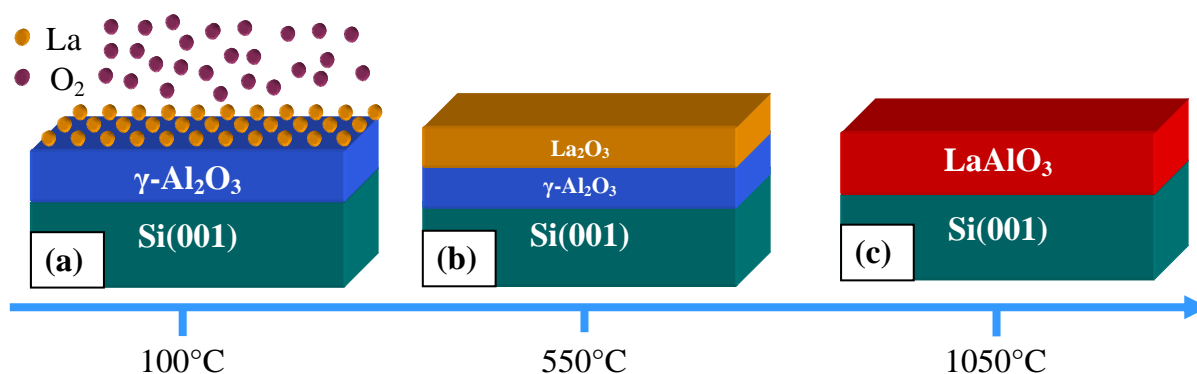


Figure VI.14 : Procédé de fabrication de LaAlO_3 à partir de la réaction $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{La} + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{LaAlO}_3$.

Pour mettre en œuvre ce procédé réactionnel, nous avons tout d'abord épitaxié une fine couche monocristalline ($e \sim 0,8 \text{ nm}$) de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ sur $\text{Si}(001)$. On observe clairement l'apparition de la reconstruction $\times 5$ sur le diagramme RHEED. Nous avons ensuite déposé à température ambiante la quantité de lanthane nécessaire pour faire disparaître la reconstruction $\times 5$. Cette quantité est légèrement inférieure à 1 monocouche de lanthane. Puis la température du substrat a été augmentée sous une pression partielle d'oxygène de $5 \cdot 10^{-8}$ Torr.

On peut noter alors que vers 550°C ~ 600°C, une reconstruction $\times 3$ apparaît suivant l'azimut $[110]_{\text{Si}}$. Cette reconstruction est observée dans la gamme de températures de cristallisation de l'oxyde La_2O_3 . Nous avons aussi obtenu par cette technique, à 600°C, une fine couche de La_2O_3 épitaxiée sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ comme illustré sur la figure VI.14(b).

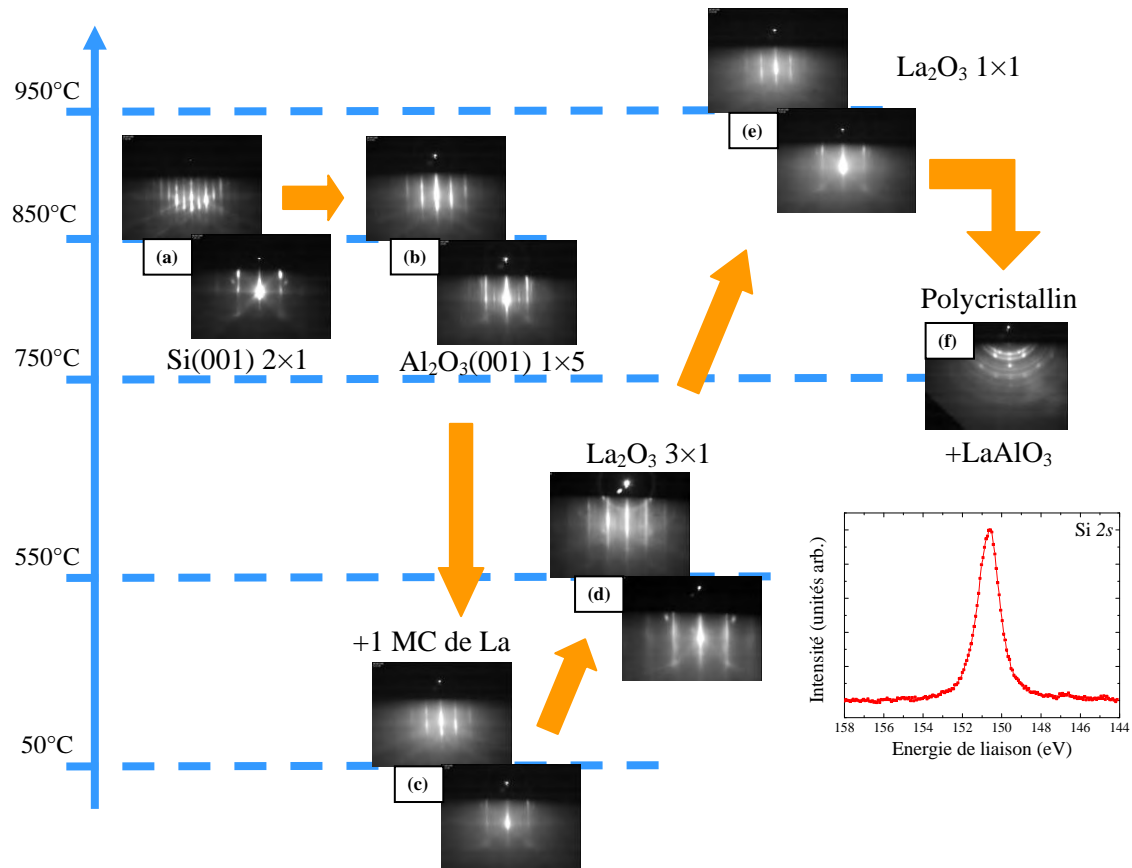


Figure VI.15 : Tentative de croissance de LaAlO_3 par réaction chimique entre La et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$.

Nous avons ensuite tenté d'élever au maximum la température du four de notre porte-échantillon afin de favoriser la réaction chimique $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{La} + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{LaAlO}_3$ qui se produit à 1050°C . Cependant, il n'a pas été possible de monter assez haut en température ($T_{\text{max}} \approx 950^\circ\text{C}$) pour que la réaction ait lieu. Après être redescendu à 750°C , nous n'avons observé que la formation de couches polycristallines partiellement amorphes. Cependant, les analyses XPS montrent une interface très abrupte malgré les températures de recuit très élevées (figure VI.15).

VI.3.1.e) Conclusion

A cette date, aucun film mince épitaxié de LaAlO_3 n'a donc pu être réalisé soit directement sur Si , soit avec un oxyde interfacial stable en température. Différentes stratégies ont pourtant été envisagées pour épitaxier le LaAlO_3 sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$. En croissance directe (codéposition) à haute température, l'oxyde LaAlO_3 se démixe en ses deux oxydes binaires La_2O_3 et Al_2O_3 . La phase de La_2O_3 est cristalline. La phase d' Al_2O_3 reste amorphe.

La croissance du LaAlO₃ en flux alternés, en commençant par un plan de La-O, a également été tentée. Cependant, seules des couches polycristallines et amorphes ont été obtenues. La configuration interfaciale pour la couche de transition permettant de connecter LaAlO₃ à γ -Al₂O₃ n'a pas été trouvée.

Pour finir, nous avons tenté de forcer la réaction chimique γ -Al₂O₃ + 2 La + 3/2 O₂ → 2 LaAlO₃ afin d'obtenir un plan de surface de la pérovskite LaAlO₃. Malheureusement, cette réaction se produit à partir de 1050°C et la configuration de notre réacteur d'épitaxie n'a pas permis d'atteindre cette température.

VI.3.2) Le système Gd₂O₃/ γ -Al₂O₃/Si

Après avoir étudié, au chapitre IV, la croissance de l'oxyde de gadolinium directement sur Si, nous nous sommes proposés dans cette dernière partie de combiner cet oxyde high- κ avec l'oxyde interfacial γ -Al₂O₃(001). Bien que le Gd₂O₃ soit un des meilleurs candidats au remplacement direct de la silice dans les technologies CMOS, il présente tout de même quelques inconvénients non négligeables. Tout d'abord, Gd₂O₃ croît orienté (110) sur Si(001), ce qui mène à la formation d'un oxyde bidomaine. Il a aussi tendance à facilement former des silicates en contact avec le substrat de Si lors de sa croissance et à ne pas être stable sur Si à hautes températures. Par contre, si le Gd₂O₃ pouvait s'épitaxier sur l'alumine, les problèmes de réactions interfaciales pourraient être surmontés. Nous rapportons ici quelques résultats préliminaires au système Gd₂O₃/ γ -Al₂O₃/Si qui sont illustrés par la présentation de l'expérience la plus concluante.

VI.3.2.a) Evolution du diagramme RHEED pendant la croissance

Nous avons procédé à la croissance d'un empilement Gd₂O₃/ γ -Al₂O₃/Si(001). Après nettoyage et recuit sous vide à une température de 500°C, le substrat de silicium orienté (001) présente une surface reconstruite 2×1 ^[113,114] avec des lignes de Kikuchi (figures VI.16(a) et (b)). Les diagrammes RHEED suivant les azimuts [100] et [110] du substrat, après la croissance de 0,8 nm (soit une monocouche) de γ -Al₂O₃ sont présentés respectivement sur les figures VI.16(c) et (d). On observe clairement l'apparition des raies d'ordre fractionné $\times 5$ suivant la direction [100]_{Si} indiquant la croissance des plans (001) de l'alumine.

La croissance de Gd₂O₃ a été réalisée à 750°C sous une pression partielle d'oxygène de 5.10⁻⁷ Torr. Les figures VI.16(e) et (f) montrent les diagrammes RHEED après la croissance d'un film de 4 nm de Gd₂O₃ sur γ -Al₂O₃(001). Les diagrammes RHEED présentent des raies de diffraction fines et intenses attestant de la présence d'une phase cristalline de l'oxyde de gadolinium épitaxié sur l'alumine. Il est intéressant de constater qu'il n'y a pas de doubles taches de diffraction suivant l'azimut [110]_{Si} qui sont caractéristiques de la croissance bidomaine de Gd₂O₃(110) sur Si(001).

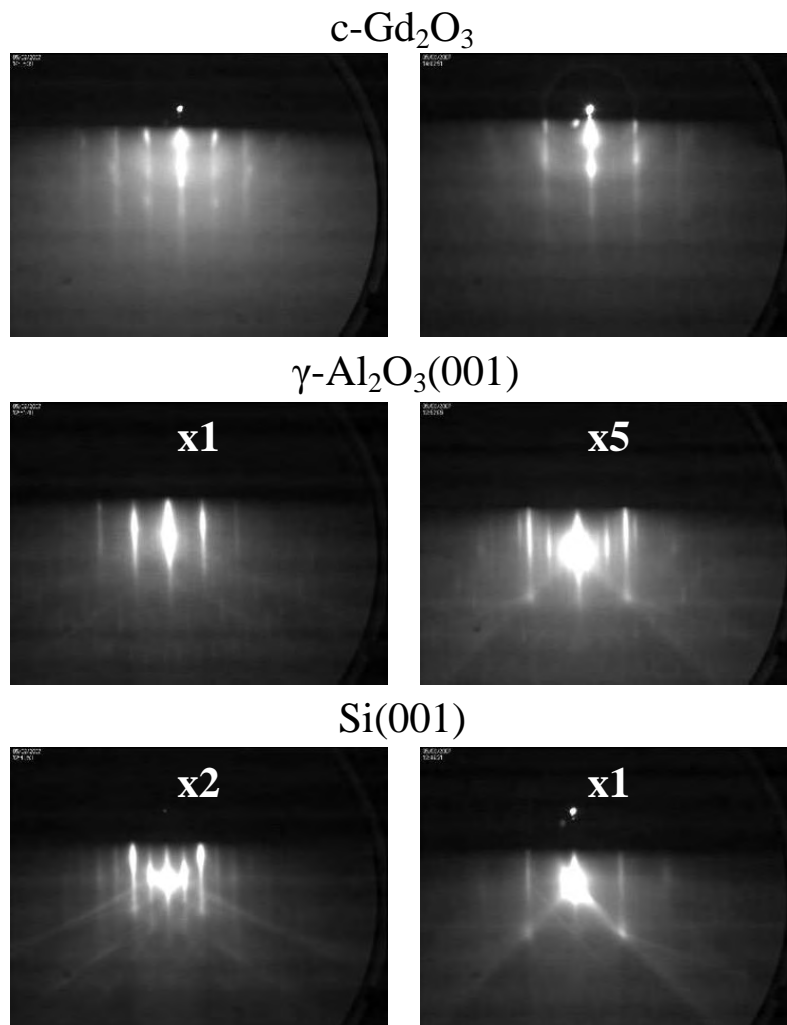


Figure VI.16 : Diagrammes RHEED suivant les azimuts [100] et [110] de la surface de Si(001) : avant croissance ((a) et (b)), après croissance de 0,8 nm de γ -Al₂O₃(001) ((c) et (d)), et après croissance de 4 nm de Gd₂O₃ ((e) et (f)) à 750°C.

VI.3.2.b) Analyses physico-chimiques par spectroscopie XPS

Des analyses de spectroscopie XPS ont été menées sur l'hétérostructure d'oxydes. La figure VI.17 montre les spectres XPS de niveaux de cœur Si 2p(a), Al 2p(b), et Gd 3d_{5/2}(c) de

l'hétérostructure Gd₂O₃/ γ -Al₂O₃/Si(001). Sur la figure VI.17(a) (niveau de cœur Si 2p), le pic centré à l'énergie de liaison 99,37 eV correspond à celui du substrat et ne présente aucune composante à haute énergie (entre 100 et 104 eV) qui pourrait être reliée à la présence d'une couche interfaciale. Le spectre du niveau de cœur Al 2p (figure VI.17(b)), centré à l'énergie de liaison 75,5 eV, confirme que la couche de γ -Al₂O₃ est, d'un point de vue physico-chimique, complètement oxydée et ne contient pas de sous-oxydes d'aluminium. Il en est de même pour le spectre du niveau de cœur Gd 3d_{5/2} centré à l'énergie de liaison 1187,6 eV et qui ne présente pas de déformation notable. Nous avons donc d'après le RHEED une couche de Gd₂O₃ épitaxiée sur silicium, qui avec une couche interfaciale de γ -Al₂O₃(001) a éliminé la possibilité de formation de silice ou silicates.

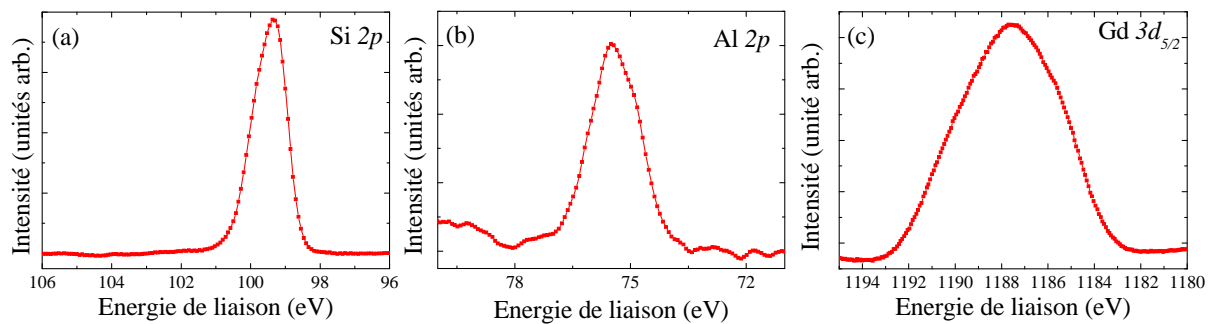


Figure VI.17 : Spectres XPS de niveaux de cœur Si 2p (a), Al 2p (b) et Gd 3d_{5/2} (c) de l'hétérostructure épitaxiée Gd₂O₃/ γ -Al₂O₃/Si(001)

VI.3.2.c) Analyse de la qualité structurale par TEM

Des analyses TEM ont été réalisées, par O. Marty - INL/UCBL, afin de vérifier en premier lieu la qualité cristalline de la couche de Gd₂O₃ sur γ -Al₂O₃/Si(001) puis de comprendre la relation d'épitaxie liant Gd₂O₃ au film d'alumine orienté (001). L'image TEM haute résolution en vue transverse de l'hétérostructure Gd₂O₃/ γ -Al₂O₃/Si(001) est présentée sur la figure VI.18.

Deux types de zones ont été identifiés le long de l'échantillon. On distingue en premier lieu, sur la coupe de la figure VI.18(a), une zone claire localisée à l'interface avec le silicium qui correspond à la couche interfaciale d'alumine et au-dessus, une zone foncée correspondant au film de Gd₂O₃. Sur d'autres zones de l'échantillon (figure VI.18(b)), on peut observer une surface détériorée présentant des cavités dans le silicium, caractéristiques de la gravure thermique du substrat par la formation de molécules de Si-O volatiles à hautes

températures. On ne trouve alors sur la surface du silicium que la couche cristalline de Gd_2O_3 . Dans les deux cas, on distingue sur le cliché les plans atomiques de l'oxyde de gadolinium ce qui indique qu'il est monocristallin. L'épaisseur totale de la couche d'oxydes est de $4,3 \pm 0,3$ nm. L'origine de la présence de ces deux types de comportements peut provenir d'une pression d'oxygène légèrement trop élevée dans le réacteur lors de la croissance de la fine couche interfaciale de γ - $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$.

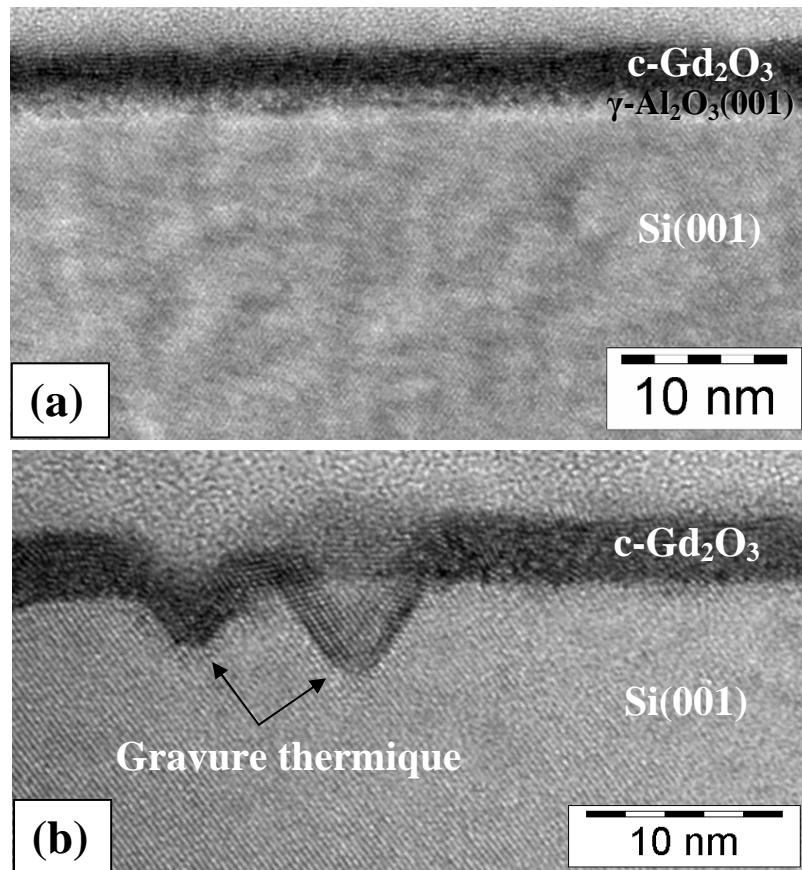


Figure VI.18 : Image TEM en vue transverse de l'hétérostructure $\text{Gd}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}(001)$ montrant (a) des zones abruptes avec la présence de la fine couche d'alumine interfaciale et (b) des zones détériorées sans présence d'alumine à l'interface.

Afin de compléter cette étude, des analyses TEM en vue plane ont également été menées sur cette hétérostructure afin d'identifier le type de plans de Gd_2O_3 existant dans la couche ainsi que la relation d'épitaxie entre l'oxyde et le substrat. Le diagramme de diffraction électronique de l'hétérostructure est présenté sur la figure VI.19. Une indexation complète du cliché de diffraction de la vue plane a été réalisée ; des taches supplémentaires provenant de la double diffraction sont également présentes mais n'ont pas été indexées pour éviter de surcharger le diagramme de diffraction. Les taches de diffraction correspondant au

substrat de silicium sont clairement identifiables et ont été utilisées pour normaliser les distances interplanaires.

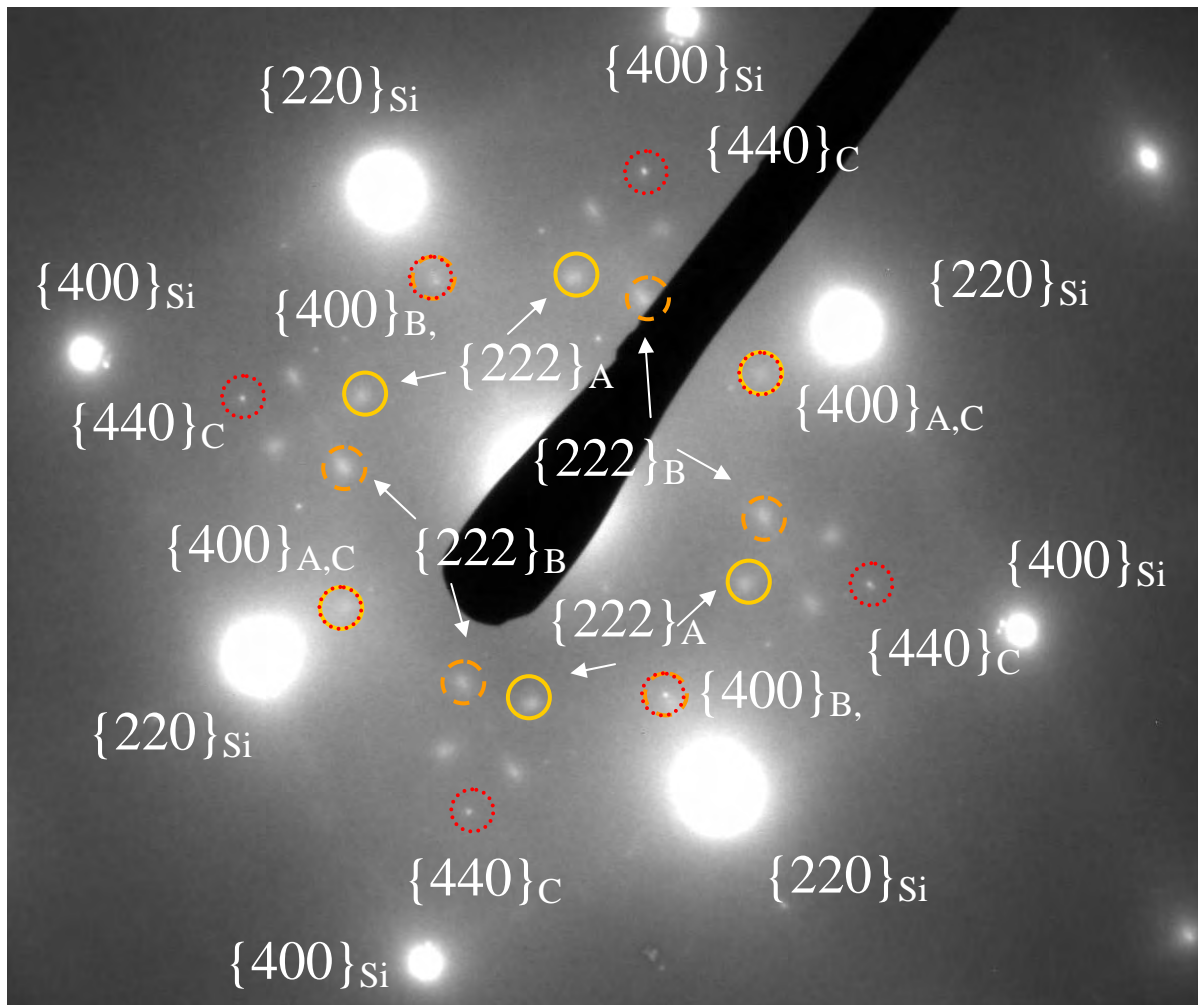


Figure VI.19 : Diagramme de diffraction électronique dans le plan de l'hétérostructure $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}(001)$. Les taches de diffraction correspondant aux deux orientations possibles des plans $(110)\text{Gd}_2\text{O}_3$ sont indexées A (○) et B (◐), respectivement, et les taches correspondant à la diffraction des plans $(001)\text{Gd}_2\text{O}_3$ sont indexées C (◑).

Cette vue plane met en évidence la présence de trois domaines cristallins de Gd_2O_3 . On retrouve les deux domaines orientés (110) orthogonaux, notés A (○) et B (◐). Rappelons que ce sont ces deux domaines qui s'épitaxient en contact direct avec la surface de silicium, comme nous l'avons vu dans le chapitre IV. Ces deux domaines sont caractérisés sur le cliché de diffraction par la présence des quatre réflexions (222) propres à chaque domaine (110) . On retrouve sur la relation d'épitaxie avec le silicium pour les deux domaines de $\text{Gd}_2\text{O}_3(110)$: $[110]\text{Gd}_2\text{O}_3(110) // [110]\text{Si}(001)$ pour le domaine A, et $[100]\text{Gd}_2\text{O}_3(110) // [110]\text{Si}(001)$ pour le domaine B. Les taches de diffraction provenant de ces deux domaines sont légèrement désorientées et larges.

On observe également la présence d'un troisième domaine de Gd₂O₃, noté C (⊙), qui provient de la diffraction de cristallites de Gd₂O₃ orientées (001). Ce domaine présente une relation d'épitaxie définie par [110]Gd₂O₃(001) // [100]Si(001). Les taches de diffraction de ce domaine sont bien plus fines (largeur à mi-hauteur plus faible : LMH_C < LMH_{A,B}) que celles provenant des deux autres domaines (110), indiquant que la qualité cristalline des domaines C est bien supérieure à celle des deux autres domaines A et B.

VI.3.2.d) Discussion

Ces analyses indiquent donc qu'il est possible d'obtenir un film de Gd₂O₃ monocristallin sur la fine couche de γ -Al₂O₃(001)/Si(001). Pour des raisons expérimentales conjoncturelles nous n'avons pas fait le dépôt de Gd₂O₃ sur une surface de silicium entièrement couverte d'Al₂O₃. Cela explique la coexistence des deux types de configuration.

La nouveauté se trouve pour les zones où la croissance de la couche d'Al₂O₃(001) est de bonne qualité cristalline. Le Gd₂O₃ peut, grâce à cette couche interfaciale, aligner ses plans (001) parallèlement aux plans (001) de l'Al₂O₃ et du silicium. Il est important de noter que cette orientation (001) de l'oxyde de gadolinium sur Si(001) n'a jamais été réalisée auparavant. Cela a été possible grâce à l'utilisation de la fine couche pseudomorphique de γ -Al₂O₃(001) monodomaine qui présente un faible désaccord de maille lorsque la maille de Gd₂O₃ est tournée de 45° par rapport à celle de l'Al₂O₃ (figure IV.20).

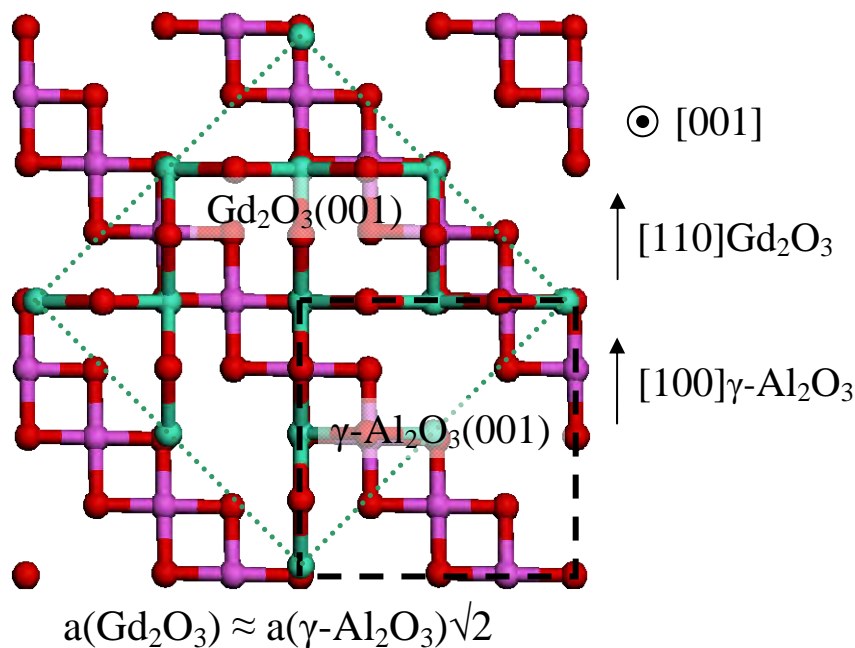


Figure VI.20 : Relation d'épitaxie entre la maille de Gd₂O₃(001) et la maille de γ -Al₂O₃(001)

VI.3.2.e) Conclusion

Nous avons montré que sur une fine couche d'alumine monocristalline, il est possible de stabiliser la croissance des plans (001) de Gd_2O_3 . La découverte de cette relation d'épitaxie entre les deux réseaux de la bixbyite et de la spinelle est très intéressante et ouvre de nombreuses perspectives d'applications notamment en utilisant d'autres oxydes binaires aux propriétés complémentaires.

VI.4) Bilan des structures oxydes high- κ/γ - $\text{Al}_2\text{O}_3(001)/\text{Si}(001)$

La solution potentielle proposée pour satisfaire les contraintes des futures technologies CMOS sub-22 nm est un empilement fait à partir d'une fine couche interfaciale d' Al_2O_3 (pour des raisons thermodynamiques), et d'un oxyde high- κ (pour ses propriétés électroniques). Deux voies ont été explorées et présentées dans ce chapitre.

La première consiste à déposer un oxyde high- κ amorphe. Nous avons comparé deux approches pour LaAlO_3 amorphe déposé sur $\text{Si}(001)$. Pour LaAlO_3 déposé directement sur Si une valeur d'EOT très faible a été obtenue (0,7 nm) mais le système pourrait s'avérer délicat à optimiser. Pour le système mettant en œuvre une interface d' Al_2O_3 , on a obtenu une valeur d'EOT de 1,1 nm. Les hétérostructures $\text{LaAlO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ sont stables thermodynamiquement et peuvent subir différents types de recuits qui doivent permettre d'améliorer considérablement les performances électriques ultimes.

La seconde option est de combiner un oxyde high- κ épitaxié (LaAlO_3 ou Gd_2O_3) avec la couche interfaciale de γ - Al_2O_3 . Dans le cas du LaAlO_3 , différentes stratégies ont été tentées mais il a été impossible de trouver un processus permettant de réussir l'épitaxie de LaAlO_3 .

Par contre, il a été possible de faire croître Gd_2O_3 dans la direction [001] sur l'interface de γ - $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$. L'hétérostructure $\text{Gd}_2\text{O}_3/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ apparaît actuellement comme une combinaison potentielle très intéressante pour le CMOS, puisque nous avons réussi à obtenir un oxyde high- κ monocristallin avec une interface abrupte, robuste et stable thermodynamiquement. Les aspects structuraux de cet empilement original étant validés, il s'agit maintenant d'en optimiser les propriétés électriques par des traitements post-dépôt adéquats. Nous pourrions potentiellement viser des faibles EOT de l'ordre de 0,5 à 0,7 nm.

Conclusion générale et Perspectives

La miniaturisation extrême de la taille des dispositifs élémentaires CMOS impose inéluctablement le remplacement de la silice, isolant naturel dans la technologie silicium, par un autre oxyde, plus adapté. L'épaisseur de SiO_2 devenant trop faible, il ne peut continuer à jouer son rôle d'isolant : le courant de fuite devient trop élevé entre la grille et le canal de conduction. Une solution envisagée est donc de remplacer la silice par un autre oxyde possédant une constante diélectrique plus élevée (> 15), ce qui autorise une épaisseur physique d'oxyde plus grande, réduisant ainsi les courants de fuite.

Les premiers oxydes high- κ amorphes sortent aujourd'hui des lignes de production en technologie 45 nm. Cependant, leur intégration dans la technologie MOS impose encore l'utilisation d'une fine couche de SiO_2 ou SiON à l'interface silicium - oxyde high- κ , limitant la réduction ultime de l'épaisseur équivalente de silice (EOT). Un moyen de contourner ce problème serait de pouvoir épitaxier un oxyde high- κ sur Si, ce qui permettrait d'obtenir une interface abrupte et cohérente sans présence de SiO_2 . Le cahier des charges impose également une très grande stabilité thermodynamique de l'hétérostructure finale.

Ce travail de thèse sur la croissance épitaxiale d'oxydes high- κ sur Si pour CMOS avancé s'inscrivait dans ce contexte. Nous avons été conduits à choisir et à étudier trois oxydes : la pérovskite LaAlO_3 , la bixbyite Gd_2O_3 et la spinelle $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ qui possèdent des propriétés structurales, thermodynamiques et électroniques favorables et complémentaires. Les deux oxydes high- κ retenus, LaAlO_3 et Gd_2O_3 , répondent aux critères requis du cahier des charges de la « Road Map » de l'ITRS 2005. En disposant d'un réacteur d'épitaxie par jets moléculaires comme moyen de dépôt ou de croissance épitaxiale, nous avons la possibilité de réaliser des hétérostructures oxydes / silicium aux interfaces abruptes et la capacité de combiner divers oxydes.

Notre stratégie a été de se concentrer sur la recherche des meilleures propriétés structurales et physicochimiques pour les hétérostructures épitaxiées, l'optimisation des propriétés électriques à travers des traitements post-dépôt appropriés ne pouvant, à notre sens, être menées qu'une fois une qualité structurale optimale atteinte.

Concernant LaAlO_3 , il n'a pas été possible de trouver une fenêtre en température et en pression permettant une croissance épitaxiale directe sur Si. Des procédés d'ingénierie d'interface permettant de surmonter cette limitation intrinsèque ont alors été explorés. Nous avons essayé d'utiliser plusieurs interfaces telles celles à base de SrO et SrTiO_3 mais nous avons toujours obtenu soit une épitaxie partielle soit la formation de silicates à l'interface.

En fait, actuellement la meilleure façon d'exploiter les propriétés de LaAlO_3 est de la déposer à basse température (400°C) sous forme amorphe avec une interface abrupte. Dans ce cas il est possible d'atteindre des EOT aussi faibles que 0,5 à 0,7 nm et des valeurs de constantes diélectriques très élevée, proches de celle du matériaux massif. Une perspective est maintenant d'évaluer la stabilité de ce système à haute température et ses performances ultimes après optimisation. Ce travail est actuellement mené dans le cadre de la thèse de Loic Becerra.

La seconde partie de ce travail a porté sur l'étude de l'oxyde de gadolinium. Bien que l'oxyde Gd_2O_3 présente une constante diélectrique moins élevée que le LaAlO_3 , c'est avec ce système qu'ont été obtenus les résultats électriques les plus prometteurs sur les MOSFETs épitaxiés^[62]. Il est possible d'épitaxier Gd_2O_3 directement sur Si(001). Cependant, le système présente constamment une fine interface faite de silicates et est caractérisé par une croissance dans la direction (110) ce qui conduit à l'existence de bidomains (à cause de la rotation des dimères de Si de 90° à chaque marche de silicium). Cette coexistence de deux domaines a été mise en évidence et étudiée par RHEED et par des expériences de diffraction X avec rayonnement synchrotron. Afin de corriger ce défaut de croissance et obtenir une épitaxie monodomaine, des films minces de Gd_2O_3 ont été épitaxiés sur substrats désorientés de silicium ayant subi un recuit thermique permettant la formation de doubles marches de silicium. Les analyses de diffraction X au synchrotron ont alors montré que plus de 98 % de la surface n'est faite que d'une seule orientation.

Nous visions avant tout un système épitaxié présentant des interfaces abruptes avec le substrat et stables en température, ceci afin d'éviter toutes réactions interfaciales (silice, silicate, ou siliciure) au cours de la croissance ou lors des recuits. L'oxyde d'aluminium en phase γ est pour le moment, à notre connaissance, le seul oxyde qui puisse répondre à ces critères structuraux et qui est compatible avec les budgets thermiques des technologies CMOS. Une part importante de notre travail a été de développer un procédé d'ingénierie

d'interface robuste et original, exploitant une fine couche d'alumine gamma épitaxiée. Nous avons démontré que les deux premières monocouches d' Al_2O_3 sur Si(001) croissent pseudomorphiquement de manière cohérente dans la direction [001] - jusqu'à une épaisseur de 1,6 nm. Nous avons aussi montré par des analyses X fines de rayonnement synchrotron que le système $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)/\text{Si}(001)$ est de haute qualité structurale. Il peut donc être utilisé comme « template » lors de l'épitaxie d'un oxyde high- κ ou même pour le dépôt d'un oxyde amorphe. Il constitue aussi une bonne barrière à l'oxydation et aux réactions interfaciales.

Nos travaux ont ainsi permis d'aboutir à la définition d'un procédé technologique répondant aux contraintes de notre cahier des charges. Il est basé sur un empilement constitué d'une fine couche interfaciale d' Al_2O_3 (pour des raisons thermodynamiques), et d'un oxyde high- κ (pour ses propriétés électroniques). Deux voies ont été définies et mises en œuvre dans la dernière partie de la thèse.

- La première voie est de déposer un oxyde high- κ amorphe sur la couche de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Avec un dépôt de 3 nm de LaAlO_3 , nous avons obtenu sans optimisation une valeur d'EOT de 1,1 nm. Ce système est stable thermodynamiquement et peut subir des traitements à hautes températures qui doivent permettre d'améliorer considérablement ses propriétés électriques.

- La seconde option est de réussir à combiner de manière épitaxiale un des deux oxydes high- κ - LaAlO_3 ou Gd_2O_3 - avec la couche interfaciale d'oxyde d'aluminium.
 - Dans le cas du LaAlO_3 , différentes stratégies ont été tentées mais il n'a pas été possible à ce jour de trouver un processus permettant de combiner les deux oxydes.
 - Par contre, il a été possible de faire croître Gd_2O_3 orienté (001) sur la couche de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$. L'hétérostructure finale présente une interface abrupte et devient donc compatible avec les critères d'intégration des oxydes high- κ dans l'industrie.

Ces derniers résultats sont très prometteurs et innovants. Il reste maintenant à optimiser et à évaluer les propriétés électriques du système $\text{Gd}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}(001)$.

Au final, notre étude a essentiellement permis de démontrer qu'il était possible de maîtriser la croissance monocristalline de plusieurs combinaisons d'oxydes high- κ (LaAlO_3 , Gd_2O_3 et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) sur silicium. A partir de là, différentes perspectives peuvent être envisagées pour des applications en microélectronique ou en optoélectronique

- **Applications CMOS silicium.**

Des études complémentaires sont indispensables pour améliorer la qualité structurale mais également électrique de ces couches fines. La stratégie « oxyde high- κ amorphe/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)/\text{Si}(001)$ » a conduit déjà à des performances électriques très prometteuses pour des hétérostructures « telles que déposées ». Une étude sur les recuits est en cours dans le cadre de la thèse de L. Becerra (INL) afin d'optimiser les propriétés électriques. Nous avons également proposé un empilement tout épitaxié d'oxydes qui est compatible avec le cahier des charges de la Roadmap CMOS. Les propriétés structurales de cet empilement doivent néanmoins encore être améliorées. Il s'agira ensuite d'en optimiser les propriétés électriques par des recuits adéquats. Nous pourrons alors viser des faibles EOT ($\sim 0,5$ nm) pour des hétérostructures stables thermiquement jusqu'à 1000°C .

- **High- κ sur Ge ou GaAs.**

Le savoir-faire acquis sur la croissance d'oxydes high- κ sur silicium peut également être étendu à d'autres substrats, tels que le germanium (Ge) ou l'arséniure de gallium (GaAs). Du fait de la mobilité intrinsèque des porteurs bien plus élevée que dans le silicium, l'intégration de ces deux matériaux en tant que canal de conduction est actuellement au centre de nombreux travaux (IMEC, Intel, IBM, Freescale, ...). La combinaison d'un oxyde high- κ monocristallin avec un canal high- μ permettrait de pouvoir continuer à augmenter les performances des transistors pour encore plusieurs générations technologiques au-delà de 22 nm.

Dans ce contexte, nous avons démontré dans des travaux préliminaires qu'il était possible d'épitaxier Gd_2O_3 sur des substrats de $\text{Ge}(001)$. Voir figure C.1.

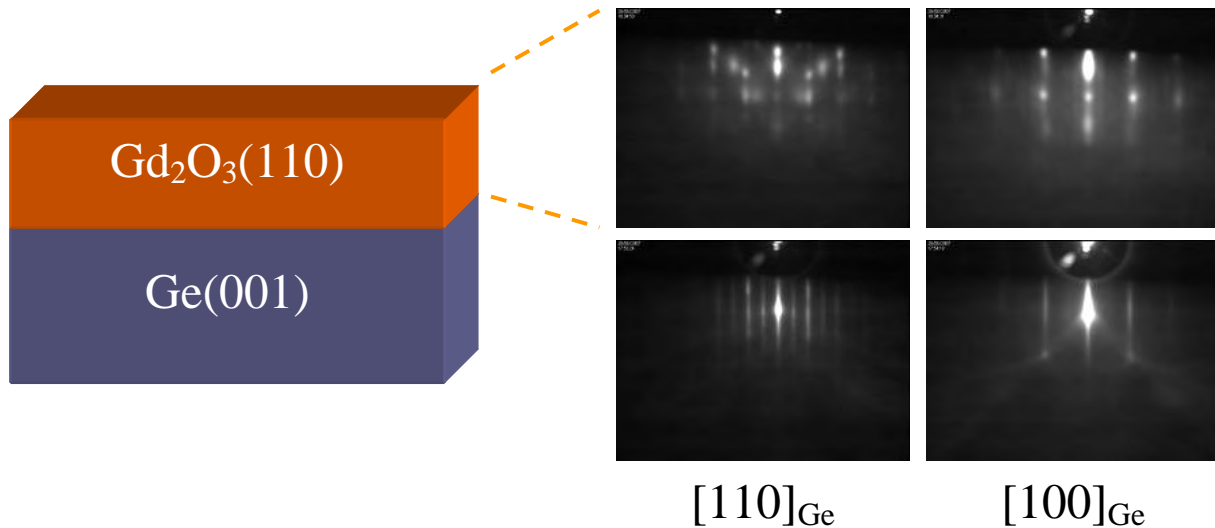


Figure C.1 : Croissance de $Gd_2O_3(110)$ sur $Ge(001)$ à $500^\circ C$.

- **Intégration d'oxydes fonctionnels sur silicium.**

Il a été démontré depuis quelques années que l'on pouvait exploiter les propriétés ferromagnétiques, ferroélectriques, piézoélectriques, supraconductrices, semi-conductrices ou métalliques de différentes familles d'oxydes fonctionnels (souvent de type pérovskite) pour réaliser des dispositifs originaux en combinant ces oxydes dans des hétérostructures épitaxiées. Ces dispositifs ont été démontrés sur des substrats d'oxydes, généralement $SrTiO_3(001)$.

A partir du moment où l'on est capable de disposer de « templates » à base d'oxydes épitaxiés sur silicium, cela ouvre des perspectives très intéressantes d'intégration sur silicium de nouvelles fonctionnalités : spintronique (spinFET), mémoire ferroélectrique (FeFET), capteurs piézoélectriques, bolomètres, etc.... Les perspectives dans ce domaine seraient donc d'utiliser des templates à base de $SrTiO_3$, $LaAlO_3/SrTiO_3$, Gd_2O_3 ou $\gamma-Al_2O_3$ pour permettre la croissance d'autres oxydes fonctionnels, ferromagnétiques comme $(La,Sr)MnO_3$ (LSMO) ou $(La,Ba)MnO_3$ (LBMO), piézoélectriques comme $(Pb,Zr)_xTi_{1-x}O_3$ (PZT) ou $Pb(Mg,Nb)O_3 - PbTiO_3$ (PMN-PT), ou simplement ferroélectriques comme $BaTiO_3$.

- **Intégration de IV-IV ou de III-V sur silicium.**

Une autre possibilité d'utilisation des oxydes épitaxiés sur silicium est l'intégration de semi-conducteurs, à partir de couches buffer d'oxydes épitaxiés. Différentes applications microélectroniques ou optoélectroniques, en fonction de la nature des

matériaux (IV-IV ou III-V) et du type de confinement (2D ou 3D), peuvent ainsi être envisagées sur silicium. Actuellement les procédés les plus matures d'intégration de III-V sur Si sont basés sur des techniques de report par collage. Le développement d'une filière monolithique « tout-épitaxiale » de fabrication d'hétérostructures III-V sur substrat de Si constituerait une avancée déterminante pour la réalisation à bas coût de systèmes hybrides ultra performants pour la nanoélectronique intégrant éventuellement des fonctionnalités nanophotoniques.

Parmi les applications potentielles, on peut citer la fabrication de transistors MOS à grille « high- κ » et à canal de haute mobilité en Ge ou en III-V (GaAs voire InP), la réalisation de mémoires à empilement contrôlé de nanocristaux IV-IV ou III-V insérés dans une matrice d'oxyde, ou la conception de diodes tunnel résonantes « tout-épitaxiées » à base d'hétérostructures 2D Si/oxyde.

L'épitaxie de semi-conducteurs III-V et de Si ou de Ge sur ces oxydes pose le problème de la compatibilité cristallographique entre les matériaux. Des études préliminaires menées à l'INL ont montré que des relations d'épitaxies indirectes pouvaient être trouvées à l'interface entre un oxyde et un semi-conducteur.

Nous avons mené, pour notre part, quelques expériences préliminaires pour deux types de dispositifs :

- **Diode Tunnel Résonante (RTD)**

Pour cette application, il est nécessaire d'avoir un film monocristallin 2D de semi-conducteur, dans notre cas le silicium, épitaxié sur une fine couche épitaxiée d'oxyde sur Si. Différents groupes ont commencé à réaliser de telles hétérostructures en utilisant Al_2O_3 (Ishida et al. ^[189]) ou Gd_2O_3 (Osten et al. ^[190]) comme barrière tunnel.

Nous avons réussi la croissance d'une structure RTD sur Si(111) avec une couche monocristalline d'oxyde d'aluminium entre le puits de silicium et le substrat (cf. figure C.2).

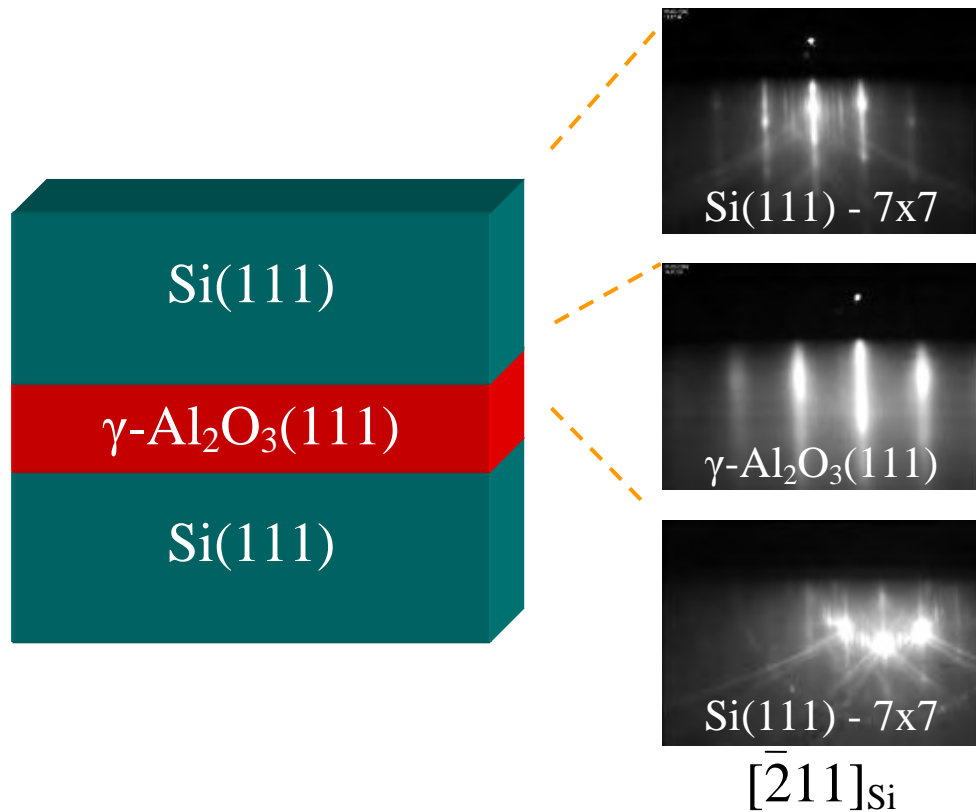


Figure C.2 : Croissance de Si(111) sur l'hétérostructure $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}(111)$ avec la technique d'Ishida et al.

○ Mémoires à nanocristaux

Une autre motivation serait d'explorer à la fois des filières de matériaux à petits gaps pour le stockage de la charge et des oxydes high- κ pour la maîtrise de la rétention et de l'écriture/effacement. Le point le plus original serait de pouvoir obtenir une architecture verticale de la chaîne d'écriture qui consiste en deux plans de nanocristaux de semi-conducteurs auto-alignés verticalement grâce aux effets induits par les champs de déformation présents dans les hétérostructures à empilement de plans de nanostructures contraintes. Il s'agit alors de faire croître ces plans de nanocristaux de Si ou de Ge dans une matrice monocristalline d'oxydes high- κ épitaxiée sur silicium.

Nous avons montré qu'il apparaissait possible de réaliser et d'encapsuler des îlots de silicium dans une matrice d'alumine sur Si(111). Voir figure C.3.

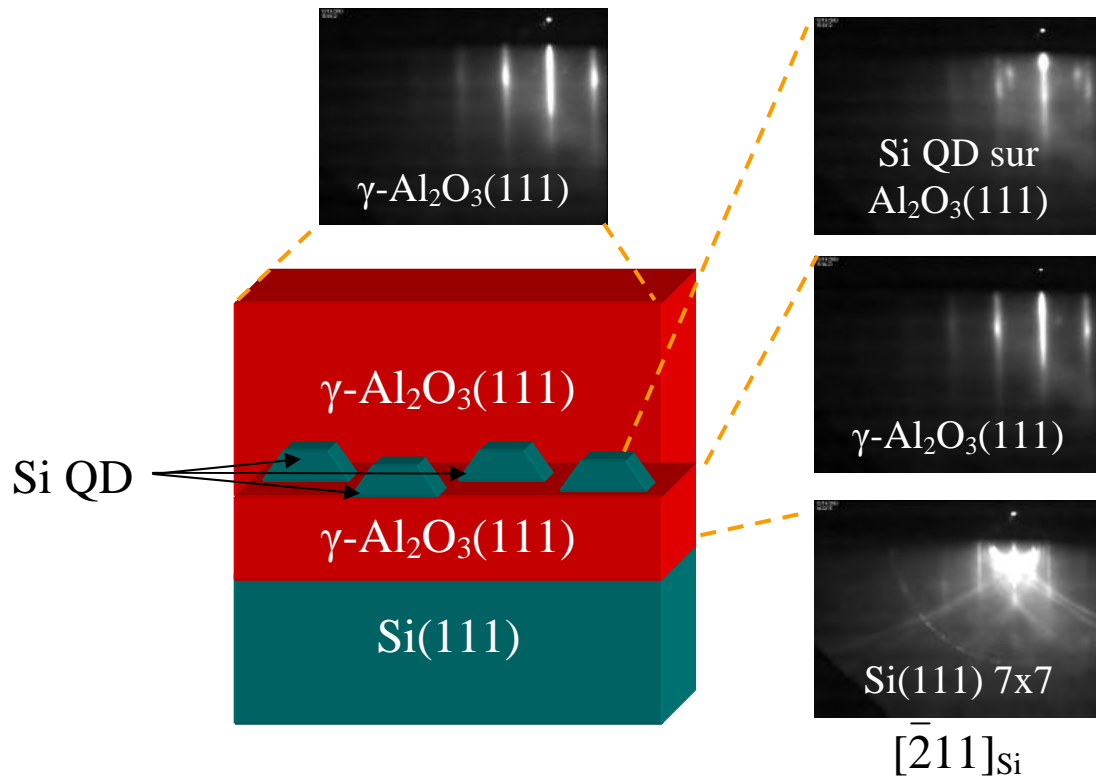


Figure C.3 : Structure mémoire à base de nanocristaux de Si épitaxiés sur une couche d'Al₂O₃/Si(111) puis encapsulés.

Enfin, sur un plan plus fondamental, nous pensons que la diversité des oxydes abordés dans nos travaux de thèse a permis d'avancer vers une meilleure compréhension de l'hétéroépitaxie d'oxydes sur silicium et sur les paramètres (notamment les relations d'épitaxie) qui conditionnent la possibilité de réaliser une croissance monocristalline. La situation y est beaucoup plus complexe que pour les semi-conducteurs III-V ou IV-IV pour lesquels l'épitaxie est simplement du type cube sur cube.

Le cas le plus exemplaire est celui de l'alumine gamma. En effet, l'alumine croît orientée (111) et monodomaine sur Si(111), grâce à l'existence d'une relation d'épitaxie indirecte : 2 C.U. de γ -Al₂O₃ pour 3 C.U. de Si. Sur Si(001), le mécanisme de croissance est plus compliqué : les deux premières monocouches sont contraintes et orientées (001) sur le substrat, et au-delà les plans (111) de γ -Al₂O₃ s'alignent avec les plans (001) du substrat de silicium conduisant à la formation d'un bidomaine d'Al₂O₃.

Cette forte influence de l'orientation du substrat est typique de la croissance épitaxiale de matériaux dont la structure cristalline diffère de celle du substrat. Ceci a déjà été observé pour plusieurs systèmes oxydes/silicium, comme illustré dans la figure C.4 ci-dessous dans quelques cas simples.

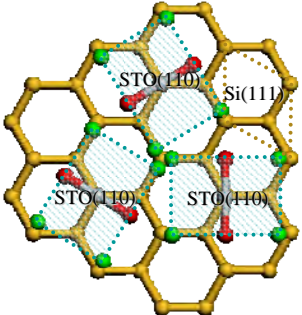
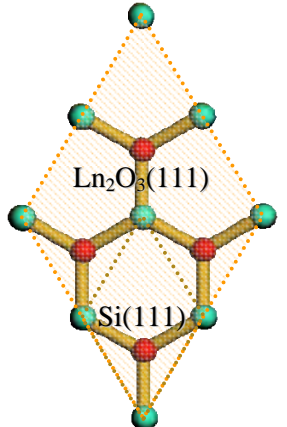
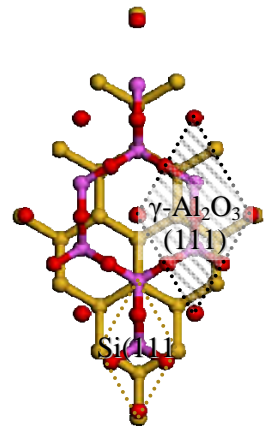
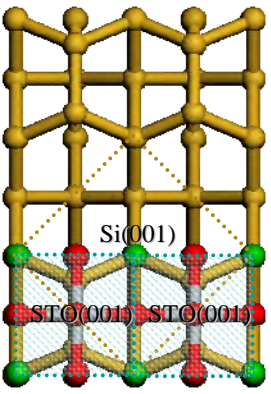
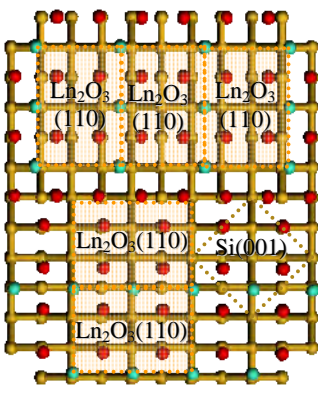
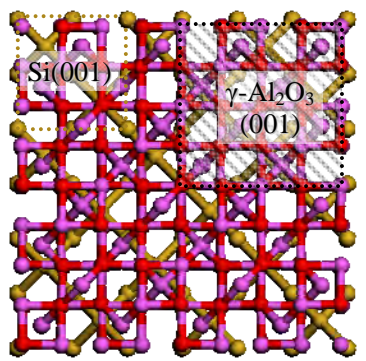
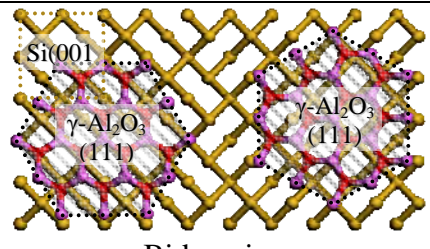
		Famille d'oxydes		
		Pérovskites (ABO_3)	Bixbyites (Ln_2O_3)	Spinelle ($\gamma-Al_2O_3$)
Si(111)		 <p>STO(110) Si(111) STO(110) STO(110)</p> <p>Tridomaine</p>	 <p>Ln_2O_3(111) Si(111)</p> <p>Monodomaine</p>	 <p>$\gamma-Al_2O_3$(111) Si(111)</p> <p>Monodomaine</p>
		 <p>Si(001) STO(001) STO(001)</p> <p>Monodomaine</p>	 <p>Ln_2O_3(110) Ln_2O_3(110) Ln_2O_3(110) Si(001) Ln_2O_3(110)</p> <p>Bidomaine</p>	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg); margin-right: 5px;">$e < 2MC$</div>  </div> <p>Si(001) $\gamma-Al_2O_3$(001)</p> <p>Monodomaine</p>
Si(001)				<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg); margin-right: 5px;">$e > 2MC$</div>  </div> <p>Si(001) $\gamma-Al_2O_3$(111) $\gamma-Al_2O_3$(111)</p> <p>Bidomaine</p>

Figure C.4 : Relations d'épitaxie complexes caractéristiques des oxydes de type pérovskite (ABO_3), bixbyite (Ln_2O_3), spinelle ($\gamma-Al_2O_3$) épitaxiés sur silicium.

En ce qui concerne le $SrTiO_3$ (ou STO, de la famille des pérovskites), la croissance est monodomaine sur un substrat de Si(001). Ceci est possible par la rotation de la maille de $SrTiO_3$ dans le plan de 45° par rapport à celle du substrat ($a_{STO}\sqrt{2} \approx a_{Si}$) [29,33]. Par contre,

sur substrat de silicium orienté (111), la croissance bidimensionnelle de SrTiO₃ est possible mais seulement par l'alignement de ses plans (110) avec les plans (111) du substrat de silicium. Cela conduit à une croissance tridomaine due à l'existence de trois possibilités équivalentes de disposer la cellule unitaire de SrTiO₃(110) sur Si(111) ^[191].

De la même manière, les oxydes de la famille bixbyite (qui regroupe des oxydes de type lanthanides (Ln₂O₃)) croissent sur Si(111) en alignant parallèlement leurs plans (111). La croissance est alors monodomaine. Ceci est lié à l'existence d'une relation d'épitaxie favorable par la superposition cube-sur-cube d'une cellule unitaire de l'oxyde Ln₂O₃ sur deux cellules unitaires de Si ($a_{\text{Ln}_2\text{O}_3} \approx 2a_{\text{Si}}$) ^[60]. Sur Si(001), les oxydes de type Ln₂O₃ sont orientés (110), ce qui conduit là aussi à une croissance bidomaine ^[138].

L'origine des comportements des oxydes épitaxiés sur silicium (croissance dans des directions « anormales » et relations d'épitaxie complexes) a été encore peu étudiée et reste encore à être clairement comprise. Nous pensons cependant que d'une façon classique, cela résulte de la minimisation des énergies d'interface avec un rôle pouvant être joué par les énergies de surface de l'oxyde. La connexion entre la maille de l'oxyde et celle du substrat de silicium se fait par les sous réseaux d'oxygène de l'oxyde ^[53] et de la surface oxydée du silicium. La configuration du sous réseau d'oxygène est donc, à notre sens, le paramètre clé pour la future orientation de l'oxyde vis-à-vis du silicium. Son orientation va résulter de la minimisation du désaccord de maille (et de l'énergie d'interface) dans des directions privilégiées.

Des travaux fondamentaux associant études expérimentales et théoriques sont à notre sens indispensables pour pouvoir aboutir dans le futur à une compréhension générale de ces phénomènes et conduire à la prédiction des systèmes oxyde / silicium les plus performants.

Liste des communications

Publications dans des revues internationales

- i. S. Gaillard, Y. Rozier, C. Merckling, F. Ducroquet, M. Gendry, G. Hollinger, “*LaAlO₃ films prepared by MBE on LaAlO₃(001) and Si(001) substrates*”, *Microelectronic Eng.* **80** (2005) 146
- ii. C. Merckling, M. El-Kazzi, V. Favre-Nicolin, G. Grenet, Y. Robach, M. Gendry, G. Hollinger, “*Molecular Beam Epitaxial growth of γ -Al₂O₃ on silicon*”, *Thin Sol. Films* **515** (2007) 6479
- iii. C. Merckling, M. El-Kazzi, G. Delhaye, L. Largeau, G. Patriarche, M. Gendry, G. Saint-Girons, G. Hollinger, “*Epitaxial growth and relaxation of crystalline γ -Al₂O₃ on Si(001) by Solid Source Molecular Beam Epitaxy*”, *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 232709
- iv. G. Delhaye, C. Merckling, M. El-Kazzi, G. Saint-Girons, M. Gendry, Y. Robach and G. Hollinger, “*Structural properties of epitaxial SrTiO₃ thin films grown by solid source molecular beam epitaxy on Si(001)*”, *J. Appl. Phys.* **100** (2006) 124109
- v. M. El-Kazzi, C. Merckling, G. Delhaye, L. Arzel, G. Grenet, E. Bergignat, G. Hollinger, “*Photoemission (XPS and XPD) study of epitaxial LaAlO₃ film grown on SrTiO₃(001)*”, *Mat. Sci. in Semiconductor Processing* **9** (2006) 954
- vi. C. Merckling, G. Delhaye, M. El-Kazzi, S. Gaillard, Y. Rozier, L. Rapenne, B. Chenevier, O. Marty, G. Saint-Girons, M. Gendry, Y. Robach, G. Hollinger, “*Epitaxial growth of LaAlO₃ on silicon using interface engineering*”, *Microelectronic Rel.* **47** (2007) 540
- vii. C. Merckling, M. El-Kazzi, G. Delhaye, V. Favre-Nicolin, Y. Robach, M. Gendry, G. Grenet, G. Saint-Girons, G. Hollinger, “*Strain relaxation and critical thickness for epitaxial LaAlO₃ thin films grown on SrTiO₃(001) substrates by Molecular Beam Epitaxy*”, *J. of Cryst. Growth* **306** (2007) 47
- viii. C. Merckling, M. El-Kazzi, L. Beccera, L. Largeau, G. Patriarche, G. Saint-Girons, G. Hollinger, “*Development of robust interfaces based on crystalline γ -Al₂O₃(001) for subsequent deposition of amorphous high- κ oxides*”, *Microelectronic Eng.* **84** (2007) 2243
- ix. C. Merckling, M. El-Kazzi, L. Largeau, G. Patriarche, V. Favre-Nicolin, G. Saint-Girons, G. Hollinger, “*Growth of crystalline γ -Al₂O₃ on Si by molecular beam epitaxy: influence of the substrate orientation*”, *J. Appl. Phys.* **102** (2007) 024101
- x. M. El-Kazzi, G. Delhaye, C. Merckling, E. Bergignat, Y. Robach, G. Grenet, G. Hollinger, “*Epitaxial growth of SrO on Si(001): Chemical and thermal stability*”, *J. Vac. Sci. Tech. A* **25** (2007) 1505
- xi. C. Merckling, G. Saint-Girons, G. Delhaye, G. Patriarche, L. Largeau, V. Favre-Nicolin, M. El-Kazzi, P. Regreny, B. Vilquin, O. Marty, C. Botella, M. Gendry, G. Grenet, Y. Robach and G. Hollinger, “*Epitaxial growth of high- κ oxides on silicon*”, *Thin Sol. Films* (*in press*)
- xii. L. Becerra, C. Merckling, N. Baboux, C. Plossu, O. Marty, M. El-Kazzi, G. Saint-Girons, B. Vilquin, G. Hollinger, “*Ultra low equivalent oxide thickness obtained for thin amorphous LaAlO₃ layers grown on Si(001) by molecular beam epitaxy*”, *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) 192909

Brevet

- i. C. Merckling, M. El-Kazzi, G. Saint-Girons, G. Hollinger, “*Generic process for preparing thermally robust high- κ oxides on Si : epitaxial heterostructures*”, STMicroelectronics / CNRS (2007), déposé

Communications dans des conférences internationales

- i. S. Gaillard, Y. Rozier, C. Merckling, F. Ducroquet, M. Gendry, G. Hollinger, “*LaAlO₃ films prepared by MBE on LaAlO₃(001) and Si(001) substrates*”, INFOS 2005, Leuven (Belgium), 22-24/06/2005
- ii. G. Delhaye, S. Gaillard, C. Merckling, M. El Kazzi, M. Gendry, G. Hollinger, Y. Robach, “*Interface characterization of epitaxial strontium oxide on silicon*”, ICFSI 2005, Aix-en-Provence (France), 3-8/10/2005
- iii. C. Merckling, M. El-Kazzi, G. Delhaye, V. Favre-Nicolin, O. Marty, Y. Jugnet, G. Grenet, Y. Robach, M. Gendry, G. Hollinger, “*Molecular Beam Epitaxial growth of Al₂O₃ on silicon*”, E-MRS 2006, Nice (France), 28/05-02/06/2006
- iv. M. El-Kazzi, C. Merckling, G. Delhaye, L. Arzel, G. Grenet, E. Bergignat, G. Hollinger, “*Study of epitaxial high- κ oxides heterostructures LaAlO₃/SrTiO₃, SrTiO₃/Si and Al₂O₃/Si by XPD spectroscopy*”, E-MRS 2006, Nice (France), 28/05-02/06/2006
- v. G. Delhaye, C. Merckling, M. El-Kazzi, E. Bergignat, M. Gendry, G. Hollinger, Y. Robach, “*Heteroepitaxy of SrTiO₃ on Si as a buffer layer for subsequent epitaxial growth of crystalline oxides*”, E-MRS 2006, Nice (France), 28/05-02/06/2006
- vi. C. Merckling, G. Delhaye, M. El-Kazzi, S. Gaillard, Y. Rozier, L. Rapenne, B. Chenevier, O. Marty, G. Grenet, M. Gendry, Y. Robach, G. Hollinger, “*Epitaxial growth of LaAlO₃ on silicon using interface engineering*”, WoDiM 2006, Santa Tecla (Italy), 26-28/06/2006
- vii. C. Merckling, M. El-Kazzi, G. Delhaye, S. Gaillard, L. Becerra, L. Rapenne, B. Chenevier, O. Marty, L. Largeau, G. Patriarche, G. Grenet, M. Gendry, G. Saint-Girons, Y. Robach, G. Hollinger, “*Epitaxial growth of γ -Al₂O₃ and LaAlO₃ on Si*”, Silicon/oxide Hetero-Epitaxy: Towards a Si CMOS-Compatible RTD Technology, Como (Italy), 12-13/09/2006
- viii. L. Becerra, C. Merckling, M. El-Kazzi, A. Poncet, G. Saint-Girons, L. Militaru, C. Plossu, P. Rojo Romeo, G. Hollinger, “*Resonant Tunneling Diode Al₂O₃ / Si / Al₂O₃*”, Silicon/oxide Hetero-Epitaxy: Towards a Si CMOS-Compatible RTD Technology, Como (Italy), 12-13/09/2006
- ix. M. El-Kazzi, C. Merckling, G. Saint-Girons, G. Grenet, G. Hollinger, “*XPD and RHEED investigation of thin epitaxial γ -Al₂O₃ films grown on Si(111) and Si(001)*”, ICSI-5, Marseille (France), 20-25/05/2007
- x. M. El-Kazzi, C. Merckling, G. Delhaye, G. Saint-Girons, G. Grenet, G. Hollinger, “*Stress relaxation of LaAlO₃/SrTiO₃(001), Al₂O₃/Si(111) and Al₂O₃/Si(001) studied by XPD and RHEED*”, E-MRS 2007, Strasbourg (France), 28/05-01/06/2007

- xi. C. Merckling, M. El-Kazzi, L. Becerra, G. Saint-Girons, G. Delhayé, C. Plossu, V. Favre-Nicolin, L. Largeau, G. Patriarche, O. Marty, G. Hollinger, “ *γ -Al₂O₃ and LaAlO₃ epitaxially grown on Si(001) : structural properties and electrical characterizations*”, INFOS 2007, Athènes (Grèce), 19-23/06/2007

Communications dans des conférences nationales et régionales

- i. C. Merckling, M. El-Kazzi, G. Delhayé, S. Gaillard, O. Marty, Y. Robach, M. Gendry, G. Hollinger, “*Croissance épitaxiale de LaAlO₃ sur Si avec ingénierie d’interface*”, JNNRA 2005, Villeurbanne (France), 24-25/11/2005
- ii. M. El-Kazzi, C. Merckling, G. Delhayé, S. Gaillard, E. Bergignat, G. Hollinger, “*Description microscopique des interfaces d’hétérostructures à base d’oxydes à forte constante diélectriques élaborés sur silicium, par spectroscopie XPS*”, JNNRA 2005, Lyon (France), 24-25/11/2005
- iii. G. Delhayé, C. Merckling, M. El-Kazzi, E. Bergignat, M. Gendry, G. Hollinger, Y. Robach, “*Croissance d’oxydes épitaxiés : (Ba,Sr)O / Si(001) et LaAlO₃ / (Ba,Sr)O / Si(001)*”, JNNRA 2005, Lyon (France), 24-25 /11/2005
- iv. C. Merckling, G. Delhayé, M. El-Kazzi, S. Gaillard, Y. Rozier, L. Rapenne, B. Chenevier, O. Marty, G. Grenet, Y. Robach, M. Gendry, G. Hollinger, “*Croissance épitaxiale de LaAlO₃ sur Si avec ingénierie d’interface*”, JNMO 2006, Aussois (France), 4-7/04/2006
- v. M. El-Kazzi, C. Merckling, G. Delhayé, L. Arzel, Y. Robach, E. Bergignat, G. Grenet, G. Hollinger, “*Etude par photoémission XPS et XPD d’un film mince de LaAlO₃ épitaxié sur SrTiO₃(001)*”, JNMO 2006, Aussois (France), 4-7/04/2006
- vi. G. Delhayé, C. Merckling, M. El-Kazzi, E. Bergignat, M. Gendry, G. Hollinger, Y. Robach, “*Hétéroépitaxie de SrTiO₃ sur Si: intégration possible d’oxydes cristallins fonctionnels sur Si*”, JNMO 2006, Aussois (France), 4-7/04/2006

Séminaires

- i. C. Merckling, “*Croissance épitaxiale de LaAlO₃ sur Si avec ingénierie d’interface*”, IEMN, Villeneuve d’Ascq (France), 23/03/2006
- ii. C. Merckling, “*Epitaxial growth of high- κ oxides on silicon*”, DPMC, Genève (Suisse), 03/04/2007
- iii. C. Merckling, “*Epitaxial growth of high- κ oxides on silicon*”, IMEC, Leuven (Belgique), 01/06/2007

Références bibliographiques

- ¹ G. Moore, “*Electronics*”, **38** (1965)
- ² Intel, Technology & Research, <http://www.intel.com/technology/mooreslaw>
- ³ S. M. Sze, “*Physics of Semiconductor Devices*”, 2nd edition, Wiley, New York (1969)
- ⁴ H. Matthieu, “*Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques*”, Ed. Dunod (2001)
- ⁵ J. P. Colinge, F. Van de Wiele, “*Physique des dispositifs semi-conducteurs*”, De Boeck-Wesmael (1996)
- ⁶ D. A. Muller, T. Sorsch, S. Moccio, F. H. Baumann, K. Evans-Lutterodt and G. Timp, “*The electronic structure at the atomic scale of ultrathin gate oxides*”, 399, n°6738 (1999) 758
- ⁷ Y-C. Yeo, T-J. King, C. Hu, “*Direct tunneling leakage current and scalability of alternative gate dielectrics*”, Appl. Phys. Lett. **81** (2002) 2091
- ⁸ D.G. Wilk, R.M. Wallace, J.M. Anthony, “*High- κ gate dielectrics: current status and material properties consideration*”, J. Appl. Phys. **89** (2001) 5243
- ⁹ M. Houssa, “*High- κ gate dielectrics*”, Series in Materials Science and Engineering, Introduction Section 1 (2004)
- ¹⁰ M. Balog, M. Schieber, M. Michman and S. Patai, “*Chemical vapor deposition and characterization of HfO₂ films from organo-hafnium compounds*”, Thin Sol. Films **41** (1977) 247
- ¹¹ J. Robertson, “*Band offsets of wide-band-gap oxides and implications for future electronic devices*”, J. Vac. Sci. Technol. B **18** (2000) 1785
- ¹² G. D. Wilk and R. M. Wallace, “*Electrical properties of hafnium silicate gate dielectrics deposited directly on silicon*”, Appl. Phys. Lett. **74** (1999) 2854
- ¹³ International Technology Roadmap for Semiconductors 2005 (ITRS), <http://www.itrs.net/Links/2005ITRS/Home2005.htm>
- ¹⁴ J. Y. Dai P. F. Lee, K. H. Wong, H. L. W. Chan and C. L. Choy, “*Epitaxial growth of yttrium-stabilized HfO₂ high- κ gate dielectric thin films on Si*”, J. Appl. Phys. **94** (2003) 912
- ¹⁵ A. A. Knizhnik, I. M. Iskandarova, A. A. Bagatur'yants, B. V. Potapkin, L. R. C. Fonseca and A. Korkin, “*First-principles calculations of the electrical properties of LaAlO₃ and its interface with Si*” Phys. Rev. B **72** (2005) 235329
- ¹⁶ G. D. Wilk, R. M. Wallace and J. M. Anthony, “*Hafnium and zirconium silicates for advanced gate dielectrics*”, J. Appl. Phys. **87** (2000) 484
- ¹⁷ J. Morais, L. Miotti, G. V. Soares, S. R. Teixeira, R. Pezzi, K. P. Bastos, I. J. R. Baumvol, A. L. P. Rotondaro, J. J. Chambers, M. R. Visokay and L. Colombo, “*Integrity of hafnium silicate/silicon dioxide ultrathin films on Si*”, Appl. Phys. Lett. **81** (2002) 2995
- ¹⁸ R.M.C de Almeida, I.J.R Baumvol, “*Reaction-diffusion in high- κ dielectrics on Si*”, Surf. Sci. Reports **49** (2003) 1-114

- ¹⁹ R.M Wallace, G.D Wilk, “Exploring the limit of gate dielectric scaling”, Semiconductor international **153** (2001).
- ²⁰ S.J Lee, C.H Lee, Y.H Kim, “High- κ gate dielectrics for sub-100 nm CMOS technology”, Solid-State and Integrated-Circuit Technology, 2001. Proceedings. 6th International Conference -Volume 1, 22-25, 303 - 308, IEEE (2001)
- ²¹ J.-P. Locquet, C. Marchiori, M. Sousa, J. Fompeyrine and J. W. Seo, “High- κ dielectrics for the gate stack”, J. Appl. Phys. **100** (2006) 051610
- ²² M. Zgonik, P. Bernasconi, M. Duelli, R. Schlessler, P. Günter, M. H. Garrett, D. Rytz, Y. Zhu and X. Wu, “Dielectric, elastic, piezoelectric, electro-optic, and elasto-optic tensors of BaTiO₃ crystals”, Phys. Rev. B **50** (1994) 5941
- ²³ M. V. Fischetti, D. A. Neumayer and E. A. Cartier, “Effective electron mobility in Si inversion layers in metal-oxide-semiconductor systems with a high-k insulator: The role of remote phonon scattering”, J. Appl. Phys. **90** (2001) 4587
- ²⁴ B. W. Busch, J. Kwo, M. Hong, J. P. Mannaerts, B. J. Sapjeta, W. H. Schulte, E. Garfunkel, and T. Gustafsson, “Interface reactions of high- κ Y₂O₃ gate oxides with Si”, Appl. Phys. Lett. **79** (2001) 2447
- ²⁵ D. G. Schlom J. H. Haeni, “A thermodynamic approach to selecting alternative gate dielectric”, Mat. Res. Soc. **27** (2002) 198
- ²⁶ R. Beyers, “Thermodynamic considerations in refractory metal-silicon-oxygen systems”, J. App. Phys. **56** (1984) 147
- ²⁷ K. J. Hubbard and D. G. Schlom, “Thermodynamic stability of binary oxides in contact with silicon”, J. Mater. Res. **11** (1996) 2757
- ²⁸ M. Gutowski, J. E. Jaffe, C.-L. Liu, M. Stoker, R. I. Hegde, Raghaw S. Rai, P. J. Tobin, “Thermodynamic stability of high-K dielectric metal oxides ZrO₂ and HfO₂ in contact with Si and SiO₂”, Appl. Phys. Lett. **80** (2002) 1897
- ²⁹ G. Delhaye, C. Merckling, M. El-Kazzi, G. Saint-Girons, M. Gendry, Y. Robach and G. Hollinger; “Structural properties of epitaxial SrTiO₃ thin films grown by solid source molecular beam epitaxy on Si(001)”, J. Appl. Phys. **100** (2006) 124109
- ³⁰ 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”, J. Appl. Phys. **99** (2006) 084102
- ³¹ D.O. Klenov, D.G. Schlom, H. Li and S. Stemmer, “The Interface between Single Crystalline (001) LaAlO₃ and (001) Silicon”, Jpn. J. Appl. Phys. **44** (2005) L617
- ³² R. A. McKee, F. J. Walker, J. R. Conner, E. D. Specht and D. E. Zelmon, “Molecular beam epitaxy growth of epitaxial barium silicide, barium oxide, and barium titanate on silicon”, Appl. Phys. Lett. **59** (1991) 782
- ³³ R. A. McKee, F. J. Walker and M. F. Chisholm, “Crystalline Oxides on Silicon: The First Five Monolayers”, Phys. Rev. Lett. **81** (1998) 3014
- ³⁴ R.A. McKee, F.J. Walker and M.F Chisholm. “Physical structure and inversion charge at a semiconductor interface with crystalline oxide”, Science **293** (2001) 468

- ³⁵ C. Dubourdieu, H. Roussel, C. Jimenez, M. Audier, J. P. Senateur, S. Lhostis, L. Auvray, F. Ducroquet, B. J. O'Sullivan, P. K. Hurley, S. Rushworth, L.G. Hubert-Pfalzgraf, "Pulsed liquid-injection MOCVD of high- κ oxides for advanced semiconductor technologies", *Materials Science & Engineering B* **118** (2005) 105
- ³⁶ R.L. Puurunen, A. Delabie, S. Van Elshocht, M. Caymax, M ; L. Green, B. Brijs, O. Richard, H. Bender, T. Conard, I. Hoflijck, W. Vandervorst, D. Hellin, D. Vanhaeren, C. Zhao, S. De Gendt, M. Heyns, "Hafnium oxide films by atomic layer deposition for high- κ gate dielectric applications: Analysis of the density of nanometer-thin films", *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 073116
- ³⁷ C.H. Ahn, K.M. Rabe, J.-M. Triscone, "Ferroelectricity at the Nanoscale: Local, Polarization in Oxide Thin Films and Heterostructures", *Science* **303** (2004) 417
- ³⁸ J. R. Arthur, "Molecular beam epitaxy", *Surf. Sci.* **500** (2002) 189
- ³⁹ Y. Kado and Y. Arita, "Heteroepitaxial growth of SrO films on Si substrates", *J. Appl. Phys.* **61** (1987) 2398
- ⁴⁰ J. Lettieri, J. H. Haeni and D. G. Schlom, "Critical issues in the heteroepitaxial growth of alkaline-earth oxides on silicon", *J. Vac. Sci. Technol. A* **20** (2002) 1332
- ⁴¹ T. Tambo, T. Nakamura, K. Maeda, H. Ueba and C. Tatsuyama, "Molecular Beam Epitaxy of SrTiO₃ Films on Si(100)-2×1 with SrO Buffer Layer", *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** (1998) 4454
- ⁴² F. Amy, A. Wan, A. Kahn, F. J. Walker and R. A. McKee, "Surface and interface chemical composition of thin epitaxial SrTiO₃ and BaTiO₃ films: Photoemission investigation", *J. Appl. Phys.* **96** (2004) 1601
- ⁴³ R. Droopad, Z. Yu, H. Li, Y. Liang, C. Overgaard, A. Demkov, X. Zhang, K. Moore, K. Eisenbeiser, M. Hu, J. Curless and J. Finder, "Development of integrated heterostructures on silicon by MBE", *J. Cryst. Grow.* **251** (2003) 638
- ⁴⁴ X. Hu, H. Li, Y. Liang, Y. Wei, Z. Yu, D. Marshall, J. Edwards Jr., R. Droopad, X. Zhang, A.A. Demkov, K. Moore and J. Kulik, "The interface of epitaxial SrTiO₃ on silicon: in situ and ex situ studies", *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 203
- ⁴⁵ J. Ramdani, R. Droopad, Z. Yu, J.A. Curless, C.D. Overgaard, J. Finder, K. Eisenbeiser, J.A. Hallmark, W.J. Ooms, V. Kaushik, P. Alluri and S. Pietambaram, "Interface characterization of high-quality SrTiO₃ thin films on Si(100) substrates grown by molecular beam epitaxy", *Appl. Surf. Sci.* **159-160** (2000) 127
- ⁴⁶ G. J. Norga, A. Guiller, C. Marchiori, J. P. Locquet, H. Siegwart, D. Halley, C. Rossel, D. Caimi, J. W. Seo, and J. Fompeyrine, "Growth of Perovskites with Crystalline Interfaces on Si(100)", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **786** (2004) E7.3.1
- ⁴⁷ C. Marchiori, M. Sousa, A. Guiller, H. Siegwart, J.-P. Locquet, J. Fompeyrine, G.J. Norga and J.W. Seo, "Thermal stability of the SrTiO₃/(Ba,Sr)O stacks epitaxially grown on Si", *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 072913
- ⁴⁸ G. Delhaye, M. El-Kazzi, M. Gendry, G. Hollinger and Y. Robach, "Hetero-epitaxy of SrTiO₃ on Si and control of the interface", *Thin Sol Films* **515** (2007) 6332
- ⁴⁹ C. Marchiori, M. Sousa, A. Guiller, H. Siegwart, C. Rossel, D. J. Webb, R. Germann, J.-P. Locquet, J. Fompeyrine and J. W. Seo, "Thermal instability of the SrTiO₃/Ba_{0.7}Sr_{0.3}O/Si stacks : thermal budget and oxygen stoichiometry", présentation orale à l'e-MRS Nice (2006)

- ⁵⁰ C. Rossel, B. Mereu, C. Marchiori, D. Caimi, M. Sousa, A. Guiller, H. Siegwart, R. Germann, J.-P. Locquet, J. Fompeyrine, D. J. Webb, Ch. Dieker and J. W. Seo, “*Field Effect Transistors with SrHfO₃ as gate oxide*”, Appl. Phys. Lett. **89** (2006) 053506
- ⁵¹ S. Guha, E. Cartier, M. A. Gribelyuk, N. A. Bojarczuk, M. C. Copel, “*Atomic beam deposition of lanthanum- and yttrium-based oxide thin films for gate dielectrics*”, Appl. Phys. Lett. **77** (2000) 2710
- ⁵² H.J. Osten, J.P. Liu and H.J. Müssig, “*Band gap and band discontinuities at crystalline Pr₂O₃/Si(001) heterojunctions*”, Appl. Phys. Lett. **80** (2002) 297
- ⁵³ A. Fissel, H.J. Osten and E. Bugiel, “*Towards understanding epitaxial growth of alternative high- κ dielectrics on Si(001): Application to praseodymium oxide*”, J. Vac. Sci. Technol. B **21** (2003) 1765
- ⁵⁴ T. Schroeder, T.-L. Lee, J. Zegenhagen, C. Wenger, P. Zaumseil, H.J. Müssig, “*Structure and thickness-dependant lattice parameters of ultrathin epitaxial Pr₂O₃ films on Si(001)*”, Appl. Phys. Lett. **85** (2004) 1229
- ⁵⁵ B. W. Busch, J. Kwo, M. Hong, J. P. Mannaerts, B. J. Sapjeta, W. H. Schulte, E. Garfunkel, and T. Gustafsson, “*Interface reactions of high- κ Y₂O₃ gate oxides with Si*”, Appl. Phys. Lett. **79** (2001) 2447
- ⁵⁶ K. Sawada, M. Ischida, T. Nakamura, N. Ohtake, “*Metalorganic molecular beam epitaxy of γ -Al₂O₃ films on Si at low growth temperatures*”, Appl. Phys. Lett. **52** (1988) 1672
- ⁵⁷ H. Wado, T. Shimizu, M. Ischida, “*Epitaxial growth of γ -Al₂O₃ layers on Si(111) using Al source and N₂O gas molecular beam epitaxy*”, Appl. Phys. Lett. **67** (1995) 2200
- ⁵⁸ M. Ito, Communication privée (2007)
- ⁵⁹ H.J. Osten, J.P. Liu, E. Bugiel, H.-J. Müssig, P. Zaumseil, “*Growth of crystalline praseodymium oxide on silicon*”, J. Cryst. Growth **235** (2002) 229
- ⁶⁰ A. Fissel, Z. Elassar, O. Kirfel, E. Bugiel, M. Czernohorsky, H.J. Osten, “*Interface formation during molecular beam epitaxial growth of neodymium oxide on silicon*”, J. Appl. Phys. **99** (2006) 074105
- ⁶¹ A. Laha, A. Fissel, E. Bugiel, H.J. Osten, “*Epitaxial multi-component rare earth oxide for high- κ application*”, Thin Sol. Films **515** (2007) 6512
- ⁶² H.D.B. Gottlob, T. Echtermeyer, T. Mollenhauer, J.K. Efavi, M. Schmidt, T. Wahlbrink, M.C. Lemme, H. Kurz, M. Czernohorsky, E. Bugiel, H.-J. Osten, A. Fissel, “*CMOS integration of epitaxial Gd₂O₃ high- κ gate dielectrics*”, Solid-State Electronics **50** (2006) 979
- ⁶³ W.F. Xiang, Y.Z. Liu, H.B. Lu, L. Yan, M. He, Z.H. Chen, “*Interfacial control of LaAlO₃ films deposited on Si(100) using a thin La-Al-Si-O silicate film as the barrier layer*”, Thin Sol. Films **515** (2006) 2722
- ⁶⁴ L. Edge, Thèse de Doctorat de PennState University, “*Growth of amorphous and epitaxial alternative gate dielectrics on silicon by molecular beam epitaxy and their characterization*” (2006)
- ⁶⁵ Z. Yu et al. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 747 (2003) T3.1.1.
- ⁶⁶ W.F. Xiang, H.B. Lu, Z.H. Chen, X.B. Lu, M. He, H. Tian, Y.L. Zhou, C.R. Li and X.L. Ma, “*Heteroepitaxial growth of LaAlO₃ films on Si (100) by laser molecular beam epitaxy*”, J. Cryst. Grow. **271** (2004) 165
- ⁶⁷ Y.Y. Mi, Z. Yu, S.J. Wang, P.C. Lim, Y. L. Foo, and A.C.H. Huan, C.K. Ong, “*Epitaxial LaAlO₃ thin film on silicon: Structure and electronic properties*”, Appl. Phys. Lett. **90** (2007) 181925
- ⁶⁸ C. J. Först, C. R. Ashman, K. Schwarz and P. E. Blöchl, “*The interface between silicon and a high- κ oxide*”, Nature **427** (2004) 53

- ⁶⁹ R. Kern, G. Le Lay and J. J. Métois, “*Basic Mechanisms in the Early Stages of Epitaxy*” In current Topics in Materials Science (1979) **3** Chap.3. Amsterdam: North-Holland, Ed. Kaldis
- ⁷⁰ J.A. Venables, “*Nucleation calculations in a pair-binding model*”, Phys. Rev. B **36** (1987) 4153
- ⁷¹ A. Madhukar, “*Far from equilibrium vapour phase growth of lattice matched III–V compound semiconductor interfaces: Some basic concepts and monte-carlo computer simulations*”, Surf. Sci. **132** (1983) 344
- ⁷² B. Lewis, D.S. Campbell, “*Nucleation and Initial-Growth Behavior of Thin-Film Deposits*”, J. Vac. Sci. Technol. **4** (1967) 209
- ⁷³ J.W. Matthews, “*Defects associated with the accommodation of misfit between crystals*”, J. Vac. Sci. Technol. **12** (1975) 126
- ⁷⁴ L. Goldstein, F. Glas, J. Y. Marzin, M. N. Charasse and G. Le Roux, “*Growth by molecular beam epitaxy and characterization of InAs/GaAs strained-layer superlattices*”, Appl. Phys. Lett. **47** (1985) 1099
- ⁷⁵ J. W. Matthews and A. E. Blakeslee, “*Defects in epitaxial multilayers: I. Misfit dislocations*”, J. Cryst. Grow. **27** (1974) 118
- ⁷⁶ Matthews et Blakeslee, “*Almost perfect epitaxial multilayers*”, J. Vac. Sci. Technol. **14** (1977) 989
- ⁷⁷ V. Drouot, Thèse de Doctorat de l'Ecole Centrale de Lyon, “*Elaboration par épitaxie par jets moléculaires et caractérisation d'hétérostructures pseudomorphiques Ga_{1-x}In_xAs/AlInAs sur InP pour transistors à haute mobilité d'électrons (HEMT)*” (1993)
- ⁷⁸ J.W. Matthews, “*Dislocations in solids*”, Edition F.R.N. Nabarro, **2** (1976) 470
- ⁷⁹ A. Dupré, “*Théorie Mécanique de la Chaleur*”, Gauthier-Villars, Paris (1869) 369
- ⁸⁰ T. Young, “*An essay on the cohesion of fluids*”, Trans. Roy. Soc. (London) **95** (1805) 65
- ⁸¹ A. Cho, “*Film Deposition by Molecular Beam Techniques*”, J. Vac. Sci. Tech. **8** (1971) S31
- ⁸² A. Cho, J. Arthur, “*Molecular Beam Epitaxy*”, Prog. Solid-State Chem. **10** (1975) 157
- ⁸³ C. Lu and A.W. Czanderna, “*Applications of Piezoelectric Quartz Crystal Microbalances*”, Elsevier, New York (1984)
- ⁸⁴ Mahan et al, “*A review of the geometrical fundamentals of RHEED with application to silicon surfaces*”, J. Vac. Sci. Technol. B **8** (1990)3692
- ⁸⁵ W. Braun, “*Applied RHEED*”, Ed. Springer (1999)
- ⁸⁶ J.J. Harris, B.A. Joyce and P. J. Dobson, “*Oscillations in the surface structure of Sn-doped GaAs during growth by MBE*”, Surf. Sci. **103** (1981) L90
- ⁸⁷ Wood et al, “*RHEED intensity oscillations during MBE of GaAs*”, Surf. Sci. **108** (1985) L441
- ⁸⁸ Van Hove et al, “*Damped oscillations in RHEED during GaAs MBE*”, J. Vac. Sci. Technol. B **1** (1983) 741
- ⁸⁹ J. H. Neave, B. A. Joyce, P. J. Dobson and N. Norton, “*Dynamics of film growth of GaAs by MBE from Rheed observations*”, Appl. Phys. A **31** (1983) 1
- ⁹⁰ J. H. Neave, P. J. Dobson, B. A. Joyce, and Jing Zhang, “*Reflection high-energy electron diffraction oscillations from vicinal surfaces - a new approach to surface diffusion measurements*”, Appl. Phys. Lett. **47** (1985)100
- ⁹¹ S. Gaillard, “*Elaboration d'oxydes à forte constante diélectrique sur silicium par épitaxie par jets moléculaire*”, Thèse de Doctorat de l'Ecole Centrale de Lyon (2005)

- ⁹² S. Gaillard, Y. Rozier, C. Merckling, F. Ducroquet, M. Gendry, G. Hollinger, “*LaAlO₃ films prepared by MBE on LaAlO₃(001) and Si(001) substrates*”, *Microelectronic Eng.* **80** (2005) 146
- ⁹³ S. Bueble, K. Knorr, E. Brecht, W. Schmahl, “*Influence of the ferroelastic twin domain structure on the {100} surface morphology of LaAlO₃ HTSC substrates*”, *Surf. Sci.* **400**, (1998) 345
- ⁹⁴ K. Munakata and A. Okazaki, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **A60**, 33 (2004).
- ⁹⁵ SCI Engineered Material, “*Physical properties of Lanthanum Aluminate (LaAlO₃) Single Crystal Substrates*”, <http://www.superconductivecomp.com/products/substrates/laalo3.htm>
- ⁹⁶ A. Sharma, Z.G. Ban, S.P. Alpay, J.V. Mantese, “*Pyroelectric response of ferroelectric thin films*”, *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 3619
- ⁹⁷ T. Yamada, K.F. Astafiev, V.O. Sherman, A.K. Tagantsev, D. Su, P. Muralt, N. Setter, “*Structural and dielectric properties of strain-controlled epitaxial SrTiO₃ thin films by two-step growth technique*”, *J. Appl. Phys.* **98** (2005) 054105
- ⁹⁸ D. de Ligny and P. Richet, “*High-temperature heat capacity and thermal expansion of SrTiO₃ and SrZrO₃ perovskites*”, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 3013
- ⁹⁹ 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*”, *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 272
- ¹⁰⁰ A.A. Demkov, “*Investigating Alternative Gate Dielectrics: A Theoretical Approach*”, *Phys. Stat. Sol. B* **226** (2001) 57
- ¹⁰¹ K. Johnston, M. R. Castell, A. T. Paxton and M. W. Finnis, “*SrTiO₃(001)-2×1 reconstructions: First-principles calculations of surface energy and atomic structure compared with scanning tunneling microscopy images*”, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 085415
- ¹⁰² J. Fompeyrine, R. Berger, H. P. Lang, J. Perret, E. Mächler, Ch. Gerber and J.-P. Locquet, “*Local determination of the stacking sequence of layered materials*”, *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 1697
- ¹⁰³ M.R. Castell, “*Scanning tunneling microscopy of reconstructions on the SrTiO₃(001) surface*”, *Surf. Sci.* **505** (2002) 1
- ¹⁰⁴ M. El-Kazzi, C. Merckling, G. Delhaye, L. Arzel, G. Grenet, E. Bergignat, G. Hollinger, “*Photoemission (XPS and XPD) study of epitaxial LaAlO₃ film grown on SrTiO₃(001)*”, *Mat. Sci. in Semicon. Proc.* **9** (2006) 954
- ¹⁰⁵ C. Merckling, M. El-Kazzi, G. Delhaye, V. Favre-Nicolin, Y. Robach, M. Gendry, G. Grenet, G. Saint-Girons, G. Hollinger, “*Strain relaxation and critical thickness for epitaxial LaAlO₃ thin films grown on SrTiO₃(001) substrates by Molecular Beam Epitaxy*”, *J. of Cryst. Growth* **306** (2007) 47
- ¹⁰⁶ M. Gendry, G. Hollinger, “*Difference in relaxation mechanisms of compressive and tensile strained InGaAs layers grown on InP*”, *Proceedings of the 1st International Conference on Semiconductor Heteroepitaxy* (1995)
- ¹⁰⁷ M. Gendry, G. Hollinger, “*Experimental evidence for critical 2D nuclei in the 2D/3D growth mode transition of compressive and tensile strained InGaAs on InP(001)*”, *J. Cryst. Growth* **257** (2003) 51
- ¹⁰⁸ T. Suzuki, Y. Nishi and M. Fujimoto, “*Analysis of misfit relaxation in heteroepitaxial BaTiO₃ thin films*”, *Philos. Mag. A* **79** (1999) 2461

- ¹⁰⁹ H.P. Sun, W. Tian, X.Q. Pan, J.H. Haeni, D.G. Schlom, “*Evolution of dislocation arrays in epitaxial BaTiO₃ thin films grown on (100) SrTiO₃*”, Appl. Phys. Lett. **84** (2004) 3298
- ¹¹⁰ En collaboration avec G. Delhaye (INL) pour la croissance de SrO/SrTiO₃
- ¹¹¹ M. El-Kazzi, “*Etude par photoémission (XPS & XPD) d’hétérostructures d’oxydes fonctionnels épitaxiés sur silicium*”, Thèse de doctorat de l’Ecole Centrale de Lyon (2007)
- ¹¹² V. Le Thanh, D. Bouchier, G. Hincelin, “*Low-temperature formation of Si(001-2×1) surfaces from wet chemical cleaning in NH₄F solution*”, J. Appl. Phys. **87** (2000) 3700
- ¹¹³ D.J. Chadi, “*Atomic and Electronic Structures of Reconstructed Si(100) Surfaces*”, Phys. Rev. Lett. **43** (1979) 433
- ¹¹⁴ R.J. Hamers, R.M. Tromp, J.E. Demuth, “*Scanning tunnelling microscopy of Si(001)*”, Phys. Rev. B **34** (1986) 5343
- ¹¹⁵ C. Kittel, “*Introduction à la physique de l’état solide*”, 7ème édition, traduit par N. Bardou et E. Kolb, ed. Dunod, Paris (1998)
- ¹¹⁶ G. Hollinger, F.J. Himpsel, “*Multiple-bonding configurations for oxygen on silicon surfaces*”, Phys. Rev. B **28** (1983) 3651
- ¹¹⁷ R. A. McKee, F. J. Walker, J. R. Conner, E. D. Specht and D. E. Zelmon, “*Molecular beam epitaxy growth of epitaxial barium silicide, barium oxide, and barium titanate on silicon*”, Appl. Phys. Lett. **59** (1991) 782
- ¹¹⁸ I. Devos, P. Boulenc, “*Interface between a polar perovskite oxide and silicon from monoatomic lines*”, Appl. Phys. Lett. **90** (2007) 072906
- ¹¹⁹ P. Boulenc, “*Etude théorique d’interfaces pour l’épitaxie de l’aluminat de lanthane sur silicium*”, Thèse de Doctorat de L’Université des Sciences et Technologies de Lille (2007)
- ¹²⁰ V. Lebedev, J. Jinschek, U. Kaiser, B. Schröter, W. Richter, “*Epitaxial relationship in the AlN/Si(001) heterosystem*”, Appl. Phys. Lett., **76**, n°15, 2029 (2000)
- ¹²¹ C. Zhu, A. Kawazu, S. Misawa, S. Tsukahara, “*Adsorption of Al on Si(100) at high temperature*”, Phys. Rev. B **59** (1999) 9760
- ¹²² G. Delhaye, “*Oxydes cristallins à hautes permittivité diélectrique épitaxiés sur silicium : SrO et SrTiO₃*”, Thèse de Doctorat de l’Ecole Centrale de Lyon (2006)
- ¹²³ Z. Yu, Y. Liang, C. Overgaard, X. Hu, J. Curless, H. Li, Y. Wei, B. Craigo, D. Jordan, R. Droopad, J. Finder, K. Eisenbeiser, D. Marshall, K. Moore, J. Kulik and P. Fejes, “*Advances in heteroepitaxy of oxides on silicon*”, Thin Sol. Films **462–463** (2004) 51
- ¹²⁴ G. Delhaye, M. El-Kazzi, S. Gaillard, M. Gendry, G. Hollinger, “*Formation of epitaxial strontium oxide and silicate on silicon (001)*”, J. Phys. IV France **132** (2006) 285
- ¹²⁵ M. El-Kazzi, G. Delhaye, S. Gaillard, E. Bergignat, G. Hollinger, “*Two dimensional Sr silicate grown on Si(001) studied using X-ray photoelectron spectroscopy*”, J. Phys. IV France **132** (2006) 87
- ¹²⁶ M. El-Kazzi, G. Delhaye, C. Merckling, E. Bergignat, Y. Robach, G. Grenet, G. Hollinger, « *Epitaxial growth of SrO on Si(001): Chemical and thermal stability* », accepté pour publication à J. Vacc. Sci. Tech. A.
- ¹²⁷ G. Delhaye et al., to be submitted to APL

- ¹²⁸ A. Fissel, E. Bugiel, C.R. Wang and H.J. Osten, “*Fabrication of single-crystalline insulator/Si/insulator nanostructures*”, *J. Vac. Sci & Technol. B* **24** (2006) 2041
- ¹²⁹ M. Czernohorsky, E. Bugiel, H. J. Osten, A. Fissel and O. Kirfel, “*Impact of oxygen supply during growth on the electrical properties of crystalline Gd_2O_3 thin films on Si(001)*”, *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 152905
- ¹³⁰ D. P. Norton, “*Synthesis and properties of epitaxial electronic oxide thin-film materials*”, *Materials Science and Engineering R* **43** (2004) 139
- ¹³¹ D. Landheer, J. A. Gupta, G. I. Sproule, J. P. McCaffrey, M. J. Graham, K.-C. Yang, Z.-H. Lu, and W. N. Lennard, “*Characterization of Gd_2O_3 Films Deposited on Si(100) by Electron-Beam Evaporation*”, *J. Electrochem. Soc.* **148** (2001) G29
- ¹³² V. Le Thanh, M. Eddrief, C. A. Sebenne, P. Dumas, A. Taleb-Ibrahimi, R. Gunther, Y. J. Chabal, J. Derrien, “*Low temperature formation of Si(111)- 7×7 surfaces from chemically prepared H/Si(111)-(1 \times 1) surfaces*”, *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994) 3308
- ¹³³ G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, “ *7×7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space*”, *Phys. Rev. Lett.* **50** (1983) 120
- ¹³⁴ Eastman, “*Geometrical and electronic structure of Si(001) and Si(111) surfaces: A status report*”, *J. Vac. Sci. Tech.* **17**(1), 492 (1980)
- ¹³⁵ T. Takayanagi, Y. Tanashiro, M. Takahashi, S. Takahashi, “*Structural analysis of Si(111)- 7×7 by UHV-transmission electron diffraction and microscopy*”, *J. Vac. Sci. Tech. A* **3** (1985) 1502
- ¹³⁶ S.Y. Tong, H. Huang, C.M. Wei, W.E. Packard, F.K. Men, G. Glander, M.B. Webb, “*Low-energy electron diffraction analysis of the Si(111) 7×7 reconstruction*”, *J. Vac. Sci. Tech. A* **6** (1988) 615
- ¹³⁷ Image STM disponible sur le site web : <http://www.courses.vcu.edu>
- ¹³⁸ A. Laha, E. Bugiel, H. J. Osten, A. Fissel, “*Crystalline ternary rare earth oxide with capacitance equivalent thickness below 1 nm for high- κ application*”, *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 172107
- ¹³⁹ A. Dimoulas, A. Travlos, G. Vellianitis, N. Boukos and K. Argyropoulos, “*Direct heteroepitaxy of crystalline Y_2O_3 on Si (001) for high- κ gate dielectric applications*”, *J. Appl. Phys.* **90** (2001) 4224
- ¹⁴⁰ A. Molle, C. Wiemer, Md. N. K. Bhuiyan, G. Tallarida, M. Fanciulli, G. Pavia, “*Cubic-to-monoclinic phase transition during the epitaxial growth of crystalline Gd_2O_3 films on Ge(001) substrates*”, *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 193511
- ¹⁴¹ M. Hong, J. Kwo, A. R. Kortan, J. P. Mannaerts, A. M. Sergent, “*Epitaxial Cubic Gadolinium Oxide as a Dielectric for Gallium Arsenide Passivation*”, *Science* **283** (1999) 1897
- ¹⁴² E. Pehlke, J. Tersoff, “*Phase diagram of vicinal Si(001) surfaces*”, *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) 1290
- ¹⁴³ E. Pehlke, J. Tersoff, “*Nature of step-height transition on vicinal Si(001) surfaces*”, *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) 465
- ¹⁴⁴ G.E. Crook, L. Däweritz, K. Ploog, “*In situ monitoring of step arrays on vicinal silicon (100) surfaces for heteroepitaxy*”, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 5126
- ¹⁴⁵ O.L. Alerhand, A. Nihat Berker, J.D. Joannopoulos, D. Vanderbilt, R.J. Hamers, J.E. Demuth, “*Finite-temperature phase diagram of vicinal Si(100) surfaces*”, *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 2406

- ¹⁴⁶ I. Levin and D. Brandon, “*Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences*”, J. Am. Ceram. Soc. **81** (1998) 1995
- ¹⁴⁷ R.-S. Zhou and R. L. Snyder, “*Structures and transformation mechanisms of the η , γ and θ transition aluminas*”, Acta Cryst. B **47** (1991) 617
- ¹⁴⁸ K. Sohlberg, S. T. Pantelides and S. J. Pennycook, “*Surface Reconstruction and the Difference in Surface Acidity between γ - and η -Alumina*”, J. Am. Chem. Soc. **123** (2001) 26
- ¹⁴⁹ G. Gutiérrez, A. Taga and B. Johansson, “*Theoretical structure determination of γ - Al_2O_3* ”, Phys. Rev. B **65** (2001) 012101
- ¹⁵⁰ H. P. Pinto, H. R. Nieminen, S. D. Elliott, “*Ab initio study of γ - Al_2O_3 surfaces*”, Phys. Rev. B **70** (2004) 125402
- ¹⁵¹ T. Okada, M. Shahjahan, K. Sawada and M. Ishida, “*Fabrication of Crystalline HfO_2 High- κ Dielectric Films Deposited on Crystalline γ - Al_2O_3 Films*”, Jpn. J. Appl. Phys. **44** (2005) 2320
- ¹⁵² C. Merckling, M. El-Kazzi, L. Becerra, L. Largeau, G. Patriarche, G. Saint-Girons, G. Hollinger, “*Development of robust interfaces based on crystalline γ - $Al_2O_3(001)$ for subsequent deposition of amorphous high- κ oxides*”, Microelectronic Eng. **84** (2007) 2243
- ¹⁵³ S. Y. Wu, M. Hong, A. R. Kortan, J. Kwo, J. P. Mannaerts, W. C. Lee, Y. L. Huang, “*High-quality thin single-crystal γ - Al_2O_3 films grown on Si (111)*”, Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 091908
- ¹⁵⁴ T. Okada, M. Ito, K. Sawada, M. Ishida, “*Growth of epitaxial γ - $Al_2O_3(111)$ films with smooth surfaces on chemically oxidized Si(111) substrates using an Al- N_2O mixed source molecular beam epitaxy*”, J. Cryst. Growth **290** (2006) 91
- ¹⁵⁵ T. Jana, S. Ghosh, S. Ray, “*Silicon oxide thin films prepared by a photo-chemical vapour deposition technique*”, J. Mat. Science **32** (1997) 4895
- ¹⁵⁶ V.I. Sumin de Portilla, “*The nature of hydrogen bonds and water in legrandite by IR spectroscopy*”, American Mineralogist **61** (1976) 95
- ¹⁵⁷ D. Voll, C. Lengauer, A. Beran, H. Schneider, “*Infrared band assignment and structural refinement of Al-Si, Al-Ge, and Ga-Ge mullites*”, Eur. J. Mineral. **13** (2001) 591
- ¹⁵⁸ M. El-Kazzi, C. Merckling, C. Bottela, G. Saint-Girons, G. Grenet, G. Hollinger, “*XPD study of the growth of γ - Al_2O_3 on Si*”, to be submitted to Appl. Phys. Lett.
- ¹⁵⁹ P. Boulenc, I. Devos, “*Templates for $LaAlO_3$ epitaxy on silicon*”, Microelec. Rel. **47** (2007) 709
- ¹⁶⁰ ICDD database, PDF number: 00-010-0425
- ¹⁶¹ ICDD database, PDF number: 00-050-0741
- ¹⁶² C. Merckling, M. El-Kazzi, G. Delhaye, L. Largeau, G. Patriarche, M. Gendry, G. Saint-Girons, G. Hollinger, “*Epitaxial growth and relaxation of crystalline γ - Al_2O_3 on Si(001) by Solid Source Molecular Beam Epitaxy*”, Appl. Phys. Lett. **89** (2006) 232709
- ¹⁶³ I. Vilfan, T. Deutsch, F. Lançon, G. Renaud, “*Structure determination of the $(3\sqrt{3}\times 3\sqrt{3})$ reconstructed α - $Al_2O_3(0001)$* ”, Surface Science **505** (2002) L215
- ¹⁶⁴ G. Renaud, B. Villette, I. Vilfan, A. Bourret, “*Atomic Structure of the α - $Al_2O_3(0001)$ ($\sqrt{31}\times\sqrt{31}$) $R\pm 9^\circ$ Reconstruction*”, Phys. Rev. Lett. **73** (1994) 1825

- ¹⁶⁵ C. Merckling, M. El-Kazzi, L. Largeau, G. Patriarche, V. Favre-Nicolin, G. Saint-Girons, G. Hollinger, « *Growth of crystalline γ -Al₂O₃ on Si by molecular beam epitaxy: influence of the substrate orientation* », J. Appl. Phys. **102** (2007) 024101
- ¹⁶⁶ L.F Edge, D.G. Schlom, R.T. Brewer, Y.J. Chabal, J.R. Williams, S.A. Chambers, C. Hinkle, G. Lucovsky, Y. Yang, S. Stemmer, M. Copel, B. Höllander and J. Schubert, “*Suppression of subcutaneous oxidation during the deposition of amorphous lanthanum aluminate on silicon*”, Appl. Phys. Lett. **84**, 4629 (2004)
- ¹⁶⁷ B.-E park, H. Ishiwara, “*Formation of LaAlO₃ films on Si(100) substrates using molecular beam deposition*”, Appl. Phys. Lett. **82** (2003) 1197
- ¹⁶⁸ G. Vellianitis, G. Apostolopoulos, G. Mavrou, K. Argyropoulos, A. Dimoulas, J. C. Hooker, T. Conard, M. Butcher, “*MBE lanthanum-based high-k gate dielectrics as candidates for SiO₂ gate oxide replacement*”, Mat. Sci. Eng. B **109** (2004) 85
- ¹⁶⁹ X.B. Lu, X. Zhang, R. Huang, H. B. Lu, Z. H. Chen, W. F. Xiang, M. He, B. L. Cheng, H. W. Zhou, X. P. Wang, C. Z. Wang, B. Y. Nguyen, “*Thermal stability of LaAlO₃/Si deposited by laser molecular-beam epitaxy*”, Appl. Phys. Lett. **84** (2004) 2620
- ¹⁷⁰ C. Merckling, G. Delhaye, M. El-Kazzi, S. Gaillard, Y. Rozier, L. Rapenne, B. Chenevier, O. Marty, G. Saint-Girons, M. Gendry, Y. Robach, G. Hollinger, « *Epitaxial growth of LaAlO₃ on silicon using interface engineering* », Microelectronic Rel. **47** (2007) 540
- ¹⁷¹ Y. Rozier, “*Caractérisation d’oxydes cristallins à haute permittivité (LaAlO₃, SrTiO₃) en vue d’une intégration en microélectronique*”, Thèse de Doctorat de l’INSA de Lyon (2007)
- ¹⁷² L.F. Edge, D.G. Schlom, P. Sivasubramani et al., “*Electrical characterization of amorphous lanthanum aluminate thin films grown by molecular beam deposition on silicon*”, Appl. Phys. Lett. **88** (2006) 112907
- ¹⁷³ H. Zhou, X. Wang, B.-Y. Nguyen et al., “*High- κ LAON for gate dielectric application*”, In : 2003 IEEE Conference on Electron Devices and Solid-State Circuits (2003) 357
- ¹⁷⁴ X. Lu, Z. Liu, X. Zhang et al., “*Investigation of high-quality ultra-thin LaAlO₃ films as high-k gate dielectrics*”, J. of Phys. D **36** (2003) 3047
- ¹⁷⁵ G. Shi, X. Lu, X. Kong et Z. Liu, “*Impact of nitrogen concentration on the performance of LaAlO_{3(1-y/2)N_y}* films for high-k gate dielectric applications”, J. of Phys. D **38** (2005) 442
- ¹⁷⁶ W.-F. Xiang, H.-B. Lu, Z.-H. Chen et al., “*N-Doped LaAlO₃/Si(100) Films with High-k, Low-Leakage Current and Good Thermal Stability*”, Chin. Phys. Lett. **22** (2005) 182
- ¹⁷⁷ W.-F. Xiang, H.-B. Lu, L. Yan et al., “*Formation of Interfacial Layers in LaAlO₃/Silicon during Film Deposition*”, Chin. Phys. Lett. **23** (2006) 467
- ¹⁷⁸ B. Mereu, G. Sarau, A. Dimoulas et al., “*Electrical properties of metal-oxide-silicon structures with LaAlO₃ as gate oxide*”, Materials Science & Engineering B **109** (2004) 94
- ¹⁷⁹ B.-E. Park et H. Ishiwara, “*Electrical properties of LaAlO₃/Si and Sr_{0.8}Bi_{2.2}Ta₂O₉/LaAlO₃/Si structures*”, Appl. Phys. Lett. **79** (2001) 806
- ¹⁸⁰ M. Suzuki, M. Tomita, T. Yamaguchi et N. Fukushima, “*Ultra-thin (EOT=3 Å) and low leakage dielectrics of La-aluminate directly on Si substrate fabricated by high temperature deposition*”, In International Electron Devices Meeting, 2005. IEDM (2005)

- ¹⁸¹ D. H. Triyoso, H. Li, R. I. Hegde et al., “Lanthanum aluminate by atomic layer deposition and molecular beam epitaxy”, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **23** (2005) 2480
- ¹⁸² C. Busseret, N. Baboux, C. Plossu, A. Poncet, *Proc. of SISPAD*, 188 (2006)
- ¹⁸³ L. Becerra, C. Merckling, M. El-Kazzi, N. Baboux, G. Saint-Girons, B. Vilquin, C. Plossu, G. Hollinger, “Ultra low equivalent oxide thickness obtained for thin amorphous LaAlO_3 layers grown on $\text{Si}(001)$ by MBE”, soumis à *Appl. Phys. Lett.*
- ¹⁸⁴ L. Becerra, “Composants microélectroniques épitaxiés sur silicium”, Thèse de Doctorat de l’Ecole Centrale de Lyon (2008)
- ¹⁸⁵ K. Dabertrand, Thèse de Doctorat de l’Université Joseph Fourier, “Croissance de diélectrique à forte permittivité par la technique MOCVD en phase liquide pulsée : élaboration et caractérisation de films de HfO_2 ” (2006)
- ¹⁸⁶ S. Wang, A.Y. Borisevich, S.N. Rashkeev, M.V. Glazoff, K. Sohlberg, S.J. Pennycook, S.T. Pantelides, “Dopants adsorbed as single atoms prevent degradation of catalysts”, *Nature* **3** (2004) 143
- ¹⁸⁷ L.J. Alvarez, J.P. Jacobs, J.F. Sanz, J.A. Odriozola, “The thermostabilising effect La doping on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: A molecular dynamics simulation study”, *Thin Sol. Films* **55** (1997) 11
- ¹⁸⁸ G.C. van Leerdaam, H.H. Brongersma, I.I.M. Tjiburg, J.W. Geus, “The thermostabilizing effect of lanthanum on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ studied by low-energy ion scattering”, *Appl. Surf. Science* **55** (1992) 11
- ¹⁸⁹ M. Ishida, Y.-C. Jung, H. Miura, Y. Koji, K. Sawada, M. Yoshimoto, M. Keisuke, M. Takahumi, M. Hideaki, “Effect of Al pre-deposition layer on the epitaxial growth of silicon on $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}(111)$ substrates”, *Thin Sol. Films* **369** (2000) 134
- ¹⁹⁰ A. Fissel, D. Kühne, E. Bugiel, H.J. Osten, “Fabrication of single-crystalline insulator/Si/insulator nanostructures”, *J. Vac. Sci. Technol. B* **24** (2006) 2041
- ¹⁹¹ Y. Machida, H. Asaoka, H. Yamamoto, S. Shamoto, “Crystal growth of SrTiO_3 films on H-terminated $\text{Si}(111)$ with SrO buffer layers”, *Surf. Sci.* 600, 724 (2006)

AUTORISATION DE SOUTENANCE

Vu les dispositions de l'arrêté du 25 avril 2002,

Vu la demande du Directeur de Thèse

Monsieur G. HOLLINGER

et les rapports de

Monsieur J-P. LOCQUET

Professeur - Katholieke Universiteit Leuven - Departement Natuurkunde en Sterrenkunde - Vaste-
stoffysica en Magnetisme - Celestijnenlaan 200D - BE-3001 HEVERLEE - BELGIUM

Et de

Monsieur V. LE THANH

Professeur - CRMCN - UPR/CNRS 7251 - Campus de Luminy case 913 - 13288 MARSEILLE cedex 9

Monsieur MERCKLING Clément

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

Ecole doctorale ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE (EEA)

Fait à Ecully, le 1er octobre 2007

P/Le Directeur de l'E.C.L.
Le Directeur des Etudes



J. JOSEPH

EPITAXIAL GROWTH OF “HIGH- κ ” OXIDES ON SILICON FOR ADVANCED CMOS: LaAlO_3 , Gd_2O_3 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Summary

Metal oxide semiconductor field effect transistors (MOSFETs) are at the very heart of modern integrated circuits (IC's). A fundamental limit of the downscaling of these devices is in view, concerning the exponential increase in the tunneling current with further decreasing the film thickness of the SiO_2 gate oxide. The reduction of the leakage current while maintaining the same gate capacitance requires therefore a thicker film with a higher dielectric constant.

While amorphous oxides will likely be employed in the first phase, the semiconductor industry requires solutions for crystalline oxides with an epitaxial interface to the silicon substrate. The use of monocrystalline oxides would allow to reach the properties of bulk oxides and to obtain abrupt interfaces without presence of interfacial layers. However the material choice is limited by the lattice mismatch of the oxide with the substrate and also by the thermodynamic stability of oxides with respect to silicon. The oxides explored in this thesis were LaAlO_3 and Gd_2O_3 , selected for their electronic properties (permittivity and band offsets), and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ chosen for its thermodynamic properties with respect to Si. The oxide heterostructures have been elaborated using molecular beam epitaxy (MBE).

Attempts to epitaxially grow LAO on Si have been hindered by unfavorable thermodynamic growth conditions leading to the formation of silicates at the interface. Consequently, interface engineering appears to be indispensable to grow LAO films with good crystallinity on Si(001). Different approaches have been considered in this study. The first approach consists in using a thin buffer layer made of strontium oxide (SrO) or strontium titanate (SrTiO_3). Atomically flat LaAlO_3 epitaxial films were grown on these buffers but this approach has some limitations due to the low thermal stability of the (SrO, SrTiO_3)/Si interfaces.

The second studied oxide was gadolinium oxide (Gd_2O_3). If the growth appeared to be monodomain and of high quality on Si(111), we observed a bidomain growth on (001)-oriented Si substrates. The origin of this behavior comes from the alignment of the (110) planes of the oxide on the (001) planes of Si, with a 90° rotation at each silicon step. We then showed that the use of a vicinal Si(001) substrate allows to obtain a monodomain growth of Gd_2O_3 (110). In spite of its limitations (interfacial silicate formation at high temperatures) the Gd_2O_3 /Si system is considered now as one of most interesting crystalline high- κ oxide for integration in CMOS technologies.

Optimal growth conditions leading to the formation of high quality 2D $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ films have been defined. For alumina films thicker than 1.6 nm on Si(001), TEM and RHEED studies have allowed to detect a surface transition from (001)-oriented $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, with a cubic surface symmetry, to (111)-oriented $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, with a hexagonal surface symmetry. This result shows that cubic $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (001) can be grown pseudomorphically cube-on-cube on Si(001) (mismatch of -2.9%) up to 1.6 nm with an abrupt coherent interface.

Finally, the high potentiality of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (001) to be used as a buffer layer for further growth of amorphous or crystalline high- κ oxides on Si(001) was demonstrated. This combination allows obtaining robust heterostructures on silicon, avoiding silicate or SiO_2 formation at the interface despite high temperature and high oxygen pressure growth conditions.

Key words

- Molecular beam epitaxy (MBE) ;
- Monocrystalline gate oxide ;
- “High- κ ” oxides: LaAlO_3 , Gd_2O_3 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$;
- Reflection high energy electrons diffraction (RHEED) ;
- X-ray photoelectrons spectroscopy (XPS) ;
- Transmission electronic microscopy (TEM) ;
- X-ray diffraction (XRD) ;
- Synchrotron radiation ;
- Sharp interfaces.

CROISSANCE EPITAXIALE D'OXYDES « HIGH-κ » SUR SILICIUM POUR CMOS AVANCÉ : LaAlO_3 , Gd_2O_3 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Résumé

La miniaturisation depuis 50 ans des composants, transistors MOSFET à base de silicium, dans les technologies CMOS est de plus en plus limitée par l'apparition de phénomènes quantiques dans les dispositifs de taille sub-0,1 μm . L'épaisseur requise pour l'isolant de grille devenant trop faible, cela induit une très forte augmentation des courants de fuites à travers le diélectrique. Une solution pour résoudre ce problème est de remplacer la silice (SiO_2), qui est l'isolant naturel du substrat de Si, par un autre matériau qui a une constante diélectrique plus élevée que celle de la silice. Avec ces oxydes « high-κ » on peut viser une épaisseur physique d'isolant plus élevée et donc diminuer les courants de fuites tout en maintenant la capacité surfacique du transistor constante.

Les solutions industrielles actuelles développées sont à base d'oxydes « high-κ » amorphes. Une alternative serait l'utilisation d'oxydes monocristallins épitaxiés directement sur silicium qui permettrait de retrouver les propriétés de l'oxyde massif et d'obtenir des interfaces abruptes sans présence de couches interfaciales. Cependant le choix du matériau est limité par le désaccord de maille avec le substrat et aussi par la compatibilité et la stabilité thermodynamique des oxydes vis-à-vis du Si. Les matériaux explorés dans cette thèse ont été LaAlO_3 et Gd_2O_3 choisis pour leurs propriétés électroniques (constante diélectrique et discontinuités de bandes) et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ choisi pour ses qualités thermodynamiques vis-à-vis du Si. La méthode d'élaboration utilisée a été l'épitaxie par jets moléculaires (EJM).

Nous avons tout d'abord commencé par étudier le système LaAlO_3/Si . Après avoir défini les conditions optimales de croissance (température, pression d'oxygène et vitesse de croissance), par homoépitaxie (sur un substrat de $\text{LaAlO}_3(001)$) et hétéroépitaxie (sur un substrat de $\text{SrTiO}_3(001)$), nous avons exploré les possibilités de faire croître cet oxyde directement sur $\text{Si}(001)$. N'ayant pas pu trouver de fenêtre de croissance compatible, une solution a été d'utiliser une fine couche interfaciale de SrO ou de SrTiO_3 pour obtenir une phase solide de LaAlO_3 sur Si. Cependant les limitations thermodynamiques de l'interface à base d'alcalino-terreux (Sr) rendent incompatible la réalisation de transistors CMOS.

Le deuxième oxyde étudié a été l'oxyde de gadolinium (Gd_2O_3). Si la croissance s'est révélée monodomaine et de très bonne qualité sur $\text{Si}(111)$, nous avons observé une croissance bidomaine sur substrat de $\text{Si}(001)$. Ceci provient de l'alignement des plans (110) de l'oxyde sur les plans (001) du Si, tournés de 90° à chaque marche de silicium. Nous avons alors montré que l'utilisation d'un substrat vicinal de $\text{Si}(001)$ désorienté de 6° permet de favoriser qu'un seul domaine de Gd_2O_3 . Malgré ses limitations (formation de silicate interfacial à hautes températures) le système $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Si}$ est actuellement considéré comme un des plus intéressants pour l'intégration dans les technologies CMOS.

Afin d'obtenir des interfaces abruptes et stables thermodynamiquement, nous avons exploré les possibilités offertes par l'oxyde $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Après avoir mis en évidence la possibilité de faire croître un film fin de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ pseudomorphe avec une interface cohérente, nous avons défini différents assemblages possibles combinant $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et un oxyde « high-κ ». Une solution originale qui permet d'intégrer un oxyde « high-κ » cristallin sur Si avec une interface abrupte et stable a été proposée.

Mots clés

- Epitaxie par jets moléculaires (EJM) ;
- Oxyde de grille monocristallin ;
- Oxydes « high-κ » : LaAlO_3 , Gd_2O_3 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$;
- Diffraction sous incidence rasante d'électrons de haute énergie en réflexion (RHEED) ;
- Spectroscopie de photoélectrons X (XPS) ;
- Microscopie électronique en transmission (TEM) ;
- Diffraction de rayons X (XRD) ;
- Rayonnement synchrotron ;
- Interfaces robustes.