



**HAL**  
open science

# Etude par photoémission d'interfaces métal / oxyde et métal / semiconducteur élaborées par épitaxie par jets moléculaires

Louise Fouquat

► **To cite this version:**

Louise Fouquat. Etude par photoémission d'interfaces métal / oxyde et métal / semiconducteur élaborées par épitaxie par jets moléculaires. Autre. Université de Lyon, 2018. Français. NNT : 2018LYSEC045 . tel-02108255v2

**HAL Id: tel-02108255**

**<https://theses.hal.science/tel-02108255v2>**

Submitted on 24 Apr 2019

**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.

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--



ÉCOLE  
**CENTRALE LYON**

THÈSE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON  
opérée au sein de l'École centrale de Lyon

Préparée à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon

École Doctorale : n° 34  
Matériaux

Spécialité de doctorat :  
Physique des matériaux

Soutenue publiquement le 14/12/2018, par :

**Louise Fouquat**

---

**Étude par photoémission d'interfaces  
métal/oxyde et métal/semiconducteur  
élaborées par épitaxie par jet moléculaire**

---

Devant le jury composé de :

<b>B. DOMENICHINI</b>	<i>Professeur, ICB</i>	Rapporteur
<b>R. LAZZARI</b>	<i>Directeur de recherche, INSP</i>	Rapporteur
<b>E. MARTINEZ</b>	<i>Ingénieur de recherche, CEA-LETI</i>	Examinatrice
<b>A. TRASSOUDAINÉ</b>	<i>Professeur, Institut Pascal</i>	Examinatrice
<b>G. GRENET</b>	<i>Directrice de recherche, INL</i>	Co-directrice de thèse
<b>J. PENUELAS</b>	<i>Maitre de conférence, INL</i>	Co-directeur de thèse
<b>M. SILLY</b>	<i>Ingénieur de recherche, SOLEIL</i>	Co-directeur de thèse



# Table des matières

Introduction générale	7
<b>1 Contexte et problématiques liées à la croissance d'hétérostructures</b>	<b>11</b>
1.1 Croissance d'hétérostructures	14
1.1.1 Epitaxie	14
1.1.2 Les modes de croissance	16
1.2 Techniques expérimentales	19
1.2.1 Epitaxie par jets moléculaires (MBE)	19
1.2.2 Spectroscopie par photoémission	21
1.2.3 Microscopie à force atomique	26
1.3 Objectif de la thèse	26
<b>2 Rôle de l'interface Ga / SiO<sub>2</sub> dans la croissance VLS des nanofils de GaAs</b>	<b>29</b>
2.1 Objectifs de l'étude	31
2.2 Croissance VLS des nanofils de GaAs	32
2.2.1 Méthode Vapeur-Liquide-Solide	32
2.2.2 Au versus Ga	33
2.3 Préparation et caractérisation des échantillons	36
2.3.1 Préparation des échantillons	36
2.3.2 Analyse physico-chimique	36
2.3.3 Analyse morphologique	38
2.4 Réduction de SiO <sub>2</sub> par un jet moléculaire de Ga	39
2.5 Température du substrat pendant la croissance	40
2.5.1 Densité et taille des gouttelettes	40
2.5.2 Physico-chimie des gouttelettes	41
2.6 Vers la croissance de nanofils	45
2.6.1 Recuit après dépôt des gouttelettes	46
2.6.2 Dépôt de Ga après recuit	49

2.6.3	Croissance de nanofils . . . . .	50
2.7	Conclusion . . . . .	52
	Annexes . . . . .	54
<b>3</b>	<b>Nanofils As / GaAs : étude par microscopie <i>in situ</i> et par photoémission du mécanisme de désorption d'As</b>	<b>61</b>
3.1	Introduction . . . . .	63
3.2	Fabrication et caractérisation des nanofils As/GaAs . . . . .	64
3.2.1	Croissance des nanofils . . . . .	64
3.2.2	Morphologie des nanofils . . . . .	66
3.2.3	Préparation de l'échantillon pour l'imagerie TEM . . . . .	66
3.3	Analyse par TEM du processus de désencapsulation des nanofils	69
3.3.1	Cristallisation de l'As . . . . .	70
3.3.2	Désorption de l'As . . . . .	71
3.4	Analyse par photoémission . . . . .	74
3.5	Conclusion . . . . .	77
<b>4</b>	<b>Croissance d'une demi-coquille métallique, Au et Al, sur nanofils de GaAs</b>	<b>79</b>
4.1	Introduction du chapitre . . . . .	82
4.1.1	Contexte et objectifs . . . . .	82
4.1.2	Équipements . . . . .	83
4.1.3	Croissance des nanofils de GaAs . . . . .	88
4.2	Désorption <i>in situ</i> de la coquille protectrice d'As . . . . .	90
4.3	Croissance d'une demi-coquille métallique . . . . .	95
4.3.1	Coquille d'Au . . . . .	95
4.3.2	Coquille d'Al . . . . .	100
4.4	Analyse <i>ex situ</i> des nanofils Métal / GaAs . . . . .	105
4.4.1	Propriétés physico-chimiques . . . . .	105
4.4.2	Analyse morphologique . . . . .	108
4.5	Conclusion . . . . .	109
<b>5</b>	<b>Vers la croissance d'une phase Zintl pour l'intégration de GaAs sur STO / Si</b>	<b>111</b>
5.1	Problématiques et stratégie . . . . .	113
5.2	La phase SrAl <sub>2</sub> pour l'intégration de GaAs sur STO . . . . .	116
5.2.1	Études préliminaires . . . . .	117
5.3	Réactivité du Ba sur le substrat de STO . . . . .	121
5.3.1	Déplacement chimique de BaO . . . . .	121
5.3.2	Étude du processus d'oxydation du Ba . . . . .	123

5.3.3	Préparation de surface du substrat de STO . . . . .	125
5.4	Vers la croissance de la phase Zintl BaGe <sub>2</sub> . . . . .	127
5.4.1	Dépôt de Ba sur un substrat de Ge . . . . .	127
5.4.2	Dépôt de Ge sur Ba / STO . . . . .	130
5.4.3	Co-dépôt de Ba et de Ge sur STO . . . . .	137
5.5	Conclusion et perspectives . . . . .	141
	Annexes . . . . .	144
	<b>Conclusion générale</b>	<b>149</b>
	<b>Liste des abréviations</b>	<b>153</b>



# Introduction générale

La recherche d'une miniaturisation toujours plus poussée des dispositifs en micro- et opto- électronique a conduit au développement des nanotechnologies. Ainsi, sont apparues non seulement une recherche de nouveaux procédés technologiques de fabrication d'hétérostructures standard dans une démarche de type « More Moore » mais aussi celle de nouveaux assemblages prometteurs avec des propriétés novatrices dans une démarche de type « More than Moore ». Dans les deux cas, lorsque l'échelle nanométrique est atteinte, la densité des interfaces augmente énormément leur donnant un rôle crucial dans les performances des dispositifs. Elles représentent souvent un réel défi pour la réalisation de nouveaux assemblages.

Dans l'équipe « Hétéroépitaxie et Nanostructures » de l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL) dans laquelle cette thèse a été réalisée, les travaux de recherches sont axés principalement sur l'intégration monolithique de semi-conducteurs III-V sur silicium. La croissance directe de semi-conducteurs III-V sur Si en couche 2D est problématique de par le fort désaccord de maille entre les deux matériaux induisant à des défauts structuraux étendus (dislocations, joints de grain) qui nuisent aux performances optoélectroniques du dispositif. Pour résoudre le problème, deux voies sont suivies dans l'équipe : l'une utilise la géométrie des nanofils pour obtenir un semi-conducteur exempt de défauts structuraux, l'autre essaye d'obtenir des films bidimensionnels par la recherche de stratégies d'ingénierie d'interface basées sur les oxydes fonctionnels, qui sont susceptibles de minimiser les effets du désaccord. L'une et l'autre des voies conduisent à des applications variées dans les domaines de l'optoélectronique, de la photonique, de la récupération d'énergie, et du photovoltaïque.

En réduisant la surface du contact entre les matériaux, les nanofils offrent une possibilité de relaxer les contraintes. Les nanofils ont de nombreux intérêts, notamment en raison de leur géométrie qui permet, par exemple, le confinement quantique des porteurs. De plus, ces nanofils peuvent être passivés ou même encapsulés pour faire des systèmes cœur/coquille. Dans ce contexte, l'arseniure de gallium (GaAs), matériau archétype de l'optoélectronique, peut être crû sur

Si, le substrat privilégié de la microélectronique sous forme de nanofils. La bande interdite directe de GaAs située dans l'infrarouge le rend extrêmement utile pour l'optoélectronique et le photovoltaïque. Même si cette croissance par méthode Vapeur-Liquide-Solide est de nos jours bien maîtrisée sur silicium, il reste en pratique, de nombreux points à éclaircir : le rôle du catalyseur en particulier dans le cas de l'autocatalyse par l'élément III, le rôle joué par une couche de silice sur le substrat qui faciliterait la croissance, la passivation par encapsulation par l'arsenic, la croissance d'une coquille sur ces nanofils,...

En s'intercalant entre le silicium et le semiconducteur III-V, une couche tampon peut permettre de relaxer la contrainte d'une couche bidimensionnelle non contrainte. Classiquement, entre Si et GaAs, une couche de  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  avec  $x$  variable permet de passer graduellement du paramètre de maille de Si à celui de Ge, proche de celui de GaAs. Cette couche est très épaisse et ne répond pas à toutes les exigences des applications car non exempte de défauts structuraux. L'équipe a choisi une voie plus ambitieuse, celle d'utiliser une pérovskite :  $\text{SrTiO}_3$ . Les oxydes fonctionnels, notamment les pérovskites, présentent une large variété de propriétés physiques (piézoélectricité, ferroélectricité, ...). Elles peuvent se décliner en phases Ruddlesden-Popper et/ou se combiner en hétérostructures complexes. Leur épitaxie sur silicium est récente. La mieux maîtrisée est celle de  $\text{SrTiO}_3$  sur un substrat Si(100). Cette croissance est complètement relaxée grâce à un réseau de dislocations d'interface. L'idée serait de faire croître un semiconducteur III-V comme GaAs sur ce substrat STO / Si afin d'obtenir une hétérostructure de type SOI (Semiconductor On Insulator). L'intérêt serait d'avoir à la place de l'habituelle silice, un oxyde fonctionnel cristallin permettant de combiner les propriétés des III-V à celles des pérovskites. Cette étude est très exploratoire car le seul travail sur le sujet est une suggestion théorique qui propose de rajouter une phase Zintl,  $\text{SrAl}_2$ , entre  $\text{SrTiO}_3$  et GaAs.

Cette thèse s'organise en cinq chapitres, qui développent chacun des points particuliers s'inscrivant dans l'un ou l'autre des deux projets de recherche phare de l'équipe. Dans ces études, nous cherchons à comprendre les mécanismes ayant lieu aux interfaces hétérogènes mises en jeu dans le cadre de la croissance de GaAs sur Si.

La thèse est donc divisée en cinq chapitres :

- **Chapitre 1** Le contexte, les motivations et les objectifs de la thèse sont introduits, ainsi que la méthode de croissance par épitaxie par jets moléculaires et les outils de caractérisation utilisés.
- **Chapitre 2** Les interactions physico-chimiques entre le gallium, en tant que catalyseur, et le substrat de silicium recouvert de silice pour la crois-

sance de nanofils de GaAs sont étudiées par photoémission.

- **Chapitre 3** Ce chapitre porte sur la protection des nanofils de GaAs par encapsulation par l'arsenic. Cette technique est nécessaire car en pratique, il n'est souvent pas possible de faire croître l'hétérostructure dans des réacteurs spécifiques connectés sous ultra haut vide. Le mécanisme d'encapsulation / désencapsulation a été étudiée structurellement grâce à la microscopie par transmission d'électrons avec la collaboration de Matthieu Bugnet, MATEIS.
- **Chapitre 4** La croissance d'une demi-coquille métallique sur les nanofils de GaAs a été explorée grâce à une analyse par diffraction de rayons X réalisée sur la ligne BM32 à l'ESRF avec la collaboration de Tao Zhou, ESRF.
- **Chapitre 5** Ce chapitre traite de la recherche d'une phase Zintl pour l'intégration d'une couche bidimensionnelle de GaAs sur STO/Si. Dans un premier temps, la faisabilité de la suggestion théorique est examinée à l'aide de la photoémission, puis d'autres alternatives sont proposées.



# Chapitre 1

## Contexte et problématiques liées à la croissance d'hétérostructures

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Croissance d'hétérostructures . . . . .</b>	<b>14</b>
1.1.1	Epitaxie . . . . .	14
1.1.2	Les modes de croissance . . . . .	16
1.1.2.1	Croissance de nanofils III-V sur Si . . . . .	16
1.1.2.2	Croissance de couches bidimensionnelles de III-V sur STO . . . . .	18
<b>1.2</b>	<b>Techniques expérimentales . . . . .</b>	<b>19</b>
1.2.1	Epitaxie par jets moléculaires (MBE) . . . . .	19
1.2.1.1	Réacteurs MBE de l'INL . . . . .	20
1.2.1.2	RHEED . . . . .	20
1.2.2	Spectroscopie par photoémission . . . . .	21
1.2.2.1	Principe . . . . .	21
1.2.2.2	Déplacement chimique . . . . .	23
1.2.2.3	Forme des pics . . . . .	23
1.2.2.4	Désexcitation . . . . .	24
1.2.2.5	Transport dans le matériaux . . . . .	24
1.2.2.6	Appareil . . . . .	25
1.2.3	Microscopie à force atomique . . . . .	26

---

<b>1.3</b>	<b>Objectif de la thèse . . . . .</b>	<b>26</b>
------------	---------------------------------------	-----------

---



## 1.1 Croissance d'hétérostructures

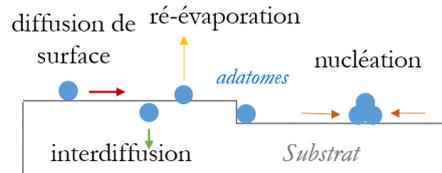
Comme indiqué dans l'introduction générale, les performances d'un dispositif technologique sont non seulement fortement dépendantes des matériaux utilisés mais aussi impactées par la nature chimique et morphologique des interfaces qui les séparent. Pour la plupart des applications, ces interfaces doivent être aussi parfaites que possible chimiquement et morphologiquement. Les interfaces qui mettent en jeu deux matériaux très différents comme un oxyde et un métal sont très fréquentes en microélectronique. Plusieurs articles dressent le bilan à ce jour des connaissances sur ce sujet<sup>1-5</sup>. Dans cette thèse, nous ne nous sommes intéressés qu'à des hétérostructures dites « monolithiques », c'est-à-dire obtenues par croissance en épitaxie, et non à celles obtenues par collage.

### 1.1.1 Epitaxie

L'épitaxie a été définie par L. Royer en 1928 comme « un phénomène d'orientation de substances différentes dû à des analogies étroites dans l'arrangement des atomes des faces communes », c'est à dire, l'organisation de la matière à l'interface de deux matériaux cristallins. La croissance en épitaxie est un type de croissance cristalline particulier dans lequel le matériau déposé croît en fonction de l'orientation du substrat. Pour obtenir une croissance en épitaxie, un matériau liquide ou gazeux est mis en contact avec un substrat cristallin. D'une part, il doit y avoir compatibilité chimique, et d'autre part, une compatibilité cristallographique entre les deux réseaux. Dans le cas où le matériau déposé est différent du substrat, l'hétérogénéité des matériaux pose de nombreux problèmes puisque la formation d'une interface implique un ordre périodique des atomes mais aussi des liaisons chimiques entre les deux réseaux cristallins. À cela, s'ajoutent des paramètres déterminants comme la contrainte mécanique engendrée par la différence des paramètres de maille et des coefficients de dilatation thermique (car la croissance ne se fait généralement pas à température ambiante), mais aussi comme l'affinité chimique des éléments mis en contact.

Dans ces travaux de thèse, nous avons utilisé la technique de croissance par jets moléculaires, dans laquelle un substrat cristallin est exposé à un flux d'adatoms provenant de cellules d'évaporation. Ces adatoms arrivent et interagissent avec la surface du substrat sur laquelle ils peuvent diffuser en surface et/ou en volume, former des réactions chimiques avec le substrat et/ou entre eux, désorber et/ou former des germes cristallins qui conduiront à la croissance d'un matériau mécaniquement contraint ou non (figure 1.1). Sur le substrat, ces germes cristallins peuvent être ou non tous orientés de la même façon. Dans

le cas le plus fréquent, il ne le sont pas puisque plusieurs orientations cristallines des germes sont en général équivalentes sur le substrat, ainsi, la croissance simultanée des germes conduira à une couche présentant des joints de grain lorsqu'ils coalesceront.



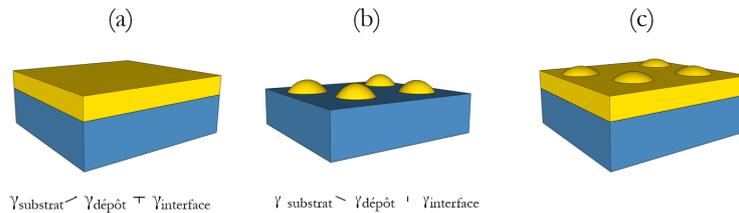
**Figure 1.1** – Différents processus pouvant se produire dans une croissance par jets moléculaires.

Même si la croissance n'est pas en général un processus thermodynamiquement à l'équilibre, tous ces processus sont dépendants de la température à laquelle est porté le substrat. Les conditions thermodynamiques vont déterminer le taux de collage et donc la quantité de matière adsorbée à la surface par rapport à la quantité totale arrivant sur la surface. Si l'adsorption sur le substrat est physique (physisorption) via des interactions de Van der Waals, la diffusion d'un site d'adsorption à un autre sera alors facile. Si elle est de nature chimique (chemisorption) par la création d'une liaison chimique, la migration de surface nécessitera alors un apport en énergie plus important et la diffusion en sera plus difficile. Le nombre, la nature et le positionnement des sites d'adsorption et donc de nucléation des germes dépendent aussi de la cristallographie (nombre de liaisons pendantes, reconstructions, ...) et de la morphologie de surface (marche, rugosité, ...). Il peut aussi exister des diffusions d'atomes entre le matériau en croissance et le substrat qui conduisent à un élargissement de la zone d'interface. Cette diffusion peut parfois être pressentie à partir des données thermodynamiques (diagrammes de phases, par exemple) bien que les phénomènes à l'échelle nanoscopique ne soient pas forcément régis par les mêmes lois que celles à l'échelle macroscopique. Dans certains cas, la différence d'énergie de surface entre le substrat et le matériau en croissance peut conduire à des phénomènes de ségrégation de surface ou même d'encapsulation. Ce phénomène a été observé pour des nanoparticules d'or sur la silice. Une forte hétérogénéité des matériaux multiplie la possibilité de phénomènes non souhaités. C'est pourquoi, mieux comprendre et contrôler la croissance des interfaces est primordial pour garantir les propriétés du dispositif.

### 1.1.2 Les modes de croissance

On considère généralement les trois modes de croissance<sup>6,7</sup> (figure 1.2) régis par

- l'équilibre entre les énergies de surface ( $\gamma_{\text{substrat}}$  et  $\gamma_{\text{dépôt}}$ ) et d'interface ( $\gamma_{\text{interface}}$ ) des matériaux :
  - **Frank-van der Merwe** :  $\gamma_{\text{substrat}} > \gamma_{\text{dépôt}} + \gamma_{\text{interface}}$  : la croissance s'effectue en couche par couche, soit bidimensionnelle (2D) ;
  - **Volmer-Weber** :  $\gamma_{\text{substrat}} < \gamma_{\text{dépôt}} + \gamma_{\text{interface}}$  : le recouvrement du substrat n'est pas favorisé et conduit à une croissance tridimensionnelle (3D) (îlots, fils) ;
- et l'énergie élastique liée au désaccord de maille : la croissance commence 2D comme une croissance type Frank-van der Merwe mais avec une énergie de contrainte qui croît avec l'épaisseur. À partir d'une épaisseur critique, quand l'énergie de contrainte devient trop grande, une transition se produit. Soit la croissance reste 2D mais le matériau relaxe en formant des dislocations (nous verrons par la suite que ces dislocations peuvent dans certains cas rester localisées à l'interface). Soit la croissance devient 3D pour relaxer les contraintes par les surfaces libres (croissance de **Stranski-Krastanov**). Si la croissance est de type Stranski-Krastanov, la coalescence des îlots conduit généralement à des joints de grain dont le nombre dépend du nombre de sites de nucléation des îlots.



**Figure 1.2** – Modes de croissance (a) Frank-van der Merwe, (b) Volmer-Weber et (c) Stranski-Krastanov.

#### 1.1.2.1 Croissance de nanofils III-V sur Si

Les semiconducteurs III-V, associant un élément de la colonne III avec un élément de la colonne V du tableau périodique, ont beaucoup été étudiés ces

dernières décennies du fait de leurs nombreuses applications dans l'industrie électronique et optoélectronique, particulièrement celles centrées sur l'interconversion de l'énergie électrique et optique. Leur haut coefficient d'absorption de la lumière, leur grande mobilité de charges, et leur gap direct qui couvre une large plage du spectre solaire en font des matériaux de base pour la fabrication de LED (Light Emitting Diode), ou de détecteurs infrarouge. Dans cette thèse, nous nous intéresserons surtout à GaAs dont la bande interdite directe de 1,42 eV correspond à une émission ou absorption de longueur d'onde infrarouge particulièrement intéressante pour l'optoélectronique<sup>8</sup> et le photovoltaïque<sup>9</sup>.

Cependant, la technologie issue des semiconducteurs III-V se heurte à un défi majeur : leur intégration sur le substrat de silicium. En effet, le fort désaccord de maille (4% pour GaAs) entre les deux réseaux cubiques (voir tableau 1.1) rend l'intégration monolithique compromise. De plus, la différence de leur coefficient thermique peut poser problème pendant la croissance et surtout pendant le refroidissement de l'échantillon. C'est pourquoi, les nanofils sont apparus comme un moyen crédible d'intégrer ces matériaux sur Si. Ils sont actuellement étudiés pour des applications incluant la récupération d'énergie<sup>10,11</sup>, la microélectronique<sup>12</sup> et la photonique<sup>13,14</sup>. Grâce à leur faible surface d'encrage sur le substrat, la relaxation élastique a lieu dès les tout premiers stades de croissance permettant ainsi de prévenir l'apparition des dislocations.

Les premiers nanofils III-V sur Si ont été synthétisés par Wang, Feng et Yu en 2002<sup>15</sup>, il s'agissait de nanofils de GaN réalisés par dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour Chemical Vapor Deposition).

	Si (111)	GaAs (111)
Paramètre de maille (Å)	5,431 (Diamant)	5,653 (zinc blende)
Gap (300 K)	indirect (1,12 eV)	direct (1,424 eV)
Dilatation thermique (°C <sup>-1</sup> )	2,6.10 <sup>-6</sup>	5,73.10 <sup>-6</sup>

**Tableau 1.1** – Propriétés physiques de Si et GaAs<sup>16</sup>.

Dans la méthode de croissance autocatalysée des nanofils par la technique vapeur-liquide-solide (VLS) par épitaxie par jets moléculaires utilisée au laboratoire, la première étape consiste à former des gouttes liquides du catalyseur sur la surface du substrat (cette méthode est développée dans le chapitre 2). Les énergies de surface et d'interface sont alors déterminantes quant à son taux de mouillage sur le substrat. Si l'énergie de surface du substrat est plus favorable que celle du matériau déposé, alors ce dernier démouille et forme des gouttelettes avec un angle de mouillage plus ou moins grand selon l'énergie d'interface.

Il est très complexe de déterminer l'énergie d'interface puisqu'elle dépend de la nature chimique, de l'orientation (plan de clivage) mais aussi des interactions chimiques entre les deux matériaux. Dans le cas d'une interface métal/oxyde, des réactions d'oxydoréduction peuvent avoir lieu. Elles résultent de la diffusion d'atomes d'oxygène du substrat vers le métal. Pour que la réaction ait lieu il faut que le métal ait une plus grande affinité pour l'oxygène que les cations de l'oxyde.

Une fois que les nanofils ont crûs, il est possible de moduler leurs propriétés par croissance d'une coquille (chapitre 4). La qualité de la surface des facettes des nanofils devient alors très importante. Pour une croissance épitaxiée d'une coquille métallique par exemple, la surface doit être exempte d'oxydation et de rugosité de surface. Pour cela, une méthode d'encapsulation / désencapsulation a été développée. Une couche amorphe d'As enveloppe les nanofils et permet de les exposer à l'air sans risque de contamination de GaAs. Ensuite, la désencapsulation est réalisée par chauffage et ne doit pas détériorer les nanofils (chapitre 3). Une fois encore, les interfaces ont un rôle déterminant quant au bon déroulement du processus.

### 1.1.2.2 Croissance de couches bidimensionnelles de III-V sur STO

Les oxydes de structures pérovskite sont une catégorie d'oxydes fonctionnels dont les propriétés physiques sont très larges : piézoélectricité, ferroélectricité, etc. La combinaison de la famille des oxydes avec celle des semiconducteurs est très intéressante dans l'objectif de faire émerger de nouvelles fonctionnalités de dispositifs. Depuis quelques années, la croissance épitaxiée de  $\text{SrTiO}_3$  (STO) sur Si, voir l'annexe 5.5 du chapitre 5, bien que toujours complexe, est maîtrisée grâce à la technique MBE, notamment dans l'équipe H&N<sup>17</sup>. Outre le problème de la différence de maille, la croissance de STO sur Si implique le contrôle de la formation de silice ou silicates à l'interface, qui amorphes vont aller à l'encontre d'une croissance cristalline et épitaxiée. La première croissance de STO sur Si a été réalisée par McKee *et al.*<sup>18</sup> grâce à l'intégration entre les deux d'une couche "tampon"  $\text{SrSi}_2$  afin de protéger Si de l'oxydation. En réalité, ce composé est une phase intermétallique appelé phase Zintl. Sa structure mêle les liaisons covalentes et ioniques, et permet une transition douce entre l'oxyde et le semiconducteur. Dans ce cas, l'épitaxie est telle que (001) STO // (001) Si et STO [110] // Si[100]. La relation d'épitaxie est alors dite indirecte. Car les deux structures cubiques sont pivotées de  $45^\circ$  l'une par rapport à l'autre, c'est le cas aussi de STO sur GaAs<sup>19</sup>.

Dans ce contexte, nous avons étudié la possibilité d'intégrer GaAs en couche

mince sur un substrat STO / Si. L'épitaxie de STO étant possible sur GaAs, il est probable que l'inverse sera problématique du point de vue du mouillage. L'objectif est à la fois d'intégrer GaAs en 2D sur Si, mais aussi d'ouvrir une voie technologique par l'utilisation d'un oxyde fonctionnel entre deux semiconducteurs (chapitre 5). Pour cela, la stratégie sera d'insérer une phase Zintl entre STO et GaAs.

## 1.2 Techniques expérimentales

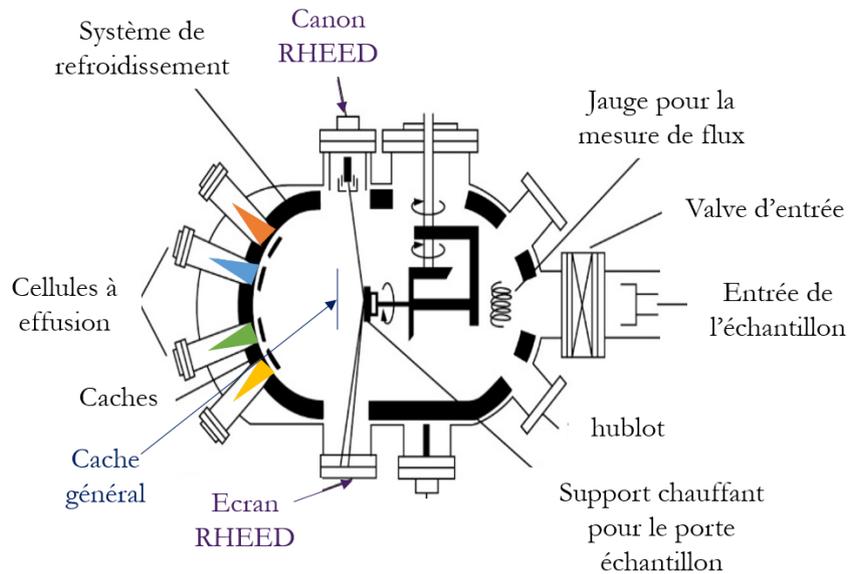
### 1.2.1 Epitaxie par jets moléculaires (MBE)

La synthèse d'hétérostructures en couche mince par jets moléculaires (MBE pour Molecular Beam Epitaxy) permet d'obtenir une interface de qualité grâce au contrôle de la croissance à l'échelle atomique. La MBE est une méthode de croissance sous Ultra Haut Vide (UHV), c'est à dire, à une pression  $\leq 10^{-7}$  Pa ( $10^{-9}$  Torr), qui permet la croissance de couches très minces ou de nano-objets épitaxiés d'une grande qualité chimique. A l'intérieur du réacteur sous UHV, des sources solides de matériaux purs sont placées dans des creusets qui sont chauffés à la température de vaporisation du solide pour former un jet de molécules ou d'atomes en direction de la surface du substrat. La température du substrat lors du dépôt doit être plus basse que celle du matériau évaporé pour que celui-ci colle à la surface mais suffisamment élevée pour permettre le déplacement et le réarrangement des atomes. Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, les adatoms à la surface du substrat peuvent :

- s'adsorber puis diffuser en surface jusqu'à former des amas cristallins (nucléation) en fonction de leur mobilité due à l'agitation thermique.
- s'évaporer de la surface si l'agitation thermique ( $k_b.T$ ) est supérieure à la barrière de désorption.
- s'incorporer dans la couche inférieure (interdiffusion) ou donner lieu à des réactions d'oxydoréduction.

Ces différents comportements vont dépendre des paramètres comme les énergies de surface et d'interface, l'affinité des ions pour le substrat, le coefficient de collage en fonction de la température, le taux de contrainte élastique, ...<sup>2</sup>. La température du substrat permet le contrôle du taux de d'adsorption-désorption des atomes de la vitesse et celui du libre parcours moyen de diffusion sur la surface et dans le substrat. Le flux (nombre d'atomes déposés par unité de temps) va lui impacter la vitesse de croissance mais aussi le libre parcours

moyen de diffusion sur la surface. De plus, l'environnement sous UHV évite la contamination de la surface. La technique de caractérisation standard pendant la croissance est le RHEED.



**Figure 1.3** – Schéma simplifié d'une coupe transversale d'un réacteur MBE (figure adaptée<sup>20</sup>).

### 1.2.1.1 Réacteurs MBE de l'INL

Le laboratoire dispose de plusieurs réacteurs de MBE dont un réacteur dédié à la croissance de semiconducteurs III-V et un dédié à la croissance d'oxydes. Leur connexion sous UHV permet de passer de l'un à l'autre afin de réaliser des hétérostructures mêlant oxydes et III-V<sup>21</sup>. Le réacteur pour III-V est équipé de plusieurs cellules dont une cellule à effusion de type Knudsen (contient le matériau sous forme solide de grande pureté) pour le Ga et une source gaz pour l'As (utilisé dans le chapitre 2). Le réacteur oxyde est équipé, entre autres, des sources à effusion de Ba et de Ge que nous avons utilisées pour le chapitre 5.

### 1.2.1.2 RHEED

La diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED pour Reflection High Energy Electron Diffraction) est utilisée pour suivre la cristallographie de surface pendant la croissance des dépôts. Le faisceau d'électrons, dirigé sur la surface de l'échantillon à un angle d'environ  $2^\circ$ , sonde les

plans atomiques de surface avec une grande sensibilité. Les faisceaux réfléchis et transmis sont détectés sur un écran phosphorescent situé en face du canon à électrons et sont enregistrés par une caméra LCD en fonction du temps. Le cliché de diffraction obtenu permet d'accéder à des informations comme la morphologie du dépôt et l'organisation cristalline de surface (en particulier les reconstructions). Le RHEED est notamment utilisé pour mesurer les vitesses de dépôt grâce aux oscillations d'intensité du faisceau spéculaire lors de la formation des plans atomiques. Dans notre étude le RHEED, nous a surtout permis de suivre la croissance de la phase Zintl dans le chapitre 5.

## 1.2.2 Spectroscopie par photoémission

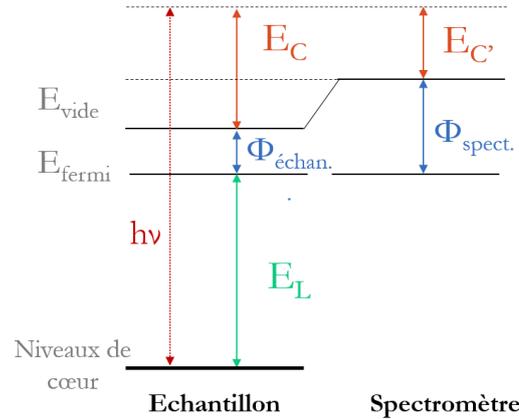
La spectroscopie par photoémission est une technique très utilisée pour la caractérisation des propriétés physico-chimiques des surfaces car elle permet de détecter tous les éléments chimiques (sauf H et He) et donne des indications précieuses sur leurs environnements chimiques. Sa profondeur d'analyse est d'environ une dizaine de nanomètres pour une source AlK $\alpha$ . Elle permet aussi d'évaluer la composition des matériaux et de sonder leur structure de bandes. Il existe de nombreuses revues dont celle de Fadley qui en 2010 a fait un état de l'art de la technique et des différentes variantes<sup>22</sup>.

### 1.2.2.1 Principe

La technique est basée sur l'effet photoélectrique décrit par Einstein en 1905<sup>23</sup> qui sera utilisée pour la première fois en tant qu'outil analytique par l'équipe de Siegbahn<sup>24</sup> (Nobel en 1981). Des rayons X ( $h\nu$ ) viennent irradier l'échantillon et transmettent leur énergie aux électrons liés (niveaux de cœur caractérisés par leur énergie de liaison  $E_L$ ) des éléments chimiques présents dans l'échantillon qui deviennent libres (photoélectrons caractérisés par leur énergie cinétique  $E_C$ ).

$$E_C = h\nu - E_L - \Phi_{\text{échantillon}}$$

Ces photoélectrons sont détectés et triés en fonction de leur énergie cinétique pour produire un spectre de photoémission. Pour être détectés, les électrons doivent traverser le matériau pour atteindre le niveau du vide. Ils doivent donc avoir au minimum l'énergie  $\Phi$  entre le niveau de Fermi et le niveau du vide, dit travail de sortie. En pratique, les niveaux de Fermi du matériau et du spectromètre sont alignés par un contact électrique. Dans notre installation, ce contact se fait par des clips en tungstène qui appuient sur la surface de l'échantillon



**Figure 1.4** – Niveaux énergétiques de l'échantillon et du spectromètre intervenant dans le processus de photoémission.

pour maintenir ce dernier sur le porte-échantillon. Cet alignement implique un travail de sortie coté échantillon  $\Phi_{\text{échantillon}}$  (qui correspond à l'énergie entre le niveau de Fermi et le niveau du vide pour l'échantillon) et un travail de sortie coté spectromètre (qui correspond à l'énergie entre le niveau de Fermi et le niveau du vide pour le spectromètre). Il en résulte un terme correctif entre l'énergie cinétique « vraie »  $E_C$  et l'énergie « mesurée »  $E_{C'}$  comme indiqué dans la figure 1.4.

$$E_{C'} = h\nu - E_L - (\Phi_{\text{spectromètre}} - \Phi_{\text{échantillon}})$$

avec :

$E_{C'}$  : l'énergie cinétique mesurée

$E_L$  : l'énergie de liaison de l'élément excité

$h\nu$  : l'énergie des rayons X incidents (ici 1486,6 eV), où  $h$  est la constante de Planck ( $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg/s}$ ) et  $\nu$  la fréquence en  $\text{s}^{-1}$

$\Phi_{\text{spect}}$  : le travail de sortie du spectromètre

$\Phi_{\text{échantillon}}$  : le travail de sortie de l'échantillon

*Remarque : l'usage veut que les énergies de liaison soient notées positivement, alors que les états liés ont normalement des énergies négatives.*

Le travail de sortie du spectromètre est calibré sur l'or et est directement pris en compte dans le logiciel d'affichage des spectres. Le nombre d'électrons détectés dans un niveau de cœur dépend du nombre d'atomes émetteurs, de la section efficace de photoionisation du niveau de cœur concerné pour l'énergie de photons

utilisée, et de la profondeur de l'atome émetteur dans l'échantillon car une partie des photoélectrons perdent de l'énergie lors du trajet dans le matériau.

### 1.2.2.2 Déplacement chimique

L'énergie de liaison d'un pic de photoémission dépend de l'orbitale atomique de l'élément chimique mais aussi de l'environnement chimique de ce dernier. On parle alors de déplacement chimique. Ce déplacement vient d'une part de la modification de la position énergétique des niveaux atomiques selon la répartition des électrons de valence dans la liaison mais aussi de celle des niveaux de Fermi. Le déplacement chimique d'un pic est d'autant plus important que l'électronégativité de l'élément est grande, plus un élément aura un degré d'oxydation élevé plus il sera décalé vers les hautes énergies de liaison. Ce décalage en énergie permet d'identifier l'élément et son degré d'oxydation. La difficulté est de définir clairement une référence pour les énergies de liaison.

### 1.2.2.3 Forme des pics

**Couplage spin-orbite** L'interaction entre le moment de spin et le moment orbital des électrons donne lieu au couplage spin-orbite qui conduit à la levée de dégénérescence des niveaux de cœur. Ce phénomène se traduit par la présence de pics dédoublés pour les niveaux de cœur  $n\ell$  lorsque  $\ell$  supérieur à 0.

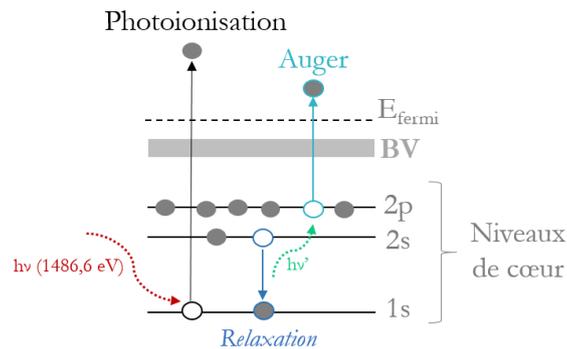
**Cas des métaux** Les pics de photoémission sont généralement symétriques et peuvent être représentés par une fonction de Voigt qui est la convolution d'une fonction Lorentzienne avec une fonction gaussienne (lié à l'appareillage). Dans le cas des matériaux conducteurs (métaux), l'interaction des photoélectrons avec la bande de conduction conduit à la formation d'une asymétrie du pic côté « hautes énergies de liaison » dont la forme est mieux représentée par une fonction de Doniach-Sunjic.

**Multiplet splitting** Certains éléments chimiques tels les lanthanides présentent un dédoublement supplémentaire appelé « Multiplet splitting »

**Shake-up / shake-off** Des pics satellites sont parfois observés à proximité des pics de photoémission. Les pics de shake-up/shake off pour les métaux de transition sont dus à une forte interaction dans l'état final impliquant un transfert de charge important entre le métal et les coordinats. Ce point est développé dans la thèse de Djawhar Ferrah<sup>25</sup>.

### 1.2.2.4 Désexcitation

Après la photoémission d'un électron, l'élément chimique est dans un état excité et va donc se désexciter par voie radiative ou non radiative. La voie non radiative la plus fréquente est l'émission d'un électron Auger. Dans ce processus le trou profond est comblé par un électron d'une couche moins profonde qui alors cède de l'énergie à un autre électron de la même couche ou d'une autre couche encore moins profonde (figure 1.5).



**Figure 1.5** – Processus Auger lors de l'irradiation par RX de l'échantillon.

### 1.2.2.5 Transport dans le matériaux

Lorsque le photoélectron traverse le matériau pour atteindre le vide, des interactions inélastiques vont réduire son énergie cinétique pendant son trajet. Plus la photoionisation a lieu profondément dans le matériau, plus la probabilité de subir des collisions inélastiques pour les photoélectrons est grande. La contribution de ces collisions constitue un fond sur les spectres qui lors de l'analyse sera supprimé en soustrayant une fonction, par exemple, de type Shirley au pic.

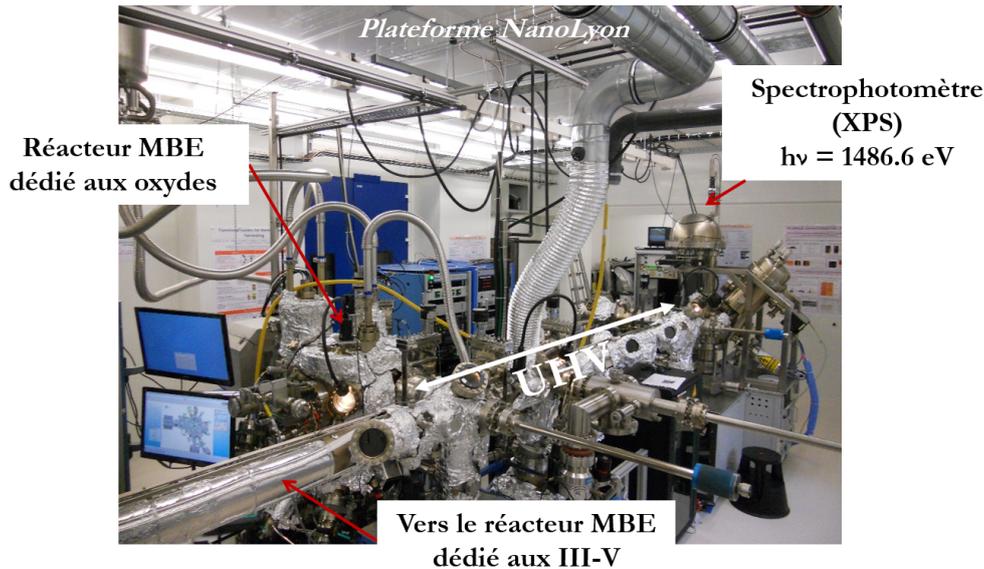
Le **libre parcours moyen** de l'électron (noté  $\lambda$ ) traduit la distance moyenne qu'il peut parcourir sans subir de collisions<sup>26</sup>. Il dépend de l'énergie cinétique du photoélectron et du matériau traversé. On considère que la profondeur d'analyse est de l'ordre de  $3\lambda$  soit environ 10 nm pour une source  $\text{AlK}\alpha$

**Canon à électrons** Si les trous ne diffusent pas ou mal en surface, l'échantillon se charge, ce qui produit un champ électrique à la surface de l'échantillon. Pour les échantillons conducteurs connectés électriquement à l'appareil, l'équilibre des charges est facilement retrouvé, mais avec les matériaux isolants, les

trous doivent être compensés par une source extérieure d'électrons. Pour cette raison, il est parfois nécessaire d'utiliser un canon à électrons (aussi appelé Flood Gun) lors des mesures XPS. Dans tous les cas, tous les spectres sont corrigés en position en énergie de liaison par rapport à un pic dit de référence de sorte à s'affranchir de tous les effets de charge.

### 1.2.2.6 Appareil

Le spectromètre utilisé dans cette thèse est un VSW équipé d'une source de lumière monochromatique  $AlK\alpha$  (1486,6 eV). Il est installé dans la salle blanche de l'INL. Comme on le voit sur la figure 1.6, le spectromètre est relié sous UHV aux deux réacteurs, oxyde et III-V, de la salle blanche. Ainsi les échantillons peuvent être analysés directement après leur croissance sans être exposés à l'air. Dans les études des chapitres 2 et 5, des analyses à chaque étapes de la croissance ont permis de mieux comprendre les mécanismes de croissance.



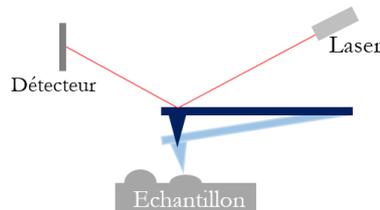
**Figure 1.6** – Salle blanche de l'INL : deux réacteurs MBE reliés sous UHV au spectromètre.

L'angle formé entre la source de rayon X et le détecteur de photoélectrons est l'angle magique ( $54,7^\circ$ ). L'analyseur hémisphérique fonctionne en mode "énergie constante", ainsi la résolution des spectres est constante. L'angle d'acceptance de l'analyseur hémisphérique est autour de  $3^\circ$  et l'énergie de résolution de 0,5 eV. Avec cet appareil, des mesures de diffraction de photoélectrons (XPD) sont aussi possibles via la motorisation de la rotation polaire et azimutale de l'échantillon

contrôlée par un programme informatique développé par Claude Botella.

#### 1.2.3 Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (notée AFM pour Atomic Force Microscopy) est une technique de microscopie à champ proche permettant d'accéder à la topographie d'une surface. Le microscope sonde la surface d'un échantillon à l'aide d'une pointe placée au bout d'un levier et d'un système optique pour détecter les déviations de la pointe. Ces déviations reflètent les variations de l'interaction entre la pointe et la surface lorsque celle-ci la balaye. L'utilisation du mode *tapping* permet d'augmenter la résolution, d'éviter d'avoir un effet de balai et donc d'imager des surfaces fragiles. Il consiste à faire osciller la pointe à une fréquence fixe. Dans ce cas, on peut utiliser la variation d'amplitude ou de phase pour obtenir une image. La taille de la pointe est déterminante pour la résolution spatiale de l'image topographique. Nous avons utilisé l'AFM pour notre étude sur les gouttelettes de Ga dans le cadre de la croissance de nanofils (chapitre 2). L'avantage de cette technique est qu'elle est rapide à mettre en œuvre et quasi non destructive. Par contre, elle est dans cette étude utilisée ex-situ, c'est-à-dire après oxydation des échantillons par un passage à l'air. L'appareil utilisé est Veeco CP2 en mode *tapping* avec une vitesse de scan entre 0,5 et 1,0 Hz.



**Figure 1.7** – Schéma simplifié du principe de l'AFM.

Les autres méthodes d'analyse utilisées dans les différentes études sont décrites dans les chapitres concernés.

### 1.3 Objectif de la thèse

L'objectif de cette thèse est d'étudier des interfaces mises en jeu dans les hétérostructures développées dans l'équipe H&N. En analysant les premières étapes de croissance d'un matériau sur son substrat, nous cherchons à déterminer quels types de phénomènes s'y déroulent pour pouvoir mieux les contrôler.

La croissance par MBE combinée à l'analyse par photoémission le tout sous UHV représente un réel intérêt pour ce genre d'études puisqu'aucune contamination ne peut biaiser les résultats obtenus. Par ailleurs, des analyses avec une lumière synchrotron en photoémission et diffraction permettent de réaliser des expériences complémentaires grâce à un faisceau de forte intensité et variable en énergie. Cette thèse comprend quatre chapitres sur des sujets connexes ayant pour point communs une forte hétérogénéité. Chaque étude, plus ou moins exploratoires, apporte et/ou complète des connaissances sur une interface au cœur des recherches de l'équipe.



# Chapitre 2

## Rôle de l'interface Ga / SiO<sub>2</sub> dans la croissance VLS des nanofils de GaAs

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Objectifs de l'étude . . . . .</b>	<b>31</b>
<b>2.2</b>	<b>Croissance VLS des nanofils de GaAs . . . . .</b>	<b>32</b>
2.2.1	Méthode Vapeur-Liquide-Solide . . . . .	32
2.2.2	Au versus Ga . . . . .	33
<b>2.3</b>	<b>Préparation et caractérisation des échantillons . . .</b>	<b>36</b>
2.3.1	Préparation des échantillons . . . . .	36
2.3.2	Analyse physico-chimique . . . . .	36
2.3.3	Analyse morphologique . . . . .	38
<b>2.4</b>	<b>Réduction de SiO<sub>2</sub> par un jet moléculaire de Ga .</b>	<b>39</b>
<b>2.5</b>	<b>Température du substrat pendant la croissance . .</b>	<b>40</b>
2.5.1	Densité et taille des gouttelettes . . . . .	40
2.5.2	Physico-chimie des gouttelettes . . . . .	41
<b>2.6</b>	<b>Vers la croissance de nanofils . . . . .</b>	<b>45</b>
2.6.1	Recuit après dépôt des gouttelettes . . . . .	46
2.6.2	Dépôt de Ga après recuit . . . . .	49
2.6.3	Croissance de nanofils . . . . .	50
<b>2.7</b>	<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>52</b>
	<b>Annexes . . . . .</b>	<b>54</b>

---



## 2.1 Objectifs de l'étude

Afin d'obtenir des dispositifs performants, la croissance des nanofils doit être comprise et maîtrisée tout au long du processus. Les nanofils de GaAs sont typiquement crûs par le mécanisme Vapeur-Liquide-Solide (VLS) par épitaxie par MBE<sup>28</sup>. Cette méthode a été développée par Wagner et Ellis en 1964<sup>28</sup> puis explicitée par Givargizov en 1975<sup>29</sup>, et utilisée à l'échelle nanométrique dans les années 90 par les chercheurs d'Hitachi<sup>30</sup>. Pour ce type de croissance, un métal est utilisé comme germe pour la nucléation des nanofils. Le choix du métal, le catalyseur, est un des défis de cette croissance. En effet, habituellement l'or est utilisé mais il a été montré que sa diffusion dans les nanofils induit des défauts non-radiatifs, et donc, une détérioration des propriétés optoélectroniques. Ainsi, en 2008, Fontcuberta *et al.*<sup>31,32</sup> ont montré la possibilité d'utiliser le gallium comme alternative à l'or pour la croissance des nanofils de GaAs. Dans ce cas, ils ont entre autres mis en évidence la nécessité qu'une couche de SiO<sub>2</sub> soit présente à la surface du substrat pour un meilleur contrôle de la croissance.

L'étude décrite dans ce chapitre part de ce constat et cherche à déterminer les interactions physico-chimiques entre le gallium et la silice à l'origine du processus de la croissance autocatalysée. Le chapitre débute par la description du mécanisme VLS pour la croissance autocatalysée. Ensuite, nous avons réalisé différentes séries d'échantillons dans le réacteur MBE dédié à la croissance de III-V dans l'objectif de mieux comprendre chaque étape du processus. Dans un premier temps, le Ga est déposé à la surface du substrat de Si recouvert de silice et forme des gouttelettes, nous appelons cette étape le "pré-dépôt". Ensuite, la température est augmentée jusqu'à la température de croissance des nanofils, nommée température de "recuit". Enfin, la croissance des nanofils est obtenue par l'ouverture simultanée des deux caches Ga et As du réacteur. La première étape est déterminante pour la suite de la croissance puisque la quantité de Ga déposée, la température du substrat, le flux de Ga et la préparation de surface sont autant de paramètres qui affectent fortement la morphologie des gouttelettes de Ga<sup>33,34</sup>. Récemment, cette étape de "pré-dépôt" a été étudiée par plusieurs groupes à partir de différentes techniques de caractérisation comme la microscopie d'électrons (MEB, TEM) et la microscopie à force atomique (AFM)<sup>34-36</sup>. Si elles ont un intérêt certain pour la mesure de l'angle de contact et la taille des gouttelettes, en revanche elles n'apportent pas d'information sur la chimie de l'interface entre le Ga et la silice. De plus, elles sont rarement disponibles en tant que techniques *in situ*.

Dans ce contexte, grâce à sa sensibilité de surface et à sa capacité de détecter des modifications chimiques à travers les décalages en énergie des niveaux de

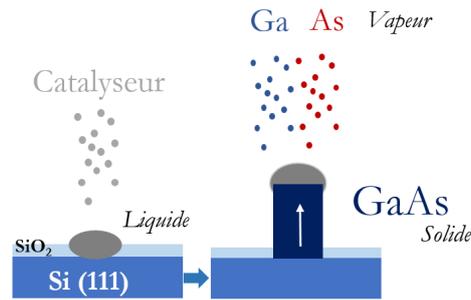
cœur, la spectroscopie XPS *in situ* est parfaitement adaptée pour obtenir une meilleure compréhension des mécanismes ayant lieu à l'interface entre le Ga et la couche de SiO<sub>2</sub>. La combinaison de ces analyses chimiques avec une analyse morphologique *ex situ* par AFM nous ont permis de montrer : 1) la possibilité de réduire la silice par le Ga, 2) l'impact de la température du substrat sur la morphologie des gouttelettes et sur leur interaction chimique avec le substrat, 3) la présence de Ga oxydé même lors de la phase de croissance des nanofils.

## 2.2 Croissance VLS des nanofils de GaAs

### 2.2.1 Méthode Vapeur-Liquide-Solide

Au laboratoire, la croissance VLS des nanofils de GaAs est réalisée dans le réacteur MBE dédié aux semiconducteurs III-V. Le principe est le suivant (figure 2.1) : un catalyseur est déposé sur un substrat cristallin, celui-ci doit être nécessairement à l'état liquide et former de gouttelettes. Ensuite, un élément ou plusieurs éléments sous forme vapeur sont envoyés et absorbés dans les gouttelettes. La sursaturation en éléments vaporisés dans les gouttelettes mène alors à la formation d'une phase solide à l'interface entre les gouttelettes et le substrat, phase solide qui donnera naissance aux nanofils. La taille, la forme et la densité des nanofils sont déterminées en grande partie par celles des gouttelettes de Ga, elles mêmes dépendantes de la vitesse de dépôt et de la température du substrat pendant le dépôt. Si le cation du semiconducteur III-V est utilisé comme catalyseur, la croissance des nanofils est dite «autocatalysée», puisque l'élément III est à la fois le catalyseur et le constituant du nanofil. Cette technique permet donc d'éviter l'utilisation d'Au. Utiliser la croissance VLS dans un réacteur MBE permet de restreindre les éventuelles contaminations des nanofils par, notamment, les précurseurs. De plus, les températures utilisées étant assez basses (< 600°C), l'interdiffusion est limitée. Idéalement, la diffusion du catalyseur dans le substrat doit aussi être minimale.

Dans les différentes études de Fontcuberta<sup>31,32</sup>, le rôle clé de la couche de SiO<sub>2</sub> dans la croissance des nanofils est mis en évidence, son absence pourrait même aller jusqu'à empêcher la croissance. En effet, elle offrirait des sites de nucléation et des caractéristiques de mouillage favorisant la formation des gouttelettes de Ga. Par la suite, différentes études<sup>37-39</sup> ont montré l'impact de l'épaisseur de SiO<sub>2</sub> sur la densité ainsi que sur l'orientation des nanofils. Matteini *et al.* montrent notamment que la stœchiométrie, l'épaisseur et la rugosité de l'oxyde ont un fort impact sur la densité des nanofils. L'énergie de surface de la silice doit conduire à la formation de gouttelettes ayant un angle de contact



**Figure 2.1** – Mécanisme de la méthode VLS pour la croissance de nanofils de GaAs.

autour de 90° pour une croissance verticale des nanofils. De plus, l'épaisseur doit être suffisamment fine pour que le Ga atteigne la surface du Si cristallin, une condition nécessaire pour l'épitaxie. Selon l'étude de Madsen en 2011<sup>38</sup>, dans laquelle Ga est utilisé comme catalyseur pour la croissance de InAs, la silice doit être présente sous forme de couche mince pour avoir une croissance optimale de nanofils. Ils en concluent que la croissance serait initiée par des ouvertures dans l'oxyde ou par dissolution de l'oxyde par l'élément III à l'interface gouttelettes-surface. La croissance autocatalysée a aussi été décrite pour des couches de silice plus épaisses mais préalablement percées<sup>40,41</sup>. Dans ce cas, il a été montré que la morphologie du trou est une composante très importante puisqu'elle est responsable de la croissance verticale ou non des nanofils. Certains groupes<sup>42,43</sup> ont obtenu la croissance de GaAs autocatalysé sur Si sans la présence de l'oxyde, mais cela semble plus difficile. De manière générale, de légères variations des caractéristiques de l'oxyde peuvent induire des nanofils aux morphologies différentes même avec des conditions de croissance identiques.

## 2.2.2 Au versus Ga

Pour comprendre l'intérêt de l'autocatalyse, il faut prendre en compte les différences fondamentales entre Ga et Au. Par exemple, contrairement à l'Au dont l'enthalpie de formation de Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est positif (tableau 2.1), le Ga s'oxyde assez facilement, ce qui peut être problématique pour la croissance des nanofils sur un substrat de Si recouvert d'une couche de SiO<sub>2</sub>. Le Ga a trois degrés d'oxydation possible (4s<sup>2</sup> 4p<sup>1</sup>) dont Ga<sup>3+</sup> est le plus stable. L'état d'oxydation Ga<sup>+</sup> est aussi observable car les électrons de la couche 4s<sup>2</sup> sont stabilisés par la proximité des couches d et f. Ga<sub>2</sub>O (Ga<sup>+</sup>) se forme facilement et s'évapore à relativement basse température, alors que Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ga<sup>3+</sup>) demande plus d'énergie

## 2.2 Croissance VLS des nanofils de GaAs

car bien plus stable.

Par ailleurs, la croissance VLS nécessite que le catalyseur utilisé soit liquide à la température de croissance des nanofils. L'Au forme un eutectique avec 18,5 % de Si le rendant liquide à plus basse température ( $\sim 360$  °C)<sup>44</sup> (figure 2.2). Toutefois, l'incorporation de Si dans la goutte d'Au est justement un problème pour la croissance des nanofils de GaAs puisque le Si peut ainsi diffuser dedans (figure 2.2). Dans le cas du Ga<sup>45</sup>, l'incorporation de Si est extrêmement limitée dans le Ga : 0,006 %, permettant d'éviter toute contamination des nanofils par Si. De plus, le Ga a un point de fusion très bas (29,8 °C) et donc répond aux exigences de la méthode VLS.

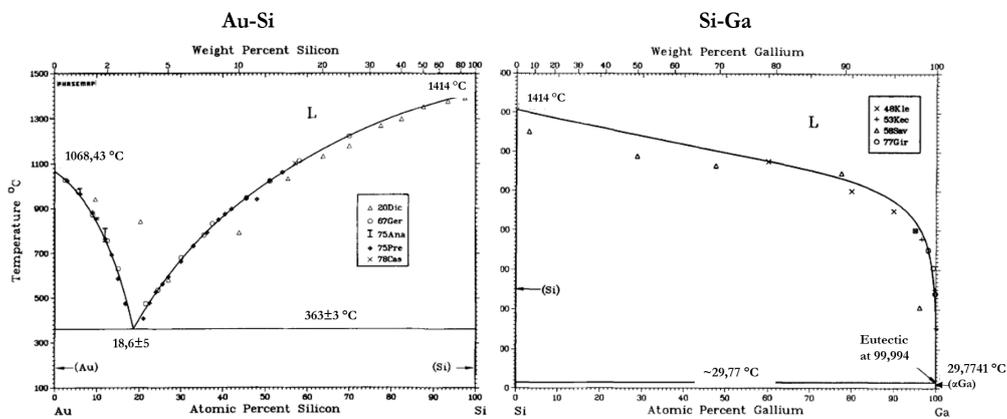


Figure 2.2 – Diagrammes de phase des systèmes Au-Si<sup>44</sup> et Si-Ga<sup>45</sup>

	Énergie de cohésion (kJ/mol)	Enthalpie de formation (kJ/mol)	Température de fusion (°C)	Température d'évaporation (°C)
Ga <sub>2</sub> O		-356	> 660	> 800 (dec)
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		-1089,1	1806	-
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		-924,9	315	-
GaAs		-71	1238	-
SiO <sub>2</sub>		-910,7	~ 1713	2950
Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		+ 80	150,0 dec.	-
Ga	271	0,0	29,77	2204
Si	446	0,0	1414	3265
As	285	0,0	817 (3,70 MPa)	603 (sub)
Au	368	0,0	1062	2853

**Tableau 2.1** – Propriétés thermodynamiques des différents composés volumiques utilisés dans ce chapitre<sup>46,47</sup>, pour P = 1 atm = 706 Torr (dec= décomposé; sub =sublimation).

## 2.3 Préparation et caractérisation des échantillons

### 2.3.1 Préparation des échantillons

Les substrats de Si dits "épi-ready", c'est à dire avec une couche mince de SiO<sub>2</sub> reconstruite par le fabricant, d'orientation (111) ont été découpés au laser au laboratoire en carrés de (1x1) cm<sup>2</sup>. Ils ont ensuite été nettoyés dans une solution d'acétone pendant 30 s, puis d'éthanol pendant 30 s. Ce traitement chimique permet de conserver la couche d'oxyde de Si tout en éliminant les éventuelles contaminations de surface comme les composés carbonés. Dans ce chapitre, tous les échantillons ont été réalisés dans le bâti MBE dédié aux semiconducteurs III-V décrit dans le chapitre 1. La pression  $y$  est inférieure à 10<sup>-9</sup> Torr. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple qui présente un décalage d'environ -60 °C avec la température réelle que nous pouvons mesurer avec un pyromètre. Toutefois, expérimentalement il a été plus facile de reproduire les températures en se basant sur la mesure du thermocouple que sur celle du pyromètre de part sa plus grande fiabilité au cours des mesures. Par conséquent, les températures données dans la thèse sont celles affichées par le thermocouple. Les vitesses de dépôt sont obtenues en mesurant la vitesse de dépôt d'une monocouche (MC) 2D de GaAs sur substrat de GaAs. L'équivalent de 3 MC de Ga ( $\simeq$  1 nm) est déposé avec un flux de 0,3 MC/s ou de 0,5 MC/s. Le porte échantillon est en rotation afin d'homogénéiser le dépôt et la température à la surface de l'échantillon. Enfin, l'échantillon est refroidi à la température ambiante (TA) et directement transféré sous UHV dans la chambre XPS.

### 2.3.2 Analyse physico-chimique

Le dispositif XPS utilisé est équipé d'une source AlK $\alpha$  monochromatisée (1486,6 eV). Le dispositif de l'INL permet un transfert des échantillons vers la chambre d'analyse directement après leur élaboration dans le bâti MBE sans sortir de l'UHV, évitant ainsi toute oxydation et/ou contamination liées à l'air. Les spectres XPS des électrons de cœur Ga2p, Ga3d, Si2p et O1s ont été mesurés en plus des spectres généraux. Le taux de pollution au carbone est contrôlé avec le niveau de cœur C1s. Dans cette étude, nous n'avons pas eu besoin d'utiliser le canon à électrons pour compenser les charges puisque la surface reste suffisamment conductrice pour pouvoir effectuer la mesure correctement.

De manière général, les différents pics sont résolus en composantes « Voigt » (semiconducteurs et isolants) ou « Doniach-Sunjic » (métaux) afin de mettre

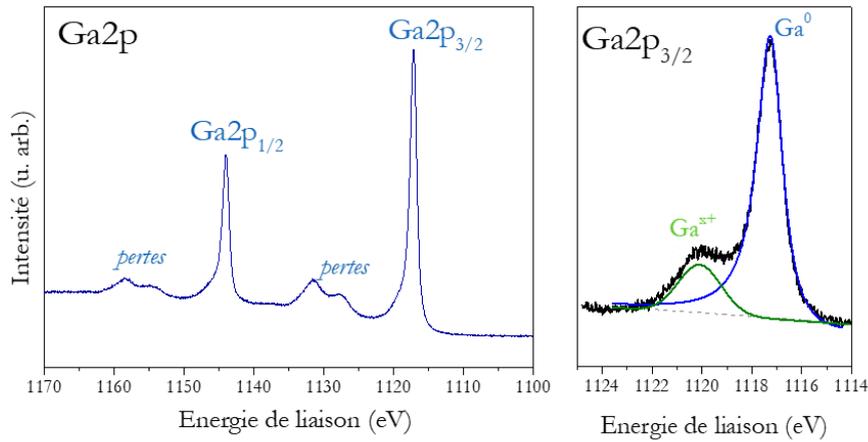
Niveaux de cœur	Spin Orbite (eV)	Section efficace (source AlK $\alpha$ ) <sup>48</sup>	Libre parcours moyen dans Ga (en Å)	Libre parcours moyen dans SiO <sub>2</sub> (en Å)
Ga2p	26,9	0,4412	11,3	14,7
Ga3d	0,5	0,014	31,1	40,8
O1s	-	0,04004	22,3	29,2
Si2p	0,6	0,26237	29,7	39
As3d	0,7	0,02517	30,7	40,3
As2p	35,8	0,5581	6,9	9,16

**Tableau 2.2** – Paramètres pour la photoémission des différents niveaux de cœur.

en évidence les différents environnements chimiques des éléments. D'un échantillon à l'autre, la conduction de surface peut être sensiblement différente, c'est pourquoi pour pouvoir les comparer, tous les spectres sont décalés en énergie de façon à aligner le niveau de cœur Si2p du substrat (liaison Si-Si) sur la valeur 99,50 eV<sup>49</sup>. Ensuite, un fond est soustrait aux spectres XPS de façon à retirer la contribution des photoélectrons ayant subi des interactions inélastiques avant d'être détectés. Ainsi, en rapportant les aires sous les pics du Ga à celles de Si2p du substrat, on peut obtenir une évolution relative des quantités de Ga dans la profondeur sondée.

Le niveau de cœur Ga3d se trouve dans une zone d'énergie de liaison ( $E_L$ ) ( $E_L = 14 \text{ eV} - 50 \text{ eV}$ ) qui comprend aussi les niveaux O2s (23, 5eV) et As3d (40,8 eV), ce qui rend son traitement délicat. Le niveau Ga2p a une bien plus faible énergie cinétique ( $E_L = 1116-1142 \text{ eV}$ ), il est donc dans le front des électrons secondaires mais sa section efficace est plus élevée que Ga3d permettant de séparer plus clairement les différentes contributions chimiques (exemple dans la figure 2.3). De plus, les deux composantes du doublet spin-orbite de Ga2p sont bien séparées (26,9 eV), il est donc possible de traiter séparément la composante Ga2p<sub>3/2</sub>. Par ailleurs, Ga2p a des structures de pertes à  $\sim 15 \text{ eV}$  des pics élastiques. Pour le Ga sous sa forme élémentaire (Ga<sup>0</sup>), le Ga2p présente une asymétrie contrairement au Ga sous forme oxydée. Cette asymétrie, typique aux métaux, est due à l'interaction entre le photoélectron et la bande de conduction. Ce type de pic est résolu avec une fonction Doniach-Sunjic (DS). Le pic à 1117 eV correspond au Ga élémentaire (Ga-Ga) alors que le pic situé aux alentours de 1120 eV est attribué à un état d'oxydation du Ga (Ga-O).

La quantité de Ga étant très faible et en surface, la soustraction d'un fond de type Shirley ou linéaire sur Ga2p donne sensiblement le même résultat. C'est



**Figure 2.3** – Niveau de cœur Ga2p pour un échantillon de Ga très épais sur Si(111) ( $\text{Ga}^0$ ), et niveau de cœur  $\text{Ga}2p_{3/2}$  pour un échantillon de Ga en partie oxydé résolu par une composante DS et une composante Voigt après soustraction d'un fond linéaire.

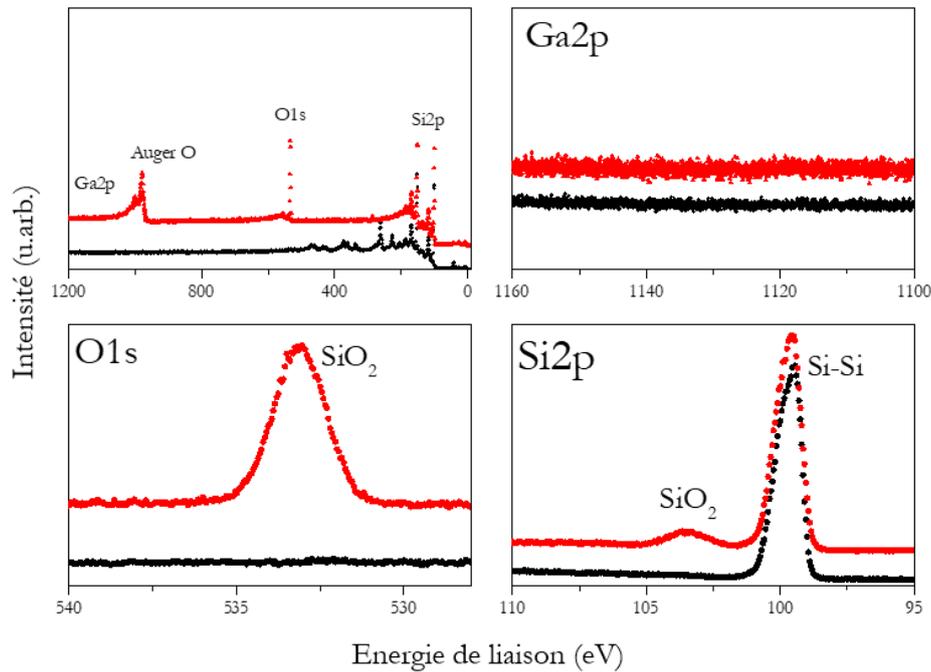
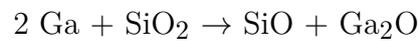
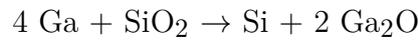
pourquoi afin de simplifier le traitement, nous avons choisi d'utiliser un fond linéaire.

### 2.3.3 Analyse morphologique

La morphologie de surface des échantillons de Ga sur  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  est réalisée par AFM (Atomic Force Microscopy) en mode *tapping* après sortie à l'air. Cette technique nous a permis d'évaluer la répartition, la taille et la forme des gouttelettes de Ga. Cependant, la faible température de fusion de Ga (29,7 °C) a parfois été une difficulté pour imager les échantillons.

## 2.4 Réduction de SiO<sub>2</sub> par un jet moléculaire de Ga

L'oxyde de Si présent à la surface des substrats de Si peut désorber simplement par chauffage du substrat sous vide autour de 900 °C. Cependant afin de l'éliminer avec un chauffage moins puissant, une méthode utilisant du Ga a été développée par Wright et Kroemer<sup>50</sup> en 1979. Ils utilisent une température de chauffage de 800 °C couplée à un jet atomique de Ga pendant 15 min sous UHV. Ce traitement permet alors de dissocier intégralement la couche de silice (estimée à ~30Å d'épaisseur) selon les réactions simultanées suivantes :



**Figure 2.4** – Spectre XPS général et niveaux de cœur Ga2p, O1s et Si2p d'un substrat SiO<sub>2</sub> / Si(111) avant (en rouge) et après (en noir) traitement par un jet moléculaire de Ga à 750 °C (équivalent 800 °C température réelle) pendant 20 min avec un flux de 0,3 MC/s (spectres normalisés par rapport à Si2p du substrat).

Ga<sub>2</sub>O ayant une énergie de formation relativement faible, il se forme immédiatement en réduisant la silice. À 800 °C, les produits Ga<sub>2</sub>O et SiO s'évaporent, ainsi que l'excès de Ga, tout en laissant la surface non endommagée et non-oxydée. Nous avons reproduit l'expérience au laboratoire (figure 2.4) sur nos substrats épi-ready en envoyant un jet atomique de Ga à 0,3 MC/s pendant 30 min à 750 °C (température mesurée à l'aide du thermocouple, donc environ 800 °C température réelle). Les spectres XPS révèlent que la silice a bien totalement disparu et qu'il n'y a aucune trace de Ga à la surface de l'échantillon (voir figure 2.4). Si le même substrat subit le même traitement thermique sans jet atomique de Ga, l'oxyde reste à la surface, prouvant le rôle majeur du Ga sur la désorption de la silice.

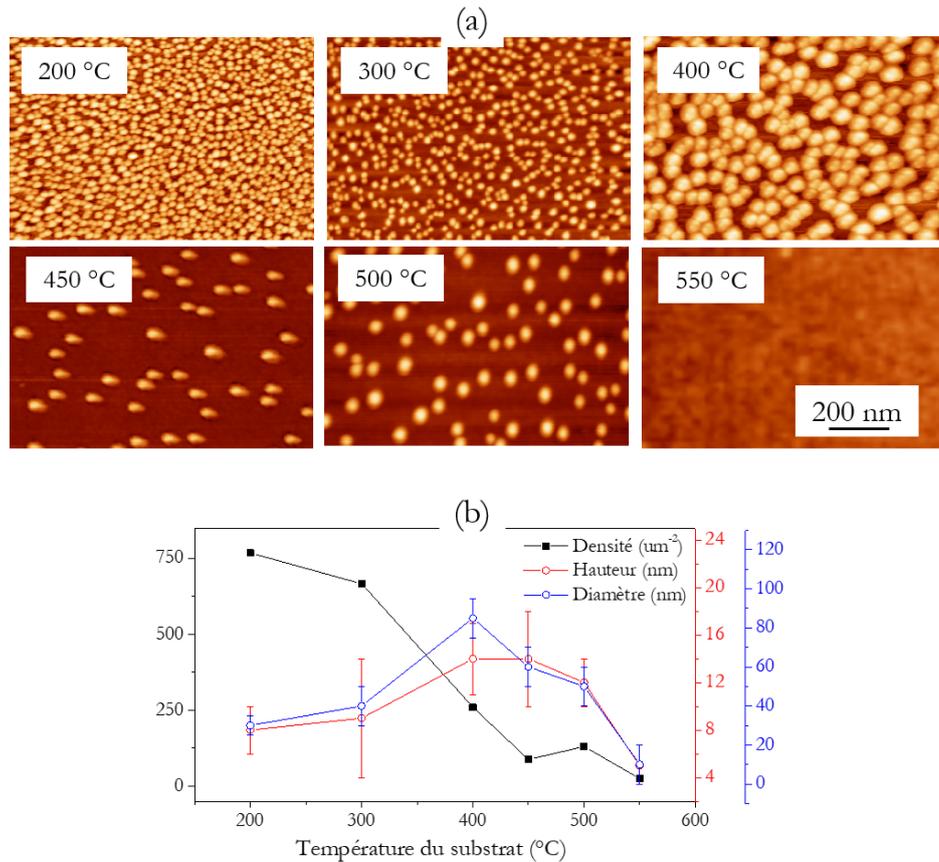
Cette expérience montre que le Ga à l'état gazeux est capable de réduire la silice par la formation d'oxyde de Ga. Il est alors possible de penser que des gouttelettes de Ga liquide puissent percer la surface du substrat créant ainsi des sites de nucléation comme cela a été proposé dans plusieurs articles traitant de la croissance autocatalysée des nanofils de GaAs<sup>31</sup>.

## 2.5 Formation des gouttelettes de Ga sur SiO<sub>2</sub> / Si(111) en fonction de la température du substrat

La température joue un rôle déterminant quant aux phénomènes de diffusion, de nucléation, d'interdiffusion et d'évaporation du métal (Ga) sur une surface oxydée. Nous avons donc cherché à observer l'impact de la température du substrat sur la croissance des gouttelettes de Ga. Pour commencer, les substrats de Si dégraissés et recouverts de la couche d'oxyde sont introduits dans le réacteur MBE. Ensuite, le Ga est déposé avec un flux de 0,3 MC/s pendant 10 s de façon à avoir l'équivalent de 3 MC ( $\simeq 1$  nm) à des températures de substrat entre 200 et 600 °C. Un dépôt épais de Ga (100 nm) a aussi été réalisé pour servir de référence pour la photoémission. Après refroidissement du four, les échantillons sont immédiatement transférés sous UHV dans la chambre d'analyse XPS. Les analyses de microscopie AFM sont effectuées *ex situ*.

### 2.5.1 Densité et taille des gouttelettes

La figure 2.5 montre les images AFM de la série d'échantillons. À partir de celles-ci, le diamètre, la hauteur et la densité des gouttelettes sont déterminées. À faible température de substrat (200 °C), la densité de gouttelettes est très

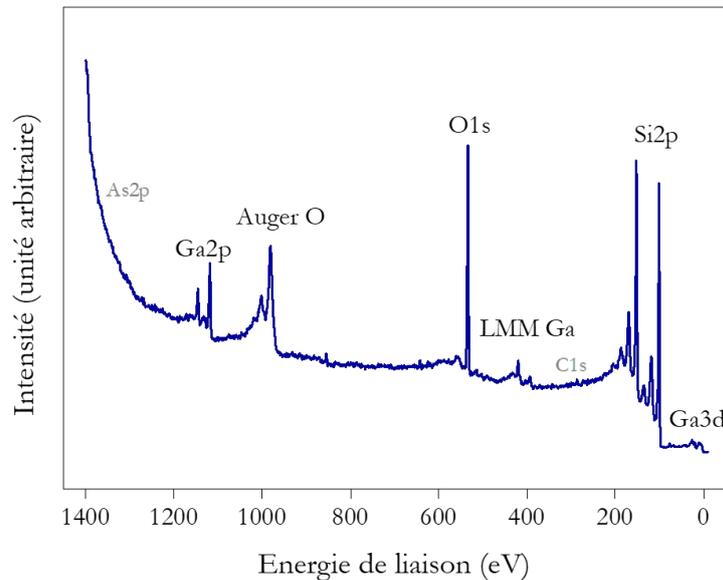


**Figure 2.5** – (a) Images AFM de 3 MC de Ga sur SiO<sub>2</sub> / Si(111) déposées à une température de substrat de 200 à 550 °C ; (b) densité et taille des gouttelettes mesurées à partir des images AFM.

élevée et leur diamètre faible : elles forment une pseudo-couche. Lorsque la température augmente, les gouttelettes sont de plus en plus grosses et dispersées. À partir de 500 °C, les gouttelettes diminuent de taille et leur densité est très faible, voire nulle à 550 °C. Si à basse température la diffusion des adatoms de Ga est limitée entraînant donc la formation d'une forte densité de gouttelettes, inversement, à plus haute température la diffusion est favorisée conduisant à une diminution de la surface recouverte du substrat mais par des amas plus gros. De 200 à 450 °C cette tendance est vérifiée. À partir de 500 °C, les effets de ré-évaporation prédominent et le taux de collage chute<sup>51,52</sup>.

## 2.5.2 Physico-chimie des gouttelettes

Comme vu précédemment, nous utilisons principalement le niveau de cœur Ga2p pour l'analyse XPS puisque sa section efficace est assez élevée pour per-

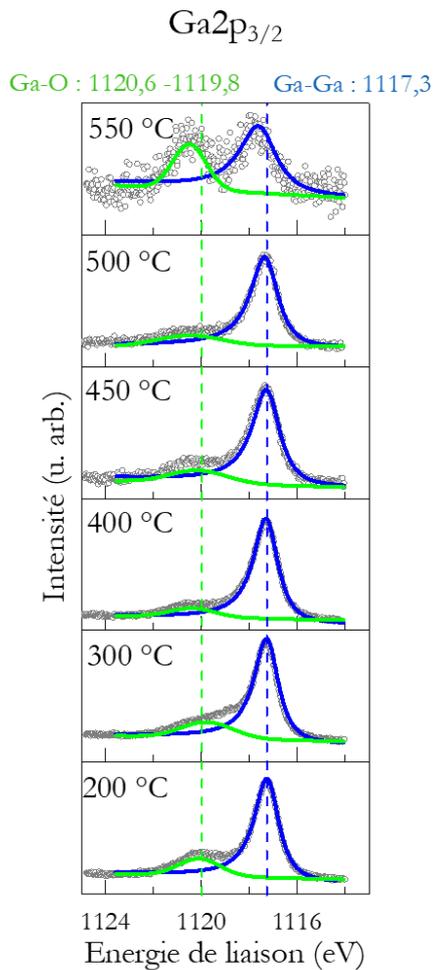


**Figure 2.6** – Spectre général d’un dépôt de 3 MC de Ga à 450 °C.

mettre d’analyser de très faibles quantités de Ga. Les différents degrés d’oxydation du Ga sont représentés par un seul large pic car la résolution n’est pas suffisante pour les distinguer. Le spectre global de l’échantillon réalisé à 450 °C est présenté en figure 2.6 en guise d’exemple.

*Remarque* : Il est important de souligner que de l’arsenic est présent en grande quantité dans le réacteur MBE utilisé puisque celui-ci est notamment utilisé pour la réalisation des nanofils de GaAs. Par conséquent, lorsque la température du substrat dépasse 500 °C, de l’As peut se désorber des parois du réacteur et venir contaminer nos échantillons. La section efficace étant faible pour As3d, si le pic est observable sur le spectre XPS alors la contamination n’est pas négligeable et altère l’interprétation des spectres. C’est pourquoi l’analyse des spectres des échantillons réalisés à 600 °C n’a pas pu être effectuée. De manière générale, les pics As3d, As2p et As<sub>LMM</sub> sont systématiquement contrôlés afin de vérifier la présence d’As.

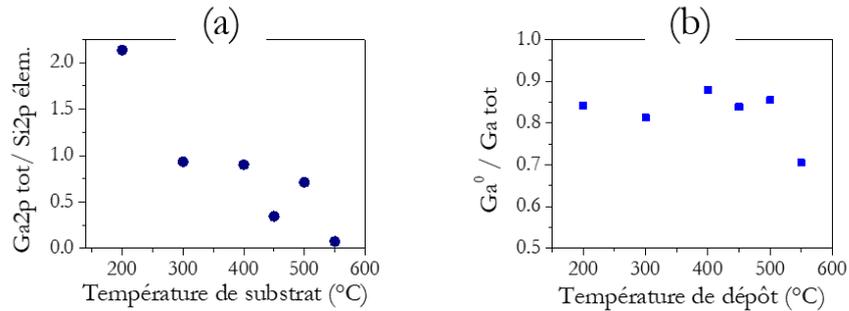
Le niveau Ga2p<sub>3/2</sub> est tracé et résolu pour chaque échantillon dans la figure 2.7. La présence d’une composante Ga-O (1120,3 eV) en plus de Ga-Ga (1117,6 eV) bien que le dépôt et l’analyse XPS aient été réalisés sous UHV, signifie que lors du dépôt une partie du Ga réagit avec l’oxygène de la silice quelle que soit la température du substrat. Entre 200 et 500 °C, la composante métallique reste largement majoritaire devant l’oxyde. Ce n’est qu’à partir de 550 °C que le rapport s’inverse (figure 2.8b.), sachant qu’à cette température le quantité totale



**Figure 2.7** – Niveau de cœur Ga2p<sub>3/2</sub> de 3 MC de Ga sur SiO<sub>2</sub>/Si(111) à des températures de substrat de 200 à 550 °C, résolu par une fonction de Doniach-Sunjić pour Ga<sup>0</sup> (en bleu) et une fonction de Voigt pour les oxydes (en vert), les spectres ne sont pas normalisés.

de Ga est extrêmement faible. L'intégrale du pic total de Ga2p<sub>3/2</sub> rapportée à celle de Si2p indique que le taux de Ga total présent à la surface est de plus en plus faible avec l'augmentation de la température (voir figure 2.8a.). Ce résultat est en total accord avec les résultats AFM montrés en fig 2.5 où la densité des gouttelettes diminue avec la température. De plus, à 550 °C, les deux composantes, métallique et oxyde, sont légèrement décalées de 0,4 eV vers les hautes énergies de liaison, ce qui tend à indiquer un état chimique différent. Ce point est discuté dans la section suivante. Les niveaux de cœur O1s et la composante SiO<sub>2</sub> de Si2p ne varient pas significativement d'un échantillon à un autre, ce qui signifie que la perte en oxygène de la silice est très faible.

Finalement, à 550 °C, l'XPS détecte toujours un signal de Ga alors que nous ne pouvons pas observer d'îlots en AFM. Cette différence peut être expliquée parce que la zone sondée par les deux méthodes est plus grande en XPS qu'en



**Figure 2.8** – Graphes représentant, pour 3 MC de Ga déposées, (a) l'évolution de l'air totale de Ga2p par rapport à l'air de Si élémentaire de Si2p (substrat) en fonction de la température de substrat, et (b) proportion de Ga<sup>0</sup> par rapport à Ga total en fonction de la température de substrat.

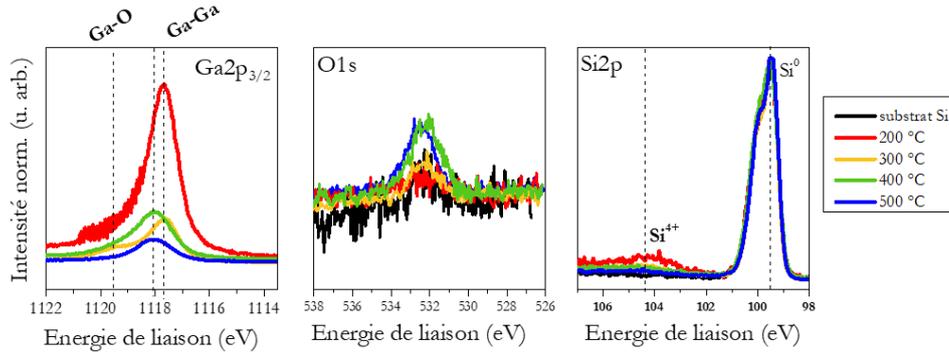
AFM, ou bien parce que le Ga oxydé serait répandu uniformément à la surface, ou encore que le le Ga aurait diffusé dans la couche de silice.

### Étude sur Si(111) sans silice

Dans un second temps, nous avons réalisé la même étude sur des substrats de Si où la couche d'oxyde est éliminée. Dans le cas de ce substrat dit « nu », un traitement chimique à base d'acide fluorhydrique (HF) dilué dans de l'eau a été réalisé pour graver la silice. Il agit comme une base de Lewis sur la silice et forme du  $\text{SiF}_6^{2-}$  en rejetant des ions hydroniums ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), les anions étant sous forme liquide ils restent dans la solution et la surface Si est alors entièrement désoxydée. Les substrats ainsi nettoyés sont ensuite rapidement introduits sous UHV dans le réacteur MBE pour y déposer le Ga. Toutefois, les spectres XPS (figure 2.9) révèlent que la silice n'a pas été entièrement éliminée sur chaque échantillon. Il reste une faible quantité d'oxygène à la surface du substrat, donc soit l'oxyde n'a pas été complètement réduit, soit un nouvel oxyde natif s'est formé avant la mise sous UHV du substrat. Néanmoins, nous pouvons observer que la quantité de Ga présente à la surface diminue de la même manière que précédemment avec la température.

L'asymétrie de Ga2p pour le dépôt à 200 °C signifie que le Ga est très majoritairement métallique. Pour les dépôts à 300 °C, Ga2p possède une composante oxydée. Donc même avec une très petite quantité d'oxygène, les adatoms de Ga vont s'oxyder. La position en énergie de Ga2p des dépôts à 400 °C et 500 °C est légèrement décalée (+0,4 eV) de celle pour le Ga élémentaire de la même manière que pour le dépôt à 550 °C sur SiO<sub>2</sub>/Si(111) dans l'expérience précé-

dente.



**Figure 2.9** – Niveaux de cœur  $\text{Ga}2p_{3/2}$ ,  $\text{Si}2p$  et  $\text{O}1s$  de dépôt de 3 MC Ga à différentes températures de substrat sur  $\text{Si}(111)$  traité HF (spectres normalisés sur  $\text{Si}^0$ ).

### Bilan sur la température de substrat

En résumé, la température du substrat contrôle largement la densité et la morphologie des gouttelettes. Cette série d'échantillons nous a permis de constater que le Ga s'oxyde en réagissant avec l'oxygène de  $\text{SiO}_2$ . Cependant si la température n'est pas trop élevée il est possible de conserver une grande partie de Ga à un état métallique. Cependant, lors du dépôt à 550 °C, le Ga métallique en très faible quantité change d'environnement, ceci est visible par un décalage en énergie de liaison.

## 2.6 Vers la croissance de nanofils

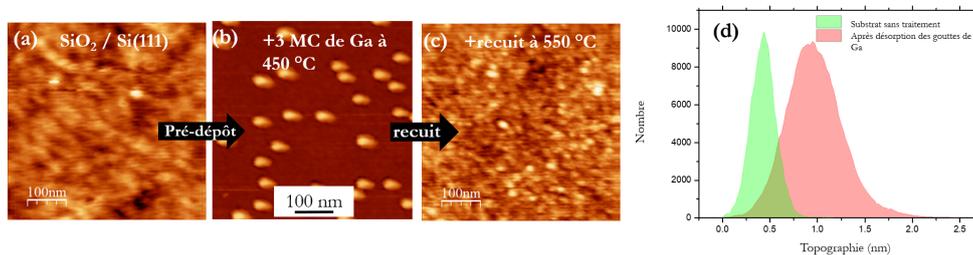
Dans cette section, l'objectif est de reproduire les conditions de croissance, étape par étape, des nanofils de GaAs utilisées dans l'équipe<sup>53,54</sup>. Comme nous l'avons constaté dans l'étude précédente (section 2.5), un dépôt de Ga à 450 °C apparaît comme un bon compromis entre un taux suffisant de collage du Ga, une proportion de Ga oxydé faible et une densité de gouttelettes contrôlée. Une première étude (2.6.1) porte sur le recuit succédant au pré-dépôt de Ga à 450 °C sur  $\text{SiO}_2 / \text{Si}(111)$ . Ce recuit, effectué aux alentours de 550 °C, correspond à la température utilisée pour la croissance des nanofils de GaAs. A l'issue de cette expérience, nous avons constaté qu'un oxyde de Ga est toujours présent à la surface du substrat. Ensuite, lors de la croissances des nanofils, les caches de

Ga et d'As sont ouverts simultanément. Le Ga est sous forme de flux atomique alors que l'As est sous forme de gaz. Dans la deuxième étude (2.6.2), nous avons re-déposé du Ga après le recuit pour recréer cet effet et pour déterminer l'impact sur l'oxyde. Effectivement, il est possible que l'apport en Ga déplace l'équilibre de l'oxyde<sup>55</sup>. Enfin, la troisième étude (2.6.3) porte sur la croissance des nanofils de GaAs, eux-mêmes.

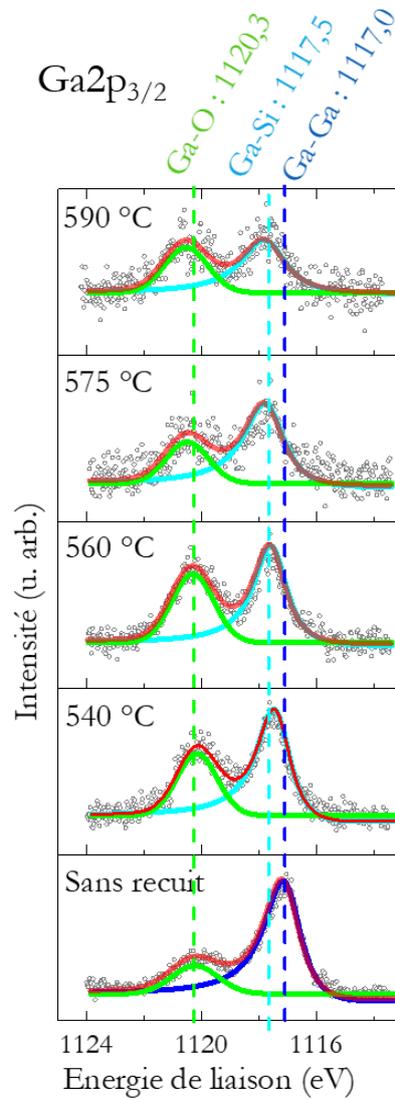
### 2.6.1 Recuit après dépôt des gouttelettes

Les recuits ont été réalisés entre 500 et 600 °C : la température est augmentée, après le pré-dépôt de Ga à 450 °C, avec une rampe d'environ 5 °C/min. Le temps de recuit a été fixé à 2 min et chaque expérience correspond à un nouvel échantillon (recuit non cumulatif).

Les images AFM de cette série d'échantillons montrent que les gouttelettes de Ga se désorbent plus ou moins en fonction de la température du recuit : plus la température est élevée, plus la désorption des gouttelettes est élevée. La figure 2.10 montre l'exemple du recuit à 550 °C. À l'origine le substrat de SiO<sub>2</sub>/Si(111) est légèrement rugueux (~ 0,5 nm). Le dépôt de Ga conduit à la formation de gouttelettes, et après le recuit à 550 °C la majorité des gouttelettes ont disparu mais l'échantillon a une rugosité plus élevée que le substrat seul (~1 nm) Dans une étude récente utilisant l'AFM avec une pointe conductrice, Tauchnitz *et al.*<sup>35</sup> ont montré la formation de nano-trous induits par la désorption des gouttelettes de Ga. Ces trous n'ont pas été observés clairement dans nos images AFM : soit en raison de l'oxydation rapide de l'échantillon lors de l'exposition à l'air, soit à cause d'une résolution latérale insuffisante. Mais certaines gouttelettes de très petite taille sont encore visibles à la surface.



**Figure 2.10** – Images AFM (a) d'un substrat de Si(111) recouvert de silice et (b) d'un dépôt de 3 MC de Ga à 450 °C sur ce substrat, (c) d'un dépôt de 3 MC de Ga à 450 °C suivi d'un recuit à 550 °C; (d) topographie de la surface du substrat SiO<sub>2</sub>/Si(111) (en vert) et de l'échantillon après recuit (en rouge).

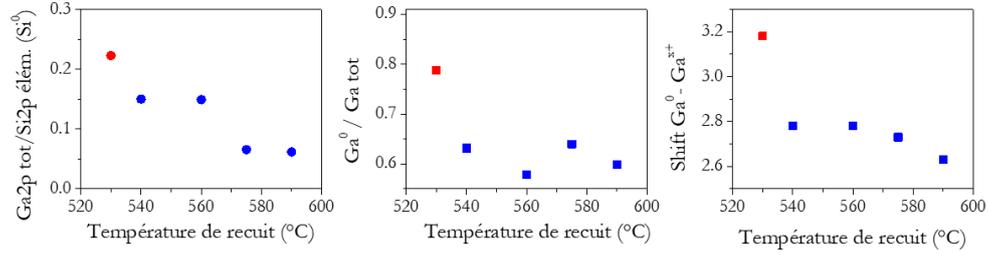


**Figure 2.11** – Niveau de cœur Ga<sub>2</sub>p<sub>3/2</sub> de 3 MC de Ga déposées à 450 °C recuites entre 540 et 590 °C : Ga-Ga en bleu, Ga-O en vert, Ga-Si en cyan, la somme des composantes est en rouge. (spectres non-normalisés)

Les spectres XPS de  $\text{Ga}_{3/2}$  pour différentes température de recuit sont tracés en figure 2.11. Comme dans l'expérience précédente, le pic est résolu en deux composantes. Le bruit élevé sur les spectres est dû à la très faible quantité de matière détectée à la surface. Le pic de l'As est absent, ce qui signifie qu'il n'y a pas eu de pollution dans la chambre MBE due à la désorption d'As aux températures employées. Le rapport de l'aire totale du pic  $\text{Ga}_{2p_{3/2}}$  sur l'aire de  $\text{Si}_{2p}$  métallique (Si volumique), celui entre l'aire de la composante  $\text{Ga}^0$  sur l'aire totale de Ga, ainsi que le décalage entre le pic de  $\text{Ga}^0$  et le pic de Ga oxydé sont reportés sur la figure 2.12.  $\text{Si}_{2p}$  du Si volumique est utilisé comme référence pour l'intensité car on considère que la quantité sondée ne varie pas d'un échantillon à l'autre.

Une partie du Ga désorbe pendant le recuit : plus la température est élevée, plus le taux de désorption est élevé. Par ailleurs, la contribution de la composante oxydée dans  $\text{Ga}_{2p_{3/2}}$  est supérieure à celle du  $\text{Ga}^0$  pour tous les échantillons recuits, contrairement à l'échantillon de référence non recuit. Pour des recuits au-dessous de 540 °C (spectres non montrés) les deux composantes ont la même énergie de liaison qu'avant le recuit, tandis qu'au-dessus de 540 °C la composante attribuée au Ga élémentaire (Ga-Ga) est progressivement déplacée jusqu'à 0,6 eV vers une énergie de liaison plus élevée (voir figure 2.11). Il convient de noter que ce déplacement chimique ne peut être attribué à GaAs provenant d'une contamination par As, car aucun niveau de cœur d'As ou le pic Auger LMM n'ont été détectés par XPS. L'asymétrie du pic tend à montrer que le Ga conserve un état métallique, toutefois cette asymétrie pourrait aussi être liée à l'apparition d'une nouvelle composante. À ce stade, il devient hasardeux de conclure précisément sur l'état du Ga. À cet égard, la largeur à mi-hauteur de cette composante augmente avec la température, ce qui indique une interaction chimique plus complexe entre Ga et le substrat de Si. En particulier, la solubilité croissante du Si dans le Ga liquide avec la température pourrait être une raison<sup>56</sup>.

Dans la partie 2.4, nous avons vu qu'un jet atomique de Ga est capable de réduire complètement la silice à une température de 750 °C. À partir de cette donnée et de nos résultats, nous pouvons en déduire que les gouttelettes liquides de Ga réduisent localement la silice à une température plus basse (environ 550 °C thermocouple, donc environ 610 °C température réelle) : l'état liquide et métallique du Ga permettrait la diminution de la température de réaction. Dans un article de 2016<sup>57</sup>, l'équipe de Fontcuberta observe des trous dans la silice après un simple chauffage autour de 630 °C pendant 30 min. Elle démontre aussi qu'avec différents dépôts de Ga, la densité de trous correspond à celle des gouttes. Le Ga n'est donc pas absolument nécessaire pour former les trous mais



**Figure 2.12** – Graphes, en fonction de la température de recuit de dépôt de 3 MC de Ga déposées à 450 °C, représentant : (a) l'évolution du taux de Ga à la surface de l'échantillon (comparé à Si du substrat), (b) l'évolution de la proportion du Ga élémentaire par rapport au Ga total, et (c) le décalage en énergie de liaison de la composante oxydée (Ga<sup>x+</sup>) par rapport au Ga élémentaire (Ga<sup>0</sup>).

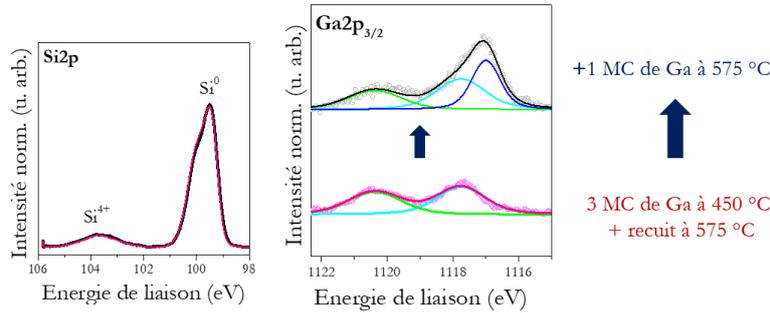
il l'est pour contrôler leur taille et leur densité.

En résumé, nos résultats sont compatibles avec deux mécanismes : lors du recuit des gouttelettes, celles-ci percent des nano-trous dans la couche de surface SiO<sub>2</sub> par réaction d'oxydo-réduction et la plupart du Ga se désorbe. Le déplacement du pic Ga<sub>2p</sub> métallique au-dessus de 540 °C apparaît comme une signature XPS de la formation des nano-trous lorsque le Ga restant atteint le substrat Si et qu'une liaison Ga-Si se forme.

## 2.6.2 Dépôt de Ga après recuit

Nous nous sommes interrogés sur l'impact de la présence de Ga oxydé sur le début de croissance des nanofils. Pour cela, après le recuit des gouttelettes, un deuxième dépôt de Ga de 2 s à la même température (575 °C) a été effectué reproduisant le processus d'ouverture de la cellule de Ga au moment de la croissance des nanofils. On s'attend, comme Wasilewski<sup>55</sup> l'a montré, à ce que le Ga réagisse avec l'oxyde de Ga déjà présent (probablement Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) pour former un oxyde moins stable Ga<sub>2</sub>O qui lui désorberait.

Le spectre de Ga<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> est en figure 2.13. La première courbe, correspondant au dépôt de 3 MC de Ga à 450 °C suivi d'un recuit à 575 °C, montre le même résultat que précédemment (voir figure 2.11), c'est à dire, une composante de Ga oxydé (en vert) et une composante correspondant à l'interaction entre Ga et Si (en cyan). À l'ajout d'une monocouche de Ga à 575 °C, les mêmes composantes sont présentes auxquelles s'ajoute une composante correspondant à l'interaction Ga-Ga (en bleu). Cela signifie que le nouveau dépôt de Ga conduit de nouveau à la formation de gouttelettes métalliques et non, comme on l'attendait, à la



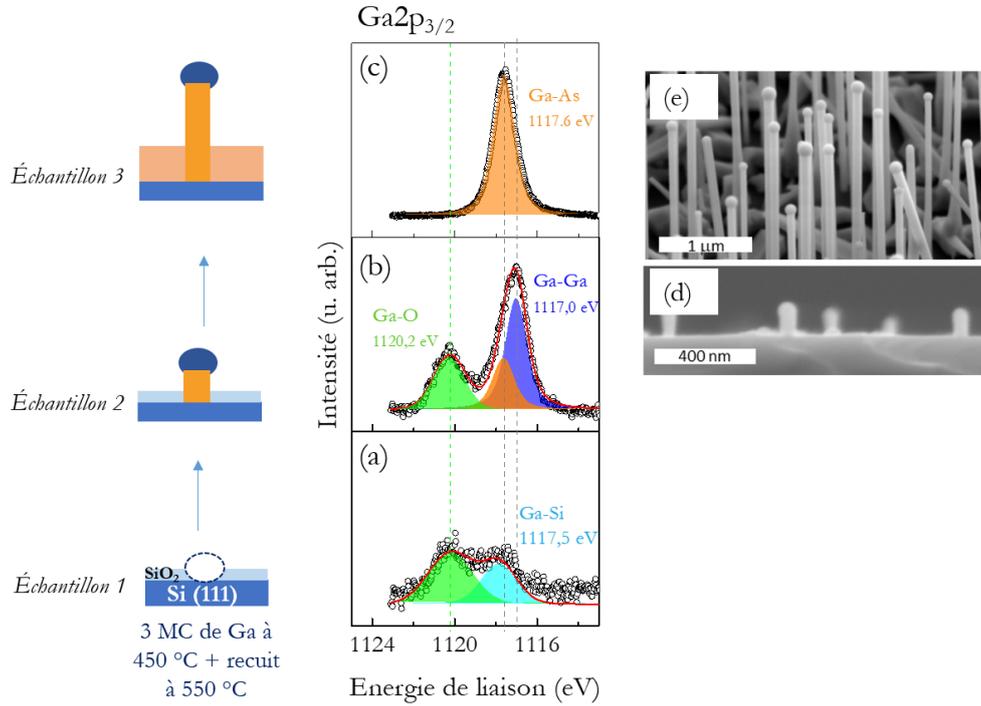
**Figure 2.13** – Niveaux de cœur  $\text{Ga}2p_{3/2}$  et  $\text{Si}2p$  pour un dépôt de 3 MC à 450 °C suivi d’un recuit à 575 °C (en rose) suivi d’un nouveau dépôt de 1 MC de Ga à 575 °C (en noir) ; Ga-Si en cyan, Ga-O en vert et Ga-Ga en bleu. (spectres sont normalisés par rapport à  $\text{Si}^0$ ).

réduction de l’oxyde de Ga. De plus, on peut penser que les trous modifient le collage du Ga à une température élevée.

### 2.6.3 Croissance de nanofils

Pour finir, nous avons fait croître des nanofils de GaAs avec un pré-dépôt de 1 MC de Ga à 450 °C suivi d’un recuit à 550 °C afin de déterminer l’impact de l’oxyde de Ga sur la croissance. Ces conditions correspondent à celles utilisées dans l’équipe H&N pour la croissance effective des nanofils de GaAs. Trois échantillons ont été fabriqués : l’échantillon 1 est le même que précédemment étudié, c’est-à-dire, un dépôt de Ga sur  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  à 450 °C suivi d’un recuit à 550 °C. Sur l’échantillon 2, des nanofils très courts ont crû pendant 1 min et 20 s à 550 °C afin d’analyser les premières étapes de la croissance du nanofil. Sur l’échantillon 3, des nanofils plus longs ont crû pendant 35 minutes dans les mêmes conditions. Dans les deux cas, les flux de Ga et d’As ont été respectivement fixés à 1,4 Å/s et 3,2 Å/s (en unités de taux de croissance équivalent des couches de GaAs 2D mesurées par des oscillations RHEED sur substrat de GaAs<sup>58</sup>), correspondant à un rapport V/III égal à un ratio de flux de 2,3. L’As envoyé dans le réacteur MBE est sous forme  $\text{As}_4$  : il s’agit d’une atmosphère d’As contrairement au Ga qui est sous forme de flux moléculaire.

Des images réalisées par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) des échantillons 2 et 3 sont montrées sur la figure 2.14. À partir de ces images, la longueur estimée des nanofils est de, respectivement,  $(76 \pm 19)$  nm et de  $(3,1 \pm 0,5)$   $\mu\text{m}$ . À noter que la gouttelette de Ga est toujours observée à la pointe des nanofils pour les deux échantillons 2 et 3 car l’obturateur d’As a

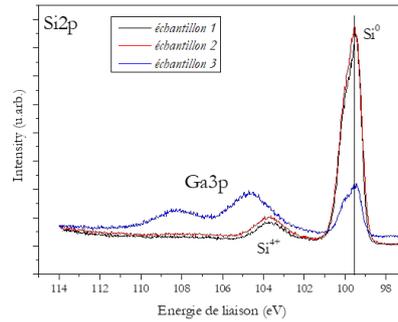


**Figure 2.14** – Niveau de cœur Ga2p<sub>3/2</sub> (a) de gouttelettes de Ga déposées à 450 °C sur SiO<sub>2</sub> / Si(111) puis recuites à 550 °C (*échantillon 1*), (b) de nanofils de GaAs très courts crûs à 550 °C (*échantillon 2*), (c) de nanofils de GaAs longs crûs à 550 °C (*échantillon 3*); images MEB (d) des nanofils très courts et (e) des nanofils longs. (spectres non-normalisés)

été volontairement fermé pendant le refroidissement juste après la fin de la croissance des nanofils et donc avant que les gouttelettes de Ga puissent être consommées. De plus, une couche de GaAs faite d'îlots de GaAs ayant coalescé est visible entre les nanofils pour l'*échantillon 3* en raison du temps de croissance très long, ce qui n'est pas le cas pour l'*échantillon 2*.

La composante du Si<sup>0</sup> sur Si2p peut encore être utilisée comme référence en énergie de liaison car les nanofils et îlots de GaAs ne sont pas suffisamment denses pour écranter complètement le substrat (figure 2.15). Par ailleurs, entre l'*échantillon 1* et l'*échantillon 2*, il n'y a pas de différence sur le pic de SiO<sub>2</sub>. Pour l'*échantillon 3*, le pic Ga3p est présent car le Ga est en très grande quantité.

Les niveaux de cœur de Ga2p<sub>3/2</sub> sont reportés sur la figure 2.14. L'*échantillon 1* affiche les mêmes résultats que précédemment décrits : le décalage de la composante Ga-Ga attribuée à l'interaction Ga / Si. Pour l'*échantillon 2* avec des nanofils courts, trois composantes sont détectées et attribuées à Ga-O, Ga-As et Ga-Ga. Le pic Ga-Si n'est plus visible car les contributions Ga-As et Ga-Ga



**Figure 2.15** – Niveaux de cœur Si2p et Ga3p de gouttelettes de Ga déposées à 450 °C sur SiO<sub>2</sub> / Si(111) puis recuites à 550 °C (*échantillon 1*), des nanofils de GaAs très courts crûs à 550 °C (*échantillon 2*) et des nanofils de GaAs longs crûs à 550 °C (*échantillon 3*) (spectres non-normalisés)

dominant. La composante Ga-Ga provient des gouttelettes de Ga présentes au sommet des nanofils alors que la composante Ga-As provient des îlots et des nanofils de GaAs. La composante Ga-O coexiste avec les composantes Ga-As et Ga-Ga. Pour l'*échantillon 3*, un seul pic intense est visible et donc attribué à Ga-As des îlots et des nanofils de GaAs. Bien que les gouttelettes de Ga soient encore visibles aux extrémités des nanofils sur les images MEB, leur contribution XPS n'est pas détectée. De la même manière, il n'est pas possible de voir Ga-O. Il convient de noter que la composante Ga-Si apparaît à la même position que Ga-As. Comme aucun pic relatif à l'As n'est détecté pour l'*échantillon 1*, la contribution est attribuée à Ga-Si.

De ces résultats, nous pouvons conclure que même si l'oxyde de Ga est toujours présent au début de la croissance des nanofils, il ne semble pas inhiber leur croissance.

## 2.7 Conclusion

Tout au long de la croissance VLS des nanofils de GaAs dans un réacteur MBE, la température du substrat est un paramètre clé. Premièrement, lors du dépôt initial de Ga, elle intervient dans la taille et la densité des gouttelettes en raison d'un équilibre entre diffusion et désorption des adatoms de Ga. Deuxièmement, elle est un des facteurs qui jouent dans la réaction d'oxydation de Ga en Ga<sub>2</sub>O par réduction de SiO<sub>2</sub> en SiO. En effet, une température de recuit supérieure à 540 °C favorise la réaction. Ga<sub>2</sub>O et SiO, étant tous deux volatils à relativement basse température, ils ne restent pas à la surface de l'échantillon. Cette réaction intervient localement et permet aux gouttelettes de percer des

Niveaux de cœur	Liaison chimique	Énergie de liaison (eV)
Ga2p <sub>3/2</sub>	Ga-Ga	1117,3
	Ga-O	1119,3 (via SiO <sub>2</sub> )
		1119,7 (à l'air)
	Ga-Si	1117,7 - 1117,9
	Ga-As	1117,9
Ga3d <sub>5/2</sub>	Ga-Ga	18,75
	Ga-O	~20 (via SiO <sub>2</sub> )
		21,15 (à l'air)
Si2p <sub>3/2</sub>	Ga-As	19,4
	Si-Si	99,5
	Si-O	~103,3

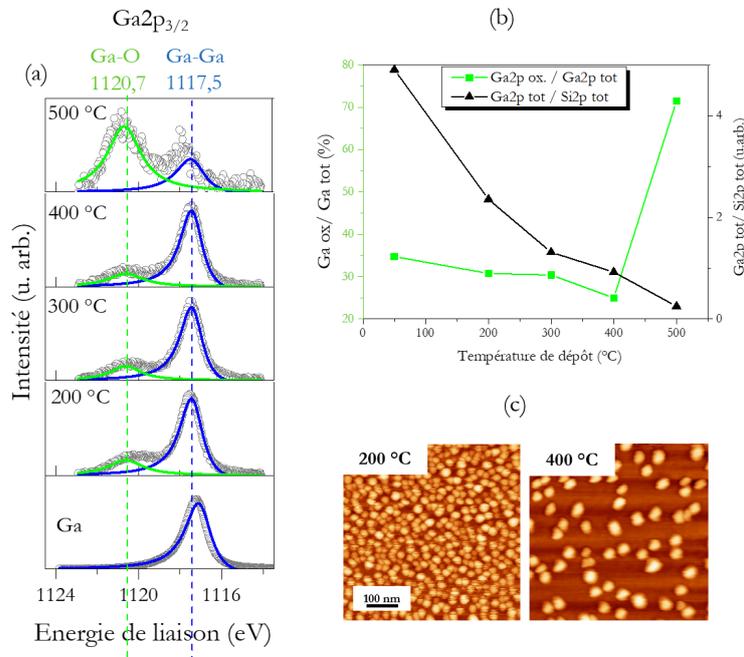
**Tableau 2.3** – Énergies de liaison mesurées, à partir de la position fixée de Si2p à 99,5 eV, des niveaux de cœur Ga2p, Ga3d et Si2p avec une précision de 0,1 eV.

trous dans la silice et ainsi d'atteindre le substrat de Si(111). La formation de trous à la surface du substrat SiO<sub>2</sub> / Si(111) va ainsi favoriser la croissance de nanofils en épitaxie.

L'élévation de la température du substrat favorise la formation de trous dans la silice mais aussi la désorption d'une grande partie des gouttelettes de Ga. Le Ga restant est en contact avec le Si volumique au fond des trous si bien que ces trous deviennent des sites de nucléation pour la re-formation des gouttelettes de Ga nécessaire au mécanisme VLS et localise la croissance épitaxiée des nanofils. Par ailleurs, nous avons constaté la formation d'un oxyde de Ga stable dès la formation des gouttes même à basses températures de dépôt. Il est présent même au moment de la croissance des nanofils. Ce pourrait être un alliage Ga-Si-O lié à la diffusion des atomes de Ga dans la couche de SiO<sub>2</sub>. Il serait intéressant de déterminer la composition de cet alliage et sa localisation sur l'échantillon.

L'interaction chimique ayant lieu à la surface de l'échantillon dépend du type de silice formée sur le substrat. Dans ce sens, nous avons fait trois expériences complémentaires décrites dans les annexes : la première porte sur le changement de type de silice via le changement d'orientation du substrat, et la deuxième concerne la diffusion de l'oxygène en augmentant progressivement l'épaisseur du Ga déposé. La dernière concerne une analyse réalisé au synchrotron SOLEIL sur la ligne TEMPO.

## ANNEXES

Annexe 1 : Ga sur substrat de SiO<sub>2</sub>/Si(001)

**Figure 2.16** – Série d'échantillons de 3MC de Ga déposées sur SiO<sub>2</sub>/Si(001) à différentes températures de substrat : (a) Spectres XPS du niveau de cœur Ga2p<sub>3/2</sub> pour des températures allant de la température ambiante à 500 °C ainsi que pour un dépôt très épais de Ga à la température ambiante (~ 100 nm). Ils sont décomposés en deux composantes : Doniach-Sunjic en bleu pour la liaison Ga-Ga (Ga<sup>0</sup>) et Voigt en vert pour la liaison Ga-O ; (b) Évolution de la quantité de Ga totale (en noir) et de la quantité de Ga oxydé (en vert) à la surface de l'échantillon en fonction de la température de substrat ; et (c) images AFM des dépôts réalisés à 200 °C et 400 °C dont la taille moyenne des gouttes est, respectivement, de 7 nm de hauteur et 25 nm de diamètre, et 14 nm de hauteur et 50 nm de diamètre.

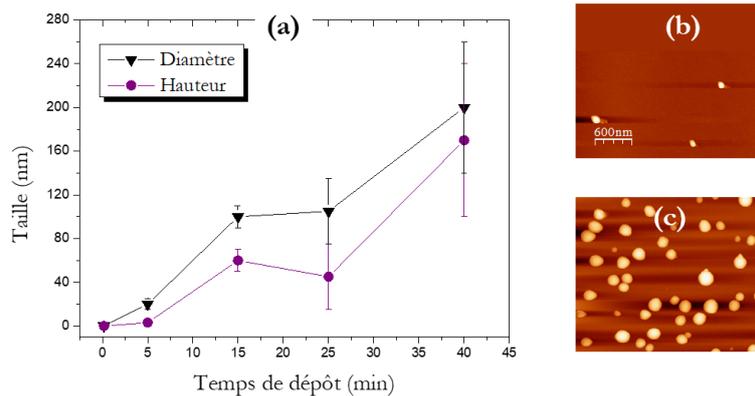
Une expérience de dépôt de Ga à différentes températures de substrat a aussi été réalisée sur substrat de SiO<sub>2</sub>/Si(001) (figure 2.16) puisque selon l'orientation de Si, la silice n'est pas identique. Si les tailles des gouttelettes (diamètre et hauteur) sont relativement proches pour les deux orientations du substrat de Si, leur densité est globalement plus élevée pour le substrat Si(111) que pour le substrat (100). En comparant les résultats XPS sur les deux types de substrats (voir figure 2.7 pour le substrat Si(111)), on constate que l'oxyde de Ga se forme

en légèrement plus faible quantité sur un substrat orienté (111) que (001). Dans le cas des substrats (001), l'analyse du niveau de cœur Ga2p montre que l'oxyde de Ga formé est situé à 3,2 eV de Ga<sup>0</sup>, cette valeur n'était que de 2,5 eV sur Si(111). Que ce soit pour les substrats de Si d'orientation (111) ou (001), la position de l'oxyde reste plus ou moins constante en fonction de la température de substrat montrant que le degré d'oxydation du Ga dépend plutôt de la silice que de la température du substrat au moment du dépôt. La plupart des études sur les oxydes de Ga porte sur le niveau de cœur Ga3d<sup>59-61</sup> et non sur Ga2p, excepté dans le papier de Cossu<sup>62</sup> où ils trouvent Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 2 eV de Ga<sup>0</sup>. On peut donc en déduire l'oxyde de Ga formé dans nos échantillons est plus proche d'un silicate de Ga "Ga<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>O<sub>z</sub>". Une partie du Ga serait alors dans la couche de silice et ne perturberait pas la croissance des nanofils. La différence entre les deux substrats peut s'expliquer par une meilleure stabilité de la silice sur Si(001) et donc par une migration plus faible de l'oxygène sur Si(001) que sur Si(111).

## Annexe 2 : Variation de la quantité de Ga sur Si(111)

Dans cette partie, nous déposons une quantité variable de Ga sur les substrats SiO<sub>2</sub> / Si(111) à la température de substrat de 550 °C. L'objectif est d'approfondir les connaissances sur l'oxyde de Ga. Comme nous l'avons vu précédemment le Ga ne colle quasiment pas à cette température. La vitesse de dépôt utilisée est toujours de 0,3 MC/s et les durées de dépôt vont de 10s (équivalent à  $\simeq 1$  nm en film mince) à 40 min (équivalent à  $\simeq 240$  nm).

D'après les images AFM de cette série d'échantillons (figure 2.17), même après 40 min de dépôt la surface est toujours composée d'îlots bien distincts. Comme prévu, la quantité de Ga pour des temps de dépôt très courts est très faible. Ce n'est qu'à partir de 10 min que les îlots sont observables mais leur répartition est inhomogène. Leur diamètre et leur hauteur augmentent avec le temps de dépôt puisque le taux de diffusion est très élevée à cette température.



**Figure 2.17** – (a) Graphique représentant l'évolution de la hauteur et du diamètre des gouttelettes mesurés par AFM en fonction de la durée de dépôt de Ga effectué à 550 °C, et images AFM (b) du dépôt de 25 min et (c) 40 min.

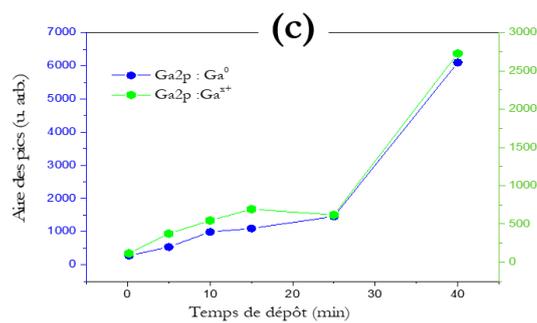
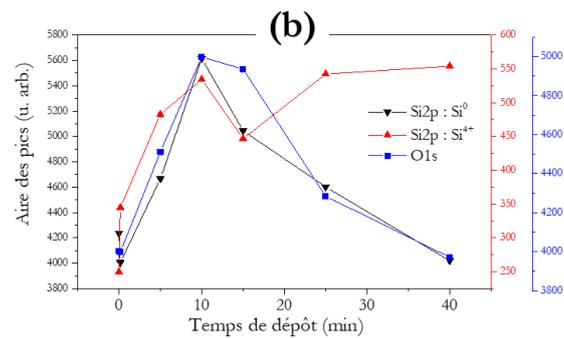
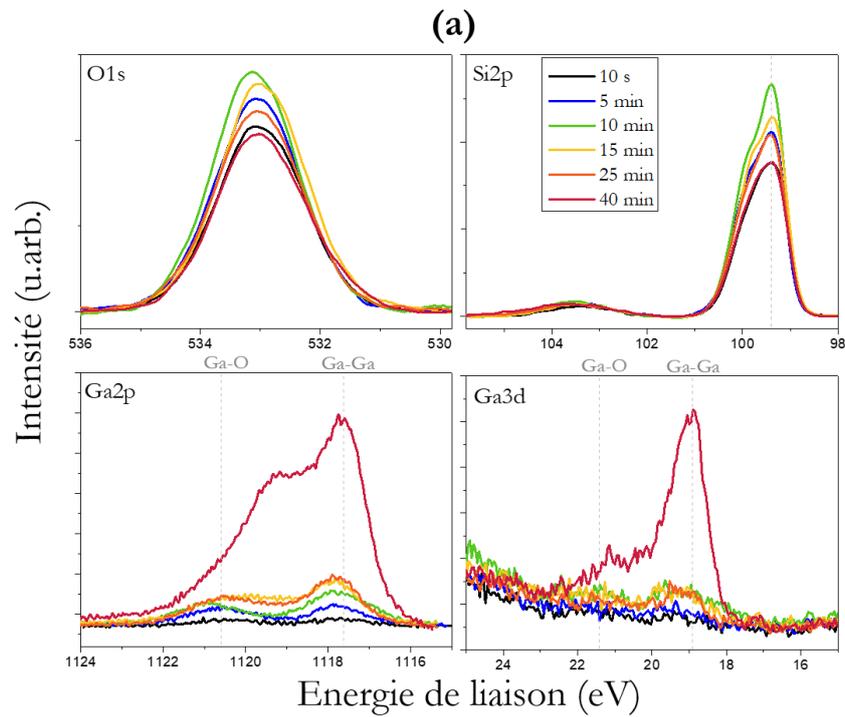
En XPS, la présence du pic Si2p (figure 2.18) pour tous les échantillons révèle que la surface entre les gouttelettes n'est pas complètement recouverte d'une couche épaisse. Les gouttelettes atteignent des hauteurs de plusieurs dizaines de nanomètres dès 10 min, donc le signal observé en XPS reflète surtout la surface des gouttelettes et les espaces entre elles. L'analyse XPS doit donc prendre en compte les effets combinés de la profondeur d'analyse en photoémission et du démouillage du Ga. Contrairement aux autres études dans ce chapitre, il n'est pas possible de considérer Si<sup>0</sup> de Si2p comme constant pour tous les échantillons de la série puisque la quantité de Ga déposée est trop élevée. Les spectres XPS ne sont donc pas normalisés ce qui signifie qu'on ne peut s'affranchir de l'erreur

sur l'intensité due à la mise en place de l'échantillon. Toutefois on peut estimer que la variation d'intensité provient majoritairement du signal en soi et non de la variation de la focalisation d'un échantillon à l'autre.

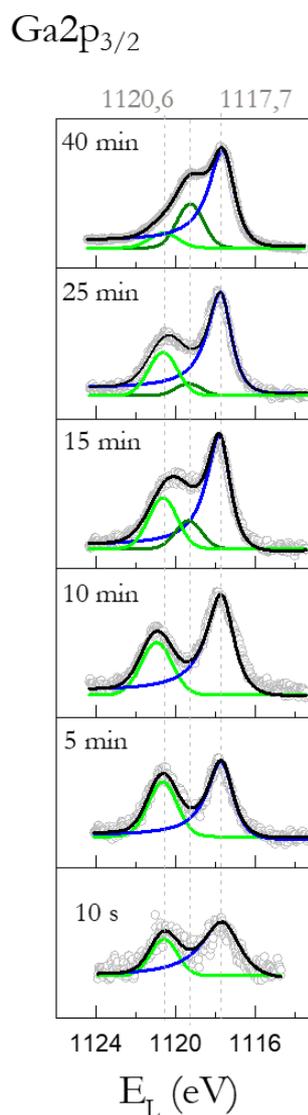
Les niveaux de cœur Si2p, Ga2p, Ga3d et O1s tracés figure 2.18 apportent les informations suivantes :

- Le pic Si2p correspondant à l'oxyde SiO<sub>2</sub> (~103,5 eV) n'évolue pas suffisamment pour en déduire un quelconque changement, de même pour O1s : quoi qu'il en soit la température n'est pas suffisamment élevée pour réduire significativement la couche d'oxyde.
- L'aire totale du pic Ga2p montre que la quantité de Ga augmente plus ou moins linéairement avec le temps jusqu'à 25 min. Pour 40 min, il y a une augmentation importante du Ga déposé : une couche plus épaisse (mais inférieure à la profondeur d'analyse) de Ga recouvre le substrat entre les gouttes et limite la désorption du Ga.
- La proportion de Ga élémentaire par rapport au Ga oxydé reste similaire pour tous les échantillons : l'oxyde doit probablement être réparti sur ou dans la silice
- La proportion de Ga oxydé sur Ga3d est beaucoup plus faible que sur Ga2p : l'oxyde de Ga est majoritairement en surface
- Le dépôt de 10 min semble être un optimum pour la détection de Si et de O. Jusqu'à 10 min de dépôt les adatoms de Ga diffusent de plus en plus sur la surface pour former des gouttelettes plus grosses et moins nombreuses. Au delà de 10 min de dépôt, la surface de la silice est de plus en plus recouverte puisque le signal de Si2p diminue.

Une déconvolution du pic Ga2p (figure 2.19) révèle la contribution d'un nouvel état d'oxydation pour les dépôts à partir de 15 min. En effet, jusque là l'oxyde de Ga observé est plus proche de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> c'est à dire un Ga<sup>3+</sup>, le nouveau pic à 1119,3 eV montre l'apparition d'un degré d'oxydation plus faible. Il est même majoritaire dans le cas du dépôt de 40 min. Cela peut s'expliquer par le taux d'oxygène disponible plus faible au fur et à mesure que le dépôt s'épaissit.



**Figure 2.18** – (a) Niveaux de cœur O1s, Si2p, Ga2p et Ga3d de la série d'échantillons en temps de dépôt de Ga sur SiO<sub>2</sub>/Si(111) (à 550 °C), (b) évolution des rapports d'aire de Ga et Si2p en fonction du temps de dépôt.



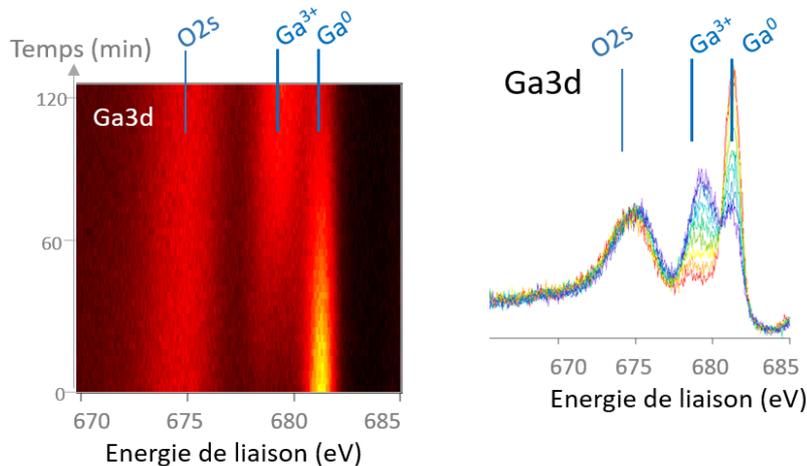
**Figure 2.19** – Niveau  $\text{Ga}2p_{3/2}$  résolu en une fonction de Doniach-Sunjcic pour  $\text{Ga}^0$  (bleu) et en fonction de Voigt (vert) pour les interactions Ga-O de la série d'échantillons en temps de dépôt de Ga sur  $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$  (à  $550^\circ\text{C}$ ), spectres non normalisés.

D'après ces résultats et les précédents, on peut d'abord supposer qu'un alliage Ga-Si-O se forme à la surface qui favoriserait la diffusion des adatoms de Ga. Il se peut aussi que l'oxyde de Ga encapsule la goutte de Ga sans empêcher la croissance VLS.

### Annexe 3 : Analyse synchrotron des gouttelettes de Ga sur SiO<sub>2</sub> / Si(111)

Une étude de photoémission sur la ligne TEMPO du synchrotron SOLEIL a été réalisée en juillet 2018 et est en cours d'analyse. L'objectif global était d'approfondir les résultats obtenus en laboratoire notamment grâce à une meilleure résolution permettant de déterminer le degré d'oxydation précis des éléments. Plus spécifiquement, cette ligne est équipée d'un détecteur rapide qui rend possible une étude en temps réel de l'évolution chimique du système. De plus, en changeant l'énergie des Rayons-X, elle permet d'obtenir un profil en profondeur de l'échantillon, ce qui nous permettra de localiser l'oxyde de Ga. La ligne est aussi équipée d'une chambre de dépôt permettant la réalisation de nos échantillons sur place et donc une analyse *in situ*.

L'expérience nous a d'abord montré que le faisceau synchrotron avait lui-même un très fort impact (figure 2.20). Au cours du temps d'exposition au faisceau, le Ga présent à l'état métallique se transforme peu à peu en Ga oxydé. Les photons favorisent la réaction d'oxydoréduction entre Ga et SiO<sub>2</sub>.



**Figure 2.20** – Évolution au cours du temps du niveau de cœur Ga3d lors de l'exposition de gouttelettes de Ga sur SiO<sub>2</sub> / Si(111) sous le faisceau synchrotron à température ambiante,  $h\nu = 750$  eV.

# Chapitre 3

## Nanofils As / GaAs : étude par microscopie *in situ* et par photoémission du mécanisme de désorption d'As

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>63</b>
<b>3.2</b>	<b>Fabrication et caractérisation des nanofils As/GaAs</b>	<b>64</b>
3.2.1	Croissance des nanofils	64
3.2.2	Morphologie des nanofils	66
3.2.3	Préparation de l'échantillon pour l'imagerie TEM	66
<b>3.3</b>	<b>Analyse par TEM du processus de désencapsulation des nanofils</b>	<b>69</b>
3.3.1	Cristallisation de l'As	70
3.3.2	Désorption de l'As	71
<b>3.4</b>	<b>Analyse par photoémission</b>	<b>74</b>
<b>3.5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>77</b>

---



### 3.1 Introduction

La réalisation d'hétérostructures à partir de nanofils III-V représente une alternative très prometteuse pour la réalisation de nouveaux dispositifs opto-électroniques. Cela est possible en combinant les matériaux le long ou bien autour de l'axe du nanofil. Actuellement, la seconde méthode, appelée combinaison radiale ou cœur-coquille, est surtout utilisée pour passiver la surface des nanofils : une coquille faite d'un matériau à plus grand gap permet de limiter considérablement les recombinaisons non-radiatives<sup>63</sup>. Par ailleurs, ce type d'hétérostructures peut aussi permettre la combinaison de propriétés variées, par exemple, grâce à l'épitaxie d'oxydes fonctionnels sur le semiconducteur. Dans ce cas, la surface du nanofils III-V (GaAs dans notre cas) doit être adéquate pour l'épitaxie : c'est à dire être exempte de toute rugosité et de contaminations chimiques. La plupart du temps, la croissance de ce type d'hétérostructures nécessite l'utilisation de réacteurs d'épitaxie différents, or un simple passage à l'air peut nuire dramatiquement à la qualité des surfaces des facettes. C'est pourquoi il est indispensable d'avoir recours à des méthodes pour protéger les facettes des nanofils lors du transfert de l'échantillon d'un réacteur à l'autre.

Actuellement, des méthodes de gravure par voie chimique<sup>64</sup> ou par recuit sous atmosphère d'hydrogène<sup>65</sup> permettent de nettoyer la surface des nanofils juste avant la croissance de la coquille. Cependant, ces méthodes sont susceptibles de modifier la surface du semiconducteur et d'impacter l'épitaxie. Un autre moyen est de protéger en amont la surface des facettes des nanofils en les recouvrant d'As juste après la croissance du cœur semiconducteur du nanofil, As qui sera désorbé par un simple recuit au moment du dépôt de la coquille. Cette technique d'encapsulation / désencapsulation (capping / decapping) a entre autres été utilisée pour étudier des nanofils de type III-V par microscopie à effet tunnel<sup>66</sup>. Dans notre équipe, Guan Xin<sup>21</sup> l'a utilisée pour développer des nanofils de GaAs recouverts d'une coquille épitaxiée de l'oxyde fonctionnel SrTiO<sub>3</sub> (STO). Chacun des matériaux était élaboré dans un réacteur MBE différent, la coquille d'As permettait alors de transférer les échantillons entre les deux croissances sans risque de contaminations.

Le mécanisme réversible de protection par l'As a été étudié *in situ* par RHEED et *ex situ* par XPS : le résultat démontre l'absence d'oxydation des nanofils<sup>53</sup>. Bien que ce processus de protection semble simple à réaliser, le contrôle de l'état de surface du cœur GaAs des nanofils après la désencapsulation est crucial pour la croissance de la coquille, puisqu'il influence directement la relation d'épitaxie entre le cœur et la coquille.

L'objectif du travail présenté dans ce chapitre est, à partir de nanofils de

GaAs fabriqués au laboratoire, d'étudier *in situ* le processus de désencapsulation d'une coquille d'As par microscopie électronique à transmission (TEM) afin de suivre l'évolution structurale et chimique du processus à l'échelle nanoscopique. Dans un second temps, le même mécanisme est étudié par photoémission sur la ligne ANTARES du synchrotron SOLEIL avec un nano-faisceau afin de corrélérer microscopie et chimie de surface.

## 3.2 Fabrication et caractérisation des nanofils As/GaAs

### 3.2.1 Croissance des nanofils

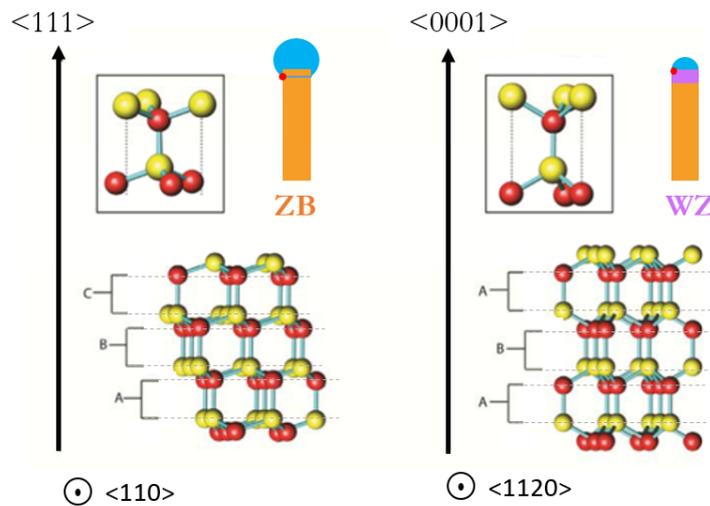
La croissance des nanofils de GaAs sur SiO<sub>2</sub>/Si(111) a été réalisée dans la chambre MBE utilisée dans le chapitre précédent. Les substrats de Si(111) sont préalablement nettoyés avec de l'acétone puis de l'éthanol pendant 5 minutes afin d'éliminer les contaminations de surface mais pas l'oxyde SiO<sub>2</sub> de surface. Après rinçage, les substrats sont chauffés à 200 °C sous UHV pendant quelques minutes puis transférés dans la chambre MBE. La croissance des nanofils est réalisée par le mécanisme VLS à partir de gouttelettes de Ga comme décrit dans la section 2.2.

Tout d'abord la température du substrat a été augmentée à 470 °C : une monocouche (MC) de Ga a été déposée sur le substrat à une vitesse de croissance de 0,50 MC/s (calculée pour une MC 2D de GaAs) pour percer la silice. Ensuite, la température du substrat est augmentée à 550 °C et la croissance des nanofils débute par l'ouverture simultanée des caches de Ga et d'As. La vitesse de croissance de GaAs est fixée à 0,75 MC/s avec des pressions de Ga et d'As<sub>4</sub> égales, respectivement, à  $3,6 \times 10^{-7}$  Torr et  $3,6 \times 10^{-6}$  Torr. Pendant la croissance, le porte-échantillon est en rotation continue afin d'améliorer l'homogénéité de la croissance. Cette méthode conduit à la croissance de nanofils épitaxiés selon la direction [111], présentant six facettes d'orientation  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ , ainsi la coupe transversale à l'axe de croissance des nanofils est hexagonale.

Après 10 min, l'obturateur de Ga est fermé mais pas celui d'As. Cela entraîne la consommation de la goutte de Ga présente au sommet des nanofils ce qui conduit à une cristallisation de GaAs dans la structure hexagonale nommée Wurtzite (WZ) contrairement au reste du nanofil cristallisé en structure cubique zinc blende (ZB) (voir sous-section suivante). L'échantillon est ensuite refroidi jusqu'à température ambiante : le GaAs étant instable à des températures supérieures à 500 °C, le refroidissement est effectué sous atmosphère d'As<sub>4</sub>

pour éviter la décomposition de GaAs par désorption de As. L'encapsulation par l'As est ensuite obtenue par exposition à l'As pendant environ 2h, pour cela la température de craquage de la cellule d'As est augmentée à 950 °C de sorte à fournir des molécules As<sub>2</sub> dont la réactivité est plus forte que celle de As<sub>4</sub> et donc conduit à un processus d'encapsulation plus rapide.

### Structures cristallines des nanofils III-V



**Figure 3.1** – Structures atomiques des deux phases présentes dans les nanofils : la structure zinc blende avec un empilement ABCABC (à gauche) et la structure Wurtzite avec un empilement ABABAB (à droite). Les deux sont représentées du point de vue de la direction <110> et selon la direction de croissance des nanofils c'est à dire <111> et <0001>. *Figure adaptée de la thèse de J. Bolinsson*<sup>67</sup>

De manière générale, les semiconducteurs III-V peuvent cristalliser dans deux structures différentes, ZB et WZ : le réseau ZB est cubique alors que le réseau WZ est hexagonal (figure 3.1). Pour GaAs, la structure ZB est la plus stable, le matériau massif de structure WZ n'existe pas dans des conditions normales de température et de pression. La morphologie en nanofil en revanche peut être polytypique, c'est à dire présenter les deux phases par un simple changement d'empilement des couches selon l'axe de croissance<sup>68,69</sup>. En effet, lors du processus VLS, la nucléation de la phase solide se déroule à l'interface de la goutte de Ga et du substrat ou du nanofil. Or lorsqu'à la fin du processus la goutte de Ga est consommée (par arrêt du flux de Ga) et donc change d'angle de contact, le point de nucléation n'est plus au centre de la goutte mais au niveau du

point triple (figure 3.1). Le germe étant dorénavant en contact avec le vide et la phase vapeur, cela mène à la formation d'une phase WZ<sup>70</sup>. La figure 3.1 montre, l'empilement des atomes dans chacune des deux structures : en ZB, les paires d'atomes Ga-As s'empilent selon la séquence ABCABC... et en WZ la séquence est ABABAB..., selon les directions de croissance, respectivement,  $\langle 111 \rangle$  et  $\langle 0001 \rangle$ . Une représentation agrandie permet de distinguer l'arrangement plus précisément des atomes Ga et As pour les deux structures.

#### 3.2.2 Morphologie des nanofils

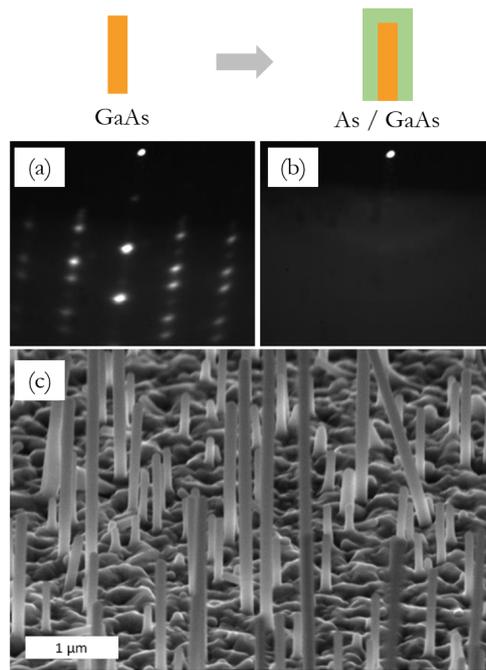
Pendant la croissance des nanofils de GaAs, le suivi de la surface est effectué par RHEED. La figure 3.2 montre les diagrammes RHEED avant (a) et après (b) la croissance de la coquille d'As. Avant la croissance de la coquille As, le motif est en accord avec des nanofils de GaAs épitaxiés orientés le long de l'axe  $\langle 111 \rangle$  possédant une structure ZB. Des taches de diffraction moins intenses correspondant à la structure WZ sont aussi visibles en accord avec le mécanisme de cristallisation de la goutte de Ga menant à un segment WZ au sommet du nanofil. Après le dépôt de la coquille d'As, les taches liées au cristal de GaAs disparaissent et laissent place à un halo diffus correspondant à un matériau amorphe indiquant que l'épaisseur de la coquille d'As amorphe est suffisamment épaisse pour masquer le cœur de GaAs. L'échantillon a ensuite été observé par microscopie électronique à balayage (MEB) (figure 3.2.c). Les nanofils sont verticaux, avec une longueur approximative de  $5 \mu\text{m}$  et une densité d'environ  $2,5 \text{ nanofils}/\mu\text{m}^2$ , ils sont bien repartis et suffisamment écartés les uns des autres pour ne pas induire un phénomène d'ombrage, ce qui a permis d'obtenir une coquille d'As uniforme de l'ordre de  $50 \text{ nm}$  d'épaisseur.

#### 3.2.3 Préparation de l'échantillon pour l'imagerie TEM

L'imagerie *in situ* TEM a été réalisée par Matthieu Bugnet (chargé de recherche au laboratoire MATEIS, Lyon) avec l'appareil FEI TITAN *E*TEM G2 80-300, utilisé à une tension d'accélération de  $300 \text{ kV}$  et équipé d'un porte échantillon chauffant "High stability DENS Solutions Wildfire<sup>TM</sup> ST". Cet instrument est disponible au consortium Lyon St Etienne de Microscopie (CLYM).

#### Principe du TEM

Le principe de fonction d'un microscope électronique à transmission (noté TEM pour Transmission Electron Microscopy) est basé sur la dualité onde-particule des électrons. Cette technique d'analyse a été mise au point en 1931

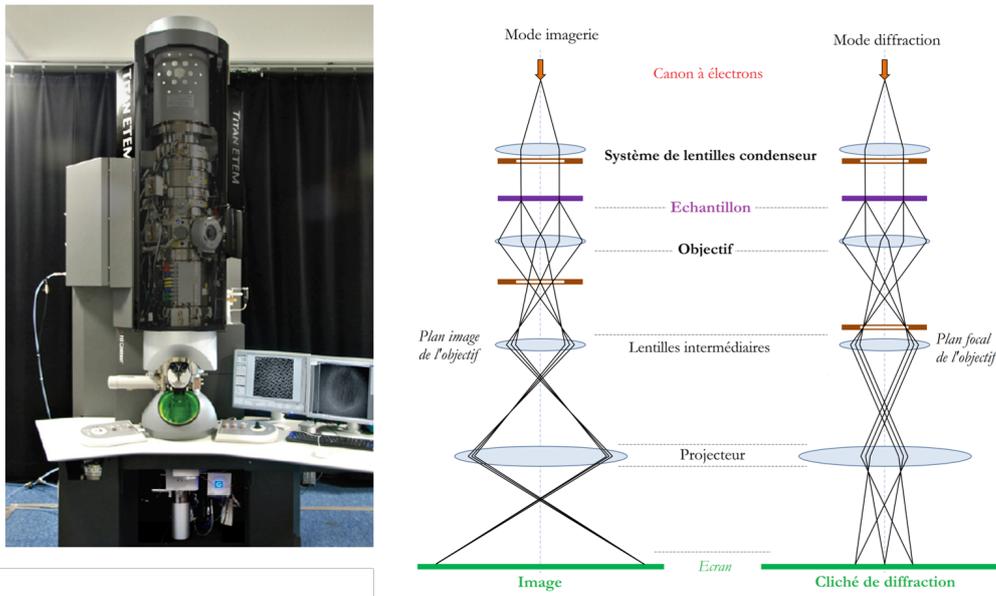


**Figure 3.2** – Diagrammes RHEED selon la direction  $[1\bar{1}0]$  avant (a) et après (b) l’encapsulation par As; (c) image MEB des nanofils de As / GaAs à  $45^\circ$ .

par Knoll et Ruska. Après avoir traversé et interagi avec la matière, un faisceau d’électrons de haute énergie traverse une lentille et forme un diagramme de diffraction dans le plan focal et une image agrandie, jusqu’à l’échelle atomique, dans le plan image (figure 3.3).

Dans notre étude, nous avons utilisé l’imagerie en champ clair, à résolution modérée et à haute résolution (HRTEM pour high resolution TEM). Des cartographies élémentaires ont été obtenues en utilisant la spectroscopie de perte d’énergie des électrons (EELS pour Electron Energy Loss Spectroscopy) en balayant un faisceau focalisé à la surface de l’échantillon en mode STEM (Scanning TEM). La spectroscopie EELS consiste à mesurer la perte d’énergie des électrons incidents induite par leur interaction avec les éléments du matériau sondé au cours de la traversée de l’échantillon. En mode STEM, une image en champ sombre annulaire (ADF pour Annular Dark Field) est obtenue, et fournit un contraste sensible au numéro atomique des éléments sondés. Les cartographies élémentaires ont été obtenues à partir de spectre-images (cubes de données), contenant un spectre EELS en chaque point de l’image ADF. Plus de détails sur ces différentes techniques d’imagerie et de spectroscopie peuvent être obtenues dans des ouvrages de référence tels que le livre de Williams et Carter<sup>71</sup>.

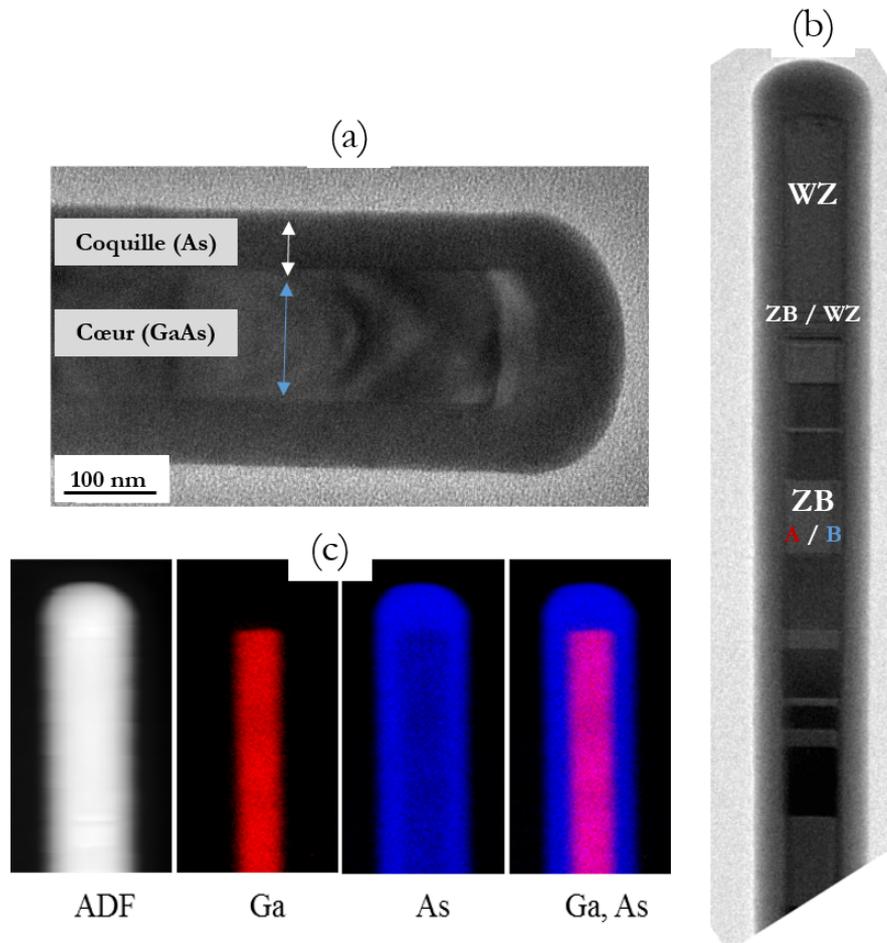
La préparation de l’échantillon pour l’étude TEM est particulièrement dé-



**Figure 3.3** – Appareil Fei Titan ETEM G2 80-300 (CLYM) et schéma du système de lentilles du TEM.

licate puisqu'il doit être suffisamment fin pour être transparent aux électrons : il doit avoir une section inférieure à 100 nm d'épaisseur environ. Dans le cas des nanofils, il est plus simple de les disperser dans une solution inerte vis à vis des nanofils et volatile, puis déposer une goutte de cette solution sur une grille de carbone. Il est aussi possible de les disposer directement sur la grille par frottement mécanique, mais cela requiert que les nanofils soient suffisamment longs avec une densité élevée. Dans notre cas, le frottement de l'échantillon sur une grille de carbone compatible avec l'observation TEM pendant le chauffage de l'échantillon a été la manière la plus efficace.

Deux images TEM et les cartographies EELS des nanofils de As / GaAs sont présentées en figure 3.4. Les nanofils sont constitués d'un cœur GaAs d'environ 80 nm encapsulé d'une coquille d'As uniforme et lisse d'environ 50 nm d'épaisseur. Le cœur du nanofil de structure ZB présente des fautes d'empilements correspondant aux deux orientations de la ZB (appelées macles A et B) tournées de  $60^\circ$  autour de l'axe  $[111]$ <sup>72</sup>. Le sommet du nanofil est de structure WZ juste après une zone de transition alternant des couches très minces de ZB et WZ. La cartographie EELS montre nettement la composition en GaAs du cœur et de la coquille uniforme et homogène en As tout autour. Les spectres EELS, du fait d'une épaisseur trop importante des nanofils, ne permettent pas de déterminer si de l'oxygène est présent les spectres.



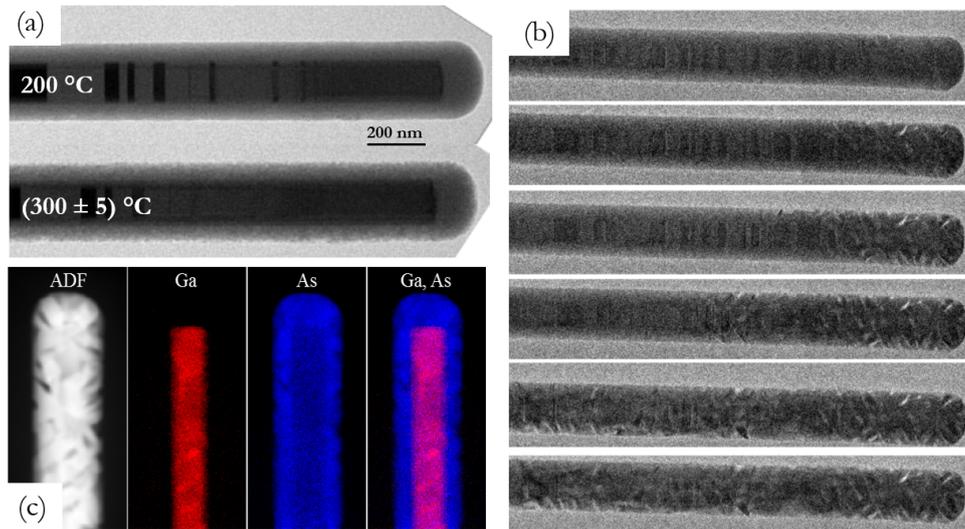
**Figure 3.4** – Images TEM d’un nanofil cœur (GaAs) / coquille (As) : (a) centrée sur la pointe et (b) montrant les zones ZB et WZ ; (c) cartographie EELS réalisées à température ambiante.

### 3.3 Analyse par TEM du processus de désencapsulation des nanofils

Dans cette expérience, les nanofils de GaAs sont chauffés pendant l’analyse TEM de façon à observer la désorption de la coquille d’As amorphe. La température de l’échantillon est augmentée toutes les 30 s de 5 °C à partir de 200 °C jusqu’à 380 °C. Entre chaque incrément de température, trois images TEM sont enregistrées toutes les 10 s. Afin de réduire au maximum l’impact du faisceau d’électrons sur l’échantillon, la focalisation n’est pas optimisée sur la zone analysée, ce qui explique la plus faible résolution de certaines images. Dans un premier temps, on observe un processus de cristallisation de la coquille d’As et

ensuite l'As commence à désorber.

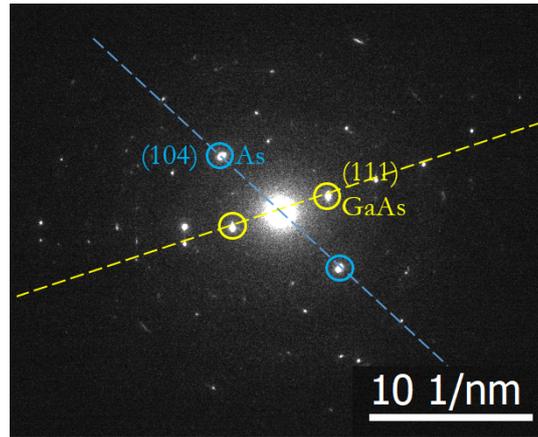
#### 3.3.1 Cristallisation de l'As



**Figure 3.5** – Images TEM montrant la formation d’une phase cristalline intermédiaire pendant le chauffage : (a) processus brutal et (b) processus progressif (30 s) lié à un mauvais contact du nanofil à la surface ; (c) cartographies EELS après cristallisation de la couche d’As.

À 300 °C, la surface des nanofils devient brutalement rugueuse comme on le voit sur la figure 3.5.a. Ce phénomène a été observé plusieurs fois : l’expérience décrite en introduction nous a permis d’avoir une valeur de la température de cristallisation précise mais des images de moins bonne qualité alors que les images montrées ici ont été réalisées en focalisant davantage le faisceau pour obtenir une meilleure résolution. Dans une expérience précédente similaire, un mauvais contact thermique entre le nanofil et la surface nous avait permis d’observer une progression très lente et progressive de cette rugosité du sommet vers le pied du nanofil (figure 3.5.b). Une cartographie EELS (figure 3.5.c) et un cliché de diffraction (figure 3.6) à partir de la diffraction du faisceau d’électrons avaient été réalisés juste après le phénomène. Cette rugosité de surface d’As et d’interface As / GaAs est aussi observable sur la cartographie EELS réalisée avant la montée en température (figure 3.4). Sur le cliché de diffraction, de nombreuses taches sont présentes mais pas d’anneaux, ce qui pourrait laisser penser que certaines orientations sont favorisées. Dans notre cas, le cliché est très complexe à indexer de par le grand nombre de taches pouvant correspondre

à la fois à l'As cristallin mais aussi aux nanofils de GaAs, voire à de l'As oxydé. A priori, certaines taches correspondent à l'As de structure  $\alpha$  hexagonale<sup>73</sup>. Pour pouvoir correctement l'indexer, un cliché avant traitement thermique serait nécessaire. Ce processus de cristallisation a déjà été reporté sur des couches épaisses d'As amorphe à 306 °C<sup>74</sup>, aucune modification de l'As n'avait été observée avant cette température, ce qui est en accord avec nos résultats.

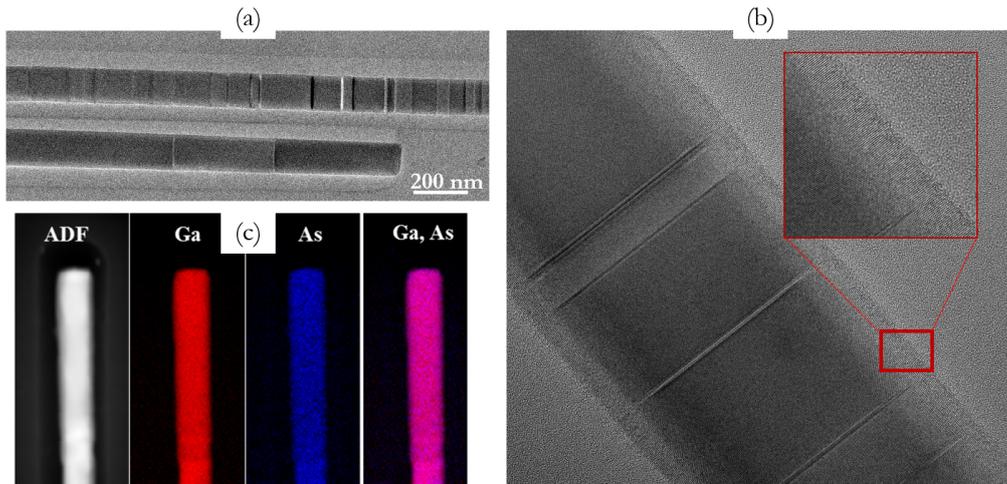


**Figure 3.6** – Cliché de diffraction SAED (pour Selective Area Diffraction) réalisé après le processus de cristallisation de la coquille.

### 3.3.2 Désorption de l'As

Au delà de 320 °C, la coquille d'As désorbe progressivement et uniformément le long des facettes du nanofil. Aux environs de 365 °C (soit à  $t = 910$  s), la coquille a complètement disparu. Des images de haute résolution montrées en figure 3.7.(a,b) révèlent que la surface du nanofil de GaAs fraîchement désencapsulé est parfaitement lisse sur toute sa longueur. Les cartographies EELS en figure 3.7.c ont été enregistrées après la désencapsulation. Elles sont en accord avec la désorption totale de la coquille d'As du nanofil de GaAs. Au niveau du cœur, elles montrent à la fois les contributions de Ga  $L_{23}$  et d'As  $L_{23}$  (respectivement à  $\sim 1111$  eV et  $\sim 1340$  eV). Le pic d'oxygène autour de 530 eV n'est pas présent, ce qui indique que la protection contre l'oxydation de GaAs via la coquille d'As a été efficace. Sa désorption n'a pas non plus endommagé la surface du nanofil.

Afin de quantifier l'effet de la température sur la vitesse de désorption d'As, le diamètre du nanofil a été mesuré sur chaque image TEM. Pour chaque température, il y a trois images TEM espacées de 10 s, cela nous permet d'extraire la vitesse de désorption du diamètre de l'As, notée  $dD/dt$ , pour chaque température par unité de longueur. Par conséquent, en traçant l'évolution du diamètre

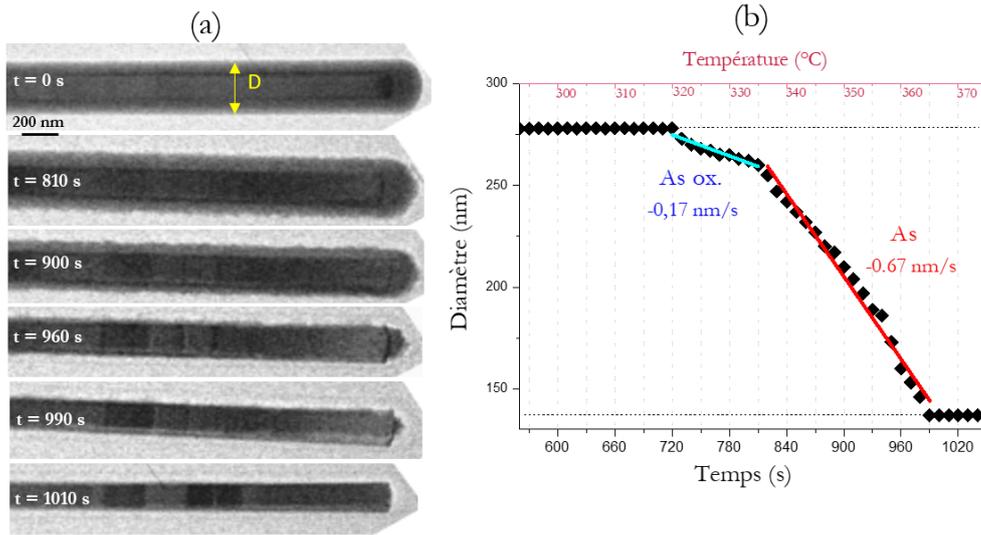


**Figure 3.7** – Images (a) TEM et (b) HRTEM ; cartographies EELS (c) après désorption de la couche protectrice d'As.

du nanofil en fonction du temps ( $f(D) = t$ ), la vitesse de désorption est obtenue à partir de la pente de la courbe. Cette courbe est représentée sur la figure 3.8.b.

On constate quatre zones distinctes : dans un premier temps, le diamètre n'évolue pas du tout, la cristallisation n'a pas d'impact sur le diamètre, ensuite à partir de 315 °C (équivalent 720 s) jusqu'à 335 °C (éq. 810 s) un premier régime de désorption est observé, puis un second plus rapide entre 335 °C et 365 °C (éq. 900 s), enfin après 365 °C le diamètre du nanofil n'est plus modifié. Le nanofil d'As / GaAs étudié a un diamètre initial de 278 nm. La désencapsulation du nanofil commence par une première étape, qui peut être associée à la désorption d'une surcouche fine d'As oxydée avec une vitesse quasiment constante d'environ 0,17 nm/s. Cette couche d'oxyde se forme spontanément lors de la mise à l'air de l'échantillon. Cette désorption est ensuite suivie par celle de la coquille d'As avec une vitesse légèrement instable d'environ 0,67 nm/s. Enfin à 365 °C, l'intégralité de la coquille est désorbée et on obtient un nanofil de GaAs de diamètre égal à 137 nm. Pour des résultats plus affinés, il faudrait pouvoir prendre en compte l'évolution du diamètre de plusieurs nanofils ou bien mesurer l'évolution du volume du nanofil.

Dans les années 90, Resch *et al.*<sup>75</sup> avait montré un phénomène similaire par spectroscopie Raman, lors de la désorption d'une couche amorphe d'As déposée sur des substrats de GaAs puis exposée à l'air. Dans un premier temps, les auteurs ont observé la désorption de petits cristaux d'As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présents à la surface de la couche d'As (formés après passage à l'air) autour de 160 °C et ensuite, la désorption de l' $\alpha$ -As à 350 °C. La différence de température de

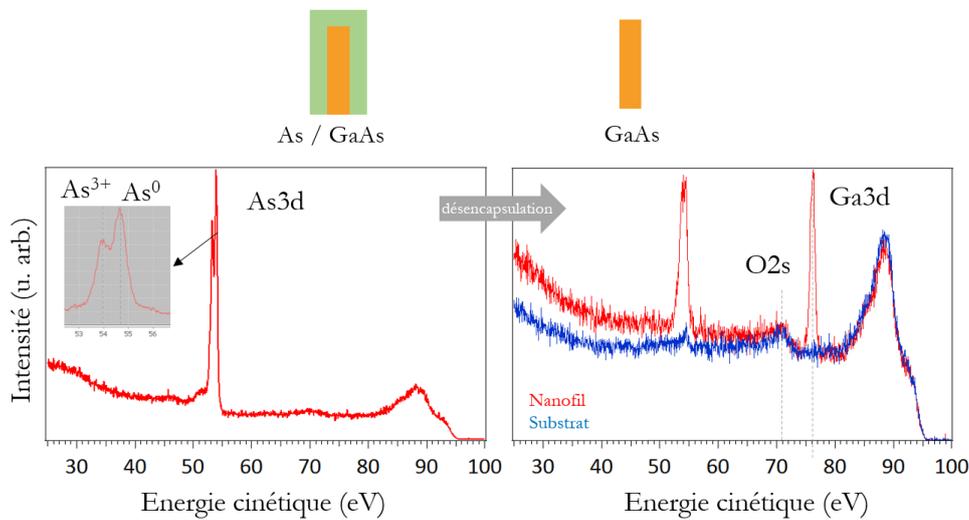


**Figure 3.8** – Évolution de la désorption de la coquille d’As par augmentation de 5 °C toutes les 30 s à partir de  $t(0) = 200$  °C : (a) images TEM et (b) courbe de l’évolution du diamètre du nanofil en fonction du temps (échelle linéaire), et de la température (échelle non-linéaire, les axes verticaux en traits pointillés représentent chaque palier de température).

désorption de l’oxyde par rapport à notre résultat pourrait s’expliquer par une composition différente.

### 3.4 Analyse par photoémission

L'expérience présentée dans cette partie a été effectuée sur la ligne AN-TARES du synchrotron SOLEIL. Une des spécificités de cette ligne est son nano-faisceau ( $\sim 10$  nm) permettant de réaliser des mesures de photoémission sur des surfaces très petites qui combinées à un balayage de l'échantillon permet de réaliser des cartographies XPS<sup>76</sup>. Nous avons réalisé une étude de photoémission sur les nanofils avant et après désencapsulation par l'As à l'échelle nanoscopique (figure 3.9) ainsi que des cartographies XPS de nanofils isolés (figure 3.11). Cette section présente une analyse préliminaire des résultats.

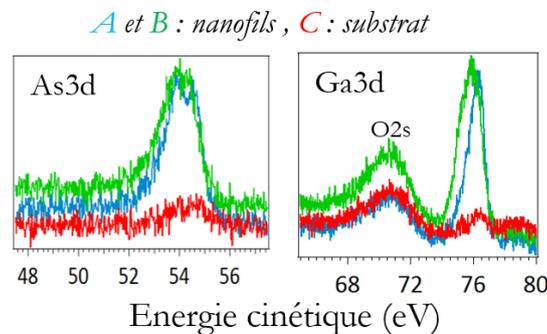


**Figure 3.9** – Spectre général des nanofils d'As / GaAs avant et après désorption de la couche protectrice d'As ( $h\nu = 100$  eV).

Les nanofils ont été élaborés à l'INL de la même manière que pour l'étude TEM précédente. Leur encapsulation par As a permis de les transporter au synchrotron. Dans un premier temps, les nanofils doivent être reportés sur un autre substrat en frottant délicatement l'échantillon sur ce nouveau substrat. Cette manipulation est particulièrement sensible puisqu'il faut obtenir suffisamment de nanofils à la surface bien répartis et ne pas les abîmer. Le substrat utilisé est un substrat de Si traité à l'acide fluorhydrique (HF) pour éliminer la couche de silice native. La désencapsulation a été compliquée à réaliser car a été effectuée dans une chambre de préparation qui ne permettait pas la mesure précise de la température. Le courant du four a donc été progressivement augmenté jusqu'à constater l'apparition de Ga3d par des aller-retour dans la chambre d'analyse.

L'énergie des rayons X est fixée à 100 eV pour avoir des sections efficaces correctes pour les niveaux proches du niveau de Fermi (As3-Ga3d). Les spectres

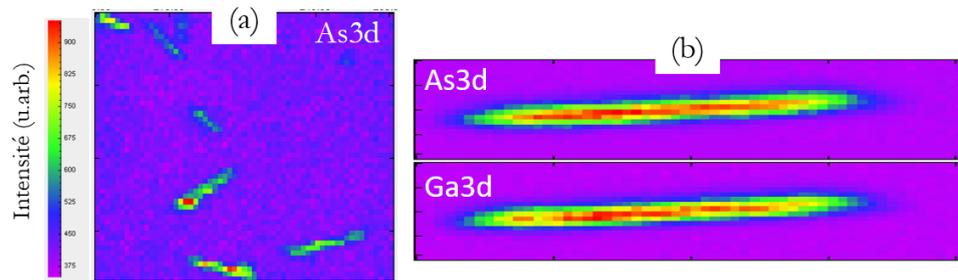
XPS avant et après traitement sont tracés en figure 3.9. Avant la désencapsulation, le pic Ga3d n'est pas visible sur les spectres et seule la coquille d'As est détectée. Le pic As3d indique que la couche amorphe d'As est partiellement oxydée, ce qui est en accord avec notre hypothèse précédente quant à la désorption d'un oxyde d'As. Le spectre de photoémission après traitement thermique montre l'apparition du pic Ga3d : le GaAs est maintenant suffisamment proche de la surface pour être détecté. Bien qu'il soit difficile d'affirmer que la couche d'As est complètement désorbée, l'intensité globale du pic d'As a largement diminué après désorption (par comparaison avec l'intensité de la bande de valence dans les deux spectres). Sur la figure 3.10, les pic As3d et Ga3d sont tracés après désorption d'As : les trois courbes correspondent à des mesures sur différentes zones de l'échantillon. Le pic O2s est présent pour les 3 points, ce qui signifie qu'il y a de l'oxygène partout sur l'échantillon y compris à la surface du substrat. On en conclut que la silice n'a pas été totalement éliminée par le traitement à l'HF du substrat de Si. L'As apparaît toujours partiellement oxydé et il semble que le Ga le soit aussi (surtout sur la courbe verte). A partir de ces résultats, il devient compliqué de déterminer si l'oxydation de GaAs est liée à une mauvaise encapsulation et donc à une contamination par l'air, ou à une oxydation lors du changement de substrat et/ou lors du chauffage de l'échantillon.



**Figure 3.10** – Spectres XPS de Ga3d et As3d sur trois points différents de l'échantillon : en bleu et en vert sur deux nanofils différents et en rouge sur le substrat.

Comme montré sur la figure 3.11, nous avons réalisé des cartographies XPS où chaque pixel correspond à l'aire d'un pic. La première cartographie (a) est une image de plusieurs nanofils pour As3d. Par ailleurs, les cartographies d'un nanofil unique (b) montrent une bonne répartition d'As et Ga, indiquant que la coquille d'As est bien totalement désorbée de la surface de ce nanofil.

Les premières analyses de cette expérience montrent que les nanofils de



**Figure 3.11** – Cartographies XPS après désencapsulation des nanofils de GaAs : (a) Cartographie de As3d de plusieurs nanofils, (b) Cartographies de As3d et Ga3d sur un unique nanofil ;  $h\nu = 100$  eV.

GaAs ont été en partie oxydés malgré la protection d'As. Il est très probable qu'une réaction d'oxydation par contact avec la silice ait eu lieu lors de la préparation de l'échantillon pour l'analyse ou suite au traitement thermique. Sinon, cela signifierait que l'encapsulation ne protège pas totalement les nanofils de GaAs et qu'une très fine couche d'oxyde se forme à l'interface cœur/coquille. Toutefois, cette hypothèse serait en désaccord avec les études précédentes, et particulièrement avec l'étude de Guan *et al.*<sup>53</sup> où la croissance épitaxiée d'un oxyde sur GaAs après utilisation de cette méthode de protection a été montrée.

Par la suite, il sera nécessaire d'approfondir le traitement des données, notamment ceux concernant le niveau O2s, mais aussi de répéter l'étude avec des substrats non-oxydés.

## 3.5 Conclusion

Lors du processus de désencapsulation des nanofils de GaAs, la coquille d'As amorphe cristallise à 300 °C, puis elle se sublime à partir de 325 °C permettant d'avoir un cœur GaAs avec des facettes parfaitement propres et lisses. Une analyse chimique EELS appuie le fait que cette méthode permet l'obtention d'une surface non-oxydée. Une étude *in situ* de l'état de surface des nanofils après la désorption d'As n'avait pas encore été effectuée dans la littérature. Le mécanisme de protection a aussi été étudié par photoémission sur la ligne ANTARES du synchrotron SOLEIL conduisant à l'obtention de cartographies de l'échantillon. Toutefois, la complexité de la préparation de l'échantillon est probablement la cause d'une oxydation des nanofils. Il serait intéressant de répéter l'expérience avec des substrats sans oxygène afin de déterminer précisément si la coquille d'As protège parfaitement contre l'oxydation. Dans le cas contraire, il faudrait alors rechercher un autre matériau pour la coquille.

Néanmoins, la combinaison des deux techniques d'analyse permet de montrer que la couche d'As est partiellement oxydée, et que le processus de désorption dépend, dans un premier temps, de la désorption de cette surcouche oxydée.

La méthode de protection des nanofils présentée dans ce chapitre est primordiale pour le développement d'hétérostructures à partir de nanofils de GaAs. Elle nous a notamment permis de réaliser des dépôts métalliques sur les nanofils de GaAs propres sur la ligne BM32 au synchrotron ESRF (voir expériences présentées dans le chapitre 4).



# Chapitre 4

## Croissance d'une demi-coquille métallique, Au et Al, sur nanofils de GaAs

### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Introduction du chapitre . . . . .</b>	<b>82</b>
4.1.1	Contexte et objectifs . . . . .	82
4.1.2	Équipements . . . . .	83
4.1.2.1	Diffraction de rayons X . . . . .	84
4.1.2.2	GIXD . . . . .	84
4.1.2.3	GISAXS . . . . .	87
4.1.3	Croissance des nanofils de GaAs . . . . .	88
<b>4.2</b>	<b>Désorption <i>in situ</i> de la coquille protectrice d'As .</b>	<b>90</b>
<b>4.3</b>	<b>Croissance d'une demi-coquille métallique . . . . .</b>	<b>95</b>
4.3.1	Coquille d'Au . . . . .	95
4.3.1.1	Relation d'épitaxie de l'Au sur GaAs . . . . .	95
4.3.1.2	Évolution du paramètre de maille de Au . . . . .	97
4.3.1.3	GISAXS . . . . .	99
4.3.2	Coquille d'Al . . . . .	100
4.3.2.1	Relation d'épitaxie d'Al sur GaAs . . . . .	101
4.3.2.2	Évolution du paramètre de maille de Al . . . . .	101
4.3.2.3	GISAXS . . . . .	103
<b>4.4</b>	<b>Analyse <i>ex situ</i> des nanofils Métal / GaAs . . . . .</b>	<b>105</b>

---

4.4.1	Propriétés physico-chimiques . . . . .	105
4.4.2	Analyse morphologique . . . . .	108
<b>4.5</b>	<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>109</b>

---



## 4.1 Introduction du chapitre

### 4.1.1 Contexte et objectifs

Depuis quelques années, la géométrie cœur / coquille (hétérostructure radiale) des nanofils suscite de nombreuses recherches car elle permet une ingénierie de la structure de bande<sup>82</sup>. Elle rend aussi possible la combinaison de propriétés de différents matériaux dans une seule nanostructure. L'équipe Hétéroépitaxie et Nanostructure possède une forte expertise dans la croissance MBE de films minces mêlant semiconducteurs et oxydes fonctionnels<sup>19,83</sup>, ce qui a permis de réaliser des nanofils cœur-coquille GaAs / SrTiO<sub>3</sub> épitaxiés dans le cadre de la thèse de Xin Guan<sup>21</sup>. La combinaison d'un semiconducteur à gap direct comme GaAs avec une coquille métallique est elle-aussi très intéressante puisque la géométrie pourrait favoriser la polarisation de la lumière émise par effet plasmonique et/ou par réflexion de la coquille métallique. De plus, il a été montré que cette hétérostructure pourrait avoir un intérêt pour la maximisation de l'absorption de lumière dans le contexte des cellules solaires<sup>84</sup>. Cependant, la croissance d'une coquille métallique sur les facettes des nanofils pose de nombreuses questions notamment en raison de l'hétérogénéité structurale et chimique entre les deux matériaux et reste encore peu étudiée. Quelques études portent sur la croissance de ce type de coquille sur des nanofils III-V mais actuellement très peu traitent de la croissance épitaxiale d'un métal sur les facettes des nanofils comme ces deux études<sup>82,85</sup> où l'objectif est de combiner un semiconducteur et un métal supraconducteur pour l'étude des propriétés fondamentales de quasi-particules. Dans l'étude de Krogstrup et al.<sup>82</sup>, les auteurs parviennent à la croissance épitaxiée d'Al sur InAs (désaccord de maille de 0,3%). La croissance est réalisée à une température de 0 °C environ afin de limiter au maximum la diffusion des adatoms d'Al, ce qui est confirmé par l'étude de Kang et al.<sup>85</sup>.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la croissance d'une coquille métallique sur les nanofils de GaAs. L'étude porte sur deux métaux : l'Au et l'Al, le premier pour ces propriétés plasmoniques<sup>86–88</sup>, et le deuxième car sa croissance épitaxiale a déjà été démontrée sur substrats de GaAs<sup>89</sup> et nanofils InAs<sup>82</sup>. Afin d'obtenir des informations fondamentales concernant la croissance de ce type de coquille, des expériences de diffraction des rayons X *in situ* utilisant un rayonnement synchrotron ont été réalisées. L'objectif, dans un premier temps, a été de démontrer de nouveau l'efficacité de la méthode d'encapsulation par As discutée dans le chapitre 3 en comparant la structure des nanofils de GaAs avant et après désencapsulation. Ensuite, nous avons étudié la croissance

de ces deux métaux sur les nanofils de GaAs. Grâce aux mesures de diffraction en incidence rasante, il est possible de déterminer une éventuelle relation d'épitaxie et d'analyser le phénomène de "faceting" de la coquille sur les facettes des nanofils de GaAs. En effet, les nanofils de GaAs présentent six facettes et une section transversale hexagonale mais le dépôt d'une coquille peut conduire à la formation de facettes de nature différentes. Finalement, les analyses par rayonnement synchrotron sont complétées par des études *ex situ* des échantillons : de microscopie MEB et de photoémission.

L'analyse par diffraction, contrairement à une analyse TEM par exemple, à l'avantage d'analyser l'échantillon dans sa globalité et d'être une méthode non-destructive. De plus, le dispositif utilisé ici permet de réaliser la croissance sous UHV pendant la mesure de diffraction des Rayons X (RX) en incidence rasante (GIXD) ou diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante (GISAXS). La haute qualité du faisceau et la possibilité de réaliser des mesures en temps réel pendant l'augmentation de la température ou pendant le dépôt de métaux permettent d'obtenir des informations uniques sur les nanofils cœur semiconducteur / coquille métallique.

### 4.1.2 Équipements

Les expériences présentées dans ce chapitre ont été réalisées sur la ligne BM32 du synchrotron ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) en collaboration avec Tao Zhou. La quantité de GaAs à la surface des échantillons étant relativement faible, il est entre autre important d'avoir une brillance élevée des RX, c'est à dire, un grand nombre de photons par unité de temps et d'espace, afin d'obtenir des pics de Bragg d'intensité significative.

La ligne BM32 de l'Installation Européenne de Rayonnement Synchrotron (ESRF) située à Grenoble est équipée des appareils INS pour "*In situ* Nanostructures et Surface" rendant possible les mesures de diffractions en temps réel, et d'un goniomètre multitechnique (GMT) donnant une large gamme de possibilités pour l'étude d'interface ( $2\theta$  max =  $120^\circ$  dans le plan et  $40^\circ$  hors plan). La chambre d'analyse sous UHV est équipée de fenêtres d'entrée et de sortie en béryllium et d'un bâti d'épitaxie équipé de cellules de dépôt permettant de réaliser la croissance et la mesure de diffraction simultanément. Dans notre cas, nous avons utilisé une cellule à effusion d'Au et une d'Al. Le faisceau incident peut avoir une énergie entre 7 et 30 keV et sa taille est d'environ  $0,4 \text{ mm}^2$ . Deux types de détecteurs sont disponibles :

- MPX : pour la diffraction de rayons en incidence rasante (GIXD)

- Eiger : pour la diffusion aux petits angles des RX en incidence rasante (GISAXS)

#### 4.1.2.1 Diffraction de rayons X

Cette partie a pour objectif de rappeler rapidement le principe de la diffraction des RX basé sur l'interaction rayonnement-matière, et de définir les différents paramètres des espaces réel et réciproque. Lorsque le rayonnement interagit avec un atome celui-ci va diffuser l'onde dans toutes les directions de l'espace. Dans un cristal, l'organisation périodique des atomes conduit à des interférences constructives et destructives de ces faisceaux diffusés. Le cristal diffracte donc le faisceau incident dans des directions précises en fonction de sa périodicité. Pour définir l'espace réel, on considère trois vecteurs  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$  qui définissent la maille primitive. Dans un système orthonormé, les trois atomes de la maille primitive ont pour coordonnées :  $(\frac{a}{h}, 0, 0)$ ,  $(0, \frac{b}{k}, 0)$  et  $(0, 0, \frac{c}{l})$ . Ces trois points forment une famille de plans d'atomes parallèles noté (hkl). Dans l'espace réciproque, le vecteur de diffusion  $\vec{q}$  indique la position du nœud correspondant à un plan réticulaire :

$$\vec{q} = \vec{k}_{\text{out}} - \vec{k}_{\text{in}} \quad (4.1)$$

où  $\vec{k}_{\text{in}}$  et  $\vec{k}_{\text{out}}$  sont, respectivement, les vecteurs unitaires incident et diffracté, par définition :

$$\|\vec{k}_{\text{in}}\| = \|\vec{k}_{\text{out}}\| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (4.2)$$

Le phénomène de diffraction est alors observé si la loi de Bragg est respectée,  $\vartheta$  étant l'angle entre le plan réticulaire et le faisceau incident et n un entier :

$$2d_{\text{hkl}} \sin \vartheta = n\lambda \quad (4.3)$$

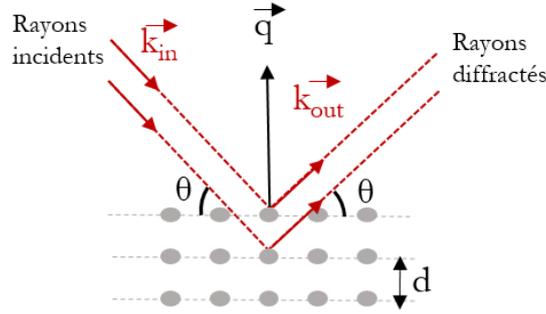
On obtient alors :

$$\|\vec{q}_{\text{hkl}}\| = \frac{2\pi}{d_{\text{hkl}}} \quad (4.4)$$

où  $d_{\text{hkl}}$  est la distance entre deux plans réticulaires de la même famille (voir figure 4.1). Les techniques d'analyse par diffraction présentées ci-après vont alors permettre de mesurer  $\vec{q}$ .

#### 4.1.2.2 GIXD

La diffraction de rayons X en incidence rasante, notée GIXD pour Grazing Incidence X-Ray Diffraction, est une technique de caractérisation basée sur la diffraction de RX à de très faibles angles incidents ( $\alpha \approx 0,3^\circ$ ). L'angle incident rasant rend l'analyse très sensible à la surface du fait de la faible pénétration des



**Figure 4.1** – Illustration de la loi de Bragg.

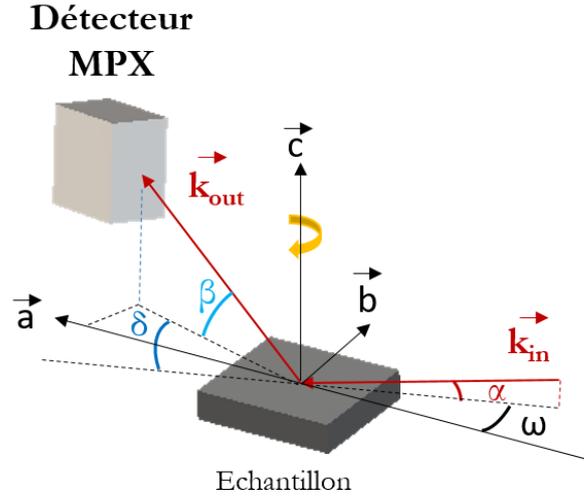
RX dans l'échantillon. Cette technique a été initiée en 1979, la première étude portait sur un dépôt d'Al effectué par MBE sur substrat GaAs<sup>90</sup>. Depuis, elle est très utilisée pour la caractérisation d'interface, notamment les interfaces métal - oxyde<sup>4</sup>. Dans notre cas, cette méthode nous permet d'analyser avec une grande sensibilité la croissance *in situ* d'une coquille métallique sur les nanofils. Sur la ligne BM32, les RX diffractés par l'échantillon sont détectés sur le détecteur de photons de type Maxipix noté MPX. L'échantillon est aligné de sorte que le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  corresponde au plan de l'échantillon tandis que  $(\vec{a}, \vec{c})$  est hors plan (figure 4.2). La position du détecteur est alors défini par rapport aux angles  $\beta$  (hors du plan) et  $\delta$  (dans le plan), et  $\omega$  correspond à la rotation de l'échantillon dans le plan et est défini par rapport à une position initiale égale à  $0^\circ$ . La rotation de l'échantillon permet d'obtenir des cartographies de l'espace réciproque dans le plan, puisque des mesures radiales sont réalisées pour différentes valeurs de  $\omega$ .

Dans l'espace réciproque, l'extrémité de  $\vec{q}$  est placé aux coordonnées  $(h, k, l)$ , celles-ci correspondent aux projections du vecteur sur les axes de l'espace réciproque. On définit alors  $q_x$ ,  $q_y$  et  $q_z$  comme suit :

$$\begin{cases} q_x = \|\vec{k}_{out}\| \cdot \cos(\delta - \omega) - \|\vec{k}_{in}\| \cdot \cos(-\omega) \cdot \cos(-\alpha) \\ q_y = \|\vec{k}_{out}\| \cdot \sin(\delta - \omega) - \|\vec{k}_{in}\| \cdot \sin(-\omega) \cdot \cos(-\alpha) \\ q_z = \|\vec{k}_{out}\| \cdot \sin(\beta) - \|\vec{k}_{in}\| \cdot \sin(-\alpha) \end{cases} \quad (4.5)$$

Pour un cristal cubique de paramètre de maille  $a$ , on a :

$$\|\vec{q}\| = \frac{2\pi \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{a} \quad (4.6)$$



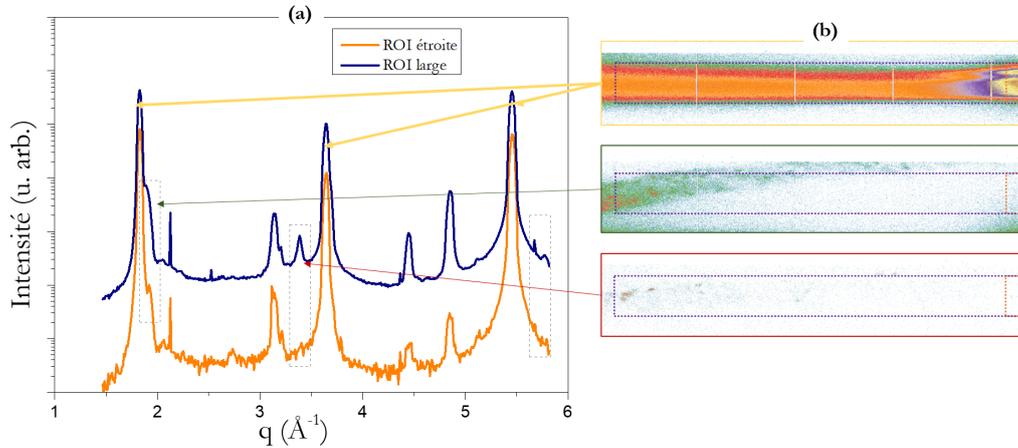
**Figure 4.2** – Représentation simplifiée du dispositif pour les mesures GIXD.

On peut donc écrire  $h$ ,  $k$  et  $l$  de la façon suivante :

$$\begin{cases} h = \frac{a}{\lambda} [\cos(\delta - \omega) \cos(\beta) - \cos(\omega) \cos(\alpha)] \\ k = \frac{a}{\lambda} [\sin(\delta - \omega) \cos(\beta) - \sin(\omega) \cos(\alpha)] \\ l = \frac{a}{\lambda} [\sin(\beta) + \sin(\alpha)] \end{cases} \quad (4.7)$$

Les points détectés sur le détecteur MPX doivent être corrigés pour compenser la dimension 2D du détecteur et donc correspondre à l'espace réciproque sphérique. Cet aspect est détaillé dans la thèse de Benoît Gobaut<sup>91</sup>. Afin de générer les diffractogrammes, une région est choisie sur le détecteur pour être intégrée, elle est appelée ROI pour "Region Of Interest". La figure 4.3 montre un exemple de diffractogramme de l'échantillon suivant la direction  $[11\bar{2}]$  des nanofils et des images du détecteur correspondant à trois pics différents. On remarque que pour certains pics très intenses, le signal sur le détecteur montre une surintensité et une traînée. La forte intensité correspond à  $l=0$ , c'est à dire à une tache de diffraction présente dans le plan de l'échantillon provenant d'un objet épitaxié monocristallin. Tandis que sur les deux autres images, le signal forme quasiment un anneau, ce qui correspond à des objets non-épitaxiés. On associe les pics "épitaxiés" majoritairement aux nanofils alors que les autres correspondent très certainement aux îlots polycristallins crûs à la surface du substrat hors mécanisme VLS (cf chapitre 2). Intégrer sur une ROI centrée sur  $l=0$  nous permet de faire ressortir davantage les pics des nanofils épitaxiés par rapport aux objets non épitaxiés, c'est pourquoi nous choisissons cette méthode

pour la suite. De plus, la vérification de l'image du détecteur de manière systématique pour les pics de diffraction permet de déterminer l'origine des pics.



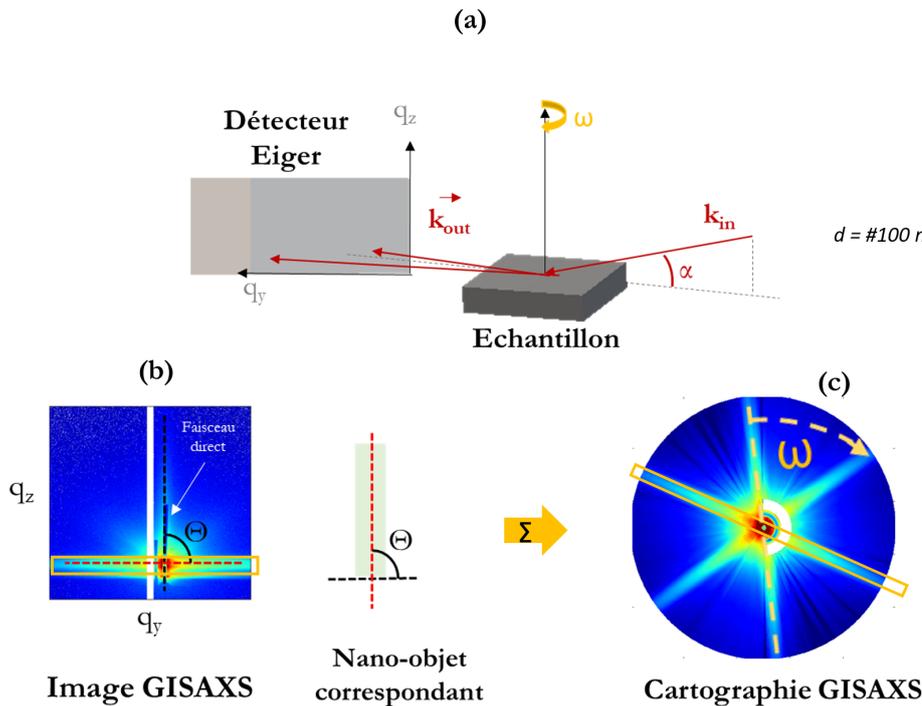
**Figure 4.3** – (a) Diffractogramme intégré sur une ROI étroite (en orange) et large (en bleu) d'un échantillon de nanofils de GaAs; (b) images du détecteur MPX pour trois types de pics différents, les rectangles en pointillés correspondent aux ROI utilisées pour intégrer.

#### 4.1.2.3 GISAXS

L'acronyme GISAXS signifie Grazing-Incidence Small-Angle X-ray Scattering, il s'agit d'une méthode de diffusion aux angles d'incidence rasants permettant d'obtenir des informations morphologiques sur les objets nanométriques : taille, écart entre les objets, forme de l'objet. Le détecteur GISAXS, Eiger, enregistre l'intensité de diffusion des rayons X dispersés par les objets sur un rang d'angle  $\delta$  dans le plan de la surface de l'échantillon (voir figure 4.2) pendant un temps d'intégration de 10 s. Il est composé de deux plaques dont l'espace entre les deux produit une zone blanche sur les images. Le faisceau direct est caché (zone noire sur l'image) pour ne pas abîmer le détecteur.

Cette technique a été développée par Johanna Levine et Jerry Cohen<sup>92</sup> dans les années 1990 mais obtient un réel succès 10 ans plus tard pour l'étude de couches minces nanostructurées<sup>93–98</sup>.

La figure 4.4.a est une représentation schématique du dispositif GISAXS, l'image obtenue (figure 4.4.b) sur le détecteur est liée d'une part à la morphologie des objets et d'autre part à leur organisation sur la surface. Or dans cette étude, la densité des nanofils étant faible (les nanofils sont séparés de plusieurs centaines de nm), il n'est pas possible d'en déduire l'organisation des nanofils



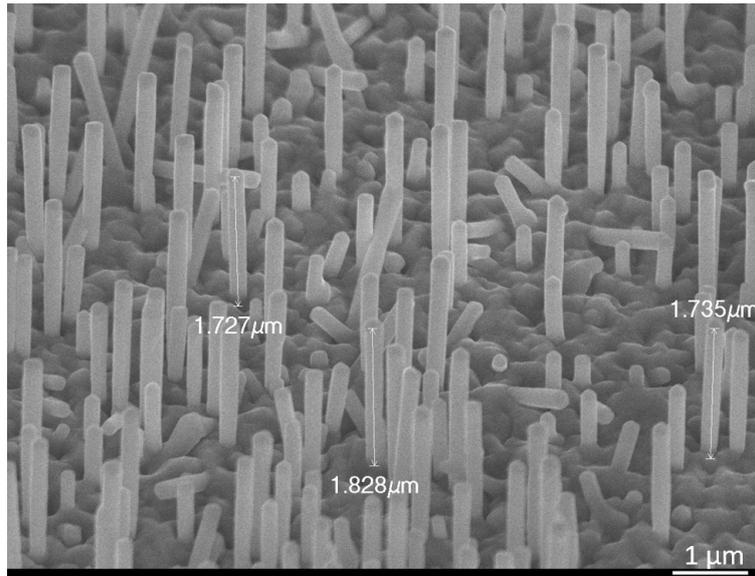
**Figure 4.4** – (a) Représentation simplifiée du principe de la mesure GISAXS, (b) Exemple d’image obtenue sur le détecteur Eiger et (c) compilation des images GISAXS pour une rotation de  $\omega = 180^\circ$  de l’échantillon.

sur la surface. L’image obtenue correspond donc essentiellement à la forme de l’objet et plus particulièrement à ses facettes.

En réalisant des mesures GISAXS pour plusieurs angles  $\omega$  de l’échantillon sur une rotation de  $180^\circ$ , nous pouvons alors reconstituer une cartographie GISAXS relative à la morphologie de l’échantillon. Pour cela, le signal sur un intervalle de  $q_z$  est extrait de chaque images GISAXS (cadre jaune sur la figure 4.4.b) et sommé sur  $180^\circ$ . On obtient alors une cartographie (figure 4.4.c) qui correspond au signal selon  $\omega$  de l’échantillon.

### 4.1.3 Croissance des nanofils de GaAs

Les nanofils ont été crûs sur substrat  $\text{SiO}_2 / \text{Si}(111)$  par MBE via le mécanisme VLS autocatalysé (voir chapitre 2) dans le réacteur dédié aux III-V de l’INL. Ils sont constitués d’un cœur GaAs enveloppé d’une coquille très mince AlGaAs afin de limiter les recombinaisons de surface en confinant les porteurs de charge puisque le gap de AlGaAs est supérieur à celui de GaAs. La configuration AlGaAs / GaAs est connue depuis longtemps comme un système faiblement hétérogène grâce à un désaccord de maille très faible (tableau 4.1) et une



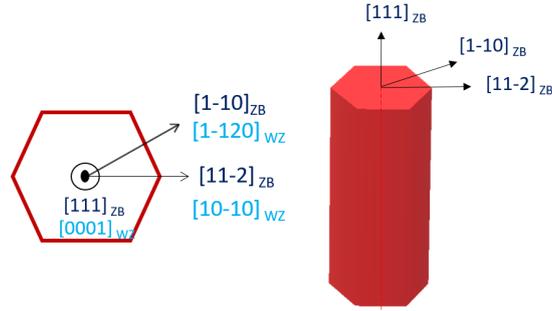
**Figure 4.5** – Image MEB de nanofils As / AlGaAs / GaAs crûs sur SiO<sub>2</sub> / Si (111).

bonne énergie de cohésion des deux matériaux III-V<sup>99</sup>. Ce type de croissance épitaxiée des nanofils conduit aussi à la croissance d'îlots non-épitaxiés de GaAs à la surface du substrat.

Différents échantillons ont été réalisés (figure 4.5) : en moyenne la densité est estimée à 5 nanofils/ $\mu\text{m}^2$ , le rayon des nanofils de GaAs est de l'ordre de 100 nm et leur longueur de 2 à 5  $\mu\text{m}$ , cela conduit à une surface équivalente de nanofils entre 8 et 50  $\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^2$  contre une surface équivalente des îlots à la surface du substrat de l'ordre de 1  $\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^2$ . Donc la surface des nanofils est largement supérieure à celle de la surface non épitaxiée. Bien que le volume soit aussi légèrement sondé, la contribution des nanofils est supposée majoritaire dans les pics de diffraction. La croissance est terminée par une couche d'As amorphe pour protéger les nanofils de l'oxydation et des contaminations diverses liées à leur exposition à l'air pendant leur transfert (voir chapitre 3).

*Rappel* : Les nanofils de GaAs cristallisent dans un premier temps en structure ZB puis, à la fin de la croissance en WZ. Les empilements sont décrits dans la section 3.2 du chapitre 3. Les îlots à la surface sont en revanche uniquement en structure ZB puisqu'ils ne sont pas issus du mécanisme VLS. Le schéma de la figure 4.6 montre l'orientation des différents plans en structure ZB et WZ des nanofils.

La croissance de la demi-coquille métallique a été réalisée dans le réacteur MBE de la ligne BM32 après les avoir désencapsulés de l'As. Les vitesses de dépôt du métal n'ont pas pu être calibrées. Toutefois, les températures de cel-



**Figure 4.6** – Schémas des plans atomiques des nanofils de GaAs en ZB et WZ ; à gauche : du point de vue du sommet des nanofils ; et à droite : du point d’une facette des nanofils.

Matériaux	Structures	Paramètres de maille (Å)
Au	cubique	4,0782
Al	cubique	4,0495
GaAs	cubique (ZB)	5,65325
GaAs	hexagonale (WZ)	a = b = 3,99368 c = 6,5696
AlGaAs	cubique (ZB)	5,6533
As	hexagonale	a = b = 3,7598 c = 10,5475

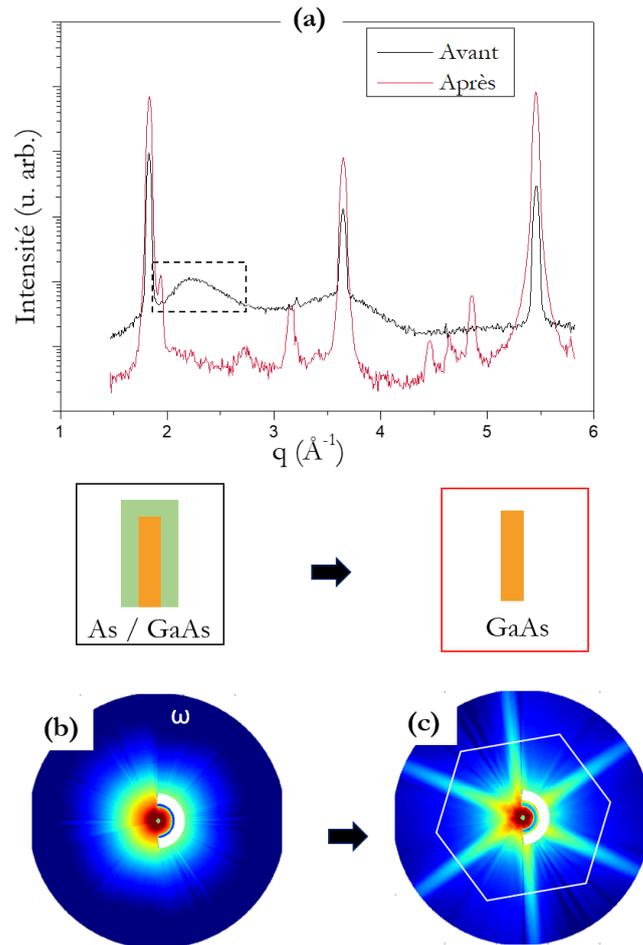
**Tableau 4.1** – Paramètres de mailles des matériaux utilisés dans le chapitre.

lules d’Au et d’Al ont été chauffées respectivement à 1280 °C et 1120 °C qui, par estimation avec d’anciennes courbes de calibration sur les mêmes cellules, correspondent à une vitesse de dépôt de l’ordre de 1 Å/min pour chacune. Par la suite, nous exprimons le dépôt en temps (min) afin de réaliser une comparaison relative entre les échantillons.

## 4.2 Désorption *in situ* de la coquille protectrice d’As

Après leur introduction sous UHV, les nanofils As / GaAs sont recuits à environ 300 °C de façon à désorber la coquille protectrice d’As. Les mesures GIXD, selon les directions des facettes  $[1\bar{1}0]$  et des arrêtes  $[11\bar{2}]$ , et GISAXS sont effectuées avant et après le traitement thermique. La figure 4.7 présente les

résultats.

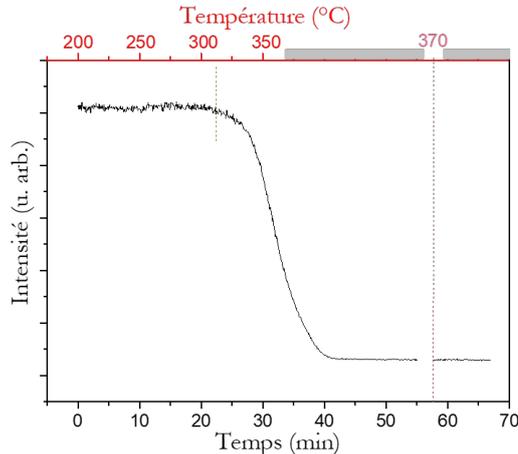


**Figure 4.7** – (a) Diffractogrammes GIXD des nanofils de As / GaAs en noir et GaAs en rouge; Cartographies GISAXS avant (b) et après (c) désencapsulation par l'As.

Une première analyse rapide des diffractogrammes permet de constater la présence de trois pics de Bragg correspondant à la structure WZ de GaAs, ainsi que d'un pic large correspondant à l'As amorphe (encadré en noir sur la figure). La forme large de ce pic est caractéristique des amorphes, elle est liée à la somme des interactions à 2 - 3 voisins des atomes. Après désorption de l'As, le pic large n'est plus présent et d'autres pics fins sont apparus. Quant aux cartographies GISAXS, les résultats obtenus avant et après désorption de l'As sont nettement différents l'un de l'autre. Sur l'échantillon encapsulé par As : la couche épaisse d'As amorphe lisse la morphologie des nanofils et conduit à un signal homogène sur l'ensemble de la cartographie. Tandis qu'après désorption de l'As (voir figure 4.7.(b)), six traînées intenses apparaissent tous les 60° correspondant aux 6

## 4.2 Désorption *in situ* de la coquille protectrice d'As

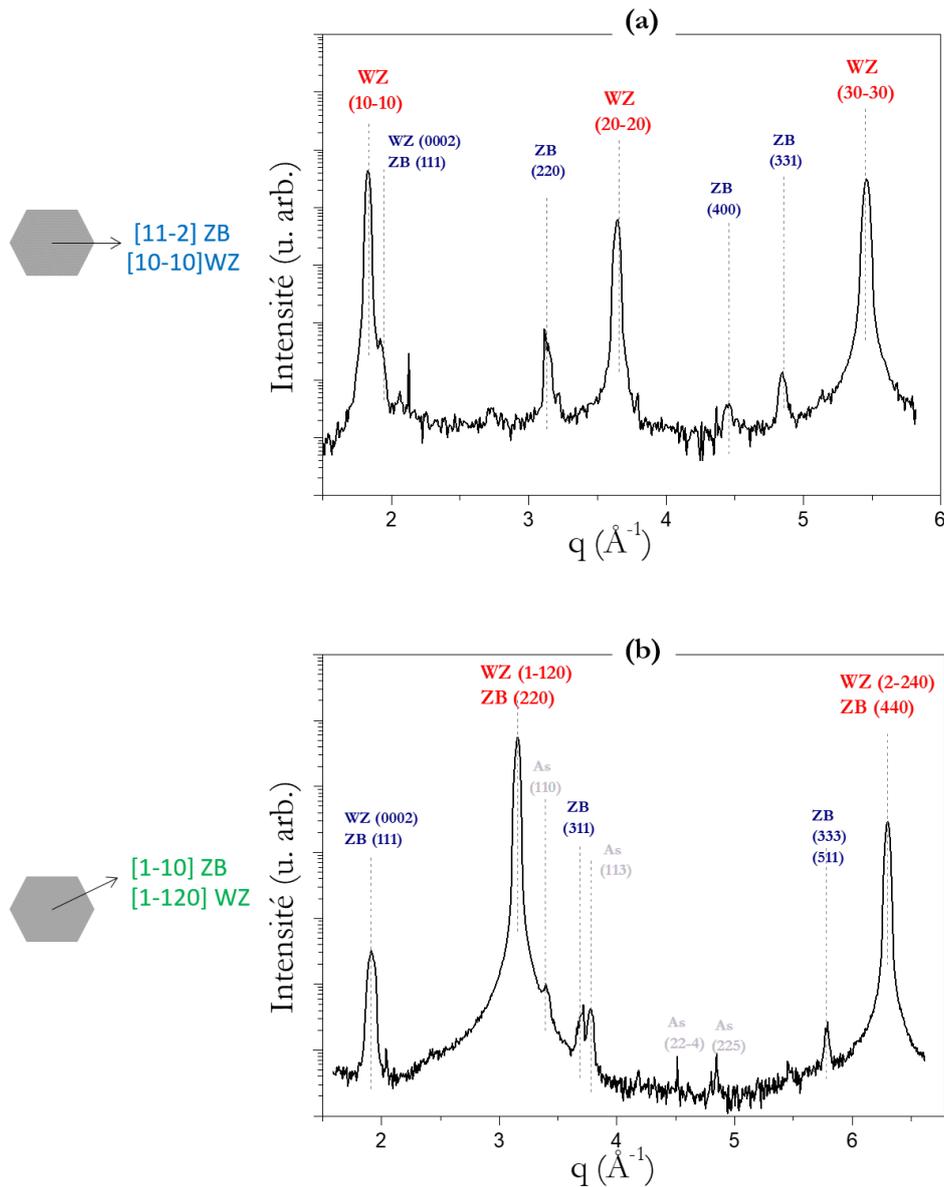
facettes des nanofils hexagonaux. La diffusion des RX est maximale à chaque fois que les facettes sont parallèles au faisceau incident. L'exemple montré est obtenu à partir d'un échantillon largement encapsulé ( $\sim 200$  nm) cependant pour une épaisseur plus faible de As ( $\sim 50$  nm), les facettes peuvent aussi être observées avant désorption.



**Figure 4.8** – Évolution de l'intensité de la "zone" amorphe du diffractogramme (cf figure 4.7 zone encadrée) en fonction du temps de chauffage *in situ*, la température est augmentée de 5 °C toutes les minutes à partir de 200 °C à  $t = 0$  min jusqu'à 350 °C à  $t = 30$  min.

Un suivi *in situ* en temps réel du chauffage de l'échantillon nous a permis de vérifier la désorption totale de l'As. La mesure de température est effectuée via un pyromètre dont l'incertitude est d'environ  $\pm 20$  °C. La figure 4.8 montre l'évolution de l'aire du pic amorphe (zone encadrée dans la figure 4.7) en fonction du temps, sachant que la température est augmentée de 5 °C toutes les minutes à partir de 200 °C et jusqu'à 350 °C. Ensuite la température a été augmentée à 370 °C afin de vérifier que l'As avait bien totalement désorbé. Comme il était attendu le pic diminue progressivement à partir de 325 °C jusqu'à disparaître totalement. Cette température est en accord avec la température de désorption obtenue dans le chapitre 3.

Une fois les nanofils désencapsulés, les deux diffractogrammes ont été indexés en figure 4.9. Les trois principaux pics de Bragg correspondent à la structure WZ du GaAs et appartiennent à la même famille de plans. D'autres pics d'intensité beaucoup plus faible sont attribués à la structure ZB. Les plans ZB indexés ne font pas partie de la même famille en accord avec un matériau polycristallin. Certains pics correspondent à la fois à une structure WZ et ZB, il n'est pas possible de distinguer les contributions. Le substrat de silicium n'est pas visible sur ces diffractogrammes. D'autres pics d'intensité relativement faible ne sont pas clairement identifiés, ils n'ont pas pu être indexés après vérification des pics de Si et de GaAs. Ces pics pourraient correspondre à de l'As cristallisé de structure hexagonale (As  $\alpha$ ) que nous avons vu se former dans l'étude TEM (voir chap3). Bien que peu probable, cela signifierait qu'une faible quantité d'As



**Figure 4.9** – Diffractogrammes indexés des nanofils de GaAs selon la direction (a)  $[11\bar{2}]$  et (b)  $[1\bar{1}0]$ .

à la surface n'a pas désorbé.

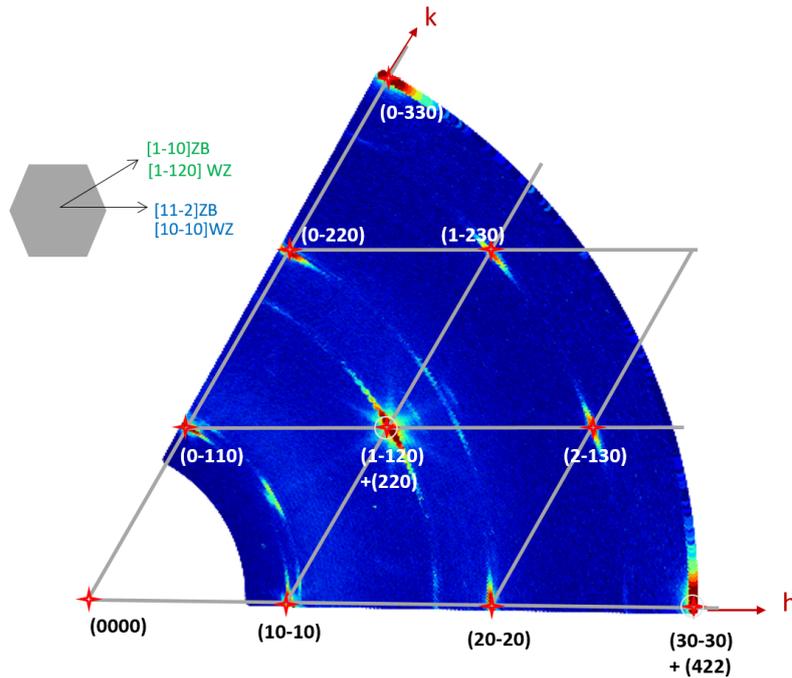
Comme déjà mentionné, les nanofils autocatalysés de GaAs sont principalement constitués d'une structure ZB puis au niveau du sommet des nanofils une transition a lieu vers une structure WZ (voir chapitre 3). Pour des nanofils épitaxiés possédant les phases ZB et WZ, selon les directions  $[11\bar{2}]$  et  $[1\bar{1}0]$  seule la phase WZ peut être identifiée sans ambiguïté par la présence des pics  $(10\bar{1}0)$ ,  $(20\bar{2}0)$  etc. En revanche les pics de Bragg correspondant à la structure ZB sont systématiquement confondus avec des pics associés à la phase WZ, ne

permettant ni d'identifier ni de quantifier la phase ZB. Nos mesures ne permettent donc pas de déterminer si les mesures en incidence rasante maximisent le signal provenant du sommet des nanofils. Toutefois ces plans correspondent bien à ceux attendus pour des nanofils épitaxiés possédant la structure ZB et WZ (voir figure 4.6), confirmant que le signal majoritaire provient soit des nanofils, soit de cristallites épitaxiés. Il serait nécessaire de procéder à une analyse quantitative. Néanmoins, les îlots à la surface du substrat sont visibles, on peut donc supposer que les RX pénètrent suffisamment dans l'échantillon pour que l'ensemble des nanofils soient détectés. En effet, les pics de plus faible intensité indexés correspondent à des orientations qui semblent aléatoires en accord avec une texture de poudre. De plus, l'analyse des images du détecteur MPX de chaque pic montre que seuls les trois pics principaux correspondent à des nanostructures épitaxiées (nanofils ou îlots épitaxiés sur le silicium), les autres en revanche ont des signaux caractéristiques des poudres et correspondent donc très probablement aux amas de GaAs ayant crû sur la surface de silice.

*Rappel* : Les nanofils de GaAs sont encapsulés par une couche de AlGaAs cristallin afin de confiner les porteurs de charge dans le coeur et d'éviter les recombinaisons non-radiatives et ainsi pour exalter les propriétés de luminescence. Cependant le paramètre de maille étant très proche de celui de GaAs (voir tableau 4.1) et la quantité totale d'Al étant très faible, le signal associé à la coquille d'AlGaAs n'est pas visible sur nos mesures.

Enfin, une cartographie de l'espace réciproque pour  $l=0$  (dans le plan) et avec  $\omega$  de 0 à 60° de l'échantillon est représentée en figure 4.10 en échelle logarithmique pour l'intensité. Les taches de diffraction particulièrement intenses aux positions (h,k) (visibles sur la figure 4.10) correspondent au réseau WZ des nanofils de GaAs, certaines correspondent à la fois aux réseaux WZ et ZB, comme observé sur les diffractogrammes précédents. Certaines taches moins intenses sont attribuées à des orientations parasites. On remarque également des anneaux de diffraction attribués aux amas de GaAs présents sur la silice. Au centre de la cartographie, la tache correspondant au pic de Bragg WZ ( $1\bar{1}20$ ) et ZB (220) est particulièrement intense et possède une forme d'étoile : les six stries montrent la présence des six facettes des nanofils.

Cette expérience fait une nouvelle démonstration (voir chapitre 3) de l'efficacité de la méthode d'encapsulation / désencapsulation par l'As des nanofils. La comparaison avant et après désorption de l'As montre une structure non abîmée des nanofils de GaAs, en effet le paramètre de maille est inchangé et en accord avec le matériau massif, et aucune désorientation n'est observée. Ainsi, la méthode nous permet de continuer nos expériences sur des nanofils fraîchement préparés. De plus, l'indexation des pics des nanofils de GaAs nous sert de



**Figure 4.10** – Cartographie dans le plan de l’espace réciproque de nanofils de GaAs, l’échelle de couleur est logarithmique. Le schéma en bas à droite représente un nanofil vu du dessus et les directions correspondant à  $h$  et  $k$  avec une indexation ZB et WZ.

base pour la partie suivante afin d’étudier la croissance de la demi-coquille.

## 4.3 Croissance d’une demi-coquille métallique

### 4.3.1 Coquille d’Au

Une fois les nanofils désencapsulés, de l’Au est déposé *in situ* à basse température (température ambiante). Pour la croissance d’une demi-coquille, il est nécessaire d’orienter les nanofils de sorte qu’une facette soit face au flux d’Au, c’est à dire, orientée suivant la direction  $[1\bar{1}0]$ . La vitesse de dépôt du métal n’ayant pas été calibrée précisément, la quantité déposée est exprimée en temps de dépôt de 8 à 514 min.

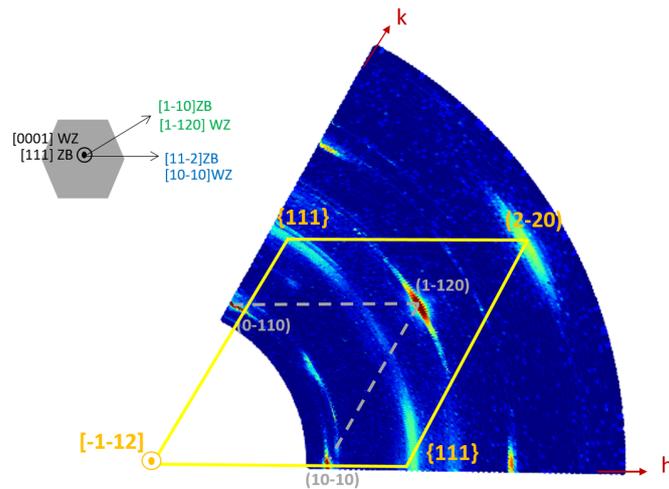
#### 4.3.1.1 Relation d’épitaxie de l’Au sur GaAs

L’objectif est de déterminer si l’Au est épitaxié sur GaAs, et si oui, selon quelle relation d’épitaxie. Pour cela, une nouvelle cartographie dans le plan

### 4.3 Croissance d'une demi-coquille métallique

( $h,k,l=0$ ) de l'espace réciproque de l'échantillon est réalisée après 514 min de dépôt d'au (figure 4.11) et comparée à la cartographie précédente sans la coquille métallique (figure 4.10). La cartographie présentée ici est générée en intégrant le signal du détecteur MPX sur une ROI centrée finement sur  $l=0$ , ainsi les pics observés correspondent surtout aux objets épitaxiés.

Le réseau de GaAs est retranscrit en pointillé sur la cartographie, et les taches associées aux plans du réseau cubique d'au (indexés sur la figure 4.11) permettent de tracer le réseau correspondant à au (en jaune). La détection d'un pic de Bragg au $_{111}$  le long de la direction  $[11\bar{2}]$  ZB de GaAs et d'un pic au $(2\bar{2}0)$  le long de la direction  $[1\bar{1}0]$  ZB de GaAs est en accord avec une orientation cristalline préférentielle de l'au sur GaAs. L'indexation des trois taches de l'au permettent de déterminer la direction parallèle à  $[111]$  de GaAs :  $[11\bar{2}]$  au. Les surintensités à la position des plans 111 sont en accord avec de l'au épitaxié, mais un anneau de plus faible intensité est aussi visible et correspond probablement à un dépôt polycristallin à la surface du substrat.



**Figure 4.11** – Cartographie de l'espace réciproque des nanofils de GaAs après dépôt d'une demi-coquille d'au : le réseau de GaAs préalablement déterminé est représenté en traits pointillés gris, et l'orientation principale de l'au en traits plein jaunes.

On retrouve les alignements suivants :

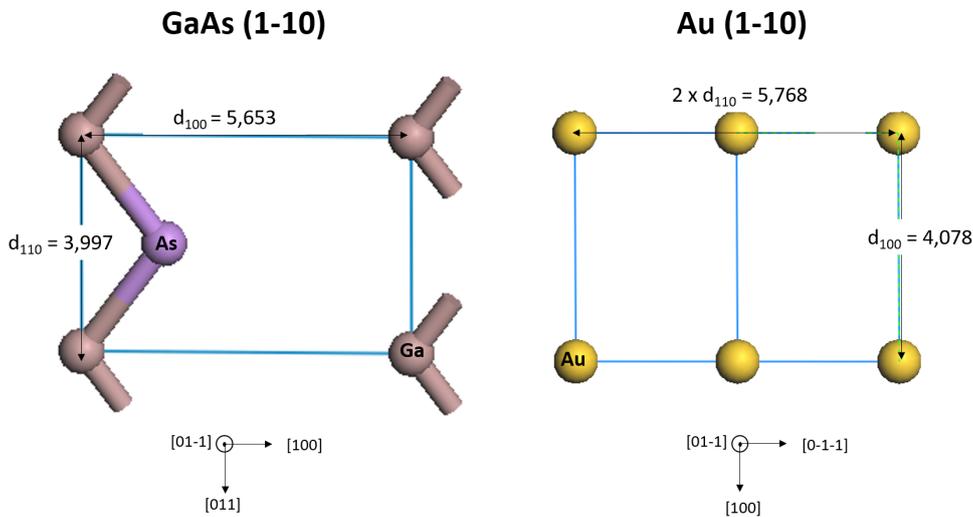
- GaAs ZB  $[\bar{1}\bar{1}2]$  // Au  $[111]$
- GaAs ZB  $[1\bar{1}0]$  // Au  $[1\bar{1}0]$

- et par déduction l'alignement hors du plan : GaAs ZB  $[111] // \text{Au} [\bar{1}\bar{1}2]$

On cherche alors une relation d'épitaxie le long des facettes, dont la surface est orientée  $[1\bar{1}0]$ , à partir de ces alignements. La différence entre les paramètres de maille d'Au et de GaAs ne permet pas une épitaxie cube-sur-cube (tab.4.2). Néanmoins, l'empilement des plans (110) de GaAs ZB (qui correspond à 2 fois le paramètre du plan  $(11\bar{2}0)$  de la WZ) et (100) d'Au conduit à un désaccord de maille de 2,03%. De la même manière, on obtient entre le plan (100) de GaAs ZB et le plan (110) de l'Au, un désaccord de maille de 2,03%. On obtient donc la relation d'épitaxie représentée en figure 4.12.

	GaAs ZB	GaAs WZ	Au	Al
(100)	5,653	-	4,078	4,049
(110)	3,997	1,997	2,884	2,863

**Tableau 4.2** – Valeur des distances interatomiques en Å pour les plans (100) et (110) des structures ZB et WZ de GaAs et cubique faces centrées de l'Au.

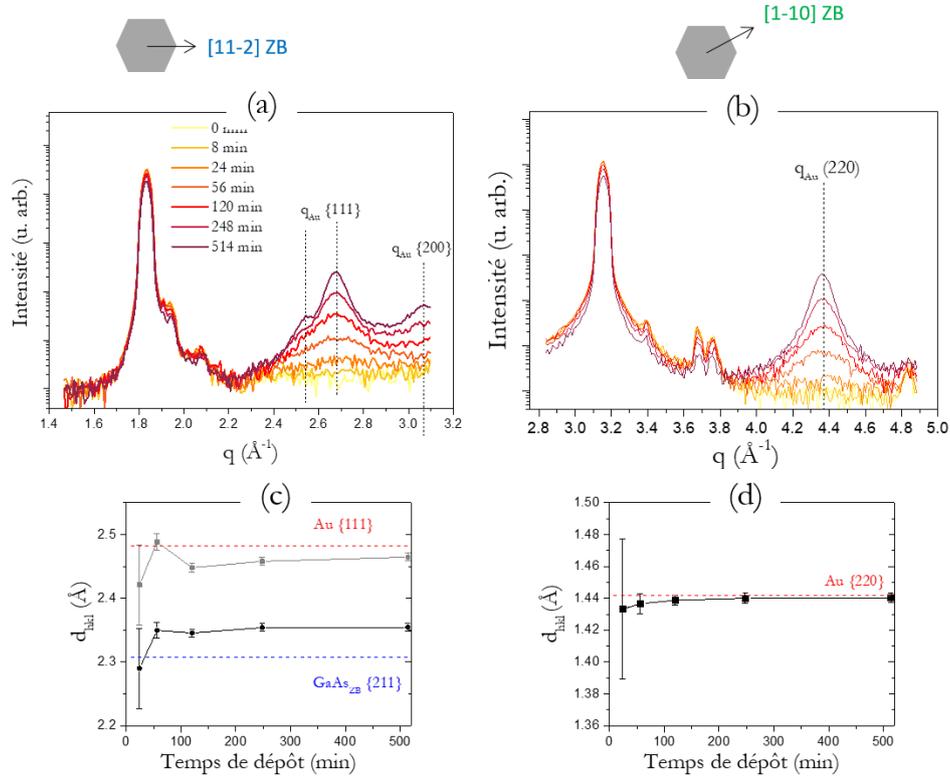


**Figure 4.12** – Maille élémentaire de GaAs (ZB) et Au montrant la relation d'épitaxie possible.

#### 4.3.1.2 Évolution du paramètre de maille de Au

Les pics de Bragg 111 et  $(2\bar{2}0)$  de Au sont représentés sur les diffractogrammes en figure 4.13(a,b). Suivant la direction  $[11\bar{2}]$ , trois pics apparaissent avec le dépôt : deux d'intensité relativement élevée et très proche en valeur de

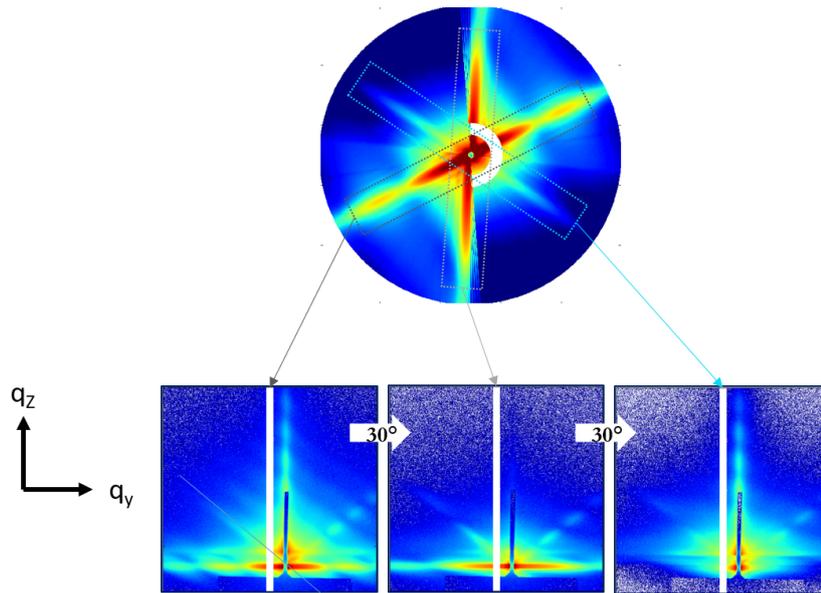
$q$  correspondant à 111 de l'or, et un autre d'intensité faible attribué à 200 de l'or. Le diffractogramme réalisé selon la direction  $[1\bar{1}0]$  met en évidence le pic de Bragg  $(2\bar{2}0)$  de l'or. L'intensité de tous ces pics augmentent avec la quantité déposée. Les images du détecteur MPX de ces pics montrent des signaux relativement proches d'un dépôt cristallin et épitaxié sur les nanofils, particulièrement visible pour le pic de  $\text{Au}(2\bar{2}0)$ , mais aussi sur les pics  $\text{Au}111$ , ce qui appuie la relation d'épitaxie de l'Or sur GaAs déterminée dans la partie précédente. A partir de ces diffractogrammes, nous avons résolu chaque pic en fonction de Voigt afin d'observer l'évolution du paramètre de maille en fonction de la quantité d'Or déposée (figure 4.13(c,d)). La position du centre de chaque pic nous donne la valeur de  $q$  et donc de  $d_{hkl}$  pour une structure cristallographique cubique. Le graphe en figure 4.13.(c) montre l'évolution des deux pics attribués à  $\text{Au}111$ . Le pic ayant le plus grand  $d_{hkl}$  est très proche de la valeur théorique de  $\text{Au}111$  et son intensité augmente avec la quantité de dépôt, tandis que l'autre pic est beaucoup plus proche de la valeur théorique de  $\text{GaAs}(211)$ . Nos résultats mettent donc en évidence la présence d'Or majoritairement relaxé. Il est difficile de mettre en évidence un mécanisme de relaxation des contraintes en raison d'une barre d'erreur trop importante sur la mesure de  $q$  pour les faibles dépôts. Il est possible que les deux pics correspondent à Or épitaxié à la fois sur les amas de GaAs à la surface du substrat et sur les nanofils. Concernant le pic  $\text{Au}(2\bar{2}0)$ , sa position est très proche de celle de  $\text{Au}(2\bar{2}0)$  théorique, dans cette direction (facettes des nanofils).



**Figure 4.13** – Diffractogrammes de l'évolution *in situ* des pics de diffraction de l' Au en fonction de la quantité déposée en fonction des directions (a)  $[11\bar{2}]$  et (b)  $[1\bar{1}0]$ ; (c) évolution du paramètre  $d_{\text{hkl}}$  du pic Au111 en fonction de la quantité déposée et comparée aux valeurs théoriques de  $d_{\text{hkl}}$  de GaAs(211) et de Au111 massifs, (d) évolution du paramètre  $d_{\text{hkl}}$  du pic Au(220) en fonction de la quantité déposée et comparée à la valeur théorique de  $d_{\text{hkl}}$  de Au(220) massif.

### 4.3.1.3 GISAXS

La figure 4.14 montre la cartographie GISAXS de l'échantillon après dépôt de 514 min d'or. Contrairement à la cartographie avant dépôt, la symétrie d'ordre 6 n'existe plus. Cependant, il existe une symétrie d'ordre 2 qui signifie que le dépôt d'or ne recouvre pas toutes les facettes. Les deux branches de fortes d'intensité correspondent aux facettes sans dépôt et la branche quasiment effacée serait une conséquence du dépôt d' Au sur un côté. Sur les images brutes, les traînées présentes à  $30^\circ$  des facettes peuvent provenir de la surface de l'échantillon entre les nanofils, ou encore être attribué à des phénomènes de facettage de l' Au sur les nanofils. Cette question reste ouverte et nécessite davantage d'analyse pour être résolue.

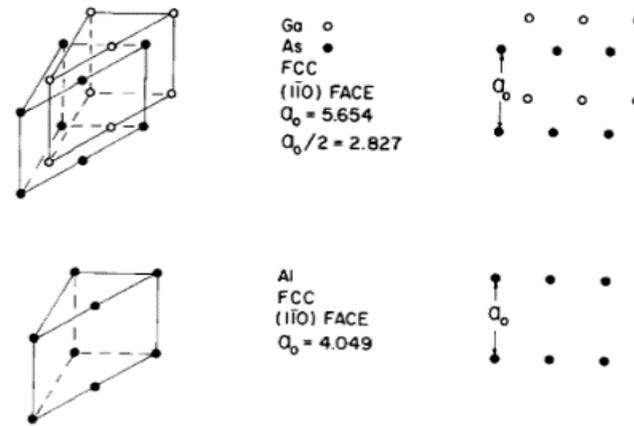


**Figure 4.14** – Cartographie GISAXS et images GISAXS correspondant aux 6 facettes des nanofils après 514 min de dépôt d’Au.

### 4.3.2 Coquille d’Al

De la même manière que pour l’or, nous avons suivi un dépôt d’Al sur les nanofils de GaAs fraîchement désencapsulés. Le dépôt a été effectué à température ambiante et l’échantillon était dirigé de sorte à ce que le flux soit face à une facette.

La croissance épitaxiée d’Al sur GaAs a été montrée par Petroff<sup>100</sup> et par Prinz<sup>89</sup> la même année. Dans les deux cas, une vitesse de dépôt lente et une température basse sont nécessaires pour la croissance épitaxiée. Dans le premier article<sup>100</sup>, le substrat de GaAs était orienté (001) et deux relations d’épitaxie ont été déterminées en fonction de la préparation de surface : une surface riche en As conduit à la croissance de film d’Al (110), tandis qu’une surface riche en Ga mène au film d’orientation (100) de Al, la structure s’accommodant par formation de dislocation dans la couche d’Al. Néanmoins, une trop faible vitesse de dépôt a pour conséquence la formation d’îlots d’Al. Dans le deuxième article<sup>89</sup>, des clichés de diffraction ont révélé une rotation de 90° de la maille d’Al (figure 4.15) par rapport à GaAs : le substrat de GaAs (001) conduit alors à un film d’Al orienté (110), tandis que le substrat de GaAs (110) conduisent à une couche d’Al orientée (00 $\bar{1}$ ).



**Figure 4.15** – Arrangement atomique de la face  $(1\bar{1}0)$  de GaAs et de Al, tous deux cubiques, figure tirée de l'article de Prinz<sup>89</sup>.

#### 4.3.2.1 Relation d'épitaxie d'Al sur GaAs

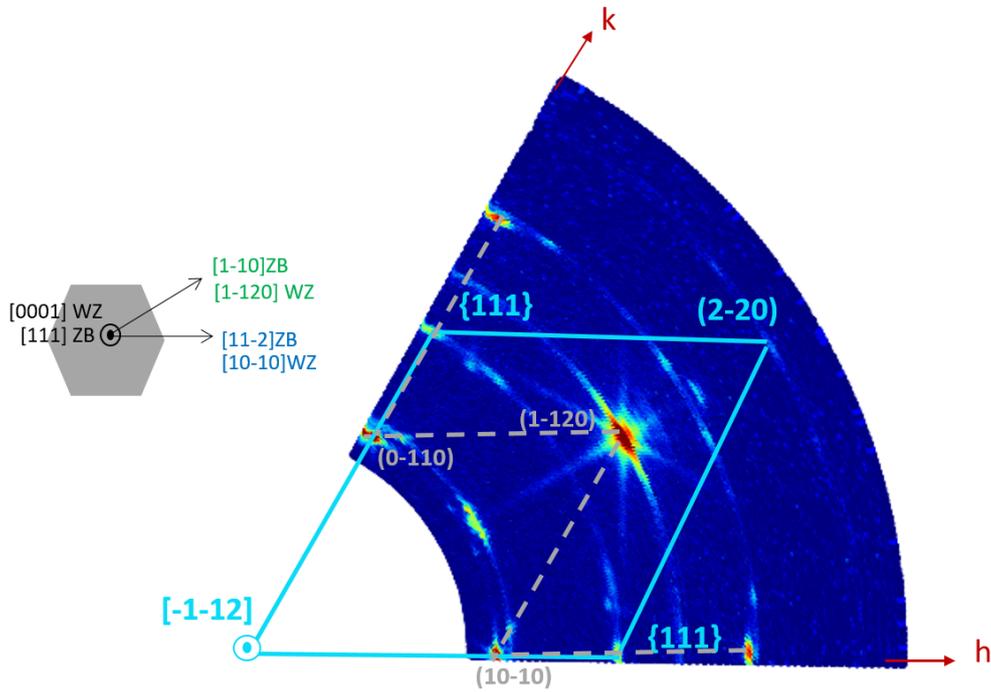
Le paramètre de maille de la structure cristallographique de l'Al est très proche de celui de l'Au. Il n'est donc pas étonnant que l'on retrouve les mêmes résultats concernant l'épitaxie d'Al sur GaAs que Au sur GaAs. En effet, on constate sur la cartographie de l'espace réciproque (figure 4.16) après dépôt d'Al les mêmes taches que pour Au. Les alignements des plans de Al sur ceux de GaAs sont identiques à ceux d'Au sur GaAs :

- GaAs ZB  $[\bar{1}\bar{1}2]$  // Al  $[111]$
- GaAs ZB  $[1\bar{1}0]$  // Al  $[1\bar{1}0]$
- et par déduction l'alignement hors du plan : GaAs ZB  $[111]$  // Al  $[\bar{1}\bar{1}2]$

Les distances interatomiques pour les plans  $(110)$  de GaAs ZB (qui correspond à 2 fois le paramètre du plan  $(11\bar{2}0)$  de la WZ) et  $(100)$  d'Al conduisent alors à un désaccord de maille de 1,30% (tableau 4.2). De la même manière, on obtient entre le plan  $(100)$  de GaAs ZB et deux plans  $(110)$  de l'Al, un désaccord de maille est de 1,30%. La relation d'épitaxie obtenue est la même qu'avec Au (figure 4.12).

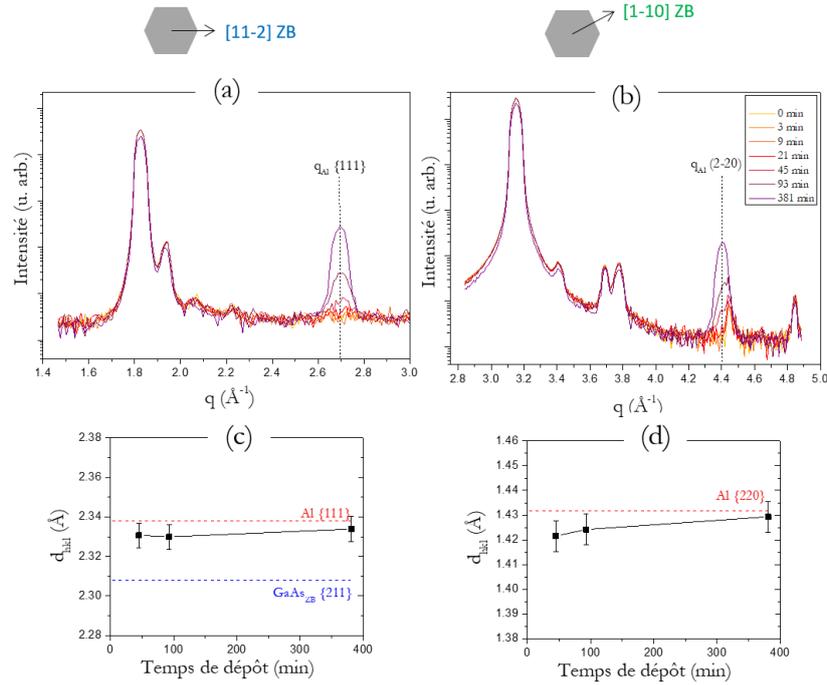
#### 4.3.2.2 Évolution du paramètre de maille de Al

L'évolution du paramètre de maille au cours du dépôt d'Al a été analysée de la même manière que pour le dépôt d'Au. Les diffractogrammes sont tracés en figure 4.17(a,b). Suivant la direction  $[11\bar{2}]$ , l'apparition d'un nouveau pic est attribuée au plan  $(111)$  de Al, et le diffractogramme selon la direction  $[1\bar{1}0]$



**Figure 4.16** – Cartographie de l'espace réciproque dans le plan ( $l=0$ ) après dépôt de la demi-coquille Al sur les nanofils de GaAs.

met en évidence le pic de Bragg ( $2\bar{2}0$ ) de l'Al, comme nous l'avons observé sur la cartographie. L'intensité de ces deux pics augmentent avec la quantité déposée. Nous avons ensuite résolu chaque pic en fonctions de Voigt afin d'observer l'évolution du paramètre de maille en fonction de la quantité d'Al déposée (figure 4.17(c,d)). La position du centre de chaque pic nous donne la valeur de  $q$  et donc de  $d_{hkl}$  pour une structure cristallographique cubique. Les valeurs de  $d_{111}$  et  $d_{2\bar{2}0}$  mesurées pour Al sont très proches des valeurs théoriques. Nos résultats mettent en évidence la présence d'Al relaxé.

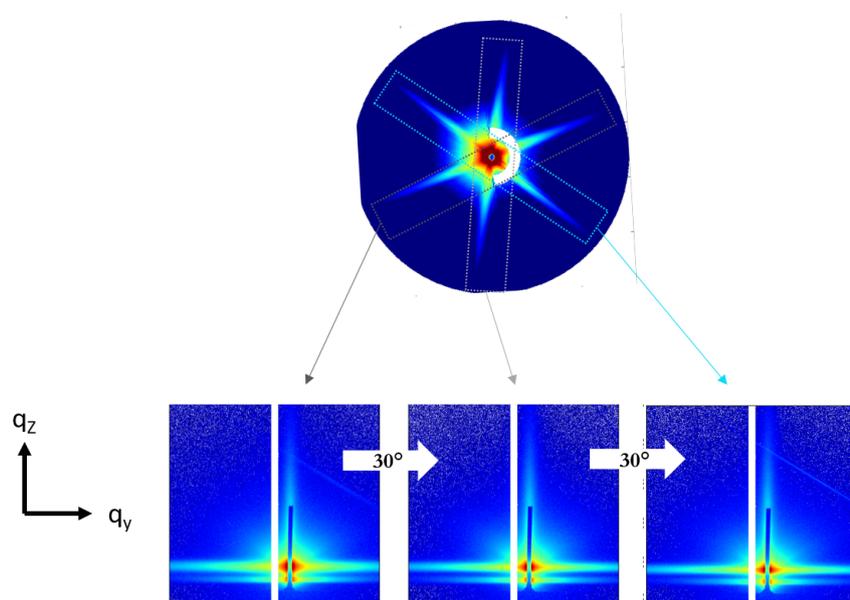


**Figure 4.17** – Diffractogrammes de l'évolution *in situ* des pics de diffraction d'Al en fonction de la quantité déposée selon les directions (a)  $[11\bar{2}]$  et (b)  $[1\bar{1}0]$ ; (c) évolution du paramètre  $d_{hkl}$  du pic Al(111) en fonction de la quantité déposée et comparée aux valeurs théoriques de  $d_{hkl}$  de GaAs(211) et de Al(111) massifs, (d) évolution du paramètre  $d_{hkl}$  du pic Al(220) en fonction de la quantité déposée et comparée à la valeur théorique de  $d_{hkl}$  de Al(220) massif.

### 4.3.2.3 GISAXS

Les résultats GISAXS sont bien moins texturés que dans le cas de l'Al. Sur les images GISAXS, il n'y a pas d'asymétrie évidente entre les facettes, et la cartographie est très proche de celle obtenue après désorption de la couche d'Al. Le signal diffusé par Al est probablement très faible à cause d'une faible quantité de matière, et/ou car Al est un élément léger par rapport à Au.

**Bilan** La position des pics de Bragg pendant la croissance de la demi-coquille nous a permis de déterminer la relation d'épitaxie entre le métal déposé et les nanofils de GaAs. Au et Al ayant une structure cubique avec un paramètre de maille très proche, on retrouve la même relation d'épitaxie avec GaAs. Quant aux résultats de l'étude GISAXS, il serait nécessaire d'approfondir l'analyse par une modélisation pour comprendre l'asymétrie liée à la demi-coquille.

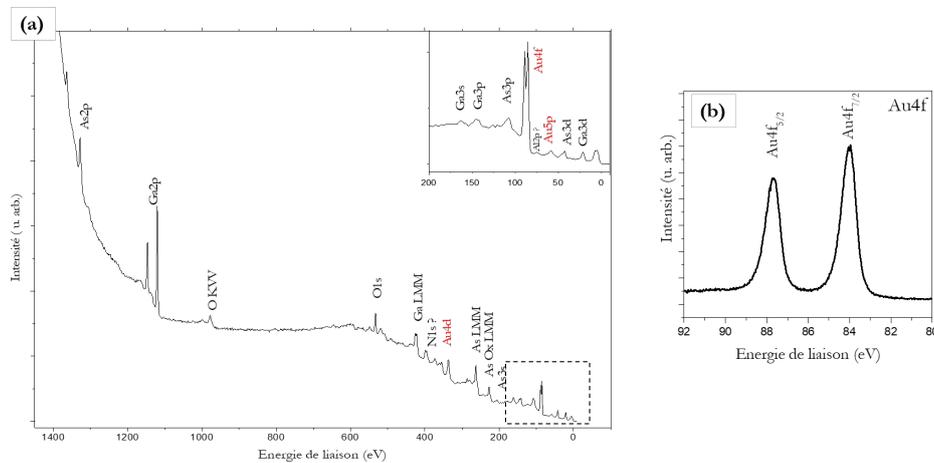


**Figure 4.18** – Cartographie GISAXS et images GISAXS correspondant aux 6 facettes des nanofils après 381 min de dépôt d'Al.

## 4.4 Analyse *ex situ* des nanofils Métal / GaAs

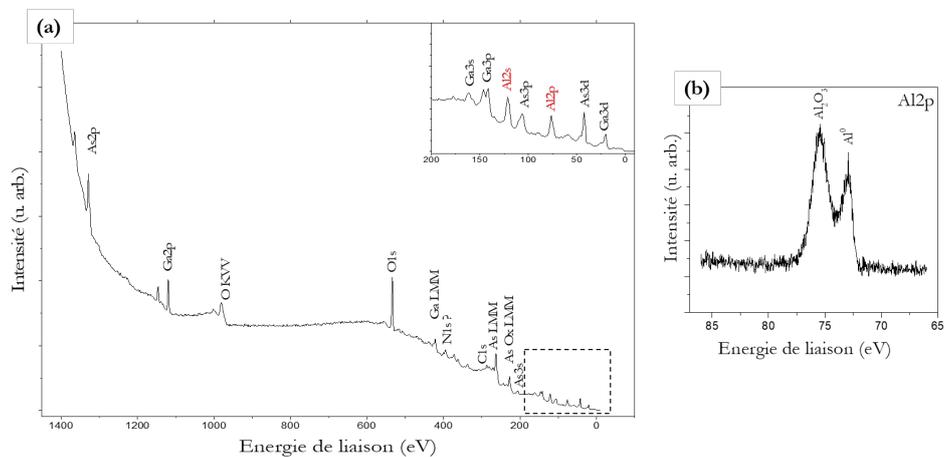
### 4.4.1 Propriétés physico-chimiques

Après dépôt des demi-coquilles, les nanofils ont été de nouveau transférés au laboratoire où des analyses XPS ont été réalisées. Les différents spectres sont tracés en figures 4.19 et 4.20. Les spectres XPS généraux confirment la présence des éléments Ga, As, Au et/ou Al en fonction des échantillons. Les échantillons ayant été passés à l'air, la présence d'oxygène voire d'azote est normale. La forme asymétrique du niveau de cœur Au4f (figure 4.19) est caractéristique d'un métal ou d'un alliage intermétallique. Tandis que pour l'Al (figure 4.20), celui-ci s'est partiellement oxydé à l'air.

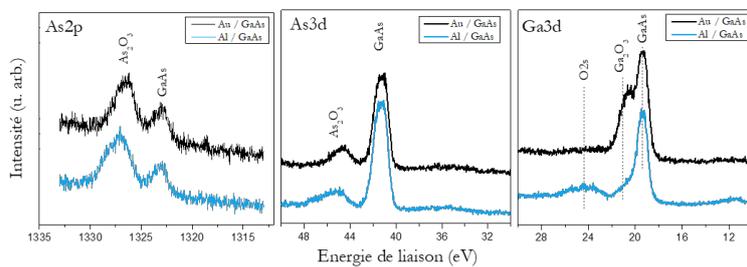


**Figure 4.19** – Spectre XPS général (a) et niveau de cœur Au4f (b) de nanofils de GaAs recouverts d'une demi-coquille d'Au.

Par ailleurs, la figure 4.21 montre que l'As et le Ga se sont aussi partiellement oxydés, donc, la coquille métallique ne recouvre pas entièrement le cœur GaAs du nanofil, ce qui est en accord avec le dépôt d'une demi-coquille. Étonnamment le Ga de l'échantillon avec la coquille d'Au semble particulièrement oxydé contrairement à l'échantillon avec la coquille d'Al. Nous aurions pu imaginer que de l'Au ait diffusé dans les nanofils provoquant un décalage du pic de GaAs sur Ga3d<sup>101</sup> cependant, cette différence devrait aussi apparaître sur le pic d'As ce qui n'est pas évident ici. On peut émettre deux hypothèses : soit l'Al oxydé limite l'oxydation du Ga dans GaAs ce qui n'est pas le cas avec Au ; soit cela est lié au fait que les échantillons de départ n'étaient pas parfaitement identiques puisque réalisés dans deux réacteurs MBE différents.



**Figure 4.20** – Spectre XPS général (a) et niveau de cœur Al2p (b) de nanofils de GaAs recouverts d'une demi-coquille Al.



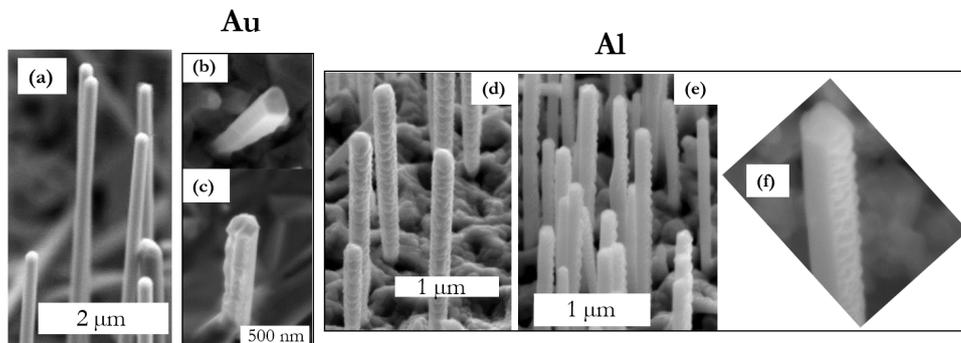
**Figure 4.21** – Niveaux de cœur As3d, Ga3d et As2p des nanofils Au / GaAs (en noir) et Al / GaAs (en bleu), calés par rapport à C1s = 285 eV.

Niveau de cœur	Section efficace (source AlK $\alpha$ = 1486,6 eV)	Environnement chimique	Spin Orbite (eV)	Énergie de liaison mesurée (eV)
Au4f <sub>7/2</sub>	0,2511	Au-Au	3,8	83,9
Au5d	0,02634	Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		(85,9)
Au5p <sub>3/2</sub>	0,02265	Au		58,7
Au4d <sub>5/2</sub>	0,2739	Au		336,2
Al2p <sub>3/2</sub>	0,007295	Al-Al	0,44	73
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		75,5
Al2s	0,0102			121
Ga2p <sub>3/2</sub>	0,4412	Ga	26,9	
		Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		19,4
Ga3d <sub>5/2</sub>	0,014	Ga	0,46	20,6
				24,4
O1s	0,04004	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
		Oxydes métalliques		
		Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
Si2p <sub>3/2</sub>	0,26237		0,6	
		SiO <sub>2</sub>		
As3d <sub>5/2</sub>	0,02517	GaAs	0,7	41,3
		As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		44,6 - 45,5
As2p <sub>3/2</sub>	0,5581	GaAs		1322,8
		As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1327

**Tableau 4.3** – Énergies de liaison mesurées et autres paramètres pour la photoémission<sup>48</sup>.

### 4.4.2 Analyse morphologique

Les images MEB des différents échantillons sont en figure 4.22. Sur l'image (a), les nanofils de GaAs sont encapsulés par As, la surface est lisse. Les images (b) et (c) montrent les nanofils de GaAs recouverts d'Au. On constate que le dépôt d'Au n'est pas homogène, il semble effectivement n'être que sur la moitié du nanofil où le dépôt est rugueux alors que l'autre côté du nanofil est lisse et les facettes se distinguent facilement. De l'Au semble aussi s'être déposé sur le sommet du nanofil. Les images (d,e,f) montrent différentes zones de l'échantillon des nanofils de GaAs avec la coquille d'Al. De la même manière que pour l'Au, le dépôt apparaît rugueux et seulement sur la moitié des nanofils. Ceci est particulièrement visible sur l'image (e) où tous les nanofils apparaissent recouverts d'Al dans le même sens. On en conclut que le dépôt de la demi-coquille a fonctionné, et que la température de substrat lors du dépôt était suffisamment faible pour ne pas permettre à l'Al de diffuser jusqu'à recouvrir la totalité du nanofil. Toutefois, comme l'annonçait Petroff<sup>100</sup>, des îlots d'Al semblent s'être formés à cause d'une vitesse de dépôt trop faible. De façon à observer plus précisément la morphologie du dépôt sur les facettes des analyses microscopiques par TEM devraient être réalisées.



**Figure 4.22** – Images MEB : (a) Nanofils de GaAs encapsulés par As, (b) et (c) zoom sur un nanofil de GaAs recouvert d'une demi-coquille d'Au, (d)(e)(f) GaAs recouvert d'une demi-coquille d'Al.

## 4.5 Conclusion

L'étude présentée dans ce chapitre avait pour objectif d'explorer la croissance d'une coquille métallique épitaxiée sur les nanofils de GaAs par suivi *in situ* de diffraction et diffusion des rayons X. Grâce à la réalisation de cartographies de l'espace réciproque dans le plan, nous avons constaté la présence d'une relation d'épitaxie du métal sur les facettes des nanofils, ce qui est très prometteur pour la suite de cette étude. Toutefois la relation d'épitaxie déterminée conduit à un désaccord de maille de 2,03% pour Au et de 1,30% pour Al, ce qui reste élevée et conduira obligatoirement à des défauts dans la couche métallique. Par ailleurs, les taches de diffractions visibles sur les cartographies montrent que le métal n'est que partiellement orienté dans les deux cas, une étude des conditions de croissance permettrait sans doute d'améliorer la texture du dépôt métallique.

Toutefois, les analyses GISAXS n'ont pas permis clairement de mettre en évidence la formation de facettes secondaires des dépôts métalliques : le dépôt d'Au a conduit à l'effacement du signal d'un côté des nanofils mais le dépôt d'Al ne semble pas conduire à une morphologie différente des facettes. Il serait particulièrement intéressant de reproduire l'expérience pour obtenir des résultats GISAXS concernant la forme du dépôt et des précisions sur l'évolution de la contrainte structurale du dépôt. En perspective de cette première étude, il serait aussi pertinent d'analyser les données GISAXS à l'aide du logiciel IsGISAXS<sup>97</sup> de sorte à quantifier et à caractériser la forme des signaux pour les demi-coquilles, afin d'extraire des données morphologiques quantitatives. L'objectif à long terme est de corréler les propriétés structurales et optiques de ces hétérostructures grâce à une analyse de la photoluminescence, notamment en comparant Au et Al. Cette étude est en cours de réalisation par N. Chauvin à l'INL. Des images TEM des échantillons pourront aussi permettre de déterminer avec précision la morphologie des coquilles.



# Chapitre 5

## Vers la croissance d'une phase Zintl pour l'intégration de GaAs sur STO / Si

### Sommaire

---

<b>5.1</b>	<b>Problématiques et stratégie . . . . .</b>	<b>113</b>
<b>5.2</b>	<b>La phase SrAl<sub>2</sub> pour l'intégration de GaAs sur STO</b>	<b>116</b>
5.2.1	Études préliminaires . . . . .	117
5.2.1.1	Procédure expérimentale . . . . .	117
5.2.1.2	Interface Al / STO . . . . .	117
5.2.1.3	Co-déposition d'Al et d'As sur STO(001) .	119
5.2.1.4	Dépôt d'Al et Sr sur un substrat de GaAs .	120
<b>5.3</b>	<b>Réactivité du Ba sur le substrat de STO . . . . .</b>	<b>121</b>
5.3.1	Déplacement chimique de BaO . . . . .	121
5.3.2	Étude du processus d'oxydation du Ba . . . . .	123
5.3.3	Préparation de surface du substrat de STO . . . . .	125
<b>5.4</b>	<b>Vers la croissance de la phase Zintl BaGe<sub>2</sub> . . . . .</b>	<b>127</b>
5.4.1	Dépôt de Ba sur un substrat de Ge . . . . .	127
5.4.2	Dépôt de Ge sur Ba / STO . . . . .	130
5.4.3	Co-dépôt de Ba et de Ge sur STO . . . . .	137
<b>5.5</b>	<b>Conclusion et perspectives . . . . .</b>	<b>141</b>
	<b>Annexes . . . . .</b>	<b>144</b>

---



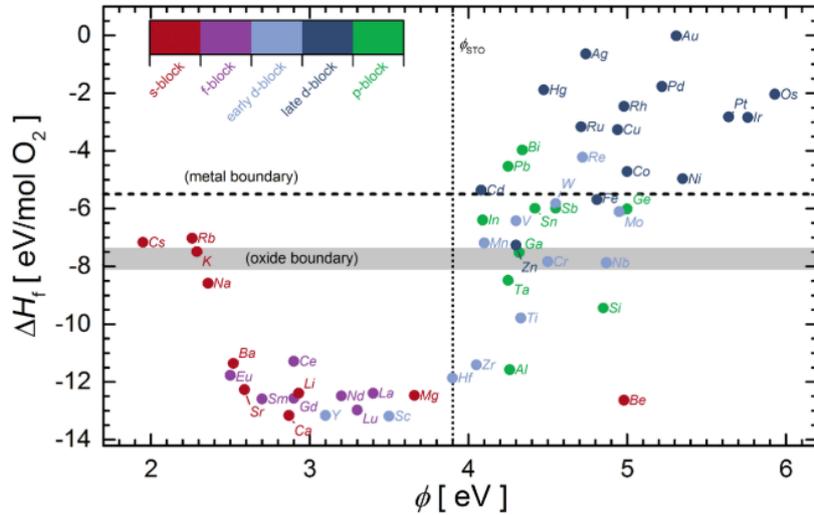
## 5.1 Problématiques et stratégie pour l'intégration de GaAs sur STO

L'intégration monolithique des fonctionnalités optiques des semiconducteurs III-V sur la plateforme Si est un enjeu pour l'avenir des technologies micro-électroniques. Nous avons vu dans les chapitres précédents qu'il est possible de faire croître des nanofils de GaAs en épitaxie directement sur Si car leur morphologie permet de relaxer la contrainte élastique résultant du grand désaccord de maille entre les deux matériaux. Faire une croissance épitaxiale bidimensionnelle (2D) de GaAs directement sur Si est un tout autre défi car, bien que les deux matériaux soient des semiconducteurs au réseau cristallin proche, l'un zinc blende et l'autre diamant, la croissance se fait naturellement en mode tridimensionnel (3D) de type Volmer-Weber et conduit à des parois d'antiphases dans les films 2D suite à la coalescence des îlots 3D. Pour résoudre ce problème, une approche consiste à rechercher un matériau susceptible d'interfacer les III-V et le silicium. Par ailleurs, une approche incluant un oxyde dans l'hétérostructure III-V/IV-IV ouvrirait la voie à des systèmes des plus prometteurs qui allieraient les propriétés non seulement des semiconducteurs III-V et des IV-IV mais aussi des oxydes fonctionnels (piézoélectricité, ferroélectricité, thermoélectricité,...). Combiner de telles propriétés dans des structures hétéroépitaxiées monolithiques pourrait mener à des dispositifs de micro-optoélectronique aux propriétés inédites. Toutefois cette approche n'est pas exempte de difficultés du fait de l'hétérogénéité structurelle et chimique des matériaux.

Nous savons depuis les travaux de McKee il y a une vingtaine d'année<sup>18,102</sup> que la croissance de STO en fine couche sur Si est possible. Cette croissance de STO sur Si est bien maîtrisée à l'INL<sup>83</sup>. La maille de STO est épitaxiée par rotation de 45° par rapport à la maille de surface de Si(100) ce qui permet de diminuer fortement le désaccord. La croissance n'est possible que sous des conditions très précises de température et pression pour éviter, d'une part, la diffusion de l'oxygène et d'autre part la formation de silicates. De plus, Benjamin Meunier<sup>19</sup> a montré dans sa thèse qu'il était possible d'obtenir une couche de STO sur GaAs de très bonne qualité cristalline. On peut dès lors penser à utiliser STO comme matériau d'interface pour réaliser l'intégration de GaAs sur Si. Mais les conditions de mouillage (voir chapitre 1) étant remplies pour STO sur GaAs, il est clair qu'elles ne le sont pas pour le système inverse GaAs/STO : le semiconducteur a tendance à former des îlots qui lors de la coalescence conduiront à des défauts de type joint de grain<sup>103-105</sup>. Pour obtenir une couche 2D de GaAs sur STO, il faut donc obtenir son mouillage dès le tout début de la

## 5.1 Problématiques et stratégie

croissance. Pour cela, il est nécessaire d'améliorer le mouillage en ayant recours à une stratégie d'ingénierie d'interface. Notre attention s'est portée sur l'étude d'une phase tampon Zintl-Klemm, associant un métal alcalin et un métal post-transition, entre STO et GaAs. Le défi majeur se trouve alors au niveau de l'oxydation des éléments pendant la croissance. En effet, dès lors qu'un métal est déposé sur un oxyde, une oxydation du métal peut avoir lieu en fonction de son affinité pour l'oxygène. Dans l'article de Posadas *et al.*<sup>106</sup>, il est expliqué que les métaux s'oxydent sur STO si leur énergie de formation (en valeur absolue) est plus élevée que l'énergie nécessaire pour former des sites vacants en oxygène dans STO. Si la réaction d'oxydoréduction a lieu, l'interface entre STO et le métal comporte une couche de STO déplétée en oxygène et une couche de métal oxydé. Plus le travail de sortie du métal est faible (et donc éloigné de celui de STO), plus le transport de l'oxygène en dehors de STO sera facilité. Mais pour un travail de sortie plus élevé, l'épaisseur des deux couches de l'interface sera limitée par la cinétique de diffusion de l'oxygène dans le métal oxydé. Cela est représenté dans un graphe où les métaux sont positionnés en fonction de l'énergie libre de formation de leur oxyde et de leur travail de sortie (figure 5.1). En résumé, les métaux placés sous la frontière -8 eV/mol ont de très grandes chances de s'oxyder, et ceux situés dans le cadran de gauche sont susceptibles de former les plus grosses épaisseurs d'oxyde.



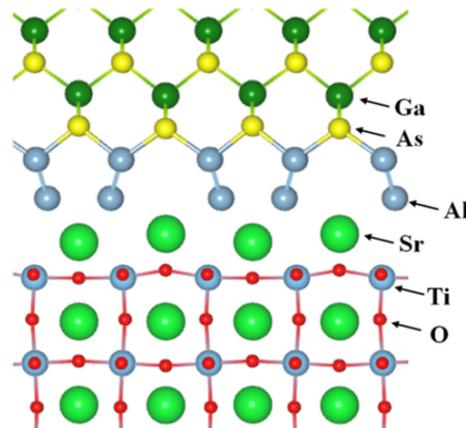
**Figure 5.1** – Métaux en fonction de l'énergie de formation de leur oxyde par mol d' $O_2$  et de leur travail de sortie, les frontières "métal" et "oxydes" sont obtenues à partir de différentes études réalisées sur le dépôt d'un métal sur STO. Figure prise dans l'article de Posadas *et al.*<sup>106</sup>.

Dans un premier temps, notre choix s'est porté sur la phase Zintl  $SrAl_2$

comme phase tampon entre GaAs et STO comme proposé Demkov *et al.*<sup>107</sup> dans leur étude théorique. Au vu des résultats obtenus, nous avons opté dans un second temps pour la phase BaGe<sub>2</sub> pour des raisons que nous expliciterons plus loin. Dans les deux cas, nous pouvons nous attendre à l'oxydation du métal alcalin. Pour notre étude, nous avons privilégié l'analyse XPS *in situ* puisque les échantillons sont réalisés dans un réacteur MBE dédié aux oxydes relié sous UHV au spectromètre XPS. Un RHEED permet de suivre directement l'évolution cristallographique du dépôt *in situ* dans le réacteur MBE.

## 5.2 La phase $\text{SrAl}_2$ pour l'intégration de GaAs sur STO

Les composés Zintl ont été décrits pour la première fois par le chimiste Eduard Zintl en 1929, mais n'ont été nommés de cette manière qu'avec les travaux de Laves en 1941<sup>108</sup>. Il s'agit du produit de la réaction entre un métal alcalin ou un alcalino-terreux (groupe 1 et 2) et un métalloïde ou métal post-transition (groupe 13 à 16). Un transfert de charge a lieu depuis l'élément le plus électropositif vers le plus électronégatif. La différence avec un sel ionique comme NaCl provient du fait que l'anion isolé ne répond pas forcément à la règle de l'octet mais se lie avec lui même pour y parvenir. Ces matériaux ont donc la particularité d'avoir un réseau de liaisons covalentes entre les charges négatives tandis que les charges positives stabilisent le réseau en occupant les espaces vides de la maille. Ce type de phase est à mi-chemin entre une phase métallique et un composé covalent. Récemment, l'équipe de Demkov<sup>107</sup> a suggéré sur la base de calculs DFT qu'une monocouche de  $\text{SrAl}_2$  pourrait servir de couche tampon entre STO et GaAs. Comme on peut le voir sur la figure 5.2, le plan SrO est remplacé par un plan  $\text{SrAl}_2$ . Ensuite, une couche d'atomes d'arsenic vient se lier aux Al pour faire la transition vers GaAs. Ce travail théorique, qui n'a pas encore été validé expérimentalement, a motivé notre étude. Nous présentons ici les essais réalisés dans un réacteur de MBE et analysés *in situ* par XPS. Ils concernent essentiellement la physicochimie à une telle interface.



**Figure 5.2** – Modèle théorique du système GaAs/ $\text{SrAl}_2$ /STO proposé par Demkov<sup>107</sup>.

## 5.2.1 Études préliminaires pour la croissance de SrAl<sub>2</sub> sur STO

Notre objectif est donc de réaliser la formation de cette phase Zintl sur des substrats STO et de comprendre les interactions entre les matériaux qui ne sont pas pris en compte dans l'étude théorique, notamment les réactions indésirables comme l'oxydation du métal. Dans le cas de l'Al, ce type de dépôt (Al/STO) a déjà été réalisé dans la littérature et montre que l'oxydation a lieu même à température ambiante<sup>106,109</sup>. Les difficultés de l'élaboration de la phase SrAl<sub>2</sub> sont multiples et nécessitent une étude précise des interfaces Al/STO et GaAs/SrAl<sub>2</sub>.

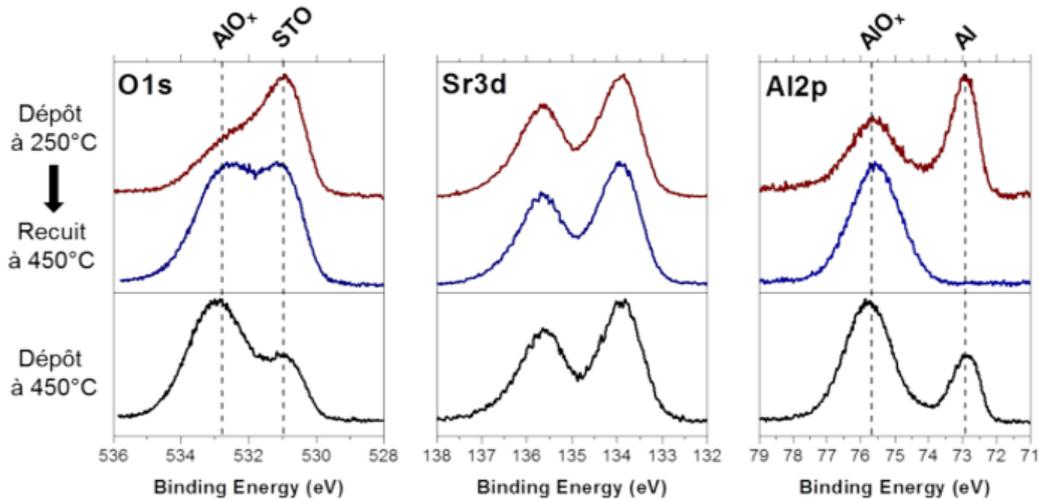
### 5.2.1.1 Procédure expérimentale

Dans ce chapitre, les croissances ont été effectuées dans le réacteur MBE dédié aux oxydes de la plateforme de l'INL. Un suivi *in situ* des reconstructions de surface est effectué grâce au RHEED. Les températures sont mesurées par un thermocouple et correspondent à celles du substrat. Les flux d'Al et Sr, en MC/s, ont été préalablement calibrées à l'aide des oscillations RHEED pour le dépôt d'une monocouche d'Al et une monocouche de STO respectivement. Les échantillons sont systématiquement transférés dans la chambre XPS via un tube sous vide. La pression est de 10<sup>-10</sup> torr dans le réacteur et de 10<sup>-9</sup> dans le spectromètre XPS. Certains échantillons de par leur surface isolante ont nécessité l'utilisation du « flood gun » (voir chapitre 1). Cela implique de recaler, autant que possible, en énergie les spectres de photoémission arbitrairement par rapport à un pic de référence du substrat (Sr3d ou Ti2p). Si l'objectif est d'avoir une lecture directe de la forme et/ou de la position des contributions, les intensités seront normalisées arbitrairement à 1. Si l'objectif est d'avoir une lecture directe de la stœchiométrie, les intensités seront normalisées arbitrairement par rapport à l'intensité d'un pic de référence. Dans le cas où une analyse approfondie des différentes contributions est nécessaire les pics sont décomposés en fonctions de Voigt ou de Doniach-Sunjic selon qu'il s'agit d'isolant ou de conducteur. Un fond de type Shirley est soustrait lorsque cela est nécessaire.

### 5.2.1.2 Interface Al / STO

Les expériences présentées dans ce paragraphe ont été faites par Benjamin Meunier<sup>19</sup>, elles constituent une étape préliminaire à l'étude de la croissance d'une phase Zintl. Nous nous sommes intéressés à SrAl<sub>2</sub> afin de vérifier expérimentalement la faisabilité de la proposition issue des calculs théoriques de

Demkov. De nombreuses difficultés peuvent se poser lors de la croissance d'une telle couche sur un oxyde. Notamment le dépôt d'un métal pauvre, comme Al, sur un oxyde a de très grandes chances de conduire à son oxydation et à la formation d'alliages comme  $SrAl_2O_4$ . De plus, Al mouille très mal sur Sr qui est à l'autre extrémité de la table de Mendeleïev.



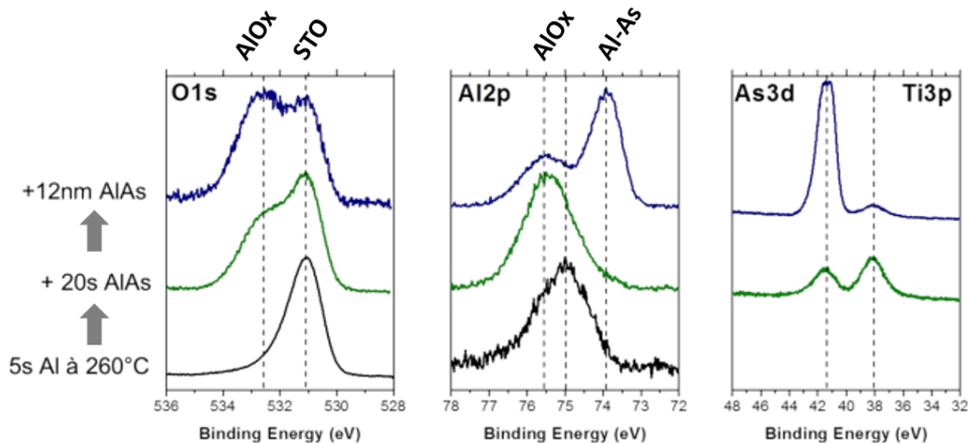
**Figure 5.3** – Spectres XPS des niveaux de cœur O1s, Sr3d et Al2p d'un dépôt d'Al sur STO à 250 °C, suivi d'un recuit à 450 °C et le même dépôt réalisé à 450 °C (figure de la thèse de B. Meunier<sup>19</sup>).

Des dépôts de 2 monocouches d'Al à froid (250 °C) sur STO ont été réalisés dans le réacteur dédié aux III-V (donc sans présence d'O<sub>2</sub>) puis analysés immédiatement en XPS sans passage à l'air. Les spectres ont été calés en énergie par rapport aux pics Ti2p correspondant au substrat et normalisés à 1. Les niveaux de cœur Sr3d et Ti2p sont inchangés car ils reflètent essentiellement le substrat. Les niveaux de cœur Al2p ainsi que O1s en figure 5.3 montrent la formation d'un oxyde d'Al tout en conservant une composante métallique majoritaire. Si le film est recuit sous vide à 450 °C, on constate que le niveau de cœur Al2p comporte exclusivement une contribution oxydée. Dans le niveau de cœur O1s, la composante attribuée à AlO<sub>x</sub> augmente elle-aussi fortement. Cela signifie que le recuit a favorisé la diffusion de l'oxygène venant du substrat dans le dépôt d'Al. Si la couche d'Al est déposée directement à 450 °C, l'Al est oxydé mais il existe toujours une composante métallique non négligeable. On en déduit qu'il existe une épaisseur d'interface au-delà de laquelle le film d'Al ne s'oxyde plus.

### 5.2.1.3 Co-déposition d'Al et d'As sur STO(001)

Afin d'éviter l'oxydation d'Al tout en gardant l'objectif à long terme de déposer GaAs sur STO via l'intégration de la phase  $\text{SrAl}_2$ , nous avons réalisé un dépôt simultané d'Al et d'As sur un substrat de STO terminé par le dépôt d'une monocouche de Sr. Cette monocouche de Sr est sensée faire barrière à la diffusion de l'oxygène. En effet,  $\text{AlO}_x$  étant très stable (voir tableau 5.1), on peut supposer qu'il sera très difficile de lier As à Al. C'est pourquoi co-déposer Al et As apparaît comme une alternative pour favoriser leur liaison tout en évitant la formation d'oxyde d'Al. Malheureusement, les spectres XPS (figure 5.4) de Al2p et O1s montrent de nouveau une oxydation de l'Al. En épaississant la couche Al-As l'oxyde est toujours présent mais devient minoritaire devant la composante attribuée à la liaison Al-As à 74 eV. Le déplacement chimique de la liaison Al-As par rapport au métal Al (73 eV, voir figure 5.3) est comme attendu du côté des hautes énergies de liaison puisque Al se comporte comme un cation.

L'oxydation de l'Al représente un réel verrou à la croissance de la phase Zintl  $\text{SrAl}_2$ . Cela nous a conduit à penser qu'il n'était pas raisonnable d'espérer former une liaison Sr-Al en présence d'oxygène qui diffuse à partir du substrat de STO.

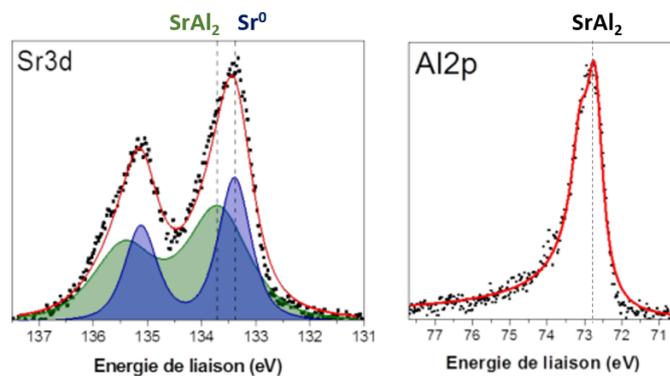


**Figure 5.4** – Spectres XPS des niveaux de cœur O1s, Al2p et As3d/Ti3p d'un dépôt d'Al puis d'AlAs fin et épais sur STO à 260 °C (figure de la thèse de B. Meunier<sup>19</sup>).

#### 5.2.1.4 Dépôt d'Al et Sr sur un substrat de GaAs

Un dépôt d'Al sur GaAs permet de voir la liaison Al-As, bien connue car AlAs est un composé III-V. Par contre, comme la liaison Al-Sr ne peut être mise en évidence sur un substrat de STO en raison de la présence d'oxygène, l'idée a été de la réaliser sur GaAs avec des dépôts successifs ou simultanés de Sr et Al. Une composante Al-Sr doit alors se trouver côté basses énergies de liaison. La difficulté dans cette expérience réside entre autres dans le traitement des données XPS qui nécessite une grande précision au niveau des énergies de liaison.

Dans cette section, nous avons réalisé le dépôt de Sr et Al dans la proportion 1 pour 2 à 450 °C sur un substrat de GaAs de sorte à avoir des références pour l'analyse XPS : deux monocouches d'Al sont déposées sur GaAs suivies d'une monocouche de Sr, ensuite les deux éléments sont co-dépôtés jusqu'à obtenir une trentaine de monocouches correspondant au moment où sur les images RHEED des anneaux apparaissent. La figure 5.5 montre les niveaux de cœur Sr3d et Al2p. Sr3d est résolu par deux doublets l'un pour Sr métallique (basse énergie de liaison) et l'autre pouvant correspondre au composé  $SrAl_2$ . Sur Al2p, un seul doublet clairement asymétrique (contrairement à Sr3d) est observable à 73,8 eV et donc assigné à une phase  $SrAl_2$ . On peut supposer que le Sr a été déposé en excès par rapport à Al et qu'une partie seulement a réagi avec Al, ce qui pourrait expliquer la largeur des composantes de Sr3d. La proportion de Sr en excès peut aussi venir d'une ségrégation de surface du Sr puisque cet élément est plus lourd que Al.



**Figure 5.5** – Spectres XPS des niveaux de cœur Sr3d et Al2p d'un dépôt de Sr et Al sur GaAs à 450 °C (figure de la thèse de B. Meunier<sup>19</sup>).

Cette expérience montre qu'il est possible d'obtenir une phase  $SrAl_x$  et est

prometteuse pour la poursuite de l'étude. Cependant la formation d' $\text{AlO}_x$  est très problématique et il ne semble pas possible de l'éviter. Nous nous sommes donc intéressés à d'autres phases Zintl dont l'oxydation pourrait être moins défavorable. Ainsi notre choix s'est porté sur le Ge (voir figure 5.1 et tableau 5.1), élément dont les oxydes sont beaucoup moins stables et qui cristallise avec un paramètre de maille proche de celui de GaAs. Par ailleurs, l'utilisation à la fois de Sr en tant que cation de la phase Zintl et comme composant du substrat de STO complique fortement le traitement XPS puisque il n'y pas la possibilité de distinguer la contribution de l'interface Zintl de celle du substrat. C'est pour quoi nous avons opté pour le Ba.

Dans la suite, nous étudierons la croissance du composé  $\text{BaGe}_2$  sur STO, bien que comme avec  $\text{SrAl}_2$  nous risquons de devoir faire face à des problèmes d'oxydation des deux éléments et surtout de Ba (voir tableau 5.1).

	Élément	Électronégativité	Oxydes	Enthalpie de formation (kJ/mol)
Alcalino terreux	Mg	1, 31	MgO	-601, 6
	Ca	1	CaO	-634, 9
	Sr	0, 95	SrO	-14, 2
	Ba	0, 89	BaO	-548, 0
Colonne III	Al	1, 61	$\text{Al}_2\text{O}_3$	-1675, 7
	Ga	1, 81	$\text{Ga}_2\text{O}$	-99, 4
			$\text{Ga}_2\text{O}_3$	-1091, 0
Colonne IV	In	1, 78	$\text{In}_2\text{O}$	-34, 7
	Si	1, 9	$\text{SiO}_2$	-910, 7
			$\text{GeO}_2$	-580, 0
	Sn	1, 96	SnO	-280, 7
$\text{SnO}_2$			-577, 6	

**Tableau 5.1** – Électronégativité de certains éléments et enthalpie de formation de leurs oxydes<sup>110</sup>, à 298 K et 1 bar.

## 5.3 Réactivité du Ba sur le substrat de STO

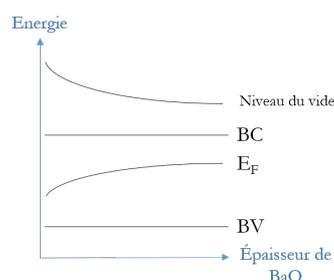
### 5.3.1 Déplacement chimique de BaO

Typiquement lorsqu'un métal s'oxyde (cf chapitre1), les niveaux de cœur du cation sont décalés vers les plus hautes énergies de liaison (i.e. plus faibles

### 5.3 Réactivité du Ba sur le substrat de STO

énergies cinétiques). Ce phénomène est en partie dû à la perte d'électrons de valence lors du passage de l'état métallique à l'état oxydé. Ainsi, l'écrantage des niveaux de cœur est diminué et l'énergie de liaison augmente. Dans le cas du Ba, dans plusieurs publications, l'oxyde BaO est anormalement décalé du côté des plus faibles énergies de liaison par rapport au Ba métallique. Cette singularité a été discutée dans plusieurs articles<sup>111–114</sup>. Dans leur étude de 1987, Jacobi *et al.*<sup>113</sup> observent un comportement différent pour une monocouche de Ba oxydé et un Ba massif oxydé. Dans leur explication, ils contredisent entre autres l'étude de Wertheim et coll.<sup>115</sup> qui expliquait ce décalage par une redistribution électronique lors du passage de l'état métallique à un état oxydé menant à un plus fort écrantage des niveaux de cœur. De leur point de vue, ce seraient les états  $O^{2-}$ , absents dans le cas de la monocouche, qui seraient responsables du décalage négatif puisque leur haute polarisabilité écranterait de manière très efficace l'état final.

Selon Haas<sup>112</sup> : la fonction de travail de BaO décroît avec son épaisseur. Il semblerait que la différence « niveau de Fermi – bande de conduction (BC) » décroît aussi avec l'épaisseur et donc que la différence entre le niveau de Fermi et la bande de valence (BV) augmente (figure 5.6). Cette différence en énergie de liaison de la BV de BaO mènerait à une énergie plus faible du niveau de cœur O2p. Ils constatent aussi que les pics évoluent avec l'oxydation de Ba dans le temps, passant d'un état de valence de Ba à un état de valence d'O.



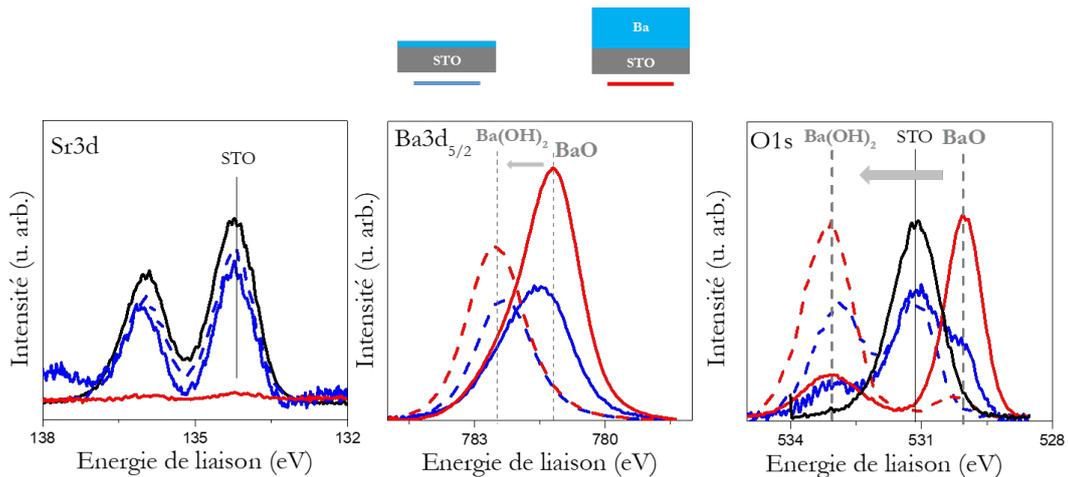
**Figure 5.6** – Évolution schématique des niveaux énergétiques de BaO en fonction de son épaisseur, *figure adaptée de Haas 1983*

Cependant, quelques années plus tard c'est l'équipe de Hill<sup>116</sup> qui conteste la théorie des états  $O^{2-}$ . Selon eux, le décalage vers le niveau de Fermi de BaO est lié à un changement de niveau de Fermi de BaO. Celui-ci dépendrait sensiblement du désordre dans l'oxyde. Les énergies de liaison des électrons sont généralement mesurées par rapport au niveau de Fermi. Or il n'est pas possible d'utiliser cette technique pour les diélectriques. C'est pourquoi lorsque l'on veut étudier des métaux comme Ba et des diélectriques comme BaO ensemble, il est nécessaire d'avoir une procédure de calibration universelle. Dans l'article de l'équipe de Sosulnikov<sup>117</sup>, le pic C1s (285,0 eV) est utilisé par les auteurs pour calibrer les spectres. Le déplacement chimique de BaO est alors mesuré ( $\sim 0,4$  eV) du côté des grandes énergies de liaison leur permettant d'affirmer que le

décalage du côté du niveau de Fermi observé dans les précédentes publications provient simplement de la calibration des énergies. Cela démontre l'importance de la calibration pour l'XPS ou de l'utilisation de références internes. Dans notre cas, la faible épaisseur de nos dépôts permet de détecter le substrat de STO et ainsi d'utiliser la position de ces pics comme référence pour corriger la position des spectres en énergie de liaison.

### 5.3.2 Étude du processus d'oxydation du Ba

L'objet de cette étude est de comprendre la réactivité du Ba sur un substrat de STO. Nous utilisons des substrats STO (001) dont la surface est composée aléatoirement de plans SrO et TiO<sub>2</sub>. Un recuit à 500 °C sous UHV permet d'éliminer les éventuelles pollutions présentes à la surface comme H<sub>2</sub>O. La température du substrat pour le dépôt de Ba doit se situer dans une gamme étroite autour de 400 °C où le Ba mouille et s'organise en plan BaO.



**Figure 5.7** – Spectres XPS des niveaux de cœur Sr3d, Ba3d et O1s (alignés sur Sr3d et non-normalisés) pour le dépôt fin (en bleu) et le dépôt épais (en rouge), les traits pleins correspondent au temps t1 et les traits en pointillés au temps t2 (t1 + ~2h).

Un premier dépôt d'environ 10 monocouches de Ba est réalisé sur STO à 350 °C. Puis la couche est fortement épaissie (x10) dans un second temps. La figure 5.7 présente les spectres XPS de Sr3d, Ba3d et O1s de ces dépôts effectués immédiatement après le dépôt, notés t1 et représentés par une ligne pleine, puis environ 2h plus tard sans sortie à l'air, notés t2, et représentés par des tirets. Des artefacts liés à une perturbation électrique à proximité de l'XPS lors de l'analyse sont présents sur les spectres du dépôt fin à t1 (trait bleu plein), cependant ils n'empêchent pas complètement la lecture. Pour l'échantillon fin, les pics Sr3d

### 5.3 Réactivité du Ba sur le substrat de STO

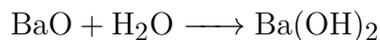
et Ti2p présentent globalement la même forme qu'avant dépôt, indiquant qu'il n'y a pas eu de modifications suffisantes du substrat par le dépôt pour être vues à la profondeur d'analyse. Pour le dépôt épais, il n'est pas possible de voir une éventuelle modification en raison de la difficulté à résoudre des pics de très faible intensité. Pour la même raison, les pics ne peuvent pas être précisément repérés en énergie (erreur d'environ 0,2 eV).

Les clichés RHEED pris après dépôt de 10 monocouches de Ba sur STO, puis après passage en XPS, et enfin après l'ajout 100 monocouches sont visibles sur la figure 5.8. Des raies de diffractions sont présentes tout au long du dépôt des 100 monocouches. On remarque cependant qu'après passage en XPS la surface est devenue amorphe. Une réaction a donc eu lieu entre temps. Ce composé amorphe s'évapore à la montée en température pour le 2ème dépôt.



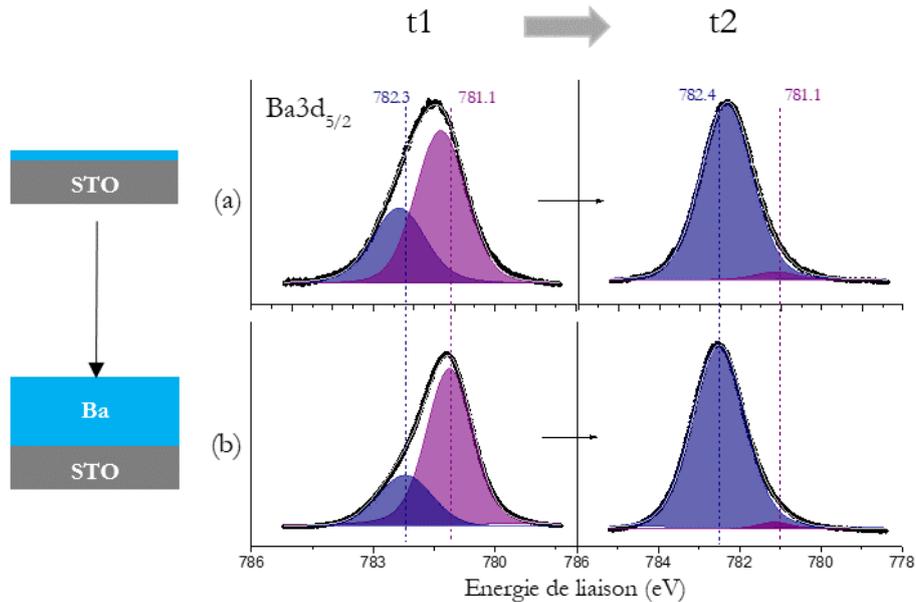
**Figure 5.8** – Images RHEED de 10 MC de Ba sur un substrat de STO, puis après passage en XPS, et enfin après ajout de 100 MC.

Sur les spectres XPS, on constate grâce aux niveaux O1s et Ba3d<sub>5/2</sub> que le Ba subit une transformation au cours du temps. En effet, à t2 les pics sont décalés de plusieurs eV vers les hautes énergies de liaison pour les deux niveaux de cœur. Pour distinguer les contributions, les spectres du Ba3d ont été résolus en deux composantes (figure 5.9). Pour les deux dépôts, la composante majoritaire à t1 devient largement minoritaire à t2. La position des pics exclue la possibilité qu'il s'agisse de la formation de BaTiO<sub>3</sub>. Nous en déduisons qu'au contact de la surface de STO, le Ba s'oxyde en pompant de l'oxygène du substrat et forme du BaO. Ce composé étant hautement réactif avec les molécules d'H<sub>2</sub>O il se transforme en Ba(OH)<sub>2</sub> :



On suppose donc que malgré l'UHV dans la chambre XPS, la surface de l'échantillon capte des molécules d'H<sub>2</sub>O présentes dans le vide résiduel. Cette réaction avait déjà été observée par Sosulnikov<sup>117</sup>. De la même manière, il avait lui aussi constaté une cinétique relativement lente de ce processus.

Cette expérience indique que le Ba s'oxyde avec facilité au contact de STO, même pour un dépôt relativement épais. Une série d'échantillons où l'épaisseur



**Figure 5.9** – Niveau de cœur Ba3d<sub>5/2</sub> déconvolué en deux composantes Voigt, (a) dépôt mince et (b) dépôt épais, à t1 (gauche) et à t2 (droite).

de la couche a été progressivement augmentée a été réalisée de façon à déterminer l'épaisseur critique au-delà de laquelle l'oxydation du Ba devient négligeable. Malheureusement, les résultats ne sont pas probants du fait de l'évolution dans le temps de la couche de BaO. D'après ces résultats, il est donc nécessaire de trouver une stratégie pour prévenir ou limiter l'oxydation du Ba. En effet, cette oxydation est un obstacle pour réaliser la phase Zintl pour laquelle l'interaction Ba-Ge est indispensable.

### 5.3.3 Limitation de l'oxydation du Ba via la préparation de surface du substrat de STO

Afin de limiter le processus d'oxydation du Ba sur le substrat de STO décrit dans la section précédente, différentes préparations de substrat ont été réalisées afin de jouer sur la terminaison du substrat et la disponibilité en oxygène. À noter, la différence entre une terminaison SrO et une terminaison TiO<sub>2</sub> de STO est visible seulement avec un rayonnement synchrotron, donc pas avec un spectromètre de laboratoire comme le nôtre.

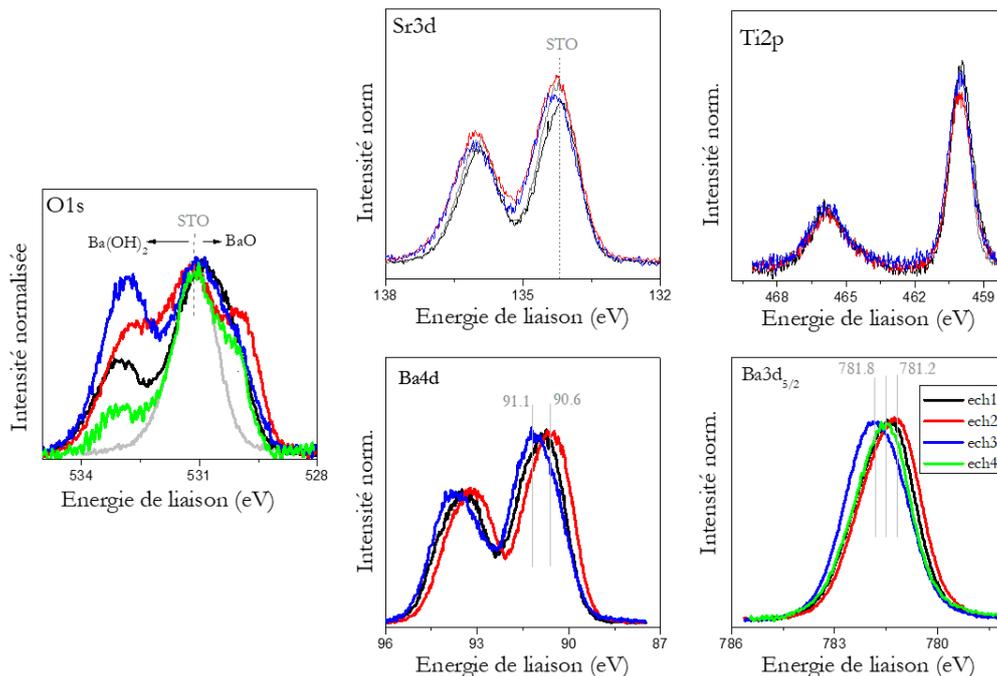
Les différents échantillons réalisés sont des dépôts d'environ 10 MC de Ba sur

### 5.3 Réactivité du Ba sur le substrat de STO

les substrats suivants :

- déplétés en O via un recuit de 1h à 700 °C sous vide : *éch.1*
- lacunes comblées en O via un recuit de 3h à 1000 °C sous O<sub>2</sub> car elles sont un vecteur de diffusion de l'oxygène du volume vers la surface : *éch.2*
- non recuit et avec un dépôt de 0,5 monocouches de Sr afin d'obtenir une surface majoritairement SrO : *éch.3*
- sans aucune préparation : *éch.4*

L'oxyde de Ba étant isolant, le canon à électrons a été utilisé lors des analyses XPS pour compenser la non-évacuation des charges. Les différents spectres XPS sont représentés en figure 5.10. Les niveaux de cœur du substrat (Sr3d, Ti2p) apparaissent globalement tous semblables, la résolution n'est pas suffisante pour voir une modification significative.



**Figure 5.10** – Niveaux de cœur Sr3d, Ti2p, O1s, Ba3d<sub>5/2</sub> et Ba4d d'un dépôt mince de Ba sur un substrat de STO : *éch.1* (déplété) en noir, *éch.2* (comblé) en rouge, *éch.3* (surface SrO) en bleu et *éch.4* (pas de préparation) en vert, le substrat de STO seul est en gris ; les spectres sont alignés par rapport à Sr3d et normalisés à 1.

Sur le niveau de cœur O1s, tous les échantillons présentent trois composantes : l'une à 531,1 eV correspond au STO, un épaulement à droite montre une oxydation du Ba en BaO et une composante plus ou moins élevée vers 532 eV indique la transformation d'une partie du BaO en Ba(OH)<sub>2</sub>. Comme nous l'avons vu précédemment, BaO évolue en fonction du temps pour se transformer en Ba(OH)<sub>2</sub>. Le ratio entre les deux dépend seulement du temps entre la croissance et la mesure en photoémission. La comparaison des *éch.1*, *éch.2* et *éch.3* par rapport à l'*éch.4*, n'ayant subi aucune préparation, montre une proportion d'oxydes de Ba par rapport à STO plus grande pour les substrats préparés. De la même manière pour les niveaux de cœurs Ba3d<sub>5/2</sub>, on constate la présence d'une contribution à 781,2 eV attribuée à BaO et une composante proche de 782 eV attribuée à Ba(OH)<sub>2</sub>.

Pour conclure, le fait de dépléter le substrat en oxygène semble favoriser la diffusion des oxygènes via les sites vacants jusqu'à la surface, alors que la saturation en oxygène via un recuit augmente le réservoir d'atomes d'oxygène disponibles. Aucune de ces deux approches n'est donc adéquate pour notre objectif. Comme le substrat non préparé semble présenter la plus faible proportion d'oxyde de Ba, par la suite, nous utilisons donc uniquement des substrats non préparés chimiquement.

## 5.4 Vers la croissance de la phase Zintl BaGe<sub>2</sub>

Dans ce paragraphe, nous nous proposons d'étudier la croissance de la phase Zintl BaGe<sub>2</sub> sur STO. Pour obtenir la phase Zintl, le cation Ba<sup>2+</sup> doit se lier au Ge, celui-ci s'organise alors sous la forme d'un tétraèdre : [Ge<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>. Les structures cristallographiques des matériaux ainsi que les données nécessaires pour l'XPS sont décrites en annexe du chapitre.

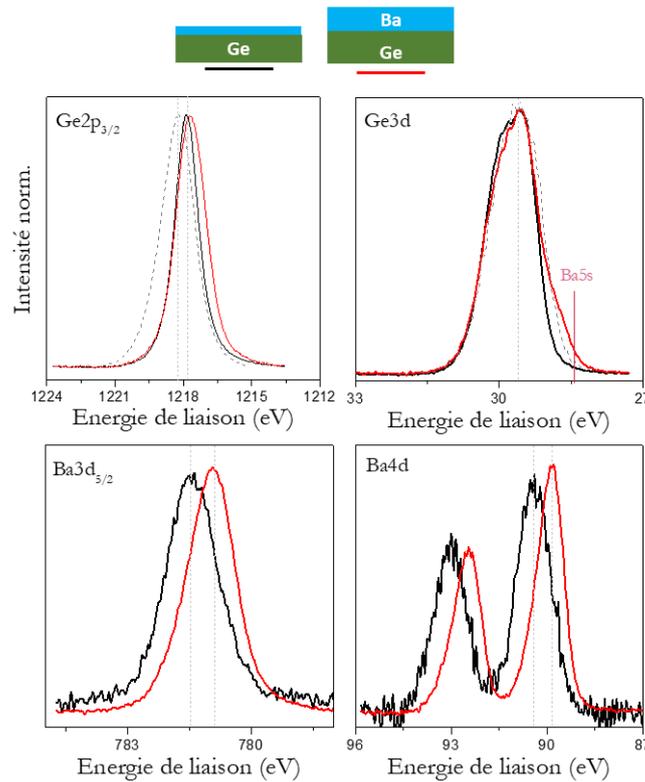
Dans une étude préliminaire, nous avons cherché à définir l'interaction de Ba avec Ge par un dépôt de Ba sur un substrat de Ge(111) pour définir l'énergie de liaison des niveaux de cœur Ge2p, Ge3d, Ba3d et Ba4d dans la liaison Ba-Ge. L'étape suivante a été l'étude de dépôt de Ge sur un substrat Ba/STO. Enfin, un co-dépôt de Ba et de Ge a été réalisé directement sur STO pour se rapprocher autant que possible de l'obtention de la phase BaGe<sub>2</sub> sur STO.

### 5.4.1 Dépôt de Ba sur un substrat de Ge

Les résultats présentés ici concernent le dépôt d'une couche de Ba sur un substrat de Ge(111). Cette étude a pour objectif de nous apporter des informations sur la position en énergie de liaison des niveaux de cœur Ge2p, Ge3d,

Ba3d et Ba4d dans la phase BaGe<sub>2</sub>, positions indispensables pour l'étude sur STO. Pour les niveaux Ge2p et Ba3d, l'écart en énergie du doublet spin-orbite est suffisamment grand pour n'étudier que la composante à plus basse énergie de liaison (Ge2p<sub>3/2</sub> et Ba3d<sub>5/2</sub>), ce qui n'est pas le cas pour Ge3d (~0,6 eV) et Ba4d (~3 eV) où le doublet complet doit être traité. Les spectres XPS sont tracés en figure 5.11.

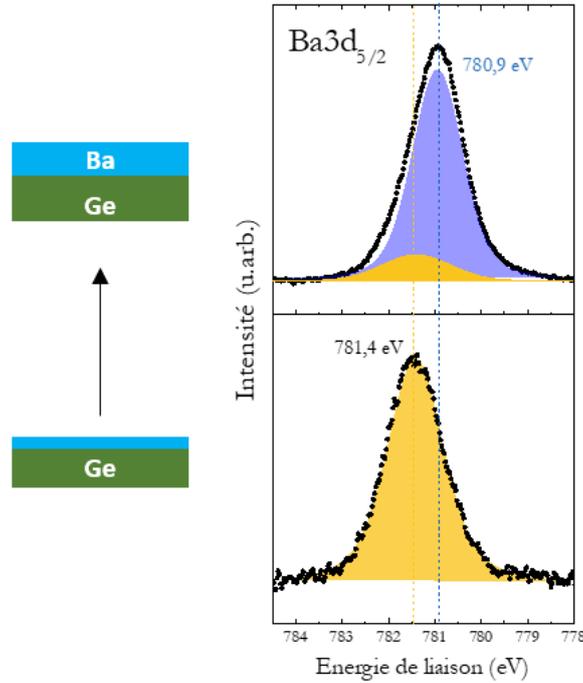
Dans un premier temps, environ une monocouche de Ba a été déposée à 450 °C sur le substrat pour observer uniquement la liaison Ba-Ge sur les niveaux de cœur du Ba. Dans un second temps, la couche a été suffisamment épaissie pour cette fois tenter d'observer à la fois le Ba métallique et la liaison Ba-Ge. L'échantillon est analysé par photoémission *in situ* aux deux étapes. Finalement, il est exposé à l'air et de nouveau analysé en XPS afin d'obtenir les positions des pics oxydés. Le tableau 5.2 compile les différentes positions de pics.



**Figure 5.11** – Niveaux de cœur Ge2p, Ge3d, Ba4d et Ba3d d'un dépôt de Ba sur un substrat Ge, en noir dépôt fin de Ba, en rouge dépôt épais de Ba et en traits pointillés gris le substrat de Ge seul.

Par comparaison avec le substrat de Ge seul en pointillé sur la figure 5.11 (voir figure 5.24 à la page 146), le doublet de Ge3d conserve la même position,

tandis que le pic  $\text{Ge}2p_{3/2}$  se décale vers le niveau de Fermi. Comme l'énergie cinétique de  $\text{Ge}2p$  est plus faible, il reflète davantage la surface que  $\text{Ge}3d$ . Un décalage vers le niveau de Fermi est donc en accord avec le passage de  $\text{Ge}^0$  du substrat à un degré d'oxydation négatif, compatible avec Ge sous forme anionique  $[\text{Ge}_4]^{4-}$  dans  $\text{BaGe}_2$ .



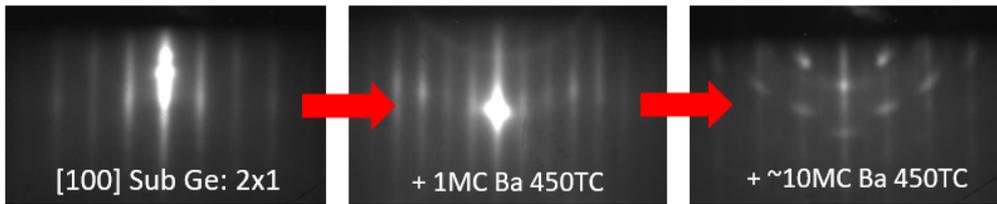
**Figure 5.12** – Niveau de cœur  $\text{Ba}3d_{5/2}$  résolu en deux composantes : le pic en bleu correspond au Ba métallique et en orange à la liaison Ba-Ge.

Concernant les niveaux  $\text{Ba}4d$  et  $\text{Ba}3d$ , la différence d'énergie de liaison entre la monocouche et la couche plus épaisse correspond, respectivement, à l'état de cation de Ba dans  $\text{BaGe}_2$  et à un état métallique. Une décomposition de  $\text{Ba}3d_{5/2}$  en deux composantes est tracée sur la figure 5.12. On observe seulement l'interface entre Ba et Ge pour le dépôt fin, et avec un dépôt plus épais on retrouve la position du Ba métallique. Ainsi, la position en énergie de la liaison Ba-Ge par rapport à  $\text{Ba}^0$ , sans contribution oxydée, est maintenant connue.

L'image RHEED après dépôt de une monocouche de Ba indique une reconstruction  $(4 \times 1)$  typique de la formation d'un composé de type Zintl<sup>118</sup>, montrant que le composé recherché a bien été obtenu. Le RHEED indique par ailleurs que le Ba constitue un dépôt monocristallin même après un dépôt de 10 monocouches. Les anneaux visibles sur la figure 5.13 ne se forment que pendant la descente en température réalisée après la croissance, phénomène qui reste d'ailleurs à élucider.

	Ge2p <sub>3/2</sub>	Ge3d	Ba4d	Ba3d	O1s
sub. Ge	1218,2	29,6	-	-	-
sub. Ge / Ba fin	1217,9	29,6	90,3	781,4	-
sub. Ge / Ba épais	1217,7	29,6	89,8	780,9	-
sub Ge / Ba épais sorti	1221,3	30,3 et 33,3	91,0	782,0	533,3

**Tableau 5.2** – Énergie de liaison mesurée à partir des spectres non-correctés en position des niveaux de cœur Ge2p, Ge3d, Ba4d, Ba3d, et O1s.



**Figure 5.13** – Clichés RHEED d’un substrat de Ge suivant la direction [100](a), après dépôt de 1 MC de Ba (b), de 11 MC de Ba déposées à 450 °C (c) puis après re-descente à température ambiante (TA) (d)

La liaison Ba-Ge est donc située à environ 0,5 eV, à l’opposé du niveau de Fermi, du Ba métallique pour les niveaux de cœur Ba4d et Ba3d, et à 0,2 eV, du côté niveau de Fermi, du Ge<sup>0</sup> pour le Ge2p. Ces résultats nous fournissent des repères pour l’étude de BaGe<sub>2</sub> sur STO.

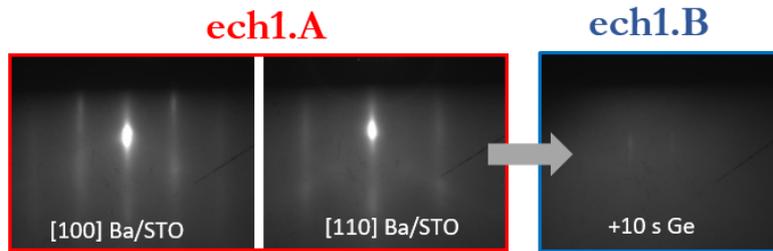
### 5.4.2 Dépôt de Ge sur Ba / STO

La question est maintenant de savoir comment va interagir Ge avec Ba quand ce dernier est déposé sur STO, et donc oxydé. Pour tenter d’y répondre, nous avons réalisé des dépôts de quelques monocouches de Ba sur STO suivis d’un dépôt de Ge. Pour l’*éch.1*, la mesure XPS est effectuée après le dépôt de Ba sur STO (*éch.1A*) et après le dépôt de Ge (*éch.1B*). Pour le second échantillon (*éch.2*) les dépôts de Ba et de Ge sont réalisés sans mesure XPS entre les deux pour minimiser la modification du BaO en Ba(OH)<sub>2</sub> (voir paragraphe 5.3.2).

Les spectres ont été calés en considérant que Ti2p dans STO a l’énergie de liaison la plus grande, Ti ne pouvant être plus oxydé que Ti<sup>4+</sup>.

## Échantillon 1

Pour l' *éch.1* (figure 5.15), le dépôt de Ba sur STO (*éch.1A*) induit un épaulement sur les niveaux de cœur du substrat (Sr3d et Ti2p) coté niveau de Fermi correspondant à une réduction de ces éléments liée à l'oxydation de Ba. De plus, après l'ajout de Ge (*éch.1B*), cet épaulement augmente en intensité. En effet, dans un environnement UHV, l'oxygène nécessaire pour oxyder Ba ne peut venir que du substrat de STO.



**Figure 5.14** – Clichés RHEED selon la direction [100] et [110] lors de la réalisation de l' *éch.1*.

À l'étape A (Ba / STO) :

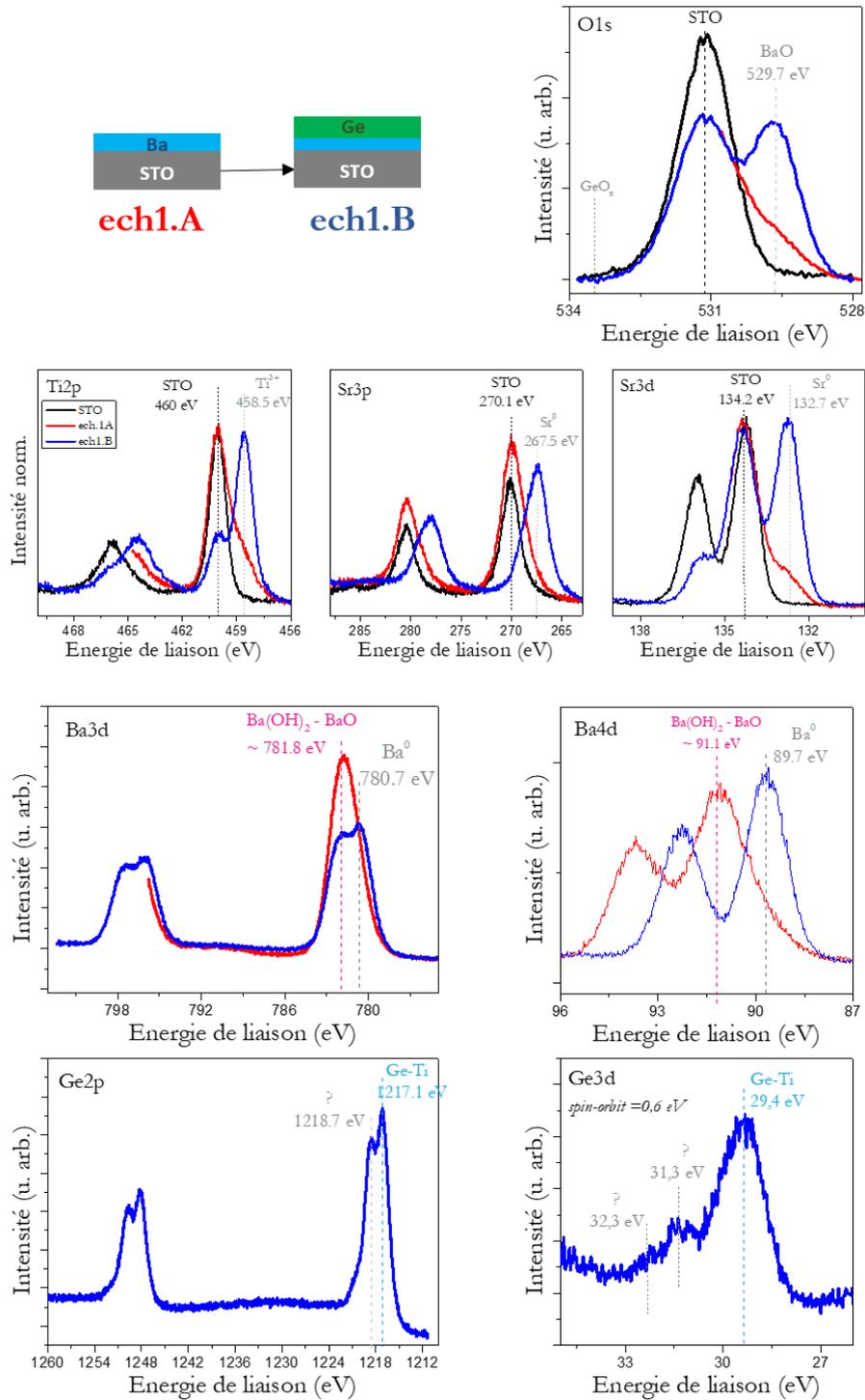
- les composantes larges à environ 781,8 eV et 91,1 eV respectivement pour Ba3d et Ba4d correspondent à un mélange de BaO de Ba(OH)<sub>2</sub> (voir tableau 5.3).
- une composante associée à BaO est présente sur le niveau de cœur O1s, malheureusement celle associée à Ba(OH)<sub>2</sub> n'est pas visible suite à un arrêt prématuré de la mesure.

À l'étape B (Ge / Ba / STO) :

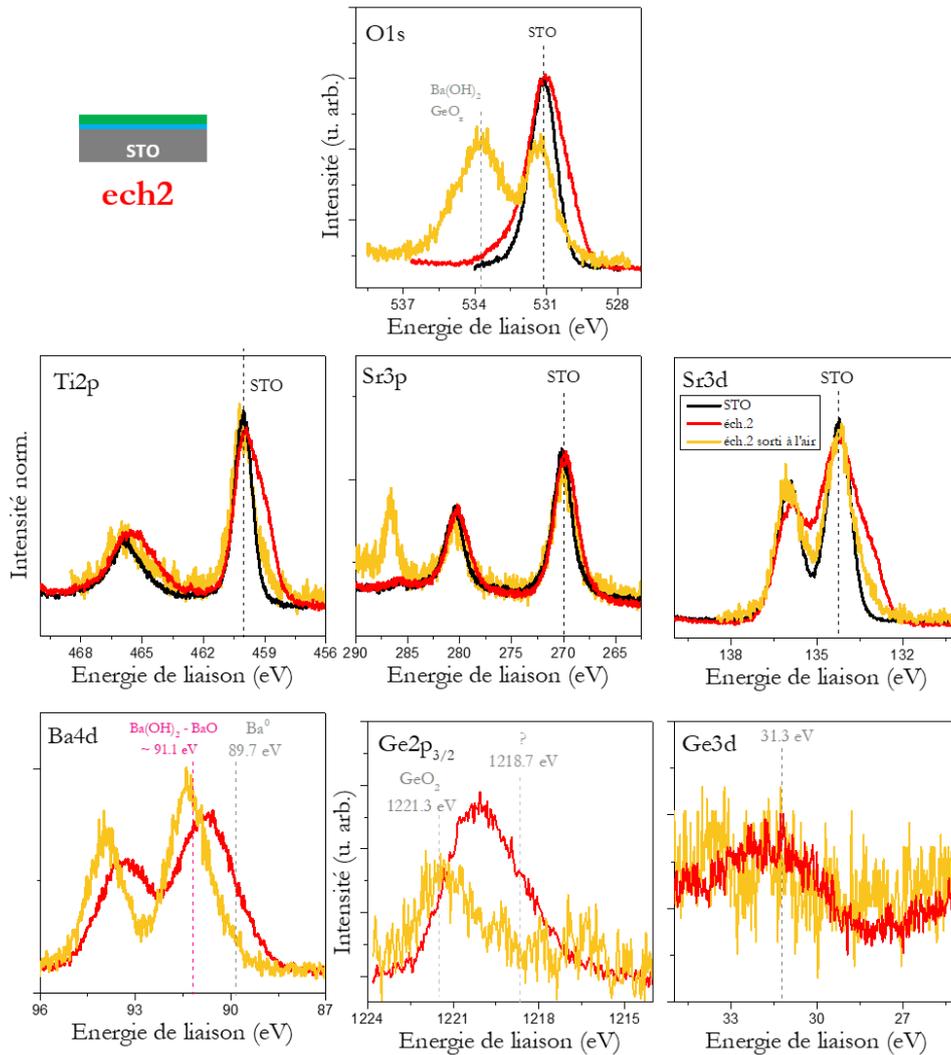
- Ba est présent sous deux environnements majoritaires : BaO (en accord avec O1s) et à un degré d'oxydation plus faible. La position de ce dernier pourrait correspondre à un Ba métallique (autour de 89,7 eV sur Ba4d).
- Ge3d et Ge2p présentent chacun une composante majoritaire respectivement à 29,4 eV et à 1217,1 eV. Cette position à 0,4 eV à l'opposé du niveau de Fermi d'un Ge métallique peut être attribuée à une liaison Ge-Ti. En effet, l'équipe H&N, lors d'expérience au synchrotron<sup>91</sup>, avait observé qu'après destruction d'un substrat de STO par chauffage, le Ge se liait avec le Ti.

- Les composantes de Ge2p à 1218,7 eV et à 1220,7 eV, et Ge3d à 31,3 eV et à 32,3 eV pourraient être attribuées à d'un alliage de type  $GeTiO_x$  ou bien  $BaGeO_x$ .

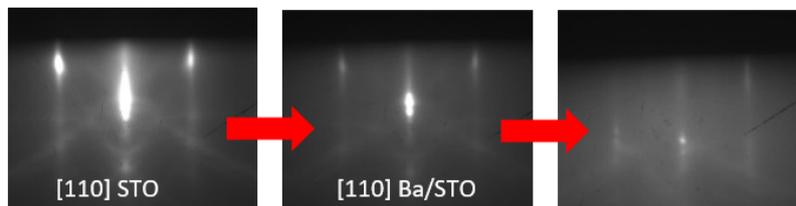
Pour résumer, lors de l'étape A, le Ba s'oxyde en réduisant Sr et Ti, sous forme de BaO ou  $Ba(OH)_2$ . Ensuite, le Ge, sur un substrat de STO déplété en O par le Ba (étape B), s'allie au Ti pour former un composé TiGe et favorise la réduction de Sr, Ti, et Ba. Il n'y a donc pas de formation de liaison Ba-Ge. Par ailleurs, les clichés RHEED (figure 5.14) montrent une surface complètement amorphe. Il semble que l'ajout de Ge après le Ba sur STO mène à un mélange complexe.



**Figure 5.15** – Spectres XPS des niveaux de cœur Ti2p, Sr3p, Sr3d, O1s, Ba3d, Ba4d, Ge2p et Ge3d : en noir le substrat de STO, en rouge (*éch.1A*) Ba/STO, en bleu (*éch.1B*) Ge/Ba/STO.



**Figure 5.16** – Spectres XPS des niveaux de cœur Ti2p, Sr3p, Sr3d, O1s, Ba4d, Ge2p et Ge3d de l'éch.2 : en noir STO seul, en rouge Ge / Ba / STO et en orange le même échantillon après oxydation à l'air.



**Figure 5.17** – Clichés RHEED selon la direction [110] lors de la réalisation de l'éch.2.

## Échantillon 2

Les spectres XPS pour l'*éch.2* sont présentés sur la figure 5.16 par des courbes rouges. La réduction des éléments Sr et Ti est apparente mais beaucoup moins marquée. La position des composantes de Ba indique que le Ba est en partie présent sous forme oxydée BaO et probablement liée à Ge. La contribution en Ba(OH)<sub>2</sub> sur le niveau de cœur O1s est beaucoup plus faible que pour l'*éch.1* ce qui signifie que l'enchaînement des dépôts a bien limité la modification de l'oxyde de Ba. Les pics de Ge sont très peu intenses mais leur largeur indique un désordre. Comme précédemment pour l'*éch.1*, le Ge réagit fortement avec l'oxygène du substrat, voire avec le BaO et il est particulièrement complexe de déterminer précisément quelles espèces sont présentes. Dans tous les cas, la liaison Ba-Ge ne peut s'établir proprement.

Les courbes en orange correspondent à l'échantillon après sortie à l'air ce qui permet de situer les positions en énergie des différents oxydes. Les oxydes de Ge étant volatiles, il est normal de voir la quantité de Ge diminuer. Cependant sur Ge2p, il est possible de distinguer l'oxyde GeO<sub>2</sub>.

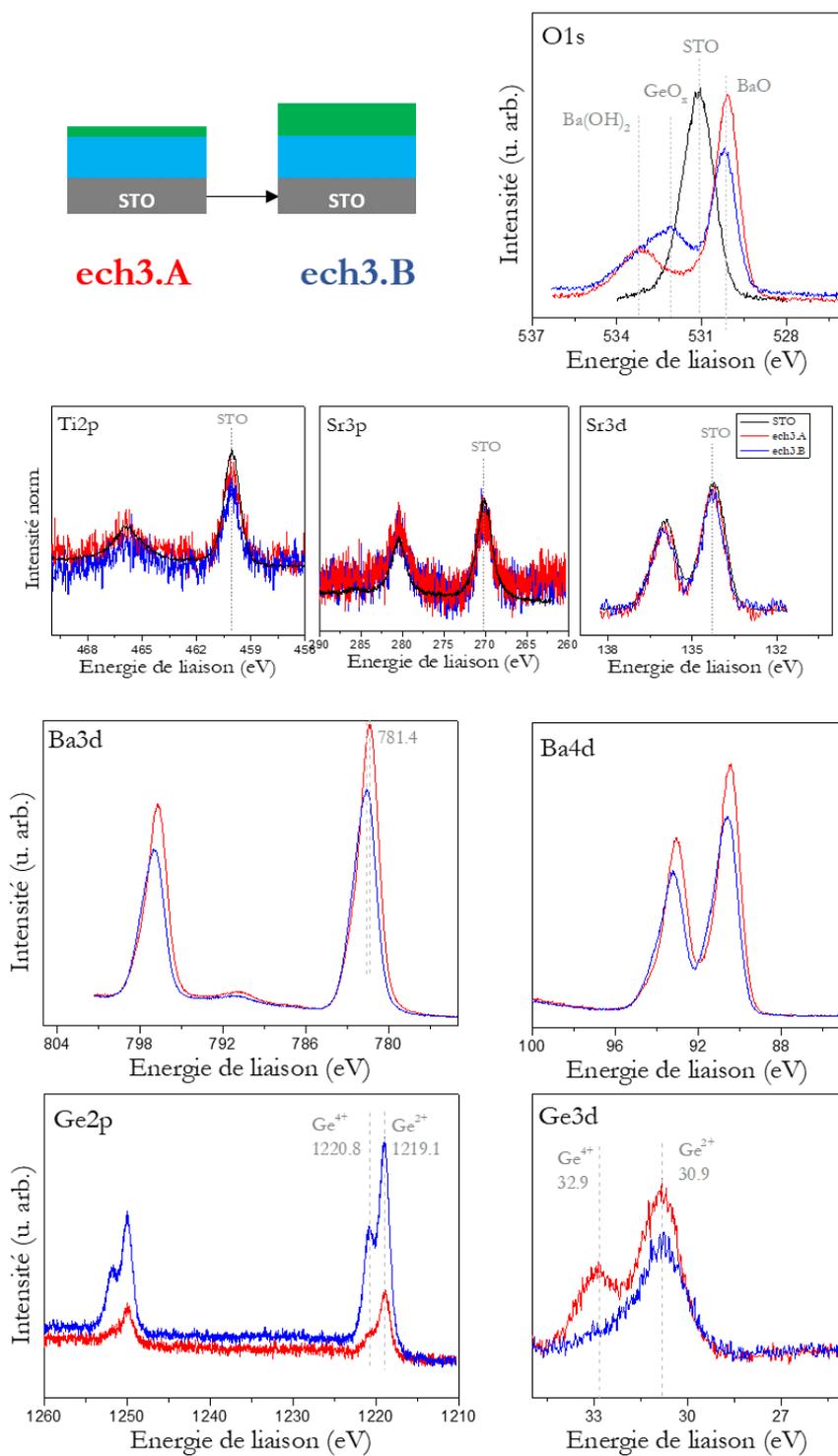
Une fois encore, le RHEED (figure 5.17) montre une surface amorphe, cependant les raies de diffraction de STO ou BaO sont encore visibles car le dépôt est suffisamment fin.

## Échantillon 3

Afin de réduire l'interaction de Ge avec STO, un troisième échantillon a été élaboré sur le modèle de l'*éch.1* mais avec une épaisseur de Ba multipliée par 10. Les différents spectres sont tracés sur la figure 5.18. Les niveaux de cœur du STO sont moins visibles puisque enterrés, il devient donc compliqué d'observer la réduction des éléments Sr et Ti.

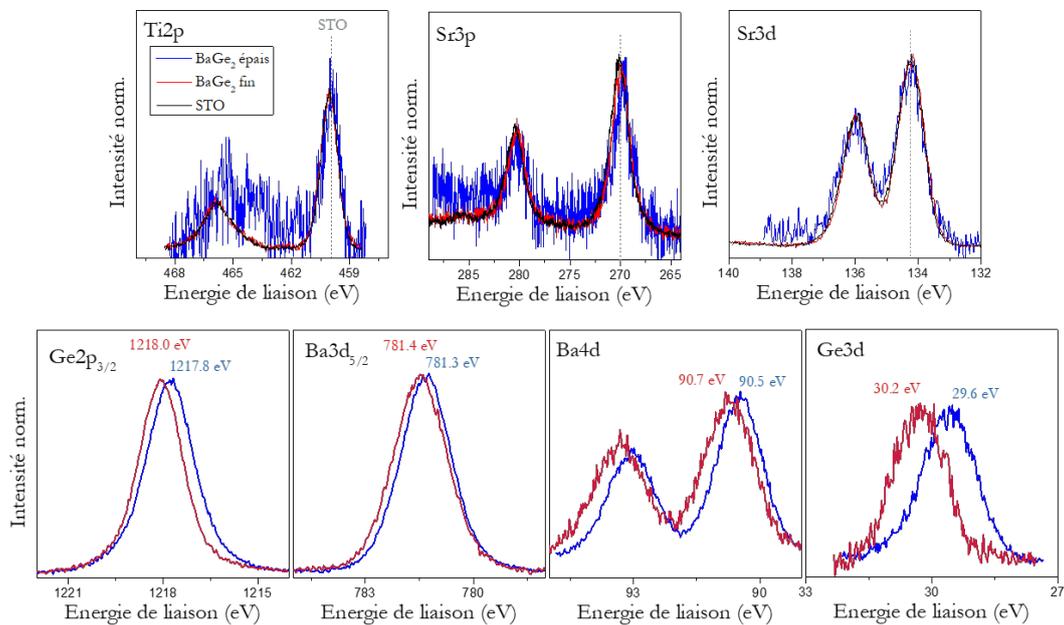
La structure de Ba4d et Ba3d est bien plus fine que pour les échantillons précédents. Toutefois, les composantes BaO et Ba(OH)<sub>2</sub> sont toujours largement présentes sur O1s. Le Ge apparaît sous les deux formes oxydées Ge<sup>2+</sup> et Ge<sup>4+</sup>. Donc avec une épaisseur plus importante de Ba, le Ge ne semble pas se lier au Ti. Toutefois il s'oxyde complètement par diffusion de l'oxygène depuis la couche de BaO. La liaison Ba-Ge n'est, une nouvelle fois, pas mise en évidence.

## 5.4 Vers la croissance de la phase Zintl BaGe<sub>2</sub>



### 5.4.3 Co-dépôt de Ba et de Ge sur STO

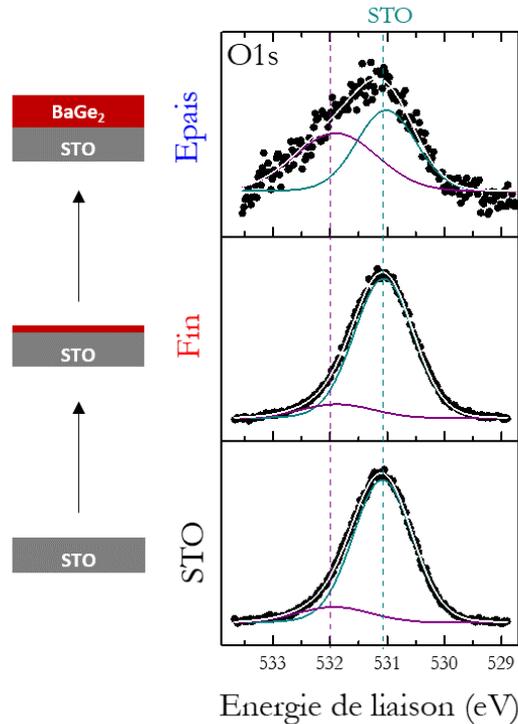
Dans la section précédente, nous avons vu qu'un dépôt successif de Ba puis de Ge sur STO mène à leur oxydation ainsi qu'à la formation d'autres alliages complexes. Dans cette partie, afin de limiter au maximum ces oxydations et de faire en sorte que la liaison entre Ba et Ge s'établisse plus facilement, nous avons co-déposé les deux éléments avec des vitesses choisies pour obtenir une stœchiométrie  $\text{BaGe}_2$ . Dans un premier temps, une seule monocouche de  $\text{BaGe}_2$  est déposée (dépôt fin) et dans un second temps l'épaisseur est augmentée de 5 monocouches (dépôt épais). Les niveaux de cœur concernant le substrat et les couches déposées sont présentés en figure 5.19.



**Figure 5.19** – Spectres XPS des niveaux de cœur Ti2p, Sr3p, Sr3d, Ge2p, Ba3d, Ba4d et Ge3d : du substrat de STO (en noir), suivi d'un dépôt fin de  $\text{BaGe}_2$  (en rouge) puis de l'épaississement du dépôt de  $\text{BaGe}_2$  (en bleu). Les spectres sont calés par rapport à Sr3d et normalisés à 1.

Contrairement à précédemment, le substrat ne semble pas affecté par le dépôt fin de Ba-Ge, et le niveau de cœur O1s est strictement identique à celui du substrat nu : un pic majoritaire attribué à STO et un pic large très faible en intensité correspondant à la surface de STO (figure 5.20). La position de Ba3d est la même que celle obtenue pour le dépôt de Ba sur un substrat de Ge (voir figure 5.12). De plus, concernant le niveau de cœur  $\text{Ge}2p_{3/2}$ , la position du pic (1218,0 eV) est bien décalée du côté du niveau de Fermi par rapport à la position du même pic pour un Ge métallique (1218,2 eV, tableau 5.2), donc Ge est réduit. Cela signifie que les éléments Ba et Ge ne sont pas oxydés. Ce

résultat serait donc en accord avec la formation d'un composé de type  $BaGe_2$ .



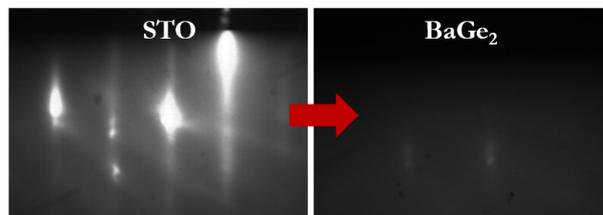
**Figure 5.20** – Niveau de cœur O1s résolu par deux composantes : une correspond à l'oxygène du substrat de STO et une autre à 532 eV est liée à la chimie de surface légèrement différente de celle du volume de STO.

Pour le dépôt épais, bien que les signaux soient très faibles (donc très bruités) du fait de la profondeur d'analyse, Ti ne semble que très légèrement réduit. De même pour le niveau O1s : le signal correspond à la surface du substrat de STO, donc la composante à 532 eV augmente en intensité par rapport à la composante de STO volumique. Cette composante pourrait aussi correspondre à un Ge oxydé du fait de sa position. Les niveaux Ge2p et Ge3d ne montrent pas de contribution évidente d'un oxyde, toutefois les pics sont assez larges, il est donc compliqué de conclure sur une éventuelle oxydation partielle de Ge. Par ailleurs, la position de Ge2p et Ge3d est davantage décalée du côté du niveau de Fermi, indiquant que le Ge est dans un environnement chimique davantage réduit par rapport au dépôt fin. En ce qui concerne les niveaux Ba3d et Ba4d, leur position est aussi légèrement décalée coté niveau de Fermi. Le décalage des pics est plus grand sur les niveaux Ge3d ( $\sim 0,4$  eV) et Ba4d dont la profondeur d'analyse est plus élevée que celle de Ge2p et Ba3d. De plus, les niveaux du Ge sont légèrement plus larges pour le dépôt épais que pour le

dépôt fin, contrairement à ceux du Ba qui s'affinent. Ces deux points peuvent s'expliquer par une modification de la stœchiométrie liée à l'épaisseur :

- les niveaux de Ba se décalent vers le niveau de Fermi et s'affinent en raison d'un comportement de plus en plus métallique du dépôt avec l'augmentation de l'épaisseur de dépôt. La liaison Ba-Ba est plus présente.
- les niveaux de Ge se décalent du côté du niveau de Fermi et s'élargissent. Le Ge est alors davantage réduit que dans la monocouche de BaGe<sub>2</sub> bien qu'une faible composante oxydée puisse se trouver dans le pied du pic aux alentours de 30,9 eV.

Par ailleurs, sur les clichés RHEED en figure 5.21 les raies de diffraction du STO disparaissent, indiquant que la couche déposée n'est pas cristalline.



**Figure 5.21** – Clichés RHEED selon la direction [100] du substrat de STO puis après dépôt d'une monocouche de BaGe<sub>2</sub>.

Selon les résultats XPS, nous avons bien formé localement un composé BaGe<sub>2</sub>. Lors de l'épaississement du dépôt, la stœchiométrie semble ne plus correspondre précisément à BaGe<sub>2</sub> ce qui est probablement dû à une ségrégation de surface de Ba métallique. De plus, une imprécision sur les vitesses de dépôt peut aussi perturber la stœchiométrie pour un dépôt plus long. Par ailleurs, il est probable que le Ge se soit très faiblement oxydé par migration de l'oxygène provenant du substrat.

La croissance par dépôts successifs de Ba et de Ge avait conduit à un film de mauvaise qualité principalement en raison de l'oxydation des deux éléments tandis que la co-déposition permet la formation de la liaison Ba-Ge au détriment de Ba-O et Ge-O, conduisant à l'obtention d'une couche de Ba-Ge utilisable. Notre objectif initial étant de déposer une seule monocouche de la phase Zintl sur STO afin de déposer GaAs, nos résultats sont prometteurs puisque la liaison Ba-Ge s'est établie. Par la suite, ses résultats physico-chimiques doivent être complétés par une analyse morphologique. De plus, il sera nécessaire de déterminer les conditions idéales pour un dépôt cristallin et épitaxié de BaGe<sub>2</sub> sur STO,. Notamment nous pourrions augmenter la température de dépôt afin d'obtenir une interface cristalline organisée.

#### 5.4 Vers la croissance de la phase Zintl BaGe<sub>2</sub>

Le tableau suivant récapitule les différents déplacements chimiques obtenus dans ce chapitre, sachant que les spectres sont fixés en énergie suivant les pics provenant du substrat de STO. La précision est de l'ordre de 0,1 eV.

Niveau de cœur	Environnement chimique	Énergie de liaison (eV)
	STO	531,1
	H <sub>2</sub> O, CO <sub>x</sub> H <sub>y</sub> (surface STO)	532
O1s	BaO	530
	Ba(OH) <sub>2</sub>	532,8-533,1
	BaGeO <sub>x</sub> / GeO <sub>x</sub>	533,3
	STO	134,2
Sr3d <sub>5/2</sub>	Sr	132,7
	STO	270,1
Sr3p <sub>3/2</sub>	Sr	267,5
	STO	460
Ti2p <sub>3/2</sub>	Ti	458,5
	BaO	781,1
	Ba(OH) <sub>2</sub>	782,3
Ba3d <sub>5/2</sub>	Ba	780,7
	BaGe <sub>2</sub>	781,4
	Ba	89,7
Ba4p <sub>3/2</sub>	BaGe <sub>2</sub>	90,7
	Ge-Ti	1217,1
	GeO <sub>2</sub>	1221,3
Ge2p <sub>3/2</sub>	BaGe <sub>2</sub>	1218
	Ge-Ti	29,4
Ge3d	BaGe <sub>2</sub>	30,2

**Tableau 5.3** – Positions en énergie de liaison mesurées des niveaux de cœur mis en jeu dans ce chapitre.

## 5.5 Conclusion et perspectives

Ce chapitre s'inscrit dans l'objectif à long terme de réaliser une couche 2D de III-V épitaxiée sur un substrat de STO/Si. L'intégration de la couche STO entre les deux semiconducteurs complexifie les interactions mises en jeu mais représente une possibilité de combiner les multiples propriétés des oxydes fonctionnels avec les propriétés des semiconducteurs. La croissance de STO sur Si est déjà connue et maîtrisée notamment dans l'équipe H&N. En revanche, la croissance de GaAs sur STO est un défi de part l'hétérogénéité des matériaux. C'est pourquoi, nous nous sommes intéressés à l'élaboration d'une phase tampon pour permettre la croissance de GaAs sur STO. Ainsi, de part leur caractère mixte covalent-ionique, les phases Zintl apparaissent comme un moyen viable pour diminuer l'énergie d'interface et donc conduire à une croissance 2D de GaAs sur STO/Si.

Une phase Zintl se compose d'un alcalino-terreux ou métal alcalin et d'un métal post-transition. Dans notre étude, après une étude prospective sur la phase  $\text{SrAl}_2$  proposée dans une étude théorique<sup>107</sup>, nous avons choisi le métal post-transition dans la colonne IV (Ge) et non III afin de contourner au mieux les problèmes d'oxydation. Notre étude étant basée exclusivement sur l'analyse XPS, le Ba a été favorisé face au Sr de sorte à différencier les contributions du substrat et de la phase étudiée. Néanmoins, il aurait été tout à fait possible d'imaginer une étude similaire avec d'autres éléments. L'utilisation systématique de l'XPS *in situ* lors de notre étude, nous a permis de déterminer les réactions ayant lieu entre les métaux employés et la surface du substrat oxyde. Dans un premier temps, les verrous à l'élaboration de la phase sur STO ont été identifiés : oxydation du dépôt et détérioration connexe de la surface du substrat de STO par réduction. En effet, lorsque le Ba est au contact du substrat, celui-ci va s'oxyder par diffusion des atomes d'oxygène du substrat, et ce jusqu'à de très grandes épaisseurs de Ba. Cela confirme ce qui était prévu par le graphe présenté en début de chapitre de l'article de Posadas *et al.* (figure 5.1). Dans un second temps, nous avons étudié la croissance de  $\text{BaGe}_2$  sur STO. Alors que la croissance par dépôts successifs de Ba et de Ge mène à un film de mauvaise qualité principalement à cause de l'oxydation des deux éléments, nous avons montré que la co-déposition des deux éléments permet elle d'obtenir une monocouche de  $\text{BaGe}_2$  non-oxydée. Du point de vue chimique, nos résultats sont prometteurs puisque la liaison entre Ba et Ge a bien été obtenue malgré les forts problèmes d'oxydation rencontrés. En revanche il est maintenant nécessaire de déterminer les conditions idéales de température et de contrôler les paramètres de croissance comme la vitesse de dépôt pour garantir un dépôt monocristallin

### *5.5 Conclusion et perspectives*

---

et épitaxié de BaGe<sub>2</sub> sur STO. L'utilisation de l'XPS seul ne permet pas de mettre en évidence sans ambiguïté la cristallisation par les seules largeurs à mi-hauteur des pics. Il est donc nécessaire de recourir à des méthodes de diffraction (XRD, XPD, EXAFS, etc) qui fourniraient des informations sur l'organisation locale des ions.



## Annexes

### Structures cristallographiques

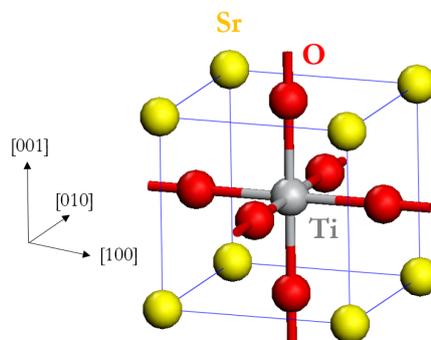
Cette annexe présente rapidement les structures cristallographiques des deux substrats utilisés ainsi que la phase BaGe<sub>2</sub> dans ce chapitre ainsi que leurs spectres XPS dit de référence.

	Bande interdite (eV)	Paramètre de maille (Å)
STO	3,7	3,905
GaAs	1,42 (direct)	5,653
Ge	0,66 (indirect)	5,657

**Tableau 5.4** – Bande interdite et paramètre de maille de STO, GaAs et Ge.

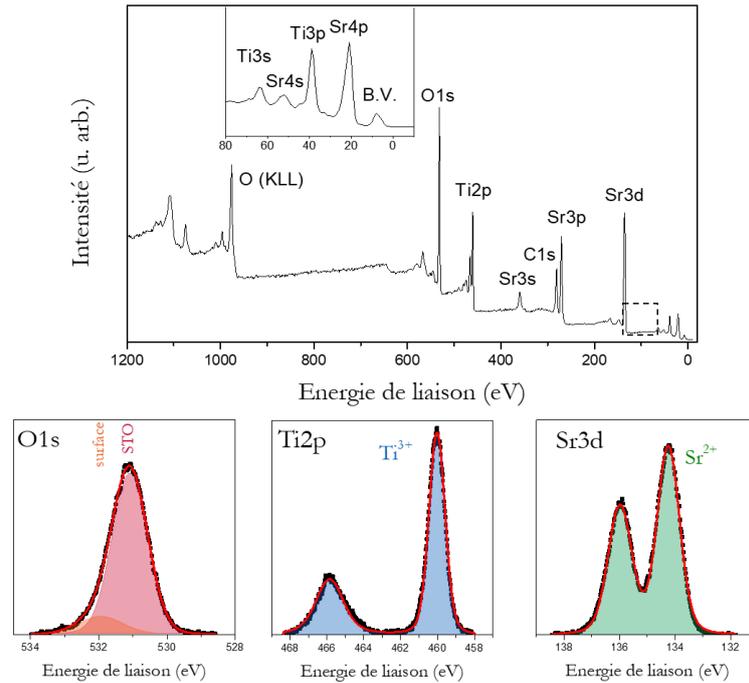
#### Titanate de strontium : SrTiO<sub>3</sub>

SrTiO<sub>3</sub> (abrégé STO) est un oxyde fonctionnel de la classe des pérovskites (notés ABO<sub>3</sub>, A et B des cations). Sa structure cristallographique est cubique ( $P_{m\bar{3}m}$ ) et est composée d'un empilement de plans SrO et TiO<sub>2</sub> le long de l'axe cristallin [001] (cf figure 5.22). La chimie de surface du substrat sera donc dépendante de la terminaison SrO ou TiO<sub>2</sub><sup>119</sup>. La surface (001) du STO a déjà été étudiée dans deux thèses à l'INL<sup>1991</sup>. On sait que la préparation chimique et thermique du substrat affecte fortement la terminaison. En effet, un lavage à l'acide fluorhydrique favorisera une terminaison TiO<sub>2</sub> (composé acide) puisque SrO est basique.



**Figure 5.22** – Représentation de la maille élémentaire cubique de STO.

Le spectre global du STO ainsi que les niveaux de cœur O1s, Ti2p et Sr3d sont tracés en figure 5.23. Sur le spectre global, on peut voir des satellites dus à un effet "shake-up" du côté des hautes énergies des niveaux Sr3d et Ti2p, ce qui est caractéristique d'une bonne qualité structurale<sup>120</sup>. Le niveau de cœur O1s présente une composante en plus de celle due au STO. Elle est liée à la chimie de surface légèrement différente de celle du volume.



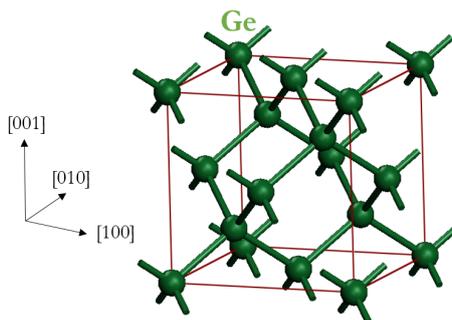
**Figure 5.23** – Spectre global et niveaux de cœur O1s, Ti2p et Sr3d d'un substrat de STO pour une source  $AlK\alpha$  monochromatisée.

Niveau de cœur	Énergie de liaison (eV)	Spin Orbite (eV)	Ratio	Section efficace <sup>48</sup> (MBarn)
O1s	531,08			0,04005
Sr3d	134,2	1,7	0,7	0,06493
Ti2p	460,0	5,8	0,5	0,1069

**Tableau 5.5** – Énergies de liaison mesurées à partir d'un substrat de STO, écart de spin-orbite et section efficace pour une source  $AlK\alpha$  des niveaux de cœur O1s, Sr3d et Ti2p.

## Germanium

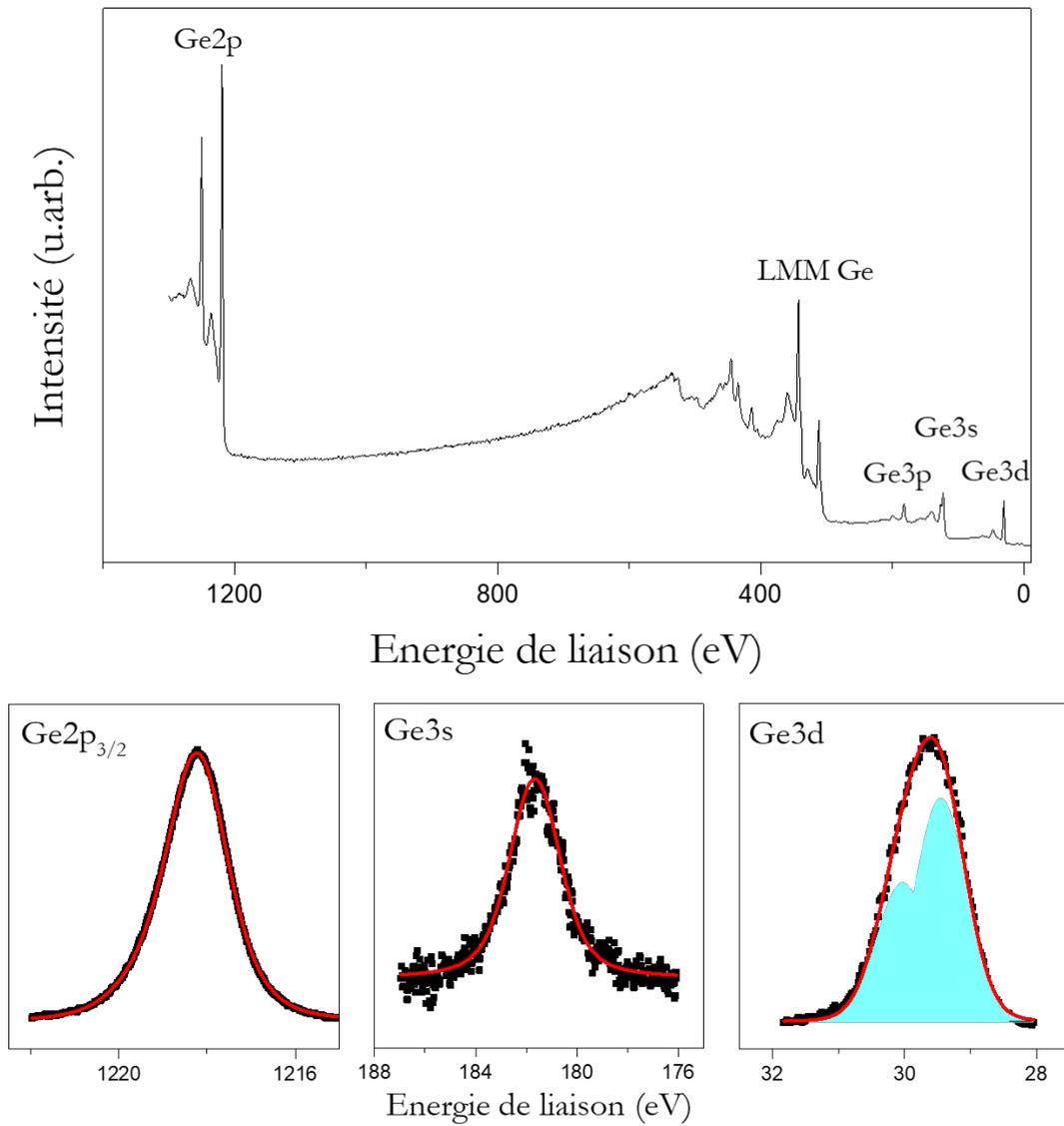
Le structure cristallographique du Ge est de type diamant ( $F_{d\bar{3}m}$ )(figure 5.24). C'est un semiconducteur (colonne IV) à gap indirect. De la même manière que pour STO, le spectre global d'un substrat de Ge ainsi que les niveaux de cœur Ge2p, Ge3s et Ge3d sont tracés sur la figure 5.25 et les valeurs des pics compilées dans le tableau ??.



**Figure 5.24** – Représentation de la maille élémentaire diamant du Ge.

Niveau de cœur	Énergie de liaison (eV)	Spin Orbite (eV)	Ratio	Section efficace <sup>48</sup> (MBarn)
Ge3d	29,5	0,58	0,62	0,01943
Ge3s	181,6	-	-	0,1661
Ge2p	1218,2	31,1	0,45	0,4966

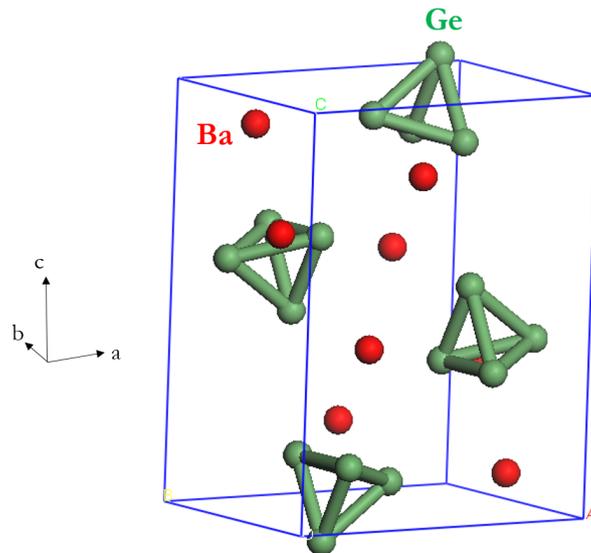
**Tableau 5.6** – Énergies de liaison mesurées à partir d'un substrat de Ge, écart de spin-orbite et section efficace pour une source AlK $\alpha$  des niveaux de cœur Ge3d, Ge3s et Ge2p. Le ratio correspond au rapport de l'aire des deux composantes du doublet de spin-orbite.



**Figure 5.25** – Spectre global et niveaux de cœur Ge2p<sub>3/2</sub>, Ge3s, et Ge3d d'un substrat de Ge pour une source alk $\alpha$  monochromatisée.

**BaGe<sub>2</sub>**

BaGe<sub>2</sub> cristallise dans un système orthorhombique de structure BaSi<sub>2</sub> (*Pnma*) avec les paramètres de maille :  $a = 9,078 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,829 \text{ \AA}$  et  $c = 11,653 \text{ \AA}$ <sup>121</sup>. Ce composé est fait de tétraèdres [Ge<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> composant le réseau covalent et de cations Ba<sup>2+</sup> occupant les espaces vides.



**Figure 5.26** – Structure cristallographique de BaGe<sub>2</sub>, Ge en vert et Ba en rouge.

Niveau de cœur	Spin Orbite (eV)	Section efficace <sup>48</sup> (MBarn)
Ba3d	~15,3	0,6036
Ba4d	~2,7	0,08095

**Tableau 5.7** – Écart de spin-orbite et section efficace pour une source AlK $\alpha$  des niveaux de cœur Ba3d<sub>5/2</sub> et Ba4d.

# Conclusion générale

Dans cette thèse, l'intérêt a été porté sur les interactions aux interfaces entre matériaux hétérogènes lors des premiers stades de croissance par épitaxie par jets moléculaires (MBE). Chaque chapitre est dédié à l'étude d'une interface spécifique mise en jeu dans les recherches menées par l'équipe Hétéroépitaxie et Nanostructures. La spectroscopie de photoémission (XPS) a occupé une place centrale dans ces travaux car elle est disponible *in situ* sur les réacteurs d'épitaxie du laboratoire. De plus, elle est un outil parfaitement adapté à l'étude des changements d'environnement chimique des atomes. D'autres méthodes de caractérisation comme la microscopie à force atomique (AFM), la microscopie électronique en transmission (TEM) et la diffraction des rayons X (XRD) ont aussi été utilisés.

Cette thèse avait pour contexte l'intégration de semiconducteur tel que le GaAs sur Si. Deux approches complémentaires ont été étudiées du point de vue des interfaces : les nanofils de GaAs et la recherche d'une phase Zintl pour réaliser la croissance bidimensionnelle (2D) de GaAs sur un substrat STO/Si(100).

Dans le cadre de la croissance autocatalysée des nanofils de GaAs, une première étude (Chapitre 2) a visé une meilleure compréhension des réactions ayant lieu à l'interface entre la goutte de catalyseur de gallium et la silice qui recouvre le substrat Si(111). Nos résultats sont en accord avec un mécanisme d'oxydo-réduction entre les gouttes de Ga et la silice conduit à la formation des oxydes volatiles  $\text{Ga}_2\text{O}$  et  $\text{SiO}$ . Cette réaction conduit à la formation des trous nécessaires à la croissance épitaxiale des nanofils. En pratique, nous avons montré aussi que la montée en température indispensable entre la formation des gouttes (basse température) et la croissance elle-même (plus haute température) favorise, par un apport d'énergie, la désorption des composés formés. De plus, le contact entre le gallium et le silicium nu est attesté par une liaison Ga-Si visible sur les spectres XPS. Lors de ce processus, un oxyde mixte de gallium et de silicium plus stable se forme et reste à la surface de l'échantillon. Cet oxyde pourrait jouer un rôle clé dans la diffusion des adatoms de Ga à la surface du substrat lors de la croissance des nanofils. Une étude de photoémission avec

comme source le rayonnement synchrotron a été réalisée et est en cours d'analyse. Elle devrait apporter davantage d'informations quant à la formation, la composition et la localisation de cet oxyde sur l'échantillon.

La deuxième étude (Chapitre 3) avait un caractère plus pratique : les nanofils de GaAs sont destinés à servir de cœur dans des hétérostructures de type cœur/coquille. Une méthode simple pour les protéger lors d'un passage à l'air d'un réacteur d'épitaxie à l'autre, est de déposer une couche d'arsenic après leur croissance. Celle-ci est sensée les protéger des contaminations et principalement de l'oxydation liée au passage à l'air. Une analyse par TEM lors d'un recuit nous a permis d'observer en temps réel le processus de désencapsulation des nanofils. L'interface As/GaAs formée est très abrupte et le mécanisme d'encapsulation/désencapsulation permet d'obtenir des nanofils de GaAs aux facettes lisses et propres. Cette méthode de protection a ensuite rendu possible le transfert d'échantillons de nanofils de GaAs depuis le laboratoire de l'INL jusqu'au synchrotron ESRF.

La troisième étude (Chapitre 4) a consisté à analyser la croissance *in situ* d'une demi-coquille métallique sur les nanofils de GaAs. Pour cela, une analyse *in situ* de diffraction et de diffusion en incidence rasante a été réalisée sur la ligne BM32 de l'ESRF. Cette étude exploratoire a montré qu'il était possible d'obtenir une croissance partiellement épitaxiée d'Au et d'Al sur les facettes des nanofils. Toutefois, la morphologie fine du dépôt n'a pu être clairement déterminée. Ce travail sera poursuivi par des expériences de photoluminescence pour relier la structure du dépôt à ses propriétés physiques ainsi que par des analyses TEM pour déterminer la morphologie et la structure atomique de l'interface.

Enfin, la dernière étude s'est éloignée du sujet des nanofils pour s'intéresser cette fois au dépôt bidimensionnelle de GaAs sur STO/Si, grâce une ingénierie d'interface permettant de contrer la croissance spontanée tridimensionnelle de GaAs sur STO. Ce travail (Chapitre 5) a été initié par un travail théorique de l'équipe de Demkov suggérant d'utiliser la phase Zintl :  $\text{SrAl}_2$ . Le caractère mixte covalent-ionique d'une telle phase permettrait une transition douce entre GaAs et  $\text{SrTiO}_3$ . Après avoir constaté qu'il n'était pas possible d'utiliser une phase Zintl contenant de l'aluminium car il s'oxyde trop facilement au contact de  $\text{SrTiO}_3$ , une autre phase Zintl a été retenue :  $\text{BaGe}_2$ . Le germanium présente l'intérêt d'avoir des oxydes volatiles aux températures de travail et le baryum est un élément A des pérovskites ( $\text{ABO}_3$ ) comme le strontium. Cet échange du Sr par Ba a été motivé par la nécessité de séparer clairement le signal XPS de la phase Zintl de celui du substrat. Une étude préliminaire de dépôt de Ba sur substrat de Ge a permis d'identifier les positions énergétiques caractéristiques de la phase  $\text{BaGe}_2$ . Finalement, la phase  $\text{BaGe}_2$  sur un substrat STO a pu

être obtenue et observée sur les spectres XPS mais uniquement lors d'un dépôt simultané stœchiométrique des deux éléments. Au cours de cette étude, il est apparu que le baryum n'était peut-être pas l'élément le plus favorable en raison de son affinité pour l'eau présente dans l'atmosphère résiduelle du spectromètre qui rend les mesures XPS difficiles. Ce travail de compréhension des mécanismes physico-chimiques mis en jeu pourra sera poursuivi en revenant au strontium comme élément A, mais en utilisant la résolution énergétique et la rapidité fournies par le rayonnement synchrotron.



# Liste des abréviations

<b>AFM</b>	Microscopie à champ atomique (Atomic Force Microscopy)
<b>DRX</b>	Diffraction de rayons X
<b>2D 3D</b>	Dimension 2/3
<b>E<sub>L</sub></b>	Énergie de Liaison
<b>EELS</b>	Electron Energy Loss Spectroscopy
<b>GIXRD</b>	(Grazing Incidence X-Ray Diffraction)
<b>GISAXS</b>	Grazing Incidence
<b>H&amp;N</b>	Hétéroépitaxie et Nanostructure
<b>MBE</b>	Épitaxie par jet moléculaire (Molecular Beam Epitaxy)
<b>MC</b>	Monocouche
<b>MEB</b>	Microscopie Électronique à Balayage
<b>NF(s)</b>	Nanofil(s)
<b>PL</b>	Photoluminescence
<b>RHEED</b>	(Reflection High Energy Electron Diffraction)
<b>ROI</b>	Region Of Interest
<b>(H)TEM</b>	(High resolution) Transmission Electron Microscopy
<b>STO</b>	Titanate de strontium : SrTiO <sub>3</sub>
<b>UHV</b>	Ultra Haut Vide
<b>VLS</b>	Vapeur-Liquide-Solide
<b>WZ</b>	Wurtzite
<b>XPS</b>	X-ray Photoelectron Spectroscopy
<b>ZB</b>	Zinc Blende



# Bibliographie

- [1] Harding F. L. & Rossington D. R. Wetting of Ceramic Oxides by Molten Metals Under Ultrahigh Vacuum. *Journal of the American Ceramic Society*, pages 87–90 (1969).
- [2] Ernst F. Metal-oxide interfaces. *Materials Science and Engineering*, 14, 97–156 (1995).
- [3] Campbell C. T. Ultrathin metal films and particles on oxide surfaces. *Surf. Sci. Rep.*, 27 , 1435 (1997).
- [4] Renaud G. Oxide surfaces and metal/oxide interfaces studied by grazing incidence X-ray scattering. *Surface Science Reports*, 32 , 5–90 (1998).
- [5] Fu Q. & Wagner T. Interaction of nanostructured metal overlayers with oxide surfaces. *Surface Science Reports*, 62 , 431–498 (2007).
- [6] IN Stranski. Zur theorie des kristallwachstums. *degruyter.com* (1928).
- [7] Frank F. C. & van der Merwe J. H. One-Dimensional Dislocations. I. Static Theory. *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 198 , 205–216 (1949).
- [8] Mokkapati S. & Jagadish C. III-V compound SC for optoelectronic devices. *Materials Today*, 12 , 22–32 (2009).
- [9] Bertness K. A., Kurtz S. R., Friedman D. J., Kibbler A. E., Kramer C. & Olson J. M. 29.5%-efficient GaInP/GaAs tandem solar cells. *Applied Physics Letters*, 65 , 989–991 (1994).
- [10] Krogstrup P., Jørgensen H. I., Heiss M., Demichel O., Holm J. V., Aagesen M., Nygard J. & Fontcuberta i Morral A. Single-nanowire solar cells beyond the Shockley–Queisser limit. *Nature Photonics*, 7 , 306–310 (2013).
- [11] Kornienko N., Gibson N., Zhang H. & Eaton S. Growth and photoelectrochemical energy conversion of wurtzite indium phosphide nanowire arrays. *ACS Nano*, 10 , 5325 – 5335 (2016).

- [12] Kammhuber J., Cassidy M. C., Zhang H., Gül Ö., Pei F., De Moor M. W. A., Nijholt B., Watanabe K., Taniguchi T., Car D., Plissard S. R., Bakkers E. P. A. M. & Kouwenhoven L. P. Conductance Quantization at Zero Magnetic Field in InSb Nanowires. *Nano Letters*, 16 , 3482–3486 (2016).
- [13] Saxena D., Mokkapati S., Parkinson P., Jiang N., Gao Q., Tan H. H. & Jagadish C. Optically pumped room-temperature GaAs nanowire lasers. *Nature Photonics*, 7 , 963–968 (2013).
- [14] Bermúdez-Ureña E., Tutuncuoglu G., Cuerda J., Smith C. L. C., Bravo-Abad J., Bozhevolnyi S. I., Fontcuberta i Morral A., García-Vidal F. J. & Quidant R. Plasmonic Waveguide-Integrated Nanowire Laser. *Nano Letters*, 17 , 747–754 (2017).
- [15] Wang J. C., Feng S. Q. & Yu D. P. High-quality GaN nanowires synthesized using a CVD approach. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 75 , 691–693 (2002).
- [16] Ioffe. NSM Archive - Physical Properties of Semiconductors (2015).
- [17] Niu G., Penuelas J., Largeau L., Viliquin B., Marice J. L., Botella C., Hollinger G. & Saint-Girons G. Evidence for the formation of two phases during the growth of SrTiO<sub>3</sub> on silicon. *Physical Review B*, 83, 54101–54105 (2011).
- [18] McKee R. A., Walker F. J. & Chisholm M. F. Crystalline Oxides on Silicon : The First Five Monolayers. *Physical Review Letters*, 81 , 3014–3017 (1998).
- [19] Meunier B. *Épitaxie d'hétérostructures combinant oxydes fonctionnels et semiconducteurs III-V pour la réalisation de nouvelles fonctions photoniques*. PhD thesis, Ecole Centrale de Lyon (2016).
- [20] Pohl U. W. *Methods of Epitaxy*. Springer, Berlin, Heidelberg (2013).
- [21] Guan X., Becdelievre J., Meunier B., Benali A., Bachelet R., Saint-Girons G., Bachelet R., Regreny P., Botella C., Grenet G., Blanchard N. P., Jaurand X., Silly M. G., Sirotti F., Chauvin N., Gendry M. & Penuelas J. GaAs Core/SrTiO<sub>3</sub> Shell Nanowires Grown by Molecular Beam Epitaxy. *Nano Letters*, 16 , 2393–2399 (2016).

- 
- [22] Fadley C. S. X-ray photoelectron spectroscopy : Progress and perspectives. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 178-179 , 2–32 (2010).
- [23] Einstein A. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Annalen der Physik*, 322 , 132–148 (1905).
- [24] Werme L. O., Nordgren J., Ågren H., Nordling C. & Siegbahn K. X-ray emission spectra of small molecules. *Zeitschrift für Physik A : Atoms and Nuclei*, 272 , 131–141 (1975).
- [25] Ferrah D. *Etude des propriétés physico-chimiques d'interfaces par photoémission*. PhD thesis, Ecole Centrale de Lyon (2013).
- [26] Seah M. & Dench W. Quantitative electron spectroscopy of surfaces : A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids. *Surface and Interface Analysis*, 1 (1979).
- [27] Editorial. The interface is still the device. *Nature Publishing Group*, 11 , 91 (2012).
- [28] Wagner R. S. & Ellis W. C. Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth. *Applied Physics Letters*, 4 , 89 (1964).
- [29] Givargizov E. Fundamental aspects of VLS growth. *Journal of Crystal Growth*, 31, 20–30 (1975).
- [30] Yazawa M., Koguchi M., Muto A., Ozawa M. & Hiruma K. Effect of one monolayer of surface gold atoms on the epitaxial growth of InAs nanowhiskers. *Applied Physics Letters*, 61 , 2051–2053 (1992).
- [31] Fontcuberta I Morral A., Colombo C., Abstreiter G., Arbiol J. & Morante J. R. Nucleation mechanism of gallium-assisted molecular beam epitaxy growth of gallium arsenide nanowires. *Applied Physics Letters*, 92 (2008).
- [32] Colombo C., Spirkoska D., Frimmer M., Abstreiter G. & Fontcuberta I Morral A. Ga-assisted catalyst-free growth mechanism of GaAs nanowires by molecular beam epitaxy. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 77 , 2–6 (2008).
- [33] Küpers H., Bastiman F., Luna E., Somaschini C. & Geelhaar L. Ga predeposition for the Ga-assisted growth of GaAs nanowire ensembles

- with low number density and homogeneous length. *Journal of Crystal Growth*, 459 , 43–49 (2017).
- [34] Matteini F., Tütüncüoğlu G., Potts H., Jabeen F. & Fontcuberta i Morral A. Wetting of Ga on SiO<sub>x</sub> and Its Impact on GaAs Nanowire Growth. *Crystal Growth & Design*, 15 , 3105–3109 (2015).
- [35] Tauchnitz T., Nurmamyrtov T., Hübner R., Engler M., Facsko S., Schneider H., Helm M. & Dimakis E. Decoupling the two roles of Ga droplets in the self-catalyzed growth of GaAs nanowires on SiO<sub>x</sub>/Si(111) substrates. *Crystal Growth and Design*, 17 , 5276–5282 (2017).
- [36] Russo-Averchi E., Vukajlovic Plestina J., Tütüncüoğlu G., Matteini F., Dalmau-Mallorquí A., De La Mata M., Ruffer D., Potts H. A., Arbiol J., Conesa-Boj S. & Fontcuberta I. Morral A. High yield of GaAs nanowire arrays on Si mediated by the pinning and contact angle of Ga. *Nano Letters*, 15 , 2869–2874 (2015).
- [37] Matteini F., Tütüncüoğlu G., Ruffer D., Alarcón-Lladó E. & Fontcuberta I Morral A. Ga-assisted growth of GaAs nanowires on silicon, comparison of surface SiO<sub>x</sub> of different nature. *Journal of Crystal Growth*, 404, 246–255 (2014).
- [38] Madsen M. H., Aagesen M., Krogstrup P., Sørensen C. & Nygård J. Influence of the oxide layer for growth of self-assisted InAs nanowires on Si(111). *Nanoscale research letters*, 6 , 516 (2011).
- [39] Tan S. L., Genuist Y., den Hertog M. I., Bellet-Amalric E., Mariette H. & Pelekanos N. T. Highly uniform zinc blende GaAs nanowires on Si(111) using a controlled chemical oxide template. *Nanotechnology*, 28 , 255602 (2017).
- [40] Munshi A. M., Dheeraj D. L., Fauske V. T., Kim D. C., Huh J., Reinertsen J. F., Ahtapodov L., Lee K. D., Heidari B., van Helvoort A. T. J., Fimland B. O., Weman H., J van Helvoort A. T., Fimland B. O. & Weman H. Position-Controlled Uniform GaAs Nanowires on Silicon using Nanoimprint Lithography. *Nano Letters*, 14 , 960–966 (2014).
- [41] Heiss M., Russo-Averchi E., Dalmau-Mallorquí A., Tütüncüoğlu G., Matteini F., Ruffer D., Conesa-Boj S., Demichel O., Alarcon-Lladó E. & Fontcuberta i Morral A. III–V nanowire arrays : growth and light interaction. *Nanotechnology*, 25 , 014015 (2014).

- 
- [42] Samsonenko Y. B., Cirlin G. E., Khrebtov A. I., Bouravleuv A. D., Polyakov N. K., Ulin V. P., Dubrovskii V. G. & Werner P. Study of processes of self-catalyzed growth of GaAs crystal nanowires by molecular-beam epitaxy on modified Si (111) surfaces. *Semiconductors*, 45 , 431–435 (2011).
- [43] Jabeen F., Grillo V., Rubini S. & Martelli F. Self-catalyzed growth of GaAs nanowires on cleaved Si by molecular beam epitaxy. *Nanotechnology*, 19 , 275711 (2008).
- [44] Okamoto H. & Massalski T. The Au-Si (Gold-Silicon) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 4 , 362 (1983).
- [45] Olesinski R., Kanani N. & Abbaschian G. The Ga-Si system. *Journal of Phase Equilibria*, 6 , 362–364 (1985).
- [46] Lide D. R., editor. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press (2005).
- [47] Kittel C. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc (2005).
- [48] Yeh J. J. *Atomic Calculation of Photoionization Cross-Sections and Asymmetry Parameters*. Gordon and Breach Science Publishers, Langhorne (1993).
- [49] Hollinger G., Jugnet Y., Pertosa P. & Minh Duc T. X-ray photoelectron spectroscopy of thermally grown silicon dioxide films on silicon. *Chemical Physics Letters*, 36 , 441–445 (1975).
- [50] Wright S. & Kroemer H. Reduction of oxides on silicon by heating in a gallium molecular beam at 800C). *Applied Physics Letters*, 36 , 210–211 (1980).
- [51] Ichikawa M. Selective growth of nanometer-scale Ga dots on Si(111) surface windows formed in an ultrathin (formula presented) film. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 59 , 10289–10295 (1999).
- [52] King S. W., Davis R. F. & Nemanich R. J. Kinetics of Ga and In desorption from  $(7 \times 7)$  Si(1 1 1) and  $(3 \times 3)$  6H-SiC(0 0 0 1) surfaces. *Surface Science*, 602 , 405–415 (2008).
- [53] Guan X., Becdelievre J., Benali A., Botella C., Grenet G., Regreny P., Chauvin N., Blanchard N. P., Jaurand X., Saint-Girons G., Bachelet R., Gendry M. & Penuelas J. GaAs nanowires with oxidation-proof arsenic

- capping for the growth of an epitaxial shell. *Nanoscale*, 8 , 15637–15644 (2016).
- [54] Becdelievre J. *Etude des propriétés électriques et mécaniques de nanofils de GaAs : vers une modulation du transport par effet piézoélectrique ou ferroélectrique*. PhD thesis, Ecole Centrale de Lyon (2017).
- [55] Wasilewski Z. R., Baribeau J.-M., Beaulieu M., Wu X. & Sproule G. I. Studies of oxide desorption from GaAs substrates via Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to Ga<sub>2</sub>O conversion by exposure to Ga flux. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 22 , 1534 (2004).
- [56] Keck P. H. & Broder J. The Solubility of Silicon and Germanium in Gallium and Indium. *Physical Review*, 90 , 521–522 (1953).
- [57] Matteini F., Tütüncüoğlu G., Mikulik D., Vukajlovic-Plestina J., Potts H., Leran J.-B., Carter W. C. & Fontcuberta i Morral A. Impact of the Ga Droplet Wetting, Morphology, and Pinholes on the Orientation of GaAs Nanowires. *Crystal Growth & Design*, 16 , 5781–5786 (2016).
- [58] Rudolph D., Hertenberger S., Bolte S., Paosangthong W., Spirkoska D. D., Doblinger M., Bichler M., Finley J. J., Abstreiter G. & Koblmüller G. Direct Observation of a Noncatalytic Growth Regime for GaAs Nanowires. *Nano Letters*, 11 , 3848–3854 (2011).
- [59] Serykh A. I. & Amiridis M. D. In-situ X-ray photoelectron spectroscopy study of supported gallium oxide. *Surface Science*, 604 , 1002–1005 (2010).
- [60] Carli R. & Bianchi C. L. XPS analysis of gallium oxides. *Applied Surface Science*, 4332 (1994).
- [61] Mizokawa Y., Iwasaki H., Nishitani R. & Nakamura S. Esca studies of Ga, As, GaAs, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 14 , 129–141 (1978).
- [62] Cossu G., Ingo G., Mattogno G., Padeletti G. & Proietti G. XPS investigation on vacuum thermal desorption of UV/ozone treated GaAs(100) surfaces. *Applied Surface Science*, 56-58, 81–88 (1992).
- [63] Holm J. V., Jørgensen H. I., Krogstrup P., Nygård J., Liu H. & Aagesen M. Surface-passivated GaAsP single-nanowire solar cells exceeding 10% efficiency grown on silicon. *Nature Communications*, 4 , 1498 (2013).

- 
- [64] Alekseev P. A., Dunaevskiy M. S., Ulin V. P., Lvova T. V., Filatov D. O., Nezhdanov A. V., Mashin A. I. & Berkovits V. L. Nitride surface passivation of GaAs nanowires : Impact on surface state density. *Nano Letters*, 15 , 63–68 (2015).
- [65] Hjort M., Lehmann S., Knutsson J., Timm R., Jacobsson D., Lundgren E., Dick K. A. & Mikkelsen A. Direct imaging of atomic scale structure and electronic properties of GaAs wurtzite and zinc blende nanowire surfaces. *Nano Letters*, 13 , 4492–4498 (2013).
- [66] Díaz Álvarez A., Xu T., Tütüncüoğlu G., Demonchaux T., Nys J.-P. P., Berthe M., Matteini F., Potts H. A., Troadec D., Patriarche G., Lampin J.-F. F., Coinon C., Fontcuberta i Morral A., Dunin-Borkowski R. E., Ebert P. & Grandidier B. Nonstoichiometric Low-Temperature Grown GaAs Nanowires. *Nano Letters*, 15 , 6440–6445 (2015).
- [67] Bolinsson J. *The Crystal Structure of III-V Semiconductor Nanowires : Growth and Characterization*. PhD thesis, Lund Institute of Technology (2010).
- [68] Spirkoska D., Arbiol J., Gustafsson A., Conesa-Boj S., Glas F., Zardo I., Heigoldt M., Gass M. H., Bleloch A. L., Estrade S., Kaniber M., Rossler J., Peiro F., Morante J. R., Abstreiter G., Samuelson L. & Fontcuberta I Morral A. Structural and optical properties of high quality zinc-blende/wurtzite GaAs nanowire heterostructures. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 80 , 1–9 (2009).
- [69] Jacobsson D., Panciera F., Tersoff J., Reuter M. C., Lehmann S., Hofmann S., Dick K. A. & Ross F. M. Interface dynamics and crystal phase switching in GaAs nanowires. *Nature*, 531 , 317–322 (2016).
- [70] Glas F., Harmand J. C. & Patriarche G. Why does wurtzite form in nanowires of III-V zinc blende semiconductors? *Physical Review Letters*, 99 , 3–6 (2007).
- [71] Williams D. B. & Carter C. B. vol., of 13. Springer Science (1996).
- [72] Liu M., Jing D., Zhou Z. & Guo L. Twin-induced one-dimensional homojunctions yield high quantum efficiency for solar hydrogen generation. *Nature Communications*, 4 , 1–8 (2013).
- [73] Schiferl D. & Barrett C. S. The crystal structure of arsenic at 4.2, 78 and 299°K. *Journal of Applied Crystallography*, 2 , 30–36 (1969).

- [74] Simeckova M. & Hruby A. A study on the crystallization of amorphous Arsenic. *Mat. Res. Bull.*, 12 , 65–72 (1977).
- [75] Resch U., Esser N., Raptis Y. S., Richter W., Wasserfall J., Förster A. & Westwood D. I. Arsenic passivation of MBE grown GaAs(100) : structural and electronic properties of the decapped surfaces. *Surface Science*, 269–270 , 797–803 (1992).
- [76] Avila J., Razado-Colambo I., Lorcy S., Lagarde B., Giorgetta J. L., Polack F. & Asensio M. C. ANTARES, a scanning photoemission microscopy beamline at SOLEIL. *Journal of Physics : Conference Series*, 425 (2013).
- [77] Priante G., Glas F., Patriarche G., Pantzas K., Oehler F. & Harmand J.-C. Sharpening the Interfaces of Axial Heterostructures in Self-Catalyzed AlGaAs Nanowires : Experiment and Theory. *Nano Letters*, 16 , 1917–1924 (2016).
- [78] Wu J., Ramsay A., Sanchez A., Zhang Y., Kim D., Brossard F., Hu X., Benamara M., Ware M. E., Mazur Y. I., Salamo G. J., Aagesen M., Wang Z. & Liu H. Defect-Free Self-Catalyzed GaAs/GaAsP Nanowire Quantum Dots Grown on Silicon Substrate. *Nano Letters*, 16 , 504–511 (2016).
- [79] Vainorius N., Lehmann S., Gustafsson A., Samuelson L., Dick K. A. & Pistol M. E. Wurtzite GaAs Quantum Wires : One-Dimensional Subband Formation. *Nano Letters*, 16 , 2774–2780 (2016).
- [80] Loitsch B., Rudolph D., Morkötter S., Döblinger M., Grimaldi G., Hanschke L., Matich S., Parzinger E., Wurstbauer U., Abstreiter G., Finley J. J. & Koblmüller G. Tunable Quantum Confinement in Ultrathin, Optically Active Semiconductor Nanowires Via Reverse-Reaction Growth. *Advanced Materials*, 27 , 2195–2202 (2015).
- [81] Foxon C. T., Harvey J. A. & Joyce B. A. The evaporation of GaAs under equilibrium and non-equilibrium conditions using a modulated beam technique. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 34 , 1693–1701 (1973).
- [82] Krogstrup P., Ziino N. L., Chang W., Albrecht S. M., Madsen M. H., Johnson E., Nygård J., Marcus C. M. & Jespersen T. S. Epitaxy of semiconductor-superconductor nanowires. *Nature Materials*, 14 , 400–406 (2015).

- 
- [83] Saint-girons G., Bachelet R., Moalla R., Meunier B., Louahadj L., Canut B., Carretero-genevrier A., Gazquez J., Regreny P., Botella C., Penuelas J., Silly M. G., Sirotti F., Lyon U. D., Lyon N. D., Cnrs U. M. R. & Cedex F.-V. Epitaxy of SrTiO<sub>3</sub> on Silicon : The Knitting Machine Strategy. *chemistry of materials*, 28 , 5347–5355 (2016).
- [84] Mokkapati S., Saxena D., Jiang N., Parkinson P., Wong-leung J. & Gao Q. Polarization Tunable, Multicolor Emission from Core - Shell Photonic III-V Semiconductor Nanowires. *Nano Letters*, 12, 6428–6431 (2012).
- [85] Kang J. H., Grivnin A., Bor E., Reiner J., Avraham N., Ronen Y., Cohen Y., Kacman P., Shtrikman H. & Beidenkopf H. Robust Epitaxial Al Coating of Reclined InAs Nanowires. *Nano Letters*, 17 , 7520–7527 (2017).
- [86] Chen H., Shao L., Li Q. & Wang J. Gold nanorods and their plasmonic properties. *Chemical Society Reviews*, 42 , 2679–2724 (2013).
- [87] Wulf M., De Hoogh A., Rotenberg N. & Kuipers L. Ultrafast Plasmonics on Gold Nanowires : Confinement, Dispersion, and Pulse Propagation. *ACS Photonics*, 1 , 1173–1180 (2014).
- [88] Farrokhtakin E., Rodríguez-Fernández D., Mattoli V., Solís D. M., Taboada J. M., Obelleiro F., Grzelczak M. & Liz-Marzán L. M. Radial growth of plasmon coupled gold nanowires on colloidal templates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 449, 87–91 (2015).
- [89] Prinz G. A., Ferrari J. M. & Goldenberg M. Molecular beam epitaxial growth of single-crystal Al films on GaAs (110). *Applied Physics Letters*, 39 , 397 (1981).
- [90] Marra W. C., Eisenberger P. & Cho A. Y. X-ray total-external-reflection-Bragg diffraction : A structural study of the GaAs-Al interface. *Journal of Applied Physics*, 50 , 6927–6933 (1979).
- [91] Gobaut B. *Systèmes épitaxiés faiblement liés : le cas Ge/SrTiO<sub>3</sub>*. PhD thesis, Ecole Centrale de Lyon (2012).
- [92] Levine J. R., Cohen J. B., Chung Y. W. & Georgopoulos P. Grazing-incidence small-angle X-ray scattering : new tool for studying thin film growth. *Journal of Applied Crystallography*, 22 , 528–532 (1989).

- [93] Renaud G., Lazzari R., Revenant C., Barbier A., Noblet M., Ulrich O., Leroy F., Jupille J., Borensztein Y., Henry C. R., Deville J. P., Scheurer F., Mane-Mane J. & Fruchart O. Real-time monitoring of growing nanoparticles. *Science*, 300 , 1416–1419 (2003).
- [94] Hofmann T., Dobisz E. & Ocko B. M. Grazing incident small angle x-ray scattering : A metrology to probe nanopatterned surfaces. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 27 , 3238 (2009).
- [95] Lu X., Yager K. G., Johnston D., Black C. T. & Ocko B. M. Grazing-incidence transmission X-ray scattering : Surface scattering in the Born approximation. *Journal of Applied Crystallography*, 46 , 165–172 (2013).
- [96] Rueda D. R., Martín-Fabiani I., Soccio M., Alayo N., Pérez-Murano F., Rebollar E., García-Gutiérrez M. C., Castillejo M. & Ezquerro T. A. Grazing-incidence small-angle X-ray scattering of soft and hard nanofabricated gratings. *Journal of Applied Crystallography*, 45 , 1038–1045 (2012).
- [97] Lazzari R. IsGISAXS : a program for grazing-incidence small-angle X-ray scattering analysis from supported islands. *J. Appl. Cryst.*, 35, 406–421 (2002).
- [98] Eymery J., Rieutord F., Favre-Nicolin V., Robach O., Niquet Y. M., Fröberg L., Mårtensson T. & Samuelson L. Strain and shape of epitaxial InAs/InP nanowire superlattice measured by grazing incidence X-ray techniques. *Nano Letters*, 7 , 2596–2601 (2007).
- [99] Vina L. & Wang W. I. AlGaAs/GaAs(111) heterostructures grown by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 48 , 36–37 (1986).
- [100] Petroff P. M., Feldman L. C., Cho A. Y. & Williams R. S. Properties of aluminum epitaxial growth on GaAs. *Journal of Applied Physics*, 52 , 7317–7320 (1981).
- [101] Kusko H., Cahill A. & Mccolm W. Au-GaAs(110) interface : Photoemission studies of the effects of temperature. *Physical Review B*, 14 , 38–44 (1986).
- [102] McKee R. A., Walker F. J. & Chisholm M. F. Physical structure and inversion charge at a semiconductor interface with a crystalline oxide. *Science*, 293 , 468–471 (2001).

- 
- [103] Eisenbeiser K., Emrick R., Droopad R., Yu Z., Finder J., Rockwell S., Holmes J., Overgaard C. & Ooms W. GaAs MESFETs fabricated on Si substrates using a SrTiO<sub>3</sub> buffer layer. *IEEE Electron Device Letters*, 23 , 300–302 (2002).
- [104] Largeau L., Cheng J., Regreny P., Patriarche G., Benamrouche A., Robach Y., Gendry M., Hollinger G. & Saint-Girons G. Crystal orientation of GaAs islands grown on SrTiO<sub>3</sub> (001) by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 95 , 011907 (2009).
- [105] Cheng J., Chettaoui A., Penuelas J., Gobaut B., Regreny P., Benamrouche A., Robach Y., Hollinger G. & Saint-Girons G. Partial arsenic pressure and crystal orientation during the molecular beam epitaxy of GaAs on. *Journal of Applied Physics*, 107 , 094902 (2010).
- [106] Posadas A. B., Kormondy K. J., Guo W., Ponath P., Geler-Kremer J., Hadamek T. & Demkov A. A. Scavenging of oxygen from SrTiO<sub>3</sub> during oxide thin film deposition and the formation of interfacial 2DEGs. *Journal of Applied Physics*, 121 (2017).
- [107] Demkov A. A., Seo H., Zhang X. & Ramdani J. Using Zintl-Klemm intermetallics in oxide-semiconductor heteroepitaxy. *Applied Physics Letters*, 100 , 071602 (2012).
- [108] Laves F. Eduard Zintl's Arbeiten über die Chemie und Struktur von Legierungen. In *Die Naturwissenschaften*, pages 244–256. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (1941).
- [109] Fu Q. & Wagner T. Metal / Oxide Interfacial Reactions : Oxidation of Metals on SrTiO<sub>3</sub>(100) and TiO<sub>2</sub>(110). *J. Phys. chem. B*, 3 , 11697–11705 (2005).
- [110] Cox J. D., Wagman D. D. & Medvedev V. A. *CODATA Key Values for Thermodynamics*. Hemisphere Publishing Corp., New York (1989).
- [111] Verhoeven J. A. T. & Doveren H. V. XPS Studies on Ba, BaO, and the oxidation of Ba. *Applications of Surface Science*, 5, 361–373 (1980).
- [112] Haas G. A., Marrian C. R. K. & Shih A. Interatomic Auger Analysis Of The Oxidation Of Thin Ba Films. *Applications of Surface Science*, 16, 125–138 (1983).

- [113] Jacobi K., Astaldi C., Frick B. & Geng P. Chemical and surface core-level shifts of barium studied by photoemission. *Physical Review B*, 19 , 3079–3085 (1987).
- [114] Hudson L. T., Kurtz R. L., Robey S. W., Temple D. & Stockbauer R. L. Surface core-level shifts of barium observed in photoemission of vacuum-fractured BaTiO<sub>3</sub>(100). *Physical Review B*, 47 , 10832–10838 (1993).
- [115] Preil M. E., Fischer J. E., DiCenzo S. B. & Wertheim G. K. Barium intra-atomic reconfiguration in BaC<sub>6</sub>. *Physical Review B*, 30 , 3536–3538 (1984).
- [116] Hill D. M., Meyer H. M. & Weaver J. H. Ba oxides : Core-level binding energies and defect-related pinning. *Surface Science*, 225, 63–71 (1990).
- [117] Sosulnikov M. I. & Teterin Y. A. X-ray photoelectron studies of Ca , Sr and Ba and their oxides and carbonates. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 59, 111–126 (1992).
- [118] Hu S., Lin E. L., Hamze A. K., Posadas A., Wu H., Smith D. J., Demkov A. A., Ekerdt J. G., Hu S., Lin E. L., Hamze A. K., Posadas A., Wu H., Smith D. J., Demkov A. A. & Ekerdt J. G. Zintl layer formation during perovskite atomic layer deposition on Ge (001). *The Journal of chemical physics*, 146 (2017).
- [119] Kawasaki M., Takahashi K., Maeda T., Tsuchiya R., Shinohara M., Ishiyama O., Yonezawa T., Yoshimoto M. & Koinuma H. Atomic Control of the SrTiO<sub>3</sub> Crystal Surface. *Science (New York, N.Y.)*, 266 , 1540–2 (1994).
- [120] Kim K. & Winograd N. Charge transfer shake-up satellites in X-ray photoelectron spectra of cations and anions of SrTiO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Chemical Physics Letters*, 31 , 312–317 (1975).
- [121] Vaughey J. T., Miller G. J., Gravelle S., Leon-escamilla E. A. & Corbett J. D. Synthesis, Structure, and Properties of BaGe<sub>2</sub> : A Study of Tetrahedral Cluster Packing and Other Three-Connected Nets in Zintl Phases. *Journal of Solid State Chemistry*, 133 , 501–507 (1997).