



HAL
open science

Epitaxie par jets moléculaires de l'oxyde BaTiO₃ sur Si et Si_{1-x}Gex : étude de la croissance, des propriétés structurales ou physico-chimiques et de la ferroélectricité -applications à des dispositifs à effet de champ

Lucie Mazet

► To cite this version:

Lucie Mazet. Epitaxie par jets moléculaires de l'oxyde BaTiO₃ sur Si et Si_{1-x}Gex : étude de la croissance, des propriétés structurales ou physico-chimiques et de la ferroélectricité -applications à des dispositifs à effet de champ. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Ecole Centrale de Lyon, 2016. Français. NNT: . tel-02081281

HAL Id: tel-02081281

<https://hal.science/tel-02081281>

Submitted on 9 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.



Thèse de l'Université de Lyon

Délivrée par l'Ecole Centrale de Lyon

Ecole Doctorale Électronique, Électrotechnique et Automatique

Spécialité de doctorat : Electronique, micro et nanoélectronique, optique et laser

Soutenue publiquement le 13/07/2016 par :

Lucie MAZET

**Epitaxie par jets moléculaires de l'oxyde BaTiO_3 sur Si et $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:
étude de la croissance, des propriétés structurales ou physico-chimiques
et de la ferroélectricité – applications à des dispositifs à effet de champ**

*Thèse préparée à l'INL – Ecole Centrale de Lyon
Sous la direction de Catherine Dubourdieu*

Devant le jury composé de :

Mme GUILLOUX-VIRY Maryline	Professeur, Université de Rennes 1	Rapporteur
M. LECOEUR Philippe	Professeur, Université Paris Sud	Rapporteur
M. DKHIL Brahim	Maitre de Conférences, Ecole Centrale Paris	Examineur
M. DUPEYRAT Cyril	Ingénieur R&T Couches Minces/Matériaux, SAGEM	Examineur
M. MAGLIONE Mario	Directeur de recherche CNRS, ICMCB	Examineur
Mme DUBOURDIEU Catherine	Directrice de recherche CNRS, INL	Directrice de thèse
Mme SCHAMM-CHARDON Sylvie	Directrice de recherche CNRS, CEMES	Co- directrice de thèse

Remerciements

Me voilà arrivée au terme de ma thèse. Avant de refermer ce chapitre, je voudrais prendre le temps de remercier toutes les personnes avec qui j'ai travaillé durant ces 4 années et toutes celles qui ont contribué de près ou de loin à la réussite de ce travail.

Tout d'abord, je souhaite remercier ma directrice de thèse, Catherine Dubourdieu, pour m'avoir donné la possibilité d'effectuer cette thèse au sein de l'INL, et l'opportunité de collaborer avec d'autres laboratoires à l'échelle nationale et internationale. Je la remercie d'avoir cru en mes capacités, de sa confiance et de ses conseils qui m'ont permis d'approfondir mon raisonnement scientifique et d'améliorer la présentation de mes résultats à l'écrit comme à l'oral.

Je tiens aussi à remercier Sylvie Schamm-Chardon, du CEMES, qui a co-encadré ma thèse et qui s'est beaucoup investie dans ce projet. Je la remercie pour sa disponibilité, pour le temps consacré aux expériences TEM et pour son analyse rigoureuse des résultats qui a permis la compréhension de nombreux phénomènes.

Je remercie sincèrement Maryline Guilloux-Viry et Philippe Lecoer d'avoir accepté d'être mes rapporteurs. Merci aussi à Mario Maglione, Brahim Dkhil et Cyril Dupeyrat qui ont également acceptés de faire partie de mon jury de thèse en tant qu'examineurs.

Je souhaite maintenant remercier l'équipe hétéroépitaxie et nanostructure de l'INL, au sein de laquelle j'ai effectué ma thèse, en commençant par les responsables d'équipe Michel Gendry et Guillaume Saint-Girons. Un grand merci également à Claude Botella, JB Goure et Philippe Regreny, le trio de choc, les messieurs « SOS épitaxie », toujours prêts à sauver un bâti en détresse ! Merci pour votre disponibilité et votre efficacité. Je retiendrai les grandes discussions avec mister Claude et aussi les chocolats pour te faire pardonner, les bons moments de rigolade avec JB ainsi que le rire de Philippe et ses bons conseils. Je remercie également les autres membres de l'équipe que j'ai côtoyés pendant ces 4 années : Romain Bachelet, José Penuelas, Adrian Carretero-Genevrier, Geneviève Grenet, Alexandre Danescu, Christelle Yeromonahos et Hervé Dumont.

J'adresse un grand merci à tous les doctorants et post-docs avec qui j'ai passé des moments inoubliables, au sein du labo ou à l'extérieur. Merci de m'avoir fait sourire et rire quand j'en avais besoin. Je commence par les anciens à savoir Djawhar, JB2, Ludo et bien évidemment Lamis, ma voisine de bureau pendant ma première année et celle qui m'a fait découvrir Lyon, le club danse et

les soirées jeux ; Que de fous rires ensemble ! Pour continuer la liste, je remercie Jeanne, Hélène, Baba, Amaury et Mihai avec qui j'ai également passé de bons moments, et les petits derniers François et Louise qui se sont très bien intégrés à l'équipe. Enfin pour terminer j'adresse un énorme merci à mes complices de la « team M » (Martin, Mazet, Minvielle, Meunier, Moalla) : Simon, Marie, Benjamin et Rahma. tellement de choses à dire sur vous qu'il me faudrait plusieurs pages (mais on va se limiter !). Vous étiez là pour me motiver et me remonter le moral dans les moments difficiles. Je n'oublierai pas nos rigolades et les moments passés ensemble. Bientôt votre tour d'être docteur, j'espère que l'on fêtera ça tous ensemble !

Au sein de l'INL, je remercie mes collègues de l'INSA, Brice Gautier et David Albertini (ainsi que Miu), qui m'a formé (non sans des grosses frayeurs de sa part « Attention la pointe ! Attention le piezo ! ») à l'AFM/PFM. Merci David, j'ai bien retenu la leçon « rigueur, discipline » ! Merci également à Sylvie Goncalves, Martine Verdenelli sans oublier Patricia Dufaut, pour les petites ou grandes discussions, les conseils, leur disponibilité et efficacité. Enfin je remercie la direction ainsi que tous mes collègues de l'INL que j'ai oublié de citer.

Je tiens aussi à remercier toutes les personnes extérieures avec qui j'ai collaboré et qui m'ont permis d'obtenir ces nombreux résultats de thèse : Martin Frank (qui m'a encadré lors de mon stage chez IBM), Ed Cartier, Hiro Miazoe, Vijay Narayanan, John Bruley et Jean Jordan-Sweet d'IBM ; Sangmo Yang, Sergey Kalinin et Nina Balke du CNMS à Oak Ridge ; Martin Hytch, Etienne Snoeck, Robin Cours et Thibaud Denneulin du CEMES.

Merci à Simon qui m'a supportée et soutenue pendant les moments difficiles. Merci pour ta patience et ta compréhension (sans oublier les bons petits plats).

Pour terminer je souhaite adresser mes derniers remerciements à mes amis, ma famille et particulièrement à mes parents et ma sœur adorée. Merci pour votre soutien, merci pour tout.

Table des matières

Introduction Générale.....	1
Chapitre I : Présentation de l'étude – Etude bibliographique.....	5
I. Ferroélectricité	7
I.1. Définition	7
I.2. Domaines ferroélectriques	9
I.2.1. Parois de domaines	9
I.2.2. Formation des domaines sous champ électrique.....	11
I.3. Ferroélectricité en couche minces.....	11
I.3.1. Effet de la contrainte.....	12
I.3.2. Effet de taille : influence du champ dépolarisant.....	13
II. Le composé BaTiO₃	17
II.1. Structure perovskite.....	17
II.2. Transitions de phase.....	17
III. Composants à effet de champ avec un matériau ferroélectrique	19
III.1. Transistors MOS : Miniaturisation et limitations.....	19
III.2. FeFET : une alternative ?	21
III.2.1. Le FeFET : principe de fonctionnement	21
III.2.2. Effet de capacité négative	23
IV. Intégration d'oxydes ferroélectriques sur semi-conducteurs	25
IV.1. Défis de l'épitaxie directe d'un oxyde perovskite sur Si – Epitaxie de SrTiO ₃ sur Si	25
IV.2. Défis associés au contrôle de l'orientation cristalline de BaTiO ₃ sur silicium.....	26
IV.3. Défis associés à l'obtention de la ferroélectricité sur semi-conducteurs.....	27
V. Etat de l'art de la croissance MBE et de la ferroélectricité de BaTiO₃ sur Si et autres semi-conducteurs	28
V.1. BaTiO ₃ sur Si.....	29
V.2. BaTiO ₃ sur Ge	33
V.3. BaTiO ₃ sur GaAs.....	35
VI. Objectifs de la thèse	36
VII. Références bibliographiques	37

Chapitre II : L'épitaxie par jets moléculaires et les principales méthodes de caractérisation.....	43
I. Principes de la croissance épitaxiale.....	45
I.1. Mécanismes de croissance.....	45
I.2. Les différents modes de croissance cristalline.....	46
I.3. Hétéroépitaxie : les modes de relaxation et déformation.....	47
II. L'épitaxie par jets moléculaires.....	49
II.1. Introduction.....	49
II.2. Description du réacteur MBE oxyde.....	50
II.2.1. La chambre de croissance.....	51
II.2.2. Modifications de la chambre de croissance au cours de la thèse.....	53
II.3. La diffraction RHEED.....	56
II.3.1. Principe.....	56
II.3.2. Diagrammes RHEED.....	57
II.3.3. Paramètres de maille.....	58
II.3.4. Vitesse de croissance.....	58
III. Diffraction des rayons X.....	59
III.1. Principe.....	59
III.2. Diffractomètre de l'INL.....	60
III.3. Analyse des diagrammes obtenus.....	60
III.4. Mesures de réflectivité.....	62
IV. Microscopie électronique en transmission – Imagerie et méthodes avancées de caractérisation.....	63
IV.1. Imagerie HRTEM et HAADF.....	63
IV.2. Paramètres cristallins locaux par analyse des phases géométriques (GPA).....	65
IV.3. Spectroscopie de perte d'énergie d'électrons (EELS).....	68
V. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	69
VI. Microscopie à force piézoélectrique (PFM).....	70
VI.1. PFM en mode imagerie.....	70
VI.2. PFM en mode spectroscopique.....	72
VI.3. Band Excitation PFM.....	73
VI.4. Mesures PFM dans les films de BaTiO ₃	76
VII. Références bibliographiques.....	77
Chapitre III : Epitaxie de BaTiO₃ sur Si(001) : microstructure, structure cristalline et physico-chimie en fonction des paramètres de croissance.....	79
I. Préparation du substrat et croissance de la couche tampon épitaxiée de SrTiO₃.....	82
I.1. Préparation de la surface de silicium.....	82
I.2. Croissance de la couche tampon de SrTiO ₃ épitaxiée sur Si.....	84

Table des matières

II. Dépôt de BaTiO₃ sur template SrTiO₃/Si : description de la méthodologie	85
II.1. Stoechiométrie cationique de BaTiO ₃ :.....	86
II.2. Conditions de dépôt des films de BaTiO ₃	87
III. Effet de la température du substrat pendant la croissance de BaTiO₃	88
IV. Effet du traitement post-dépôt	94
V. Effet de la pression d'oxygène pendant la croissance de BaTiO₃	96
V.1. Morphologie et structure cristalline des films	96
V.2. Composition cationique des films – corrélation avec la structure.....	104
VI. Synthèse des résultats et discussion	106
VII. Conclusions	112
VIII. Références bibliographiques	113
Chapitre IV : Ferroélectricité des couches de BaTiO₃ sur Si : Lien avec les conditions de croissance et effets de taille	115
I. Etude de la ferroélectricité de couches minces : difficultés et artefacts des mesures de la polarisation	118
I.1. Mesures capacité-tension macroscopiques – limites de cette technique	118
I.2. Mesures de ferroélectricité à l'échelle nanométrique : le PFM et ses limites	119
I.3. Conditions expérimentales des mesures de PFM	121
II. Ferroélectricité des couches de BaTiO₃ de 15-20nm	121
II.1. Effet de la pression d'oxygène pendant la croissance de BaTiO ₃ sur les propriétés ferroélectriques	122
II.1.1. Faibles pressions partielles d'oxygène (1x10 ⁻⁷ et 5x10 ⁻⁷ Torr).....	122
II.1.2. Fortes pressions partielles d'oxygène (20x10 ⁻⁷ et 30x10 ⁻⁷ Torr).....	126
II.2. Effet de la température de croissance sur les propriétés ferroélectriques.....	127
II.3. Conclusion	131
III. Etude de la ferroélectricité de films ultra-minces	132
III.1. Etude de la structure de couches BaTiO ₃ ultra-minces épitaxiés sur Si	133
III.2. Etude de la ferroélectricité de couches ultra-minces	137
III.2.1. Etude de la ferroélectricité par microscopie à force atomique en mode piézoélectrique (PFM)	137
III.2.2. Etude de la ferroélectricité de couches ultra-minces : mesures de microscopie en mode Kelvin	144
IV. Conclusions	147
V. Références bibliographiques	148

Chapitre V : Intégration de BaTiO₃ sur Si_{1-x}Ge_x	151
I. La solution solide Si_{1-x}Ge_x	154
I.1. Propriétés cristallines de la solution solide Si _{1-x} Ge _x	154
I.2. Couches minces de SiGe épitaxiées sur Si	155
I.2.1. Film de SiGe contraint sur Si	156
I.2.2. Film de SiGe relaxé sur Si.....	157
I.3. Substrats de SiGe étudiés au cours de la thèse	157
II. Etude des substrats de SiGe contraints sur Si	158
II.1. Si _{1-x} Ge _x contraint avec 75% de Ge.....	158
II.2. Si _{1-x} Ge _x contraint avec 20% de Ge.....	163
III. Etude de la croissance de SrTiO₃ et BaTiO₃ sur Si_{0,8}Ge_{0,2}	166
III.1. Préparation du substrat avant introduction dans le bâti MBE	166
III.1.1. Analyse XPS.....	166
III.1.2. Analyse de diffraction des rayons X.....	170
V.III.1 Conclusions	170
III.2. Passivation du substrat	171
III.2.1. Passivation Ba ou Sr : interprétation des clichés RHEED	171
III.2.2. Etude XPS de la passivation Ba et Sr	173
III.3. Croissance de SrTiO ₃ et BaTiO ₃ sur SiGe 20%.....	179
III.3.1. Croissance d'une couche tampon de SrTiO ₃ sur Si _{0,8} Ge _{0,2} passivé Sr.....	179
III.3.2. Croissance de BaTiO ₃ sur Si _{0,8} Ge _{0,2} passivé Ba	182
III.3.3. Croissance de BaTiO ₃ sur Si _{0,8} Ge _{0,2} passivé Sr	185
IV. Etude XPS de la croissance de BaTiO₃ sur SiGe 20% : influence de la passivation Sr ou Ba	186
V. Conclusions	191
VI. Références bibliographiques	192
Chapitre VI : Vers l'intégration dans des dispositifs	195
I. Intégration de BaTiO₃ dans des capacités	198
I.1. Présentation des structures capacitives	198
I.2. Réalisation expérimentale des structures capacitives	202
I.2.1. Croissance par MBE de BaTiO ₃ sur substrats structurés.....	202
I.2.2. Dépôt et gravure de l'électrode de TiN	205
I.3. Caractérisation microstructurale de structures capacitives.....	206
I.4. Caractérisations électriques des structures capacitives préparées	207
I.5. Etude d'une structure capacitive ferroélectrique avec BaTiO ₃ amorphe.....	211
I.5.1. Capacité-tension mesurée sur notre échantillon	211
I.5.2. Etude en fonction de la taille de la capacité.....	213
I.5.3. Effet de la fenêtre de tension appliquée.....	214
I.5.4. Effet de la vitesse de balayage	215
I.5.5. Effet de la température.....	216

Table des matières

I.5.6.	Effet de la fréquence de mesure.....	219
I.5.7.	Cinétique de polarisation et relaxation	221
I.5.8.	Etude du dispositif capacitif par PFM	223
I.5.9.	Discussion des résultats obtenus	224
II.	Intégration de BaTiO₃ dans des transistors à effet de champ	228
III.1.	Présentation de la structure des transistors.....	228
III.2.	Réalisation expérimentale des transistors	229
III.2.1.	Substrats initiaux pour la voie d'intégration gate last damascene.....	229
III.2.2.	Dépôt des hétérostructures SrTiO ₃ /BaTiO ₃	230
III.2.3.	Dépôt et gravure de l'électrode de TiN	233
III.	Conclusions et perspectives	237
IV.	Références bibliographiques	238
	Conclusions et perspectives.....	241
	Annexes	249

Introduction Générale

Les ferroélectriques constituent une classe de matériaux aux propriétés multiples (électriques, mécaniques ou encore optiques) qui découlent toutes de la polarisation spontanée propre à ces matériaux. Découverts en 1920 par Valasek dans le sel de Rochelle, ils sont considérés alors comme simple curiosité scientifique sans réelles applications. À partir des années 1940, l'histoire des ferroélectriques prend une nouvelle dimension avec la découverte du titanate de baryum BaTiO_3 , un oxyde de la classe pérovskite possédant une structure relativement simple en comparaison avec le sel de Rochelle. Cette découverte ouvre la voie à l'utilisation industrielle des matériaux ferroélectriques massifs ou en couches minces pour un grand nombre d'applications dans des domaines tels que l'électronique ou la photonique.

Parmi les dispositifs ferroélectriques, le transistor à effet de champ ferroélectrique (FeFET) a attiré l'attention de la communauté scientifique pour des applications mémoires et logiques. Depuis 2008 avec la proposition de Salahuddin et Datta d'utiliser un ferroélectrique pour diminuer la tension d'alimentation des transistors MOS sur silicium, les ferroélectriques sont envisagés comme candidats potentiels pour la réalisation de dispositifs basse consommation. Dans un monde où les technologies ont pris une place considérable, les FeFETs se présentent comme une alternative potentielle aux transistors conventionnels dont les performances deviennent de plus en plus limitées à cause de la dissipation d'énergie croissante engendrée par la miniaturisation continue de ces dispositifs.

L'intégration de ferroélectriques sur silicium n'est toutefois pas simple. Notamment, l'intégration d'oxydes ferroélectriques se heurte à la difficulté d'obtenir une interface oxyde/Si de bonne qualité. La technique d'épitaxie par jets moléculaires (Molecular Beam Epitaxy MBE) qui permet un contrôle fin de l'interface, de la composition et de l'épaisseur, alliée à une stratégie de couche tampon, peut être employée pour contourner cette difficulté.

Un autre défi associé à l'intégration d'un ferroélectrique sur Si réside dans la stabilisation de la polarisation sur semi-conducteur. En particulier dans le cas des couches minces, l'existence d'un champ dépolarisant diminue considérablement les propriétés ferroélectriques jusqu'à les supprimer en dessous d'une certaine épaisseur critique. A cause de ce champ dépolarisant, les temps de rétention des FeFETs actuels sont limités. Il est donc très important de comprendre les mécanismes s'opérant dans les couches minces

ferroélectriques et les moyens permettant de stabiliser la polarisation en vue d'une éventuelle intégration dans des dispositifs.

Dans ce contexte, cette thèse s'intéresse à l'intégration d'un oxyde ferroélectrique, le titanate de baryum BaTiO_3 sur silicium et sur $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Les principaux objectifs seront l'optimisation de la croissance par MBE de BaTiO_3 sur Si et $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ pour l'obtention de couches minces monocristallines épitaxiées ainsi que l'étude des propriétés structurales, physico-chimiques et de la ferroélectricité des couches réalisées. Nous chercherons notamment à faire le lien entre les conditions de croissance, la structure cristalline, la ferroélectricité ou encore la composition chimique des films. A terme, l'objectif final sera l'intégration de BaTiO_3 dans des dispositifs à effet de champ.

Ce manuscrit est composé de six chapitres.

Le premier chapitre est consacré au contexte scientifique. Nous y décrivons les notions essentielles de la physique des ferroélectriques, les problématiques associées à la ferroélectricité en couche mince et le dispositif FeFET. L'oxyde pérovskite BaTiO_3 est ensuite présenté ainsi que les différents défis associés à son intégration sur semi-conducteur et l'état de l'art actuel. Enfin, les objectifs de la thèse sont définis.

Le deuxième chapitre est axé sur les différentes techniques expérimentales utilisées pendant la thèse. Le principe de l'épitaxie par jets moléculaires et le bâti MBE sont présentés ainsi que les techniques de caractérisations structurales (XRD, TEM, GPA), chimiques (EELS, XPS) et ferroélectriques (PFM).

Le chapitre III est dédié à l'étude de la microstructure et de la physico-chimie de couches de 15 à 20 nm de BaTiO_3 sur Si élaborées par MBE pour différentes conditions de croissance. Cette étude nous permettra de définir les conditions de croissance optimales (température, pression d'oxygène, refroidissement et oxydation) pour l'obtention de couches cristallines de bonne qualité ainsi que les liens existant entre les conditions de croissance, la structure cristalline et la composition des films.

Le quatrième chapitre est axé sur les propriétés ferroélectriques des films de BaTiO_3 . Nous détaillons d'abord les résultats des mesures PFM effectuées sur les couches de 15-20 nm présentées dans le chapitre III puis sur des couches ultra-minces d'épaisseur comprise entre 1.6 et 4 nm.

Dans le chapitre V, nous nous intéressons à la croissance de BaTiO_3 sur $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ par MBE. Les substrats $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ sont présentés ainsi que les différents essais de croissance réalisés. La croissance sur de tels substrats constitue une nouvelle approche pour l'intégration de BaTiO_3 sur semi-conducteur. Nous expliquons l'intérêt de notre démarche et les difficultés rencontrées.

Finalement, nous présentons dans le chapitre VI, l'intégration de BaTiO_3 dans des structures capacitives et dans des transistors réalisés dans le centre de recherche d'IBM Yorktown Heights au cours d'un stage de trois mois que j'ai effectué en fin de thèse.

Nous concluons en dressant le bilan de ce travail et en présentant quelques perspectives.

Chapitre I :

Présentation de l'étude – Etude bibliographique

I. Ferroélectricité.....	7
I.1. Définition	7
I.2. Domaines ferroélectriques	9
I.3. Ferroélectricité en couche minces.....	11
II. Le composé BaTiO₃.....	17
II.1. Structure perovskite.....	17
II.2. Transitions de phase.....	17
III. Composants à effet de champ avec un matériau ferroélectrique	19
III.1. Transistors MOS : Miniaturisation et limitations.....	19
III.2. FeFET : une alternative ?	21
IV. Intégration d'oxydes ferroélectriques sur semi-conducteurs	25
IV.1. Défis de l'épitaxie directe d'un oxyde perovskite sur Si – Epitaxie de SrTiO ₃ sur Si	25
IV.2. Défis associés au contrôle de l'orientation cristalline de BaTiO ₃ sur silicium.....	26
IV.3. Défis associés à l'obtention de la ferroélectricité sur semi-conducteurs.....	27
V. Etat de l'art de la croissance MBE et de la ferroélectricité de BaTiO₃ sur Si et autres semi-conducteurs	28
V.1. BaTiO ₃ sur Si.....	29
V.2. BaTiO ₃ sur Ge.....	33
V.3. BaTiO ₃ sur GaAs.....	35
VI. Objectifs de la thèse.....	36
VII. Références bibliographiques.....	37

L'objet de cette thèse porte sur la réalisation et l'étude de couches minces de BaTiO_3 ferroélectriques épitaxiées sur semi-conducteur en vue d'une intégration dans des transistors à effet de champ (FET). Dans ce premier chapitre, nous décrivons les notions de base de la ferroélectricité et les problématiques soulevées dans le cas de couches minces ferroélectriques. Nous décrivons ensuite les caractéristiques du matériau ferroélectrique que nous avons choisi d'étudier : le titanate de baryum BaTiO_3 . Dans une troisième partie nous nous intéresserons à l'intérêt que présenterait l'utilisation d'un ferroélectrique dans un transistor à effet de champ. Nous introduirons brièvement le transistor MOSFET, les limitations associées à ce type de dispositif et en quoi l'introduction d'un ferroélectrique permettrait d'améliorer les performances des FETs. Dans la quatrième partie nous présenterons l'intégration d'oxydes ferroélectriques sur semi-conducteur et les défis associés à celle-ci. Une synthèse de l'état de l'art de la croissance par épitaxie par jets moléculaires (MBE) de BaTiO_3 sur Si sera présentée dans la partie suivante. Enfin, après avoir décrit l'état de l'art à l'INL en matière de croissance épitaxiale d'oxydes, nous définirons les objectifs de la thèse.

I. Ferroélectricité

I.1. Définition

Un matériau est dit ferroélectrique lorsqu'il possède, dans une certaine gamme de température et en l'absence de champ électrique appliqué, une polarisation spontanée stable selon une ou plusieurs directions et dont l'orientation peut être inversée par l'application d'un champ électrique [1]. La polarisation est la grandeur caractéristique d'un ferroélectrique. L'existence d'une polarisation au sein d'un matériau n'est possible que pour certaines propriétés de symétrie de la structure cristalline. En particulier, un cristal ne peut pas être ferroélectrique si sa structure possède un centre de symétrie (structure dite centrosymétrique).

Il existe 32 groupes de symétrie cristalline différents, définis par un ensemble d'opérations de symétrie possibles (rotation, inversion centrale, réflexion, etc.). Parmi ces 32 classes, il existe 21 classes cristallines non centrosymétriques qui possèdent un ou plusieurs axes polaires. Excepté une classe de symétrie, les 20 autres présentent des propriétés de polarisation sous contrainte mécanique : ce sont les classes cristallines **piézoélectriques**. Dix de ces classes de symétrie piézoélectriques présentent une polarisation qui est fonction de la température, il s'agit des classes **pyroélectriques**. Parmi ce dernier ensemble, on identifie

la classe des **ferroélectriques** qui se distingue par l'existence d'une polarisation spontanée en l'absence de champ électrique et la possibilité de basculer cette polarisation d'un état à l'autre par application d'un champ électrique.

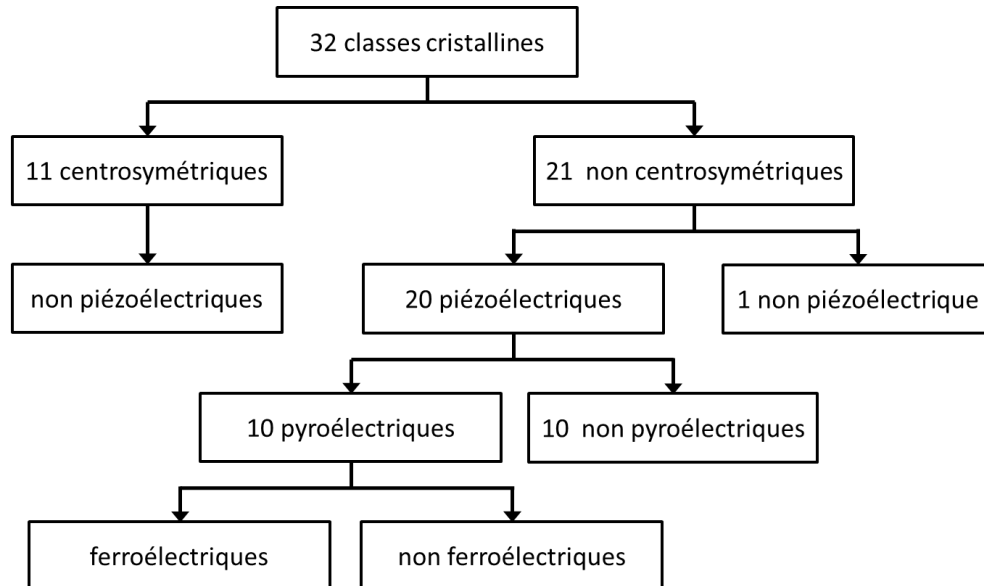


Figure I-1 Classes cristallines et propriétés associées.

Le préfixe ferro a été emprunté au ferromagnétisme par analogie du cycle d'hystérésis de l'aimantation en fonction du champ magnétique (M,H) obtenu pour un matériau ferromagnétique et celui de la polarisation en fonction du champ électrique (P,E) pour un matériau ferroélectrique.

Sur la Figure I-2, nous avons reporté un cycle d'hystérésis ferroélectrique P(E) typique, avec P la polarisation moyenne de l'ensemble des domaines et E le champ électrique externe appliqué. Le champ électrique pour lequel la polarisation du ferroélectrique se retourne est appelé champ coercitif, E_c . La polarisation rémanente P_r est la valeur de la polarisation lorsque le champ est nul tandis que la polarisation à saturation P_{sat} représente l'extrapolation à champ nul de la polarisation obtenue à haut champ.

La polarisation mesurée s'écrit sous la forme :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}$$

Avec ϵ_0 , la permittivité diélectrique du vide et χ la susceptibilité diélectrique du matériau.

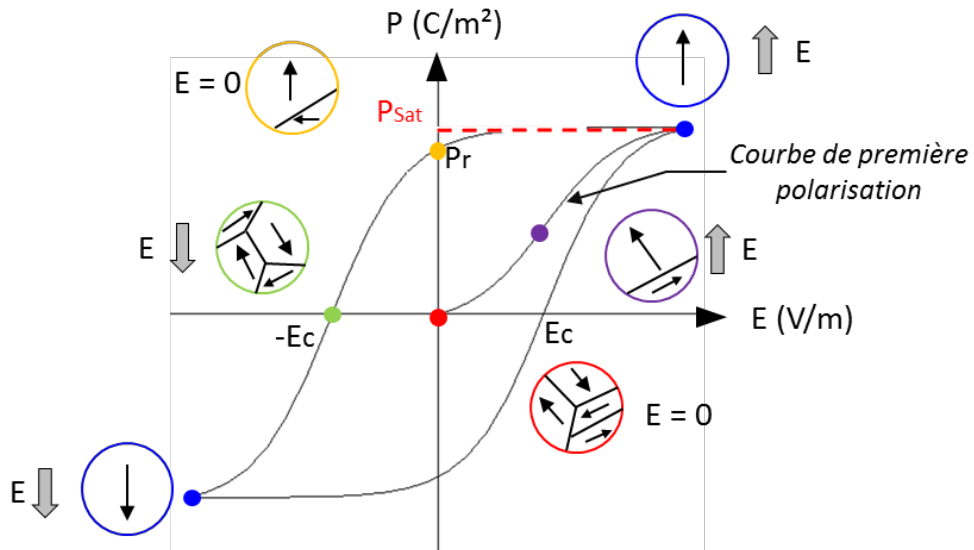


Figure I-2. Cycle d'hystérésis typique d'un matériau ferroélectrique.

Un matériau ferroélectrique, ne l'est en général que pour une gamme de température et de pression donnée. A haute température, le matériau se trouve dans une phase dite paraélectrique pour laquelle il n'y a pas de polarisation spontanée. La température de transition, à laquelle le matériau passe de la phase paraélectrique à la phase ferroélectrique est appelée température de Curie T_c .

I.2. Domaines ferroélectriques

Lors de la transition de la phase paraélectrique (polarisation moyenne ou macroscopique nulle) à la phase ferroélectrique, la polarisation peut être générée selon l'un des trois axes principaux dans le cas d'une maille cubique. Les régions du matériau pour lesquelles la polarisation est orientée dans la même direction sont appelées domaines ferroélectriques. En général, la configuration des domaines dans les films après dépôt n'est pas homogène. Les domaines dont la polarisation est normale à la surface du film sont nommés domaines c , tandis que ceux dont la polarisation est orientée dans le plan du film sont qualifiés de domaines a . Lorsqu'on applique un champ électrique, on force la polarisation à s'aligner selon le champ, ce qui se traduit par la formation de nouveaux domaines ou par un réarrangement des domaines préexistants.

I.2.1. *Parois de domaines*

Deux domaines de polarisation différente sont séparés par une paroi. Lorsque la paroi sépare deux domaines de polarisation opposée telle une paroi (c-c) ou (a-a) on parle de frontière de domaines à 180° . Si la paroi sépare deux domaines de polarisation perpendiculaire, on parle de frontière à 90° (Figure I-3) [1]-[2].

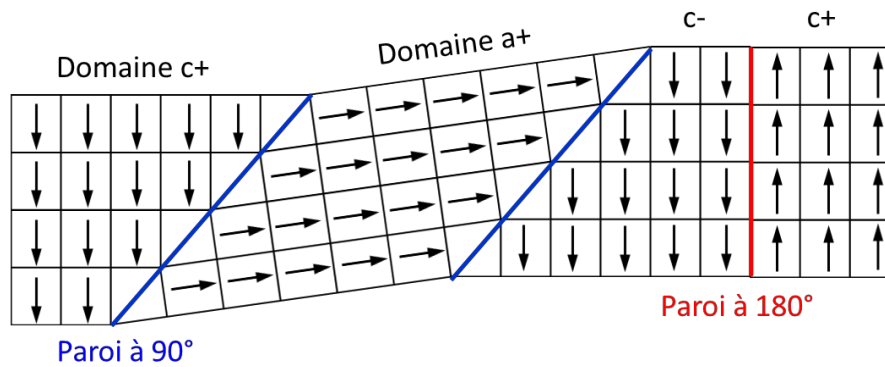


Figure I-3. Schéma d'une configuration possible de domaines a et c avec des parois de domaines à 90° et 180°.

Les parois de domaines ferroélectriques s'étendent sur une très courte distance, de l'ordre du paramètre de maille (moins de 1 nm) [2] ce qui est bien inférieur à l'épaisseur des parois de domaines dans les matériaux magnétiques. Cela présente un intérêt pour des applications de type mémoire puisqu'une petite surface de matériau ferroélectrique peut contenir un plus grand nombre de domaines que celle d'un matériau ferromagnétique. La fine épaisseur des parois de domaines ferroélectriques s'explique par la diminution brutale de l'amplitude de la polarisation au centre de la paroi, alors que dans le cas magnétique, l'aimantation tourne progressivement tout en gardant une amplitude constante (Figure I-4).

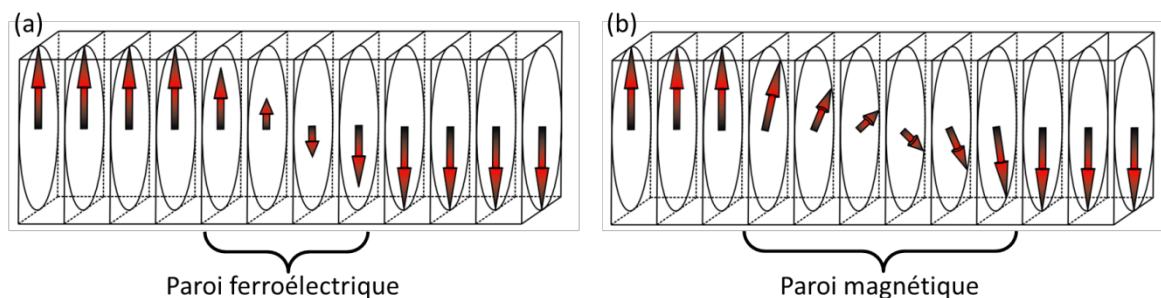


Figure I-4. Evolution de la polarisation dans les parois de domaines (a) paroi ferroélectrique (b) paroi magnétique - Graphe extrait de la référence [3].

La minimisation de l'énergie de paroi impose deux règles [4] :

- Les domaines séparés par une paroi doivent être électriquement compatibles : dans un matériau isolant il est énergétiquement plus favorable de former des domaines « tête à queue » qui permettent d'assurer la neutralité de la paroi de domaine
- Les domaines séparés par une paroi doivent être mécaniquement compatibles : les parois de domaines apparaissent typiquement selon des plans cristallographiques mécaniquement compatibles, ce qui assure l'intégrité mécanique de la paroi (elle n'est pas contrainte).

1.2.2. Formation des domaines sous champ électrique

Lorsqu'un champ électrique est appliqué au ferroélectrique, le basculement de la polarisation s'opère par la nucléation de domaines et différents mouvements des parois de domaines [6] contrairement aux matériaux magnétiques pour lesquels le basculement de la polarisation s'opère par les mouvements latéraux des parois de domaines existantes.

Le basculement de polarisation ferroélectrique est généré par l'apparition d'embryons de domaine (nucléi) de polarisation opposée au champ E , prenant naissance dans des sites bien particuliers. Toute hétérogénéité modifiant localement le champ électrique, tels que des défauts ponctuels ou étendus, peut constituer un site de nucléation. Après sa formation, le domaine croît selon son axe polaire. Enfin, l'expansion latérale des domaines (perpendiculaire à l'axe polaire) constitue la dernière étape, qui est généralement la plus lente [5],[6]. Les étapes du renversement de la polarisation sont schématisées sur la Figure I-5.

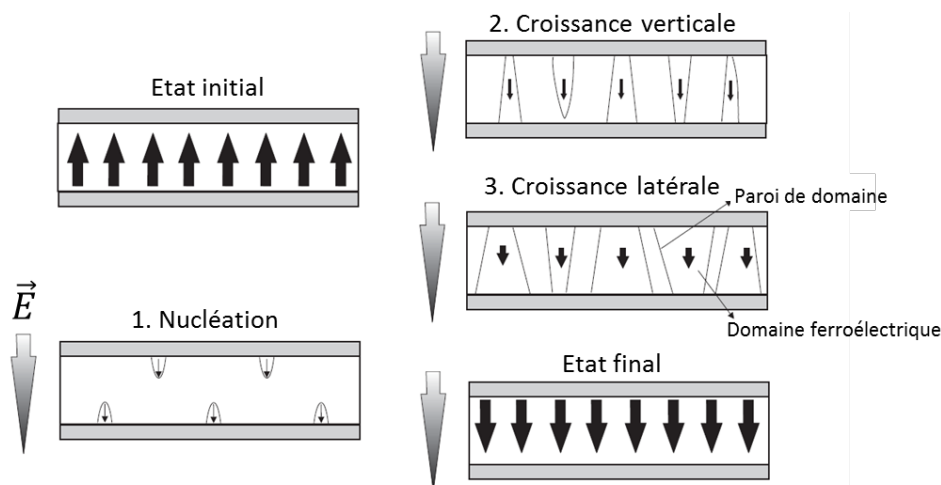


Figure I-5. Les trois étapes du renversement de la polarisation sous champ : 1. Nucléation de domaines. 2. Croissance verticale du domaine. 3. Croissance latérale des domaines. - Graphe extrait de la référence [5].

1.3. Ferroélectricité en couche minces

La ferroélectricité est liée dans la plupart des cas à un déplacement atomique, résultant d'un équilibre entre les interactions dipolaires à longue distance et la répulsion coulombienne à courte distance. Dans les couches minces et les nanostructures, les interactions sont modifiées par rapport au matériau massif. Les interactions à courte portée sont modifiées au niveau des surfaces et interfaces, en raison d'un environnement chimique différent tandis que les interactions à longue distance sont tronquées à cause du manque de périodicité et dépendent fortement des conditions aux frontières.

Pendant de nombreuses années, on a cru qu'une polarisation spontanée ne pouvait subsister en dessous d'une certaine épaisseur critique de quelques dizaines de nanomètres et que la ferroélectricité était alors supprimée dans les films ultra-minces ou particules. Cette théorie a été remise en question avec la mesure d'épaisseurs critiques de plus en plus petites (Figure I-6). Par exemple pour le BaTiO₃, une épaisseur critique de 100 nm a été mesurée en 1963 [8], 40 nm en 1971 [8], 23 nm en 1973 [10] et jusqu'à 1 nm en 2009 [11] dans une structure de type MIM (Métal/Isolant/Métal). Des épaisseurs critiques de l'ordre du nanomètre ont également été reportées pour d'autres pérovskites [12]-[16] ou encore des polymères [17].

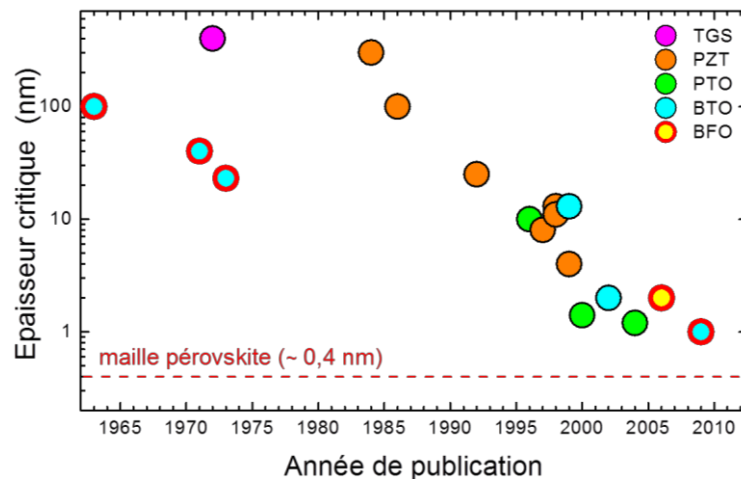


Figure I-6. Evolution dans le temps de l'épaisseur critique mesurée pour différents matériaux en couche minces- Figure adaptée de la référence [18], les points entourés en rouge ont été ajoutés.

On peut raisonnablement penser que la diminution des épaisseurs critiques mesurées est liée à l'amélioration des techniques de croissance, qui permet d'améliorer la qualité des échantillons et des interfaces. En particulier le contrôle des conditions électriques et mécaniques aux limites joue un rôle essentiel pour la ferroélectricité à l'échelle nano. Ces conditions aux frontières agissent indépendamment et peuvent exalter ou limiter (voire annihiler) la ferroélectricité [7].

1.3.1. Effet de la contrainte

Les conditions mécaniques aux limites telles que les contraintes épitaxiales jouent un rôle prépondérant sur la stabilisation de la ferroélectricité dans les couches minces et peuvent avoir un fort impact sur les propriétés ferroélectriques telles que la température de Curie ou encore la valeur du champ coercitif.

Pour les couches minces épitaxiées, une contrainte biaxiale dans le plan est exercée par le substrat sur la couche mince. Celle-ci définie par la relation $\eta = \frac{a_s - a_f}{a_f}$ avec a_s et a_f les

paramètres de maille du substrat et du film (valeur du paramètre de maille massif) respectivement. On parle de contrainte en tension lorsque $a_f < a_s$ et de contrainte en compression dans le cas contraire.

Choi *et al.* ont mis en évidence l'influence de la contrainte épitaxiale sur la ferroélectricité de films de BaTiO_3 d'épaisseur comprise entre 50 et 200 nm [19]. Les films contraints en compression (entre 1 et 2%) sur des substrats à base de scandium (GdScO_3 and DyScO_3) possèdent des propriétés ferroélectriques largement supérieures à celles du matériau massif : la polarisation rémanente est augmentée d'au moins 250% (Figure I-7b) tandis qu'une différence de température de transition d'environ 500°C est observée (Figure I-7a).

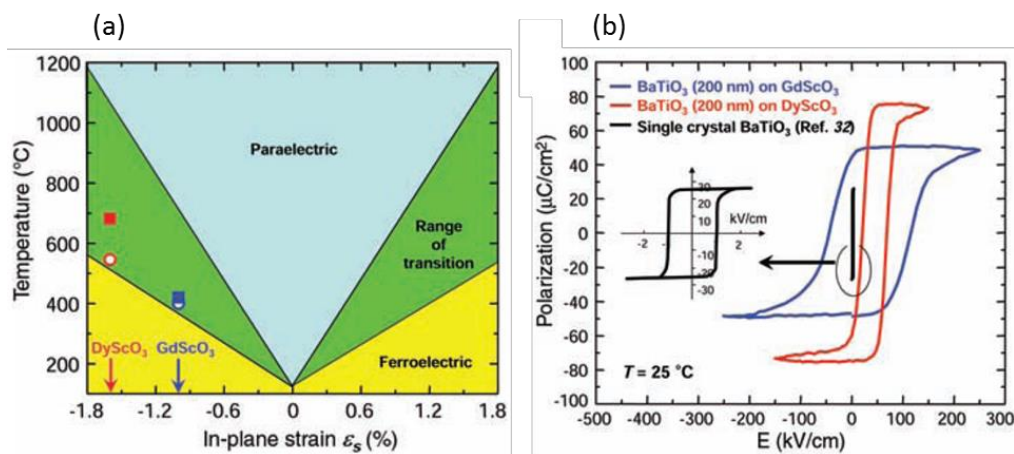


Figure I-7. (a) Transition de phase en fonction de la contrainte biaxiale dans le plan pour BaTiO_3 (b) Cycles d'hystérésis ferroélectriques mesurés pour des films de BaTiO_3 de 200 nm fortement contraints - Graphes extraits de la référence [19].

1.3.2. Effet de taille : influence du champ dépolarisant

D'après les bases de l'électrostatique, des charges liées (ou charges de polarisation) sont générées à la surface d'un matériau diélectrique polarisé. Dans les ferroélectriques, ces charges conduisent à l'existence d'un champ interne opposé à la polarisation spontanée. Lorsque les dimensions de l'échantillon sont réduites, ce champ, appelé champ dépolarisant E_d , peut devenir suffisamment élevé pour supprimer complètement la polarisation dans les couches minces.

➤ mécanismes de compensation du champ dépolarisant dans les couches minces :

Pour préserver la ferroélectricité des couches minces, il est nécessaire de réduire le champ dépolarisant. Pour cela, différents moyens correspondant à différents mécanismes sont possibles [7]. Ces mécanismes sont schématisés sur la Figure I-8.

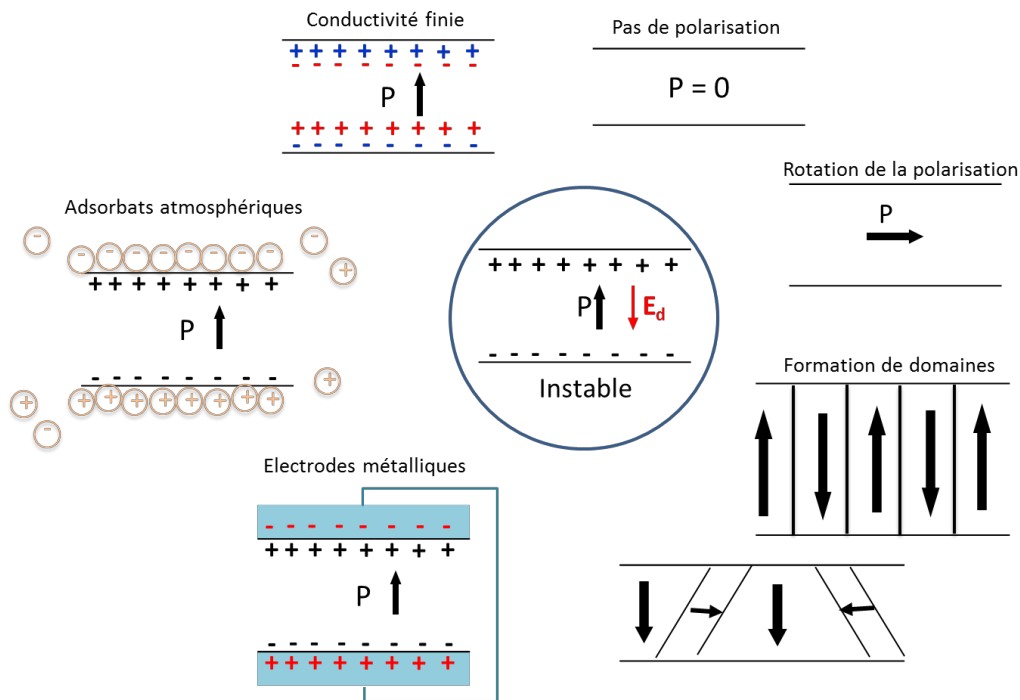


Figure I-8. Les mécanismes de compensation du champ dépolarisant - Figure adaptée de la référence [7].

L'écrantage des charges peut s'opérer par les charges libres des électrodes métalliques dans le cas d'une structure capacitive métal/ferroélectrique/métal. Toutefois même dans cette configuration les charges ne sont écrantées par les électrodes que sur une distance finie appelée longueur d'écrantage, de l'ordre de l'Angström pour les métaux et de l'ordre du nanomètre pour les oxydes conducteurs. Les charges peuvent également être écrantées par des adsorbats présents dans l'environnement (généralement des molécules d'eau) ou encore des charges mobiles au sein du ferroélectrique lui-même.

Lorsque les charges libres ne sont pas suffisantes pour écranter le champ dépolarisant, d'autres mécanismes sont possibles afin de minimiser l'énergie du système comme la formation de domaines de polarisation opposée ou encore la rotation de la polarisation dans le plan de la couche mince [7].

➤ **Influence du champ dépolarisant sur les propriétés ferroélectriques des couches minces :**

Tenne *et al.* ont mis en évidence la forte influence du champ dépolarisant sur les propriétés ferroélectriques de films ultra-minces de BaTiO₃ (jusqu'à 1.6 nm) déposés sur un substrat de SrTiO₃ (contrainte compressive d'environ 2%) par MBE [16]. une gamme de T_c très large a été mesurée, allant jusqu'à 925 K pour des épaisseurs de l'ordre de 10 nm (Figure I-9), ce qui est 500K plus haut que celle du matériau massif. Cette exaltation de température est associée à la contrainte épitaxiale imposée par le substrat de SrTiO₃ (~2.2%) comme cela avait déjà été observé précédemment par Choi *et al.* [19]. Pour les films plus fins, les effets

de taille liés au champ dépolarisant deviennent prédominants et causent une chute drastique de T_c . Des simulations ont mis en évidence une organisation du film en domaines à 180° avec la polarisation normale au plan du film. La largeur des domaines augmente avec l'épaisseur du film.

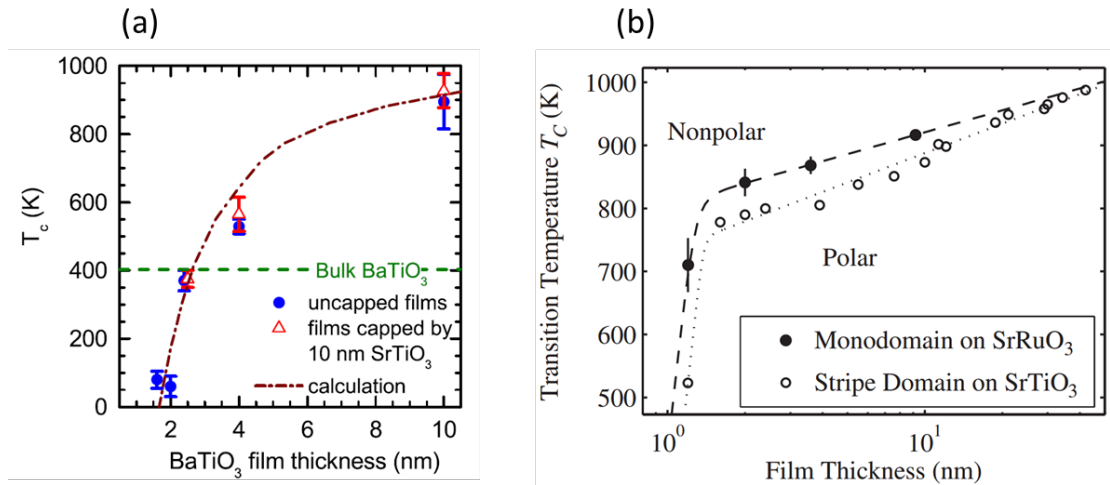


Figure I-9. Evolution de T_c en fonction de l'épaisseur (a) pour un film de BaTiO₃ déposé sur un substrat de SrTiO₃ - Graphe extrait de la référence [16]. (b) Pour un film de PbTiO₃ déposé sur SrTiO₃ ou SrRuO₃/SrTiO₃ – graphe extrait de la référence [13].

Fong *et al.* ont observé une réponse différente dans des films tétraonaux ultra-minces de PbTiO₃ élaborés par MOCVD sur SrRuO₃/SrTiO₃ [13]. Ils observent une faible diminution de T_c (Figure I-9), même pour le film le plus fin de 1.2 nm, et les films sont monodomaines (pas de domaines à 180°). Cette différence de comportement s'explique par le fait que le film de PbTiO₃ est déposé sur une couche conductrice SrRuO₃ et que les surfaces sont exposées à un environnement gazeux (y compris de l'oxygène) dans la chambre de MOCVD : des charges libres sont disponibles aux deux interfaces et permettent de compenser le champ dépolarisant. En revanche, lorsque PbTiO₃ est déposé directement sur SrTiO₃ [12]-[13], une structure en domaines à 180° est observée. Dans les deux cas, en dessous d'une certaine épaisseur critique, T_c décroît drastiquement de plusieurs centaines de degrés (comme observé par Tenne *et al.* [16]).

Lichtensteiger *et al.* ont également étudié l'évolution des paramètres de maille et de la structure des domaines ferroélectriques de films de PbTiO₃ en fonction de l'épaisseur des films et de l'électrode inférieure [20]-[21]. Lorsque la couche de PbTiO₃ est déposée sur SrTiO₃:Nb, la tétraonalité décroît progressivement à partir de 20 nm [20], ce qui est attribuée à une diminution de la polarisation spontanée liée à l'écrantage imparfait des charges de polarisation. Toutefois, malgré une forte diminution de la polarisation, les films sont monodomaines et ferroélectriques même pour des faibles épaisseurs (~3 nm). En revanche, lorsque la couche de PbTiO₃ est déposée sur La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃/SrTiO₃ la

tétragonalité reste relativement constante [21]. En revanche, une structure en domaines à 180° apparaît pour des épaisseurs inférieures à 12 nm [21]. Ce phénomène permet de minimiser l'effet du champ dépolarisant et de conserver localement les propriétés électriques.

Un comportement similaire a été observé par Nagarajan *et al.* dans les capacités de $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ avec des électrodes (inférieure et supérieure) de SrRuO_3 : la tétragonalité est maintenue jusqu'à 5 nm, en revanche la polarisation chute drastiquement. Le film passe d'un état de polarisation uniforme à une polarisation en domaines à 180° lorsque l'épaisseur passe en dessous de 15 nm [22].

Le comportement ferroélectrique en couche mince est majoritairement dominé par l'écrantage des charges de polarisation. En jouant sur les conditions limites aux interfaces, il est donc possible de moduler le champ dépolarisant et de stabiliser la ferroélectricité.

➤ **Effet des conditions limites : ingénierie de l'interface**

En 2012, Lu *et al.* ont montré que l'introduction d'une très fine couche de SrTiO_3 (deux monocouches) à l'interface supérieure $\text{SrRuO}_3/\text{BaTiO}_3$ permettait d'augmenter la polarisation ferroélectrique dans des capacités SrRuO_3 (3 nm)/ BaTiO_3 (6 nm)/ SrRuO_3 (30 nm)/ SrTiO_3 [23] (Figure I-10).

Plus récemment, Lichtensteiger *et al.* ont montré qu'il était possible de modifier la longueur d'écrantage à l'interface métal/ferroélectrique et donc de moduler le champ dépolarisant via l'insertion d'une couche ultra-mince de diélectrique [24].

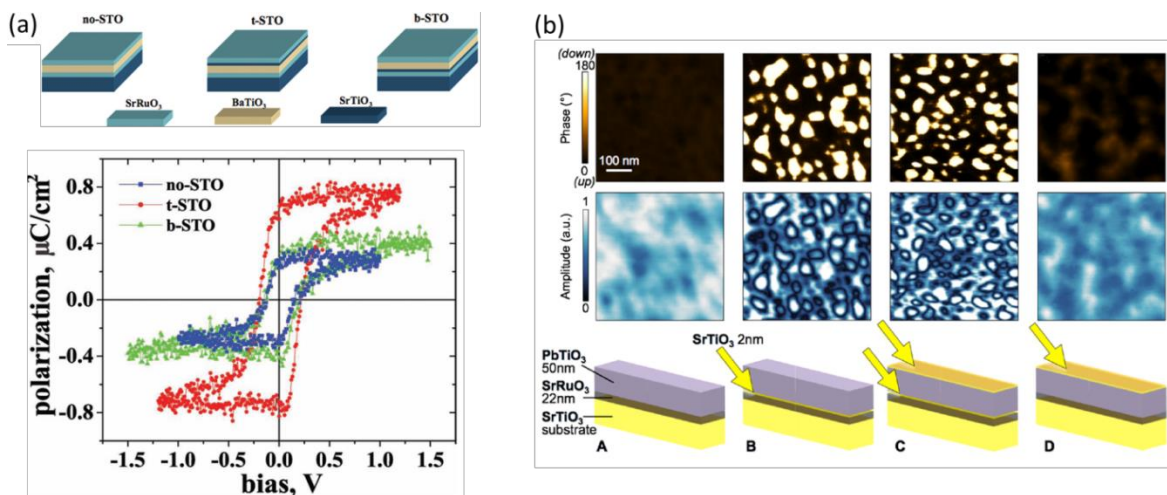


Figure I-10. Influence de l'insertion d'une fine couche de SrTiO_3 à l'interface inférieure ou supérieure (a) dans une capacité $\text{SrRuO}_3/\text{BaTiO}_3/\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ - Graphe extrait de la référence. Les cycles d'hystérésis montrent une augmentation de polarisation lorsque SrTiO_3 est inséré à l'interface supérieure [23]. (b) pour un film de $\text{PbTiO}_3/\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ - Graphe extrait de la référence [24]. Les images PFM montrent une polarisation uniforme pour (A) et (D) et en domaines pour (B) et (C).

Une autre approche permettant d'augmenter la ferroélectricité ou de la stabiliser consiste à utiliser une stratégie de contrainte épitaxiale. De cette façon, Garcia *et al.* ont reporté en 2009 des couches de BaTiO₃ ferroélectriques jusqu'à 1 nm. Les couches de BaTiO₃ sont déposés par PLD sur un substrat de NdGaO₃ engendrant une forte contrainte en compression (~3.2%) qui permet de préserver la ferroélectricité même dans les couches très minces [11].

Il est également possible de moduler les contraintes s'exerçant aux limites en utilisant une stratégie de super-réseaux [25] soit en alternant un matériau ferroélectrique avec une couche diélectrique ou paraélectrique soit en alternant des ferroélectriques différents. De cette façon, il est possible de faire croître des films plus épais avant l'apparition de dislocations mais aussi de diminuer l'épaisseur critique du film ferroélectrique. Par exemple, Tenne *et al.* ont reporté la ferroélectricité de BaTiO₃ jusqu'à 0.4 nm, soit une maille cristalline dans un super réseau BaTiO₃/SrTiO₃ [26].

II. Le composé BaTiO₃

Le titanate de baryum, de formule BaTiO₃ est l'un des oxydes de structure pérovskite les plus étudié pour ses propriétés diélectriques, piézoélectriques et ferroélectriques. C'est un candidat attractif pour des applications en nanoélectronique, photonique ou encore pour la récupération d'énergie. C'est pourquoi nous avons choisi de nous intéresser à ce composé. De plus, sa composition sans plomb est un avantage car il est non toxique et compatible avec les salles blanches industrielles contrairement au PbZr_xTi_{1-x}O₃ (PZT), lui aussi très étudié.

II.1. Structure perovskite

Le titanate de baryum possède une structure pérovskite de type ABO₃ (groupe d'espace Pm3m) dont la phase paraélectrique est cubique avec un paramètre de maille de 4.006 Å (Figure I-11a). Les cations Ti⁴⁺ qui sont de petite taille, sont situés au centre de la maille tandis que les cations Ba²⁺, plus gros, occupent les sommets du cube. Enfin, les anions O²⁻ situés au centre des faces, forment avec le titane des octaèdres TiO₆ liés par leurs sommets.

II.2. Transitions de phase

En dessous de la température de Curie, qui est de 120°C pour le BaTiO₃ massif, les cations Ba²⁺ et Ti⁴⁺ se déplacent, ce qui entraîne une déformation de la maille cristalline qui devient

tétragonale ($c=4.036 \text{ \AA}$, $a=3.994\text{\AA}$) et l'apparition d'une polarisation spontanée le long de l'axe c de la maille. On parle de transition ferroélectrique. La tétragonalité de BaTiO_3 , que l'on définit comme le rapport des paramètres hors plan/dans le plan est de 1.01 ce qui est inférieur à la tétragonalité des composés à base de plomb comme le PbTiO_3 ($c/a = 1.04$).

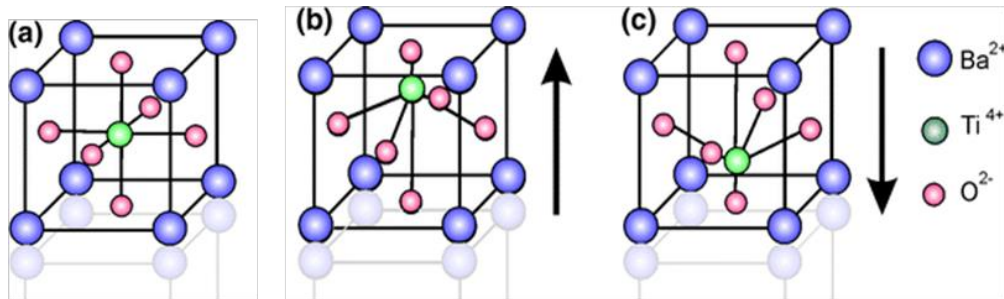


Figure I-11. Structure de la maille de BaTiO_3 (a) Phase paraélectrique cubique (b-c) phase ferroélectrique tétragonale dont la polarisation est orientée vers le haut (b) et vers le bas (c).

Lorsque la température diminue encore, on observe deux autres transitions de phase : l'une à 5°C de la phase tétragonale à orthorhombique et l'autre à -90°C pour une transition vers la phase rhomboédrique.

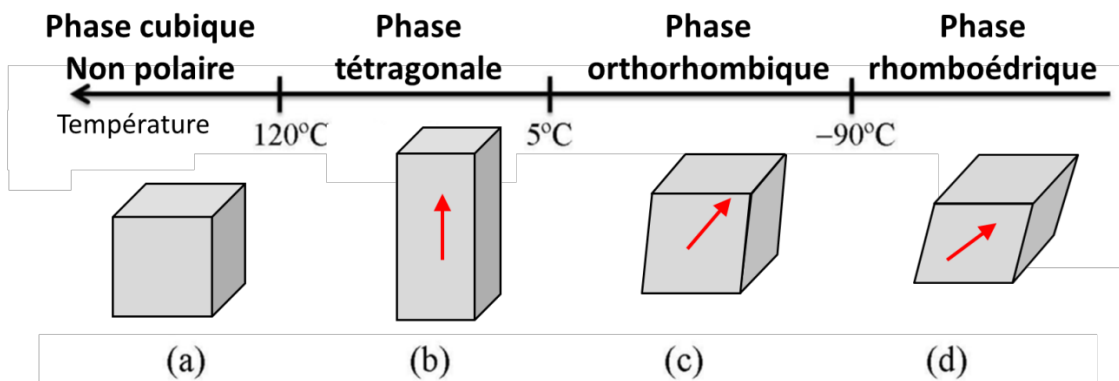


Figure I-12. Les différentes phases cristallines de BaTiO_3 en fonction de la température.

Lors de la transition ferroélectrique, la maille s'allonge dans une direction particulière donnant naissance à une polarisation spontanée : pour BaTiO_3 , la polarisation peut être générée selon six configurations représentées sur la Figure I-13.

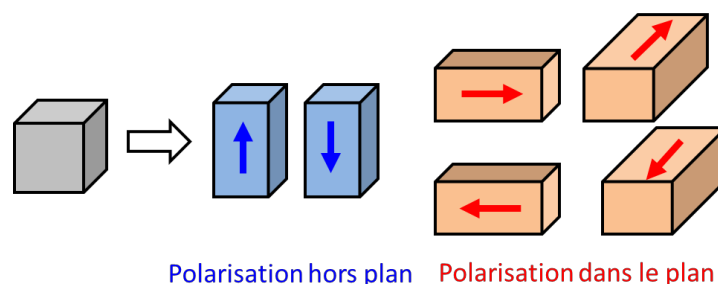


Figure I-13. Les six directions de polarisation possibles dans le BaTiO_3 en phase tétragonale.

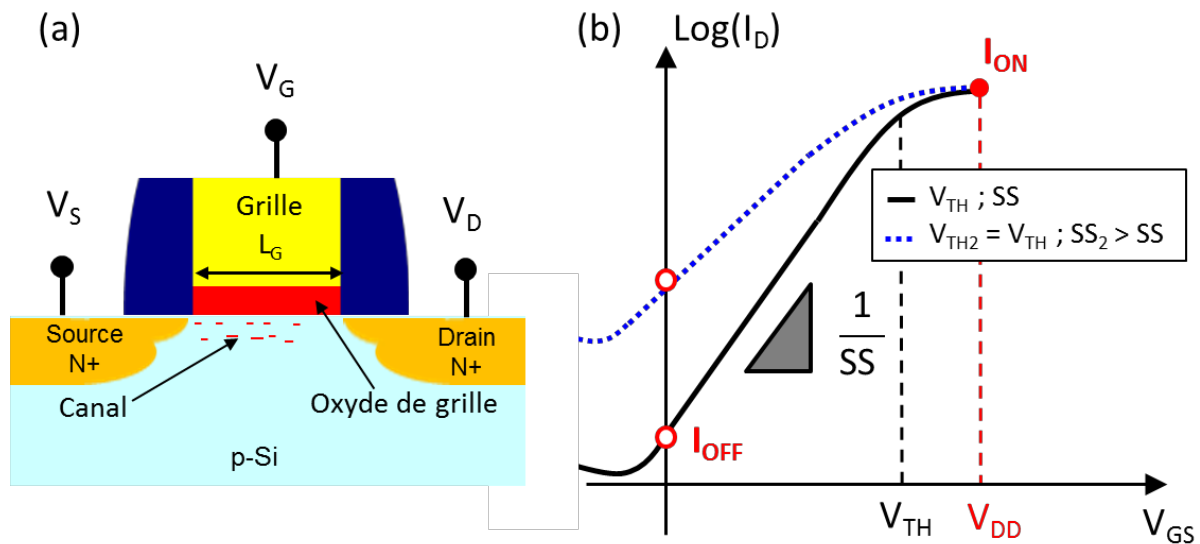
III. Composants à effet de champ avec un matériau ferroélectrique

Les technologies que nous utilisons dans notre quotidien (ordinateurs, téléphones portables, etc...) découlent toutes de l'invention du transistor en 1947 par les chercheurs du laboratoire Bell (USA) W. Shockley, J. Bardeen et W. Brattain. Cette invention a non seulement révolutionné l'industrie de la microélectronique mais elle a également influencé nos modes de vie et notre façon d'interagir avec le monde bien plus que toute autre invention.

Les technologies sur silicium ont évolué à un rythme exponentiel aussi bien au niveau de la performance que de la productivité au cours des quatre dernières décennies comme cela avait été prédit par la loi de Moore en 1965 [27], qui estimait que le nombre de transistors intégrés sur une puce électronique doublerait tous les deux ans. La course à la miniaturisation vise à densifier l'intégration et augmenter les performances de la technologie CMOS (Complementary-Metal-Oxide-Semiconductor), tout en réduisant les coûts des dispositifs. Aujourd'hui les limites de la miniaturisation sont proches et la puissance dissipée par les dispositifs soulève un gros problème de consommation énergétique. Il devient alors nécessaire de trouver de nouveaux dispositifs fonctionnant à basse tension ($\sim 0.2V$). Les transistors à effet de champ ferroélectriques (FeFETs) pourraient constituer l'alternative au traditionnel transistor à effet de champ métal oxyde semi-conducteur (MOSFET).

III.1. Transistors MOS : Miniaturisation et limitations

Le transistor à effet de champ métal oxyde semi-conducteur (MOSFET) est l'élément de base des dispositifs de la microélectronique (Figure I-14a). On peut le définir comme un interrupteur qui permet de laisser passer ou non le courant en fonction de la tension de grille V_G . Le transistor assure la transition d'un état bloqué ($V_G=0V$) pour lequel le courant de drain équivaut au courant de fuite I_{OFF} , à un état passant, pour lequel la tension de grille V_G est égale à celle de drain V_D ($V_G=V_D=V_{DD}$), permettant le passage du courant de drain I_{ON} (Figure I-14). Le passage du premier état au second est effectif lorsqu'un nombre suffisant de porteurs est présent dans le canal, c'est à dire quand une tension de grille V_G supérieure à la tension dite de seuil (V_{TH}) est appliquée. La tension de seuil V_{TH} et la pente sous le seuil SS (SS pour « subthreshold Swing ») caractérisent le passage entre les états bloqué et passant (Figure I-14b). La pente sous le seuil correspond à l'inverse de la pente de la caractéristique $\log(I_D)=V_{GS}$ et s'exprime en mV/décade.



En réalité un transistor MOS n'est pas un interrupteur idéal. En effet le courant I_{ON} est limité par la mobilité des porteurs. De plus, même à l'état bloqué, le transistor laisse passer des courants dits de fuite I_{OFF} qui, bien que très faibles ($\sim 1\text{pA}/\mu\text{m}$), ont un impact non négligeable sur la consommation statique au regard du nombre de transistors intégrés dans les circuits actuels (de l'ordre du milliard). Afin d'obtenir un bon compromis entre les performances et une faible consommation, il est important que le ratio I_{ON}/I_{OFF} soit suffisamment élevé. Nous voyons sur la Figure I-14b les différents paramètres fondamentaux et leur impact sur la caractéristique de transfert $I_{DS}-V_{GS}$ d'un transistor N-MOS. Notamment, nous voyons comment la tension de seuil V_{TH} et la pente sous le seuil SS influencent le ratio I_{ON}/I_{OFF} .

Les règles énoncées par R. H. Dennard en 1974 [28] ont gouverné pendant de nombreuses années la miniaturisation, permettant d'augmenter la densité et la vitesse en réduisant les dimensions d'un facteur κ , tout en maintenant un champ électrique constant dans le dispositif. La réduction de la tension d'alimentation V_{DD} est nécessaire pour réduire la puissance active dissipée (proportionnelle à V_{DD}^2) et ne pas dégrader la fiabilité des dispositifs. La vitesse du transistor étant déterminée par la différence $V_{DD}-V_{TH}$, il est également nécessaire de réduire V_{TH} . Toutefois, une diminution de V_{TH} entraîne inévitablement une dégradation de la puissance statique consommée, c'est-à-dire de la puissance consommée à l'état OFF du transistor, en raison de courants de fuite élevés et de l'impossibilité de diminuer la pente sous le seuil en deçà de 60 mV/dec qui est la limite physique du MOSFET sur silicium. De plus, la réduction des dimensions de l'oxyde de grille contribue à l'augmentation de I_{OFF} car les courants de fuite augmentent.

Afin de garantir un ratio I_{ON}/I_{OFF} suffisamment élevé, les règles de miniaturisation ont alors évolué pour maintenir une tension d'alimentation V_{DD} constante. De nouveaux matériaux (oxydes high K, semi-conducteurs III/V) et de nouvelles architectures (transistors sur substrat SOI, transistors à grilles multiples, FinFETs, nanofils) ont permis de continuer la miniaturisation. Toutefois la fréquence d'horloge est devenue limitée.

Le plus gros défi de la microélectronique repose sur la réduction de la consommation d'énergie. Depuis quelques années, la puissance statique (puissance consommée par le transistor à l'état OFF) a pris le dessus sur la puissance dynamique (associée au basculement ON/OFF) en raison de l'impossibilité de diminuer la tension d'alimentation V_{DD} et des limites physiques imposées par une pente sous le seuil minimale de 60 mV/dec.

III.2. FeFET : une alternative ?

En 2008, Salahuddin et Datta suggèrent le concept de capacité négative, induit par l'utilisation d'un ferroélectrique comme oxyde de grille dans un FET [29]-[30]. D'après la théorie, l'utilisation d'un ferroélectrique permettrait de diminuer la tension sous le seuil du transistor et par conséquent, permettrait de réduire sa tension d'alimentation. Cette découverte a suscité un regain d'intérêt pour de tels dispositifs.

III.2.1. Le FeFET : principe de fonctionnement

Un FeFET est un transistor MOSFET pour lequel l'oxyde de grille est remplacé par une couche ferroélectrique. L'information n'est pas stockée sous forme de charges mais via l'orientation de la polarisation ; suivant l'orientation de la polarisation, le canal du transistor voit sa conductivité modifiée. Une représentation schématique du transistor FeFET est reportée sur la Figure I-15. Ce type de dispositif peut être utilisé pour des applications de mémoires non volatiles ou pour des applications logiques. Le principal avantage d'un FeFET est son principe de lecture non destructif [31].

Cependant, les FeFETs souffrent d'un problème de rétention. Il est difficile de stabiliser la polarisation sur un substrat semi-conducteur à cause de la présence d'un fort champ dépolarisant qui limite considérablement le temps de rétention du ferroélectrique (voire qui annihile la ferroélectricité). De plus la réalisation pratique de FeFETs se heurte à la difficulté d'obtenir une interface ferroélectrique/semi-conducteur de bonne qualité [31].

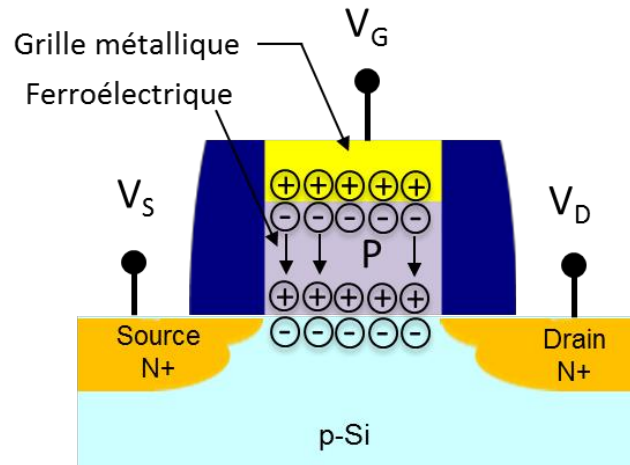


Figure I-15. Représentation schématique d'un FeFET.

Bien souvent, une structure métal/ferroélectrique/isolant/semi-conducteur (MFIS) est préférée. L'introduction d'une couche isolante à l'interface ferroélectrique/semi-conducteur permet de limiter les effets de réaction et d'interdiffusion entre le ferroélectrique et le substrat. De plus les performances du dispositif sont améliorées grâce à la suppression de l'injection de charges du substrat vers le film ferroélectrique. La couche tampon choisie doit être suffisamment isolante pour supprimer l'injection de charges et les courants de fuites et doit avoir une permittivité diélectrique suffisamment élevée pour limiter la perte de tension dans cette couche [31][32].

La couche ferroélectrique de la structure MFIS ajoute une fonction mémoire à la capacité MOS. En effet, à cause de la nature hystérétique du ferroélectrique, la courbe C-V présente elle aussi un cycle d'hystérésis dont la largeur est définie comme la fenêtre mémoire (Figure I-16). Le cycle ferroélectrique est orienté dans le sens horaire dans le cas d'un substrat de type p (et inversement dans le cas d'un substrat de type n). Un cycle orienté dans le sens anti-horaire traduit d'un phénomène de piégeage de charges.

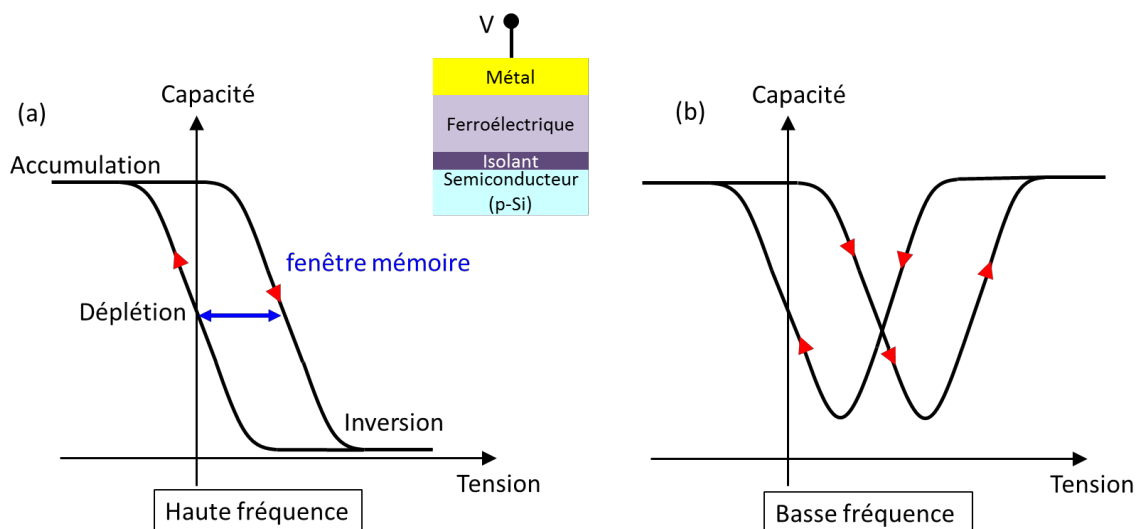


Figure I-16. Allures des courbes C-V d'une capacité MFIS sur substrat Si dopé p à haute et basse fréquence.

III.2.2. Effet de capacité négative

L'effet de capacité négative proposé par Salahuddin et Datta permettrait d'abaisser la valeur de la pente sous le seuil SS en dessous de sa limite théorique [29]-[30]. L'expression de SS est donnée par la formule suivante :

$$SS = \frac{\partial V_G}{\partial(\log I_D)} = \underbrace{\frac{\partial V_G}{\partial \Psi_S}}_m \underbrace{\frac{\partial \Psi_S}{\partial(\log I_D)}}_n \left. \begin{array}{l} m = \frac{\partial V_G}{\partial \Psi_S} = 1 + \frac{C_s}{C_{ins}} \\ n = \frac{\partial \Psi_S}{\partial(\log I_D)} = 2.3k_B T / \text{décade} \end{array} \right\}$$

avec V_G et Ψ_S les tensions surfaciques de la grille et du silicium respectivement, I_D le courant de drain, C_s et C_{ins} les capacités du silicium et du diélectrique de grille respectivement, k_B la constante de Boltzmann et T la température. La pente sous le seuil pour un dispositif sur silicium est limitée par l'émission thermo-ionique des porteurs de la source vers le canal représentée par le terme n de l'équation ci-dessus et dont la valeur à température ambiante est de 60 mV/décade. Le terme m , est dans le cas habituel, supérieur à 1, limitant la valeur minimale de SS à 60 mV/décade. Toutefois en imaginant pouvoir remplacer l'oxyde de grille par un matériau isolant possédant une capacité négative, SS pourrait alors être abaissé en dessous de 60 mV/décade.

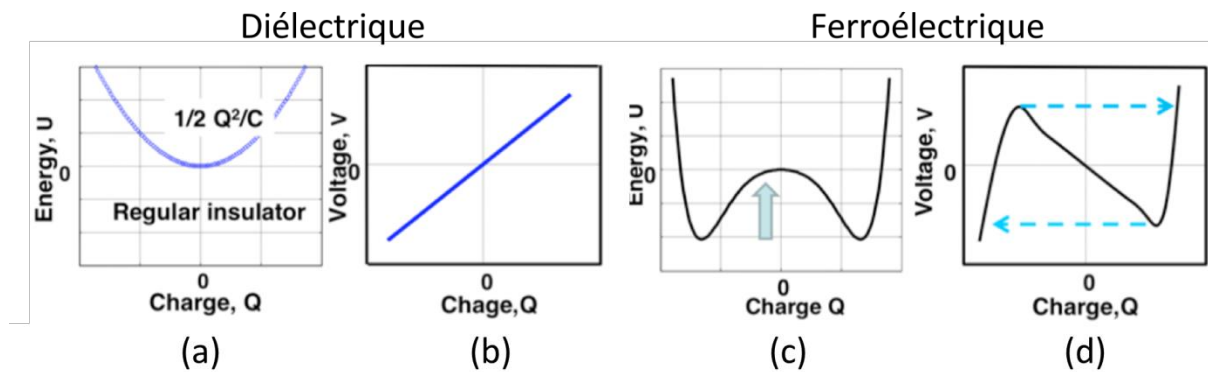


Figure I-17. (a) Profil d'énergie et (b) dérivée dU/dQ pour une capacité avec un matériau diélectrique classique. (c) Profil d'énergie dans une capacité ferroélectrique et (d) dérivée dU/dQ associée - Graphes extraits de la référence [30].

Contrairement aux diélectriques standards, les ferroélectriques possèdent une capacité négative. Les graphes (a) et (c) de la Figure I-17 montrent les profils d'énergie pour une capacité classique et une capacité ferroélectrique. Autour de zéro, la courbure des deux capacités est opposée. La pente des courbes dU/dQ tracées à la Figure I-17 (b) pour le diélectrique standard et Figure I-17 (d) pour le ferroélectrique représente l'inverse de la capacité. Dans le cas du ferroélectrique, une région avec une pente négative apparaît. Cette

région est instable mais peut être stabilisée en plaçant la capacité négative en série avec une autre capacité positive afin que la capacité totale soit positive (et donc stable).

➤ **Réalisation expérimentale :**

Depuis l'énoncé de cette proposition, de nombreux travaux expérimentaux et théoriques ont été menés [33]-[48]. La première étude expérimentale a été reportée par le groupe d'Adrian Ionescu en 2008. Ce papier rapporte des valeurs de SS inférieures à 60 mV dans un transistor à base de silicium en utilisant un polymère ferroélectrique (PVDF) et une fine couche métallique de AlSi jouant le rôle d'électrode inférieure à l'interface ferroélectrique/SiO₂ [33]. Toutefois, la réduction de la pente sous le seuil n'est observée que pour des courants très faibles où le bruit prédomine. L'année suivante, ce même groupe a publié de nouveaux résultats basés sur ce travail, en réduisant le bruit par des techniques d'isolation [34]. Les résultats obtenus démontrent clairement l'effet de capacité négative pour la première fois. Cependant, l'utilisation d'un polymère ferroélectrique restreint sévèrement les performances, notamment en termes de vitesse (la vitesse de commutation typique est de quelques kHz au plus). C'est pourquoi il est nécessaire de fabriquer des transistors avec des matériaux ferroélectriques cristallins tels que BaTiO₃ ou Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃, dont la vitesse de commutation pourrait être de l'ordre d'une dizaine de picosecondes.

En 2014, deux groupes ont reporté une augmentation de capacité à température ambiante dans des hétérostructures à base de BaTiO₃ ou Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ épitaxiées sur SrRuO₃ : Appleby *et al.* ont étudié des bicouches BaTiO₃/SrTiO₃ [41] tandis que Gao *et al.* se sont intéressés à des super-réseaux LaAlO₃/Ba_{0.2}Sr_{0.8}TiO₃ [42]. Dans les deux cas, cette observation a été attribuée à une stabilisation de la couche ferroélectrique dans un état de capacité négative.

En 2014, Khan *et al.* ont montré pour la première fois la preuve directe d'une capacité négative dans un film de Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ épitaxié sur SrRuO₃/SrTiO₃ avec une électrode supérieure en or [43]. Afin de mesurer la région transitoire où le ferroélectrique passe par l'état de capacité négative instable, la structure capacitive a été placée en série avec une grande résistance. Lorsqu'une impulsion de tension est appliquée, la tension aux bornes du condensateur décroît (contrairement à un condensateur classique pour lequel la tension augmente), ce qui indique une capacité transitoire négative [43].

Les démonstrations de capacités négatives sont prometteuses, toutefois il n'existe actuellement aucun transistor à effet de champ utilisant un oxyde ferroélectrique épitaxié sur silicium. La principale raison à cela s'explique par l'incompatibilité de ces oxydes avec les procédés d'élaboration industriels et notamment avec les hautes températures de recuit nécessaires à l'activation du drain et de la source. Une nouvelle voie d'intégration est

nécessaire pour préserver les propriétés des oxydes ferroélectriques. Nous aborderons ces aspects dans le chapitre VI, où nous présenterons une voie d'intégration dite « gate last » compatible avec les oxydes ferroélectriques.

IV. Intégration d'oxydes ferroélectriques sur semi-conducteurs

IV.1. Défis de l'épitaxie directe d'un oxyde perovskite sur Si – Epitaxie de SrTiO₃ sur Si

L'intégration d'oxydes fonctionnels sur un substrat de silicium représente un grand défi. La croissance directe est difficilement réalisable en raison de la forte hétérogénéité entre ces matériaux et le silicium (fort désaccord de maille, forte différence entre les coefficients de dilatation thermique) mais aussi à cause de la grande réactivité de l'interface oxyde/Si qui conduit à la formation de silice, siliciure ou silicates empêchant ainsi la formation d'une interface cohérente. En 1998, McKee *et al.* parviennent pour la première fois à épitaxier un film de SrTiO₃ sur Si par épitaxie par jet moléculaire (en anglais Molecular Beam Epitaxy MBE) en utilisant une passivation SrSi₂ de la surface de silicium [49]. Ce résultat marque un tournant important puisque l'intégration d'oxydes perovskite sur Si est désormais possible via l'utilisation d'une couche tampon de SrTiO₃.

SrTiO₃ possède une structure pérovskite de type ABO₃ cubique ($a_{\text{STO}}=3.905\text{\AA}$). Son épitaxie sur Si se fait avec une rotation de la maille de SrTiO₃ de 45° autour de l'axe de croissance, [001] (Figure I-18). Le désaccord de paramètre de maille avec Si ($a_{\text{Si}}=5.431\text{\AA}$) est relativement faible (1.69%). Il conduit à une contrainte en compression de la maille de SrTiO₃.

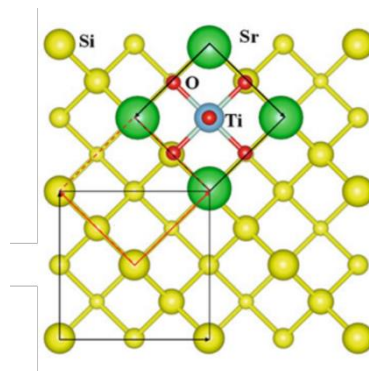


Figure I-18. Relation d'épitaxie de SrTiO₃ sur Si(001). La maille de SrTiO₃ est tournée de 45° par rapport à celle du substrat de Si - Figure extraite de la référence [50].

Suite aux travaux de McKee, la croissance de SrTiO₃ a été optimisée par Motorola au début des années 2000 [51], en utilisant une procédure de désoxydation au strontium, qui consiste à déposer du Sr amorphe sur la couche de silice native recouvrant le substrat de silicium. En chauffant, le Sr agit comme un catalyseur pour la désorption du SiO₂. Le SrTiO₃ peut ensuite être épitaxié en déposant préalablement ½ monocouche de Sr, qui protège la surface de Si contre la formation de SiO₂ à l'interface.

La croissance de SrTiO₃ doit être réalisée selon des conditions de croissance très restreintes (basse température, basse pression) afin de limiter la diffusion de l'oxygène vers l'interface mais aussi afin de limiter la formation de silicates ou siliciures à l'interface, néfastes pour l'obtention d'une couche de SrTiO₃ cristallisée. L'épitaxie par jet moléculaire est la technique de croissance la plus adaptée car elle permet de contrôler finement l'interface et de travailler à des pressions d'oxygène très basses. Nous détaillerons dans le chapitre III, la procédure qui a été développée à l'INL depuis 2003 au cours des thèses de G. Delhaye [52], G. Niu [52] et L. Louahadj [54] et que nous avons utilisée dans cette thèse pour la croissance de la couche tampon de SrTiO₃.

L'épitaxie de SrTiO₃/Si a rendu possible l'intégration d'autres oxydes pérovskite sur silicium tels que BaTiO₃ [55]-[62], PbZr_xTi_{1-x}O₃[63]-[64], La_{1-x}Sr_xMnO₃[65]-[66], LaAlO₃[66]-[69], SrRuO₃ [70]-[71] ou encore BiFeO₃ [71]-[72]. Le SrTiO₃ joue alors le rôle de couche tampon entre le substrat de silicium et l'oxyde à intégrer. La croissance oxyde/oxyde ne nécessite pas un contrôle fin de l'interface ; elle peut être réalisée par MBE mais aussi par d'autres techniques de croissance (ablation laser, pulvérisation cathodique, CVD,...).

IV.2. Défis associés au contrôle de l'orientation cristalline de BaTiO₃ sur silicium

Le désaccord de paramètre de maille entre BaTiO₃ et Si est d'environ 4%. Bien que la contrainte exercée par le substrat soit en compression, le fort désaccord des coefficients d'expansion thermique entre ces deux matériaux ($\alpha_{Si}=2.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $\alpha_{BTO}=9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) favorise une croissance dans le plan (croissance axe a). En effet, lors du refroidissement du film jusqu'à la température ambiante, le substrat de Si exerce une contrainte biaxiale en tension sur le film de BaTiO₃. La contrainte en tension du substrat l'emporte sur la contrainte en compression et conduit à un film axe a [73]. Afin d'obtenir une croissance selon l'axe c , il est nécessaire d'utiliser une couche tampon exerçant une contrainte biaxiale en compression et permettant de réduire à la fois les désaccords de paramètre de maille et thermique entre

BaTiO₃ et Si (Figure I-19). Le titanate de strontium SrTiO₃ remplit ces conditions. La possibilité d'intégrer directement SrTiO₃ sur Si par MBE en fait un candidat de choix.

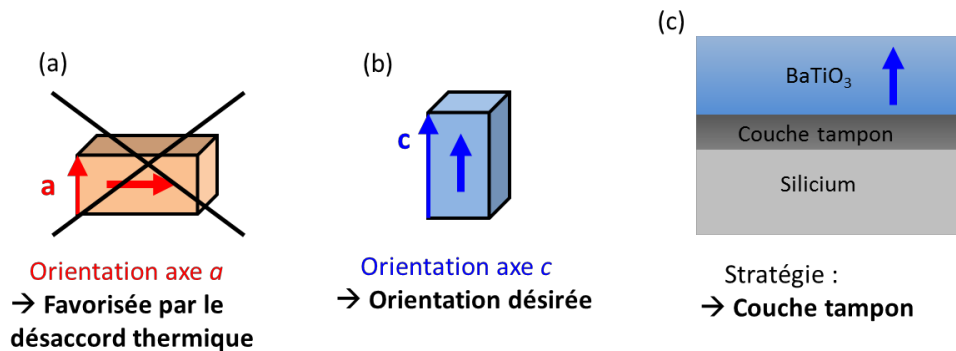


Figure I-19. Schéma de la maille de BaTiO₃ tétragonale dans le cas (a) d'une orientation axe *a*, favorisée par le désaccord thermique entre BaTiO₃ et Si (b) orientation axe *c*, qui est celle désirée (c) Stratégie utilisée pour favoriser la croissance axe *c* sur Si.

En utilisant une stratégie de couche tampon, des films de BaTiO₃ orientés selon l'axe *c* peuvent être obtenus. Au-delà d'une certaine épaisseur critique, un mélange de domaine *a* et *c* se forme. Cette épaisseur critique est déterminée par la compétition entre la contrainte en compression liée à l'épitaxie et la contrainte en tension liée au désaccord thermique entre le film (BaTiO₃/SrTiO₃) et le substrat. Elle dépend également de l'épaisseur de la couche tampon de SrTiO₃ ainsi que de la composition cationique du film de BaTiO₃. En effet, un écart de stœchiométrie peut générer des défauts structuraux ou des lacunes d'oxygène qui impactent les paramètres de maille de façon significative. Les conditions de dépôt telles que la pression d'oxygène ou la température peuvent influencer de façon significative la composition des films et leur orientation cristalline. C'est ce que nous verrons dans le chapitre III.

IV.3. Défis associés à l'obtention de la ferroélectricité sur semi-conducteurs

Comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe I.3.2, l'existence de charges de polarisation dans le matériau ferroélectrique donne naissance à un champ dépolarisant E_d qui s'oppose à la polarisation ferroélectrique, et dont l'amplitude est inversement proportionnelle à l'épaisseur du film.

Dans une structure MIM idéale, les électrodes métalliques permettent un écrantage parfait de ces charges de polarisation (en réalité l'écrantage ne se fait que sur une distance finie). En revanche, l'intégration d'un ferroélectrique sur semi-conducteur, ou sur une couche isolante (telle qu'une couche tampon) conduit à un écrantage incomplet des charges de polarisation (Figure I-20). Le champ dépolarisant généré impacte fortement les propriétés ferroélectriques du film et ce d'autant plus que le film est fin, allant jusqu'à supprimer la

ferroélectricité dans les couches très minces. De plus, la température de Curie T_c est abaissée [74]. Le champ dépolarisant est un problème majeur pour l'intégration de ferroélectriques dans des dispositifs à effet de champ de type MOS. L'un des enjeux est de pouvoir assurer une stabilisation de la polarisation hors plan. En effet, le champ dépolarisant a pour effet de favoriser une orientation de la polarisation dans le plan pour minimiser l'énergie du système. Toutefois, si la contrainte épitaxiale appliquée sur le film est suffisante pour maintenir la polarisation hors plan, alors la stabilisation de la ferroélectricité peut s'opérer par la formation de domaines (domaines à 180° typiquement) comme cela a déjà été reporté sur substrat SrTiO_3 [75]-[77].

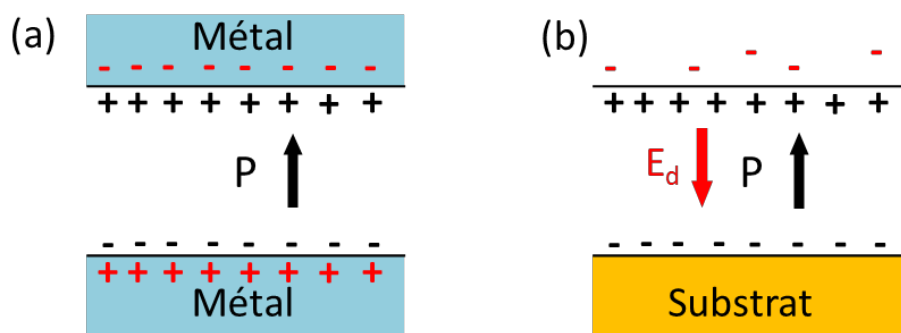


Figure I-20. Schéma d'un film ferroélectrique pour différentes conditions aux limites : (a) structure de type MIM ; les charges de polarisation sont parfaitement équilibrées et (b) ferroélectrique déposé sur un substrat semi-conducteur ou isolant sans électrode supérieure ; l'écrantage incomplet des charges génère un champ dépolarisant E_d .

V. Etat de l'art de la croissance MBE et de la ferroélectricité de BaTiO_3 sur Si et autres semi-conducteurs

Le silicium est le principal substrat de l'industrie des semi-conducteurs. Les technologies CMOS actuelles sont basées sur des wafers de silicium de taille allant jusqu'à 300 mm et des technologies sont en cours de développement sur des substrats de 450 mm. Le germanium (semi-conducteur appartenant également au groupe IV) est d'un grand intérêt pour les transistors à effet de champ de type p (p-FET) en raison de la plus grande mobilité des trous par rapport au silicium. Des canaux de SiGe contraints biaxialement sur Si ont récemment attiré beaucoup d'attention pour les p-FET. Si et Ge ont une structure diamant avec un paramètre de maille de 5.431 Å et 5.658 Å respectivement. Ils forment une solution solide $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ dans toute la gamme de composition ($0 \leq x \leq 1$). L'arséniure de gallium GaAs, semi-conducteur III-V, a une mobilité d'électrons supérieure à celle de Si, ce qui le rend attractif pour les n-FETs. Il est actuellement très étudié comme canal pour les technologies CMOS

avancées. GaAs a également une bande interdite plus large que Si, ce qui le rend très isolant lorsqu'il n'est pas dopé. Il est également plus résistant à la chaleur et aux radiations. Il est adapté pour de nombreuses applications telles que les dispositifs à haute fréquence pour les communications ou encore pour des circuits intégrés à ondes millimétriques ou micro-ondes. De plus, GaAs possède une bande interdite directe ce qui permet d'envisager des applications optiques. Sa structure est de type zinc-blende avec un paramètre de maille de 5.653 Å.

Dans ce paragraphe, nous décrivons l'état de l'art de la croissance par MBE de BaTiO₃ sur Si, Ge et GaAs.

V.1. BaTiO₃ sur Si

BaTiO₃ est élaboré sur Si en utilisant une stratégie de couche tampon qui permet d'obtenir des films cristallins orientés selon l'axe *c*. On distingue le cas où BaTiO₃ est déposé sur une électrode conductrice de celui où le composé est déposé directement sur une couche tampon isolante. Après dépôt d'une électrode en surface, on a alors à faire à une structure MIM ou MOS respectivement.

A notre connaissance, aucune étude ne relate la croissance de BaTiO₃ par MBE sur électrode conductrice sur Si. Toutefois, des films de BaTiO₃ épitaxiés élaborés par d'autres techniques (PLD, pulvérisation) ont été obtenus sur des films d'oxydes conducteurs déposés sur Si (ou sur couche tampon/Si) tels que CaRuO₃ [78], LaNiO₃ [79]-[80], SrRuO₃ [81] ou encore La_{1-x}Sr_xMnO₃ [82]. La ferroélectricité des hétérostructures a été démontrée par des mesures P(E) après le dépôt d'une électrode supérieure [78]-[80] ou par PFM [82].

En revanche la croissance de BaTiO₃ par MBE sur couche tampon isolante (Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ et SrTiO₃) a été reportée par plusieurs groupes [56]-[62],[83].

En 2006, le groupe de D. Schlom est le premier à reporter l'épitaxie d'un film de BaTiO₃ (~10 nm) orienté axe *c* sur Si en utilisant une couche tampon isolante relaxée de 30 nm de Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ [83]. La couche tampon ainsi que le film de BaTiO₃ sont réalisés par MBE. Il est nécessaire que la couche tampon soit totalement relaxée pour obtenir la croissance axe *c* du BaTiO₃ ce qui nécessite une épaisseur de Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ largement supérieure à l'épaisseur critique de relaxation estimée à 10 nm. Dans ces conditions, le film de 10 nm de BaTiO₃ est contraint à la couche tampon. Dans ce papier, l'écriture de domaines ferroélectriques par PFM est reportée mais le renversement des domaines écrits n'est pas démontré.

Par la suite, le groupe de B. Wessel a lui aussi démontré la croissance d'un film de BaTiO₃ orienté axe *c* en utilisant une couche tampon de 5 monocouches (MC) de SrTiO₃ (~ 2 nm) [56]. La croissance de BaTiO₃ est pseudomorphique jusqu'à 10 MC, le film de BaTiO₃ est alors contraint à la couche tampon de SrTiO₃. A partir de cette épaisseur, le film commence à se relaxer : Il est totalement relaxé pour une épaisseur de BaTiO₃ de 30 à 40 nm. Pour un film de 30 nm un mélange de domaines orientés axe *a* et axe *c* est mesuré. Aucune mesure physique n'est reportée dans cette étude.

En 2011, l'INL reporte la croissance d'un film de 40 nm de BaTiO₃ orientée axe *c* sur Si par MBE via l'utilisation d'une couche tampon de SrTiO₃ de 5 nm [57]. Les mesures C-V réalisées sur la structure capacitive associée (électrode supérieure de Au/Ni) ne permettent pas de conclure quant à la ferroélectricité de la couche (cycle d'hystérésis représentatif d'un piégeage de charge typique des diélectriques).

Malgré l'obtention de couches orientées axe *c*, aucun de ces trois groupes n'a démontré l'existence de ferroélectricité. Pour ce faire, il est nécessaire de montrer que le matériau est non seulement polaire mais aussi que la polarisation peut être renversée. La ferroélectricité peut être démontrée par des mesures C-V. Dans le cas d'une structure MOS, un cycle d'hystérésis est attendu lorsque l'oxyde est ferroélectrique : le cycle est orienté dans le sens des aiguilles d'une montre pour un substrat Si dopé p et dans le sens inverse pour un substrat dopé n. Toutefois, ce genre de mesure n'est pas approprié pour prouver la ferroélectricité lorsqu'une couche de SiO₂ est présente à l'interface SrTiO₃/Si (cf. Chapitre IV), ce qui est généralement le cas à cause de la diffusion de l'oxygène lors de la croissance du SrTiO₃ et du BaTiO₃ ainsi que lors des recuits. La microscopie à force piézoélectrique est une technique adaptée à l'étude des couches minces ferroélectriques à l'échelle nanométrique via l'écriture/la lecture de domaines et la mesure de cycles d'hystérésis. Cette technique permet d'appliquer localement de forts champs électriques ce qui permet de renverser la polarisation ; Nous expliquons son principe dans le Chapitre II.

Début 2012, la ferroélectricité de films de BaTiO₃ orientés axe *c* sur SrTiO₃/Si est reportée et présentée en conférence [84] par C. Dubourdieu *et al.* dans le cadre d'une collaboration entre IBM Yorktown Heights, UT Austin et Oak Ridge National Laboratory. Ces résultats sont publiés en 2013 [58]; deux autres groupes reportent la même année la ferroélectricité de BaTiO₃ axe *c* sur SrTiO₃/Si: le groupe de J. Fompeyrine (IBM Zurich) [59] et le groupe de R. Droopad (université du Texas)[60]. Dubourdieu *et al.* ont étudié des films de BaTiO₃ réalisés par MBE d'épaisseur comprise entre 1.6 et 40 nm déposés sur une couche tampon de 3.9 ou 6.2 nm de SrTiO₃ sur Si [58]. Les films de 8-10 nm sont orientés axe *c* avec des paramètres de

maille proches de ceux du matériau massif ($a = 3.993 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$ et $c/a = 1.011$) tandis que les films plus épais de 16 nm et 40 nm sont constitués de domaines mixtes a et c . L'étude d'un film de 16 nm de BaTiO_3 révèle que la croissance est d'abord axe c jusqu'à 4.0-4.5 nm puis qu'elle bascule selon l'axe a . Le paramètre de maille dans le plan augmente de façon continue et le basculement d'une croissance axe c à axe a se fait progressivement. La tétragonalité est maximale près de l'interface avec le SrTiO_3 et décroît à mesure que le film devient plus épais (Figure I-21).

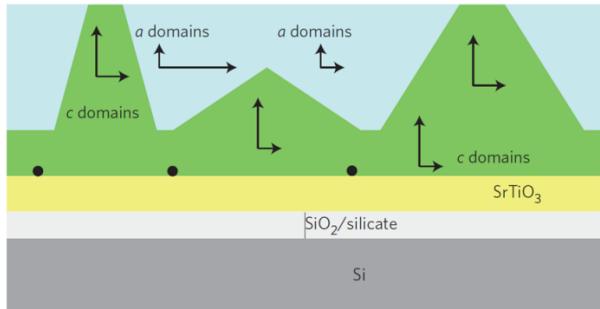


Figure I-21. Représentation schématique de la structure des domaines - Figure extraite de la référence [58]. Le film de BaTiO_3 croît d'abord axe c (domaines c) puis à partir d'une certaine épaisseur des domaines axes a (domaines a) se forment.

Des mesures PFM de cycles d'hystérésis ont mis en évidence la ferroélectricité des films jusqu'à 8 nm. L'étude révèle une diminution de la polarisation lorsque l'épaisseur des films décroît, qui est attribuée à l'effet du champ dépolarisant. Toutefois, les cycles d'hystérésis présentent une asymétrie selon l'axe vertical à mesure que l'épaisseur décroît (Figure I-22).

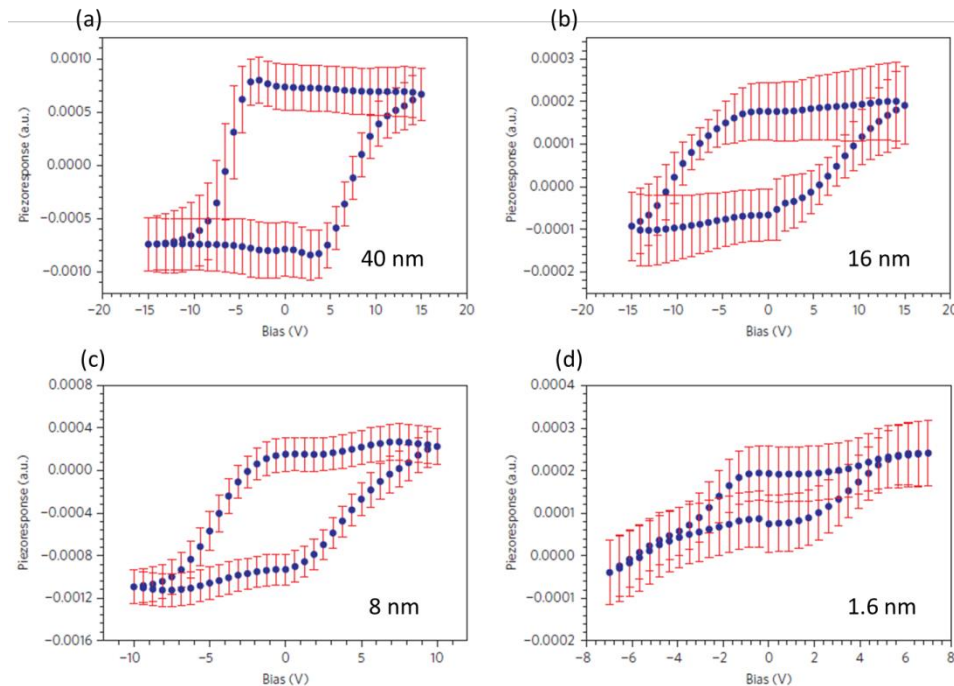


Figure I-22 Cycles d'hystérésis rémanents mesurés par PFM dans des films de BaTiO_3 déposés sur Si pour différentes épaisseurs (a) 40 nm (b) 16 nm (c) 8 nm (d) 1.6 nm - Graphes extraits de la référence [58].

Ce phénomène est expliqué par la présence de régions où la polarisation est ancrée et non renversable (notamment aux interfaces) en raison du champ dépolarisant. Pour les films de 1.6 nm de BaTiO₃, il est difficile de savoir si le cycle observé sur la Figure I-22d est bien réel à cause des barres d'erreurs qui se chevauchent entre la partie haute du cycle et la partie basse ; De ce fait, les mesures PFM réalisées ne permettent pas de conclure quant à la présence de ferroélectricité pour le film le plus fin.

Abel *et al.* (IBM Zürich) ont également reporté la croissance de films de BaTiO₃ orienté axe *c* réalisés par MBE sur SrTiO₃ (4 nm)/ Si [59]. Les films sont entièrement orientés *c* jusqu'à 20 nm. Au-delà de cette épaisseur, un mélange *a* et *c* se forme. Des mesures de PFM réalisées sur un film de 30 nm de BaTiO₃, majoritairement orienté axe *c*, ont permis de mettre en évidence la ferroélectricité de la couche (Figure I-23).

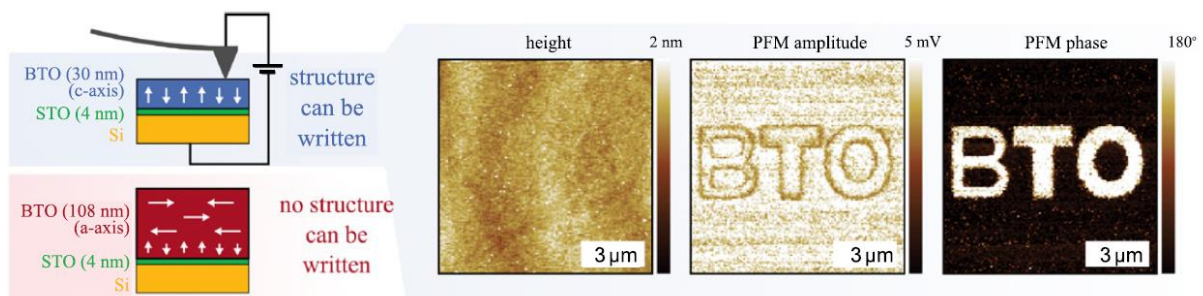


Figure I-23. A gauche : schéma indiquant la structure étudiée par PFM. A droite : topographie, amplitude et phase du signal PFM mesuré sur le film de BaTiO₃ de 30 nm majoritairement orienté *c*. Aucun contraste PFM n'est observé pour des films plus épais, orientés axe *a* - Figures extraites de la référence [59].

Le groupe de R. Droopad (Univ. Texas) a lui aussi reporté en 2013, la croissance d'un film de 8 nm de BaTiO₃ par MBE sur une couche contrainte de 2 MC de SrTiO₃/Si [60]. Les mesures PFM ont mis en évidence la présence de ferroélectricité dans la couche réalisée (Figure I-24).

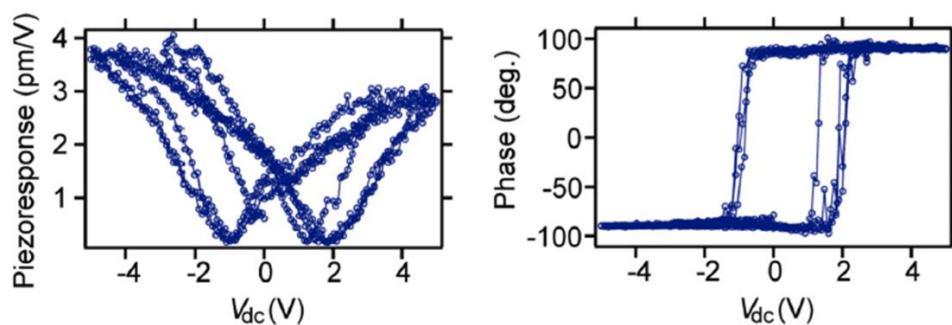


Figure I-24. Cycles d'hystérésis piézo-réponse d'amplitude (à gauche) et de la phase (à droite) mesurés sur un film de 8 nm de BaTiO₃/SrTiO₃/SiO₂/Si. - Graphes extraits de la référence [60].

Des films de BaTiO₃ plus épais, de 80-130 nm ont été élaborés par Abel *et al.* sur SrTiO₃/Si [61] et par Xiong *et al.* sur SrTiO₃/SOI [62] pour des applications photoniques. Pour de telles

épaisseurs, les films sont totalement relaxés et orientés axe a . La ferroélectricité de ces films a été démontrée par des mesures électro-optiques.

A travers ces différents travaux, nous voyons qu'il est possible d'obtenir un film de BaTiO₃ orienté axe c sur une couche tampon de SrTiO₃, et sans couche métallique à l'interface inférieure avec BaTiO₃. Contrairement à ce qui avait été suggéré auparavant par Vaithyanathan *et al.*[83], la couche tampon n'a pas nécessairement besoin d'être relaxée pour permettre l'obtention d'un film de BaTiO₃ orienté axe c . A partir d'une certaine épaisseur critique, la contrainte épitaxiale en compression appliquée sur le film de BaTiO₃ n'est pas suffisante pour compenser la contrainte thermique en tension exercée par le substrat de Si lors du refroidissement : des domaines orientés axe a se forment alors. Lorsque l'épaisseur augmente encore, le film se relaxe et devient majoritairement orienté axe a . Les épaisseurs critiques mesurées varient d'un groupe à l'autre et sont très dépendantes des conditions de croissance des films.

Trois groupes ont démontré l'existence de ferroélectricité dans leurs films de BaTiO₃ orientés c réalisés par MBE sur SrTiO₃/Si via des mesures PFM [58]-[60]. Toutefois, en dessous de 8 nm, la ferroélectricité n'a pas été démontrée.

Les images TEM des empilements réalisés mettent en évidence l'existence d'une couche amorphe de SiO₂ à l'interface SrTiO₃/Si dont l'épaisseur varie entre 2 à 4 nm [57]-[61]. Cette couche n'altère pas la relation d'épitaxie entre SrTiO₃ et Si mais elle peut être néfaste, notamment pour les applications en électronique.

V.2. BaTiO₃ sur Ge

Contrairement au silicium, le germanium possède un faible désaccord de maille avec le BaTiO₃ (-0.4% contre 4% avec Si) ce qui rend a priori possible la croissance directe de l'oxyde sur Ge sans l'intermédiaire d'une couche tampon. De plus, le germanium est moins sensible à l'oxydation que le silicium, ce qui limite la recroissance d'oxyde à l'interface BaTiO₃/Ge. En revanche, à la différence du Si, le désaccord entre BaTiO₃ et Ge favorise une tension dans le plan de la couche de BaTiO₃, ce qui n'est pas favorable à la croissance axe c . En outre, la différence d'expansion thermique entre les deux couches ajoute une tension supplémentaire dans le plan lors du refroidissement. Ces deux effets tendent à favoriser un film de BaTiO₃ dont la maille est orientée dans le plan.

McKee *et al.*, sont les premiers à avoir démontré la croissance épitaxiale directe de BaTiO₃ sur Ge avec une structure pseudomorphique parfaite [85]. Toutefois les courants de fuite de

ces films sont très grands (de l'ordre de 0.4 A.cm^{-2} à -1V pour un film d'épaisseur 25 nm). Une dizaine d'années plus tard, de nouveaux travaux sont publiés, reportant la possibilité de former un *template* d'alcalino-terreux pour passiver la surface de Ge (001) [86]. Comme sur le silicium, l'utilisation d'une demi-monocouche de Sr ou Ba facilite la croissance de la pérovskite sur germanium. Merckling *et al.*, ont utilisé une demi-monocouche de Ba pour passiver leur substrat de Ge sur Si ($1 \mu\text{m}$ de Ge totalement relaxé sur Si). Un film de 12 nm de BaTiO_3 a ensuite été déposé sur le substrat passivé [87]. L'analyse du film par diffraction des rayons X, a mis en évidence l'existence de deux paramètres de maille hors plan différents ainsi que deux paramètres de maille dans le plan différents, attribués à la coexistence d'une phase tétragonale (orientée axe c) et d'une phase cubique. Fredrickson *et al.* ont reporté la croissance d'un film de 40 nm de BaTiO_3 sur Ge, en passivant le substrat avec une-demie monocouche de Sr [88]. Le film obtenu est orienté axe a et l'interface entre le BaTiO_3 et le Ge est abrupte d'après les images de TEM haute résolution.

Aucune ferroélectricité n'a été reportée pour le BaTiO_3 directement épitaxié sur Ge lors de mesures où le champ électrique est appliqué perpendiculairement à la couche, ce qui est en accord avec l'orientation axe a du film [85],[88]. Dans le papier de Merckling *et al.*, la ferroélectricité du film de BaTiO_3 n'a pas été étudiée [87].

Afin de favoriser la croissance d'un film de BaTiO_3 orienté c , il est nécessaire d'insérer une couche tampon à l'interface, capable de générer une contrainte de compression dans le plan. Ngai *et al.* ont reporté la croissance d'un film de 40 nm de BaTiO_3 orienté axe c en utilisant une tricouche de 20 nm de $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ dont la composition x évolue progressivement vers celle de BaTiO_3 ($x=0$) [89]. De leur côté, Ponath *et al.* ont obtenu un film de 16 nm de BaTiO_3 en utilisant une couche tampon de 2 nm de SrTiO_3 épitaxiée sur un substrat de Ge préalablement passivé avec une-demie monocouche de Sr [90]. Les images HAADF-STEM mettent en évidence une interface SrTiO_3/Ge abrupte (Figure I-25). Pour ces deux films orientés c , la présence de ferroélectricité a été mise en évidence, soit par des mesures C-V ou par des mesures PFM (Figure I-25).

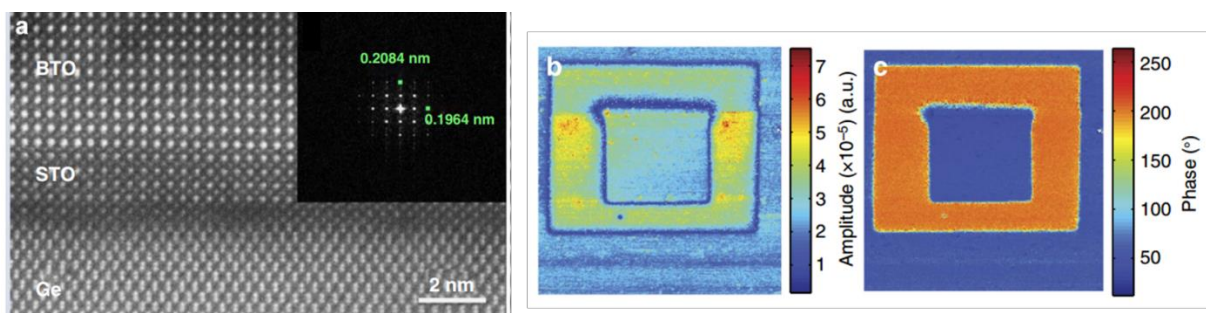


Figure I-25 (a) Image HAADF-STEM de l'hétérostructure $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{Ge}(001)$ et (b-c) Images PFM d'amplitude (b) et de phase (c) associées à cette hétérostructure - Figures extraites de la référence [90].

V.3. BaTiO_3 sur GaAs

Le désaccord de maille entre BaTiO_3 et GaAs est très faible ($\sim 0.1\%$ à température ambiante). Toutefois, aucune croissance directe par MBE n'a été reportée jusqu'à présent. La croissance épitaxiale de BaTiO_3 s'effectue via l'utilisation d'une couche tampon, qui limite les réactions interfaciales et génère une contrainte en compression lors du refroidissement, favorisant ainsi une croissance orientée axe c . Des couches tampon de MgO élaborées par laser-MBE [91]-[92] ou MBE [93]-[94] ont notamment été utilisées pour la croissance de BaTiO_3 par PLD. Le développement de la croissance de SrTiO_3 sur GaAs par MBE a également permis d'utiliser de tels *template* pour la croissance d'oxydes complexes tels que BaTiO_3 [60],[95]-[97].

Les premières couches de SrTiO_3 sur GaAs ont été élaborées par MBE dans les années 2000 [98]-[100], parallèlement au développement de la croissance de SrTiO_3 sur Si. Par la suite, d'autres groupes ont également reporté la croissance de $\text{SrTiO}_3/\text{GaAs}$ par laser MBE [101] ou MBE [102]-[104]. La croissance est réalisée en passivant la surface de GaAs par une demi monocouche de titane, contrairement au silicium où une demi monocouche de Sr est utilisée.

La croissance de BaTiO_3 sur $\text{SrTiO}_3/\text{GaAs}$ a été réalisée par différents groupes par MBE [60],[95]-[96] ou laser MBE [97]. Des films orientés axe c ont ainsi pu être obtenus. De plus, la ferroélectricité des films a été mise en évidence par des mesures P-E dans des films de 150 nm de BaTiO_3 élaborés sur SrTiO_3 (10 nm)/GaAs [97] et par PFM (Figure I-26) sur des films de 7.5 et 8 nm de BaTiO_3 sur SrTiO_3 (0.8 nm)/GaAs [60],[95].

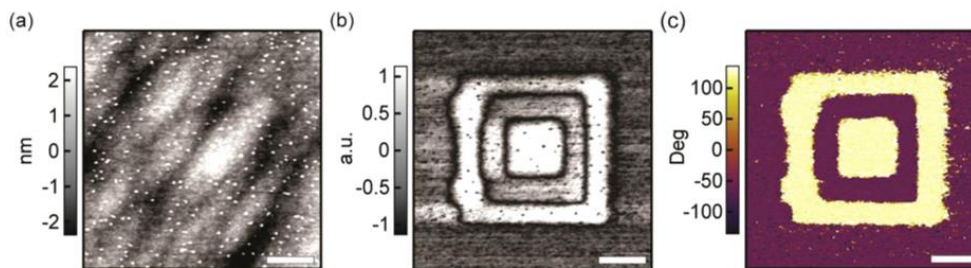


Figure I-26. Images de topographie, amplitude et phase du signal PFM mesuré sur un film de BaTiO_3 de 8 nm sur SrTiO_3 (0.8 nm)/GaAs - Figures extraites de la référence [95].

VI. Objectifs de la thèse

Au sein de l'INL et dans le contexte de la recherche sur les oxydes à forte permittivité pour la nanoélectronique, l'équipe Hétéroépitaxie et Nanostructures (HetN) a développé une activité autour de l'épitaxie d'oxydes sur semi-conducteurs par MBE à partir de 2002. Cette recherche s'est élargie ensuite à des oxydes fonctionnels pour des applications non seulement en nanoélectronique mais aussi en photonique et en récupération d'énergie.

En particulier, l'équipe HetN a acquis un grand savoir-faire sur la croissance de SrTiO₃/Si qui permet de jouer le rôle de couche tampon pour l'intégration d'oxydes pérovskites.

Dans le cadre de la thèse de G. Niu, la croissance de BaTiO₃ sur substrats SrTiO₃ dopé Nb a été étudiée. Des films monocristallins orientés axe *c* ferroélectriques ont été obtenus [52], [104]. Un film de 40 nm de BaTiO₃ monocristallin et axe *c* épitaxié sur SrTiO₃ (5 nm)/Si a également été réalisé par MBE. Un comportement diélectrique a été reporté mais les mesures ont mis en évidence l'absence de ferroélectricité de cet échantillon, attribuée à la présence de lacunes d'oxygène [52],[57]. Cet échantillon (le seul reporté dans la thèse de G. Niu) a été réalisé sur l'ancien bâti de MBE RIBER 2300. Ce réacteur a été remplacé, à l'automne 2011, par un réacteur RIBER compact 21 dédié à la croissance des oxydes. C'est sur ce réacteur que j'ai travaillé pendant ma thèse.

Dans le contexte local et international décrit précédemment, les différents objectifs de la thèse sont :

- (i) **L'optimisation de la croissance de films de BaTiO₃ sur Si.** Il s'agit de trouver les conditions de croissance optimales (température, pression d'oxygène, refroidissement et oxydation) permettant l'obtention d'une croissance axe *c* sur SrTiO₃ (~4 nm)/Si.
- (ii) **La démonstration de la ferroélectricité des couches de BaTiO₃ sur Si.** Nous mesurerons la ferroélectricité par des mesures PFM dans des couches de BaTiO₃ d'environ 15-20 nm. L'objectif est d'atteindre l'état de l'art déjà publié.
- (iii) **L'étude de la ferroélectricité de films ultra-minces de BaTiO₃ sur Si.** En vue d'une future intégration des couches dans des dispositifs à effet de champ, nous étudierons l'influence de l'épaisseur de couches ultra-minces de BaTiO₃ (1.6 à 4 nm) sur les propriétés ferroélectriques. Aucune étude n'a été reportée sur des films aussi fins.
- (iv) **La croissance de BaTiO₃ sur Si_{1-x}Ge_x/Si.** Il s'agit ici d'une nouvelle approche, alternative à l'utilisation d'une couche tampon de SrTiO₃ pour moduler la

contrainte épitaxiale et favoriser une croissance axe c. Nous chercherons dans un premier temps à intégrer BaTiO₃ sur des substrats Si_{1-x}Ge_x contraints sur Si. Ceci permet d'étudier l'effet purement chimique (présence de Ge) afin de pouvoir, par la suite, différencier les effets chimiques des effets liés au paramètre de maille de Si_{1-x}Ge_x relaxé.

- (v) **L'intégration de BaTiO₃ dans des dispositifs (capacités, transistors) en collaboration avec IBM à Yorktown Heights.**

VII. Références bibliographiques

- [1] F. Jona, G. Shirane, *"Ferroelectric crystals"*, Pergamon Press, Oxford (1962).
- [2] D. Damjanovic, *"Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics"*, Rep. Progr. Phys. 61, 1267 (1998).
- [3] J. Fousek, V. Janovec, *"The orientation of domain walls in twinned ferroelectric crystals"*, J. Appl. Phys. 40, 135 (1969).
- [4] V. Stepkova, P. Marton, J. Hlinka, *"Stress-induced phase transition in ferroelectric domain walls of BaTiO₃"*, J. Phys.: Condens. Matter 24, 212201(2012)
- [5] M. Dawber, K. M. Rabe, J. F. Scott, *"Physics of thin film ferroelectric oxides"*, Rev. Mod. Phys 77, 1083 (2005).
- [6] V. Shur, *"Kinetics of ferroelectric domains : Application of general approach to LiNbO₃ and LiTaO₃"*, J. Mater. Sci. 41, 199 (2006).
- [7] C. Lichtensteiger, P. Zubko, M. Stengel, P. Aguado-Puente, J. M. Triscone, P. Ghosez, J. Junquera, *"Ferroelectricity in Ultrathin-Film Capacitors"*, Oxide Ultrathin Films, Wiley (2012)
- [8] A. E. Feuersanger, P. Lublin, *"Electrical properties and structure of barium titanate films"*, Journal of Electrochemical Society 110, C192 (1963).
- [9] J. R. Slack, J. C. Burfoot, *"Electrical properties of flash evaporated ferroelectric BaTiO₃ thin films"*, Journal of Physics C 4, 898 (1971)
- [10] Y. Y. Tomashpolski, *"Structure studies of ferroelectric vacuum deposit"*, Ferroelectrics 7, 253 (1974).
- [11] V. Garcia, S. Fusil, K. Bouzouane, S. Enouz-Vedrenne, N. D. Mathur, A. Barthélémy, M. Bibes, *"Giant tunnel electroresistance for non-destructive readout of ferroelectric states"*, Nature 460, 81 (2009).
- [12] D. D. Fong, A. M. Kolpak, J. A. Eastman, S. K. Streiffer, G. B. Stephenson, C. Thompson, *"Ferroelectricity in Ultrathin Perovskite Films"*, Science 304, 1650 (2004).
- [13] D. D. Fong, G. B. Stephenson, S. K. Streiffer, J. A. Eastman, O. Auciello, P. H. Fuoss, C. Thompson, D. M. Kim, K. J. Choi, C. B. Eom, I. Grinberg, A. M. Rappe, *"Stabilization of Monodomain Polarization in Ultrathin PbTiO₃ Films"*, Phys. Rev. Lett. 96, 127601 (2006).
- [14] H. Béa, S. Fusil, K. Bouzouane, M. Bibes, M. Sirena, G. Herranz, E. Jacquet, J.-P. Contour, A. Barthélémy, *"Ferroelectricity Down to at Least 2 nm in Multiferroic BiFeO₃ Epitaxial Thin Films"*, Jpn. J. Appl. Phys. 45, L187 (2006).
- [15] M. Gajek, M. Bibes, S. Fusil, K. Bouzouane, J. Fontcuberta, A. Barthélémy, A. Fert, *"Tunnel junctions with multiferroic barriers"*, Nature Materials 6, 296 (2007).
- [16] D. A. Tenne, P. Turner, J. D. Schmidt, M. Biegalski, Y. L. Li, L. Q. Chen, A. Soukiassian, S. Trolier-McKinstry, D. G. Schlom, X. X. Xi, D. D. Fong, P. H. Fuoss, J. A. Eastman, G. B. Stephenson, C. Thompson, S. K. Streiffer, *"Ferroelectricity in Ultrathin BaTiO₃ Films: Probing the Size Effect by Ultraviolet Raman Spectroscopy"*, Physical Review Letters 103, 177601 (2009).

- [17] A. V. Bune, V. M. Fridkin, S. Ducharme, L. M. Blinov, S. P. Palto, A. V. Sorokin, S. G. Yudin A. Zlatkin, *"Two-dimensional ferroelectric films"*, Nature 391, 874 (1998).
- [18] H. Kohlstedt, N. A. Pertsev, R. Waser, *"Size effects on polarization in epitaxial ferroelectric films and the concept of ferroelectric tunnel junctions including first results"*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 688, C6.5 (2002).
- [19] K. J. Choi, M. Biegalski, Y. L. Li, A. Sharan, J. Schubert, R. Uecker, P. Reiche, Y. B. Chen, X. Q. Pan, V. Gopalan, L.-Q. Chen, D. G. Schlom, C. B. Eom, *"Enhancement of Ferroelectricity in Strained BaTiO₃ Thin Films"*, Science 306, 1005 (2004)
- [20] C. Lichtensteiger, J.-M. Triscone, J. Junquera, Ph. Ghosez, *"Ferroelectricity and Tetragonality in Ultrathin PbTiO₃ Films"*, Phys. Rev. Lett. 94, 047603 (2005).
- [21] C. Lichtensteiger, M. Dawber, N. Stucki, J.-M. Triscone, J. Hoffman, J.-B. Yau, C. H. Ahn, L. Despont, P. Aebi, *"Monodomain to polydomain transition in ferroelectric PbTiO₃ thin films with La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ electrodes"*, Applied Physics Letters 90, 052907 (2007).
- [22] V. Nagarajan, J. Junquera, J. Q. He, C. L. Jia, R. Waser, K. Lee, Y. K. Kim, S. Baik, T. Zhao, R. Ramesh, Ph. Ghosez, K. M. Rabe, *"Scaling of structure and electrical properties in ultrathin epitaxial ferroelectric heterostructures"*, Journal of Applied Physics 100, 051609 (2006)
- [23] H. Lu, X. Liu, J. D. Burton, C.-W. Bark, Y. Wang, Y. Zhang, D. J. Kim, A. Stamm, P. Lukashev, D. A. Felker, C. M. Folkman, P. Gao, M. S. Rzchowski, X. Q. Pan, C.-B. Eom, E. Y. Tsymbal, A. Gruverman, *"Enhancement of Ferroelectric Polarization Stability by Interface Engineering"*, Adv. Mater. 24, 1209 (2012).
- [24] C. Lichtensteiger, S. Fernandez-Pena, C. Weymann, P. Zubko, J.-M. Triscone, *"Tuning of the depolarization field and nanodomain structure in ferroelectric thin films"*, Nano Letters 14, 4205 (2014).
- [25] J. Junquera, Ph. Ghosez, *"First-principles study of ferroelectric oxide epitaxial thin films and superlattices: the role of the mechanical and electrical boundary conditions"* J. Comput. Theor. Nanosci. 5, 2071(2008).
- [26] D. A. Tenne, A. Bruchhausen, N. D. Lanzillotti-Kimura, A. Fainstein, R. S. Katiyar, A. Cantarero, A. Soukiassian, V. Vaithyanathan, J. H. Haeni, W. Tian, D. G. Schlom, K. J. Choi, D. M. Kim, C. B. Eom, H. P. Sun, X. Q. Pan, Y. L. Li, L. Q. Chen, Q. X. Jia, S. M. Nakhmanson, K. M. Rabe, X. X. Xi, *"Probing Nanoscale Ferroelectricity by Ultraviolet Raman Spectroscopy"* Science 313, 1614 (2006).
- [27] G. E. Moore, *"Cramming more components onto integrated circuits"*, Electronics 38 (1965)
- [28] R. H. Dennard, F. H. Gaensslen, Hwa-Nien Yu, V. L. Rideout, E. Bassous, A. R. Leblanc, *"Design of ion-implanted MOSFET's with very small physical dimensions"*, IEEE Journal of Solid-State Circuits 9, 256 (1974).
- [29] S. Salahuddin, S. Datta, *"Use of Negative Capacitance to Provide Voltage Amplification for Low Power Nanoscale Devices"*, Nanoletters 8, 405 (2008).
- [30] S. Salahuddin, S. Datta, *"Can the subthreshold swing in a classical FET be lowered below 60 mV/decade?"*, IEDM Digest, 693 (2008).
- [31] R. Waser (ed.), Nanoelectronics and Information Technology, Wiley (2003).
- [32] G. Panomsuwan, O. Takai, N. Saito, *"Enhanced memory window of Au/BaTiO₃/SrTiO₃/Si(001) MFIS structure with high c-axis orientation for non-volatile memory applications"*, Appl Phys A 108, 337–342 (2012).
- [33] G. A. Salvatore, D. Bouvet, A. M. Ionescu, *"Demonstration of subthreshold swing smaller than 60mV/decade in Fe-FET with P(VDF-FrFE)/SiO₂ gate stack"*, Electron Devices Meeting, 2008, IEDM 2008, IEEE International, 1–4 (2008).
- [34] A. Rusu, G. A. Salvatore, D. Jimenez, A. M. Ionescu, *"Metal-Ferroelectric-Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor with Sub-60 mV/decade Subthreshold Swing and Internal Voltage Amplification"*, Proceedings IEDM, 16.3.1(2010).
- [35] D. Jimenez, E. Miranda, A. Godoy, *"Analytic Model for the Surface Potential and Drain Current in Negative Capacitance Field-Effect Transistors"*, IEEE Trans. Electron. Dev. 57, 2405 (2010).

- [36] A. I. Khan, D. Bhowmik, P. Yu, S. J. Kim, X. Pan, R. Ramesh, S. Salahuddin, "Experimental evidence of ferroelectric negative capacitance in nanoscale hétérostructures", *Appl. Phys. Lett.* 99, 113501 (2011).
- [37] A. I. Khan, C. W. Yeung, C. Hu and S. Salahuddin, "Ferroelectric negative capacitance MOSFET: Capacitance tuning & antiferroelectric operation", *IEEE Int. Electron Devices Meet.*, 255 (2011).
- [38] C. W. Yeung, A. I. Khan, J.-Y. Cheng, S. Salahuddin, C. Hu, "Non-Hysteretic Negative Capacitance FET with Sub-30mV/dec Swing over 10^6 X Current Range and I_{ON} of $0.3\text{mA}/\mu\text{m}$ without Strain Enhancement at $0.3\text{V } V_{DD}$ ", *Int. Conf. Simul. Semicond. Processes Devices (SISPAD)*, 257 (2012).
- [39] G. A. Salvatore, A. Rusu, A. M. Ionescu, "Experimental confirmation of temperature dependent negative capacitance in ferroelectric field effect transistor", *Appl. Phys. Lett.* 100, 163504 (2012).
- [40] D. J. Frank, P. M. Solomon, C. Dubourdieu, M. M. Frank, V. Narayanan, T. N. Theis, "The Quantum Metal Ferroelectric Field-Effect Transistor", *IEEE Trans. Electron. Dev.* 61, 2145 (2014).
- [41] D. J. R. Appleby, N. K. Ponn, K. S. K. Kwa, B. Zou, P. K. Petrov, T. Wang, N. M. Alford, A. O'Neill, "Experimental Observation of Negative Capacitance in Ferroelectrics at Room Temperature", *Nano Lett.* 14, 3864 (2014).
- [42] W. Gao, A. Khan, X. Marti, C. Nelson, C. Serrao, J. Ravichandran, R. Ramesh, S. Salahuddin, "Room-Temperature Negative Capacitance in a Ferroelectric-Dielectric Superlattice Heterostructure", *Nano Lett.* 14, 5814 (2014).
- [43] A. Khan, K. Chatterjee, B. Wang, S. Drapcho, L. You, C. Serrao, S. R. Bakaul, R. Ramesh, S. Salahuddin, "Negative capacitance in a ferroelectric capacitor", *Nat. Mater.* 14, 182 (2014).
- [44] A. Jain, M. A. Alam, "Stability Constraints Define the Minimum Subthreshold Swing of a Negative Capacitance Field-Effect Transistor", *IEEE Trans. Electron. Dev.* 61, 2235 (2014).
- [45] A. Jain, M. A. Alam, "Proposal of Hysteresis-Free Zero Subthreshold Swing Field-Effect Transistor", 2014 *IEEE Trans. Electron. Dev.* 61 3546
- [46] G. Catalan, D. Jiménez, A. Gruverman, "Negative capacitance detected", *Nat. Mater.* 14, 137 (2015)
- [47] S. Kasamatsu, S. Watanabe, C.S. Hwang, S. Han, "Emergence of Negative Capacitance in Multidomain Ferroelectric-Paraelectric Nanocapacitors at Finite Bias", *Adv. Mater.* 28 (2016).
- [48] A. Rusu, A. Saeidi and A. M. Ionescu, "Condition for the negative capacitance effect in metal-ferroelectric-insulator-semiconductor devices", *Nanotechnology* 27, 115201 (2016).
- [49] R. A. McKee, F. J. Walker, M. F. Chisholm, "Crystalline oxides on silicon: the first five monolayers". *Physical Review Letters* 81, 3014 (1998).
- [50] A.A. Demkov and A.B. Posadas, "Integration of Functional Oxides with Semiconductors", Springer (2014)
- [51] Y. Wei, X. Hu, Y. Liang, D. C. Jordan, B. Craigo, R. Droopad, W. J. Ooms, "Mechanism of cleaning Si (100) surface using Sr or SrO for the growth of crystalline SrTiO₃ films". *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 20(4), 1402-1405 (2002).
- [52] G. Delhaye, "Oxydes cristallins à haute permittivité diélectrique épitaxiés sur silicium : SrO et SrTiO₃", thèse INL (2006).
- [53] G. Niu, "Epitaxy of crystalline oxides for functional materials integration on silicon", thèse INL (2010).
- [54] L. Louahadj, "Développement de l'épitaxie par jet moléculaire d'oxydes fonctionnels sur silicium", thèse INL (2014).
- [55] T. G. Ngo, A. B. Posadas, M. D. McDaniel, C. Hu, J. Bruley, E. T. Yu, A. A. Demkov, J. G. Ekerdt, "Epitaxial c-axis oriented BaTiO₃ thin films on SrTiO₃-buffered Si(001) by atomic layer deposition", *Appl. Phys. Lett.* 104, 082910 (2014)
- [56] F. Niu, B. W. Wessels, "Epitaxial growth and strain relaxation of BaTiO₃ thin films on SrTiO₃ buffered (001) Si by molecular beam epitaxy". *J. Vac. Sci. Technol. B* 25, 1053(2007).
- [57] G. Niu, S. Yin, G. Saint-Girons, B. Gautier, P. Lecoeur, V. Pillard, G. Hollinger, B. Vilquin "Epitaxy of BaTiO₃ thin film on Si(001) using a SrTiO₃ buffer layer for non-volatile memory application", *Microelectron. Eng.* 88, 1232 (2011).
- [58] C. Dubourdieu, J. Bruley, T. M. Arruda, A. Posadas, J. Jordan-Sweet, M. M. Frank, E. Cartier, D. J. Frank, S. V. Kalinin, A. A. Demkov, V. Narayanan, "Switching of ferroelectric polarization in epitaxial BaTiO₃ films on silicon without a conducting bottom electrode", *Nature Nanotechnology* 8, 748 (2013).

- [59] S. Abel, M. Sousa, C. Rossel, D. Caimi, M. D. Rossell, R. Erni, J. Fompeyrine, C. Marchiori, "Controlling tetragonality and crystalline orientation in $BaTiO_3$ nanolayers grown on Si", *Nanotechnology* 24, 285701 (2013).
- [60] R. Droopad, R. Contreras-Guerrero, J.P. Veazey, Q. Qiao, R.F. Klie, J. Levy, "Epitaxial ferroelectric oxides on semiconductors- A route towards negative capacitance devices", *Microelectronic Engineering* 109, 290 (2013).
- [61] S. Abel, T. Stoferle, C. Marchiori, C. Rossel, M. D. Rossell, R. Erni, D. Caimi, M. Sousa, A. Chelnokov, B. J. Offrein, J. Fompeyrine, "Strong electro-optically active lead-free ferroelectric integrated on silicon", *Nat. Commun.* 4, 1671 (2013)
- [62] C. Xiong, W. H. P. Pernice, J. H. Ngai, J. W. Reiner, D. Kumah, F. J. Walker, C. H. Ahn, H. X. Tang, "Active silicon integrated nanophotonics: ferroelectric $BaTiO_3$ devices", *Nano Lett.* 14 1419 (2014)
- [63] Y. Shi, M. Cuffe, G. Niu, G. Le Rhun, B. Vilquin, G. Saint Girons, B. Dkhil, "Phase transitions in [001]-oriented morphotropic $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ thin film deposited onto $SrTiO_3$ -buffered Si substrate", *J. Appl. Phys.*, 115, 214108 (2014).
- [64] A. Sambri, S. Gariglio, A. Torres Pardo, J.-M. Triscone, O. Stéphan, J. W. Reiner, C. H. Ahn, "Enhanced critical temperature in epitaxial ferroelectric $Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ thin films on silicon", *Appl. Phys. Lett.* 98, 012903 (2011).
- [65] M. Belmeguenai, S. Mercone, C. Adamo, P. Moch, D. G. Schlom, P. Monod, "Structural and magnetic properties of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ thin films integrated onto Si (100) substrates with $SrTiO_3$ as buffer layer". *Journal of Applied Physics* 109, 07C120 (2011).
- [66] A. K. Pradhan, J. B. Dadson, D. Hunter, K. Zhang, S. Mohanty, E. M. Jackson, B. Lasley-Hunter, K. Lord, T. M. Williams, R. R. Rakhimov, J. Zhang, D. J. Sellmyer, K. Inaba, T. Hasegawa, S. Mathews, B. Joseph, B. R. Sekhar, U. N. Roy, Y. Cui, A. Burger, "Ferromagnetic properties of epitaxial manganite films on $SrTiO_3/Si$ heterostructures", *J. Appl. Phys.* 100, 033903 (2006).
- [67] Y. Y. Mi, Z. Yu, S. J. Wang, P. C. Lim, Y. L. Foo, A. C. H. Huan and C. K. Ong, "Epitaxial $LaAlO_3$ thin film on silicon: structure and electronic properties" *Appl. Phys. Lett.* 90, 181925 (2007).
- [68] C. Merckling, G. Delhaye, M. El-Kazzi, S. Gaillard, Y. Rozier, L. Rapenne, B. Chenevier, O. Marty, G. Saint-Girons, M. Gendry, Y. Robach, G. Hollinger, "Epitaxial growth of $LaAlO_3$ on Si (001) using interface engineering", *Microelectron. Reliab.* 47, 540 (2007).
- [69] J. W. Reiner, A. Posadas, M. Wang, T. P. Ma, C. H. Ahn, "Growth and structural properties of crystalline $LaAlO_3$ on Si (001)", *Microelectron. Eng.* 85, 36 (2008).
- [70] C. B. Eom, R. B. Van Dover, J. M. Phillips, D. J. Werder, J. H. Marshall, C. H. Chen, R. J. Cava, R. M. Fleming, D. K. Fork, "Fabrication and properties of epitaxial ferroelectric heterostructures with $(SrRuO_3)$ isotropic metallic oxide electrodes", *Appl. Phys. Lett.* 63, 2570 (1993).
- [71] S.-H. Baek, C.-B. Eom, "Epitaxial integration of perovskite-based multifunctional oxides on silicon", *Acta Mater.* 61, 2734(2013)
- [72] J. Wang, H. Zheng, Z. Ma, S. Prasertchoung, M. Wuttig, R. Droopad, J. Yu, K. Eisenbeiser, R. Ramesh, "Epitaxial $BiFeO_3$ thin films on Si", *Appl. Phys. Lett.* 85, 2574 (2004).
- [73] Z. Yu, J. Ramdani, J. A. Curless, C. D. Overgaard, J. M. Finder, R. Droopad, K. W. Eisenbeiser, J. A. Hallmark, W. J. Ooms, V. S. Kaushik, "Epitaxial oxide thin films on Si,,(001)",... *J. Vac. Sci. Technol. B* 25, 1053 (2007)
- [74] I.P. Batra, P. Wurfel, and B.D. Silverman, "Phase Transition, Stability and Depolarization Field in Ferroelectric Thin Films", *Phys. Rev. B* 8, 3257 (1973).
- [75] S.K. Streiffer, J.A. Eastman, D.D. Fong, C. Thompson, A. Munkholm, M. V. Ramana Murty, O. Auciello, G. R. Bai, G. B. Stephenson, "Observation of Nanoscale 180° Stripe Domains in Ferroelectric $PbTiO_3$ Thin Films", *Phys. Rev. Lett.* 89 067601 (2002).
- [76] D.D. Fong, G. B. Stephenson, S. K. Streiffer, J. A. Eastman, O. Auciello, P. H. Fuoss, C. Thompson, "Ferroelectricity in Ultrathin Perovskite Films", *Science* 304, 1650 (2004).

- [77] P. Zubco, N. Stucki, C. Lichtensteiger J.-M. Triscone, “X-ray Diffraction Studies of 180° Ferroelectric Domains in $PbTiO_3/SrTiO_3$ Superlattices under an Applied Electric Field”, *Phys. Rev. Lett.* 104, 187601 (2010).
- [78] H. Paik, J. Hong, Y. Jang, Y. C. Park, J. Y. Lee, H. Song, K. No, “The role of a conductive $CaRuO_3$ bottom electrode for ferroelectric $BaTiO_3$ films on a Si substrate”, *Phys. Status Solidi A* 206, 1478 (2009).
- [79] L. Qiao, X. Bi, “Origin of compressive strain and phase transition characteristics of thin $BaTiO_3$ film”, *Phys. Status Solidi A* 207, 2511 (2010).
- [80] M. Scigaj, N. Dix, I. Fina, R. Bachelet, B. Warot-Fonrose, J. Fontcuberta, F. Sanchez, “Ultra-flat $BaTiO_3$ epitaxial films on $Si(001)$ with large out-of-plane polarization”, *Appl. Phys. Lett.* 102, 112905 (2013).
- [81] H. Colder, B. Domengès, C. Jorel, P. Marie, M. Boisserie, S. Guillon, L. Nicu, A. Galdi, L. Méchin, “Structural characterisation of $BaTiO_3$ thin films deposited on $SrRuO_3/YSZ$ buffered silicon substrates and silicon microcantilevers”, *J. Appl. Phys.* 115, 053506 (2014).
- [82] Z. Li, X. Guo, H.-B. Lu, Z. Zhang, D. Song, S. Cheng, M. Bosman, J. Zhu, Z. Dong, W. Zhu, “An Epitaxial Ferroelectric Tunnel Junction on Silicon”, *Adv. Mater.* 26, 7185 (2014).
- [83] V. Vaithynathan, J. Lettieri, W. Tian, A. Sharan, A. Vasudevarao, Y. L. Li, A. Kochhar, H. Ma, J. Levy, P. Zschack, J. C. Woicik, L. Q. Chen, V. Gopalan, D. G. Schlom, “c-axis oriented $BaTiO_3$ films on (001) Si”, *J. Appl. Phys.* 100, 024108 (2006).
- [84] C. Dubourdieu *et al.*, “tetragonal $BaTiO_3$ epitaxial films with out of plane polarization c-axis on $SrTiO_3$ -buffered Si (001): Structure and electrical properties”, *International Symposium on Integrated Functionalities*, Cambridge, (2011)
- [85] R. A. McKee, F. J. Walker, M. F. Chisholm, “Physical structure and inversion charge at a semiconductor interface with a crystalline oxide”, *Science* 293, 468 (2001).
- [86] B. R. Lukanov, J. W. Reiner, F. J. Walker, C. H. Ahn, E. I. Altman, “Formation of alkaline-earth template layers on $Ge(100)$ for oxide heteroepitaxy: Self-organization of ordered islands and trenches”, *Phys. Rev. B* 84, 075330 (2011)
- [87] C. Merckling, G. Saint-Girons, C. Botella, G. Hollinger, M. Heyns, J. Dekoster, M. Caymax, “Molecular beam epitaxy growth of $BaTiO_3$ single crystal on Ge -on- $Si(001)$ substrates”, *Appl. Phys. Lett.* 98, 092901 (2011).
- [88] K. D. Fredrickson, P. Ponath, A. B. Posadas, M. R. McCartney, T. Aoki, D. J. Smith, A. A. Demkov, “Atomic and electronic structure of the ferroelectric $BaTiO_3/Ge(001)$ interface”, *Appl. Phys. Lett.* 104, 242908 (2014).
- [89] J. H. Ngai, D. P. Kumah, C. H. Ahn, F. J. Walker, “Hysteretic electrical transport in $BaTiO_3/Ba_{1-x}Sr_xTiO_3/Ge$ heterostructures”, *Appl. Phys. Lett.* 104, 062905 (2014)
- [90] P. Ponath, K. Fredrickson, A. B. Posadas, Y. Ren, X. Wu, R. K. Vasudevan, M. B. Okatan, S. Jesse, T. Aoki, M. R. McCartney, D. J. Smith, S. V. Kalinin, K. Lai, A. A. Demkov, “Carrier density modulation in a germanium heterostructure by ferroelectric switching”, *Nat. Commun.* 6, 6067 (2015).
- [91] K. Nashimoto, D. K. Fork, T. H. Geballe, “Epitaxial growth of MgO on $GaAs(001)$ for growing epitaxial $BaTiO_3$ thin films by pulsed laser deposition”, *Appl. Phys. Lett.* 60, 1199 (1992).
- [92] E. J. Tarsa, M. De Graef, D. R. Clarke, A. C. Gossard and J. S. Speck, “Growth and characterization of (111) and (001) oriented MgO films on (001) $GaAs$ ”, *J. Appl. Phys.* 73, 3276 (1993)
- [93] S. W. Robey, “Interfacial reaction effects in the growth of MgO on $GaAs(001)$ by reactive molecular beam epitaxy”, *J. Vac. Sci. Technol. A* 16, 2423 (1998).
- [94] T. E. Murphy, D. Chen, J. D. Phillips, “Electronic properties of ferroelectric $BaTiO_3/MgO$ capacitors on $GaAs$ ”, *Appl. Phys. Lett.* 85, 3208 (2004).
- [95] R. Contreras-Guerrero, J. P. Veazey, J. Levy, R. Droopad, “Properties of epitaxial $BaTiO_3$ deposited on $GaAs$ ”, *Appl. Phys. Lett.* 102, 012907 (2013).
- [96] J. Gatabi, K. Lyon, S. Rahman, M. I. Caro, J. Rojas-Ramirez, J. Cott-Garcia, R. Droopad, B. Lee, “Functional materials integrated on III-V semiconductors”, *Microelectronic Engineering* 147, 117(2015)

- [97] W. Huang, Z. P. Wu, J. H. Hao, *“Electrical properties of ferroelectric BaTiO₃ thin film on SrTiO₃ buffered GaAs by laser molecular beam epitaxy”*, Appl. Phys. Lett. 94, 032905, (2009).
- [98] Y. Liang, J. Kulik, T. C. Eschrich, R. Droopad, Z. Yu, P. Maniar, *“Hetero-epitaxy of perovskite oxides on GaAs(001) by molecular beam epitaxy”*, Appl. Phys. Lett. 85, 1217 (2004).
- [99] Y. Liang, J. Curless, D. McCready, *“Band alignment at epitaxial SrTiO₃-GaAs(001) heterojunction”* Appl. Phys. Lett. 86, 082905 (2005).
- [100] R. F. Klie, Y. Zhu, E. I. Altman, Y. Liang, *“Atomic structure of epitaxial SrTiO₃-GaAs(001) heterojunctions”*, Appl. Phys. Lett. 87, 143106 (2005).
- [101] Z. P. Wu, W. Huang, K. H. Wong, J. H. Hao, *“Structural and dielectric properties of epitaxial SrTiO₃ films grown directly on GaAs substrates by laser molecular beam epitaxy”*, J. Appl. Phys. 104, 054103 (2008).
- [102] L. Louahadj, R. Bachelet, P. Regreny, L. Largeau, C. Dubourdieu, G. Saint-Girons, *“Molecular beam epitaxy of SrTiO₃ on GaAs(001): GaAs surface treatment and structural characterization of the oxide layer”*, Thin Solid Films 563, 2 (2014).
- [103] L. Louahadj, D. Le Bourdais, L. Largeau, G. Agnus, L. Mazet, R. Bachelet, P. Regreny, D. Albertini, V. Pillard, C. Dubourdieu, B. Gautier, P. Lecoeur, G. Saint-Girons, *“Ferroelectric Pb(Zr,Ti)O₃ epitaxial layers on GaAs”*, Appl. Phys. Lett. 103, 212901 (2013).
- [104] R. Contreras-Guerrero, M. Edirisooriya, O.C. Noriega, R. Droopad, *“Interface properties of MBE grown epitaxial oxides on GaAs”*, Journal of Crystal Growth 378, 238 (2013).
- [105] G. Niu, B. Gautier, S. Yin, G. Saint-Girons, P. Lecoeur, V. Pillard, G. Hollinger, B. Vilquin, *“Molecular beam epitaxy growth of BaTiO₃ thin films and crucial impact of oxygen content conditions on the electrical characteristics”*, Thin Solid Films 520, 4595 (2012).

Chapitre II :

L'épitaxie par jets moléculaires et les principales méthodes de caractérisation

I. Principes de la croissance épitaxiale.....	45
I.1. Mécanismes de croissance.....	45
I.2. Les différents modes de croissance cristalline.....	46
I.3. Hétéroépitaxie : les modes de relaxation et déformation.....	47
II. L'épitaxie par jets moléculaires.....	49
II.1. Introduction.....	49
II.2. Description du réacteur MBE oxyde.....	50
II.3. La diffraction RHEED.....	56
III. Diffraction des rayons X.....	59
III.1. Principe.....	59
III.2. Diffractomètre de l'INL.....	60
III.3. Analyse des diagrammes obtenus.....	60
III.4. Mesures de réflectivité.....	62
IV. Microscopie électronique en transmission – Imagerie et méthodes avancées de caractérisation.....	63
IV.1. Imagerie HRTEM et HAADF.....	63
IV.2. Paramètres cristallins locaux par analyse des phases géométriques (GPA).....	65
IV.3. Spectroscopie de perte d'énergie d'électrons (EELS).....	68
V. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	69
VI. Microscopie à force piézoélectrique (PFM).....	70
VI.1. PFM en mode imagerie.....	70
VI.2. PFM en mode spectroscopique.....	72
VI.3. Band Excitation PFM.....	73
VI.4. Mesures PFM dans les films de BaTiO ₃	76
VII. Références bibliographiques.....	77

Dans ce chapitre nous allons présenter les principes de l'épitaxie et la méthode de croissance des films par épitaxie par jets moléculaires. Nous introduirons également les principales méthodes de caractérisation utilisées pendant la thèse, à savoir la diffraction des rayons X, la microscopie électronique en transmission, la spectroscopie de photoélectrons X et la microscopie à force piézoélectrique.

I. Principes de la croissance épitaxiale

Le terme "épitaxie", du grec « epi » et « axis » littéralement traduit par « sur » et « arrangement », fut proposé en 1928 par le minéralogiste français M. L. Royer pour désigner le phénomène d'orientation mutuelle de cristaux de substances différentes dû à des analogies étroites dans l'arrangement des atomes des faces communes [1]. On parle d'homoépitaxie si l'élément déposé est de même nature que le substrat et d'hétéroépitaxie lorsqu'il est de nature différente. Ce terme est maintenant massivement utilisé pour faire référence aux techniques de croissance, dont l'épitaxie par jets moléculaires.

I.1. Mécanismes de croissance

Lors de la croissance, les éléments moléculaires ou atomiques arrivant sur le substrat forment une phase gazeuse proche de la surface. La croissance épitaxiale a lieu au niveau de la surface du substrat et fait intervenir plusieurs processus dont les plus importants sont illustrés sur la Figure II-1.

- **l'adsorption** d'un atome ou d'une molécule sur la surface. On distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption
 - la physisorption se fait sans transfert d'électrons entre l'atome adsorbé et le l'adsorbant, les forces attractives étant alors de type van der Waals (10-100 meV).
 - Lors de la chimisorption les atomes se lient par une force plus importante (covalente ou ionique) et changent leur structure électronique en se fixant sur la surface.

Généralement, les énergies d'adsorption pour la physisorption sont plus petites que pour la chimisorption. Lors de la croissance MBE on observe dans de nombreux cas un processus en deux phases. Les espèces moléculaires ou atomiques atteignent un état chimisorbé en passant d'abord par un état physisorbé.

- **la diffusion** sur la surface. Un facteur essentiel permettant de décrire la cinétique de croissance, est la longueur de diffusion λ d'un adatome sur la surface, qui s'écrit :

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

où τ est le temps moyen de résidence d'un adatome à la surface et D son coefficient de diffusion. Le temps moyen de résidence d'un adatome sur la surface correspond au temps séparant son adsorption et sa réévaporation. La longueur de diffusion des atomes dépend de la vitesse de croissance, de l'énergie de surface et de la température du substrat.

- **l'incorporation** des éléments atomiques au sein du réseau cristallin du substrat ou de la couche déjà épitaxiée. La surface réelle d'un cristal présente des sites d'incorporation de natures différentes, tels que des marches atomiques, lacunes, agrégats de nucléation,...
- la **désorption** thermique des espèces non incorporées (passage adatome-vapeur).

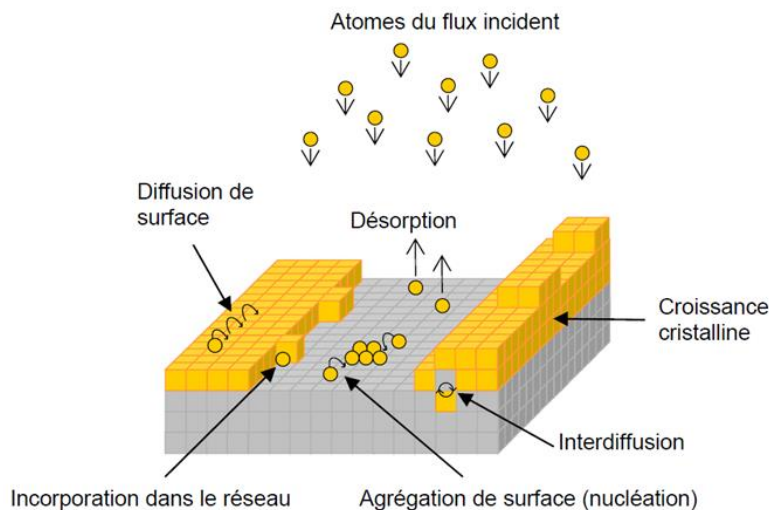


Figure II-1. Illustration des différents mécanismes de croissance par MBE – Figure extraite de la référence [2].

I.2. Les différents modes de croissance cristalline

L'épitaxie de couches minces peut s'effectuer suivant trois principaux modes de croissance : Franck-van der Merwe, Volmer-Weber et Stranski-Krastanov (Figure II-2). En fonction de l'énergie libre de surface du substrat (γ_{sub}), de celle du matériau déposé (γ_{couche}), et de l'énergie d'interface entre la couche et le substrat (γ_{int}), l'un de ces trois modes est privilégié.

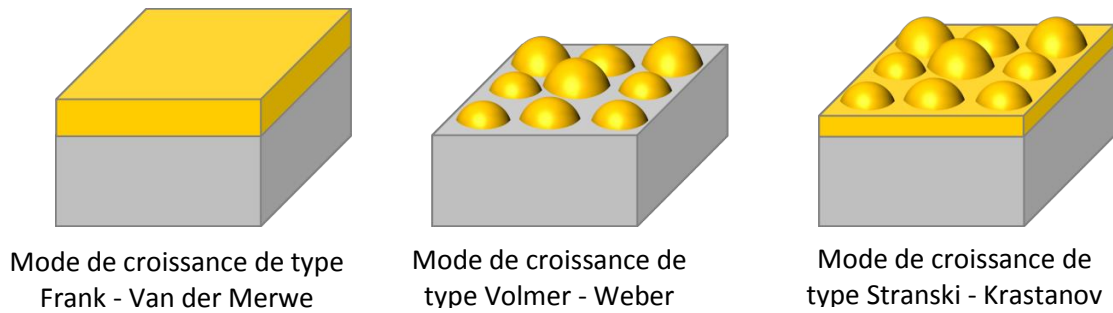


Figure II-2. Modèles thermodynamiques de croissance

- Si $\gamma_{\text{sub}} - \gamma_{\text{couche}} - \gamma_{\text{int}} > 0$, alors il faut fournir de l'énergie au système pour former des îlots. La croissance s'effectue de façon 2D monocouche après monocouche. Le mode de croissance est dit **Frank-van der Merwe**. Ce mode de croissance nécessite une température de substrat suffisante pour assurer la mobilité des adatoms en surface.
- Si $\gamma_{\text{sub}} - \gamma_{\text{couche}} - \gamma_{\text{int}} < 0$, alors la croissance tridimensionnelle est énergétiquement plus favorable. La croissance se fait par formation d'îlots 3D dès la première monocouche. Le mode de croissance est dit **Volmer-Weber**.
- Si $\gamma_{\text{sub}} - \gamma_{\text{couche}} - \gamma_{\text{int}} \sim 0$, la croissance se déroule suivant le mode Frank-van der Merwe jusqu'à une épaisseur critique, puis en îlots 3D. C'est un mode de croissance intermédiaire dit **Stranski-Krastanov**.

I.3. Hétéroépitaxie : les modes de relaxation et déformation

Dans le cas d'une hétéroépitaxie, en plus des énergies de surface (γ_{sub} , γ_{couche} , γ_{int}), il faut prendre en compte une énergie de contrainte qui s'accumule dans le système total, dont la cause est le désaccord de maille ε existant entre la couche déposée et le substrat, avec $\varepsilon = \frac{a_{\text{couche}} - a_{\text{sub}}}{a_{\text{sub}}}$ (a_{couche} et a_{sub} sont les paramètres de maille de la couche épitaxiée et du substrat, respectivement).

Dans le cas d'un fort désaccord de paramètre de maille entre la couche et le substrat (comme c'est le cas pour certains oxydes sur Si), des relations d'épitaxie indirecte peuvent être obtenues afin de minimiser l'énergie totale du système. Par exemple le SrTiO_3 s'épitaxie sur silicium via une rotation de sa maille à 45° .

Au début de la croissance, le film épitaxié adapte son paramètre de maille à celui du substrat : la croissance est dite pseudomorphique. Cela implique une déformation élastique de la maille du film déposé, engendrant la création de contraintes. La contrainte est dite de compression lorsque $a_{\text{couche}} > a_{\text{sub}}$ et en dilatation lorsque $a_{\text{couche}} < a_{\text{sub}}$.

Au fur et à mesure de la croissance le matériau épitaxié de façon pseudomorphique accumule de l'énergie due aux contraintes imposées par le substrat. Au-delà d'une certaine épaisseur critique h_c , l'énergie de contrainte devient telle qu'un phénomène de relaxation se déclenche pour permettre à la couche, par une distorsion de la maille, de tendre vers son paramètre de maille naturel. La relaxation peut se produire suivant deux processus distincts représentés sur la Figure II-3 :

- Relaxation élastique : des îlots cohérents dont la base possède le même paramètre de maille que la couche sous-jacente, sont formés sans l'intervention de dislocations. Ce mode de relaxation assure la continuité de la maille atomique.
- Relaxation plastique : des dislocations se forment dans la couche et produisent des ruptures dans la maille atomique, permettant ainsi l'adaptation du film au substrat. Ce mécanisme est irréversible.

Généralement, pour un faible désaccord de maille, le mode de relaxation plastique est favorisé énergétiquement tandis que le mode de relaxation élastique prédomine lorsque la contrainte est élevée.

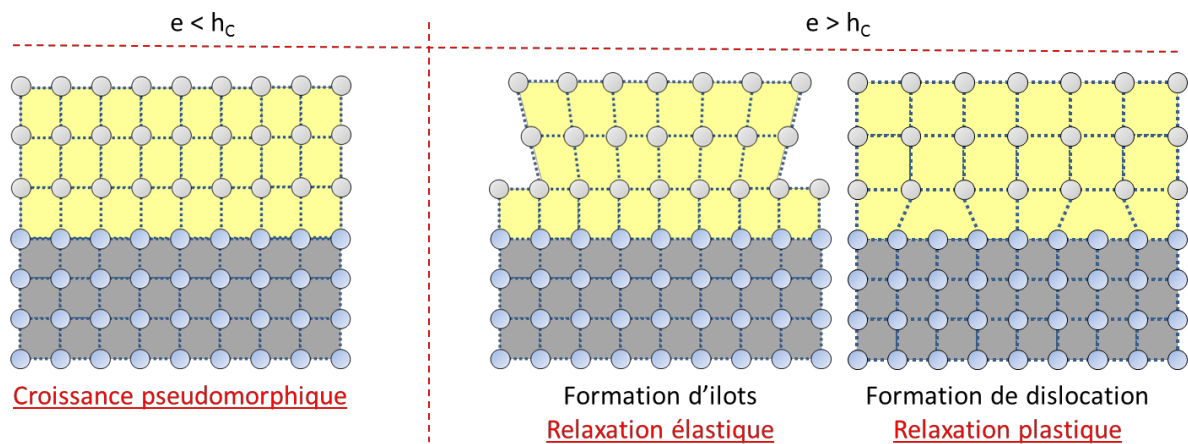


Figure II-3. Illustration des différents mécanismes de relaxation.

II. L'épitaxie par jets moléculaires

II.1. Introduction

L'épitaxie par jets moléculaires ou MBE en anglais (Molecular Beam Epitaxy) est une technique de croissance de couches minces cristallines développée au début des années 1970 par les laboratoires Bell pour l'élaboration de couches monocristallines semi-conductrices [3]-[4]. Depuis, le procédé s'est développé pour l'élaboration d'une large gamme de matériaux allant des oxydes aux semi-conducteurs en passant par les métaux.

Cette technique consiste à envoyer un faisceau d'atomes ou de molécules (jets moléculaires) sur une surface cristalline chauffée (substrat de silicium par exemple) dans un environnement ultravide. Les flux sont obtenus à l'aide de cellules à effusion (ou cellules de Knudsen) contenant les éléments à déposer chauffés à haute température pour permettre leur évaporation. Les flux des différents composés sont contrôlés par la température à laquelle sont portées les cellules. Des caches situés aux extrémités de chaque cellule permettent d'interrompre le flux en direction de l'échantillon. Le libre parcours moyen des espèces étant supérieur à la distance cellule-échantillon, aucune réaction chimique ou collision entre les atomes ne se produira avant leur interaction avec le substrat. On parle ainsi de croissance par jets moléculaires. L'échantillon est chauffé durant la croissance pour activer thermiquement la mobilité des atomes (ou adatoms) en surface.

La croissance MBE offre de nombreux avantages comparé aux autres techniques de dépôts telles que la pulvérisation ou l'ALD (Tableau II-1). Notamment, elle permet de contrôler finement la composition et l'épaisseur du dépôt (jusqu'à la fraction de monocouche) et de réaliser des films avec très peu de défauts structuraux. De plus, les conditions d'ultravide garantissent une pureté optimale du matériau déposé.

	Conformité	Pureté du matériau déposé	Défauts électriques	Contrôle de l'épaisseur	Grandes surfaces
Pulvérisation	◇	◇◇	■ ■	-	◇◇
Dépôt métal + Oxydation	◇	◇◇	◇	◇◇	◇
MOCVD	◇◇	◇	◇◇	◇◇	◇◇◇◇
ALD	◇◇◇	◇	◇◇	◇◇◇	◇◇◇◇
MBE	■ ■	◇◇◇	◇◇◇	◇◇	◇◇◇◇

Tableau II-1. Points forts et points faibles de différentes méthodes de dépôt d'oxydes (◇ = bien ■ = mauvais) – Tableau extrait de la référence [5].

Dans le cadre de notre étude, la MBE constitue la technique de choix pour le dépôt d'oxydes sur silicium. En effet elle permet l'obtention d'interfaces abruptes grâce à l'environnement ultravide et à un contrôle fin de la pression d'oxygène permettant de limiter la formation de SiO₂. Enfin, grâce au système d'analyse par diffraction RHEED, il est possible de contrôler *in situ* la morphologie et la cristallinité de la surface.

II.2. Description du réacteur MBE oxyde

Pour la croissance des couches d'oxyde nous avons utilisé un réacteur RIBER Compact21. Le réacteur est installé en salle blanche et connecté sous ultravide à un réacteur MBE III-V de type RIBER 32 ainsi qu'à un système d'analyse XPS (Figure II-4). Cet ensemble permet de réaliser des hétérostructures III-V / oxydes et de suivre l'état des surfaces et interfaces via des analyses chimiques XPS *in situ*. Le transfert des échantillons se fait via un système de chariot coulissant sur un rail et de cannes de transfert permettant d'accéder aux différents modules.

Le réacteur MBE est constitué de trois blocs qui sont : le sas d'introduction, le tube de transfert et la chambre de croissance.

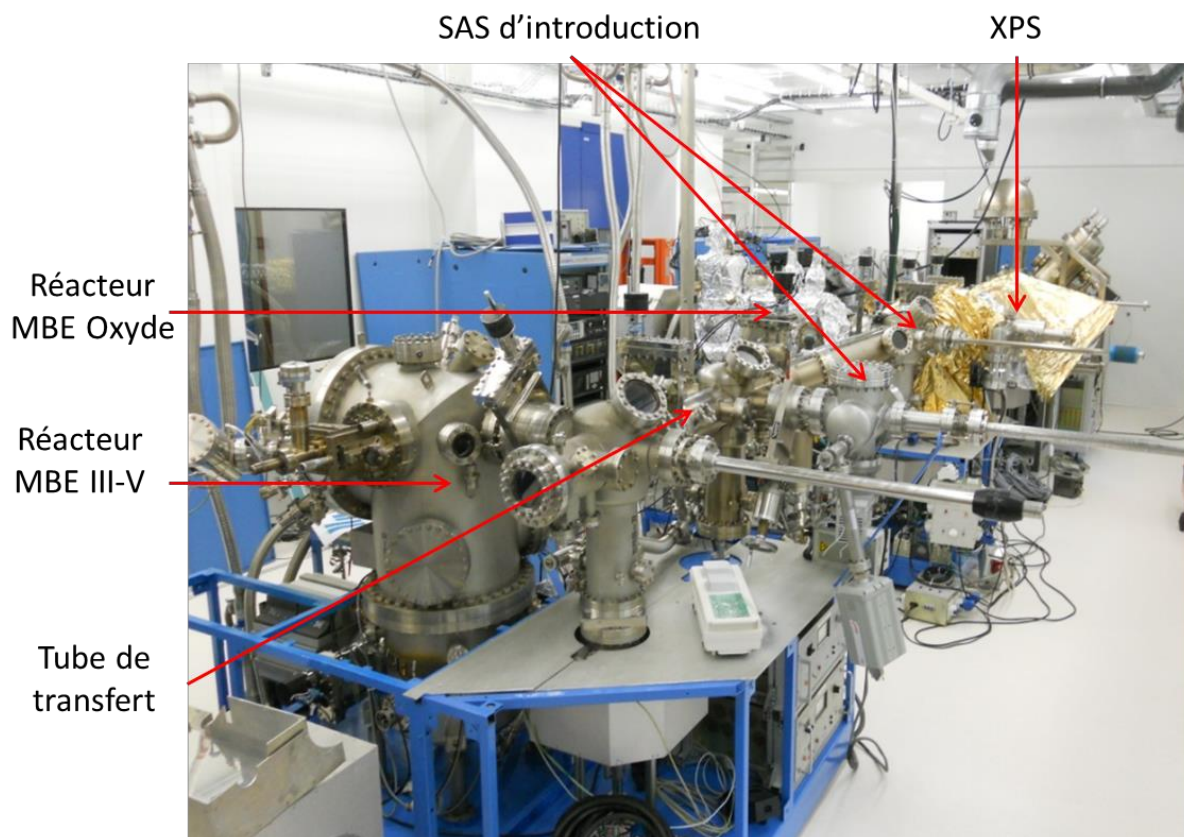


Figure II-4. Réacteur MBE III-V, réacteur MBE oxyde et XPS connectés sous ultravide

- **Le sas d'introduction** : Il permet l'introduction ou la sortie d'un porte échantillon de 2 pouces dans le système. Il est équipé d'une pompe turbomoléculaire permettant d'atteindre un vide de l'ordre de 10^{-6} – 10^{-7} Torr et d'un four permettant de dégazer les portes échantillons et les substrats.
- Lorsque la pression dans le sas d'introduction est suffisamment basse, l'échantillon est introduit dans **le tube de transfert** où le vide est plus poussé (de l'ordre de 10^{-8} – 10^{-9} Torr) grâce à un pompage ionique. Les échantillons peuvent y être stockés pour minimiser toute pollution en surface.
- Enfin l'échantillon est transféré dans **la chambre de croissance** où le vide est de l'ordre de 10^{-10} Torr grâce notamment à la présence d'un sublimateur de titane et de panneaux cryogéniques refroidis par azote liquide, permettant d'atteindre des vides très poussés.

II.2.1. La chambre de croissance

La chambre illustrée sur la Figure II-5, est équipée de cellules à effusion et d'un canon à électrons, d'un manipulateur, d'une cellule oxygène, d'une jauge ionique et d'une balance à quartz pour calibrer les flux et d'un système d'analyse par diffraction RHEED que nous décrirons plus loin. Enfin, un pyromètre et un thermocouple permettent de mesurer la température de l'échantillon.

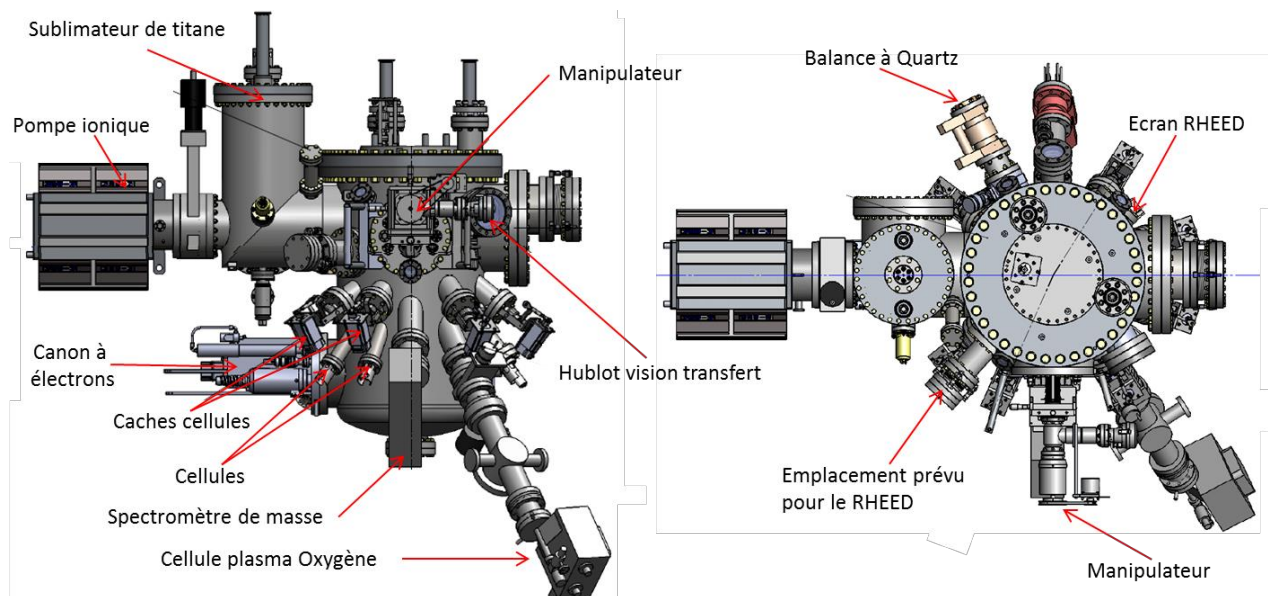


Figure II-5. Vue latérale (à gauche) et de dessus (à droite) du Compact 21 Oxyde.

- **cellules à effusion** : La croissance épitaxiale peut être réalisée à partir de cellules à effusion de type Knudsen, contenant les éléments métalliques à évaporer issus de matériaux solides de très haute pureté. La chambre de croissance dispose de 8 emplacements de cellule. Des caches sont situés entre chaque cellule et le substrat ainsi

qu'un cache principal qui masque toutes les cellules. Ceux-ci permettent d'interrompre les flux des éléments et d'arrêter la croissance très rapidement. Deux types de croissance sont possibles : soit les caches sont ouverts simultanément et les éléments sont déposés en même temps sur la surface, soit les caches sont ouverts alternativement et une succession de plans atomiques est réalisée (par exemple BaO, puis TiO₂). Dans ce travail, les croissances ont été réalisées par co-déposition des éléments.

Les flux émis sont mesurés par une **jauge de type Bayard-Alpert** (« Jauge Flux »), qui fonctionne sur le principe d'ionisation des éléments. Les espèces arrivant sur la jauge sont chauffées par un filament et ainsi ionisées, puis collectées sous forme d'un courant électrique. la valeur donnée ne correspond pas à une mesure directe du flux en atomes/cm², mais à une pression équivalente à un flux.

Des cellules à effusion ont été utilisées pour évaporer le baryum et le strontium. Pour le titane, les dépôts ont démarré avec un canon à électrons (cf. paragraphe suivant) puis une cellule à effusion a été utilisée lorsque le bâti a été équipé d'une cellule adaptée pour le titane.

- **canon à électrons** : Il permet d'évaporer les éléments et matériaux très réfractaires comme le titane grâce à l'action d'un flux d'électrons accéléré et focalisé sur la surface cible. Nous avons utilisé le canon à électrons en début de la thèse, pour évaporer une charge métallique de titane contenue dans un creuset. Lors de l'impact entre le flux d'électrons et la charge, la majeure partie de l'énergie cinétique des électrons est convertie en chaleur et des températures supérieures à 3000 °C sont atteintes. Les flux de titane émanant du canon sont cependant très instables : la charge de Ti n'étant pas complètement fondue, sa forme n'est pas régulière et évolue au cours du temps ce qui entraîne des variations de flux comme cela est illustré sur la Figure II-6. Il est donc indispensable de contrôler le flux en temps réel en utilisant une balance à quartz (QCM) ou un spectromètre de masse.

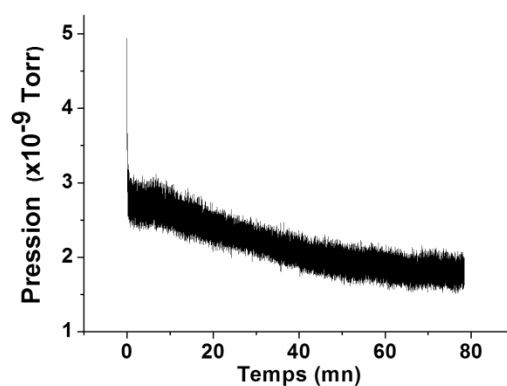


Figure II-6. Évolution du flux de Ti évaporé au canon mesurée au spectromètre de masse en fonction du temps. Figure extraite de la thèse de L. Louahadj [6].

- **Manipulateur** : il est constitué d'un porte-substrat chauffant tournant en PBN adapté pour des échantillons allant jusqu'à 2 pouces. Sa température, dont la valeur maximale avoisine les 900°C, est mesurée à l'aide d'un thermocouple situé à l'arrière du four ou d'un pyromètre infrarouge situé dans la partie basse du bâti. Il contient également la **jauge bayad-Alpert** utilisée pour mesurer les flux. Elle est placée à 180° de l'échantillon, et peut être positionnée en face des flux grâce à un système de rotation.
- **cellule oxygène** : Elle est composée d'une préchambre alimentée par la ligne d'oxygène et équipée d'un pompage différentiel. Une vanne papillon permet de contrôler la pression d'oxygène envoyée dans le réacteur (de quelque 10^{-9} Torr à 10^{-5} Torr). Une antenne RF permet de créer un plasma d'oxygène.
- **balance à quartz** : elle est utilisée pour mesurer les flux, en particulier ceux des matériaux évaporés avec le canon à électrons. Lorsque les éléments issus des cellules se déposent sur le cristal oscillant, la variation de masse induit un changement de la fréquence de résonance du quartz, et après introduction de la densité du matériau déposée dans l'appareil de mesure, une épaisseur peut être déterminée.

II.2.2. Modifications de la chambre de croissance au cours de la thèse

Au cours du travail de thèse, la chambre de croissance MBE a subi plusieurs modifications notamment avec l'introduction d'une cellule à effusion pour le titane et le test de nouvelles cellules Ba et Sr (Figure II-8). L'optimisation du bâti MBE a fait l'objet de la thèse de L. Louahadj [6].

➤ Insertion d'une cellule à effusion pour évaporer le titane :

Au début de ma thèse, nous avons utilisé le canon à électrons pour évaporer le titane car nous ne disposions pas de cellule à effusion. Les flux étant relativement instables, il était alors nécessaire de les réajuster plusieurs fois au cours d'une journée de manipulation. Lorsque le réacteur a été équipé d'une cellule à effusion pour le titane (avec creuset en tungstène), nous avons préféré utiliser celle-ci car le flux est stable sur une journée (il suffit de l'ajuster en début de journée de manipulation). De plus, le flux est également relativement stable dans le temps et est fonction de la température de la cellule comme cela est visible sur la Figure II-7.

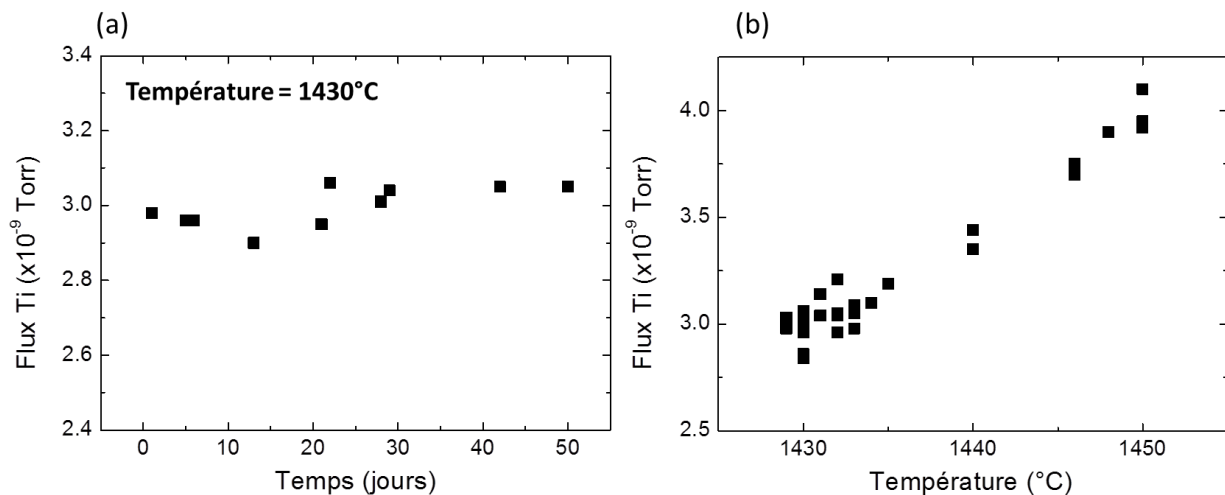


Figure II-7. (a) Stabilité du flux de titane sur une période de 50 jours (b) variation du flux en fonction de la température sur 90 jours.

➤ Test de nouvelles cellules à effusion Sr et Ba :

Dans notre réacteur, nous avons utilisé des cellules à effusion double zone, dites DZMM, développées par RIBER pour le strontium et le baryum. Ces cellules permettent de limiter l'oxydation des matériaux sensibles, tels que Ba et Sr, grâce à l'utilisation d'un capuchon percé inséré dans le creuset. Afin d'éviter la condensation et le bouchage des capuchons, deux zones de chauffage, l'une en bas de la cellule près de la charge et l'autre en haut du creuset, sont maintenues à des températures différentes avec un écart fixe.

Ces cellules ont été testées sur notre bâti MBE. Le diamètre des orifices percés dans les capuchons étaient initialement de 3 mm pour le Sr et 2 mm pour le Ba. Malheureusement un phénomène de condensation du Sr et Ba sur les capuchons a rapidement été constaté conduisant au bouchage du capuchon. Les orifices ont alors été augmentés de quelques millimètres mais cela n'a pas permis d'améliorer la situation. Il a alors été décidé de travailler en retirant les capuchons des cellules de Ba et Sr ce qui n'est pas optimal pour ces éléments, sensibles à l'oxygène.

Les cellules double zone ont par la suite été renvoyées à Riber afin d'améliorer leur design et de remédier au problème de bouchage des capuchons notamment en améliorant la thermique du système (augmenter la différence de température entre la zone basse et haute de la cellule qui était alors de 100°C).

En attendant de recevoir les nouvelles cellules, nous avons évaporé le Ba et Sr en utilisant des cellules standards présentes sur l'ancien réacteur oxyde.

Les nouvelles cellules DZMM (DZMM2) ont été reçues et installées sur le bâti en septembre 2014 sans les capuchons, qui nous ont été livrés plus tard. L'écart de température (ΔT) entre la zone basse et haute est alors de l'ordre de 100°C pour la cellule Ba. Lors de la remise en

place des capuchons, ce ΔT a été augmenté à 300°C afin de limiter la condensation. Toutefois, malgré les améliorations apportées sur les cellules et le fort ΔT , le phénomène de condensation et de bouchage des capuchons s'est reproduit. Cela nous a contraints à enlever les capuchons une nouvelle fois. Actuellement, les cellules de Ba et Sr sont toujours sans capuchon, ce qui les rend sensibles à l'oxydation lors de l'introduction d'oxygène dans la chambre.

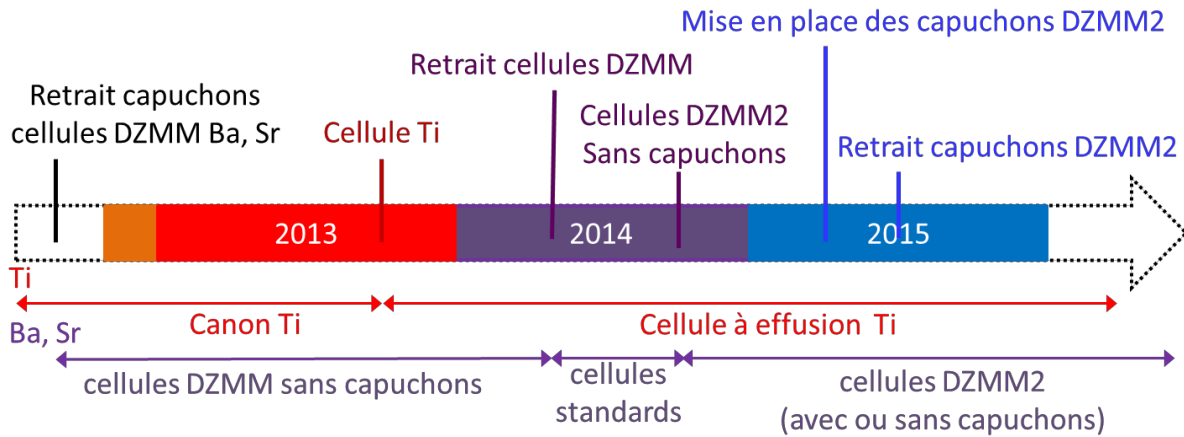


Figure II-8. Modifications apportées sur le bâti MBE au cours de la thèse.

Malgré leur sensibilité à l'oxydation, les cellules DZMM utilisées sans capuchons sont relativement stables sur une journée ou quelques jours. Cependant, au cours du temps, il faut augmenter la température des cellules pour conserver un flux constant comme cela est présenté sur la Figure II-9 pour la cellule de baryum DZMM2. Il en va de même pour la cellule Sr.

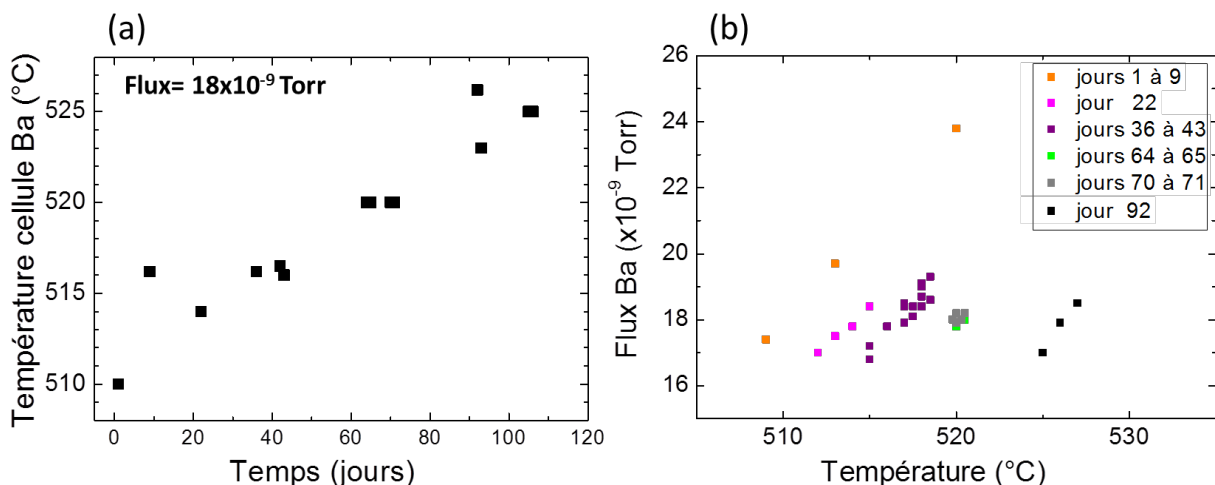


Figure II-9. (a) Evolution de la température de la cellule Ba DZMM2 sans capuchon pour maintenir un flux constant de 18×10^{-9} Torr au cours du temps (sur 106 jours). (b) Flux de Ba en fonction de la température et du temps, mesuré sur 92 jours. La température indiquée est celle du bas de la cellule.

Lors des différentes modifications dans la chambre de croissance, nous avons constaté des déviations de flux. Il est donc impératif après chaque ouverture du bâti MBE de recalculer les rapports de stœchiométrie Sr/Ti et Ba/Ti permettant d'obtenir des couches SrTiO₃ et BaTiO₃ cristallines avec une composition stœchiométrique (ou proche de la stœchiométrie). Nous expliquerons dans le chapitre III, comment ces rapports ont été déterminés avec l'exemple du BaTiO₃.

II.3. La diffraction RHEED

II.3.1. Principe

La diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED) est une technique non destructive permettant de déterminer la structure cristalline de la surface et de contrôler *in situ* son évolution durant la croissance.

Le système est constitué d'un faisceau d'électrons accéléré sous une haute tension (25 à 30 kV) dirigé sur la surface de l'échantillon avec un angle d'incidence rasante de 1° à 3° qui permet de sonder les premiers plans atomiques (Figure II-10). Les faisceaux réfléchis et diffractés sont collectés sur un écran phosphorescent situé en vis-à-vis du canon à électrons et le cliché de diffraction est enregistré par une caméra CCD. Ce cliché correspond à l'intersection de la sphère d'Ewald avec le réseau réciproque de la surface. Il permet d'extraire diverses informations telles que : la morphologie et la cristallinité de la surface, la vitesse et le mode de croissance ou encore les paramètres de maille de la surface.

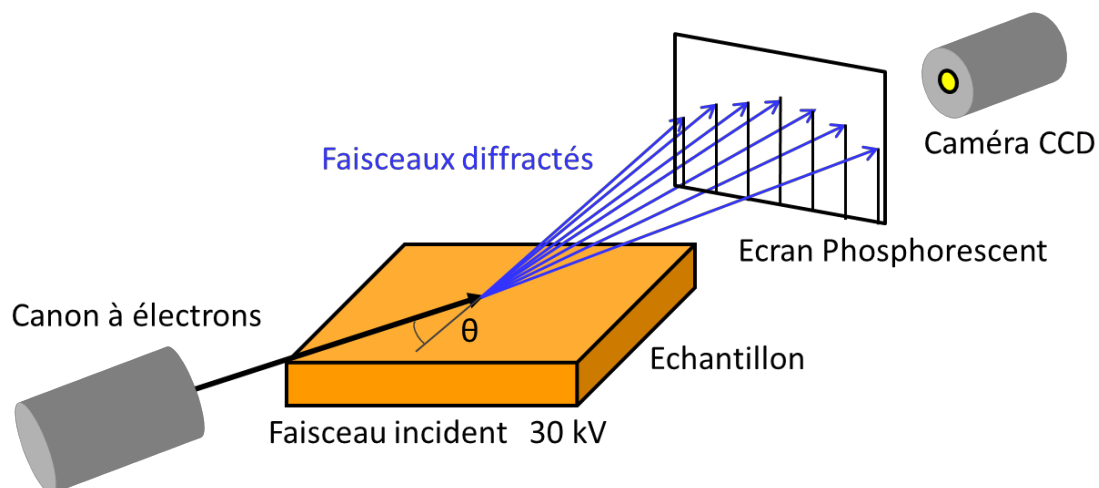


Figure II-10. Schéma de la diffraction RHEED. La figure de diffraction observée sur l'écran correspond à l'intersection du réseau réciproque de la surface avec la sphère d'Ewald.

II.3.2. Diagrammes RHEED

Le réseau réciproque d'un cristal est un réseau tridimensionnel de points (Figure II-11). Dans le cas d'une surface, on obtient un réseau bidimensionnel de tiges semi-infinies. Dans le cas idéal d'une surface parfaitement 2D, les tiges de diffractions sont infiniment fines, et l'épaisseur de la sphère d'Ewald est nulle ; l'intersection de la sphère d'Ewald avec le réseau réciproque de la surface donne des taches infiniment fines réparties sur un anneau.

Dans le cas réel, la sphère d'Ewald possède une épaisseur non nulle induite par la dispersion en énergie des électrons. De plus, le désordre structural de la surface (présence de défauts et de marches) provoque un élargissement des tiges du réseau réciproque. L'intersection entre les tiges et la sphère ne se fait plus de façon ponctuelle ce qui induit, dans le cas d'une surface 2D lisse une figure de diffraction non plus constituée de points mais de raies parallèles. Si la surface est très lisse des zones de Laue sont présentes sur le diagramme et apparaissent sous la forme de taches formant des arcs de cercle.

Lorsque la surface est 3D (rugueuse), la diffraction est obtenue en transmission à travers les îlots et la figure de diffraction est alors constituée de taches, appelées taches de Bragg. L'observation d'anneaux de diffraction indiquera la formation d'une structure polycristalline, de manière analogue à un diagramme de diffraction de poudres. Enfin, dans le cas d'une couche amorphe, on observera un simple halo uniforme, caractéristique de la disparition de toute périodicité.

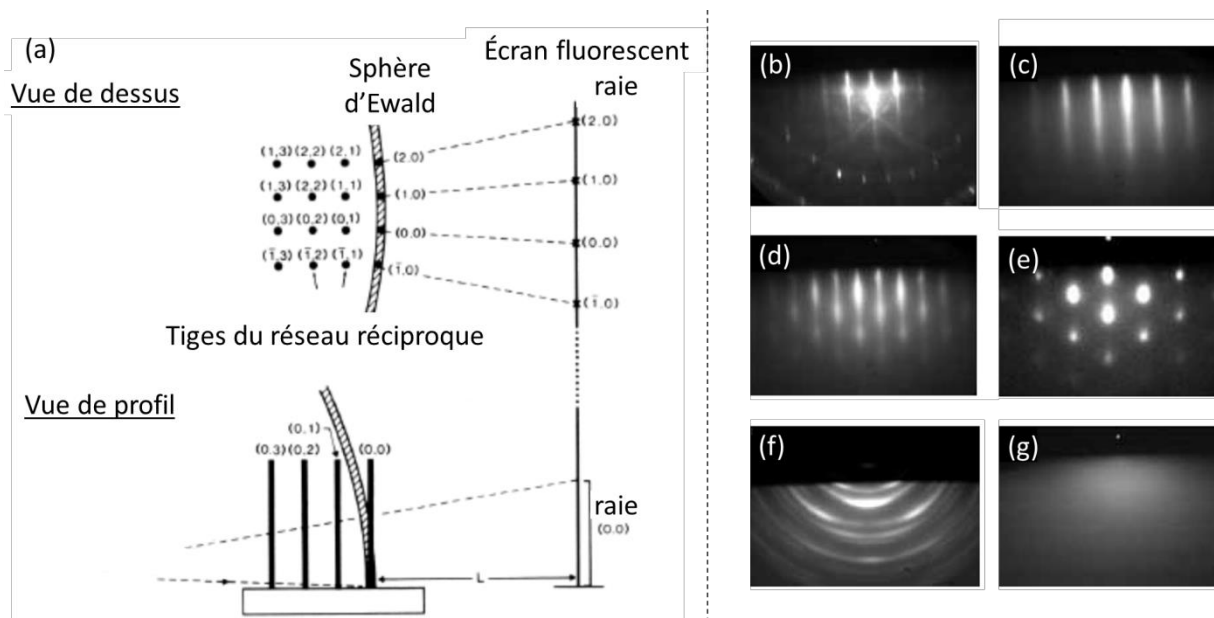


Figure II-11. (a) Schéma représentant l'intersection de la sphère d'Ewald avec le réseau réciproque de la surface dans le cas réel – Figure extraite de la référence [8] (b-g) Diagrammes de diffraction pour une surface (b) 2D très lisse, (c) 2D lisse, (d) 2D rugueuse, (e) 3D, (f) polycristalline et (g) amorphe.

II.3.3. Paramètres de maille

A partir du cliché RHEED, il est également possible d'obtenir des renseignements sur les paramètres cristallins. En effet, l'écartement entre les lignes est inversement proportionnel au paramètre de maille de surface du réseau sondé. Lorsque la surface est rugueuse, on a aussi accès à l'écartement des plans selon la direction de croissance à partir de l'écart entre les taches de diffraction correspondantes.

II.3.4. Vitesse de croissance

Les oscillations de l'intensité du faisceau diffracté durant une croissance couche par couche sont une autre particularité du RHEED. Le changement de morphologie de la surface alternant entre des couches planes et des stades intermédiaires plus rugueux provoque une variation d'intensité du faisceau diffracté (Figure II-12). Avant le dépôt, la surface est lisse et sa réflectivité est maximale. Lorsqu'une fraction de monocouche est déposée, les îlots de hauteur atomique qui recouvrent la surface diffusent une partie des électrons : l'intensité chute puis passe par un minimum pour un taux de couverture d'une demi-monocouche. Lorsqu'une monocouche est entièrement déposée, l'intensité du RHEED retrouve un maximum. Une période correspond donc à la croissance d'une monocouche atomique. La mesure des oscillations du RHEED au cours du temps permet, par conséquent, de contrôler la vitesse de croissance et l'épaisseur des couches déposées.

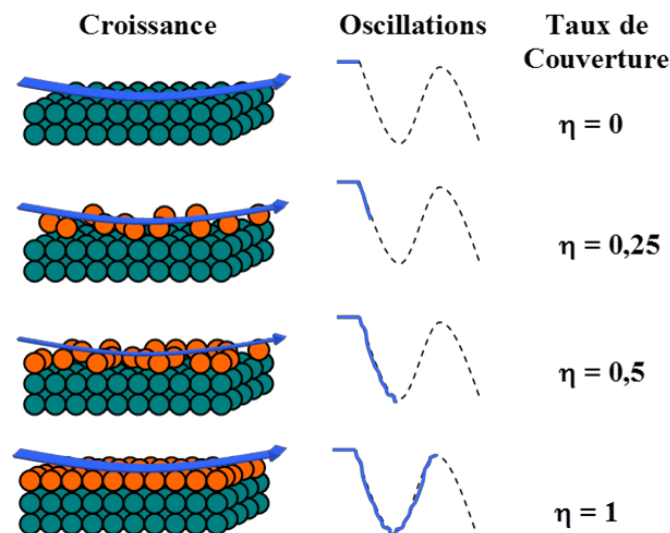


Figure II-12. Variation de l'intensité du RHEED en fonction du taux de couverture – Figure extraite de la référence [6].

III. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX ou XRD pour X-ray diffraction) est une technique de caractérisation qui permet d'obtenir des informations sur la structure cristalline des matériaux. Elle est complémentaire au RHEED car elle permet d'analyser les couches en surface et en profondeur. La taille typique du faisceau utilisé est de 1 cm x 50 μm , et sa longueur de pénétration est de quelques dizaines de microns. C'est une méthode non destructive qui ne nécessite pas de préparation de l'échantillon. Au cours de cette thèse, nous avons utilisé les mesures XRD pour déterminer les paramètres de maille des films déposés ainsi que leur épaisseur via des mesures de réflectométrie des rayons X.

III.1. Principe

La diffraction des rayons X est une technique qui consiste à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ (généralement comprise entre 0.5 et 2.5 \AA) sur l'échantillon avec un angle d'incidence θ par rapport à la surface. Lorsque les rayons X entrent en contact avec la matière, ils sont diffusés par chacun des atomes de la cible. Ces rayons X diffusés interfèrent entre eux pour former une figure de diffraction sur le détecteur. Dans les cristaux, les atomes sont ordonnés et les interférences vont être constructives sous certaines conditions, appelées conditions de Bragg (Figure II-13) obtenues lorsque l'équation suivante est satisfaite :

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

avec n l'ordre de diffraction (nombre entier), λ la longueur d'onde du faisceau incident (nm), d la distance entre les plans réticulaires du réseau cristallin (nm) et θ l'angle d'incidence des rayons X par rapport à la surface de l'échantillon ($^\circ$).

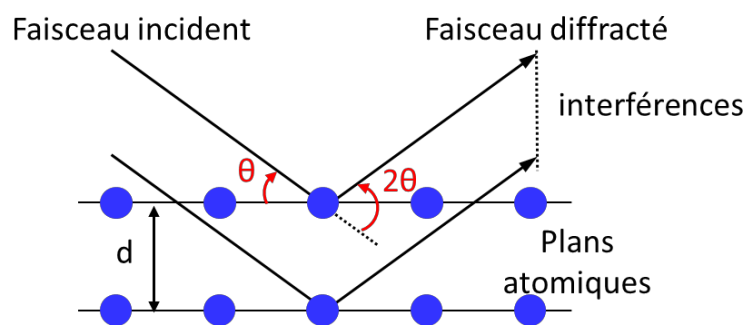


Figure II-13. Illustration des conditions de Bragg.

III.2. Diffractomètre de l'INL

L'INL est équipé d'un diffractomètre 4 cercles Smartlab Rigaku (Figure II-14). Les rayons X sont produits dans une source à anode tournante. L'anode est en cuivre, elle produit une onde correspondant à la raie K-alpha du cuivre ($\lambda = 1.5418\text{\AA}$). Le rayonnement est focalisé à l'aide d'une optique haute résolution. Dans nos études nous avons utilisé un monochromateur composé de deux fentes de Ge(220).

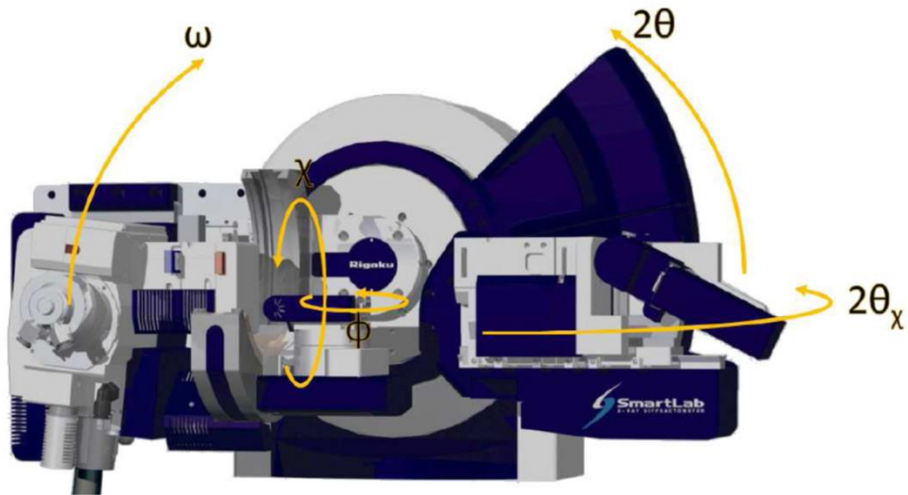


Figure II-14. Illustration du diffractomètre Smartlab Rigaku.

III.3. Analyse des diagrammes obtenus

Les diagrammes de diffraction RX, ou « diffractogrammes », sont obtenus en mesurant l'intensité du faisceau diffracté en fonction de l'angle de déviation. Des mesures hors plan $2\theta-\omega$ (Figure II-15a) et dans le plan $2\theta_x-\phi$ (Figure II-15b) ont été réalisées afin d'extraire les paramètres de maille des films analysés.

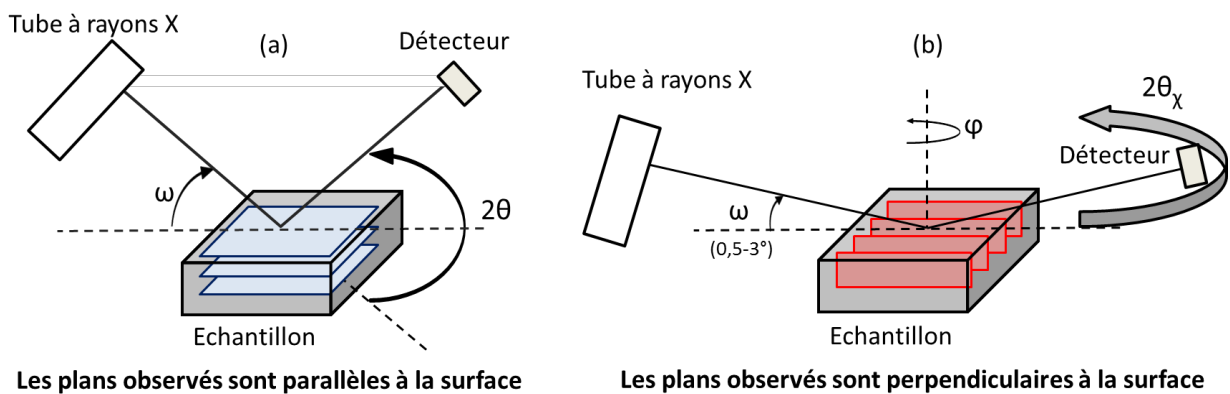


Figure II-15. Configuration de la mesure hors plan $2\theta-\omega$ (a) et de la mesure dans le plan $2\theta_x-\phi$ (b).

- *Mesures XRD hors plan (mode $2\theta-\omega$)*

Dans la configuration $2\theta-\omega$, l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayons X bougent symétriquement comme représenté sur la Figure II-15a. Le diagramme de diffraction représente l'intensité mesurée par le détecteur en fonction de la valeur de $2\theta-\omega$ (variant dans cette thèse de 20° à 80°). Un signal (raie ou pic de diffraction) apparaît sur ce diagramme aux positions $2\theta-\omega$ où la condition de Bragg est remplie pour les séries de plans parallèles à la surface d'un monocristal, ou des grains d'un polycristal.

- *Mesures XRD dans le plan (mode $2\theta_\chi-\varphi$)*

Le Smartlab Rigaku offre la possibilité d'effectuer des mesures dans le plan en imposant un angle d'incidence ω fixe entre 0 et 3° (0.35° dans notre étude). Ainsi le faisceau incident mais aussi le faisceau diffracté sont quasi parallèles à la surface. Le détecteur de rayons X et l'échantillon bougent simultanément selon les angles $2\theta_\chi$ et φ respectivement (Figure II-15b). Le diagramme de diffraction est obtenu en mesurant l'intensité diffractée en fonction de la valeur de $2\theta_\chi-\varphi$. Cette technique permet de mesurer les plans perpendiculaires à la surface et ainsi d'extraire les valeurs des paramètres de maille dans le plan. La pénétration du faisceau est cependant limitée en profondeur, en théorie à 100nm. En pratique, il devient difficile d'observer le substrat pour des films d'épaisseur supérieure à 30-40 nm. Les épaisseurs totales des films étudiés au cours de thèse sont inférieures ou égales à 20 nm, ce qui nous a permis de visualiser le pic de diffraction du substrat pour tous les films.

- *Diagrammes de diffraction*

Les diagrammes de diffraction obtenus sont recalés par rapport à la raie théorique du silicium 004 pour la mesure hors plan ($2\theta= 69.1302^\circ$) et 220 ($2\theta= 47.3022^\circ$) pour la mesure dans le plan. Afin d'extraire précisément les positions des pics de diffraction du BaTiO_3 , ceux-ci ont été ajustés par une fonction pseudo-Voigt (Figure II-16), qui est le produit de convolution d'une fonction gaussienne et d'une fonction lorentzienne. Connaissant la valeur de l'angle correspondant au pic de diffraction, il est facile d'accéder à la valeur du paramètre de maille par la relation de Bragg, précédemment évoquée. En théorie, les pics de diffraction devraient être des pics de Dirac. L'élargissement s'explique par le fait que le matériau n'est pas parfait et possède des domaines cohérents (grains) légèrement désorientés les uns par rapport aux autres, c'est ce qu'on appelle la mosaïcité. De plus il existe également une contribution instrumentale expliquant l'élargissement des pics.

Afin de déterminer la mosaïcité des films, qui nous renseigne sur la distribution spatiale du paramètre de maille et donc sur la qualité du film, des mesures ω -scan (rocking curves) hors

plan et φ -scan dans le plan ont été réalisées. Elles consistent à fixer le détecteur à un angle 2θ (ou $2\theta_\chi$ pour la mesure dans le plan) d'une réflexion hkl donnée, et de faire tourner l'échantillon autour de l'axe ω (ou φ pour la mesure dans le plan).

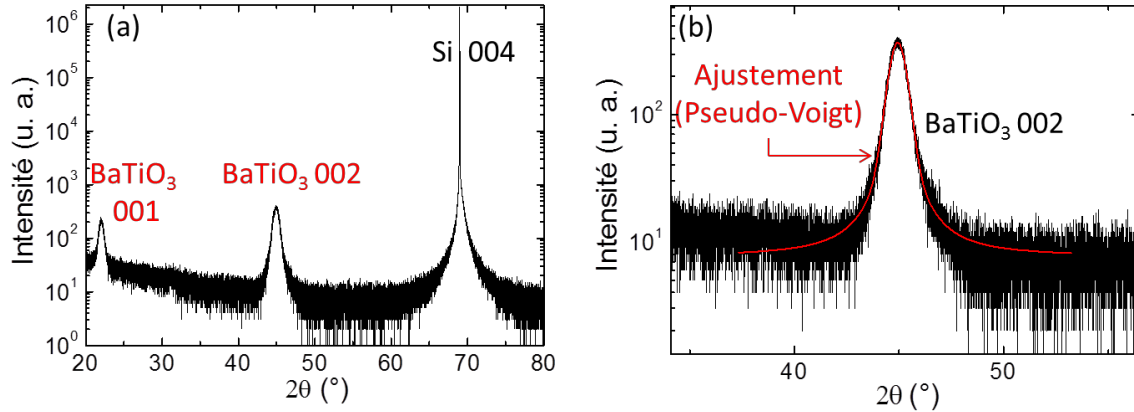


Figure II-16. (a) Exemple de diagramme de diffraction hors plan obtenu pour une couche de BaTiO_3 de 20 nm déposée sur SrTiO_3/Si (b) Zoom sur le pic 002 du BaTiO_3 : la courbe rouge représente la fonction pseudo-Voigt utilisée pour ajuster le pic expérimental.

III.4. Mesures de réflectivité

La réflectivité (ou réflectométrie) de rayons X (XRR pour X-Ray Reflectivity) est une technique d'analyse non destructive qui permet d'obtenir l'épaisseur (jusqu'à quelques angström), la rugosité et la densité d'une couche mince (cristalline ou amorphe) ou de multicouches. Pour cela, les rayons X arrivent sous incidence rasante (ω allant de 0° à 8°) et sont entièrement réfléchis pour des angles inférieurs à l'angle critique ω_c . Pour $\omega > \omega_c$, une partie du faisceau pénètre dans l'échantillon et l'intensité de la réflexion diminue.

Les différentes informations (épaisseur, densité, rugosité) sont extraites de la courbe de réflectivité en comparant une simulation (logiciel RCRRefSimW) avec le diagramme expérimental obtenu (Figure II-17). Cette méthode est très sensible aux paramètres initiaux injectés dans la simulation.

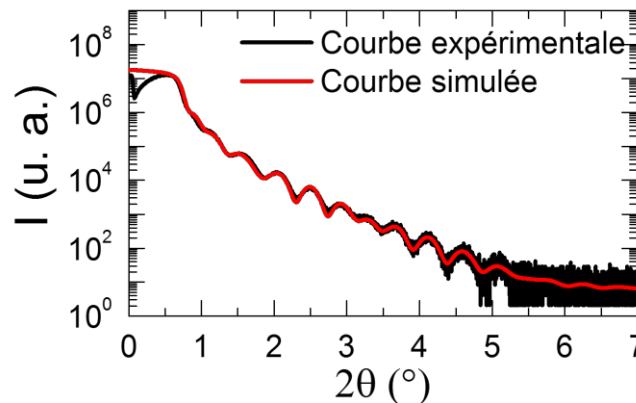


Figure II-17. Exemple de diagramme XRR obtenu pour une couche de BaTiO_3 de 20 nm déposée sur SrTiO_3/Si

IV. Microscopie électronique en transmission – Imagerie et méthodes avancées de caractérisation

La microscopie électronique en transmission (ou TEM pour Transmission Electron Microscopy) est une technique d'analyse permettant d'imager et d'étudier la matière à très petite échelle. L'échantillon doit être aminci (polissage mécanique ou préparation par sonde ionique focalisée) sous forme d'une lame mince (quelques nm à quelques dizaines de nm) pour le rendre transparent aux électrons. Les électrons, émis par un canon à électrons, sont accélérés par une haute tension, typiquement 100 à 300 KeV. Le faisceau d'électrons traverse ensuite un système optique composé généralement de deux lentilles appelées condenseurs et d'un diaphragme qui permet de le focaliser sur l'échantillon. A la traversée de l'échantillon, les électrons interagissent avec la matière de différentes manières, notamment par diffraction si l'échantillon observé est cristallin. A la sortie de l'échantillon, les électrons traversent la lentille objectif du microscope qui permet de former un diagramme de diffraction dans son plan focal image et une image agrandie dans son plan image. Il est ainsi possible d'observer avec un TEM l'espace direct (mode image) ou l'espace réciproque (mode diffraction) [9].

Dans le cadre de notre étude, cette technique a permis d'imager les empilements $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3/(\text{SiO}_2)/\text{Si}$ ou $\text{BaTiO}_3/\text{SiGe}$ avec la résolution atomique et d'en vérifier la structure par imagerie à haute résolution (HRTEM) ou imagerie en champ sombre annulaire à grand angle (HAADF). L'analyse des phases géométriques (GPA) à partir des images de structure atomique HRTEM ou HAADF a ensuite permis d'extraire les déformations locales et d'étudier la tétragonalité des films à l'échelle locale. Nous avons également analysé la composition des films de BaTiO_3 via des mesures de spectroscopie de perte d'énergie d'électrons (EELS).

Les échantillons ont été imagés et analysés par S. Schamm-Chardon du CEMES-CNRS à Toulouse et en collaboration avec César Magen du LMA-INA à Saragosse. Les mesures ont été réalisées sur deux microscopes modernes corrigés des aberrations sphériques : un microscope Hitachi HF-3300S (I2TEM-Toulouse) corrigé image pour les images HRTEM et un microscope FEI Titan Low-Base 60-300 (Saragosse) corrigé sonde pour les mesures HAADF et EELS en mode balayage (STEM : scanning transmission electron microscopy).

IV.1. Imagerie HRTEM et HAADF

Le principe de la microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM) consiste à former une image non pas avec un seul faisceau comme c'est le cas en

microscopie conventionnelle, mais avec plusieurs faisceaux interférant entre eux. Le contraste dans l'image résulte de la superposition cohérente des faisceaux transmis et diffractés. Les contrastes observés dans ce mode sont par conséquent principalement dus aux différences de phase de ces faisceaux, et l'on parle de contraste de phase. Un des intérêts de la haute résolution est que lorsque l'épaisseur de l'objet est très faible, le contraste observé est directement relié au potentiel projeté du cristal. Par ailleurs, grâce à la correction d'aberration sphérique, la structure atomique aux interfaces n'est plus entachée d'effets de délocalisation des contrastes et peut être interprétée. Sur un échantillon préparé en section transverse (aminé dans la direction perpendiculaire à l'interface film/substrat), les images HRTEM permettent donc d'extraire des informations sur l'organisation cristalline ainsi que les défauts (joints de grain, dislocations, etc).

Il est également possible de focaliser le faisceau d'électrons incident en une très petite sonde (angström) et de le faire balayer la surface de l'échantillon pour obtenir une image de structure atomique similaire à celle produite en HRTEM grâce à l'utilisation d'un détecteur annulaire permettant de recueillir uniquement les électrons diffusés à grand angle (HAADF). Ce mode d'utilisation est appelé HAADF-STEM.

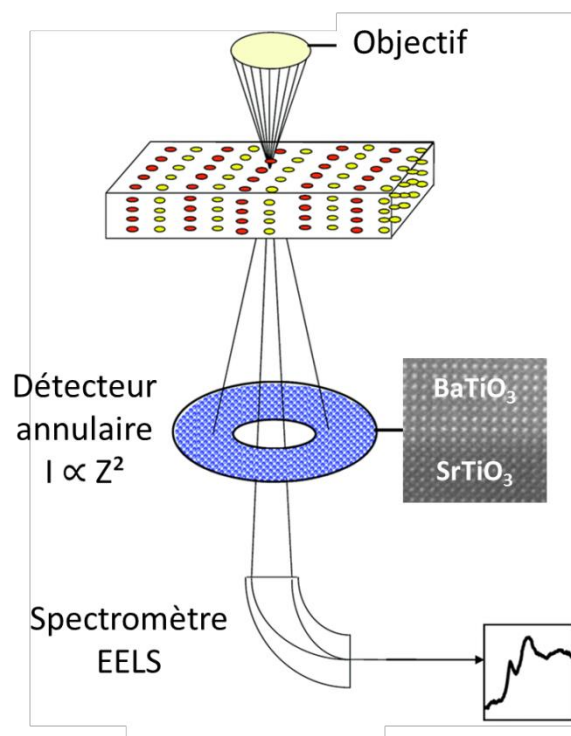


Figure II-18. Schéma de principe du mode et HAADF-STEM. Figure adaptée de la référence [10].

Dans ce mode, l'intensité dans l'image est directement proportionnelle au numéro atomique Z des éléments sondés. Elle suit en effet une loi en Z^α , α variant en fonction de la gamme d'angles de collecte des électrons sur le détecteur ; à très fort angle, on estime que

l'intensité est proportionnelle à environ Z^2 . La configuration annulaire du détecteur HAADF permet l'analyse EELS simultanée du faisceau transmis diffusé inélastiquement aux petits angles (Figure II-18). Les images HRTEM et HAADF-STEM d'un même échantillon sont montrées à la Figure II-19 à titre de comparaison.

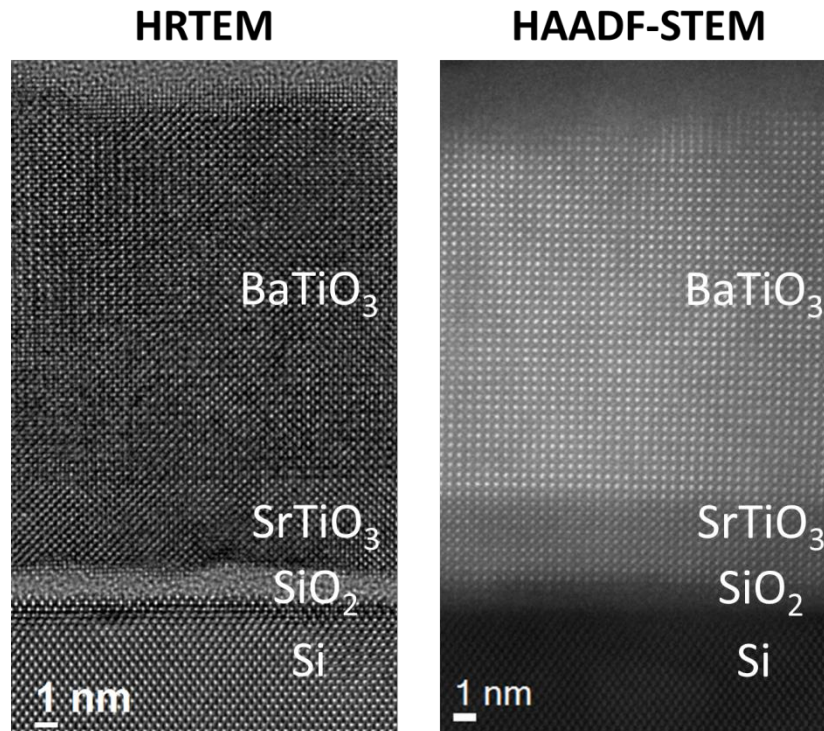


Figure II-19. Comparaison des images HRTEM (à gauche) et HAADF-STEM (à droite) d'un échantillon de BaTiO₃/SrTiO₃/Si préparé en section transverse.

IV.2. Paramètres cristallins locaux par analyse des phases géométriques (GPA)

L'analyse des phases géométriques ou GPA pour Geometrical Phase Analysis est une technique qui permet d'obtenir les déformations locales d'un matériau à partir des images de structure atomique.

Selon la théorie des phases géométriques, développée en 1998 par Hÿtch *et al.* [11] une image haute résolution peut être décomposée en une somme d'images de franges d'interférences. Chaque image est obtenue en isolant une réflexion de l'espace de Fourier (vecteur d'onde \vec{g}) à l'aide d'un masque fréquentiel. La taille du masque utilisé définit la résolution spatiale dans l'espace réel, 1.2 nm dans notre étude. Le calcul de la transformée de Fourier inverse (IFFT) permet d'obtenir une image filtrée ne contenant que la distribution d'intensité de la famille de plans diffractants considérée (Figure II-20).

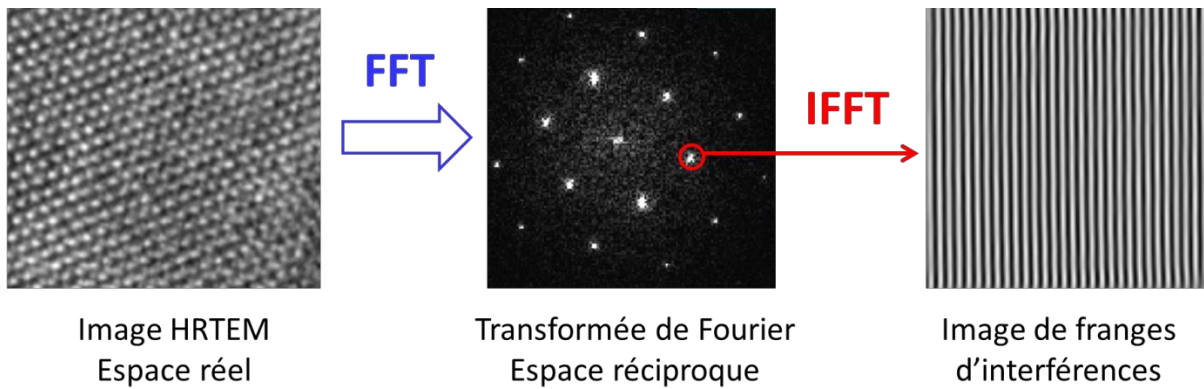


Figure II-20. Décomposition numérique d'une image en haute résolution, image de franges d'interférences.

L'analyse de la phase de l'image filtrée permet de mesurer des champs de déplacement dans un réseau cristallin par rapport à une référence. En pratique, il est nécessaire d'inclure dans l'image étudiée une région de référence située dans une zone sans contraintes et dont les paramètres de maille sont connus. Dans notre cas nous avons pris le substrat de silicium comme référence. Ainsi, en mesurant la phase géométrique du réseau cristallin suivant deux directions non colinéaires, il est possible de remonter aux déformations du cristal dans le plan de l'image, la déformation locale étant obtenue par dérivation de la phase. (Figure II-21).

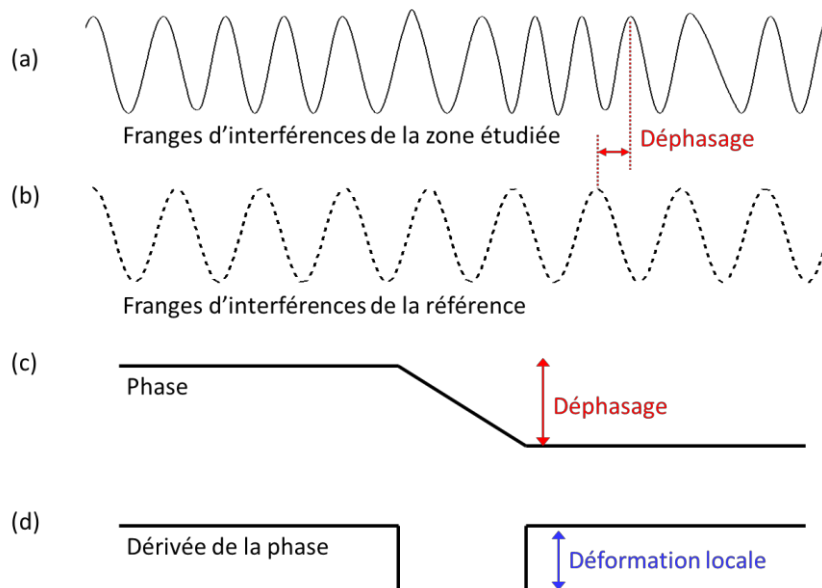


Figure II-21. Déplacements locaux dans l'image de franges d'interférences (a) en comparaison avec une référence (b) et déphasage enregistré entre les deux (c). La déformation locale est obtenue en dérivant la phase (d) – figure adaptée de la référence [12].

Nous avons reporté sur la Figure II-22, les cartographies de déformations dans le plan et hors plan d'une hétérostructure BaTiO₃/SrTiO₃/SiO₂/Si.

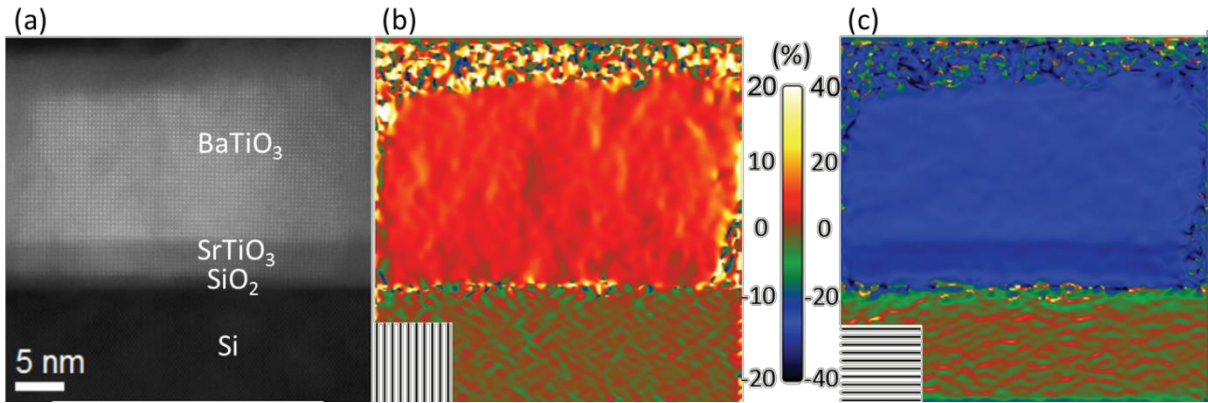


Figure II-22. Cartographies des déformations locales dans une hétérostructure $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$: (a) Image HAADF-STEM, (b) déformations dans le plan et (c) déformations hors plan.

A partir des valeurs de déformation locales ($d_{\text{BTO}}-d_{\text{Si}}/d_{\text{Si}}$) dans le plan et hors plan, nous avons pu calculer les paramètres de maille (d_{BTO}) de nos couches de BaTiO_3 épitaxiées sur silicium. Nous présentons sur la Figure II-23 un exemple de cartographie de paramètre de maille et les profils extraits en fonction de la distance à l'interface $\text{SrTiO}_3/\text{SiO}_2$.

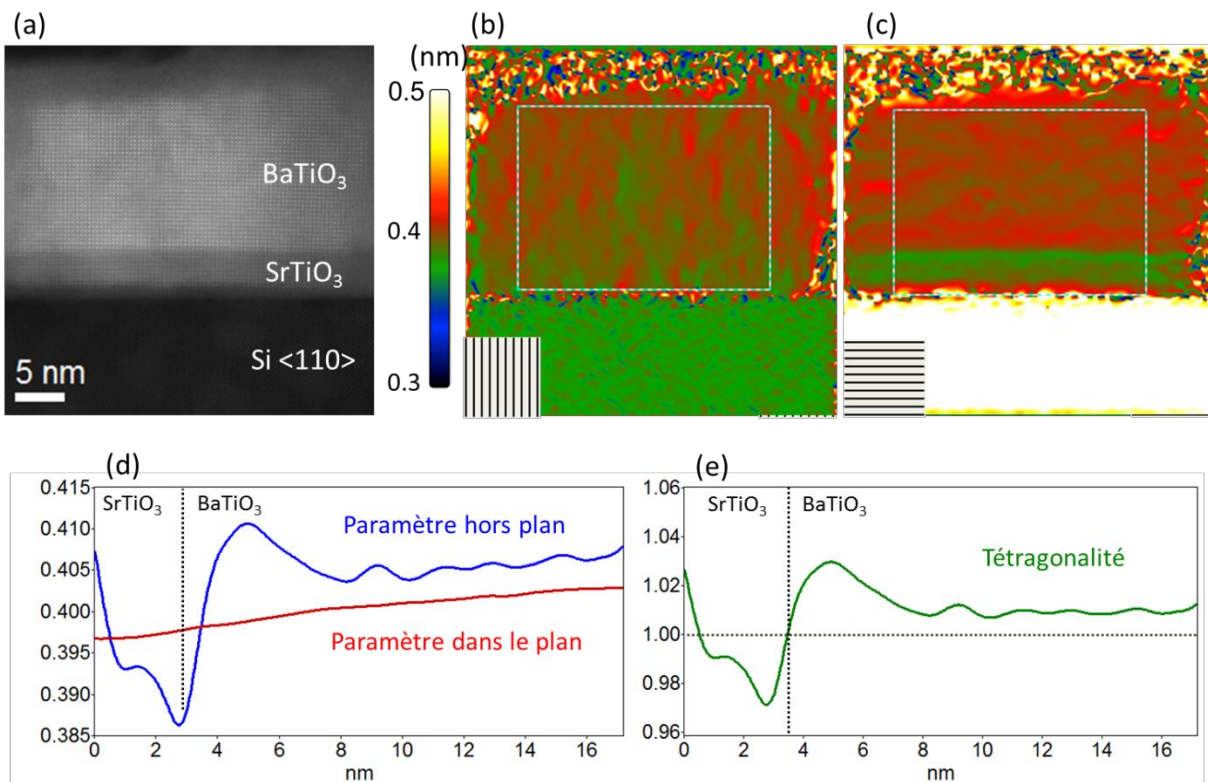
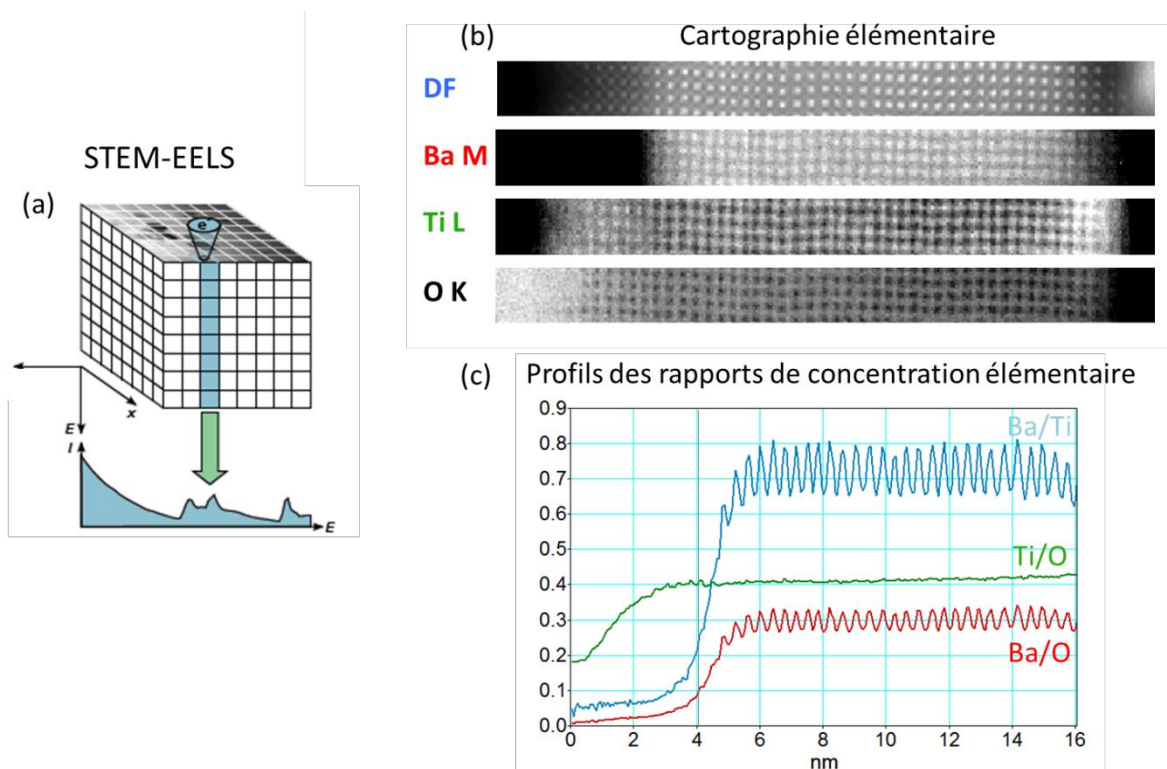


Figure II-23. Mesures des variations locales de paramètres de maille dans une hétérostructure $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$: (a) Image HAADF-STEM, (b) cartographie du paramètre de maille dans le plan, (c) cartographie du paramètre de maille hors plan, (d) profils des paramètres dans le plan et hors plan en fonction de la distance à l'interface $\text{SrTiO}_3/\text{SiO}_2$ (dédits des cartographies par sommation des intensités dans la direction parallèle à l'interface substrat/oxyde à l'intérieur du rectangle blanc reporté sur (b) et (c)) et (e) profil du rapport des paramètres hors plan et dans le plan définissant la tétragonalité.

IV.3. Spectroscopie de perte d'énergie d'électrons (EELS)

Cette technique d'analyse consiste à mesurer la perte d'énergie des électrons après qu'ils aient traversé l'échantillon. En effet, les électrons du faisceau cèdent une partie de leur énergie aux électrons des atomes constituant l'échantillon. Cette perte d'énergie est liée aux chocs inélastiques des électrons avec la matière. Les électrons sont ensuite dispersés dans un secteur magnétique puis collectés pour former le spectre de perte d'énergie d'électrons. Dans la région de pertes d'énergie élevées (supérieure à 50 eV), l'interaction principale est l'ionisation des atomes par le faisceau d'électrons. La perte d'énergie des électrons incidents est alors égale à l'énergie d'ionisation qui est une valeur caractéristique de la couche électronique de chaque atome. Ainsi, l'étude du spectre EELS permet d'identifier la nature des atomes présents dans la zone analysée puis, après un traitement quantitatif, d'estimer la composition élémentaire de l'échantillon analysé, notamment la concentration relative des divers éléments présents dans la couche [13]. L'expérience est réalisée en mode STEM, comme pour l'imagerie HAADF (Figure II-18), avec une résolution quasi-atomique (taille de la sonde). Typiquement, la sonde peut décrire une ligne allant du substrat de Si jusqu'à la surface de l'empilement $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ voire décrire une surface rectangulaire de l'empilement comme illustré à la Figure II-24.



La Microscopie électronique en transmission a été mise en œuvre notamment pour comprendre l'effet de la pression d'oxygène lors de la croissance MBE de BaTiO₃ sur Si (chapitre III) ainsi que la croissance de films BaTiO₃ sur substrat SiGe (chapitre V)

V. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X (ou XPS pour X-ray Photoelectron Spectroscopy) est une technique d'analyse de surface non destructive qui permet la détection de tous les éléments chimiques exceptés l'hydrogène et l'hélium. Elle est basée sur l'analyse de l'énergie cinétique des photoélectrons émis par un échantillon irradié par un faisceau de photons X [14]. La profondeur d'analyse est typiquement de l'ordre de quelques nanomètres (jusqu'à 10 nm).

Le principe de la photoémission est schématisé sur la Figure II-25. Lorsque l'échantillon est excité par une radiation électromagnétique X d'énergie $h\nu$ (proche de l'énergie d'ionisation des électrons de cœur du matériau à analyser), il émet des photoélectrons d'énergie cinétique E_C . L'énergie de liaison E_L de l'électron extrait des couches électroniques de cœur ou de valence de l'échantillon est alors donnée par la relation suivante :

$$E_L = h\nu - E_C$$

avec h la constante de Planck ($h = 6.626.10^{-34} \text{ m}^2.\text{kg}.\text{s}^{-1}$) et ν la fréquence (Hz).

Grâce à la sélectivité chimique de cette technique, il est possible d'identifier les différents éléments contenus dans le film. Le dosage de ces éléments est réalisé à partir de l'intensité intégrale du pic photoélectrique. De plus, il est possible d'obtenir des informations sur l'environnement chimique local des atomes. En effet, les niveaux électroniques de chaque atome dépendent de son environnement. Le décalage en énergie de l'énergie de liaison d'un atome donné (également appelé déplacement chimique) par rapport aux énergies tabulées permet de déterminer la nature des liaisons.

Le spectromètre XPS de l'INL est relié sous ultra vide au réacteur MBE oxyde ce qui nous a permis de réaliser des analyses *in situ* entre chaque étape de la croissance de BaTiO₃ sur SiGe (cf. chapitre V). Nous avons également utilisé l'XPS pour analyser les substrats de SiGe avant et après les étapes de préparation chimique du substrat. La source de photons X monochromatique du spectromètre est la raie Al K α à 1486.6 eV. Le pic de photoélectrons 2p (99.3 eV) du silicium a servi de référence pour toutes les énergies de liaison des spectres XPS. Les données expérimentales ont été traitées à l'aide du logiciel CasaXPS. L'ajustement

des pics a été réalisé en utilisant des fonctions de type Gauss-Lorentz, après soustraction du fond continu par la méthode de Shirley [15].

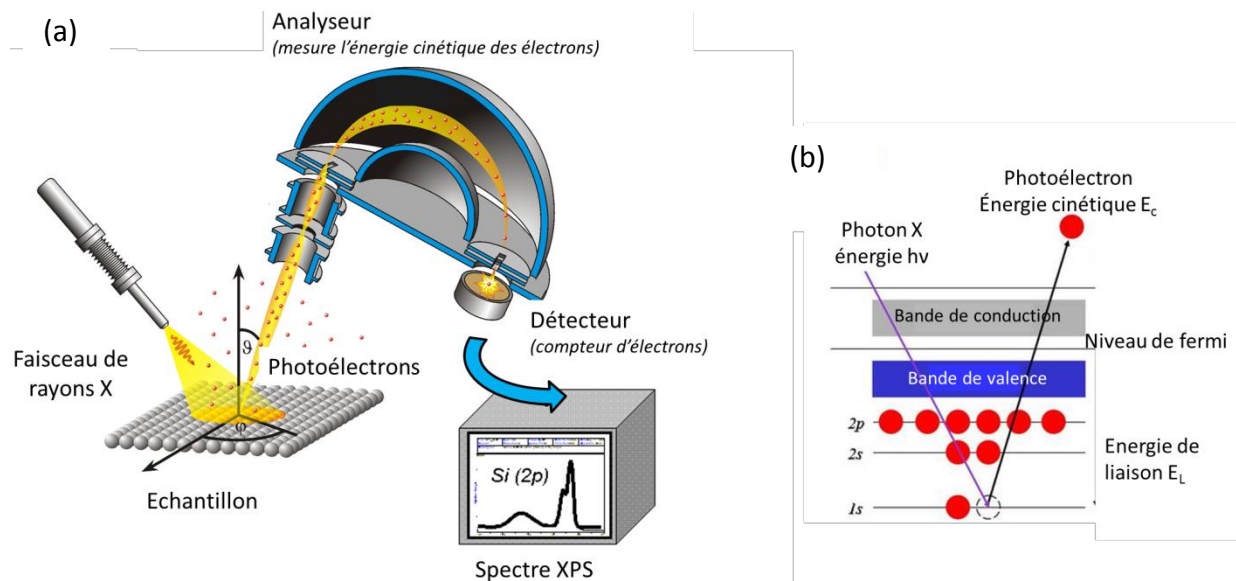


Figure II-25. (a) Représentation schématique des éléments d'un spectromètre de photoélectrons X – Figure extraite de la référence [16]. (b) schéma de principe de la photoémission.

VI. Microscopie à force piézoélectrique (PFM)

La microscopie à force piézoélectrique ou PFM pour Piezoresponse Force Microscopy est un mode d'utilisation du microscope à force atomique (AFM) qui permet d'étudier les domaines ferroélectriques d'un matériau à l'échelle nanométrique. Son principe repose sur l'effet piézoélectrique inverse : en appliquant une tension sur un matériau piézoélectrique, celui-ci se déforme. Une tension alternative est appliquée via une pointe conductrice, amenée en contact de l'échantillon. La réponse piézoélectrique est obtenue par la mesure de la déflexion du levier : suivant son signe il est possible de connaître l'orientation des domaines. La PFM peut s'opérer en mode imagerie pour la visualisation des domaines ferroélectriques ou bien en mode spectroscopique pour la mesure de cycles d'hystérésis locaux [17].

VI.1. PFM en mode imagerie

Le dispositif expérimental utilisé pour les mesures PFM est celui d'un AFM en mode contact avec une pointe conductrice. Une tension alternative est appliquée entre la pointe conductrice qui joue le rôle d'électrode supérieure et l'électrode inférieure : l'échantillon

piézoélectrique vibre alors à la même fréquence que la tension excitatrice. Les déformations du matériau sont transmises au système pointe-levier puis amplifiées et séparées de l'information topographique grâce à une détection synchrone. Le signal PFM ou signal « piézoréponse » extrait est de la forme $A \cos(\varphi)$, avec A l'amplitude de la piézoréponse et φ la différence de phase entre la tension alternative excitatrice et le signal PFM enregistré avec la détection synchrone. L'amplitude de la piézoréponse est proportionnelle au coefficient piézoélectrique effectif du matériau et la phase φ permet de déterminer la direction et le sens de la polarisation du domaine ferroélectrique étudié. Lorsque $\varphi=0^\circ$, la tension excitatrice et le signal PFM sont en phase, la polarisation du matériau est perpendiculaire à la surface et orientée dans la même direction que la tension appliquée. Quand $\varphi=180^\circ$, les deux signaux sont en opposition de phase, la polarisation est perpendiculaire à la surface et orientée dans la direction opposée à la tension appliquée (Figure II-26).

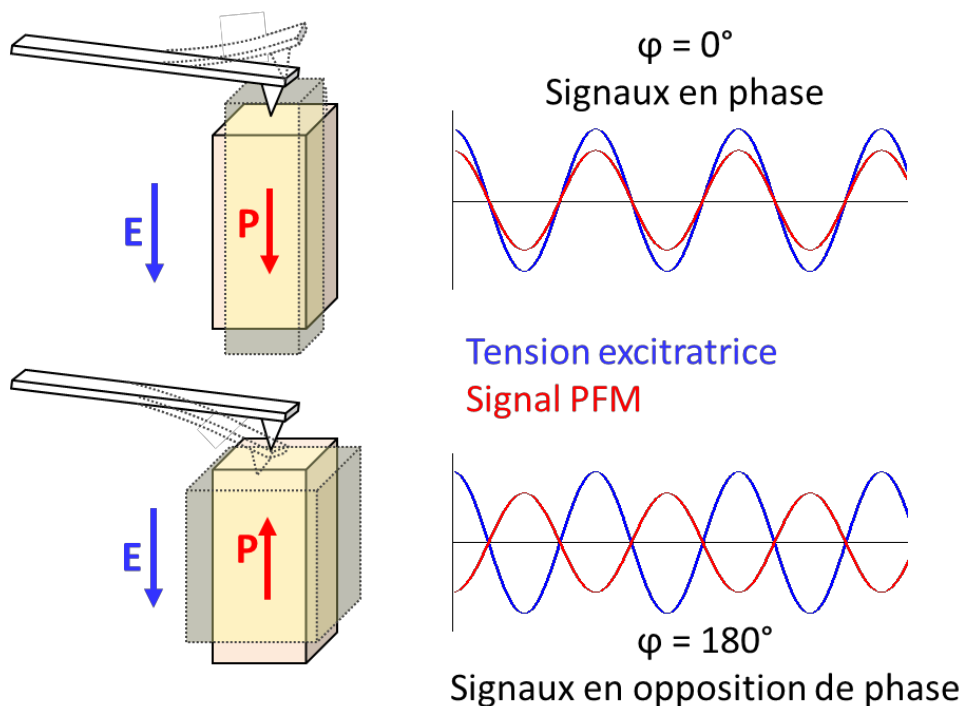


Figure II-26. Schéma illustrant la réponse PFM lorsque $\varphi=0^\circ$ et $\varphi=180^\circ$.

Dans le cas où φ est compris entre 0° et 180° , la polarisation est dirigée dans une direction différente de la normale à la surface de l'échantillon. La déformation des domaines ferroélectriques peut être verticale et/ou latérale. Pour établir une cartographie complète des domaines sondés, il est nécessaire d'enregistrer le signal PFM hors plan (vertical PFM : VPFM) mais aussi dans le plan (latéral PFM : LPFM).

Dans ce travail de thèse nous nous sommes limités à des mesures VPFM puisque notre objectif est d'obtenir une polarisation perpendiculaire à la surface dans les films de BaTiO₃ étudiés.

VI.2. PFM en mode spectroscopique

Les mesures PFM peuvent s'effectuer en mode spectroscopique ce qui permet d'enregistrer des cycles d'hystérésis locaux mettant en évidence le caractère ferroélectrique du domaine sondé. Contrairement aux mesures de cycles macroscopiques, la mesure est très locale (quelques dizaines de nanomètres carrés) et permet de cibler une zone bien précise (grain, cristallite, domaine). La mesure s'effectue en positionnant la pointe en un point fixe de l'échantillon. Une tension continue (ou tension d'écriture) d'amplitude croissante puis décroissante est appliquée (soit par palier, soit de façon continue) entre la pointe et l'électrode inférieure, ce qui engendre le basculement de la polarisation du domaine situé sous la pointe. Une tension alternative excitatrice ou tension de lecture permet ensuite de mesurer la piézoréponse pour chaque tension de lecture appliquée. Les cycles peuvent être mesurés de deux façons : mesure en champ ou mesure rémanente.

Cycles en champ :

Un cycle hystérésis en champ est obtenu en appliquant une tension triangulaire sur la pointe. La tension est découpée en une série de paliers d'une durée prédéfinie et à la fin desquels la tension de lecture (tension alternative) est ajoutée pour acquérir le signal PFM. La tension est constamment maintenue pendant la mesure de l'état ferroélectrique. Le profil de tension appliqué pour les mesures en champ est schématisé sur la Figure II-27a.

Cycles rémanents :

Les cycles rémanents fournissent une mesure de la polarisation rémanente du matériau. Pour ce faire, des trains d'impulsions d'amplitude croissante sont appliqués sur l'échantillon et la mesure PFM est faite après la fin de chaque impulsion de tension, après un temps de pause. Le profil de tension appliqué est rappelé sur la Figure II-27b.

Les cycles piézoréponse obtenus par ces deux procédures sont différents : après le basculement de la polarisation, la piézoréponse atteint un état de saturation dans le cas de la mesure rémanente tandis qu'elle continue d'augmenter linéairement dans le cas de la mesure en champ.

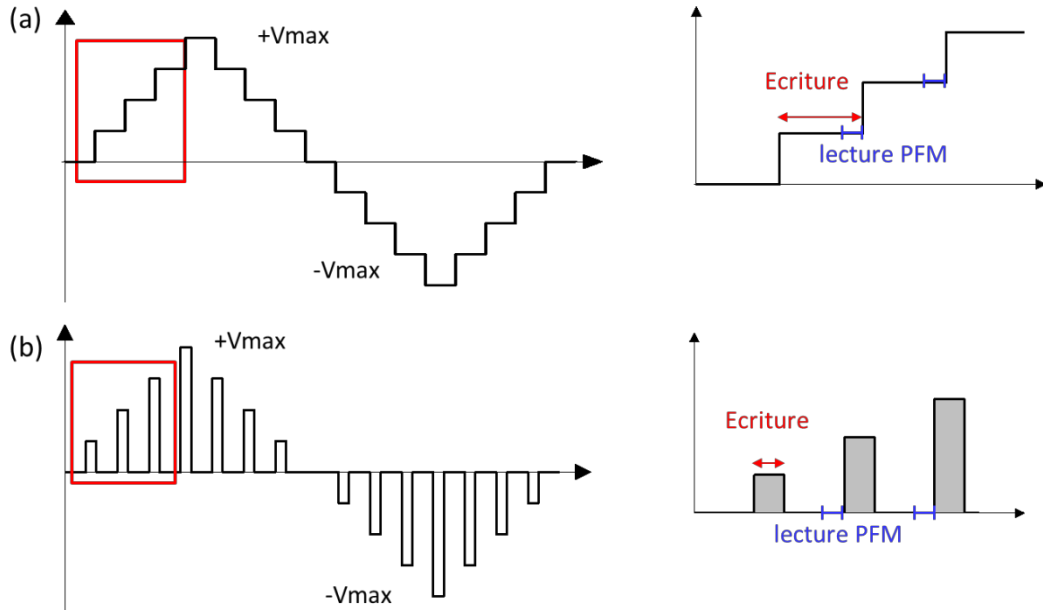


Figure II-27. Profils de la tension appliquée sur l'échantillon lors de la mesure de cycles d'hystérésis : (a) en champ et (b) rémanente.

Dans la suite de ce travail, nous présenterons uniquement les cycles piézoréponse rémanents pour lesquels l'absence de tension continue pendant la lecture PFM limite les interactions électrostatiques pointe-surface. Nous présentons sur la Figure II-28 un exemple de cycle d'amplitude et de phase obtenus pour une couche de 20 nm de BaTiO₃ sur SrTiO₃(~4 nm) /Si.

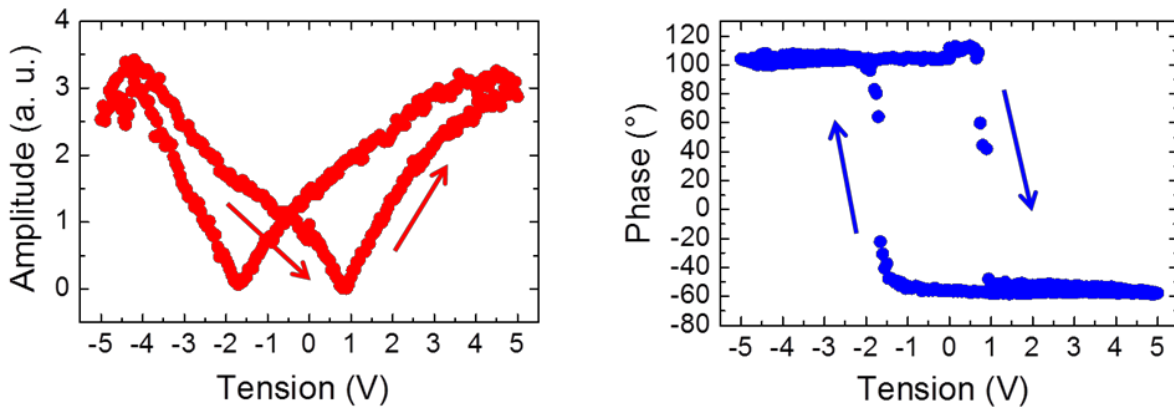


Figure II-28. Cycles d'hystérésis de l'amplitude (à gauche) et de la phase (à droite) en fonction de la tension appliquée pour un échantillon de 20 nm de BaTiO₃/SrTiO₃/Si. Les flèches indiquent le sens de la polarisation.

VI.3. Band Excitation PFM

Lors de mesures PFM conventionnelles, la réponse PFM est mesurée à une fréquence constante déterminée par l'utilisateur. Les variations topographiques au sein de l'échantillon analysé engendrent généralement une modification de la fréquence de résonance du système pointe-échantillon. En travaillant à une fréquence fixe, la réponse PFM enregistrée

est alors fortement corrélée aux reliefs topographiques et ce d'autant plus que la fréquence est proche de la résonance où le signal PFM est maximal [18],[19]. Une solution peut alors être de travailler à une fréquence éloignée de la résonance. Toutefois, en s'éloignant de la résonance, le signal PFM devient beaucoup plus faible et la mesure plus bruitée, ce qui n'est pas adapté pour les matériaux ayant une faible réponse piézoélectrique ou les couches très minces.

En 2007, Jesse *et al.* ont développé une technique permettant de travailler non pas à une seule fréquence mais sur une bande de fréquence englobant la fréquence de résonance. Cette technique, dénommée « Band Excitation », permet d'extraire un signal PFM avec une meilleure résolution tout en s'affranchissant des effets de topographie [20].

Principe de la Band Excitation :

La pointe est excitée en utilisant un signal qui couvre une bande de fréquence centrée autour de la fréquence de résonance et la réponse du levier est enregistrée pour toutes les fréquences de la bande grâce à un système d'acquisition de données grande vitesse. La mesure permet ainsi d'obtenir la piézoréponse en fonction de la fréquence en tous points de la zone analysée et donc de déterminer la fréquence de résonance de chaque point de la zone sondée. Pour cela, il faut veiller à ce que la fréquence de résonance soit toujours contenue dans la bande de fréquence choisie. En fonction du type d'échantillon, il faudra alors adapter la largeur de la bande : bande large pour les échantillons très rugueux (grosses variations de la fréquence de résonance) et bande fine pour les échantillons lisses. Le principe de la Band Excitation est représenté sur la Figure II-29.

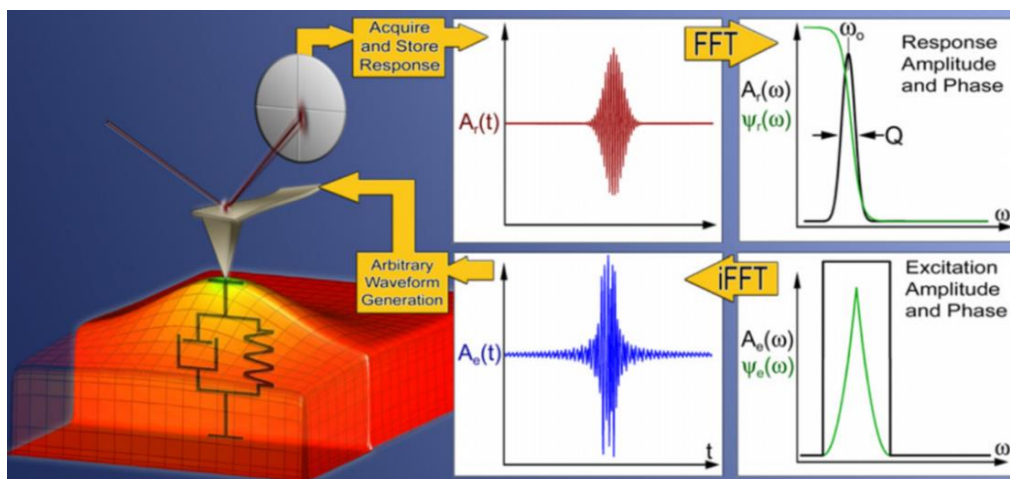


Figure II-29. Principe de la BE-PFM – Figure extraite de la référence [20]. Le signal d'excitation est généré numériquement pour avoir une amplitude et une phase prédéfinie dans la fenêtre de fréquence choisie. La réponse du levier est détectée et une transformée de Fourier est appliquée pour chaque pixel de l'image. La piézoréponse permet d'accéder à l'amplitude et la phase pour chaque fréquence de la bande en tous points de la zone sondée.

De la même façon que pour le PFM classique, la BE-PFM permet de travailler en mode imagerie ou spectroscopique. Le mode imagerie permet de cartographier l'amplitude et la phase à la fréquence de résonance en tous points de la surface sondée, ce qui permet de s'affranchir des effets de topographie. La fréquence de résonance ainsi que le facteur de qualité Q du levier qui donne des informations sur la dissipation électromécanique à la jonction pointe-surface peuvent également être cartographiés.

Les mesures spectroscopiques de cycles d'hystérésis piézoréponse sont réalisées de la même façon qu'en PFM classique, à la différence que la tension de lecture PFM alternative est remplacée par un signal BE centré sur la fréquence de résonance du levier. Les cycles piézoréponse peuvent donc être mesurés à la fréquence de résonance en tous points. Cette méthode est appelée **BEPS pour Band excitation piezoresponse force spectroscopy [21]** ; son principe est schématisé sur la Figure II-30. Généralement les mesures BEPS sont réalisées sur une grille de points ce qui permet de cartographier la piézoréponse et également de moyennner la réponse sur la surface étudiée.

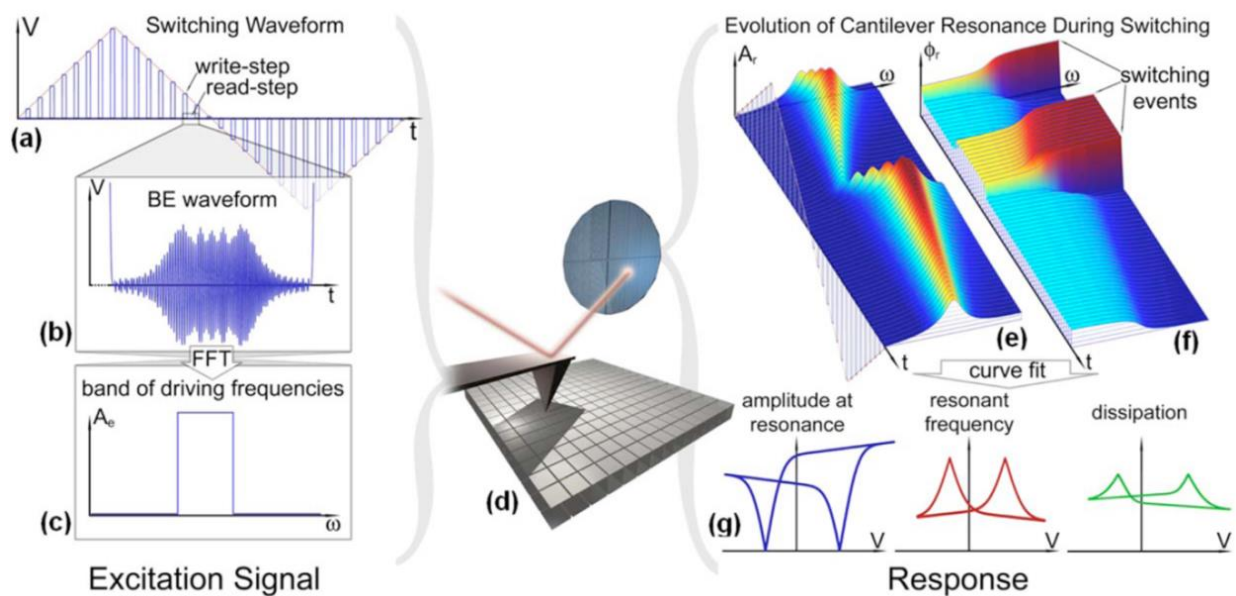


Figure II-30. Acquisition et traitement des données lors de la mesure BEPS - Figure adaptée de la référence [21]. Le basculement de la polarisation est induit par l'application de trains de tension continue d'amplitude croissante (a). La piézoréponse est mesurée en excitant le levier par un signal BE centré sur la fréquence de résonance (b-c). Les cycles d'hystérésis sont mesurés selon une grille de points (d) générant ainsi un ensemble de donnée 4D spatialement résolues (e-f). La réponse à la résonance (amplitude, phase) ainsi que le facteur de qualité sont extraits en fonction de la tension de lecture appliquée (g).

VI.4. Mesures PFM dans les films de BaTiO₃

Les mesures PFM ont été réalisées sur deux microscopes différents : un NT-MDT Ntegra situé à l'INL et un Cypher (Asylum Research) au centre de recherche américain ORNL (Oak Ridge National Laboratory).

Les mesures à l'INL ont été réalisées par PFM conventionnel (simple fréquence) en se plaçant à une fréquence proche de la résonance du système pointe-échantillon afin de maximiser la réponse PFM et en appliquant une tension de lecture V_{ac} de 0.5V ou 1V. Nous avons utilisé des pointes dont la constante de raideur est de 3N/m. Pour les expériences de PFM en mode imagerie, des domaines ont préalablement été créés en appliquant une tension continue supérieure à la tension coercitive du matériau sur des zones de quelques micromètres carrés. Afin de pouvoir observer le basculement de la polarisation nous avons polarisé des zones carrées comme cela est représenté sur la Figure II-31 : un premier carré polarisé avec une tension V_{DC} puis à l'intérieur de celui-ci un deuxième carré de plus petite taille polarisé avec la tension inverse $-V_{DC}$ et parfois un 3ème carré plus petit polarisé avec une tension V_{DC} . Typiquement les zones polarisées sont de taille comprise entre 2×2 et $8 \times 8 \mu\text{m}^2$.

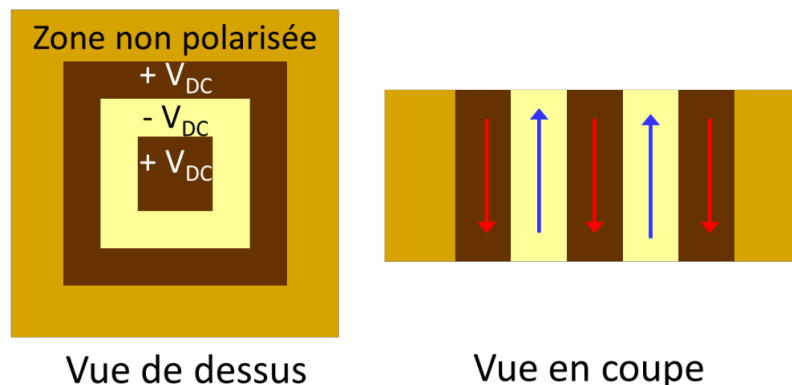


Figure II-31. Illustration représentant la création de domaines réalisée préalablement à la mesure PFM en appliquant des tensions continues de polarités inverses sur des zones de tailles décroissantes.

Ensuite une image PFM classique en mode vertical a été enregistrée en englobant les zones préalablement polarisées. En théorie, les domaines dont la polarisation est verticale, mais orientée dans deux directions opposées vibrent avec une différence de phase φ de 180° . Si l'amplitude de la polarisation est la même, alors l'image d'amplitude doit être homogène entre les domaines. Toutefois, en réalité, les différences de phase mesurées entre deux domaines opposés peuvent légèrement différer des 180° théorique comme nous le verrons dans le chapitre IV.

Les mesures à l'ONRL ont été réalisées dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe de S. V. Kalinin. Les images PFM (amplitude, phase) ont été réalisées principalement en simple fréquence en se plaçant proche de la fréquence de résonance. Les cycles d'hystérésis ont été réalisés en BEPS. Comme pour les mesures à l'INL, nous avons utilisé des pointes dont la constante de raideur est de 3N/m.

VII. Références bibliographiques

- [1] M. L. Royer, "*Recherches expérimentales sur l'épitaxie ou orientation mutuelle de cristaux d'espèces différentes*", Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr. 51, 7 (1928).
- [2] G. Delhaye, "*Oxydes cristallins à haute permittivité diélectrique épitaxiés sur silicium : SrO et SrTiO₃*", thèse INL (2006).
- [3] A.Y. Cho, "*Film Deposition by Molecular Beam Techniques*", J. Vac. Sci. Tech. 8, S31, (1971).
- [4] A.Y. Cho, J.R. Arthur, "*Molecular beam epitaxy*", Prog. Solid State Chem. 10, 157 (1975).
- [5] J. Robertson, "*High dielectric constant gate oxides for metal oxide Si transistors*", Rep. Prog. Phys. 69, 327 (2006).
- [6] L. Louahadj, "*Développement de l'épitaxie par jet moléculaire d'oxydes fonctionnels sur silicium*", Thèse INL (2014).
- [7] M. Birkholz, "*Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*", Wiley VCH (2006).
- [8] A. J. Cho, "*The technology and Physics of molecular beam epitaxy*", Springer (1985).
- [9] David B. Williams C. Barry Carter, "*Transmission Electron Microscopy*", Springer (2009).
- [10] K. Sohlberg, T. J. Pennycook, W. Zhou, S. J. Pennycook, "*Insights into the physical chemistry of materials from advances in HAADF-STEM*", Phys. Chem. Chem. Phys. 17, 3982 (2015).
- [11] M.J. Hÿtch, E. Snoeck, R. Kilaas, "*Quantitative measurement of displacement and strain fields from HREM micrographs*", Ultramicroscopy 74, 131 (1998)
- [12] M. Korytov, "*Quantitative Transmission Electron Microscopy Study of III-Nitride Semiconductor Nanostructures*", thèse de l'université de Nice Sophia Antipolis (2010).
- [13] R.F. Egerton, "*Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*", third edition, Springer 2011
- [14] R. T. Haasch, "*X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Auger Electron Spectroscopy (AES)*", in Practical Material Characterization, Springer (2014).
- [15] D. A. Shirley, "*High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold*", Physical Review B 5, 4709 (1972).
- [16] K. Jacobs, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, [en ligne]. Saarland University]. Disponible à l'adresse : <http://jacobs.physik.uni-saarland.de/english/mainframeseteng.htm>
- [17] S. Kalinin, A. Gruverman, "*Scanning Probe Microscopy*", Springer (2007).
- [18] F. Peter, A. Rüdiger, R. Dittmann, R. Waser, K. Szot, B. Reichenberg, K. Prume, "*Analysis of shape effects on the piezoresponse in ferroelectric nanograins with and without adsorbates*", Appl. Phys. Lett. 87, 082901 (2005)
- [19] S. Jesse, S. V. Kalinin, "*Band excitation in scanning probe microscopy: sines of change*", J. Phys. D. Appl. Phys. 44, 464006 (2011)
- [20] S. Jesse, S. V. Kalinin, R. Proksch, A. P. Baddorf, B. J. Rodriguez, "*The band excitation method in scanning probe microscopy for rapid mapping of energy dissipation on the nanoscale*", Nanotechnology 18, 435503 (2007).
- [21] S. Jesse, P. Maksymovych, S.V. Kalinin, "*Rapid multidimensional data acquisition in scanning probe microscopy applied to local polarization dynamics and voltage dependent contact mechanics*", Applied Physics Letters 93, 112903 (2008).

Chapitre III :

Épitaxie de BaTiO₃ sur Si(001) : microstructure, structure cristalline et physico-chimie en fonction des paramètres de croissance

I. Préparation du substrat et croissance de la couche tampon épitaxiée de SrTiO₃	82
I.1. Préparation de la surface de silicium	82
I.2. Croissance de la couche tampon de SrTiO ₃ épitaxiée sur Si.....	84
II. Dépôt de BaTiO₃ sur template SrTiO₃/Si : description de la méthodologie	85
II.1. Stœchiométrie cationique de BaTiO ₃ :.....	86
II.2. Conditions de dépôt des films de BaTiO ₃	87
III. Effet de la température du substrat pendant la croissance de BaTiO₃	88
IV. Effet du traitement post-dépôt	94
V. Effet de la pression d'oxygène pendant la croissance de BaTiO₃	96
V.1. Morphologie et structure cristalline des films	96
V.2. Composition cationique des films – corrélation avec la structure.....	104
VI. Synthèse des résultats et discussion	106
VII. Conclusions	112
VIII. Références bibliographiques	113

L'objectif de ce travail de thèse est l'étude de l'épitaxie et des propriétés ferroélectriques de l'oxyde BaTiO₃ sur semi-conducteurs Si et Si_{1-x}Ge_x dans l'optique - à plus long terme - de la réalisation de dispositifs à effet de champ à faible consommation d'énergie.

Dans ce chapitre, nous nous consacrons à l'étude de l'épitaxie de BaTiO₃ sur substrat massif Si(001) et à son optimisation en termes de structure cristalline et de microstructure. Nous avons choisi d'étudier des films d'épaisseur 15-20 nm dans un premier temps, car cette épaisseur est une valeur limite supérieure pour les applications de dispositifs à effet de champ visés et également une valeur limite pour assurer une stabilité suffisante des flux pendant le dépôt. Nous avons recherché les conditions de croissance afin d'obtenir des films de BaTiO₃ épitaxiés avec l'axe *c* de la maille tétragonale (direction également de la polarisation ferroélectrique si elle existe), perpendiculaire au plan du substrat. Nous avons expliqué dans le chapitre I les difficultés rencontrées pour l'obtention d'une telle orientation (en particulier du fait de la forte contrainte biaxiale en tension dans le plan du substrat lors du refroidissement). Les films de BaTiO₃ ont été déposés sur une couche tampon de ~4 nm de SrTiO₃ épitaxiée sur silicium dont la fabrication est similaire pour tous les échantillons. La préparation de cette couche tampon a été mise au point lors de travaux de thèses antérieurs dans l'équipe (thèses de G. Delhaye [1], G. Niu [2] et L. Louahadj [3]). Nous la rappelons dans le premier paragraphe de ce chapitre. Pour l'optimisation de l'épitaxie de BaTiO₃, nous avons étudié l'influence de la température de croissance, de la pression partielle d'oxygène et des étapes de refroidissement et d'oxydation après dépôt sur les propriétés structurales et microstructurales des films.

La structure cristalline a été étudiée par diffraction des rayons X. Des méthodes avancées de caractérisations par microscopie électronique en transmission nous ont permis d'obtenir non seulement des images en haute résolution des empilements BaTiO₃/SrTiO₃/(SiO₂)/Si mais aussi de déterminer, à partir de l'analyse de ces images, les profils locaux des paramètres de maille (dans le plan et hors plan du substrat) le long de l'empilement. Nous avons étudié la composition cationique à une échelle locale nanométrique par STEM-EELS.

Nous présentons tout d'abord l'étude de la température de dépôt afin de déterminer le domaine de température optimal pour l'obtention de films cristallins et orientés *c*. Il s'agit de trouver un compromis pour permettre la cristallisation de BaTiO₃ tout en évitant l'interdiffusion entre SrTiO₃ et le silicium, qui détruirait la couche tampon.

Nous présentons ensuite une étude de traitements post-dépôt afin de déterminer les conditions permettant d'assurer une oxygénation adéquate des films – conditions nécessaires à l'obtention de propriétés diélectriques et ferroélectriques de qualité - tout en limitant la re-croissance de l'interface SiO₂.

Enfin, nous nous sommes tout particulièrement attachés à l'étude de l'effet de la pression partielle d'oxygène pendant la croissance sur les caractéristiques des films de BaTiO₃. Nous présentons une étude particulièrement originale, permettant de mettre en lumière le lien étroit entre croissance cristalline, orientation et composition locale.

Les propriétés ferroélectriques de ces films seront présentées dans le chapitre IV.

I. Préparation du substrat et croissance de la couche tampon épitaxiée de SrTiO₃

Nous avons présenté dans le chapitre I le principe de la première épitaxie directe de SrTiO₃ sur Si développée par McKee *et al.* en 1998 [4]. Cette épitaxie a été réalisée par passivation de la surface du silicium par une demi monocouche (1/2 MC) de Sr sur une surface reconstruite 2x1 de Si(001). Pour un taux de couverture de 1/2 MC, le strontium occupe les positions entre les dimères de Si de la surface 2x1 Si(001), permettant ainsi d'inhiber la formation de l'oxyde SiO₂ amorphe pendant la croissance de SrTiO₃ qui suit cette passivation.

I.1. Préparation de la surface de silicium

L'échantillon de silicium est insolé pendant au moins 20 min dans un ozoneur afin d'éliminer la contamination carbonée par oxydation du carbone en gaz volatils. Il est ensuite décapé dans une solution de BOE (Buffered Oxide Etch) afin de retirer la silice. Nous utilisons une solution commerciale (Honeywell) AF 7:1 modified BOE (15% NH₄F and 5.2%HF) diluée dans l'eau (1 volume de BOE pour 4 volumes d'eau déionisée). La solution acide grave sélectivement la couche de SiO₂ formée lors de l'ozonation et permet en particulier de retirer les impuretés carbonées qui étaient initialement présentes à l'interface SiO₂/Si avant l'ozonation. Après rinçage à l'eau déionisée puis séchage sous flux d'azote, l'échantillon est replacé dans l'ozoneur pendant 3 minutes afin de reformer une couche de SiO₂ « propre », c'est-à-dire ne contenant pas d'impuretés carbonées, d'environ 1 nm.

Après introduction dans le bâti d'épitaxie, la couche protectrice de SiO₂ est éliminée soit par chauffage à haute température (typiquement 950-1000°C) soit par une méthode de désoxydation par le strontium. Nous avons préféré utiliser cette deuxième option, car le chauffage à haute température induit la plupart du temps une réaction entre le silicium et le carbone résiduel de la chambre pour former du SiC en surface du silicium, néfaste pour la croissance épitaxiale de SrTiO₃.

La désoxydation au strontium est une méthode qui a été proposée en 2002 par Motorola [5] et dont les principales étapes sont illustrées sur la Figure III-1. L'ensemble du processus est suivi *in situ* par RHEED et nous montrons en Figure III-2 une séquence typique mesurée pendant l'un de nos dépôts.

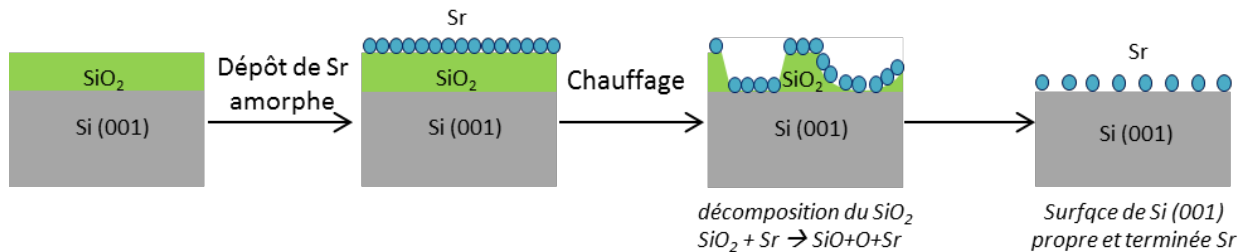


Figure III-1. Schéma illustrant la méthode de désoxydation au strontium (adapté d'après la Figure de Wei et al. [5])

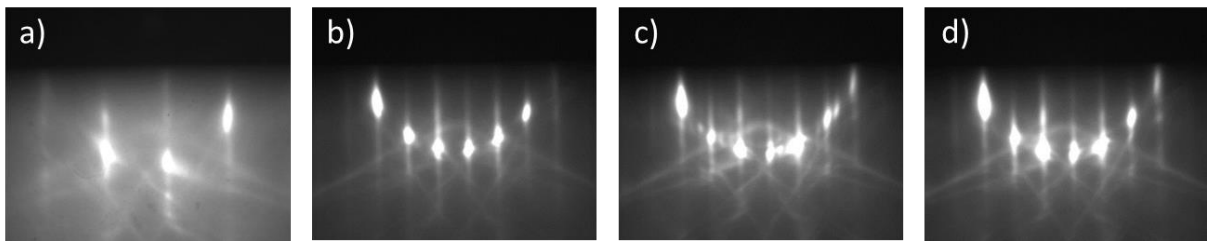


Figure III-2. Images RHEED selon l'azimut 110 de la surface de silicium (001) lors du processus de passivation (a) Surface après traitement chimique (b) Reconstruction 2x1 de Si(001) désorption du SiO₂ à 760°C grâce à l'introduction de Sr (c) Reconstruction 3x1 visible lors du refroidissement à 500°C (d) Reconstruction 2x1 après ajout de Sr jusqu'à l'obtention d'une 1/2 MC

Tout d'abord, nous déposons une faible quantité de Sr (typiquement ~4 monocouches de Sr) sur la couche de silice superficielle, à une température de 500°C. Le substrat est ensuite chauffé à 760°C pendant 20 min; le strontium joue alors le rôle de catalyseur pour la désorption du SiO₂. Après l'étape de désoxydation on observe une reconstruction 2x1 de la surface de silicium recouverte de Sr; la température est ensuite diminuée à 500°C. On observe alors une reconstruction mixte 3x1 et 6x1 du Sr sur l'azimut 110 du Si, ce qui correspond à un taux de couverture en Sr de 1/6 puis 1/3 de monocouche. Un dépôt de quelques secondes de Sr est ensuite effectué à 500°C jusqu'à observer une reconstruction 2x1 caractéristique d'une couverture de 1/2 MC de strontium.

Cette procédure de passivation de la surface a été utilisée pour tous les dépôts réalisés dans le cadre de ce travail sur silicium (sauf mention spéciale).

La surface ainsi préparée peut être exposée à une pression partielle d'oxygène de quelques 10⁻⁸ Torr jusqu'à 400°C pendant au moins 1 minute sans que le silicium ne réagisse avec l'oxygène pour former une couche de SiO₂ [3].

I.2. Croissance de la couche tampon de SrTiO₃ épitaxiée sur Si

Une fois la surface de silicium préparée, une couche tampon d'environ 10 monocouches de titanate de strontium SrTiO₃ est typiquement déposée. Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre I, cette couche sert de gabarit (« *template* ») pour la croissance du titanate de baryum BaTiO₃.

SrTiO₃ cristallise dans une structure cubique de type pérovskite ABO₃ (Pm3m). Le paramètre de maille est $a_{\text{STO}}=3.905 \text{ \AA}$. Le désaccord de paramètre de maille entre SrTiO₃ et le silicium ($a_{\text{Si}}= 5.431 \text{ \AA}$) est de 1.69% à la température ambiante (compression biaxiale de SrTiO₃ dans le plan du silicium). L'épitaxie se fait par rotation de la maille de 45° autour de l'axe [001] de croissance (cf. chapitre I).

La croissance de SrTiO₃ nécessite l'introduction d'oxygène dans le réacteur MBE. Le substrat de silicium étant extrêmement réactif à l'oxygène, l'étape de passivation au Sr décrite précédemment s'avère donc cruciale. De plus, la forte réactivité chimique de l'interface SrTiO₃/Si impose l'utilisation d'une fenêtre de croissance très restreinte (basse température, basse pression d'oxygène) afin de limiter la diffusion d'oxygène pendant la croissance et ainsi limiter la recroissance de SiO₂ à l'interface mais aussi la formation de silicates ou de siliciures, qui empêcherait la formation de SrTiO₃.

Voici la séquence des étapes utilisée pour le dépôt de SrTiO₃ sur la surface passivée 2x1 avec ½ MC de Sr :

- le substrat (précédemment à 500°C pour la formation de ½ MC de Sr) est porté à 400°C et est exposé pendant 1 minute à une pression partielle d'oxygène dont la consigne est fixée à 5×10^{-8} Torr ($P(\text{O}_2)$ augmente progressivement depuis la pression de base, dans les 10^{-9} Torr, jusqu'à se stabiliser à la valeur de la consigne). Ceci conduit à la formation d'une couche de SrO.
- La croissance de SrTiO₃ est démarrée ensuite par co-déposition de Sr et Ti à 400°C sous une pression d'oxygène $P(\text{O}_2)$ de 5×10^{-8} Torr. Les flux de Sr et Ti sont mesurés avant l'introduction dans la chambre de l'échantillon (et sans oxygène dans la chambre). Nous avons précisé dans le chapitre II les difficultés liées à la stabilité et à la reproductibilité des flux dans le temps pour les cellules Sr et Ba.

Le dépôt de 10 MC dure typiquement 5 minutes. A cette température, la couche de SrTiO₃ n'est que partiellement cristallisée, une grande partie étant amorphe.

Afin de cristalliser la totalité de la couche, l'échantillon est ensuite recuit à 460°C pendant 20 minutes. Les images RHEED avant et après recuit de SrTiO₃ sont représentées sur la Figure III-3. On constate une amélioration du contraste après le recuit, traduisant une amélioration de la cristallinité de la couche.

Dans le cadre de la thèse de L. Louahadj [3], il a été montré qu'un excès de Sr est nécessaire afin de catalyser la dissociation du TiO₂ et former l'alliage ordonné SrTiO₃ cristallin à relativement basse température. C'est pourquoi, la croissance de la couche tampon de SrTiO₃ a été réalisée avec un rapport Sr/Ti légèrement supérieur à 1, c'est-à-dire riche Sr.

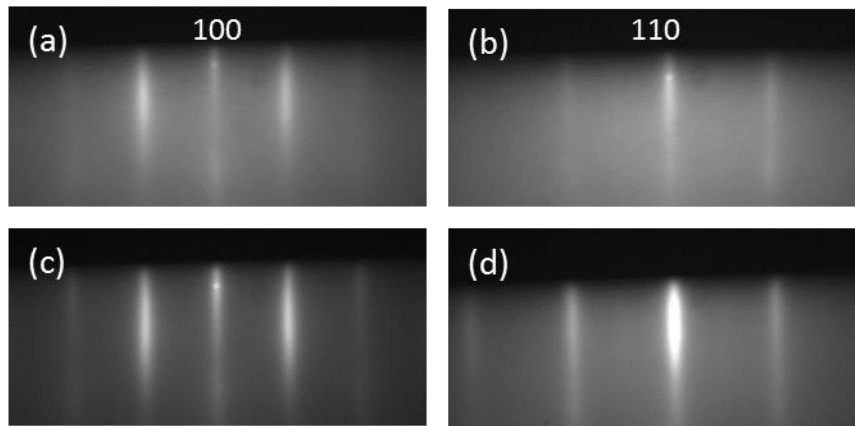


Figure III-3. Evolution de la surface de SrTiO₃ avant et après recuit (a,b) RHEED avant recuit selon l'azimut 100 et 110 (c,d) RHEED après recuit selon l'azimut 100 et 110

II. Dépôt de BaTiO₃ sur template SrTiO₃/Si : description de la méthodologie

Les films de BaTiO₃ ont été réalisés par co-déposition de Ba et Ti. Le baryum a été évaporé à l'aide d'une cellule à effusion double zone développée par Riber (cf chapitre II). Pour le titane nous avons utilisé soit un canon à électrons (III. Effet de la température du substrat pendant la croissance de BaTiO₃ et IV. Effet du traitement post-dépôt) soit une cellule à effusion (V. Effet de la pression d'oxygène pendant la croissance de BaTiO₃). Le canon à électrons, utilisé au début de ma thèse, a été définitivement remplacé en septembre 2014 par une cellule à effusion dont le flux est beaucoup plus stable. En effet, le flux émis par le canon est très sensible à la forme de la charge, et particulièrement pour le titane qui ne peut être complètement fondu. Ceci nécessite de réajuster le flux après chaque échantillon contrairement à la cellule à effusion dont le flux est stable et ne nécessite pas de réajustement au cours d'une journée (mesure de flux effectuée en début de journée).

II.1. Stœchiométrie cationique de BaTiO_3 :

Afin d'ajuster la stœchiométrie des films de BaTiO_3 , nous avons utilisé une méthode de reconstruction de surface par RHEED. Cette méthode consiste à déposer le matériau couche par couche c'est-à-dire en alternant plans BaO et plans TiO_2 .

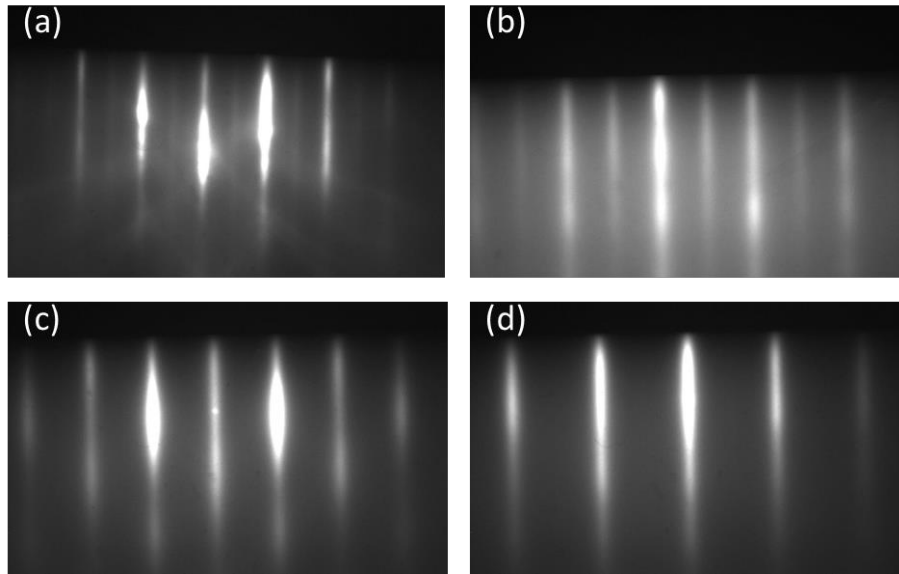


Figure III-4. Images RHEED de la surface de BaTiO_3 (a) riche Ti : reconstruction 2×1 sur l'azimut 100 (b) riche Ba : reconstruction 2×1 sur l'azimut 110 (c-d) stœchiométrique (c) azimut 100 (d) azimut 110.

En se basant sur l'observation des reconstructions RHEED, il est possible de mesurer le temps nécessaire au dépôt de chaque plan. En effet, une surface terminée TiO_2 présente une reconstruction 2×1 sur l'azimut 100 alors que la surface terminée BaO présente une reconstruction 2×1 sur l'azimut 110 [6], comme nous le montrons sur la Figure III-4. Afin de déterminer la stœchiométrie cationique, il faut ajuster les flux de Ba et Ti, en jouant sur les températures, pour que les temps de dépôt de chaque plan soient identiques : le rapport des flux Ba/Ti détermine alors les conditions de stœchiométrie. Une fois ce rapport déterminé, le dépôt de BaTiO_3 peut s'effectuer par co-déposition de Ba et Ti, en ajustant préalablement les flux.

Nous avons constaté de forts changements de rapport stœchiométrique Ba/Ti lorsque les cellules de Ba ou Ti ont été remplacées ou lors de la mise en place ou du retrait du capuchon de la cellule Ba (cf. chapitre II). C'est pourquoi il est très important de redéfinir les rapports de stœchiométrie après chaque ouverture de bâti. Par ailleurs, lors de la croissance des films de BaTiO_3 par co-déposition de Ba et Ti, nous avons remarqué l'apparition de spots de diffraction sur l'azimut 110 sur les clichés RHEED à partir d'une épaisseur de couche de 15 à 20 nm (Figure III-5). Ces spots traduisent un écart à la stœchiométrie à partir d'une certaine épaisseur. Le baryum tend à ségréger en surface sous forme de BaO , comme l'ont montré A.

Barbier *et al.* [7]. Pour obtenir des films plus épais à la bonne stœchiométrie, il faudrait alors réajuster les flux en temps réel. L'observation RHEED ne peut pas à elle seule servir à contrôler la composition car, lorsque l'apparition d'une signature 3D est enregistrée, celle-ci correspond déjà à un écart d'au moins 20% en stœchiométrie [7].

Le contrôle de la stœchiométrie est particulièrement délicat. De plus, les multiples changements de cellules pendant la thèse pour les tests réalisés dans le cadre du laboratoire commun avec RIBER ont conduit à des modifications importantes du flux et au réajustement des températures de cellules et des temps de dépôt. Il est probable que les premiers stades de la croissance aient été particulièrement impactés par ces changements. Que ce soit pour la croissance de la couche SrTiO₃ ou pour celle de BaTiO₃, une certaine non reproductibilité a été observée.

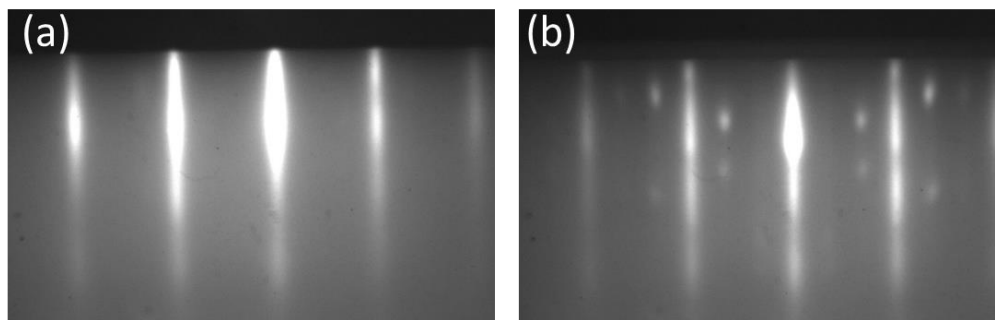


Figure III-5. Images RHEED de la surface de BaTiO₃ selon l'azimut 110 pour différentes épaisseurs : (a) 10 nm de BaTiO₃ (b) 25 nm de BaTiO₃ : apparition de spots supplémentaires.

II.2. Conditions de dépôt des films de BaTiO₃

Afin d'assurer une bonne cristallisation des films de BaTiO₃ il est nécessaire d'effectuer la croissance à une température suffisamment élevée, sans que celle-ci ne soit toutefois trop élevée car les hautes températures favorisent l'interdiffusion aux interfaces, en particulier au sein du système SrTiO₃/SiO₂/Si. Afin de sélectionner la gamme de température optimale pour la croissance de BaTiO₃ nous avons réalisé une étude en faisant varier la température de dépôt entre 410 et 580°C.

Concernant la pression d'oxygène, il s'agit de trouver un compromis entre une pression compatible avec la MBE mais pour laquelle l'oxygène apporté permet la formation de la phase pérovskite. Nous avons choisi d'étudier l'influence de la pression d'oxygène pour une gamme de pression entre 1×10^{-7} Torr et 30×10^{-7} Torr.

III. Effet de la température du substrat pendant la croissance de BaTiO₃

Une série d'hétérostructures BaTiO₃ / ~4 nm SrTiO₃ / Si(001) a été réalisée avec les conditions suivantes pendant la croissance de BaTiO₃ :

- pression d'oxygène P(O₂) de 1x10⁻⁷ Torr,
- température du substrat égale à 410, 440, 480, 525 et 580°C.

Après dépôt, nous avons effectué un refroidissement rapide sous vide (pression résiduelle d'environ 5x10⁻⁸ Torr), c'est-à-dire qui passe de la température de dépôt (gamme 410°C-580°C) à 180°C en quelques minutes selon l'inertie de refroidissement liée au bâti (environ 10 à 15 minutes). Les films ont ensuite été soumis, dans le bâti, à un plasma d'oxygène (400W) pendant 40 min à 180°C et à une pression d'oxygène atomique de 1x10⁻⁵ Torr.

Les films ont été réalisés par co-déposition de Ba et Ti, le baryum étant évaporé à l'aide d'une cellule à effusion et le titane à l'aide d'un canon à électron, moins stable qu'une cellule à effusion, ce qui nécessite le réajustement des flux entre chaque échantillon.

Nous rassemblons dans le Tableau III-1 les épaisseurs des couches de SrTiO₃ et BaTiO₃ déterminées à partir des mesures de réflectométrie des rayons X (l'incertitude sur les valeurs est de l'ordre de ±0.5 nm).

Température de dépôt de BaTiO ₃ (°C)	410	440	480	500	525	580
Epaisseur de BaTiO ₃ (nm)	18.7	20.2	17.1	17.8	17.9	17
Epaisseur de SrTiO ₃ (nm)	3.8	3.9	3.8	3.8	3.7	3.50

Tableau III-1. Epaisseurs de la couche de BaTiO₃ pour les différentes températures de croissance utilisées. L'épaisseur de la couche de SrTiO₃ a également été reportée à titre indicatif ; elle est indépendante de la température de croissance du film de BaTiO₃. Les valeurs ont été extraites des mesures de réflectométrie des rayons X.

L'épaisseur de BaTiO₃ varie légèrement d'un échantillon à l'autre pour des valeurs de flux et des temps de croissance identiques. La variation de l'épaisseur ne semble pas être en lien direct avec la température. On peut supposer que cette variation est liée à l'instabilité du flux de titane évaporé au canon.

Les images RHEED et les diagrammes de diffraction des rayons X hors plan des couches de BaTiO₃ après refroidissement et oxydation plasma sont présentés sur la Figure III-6.

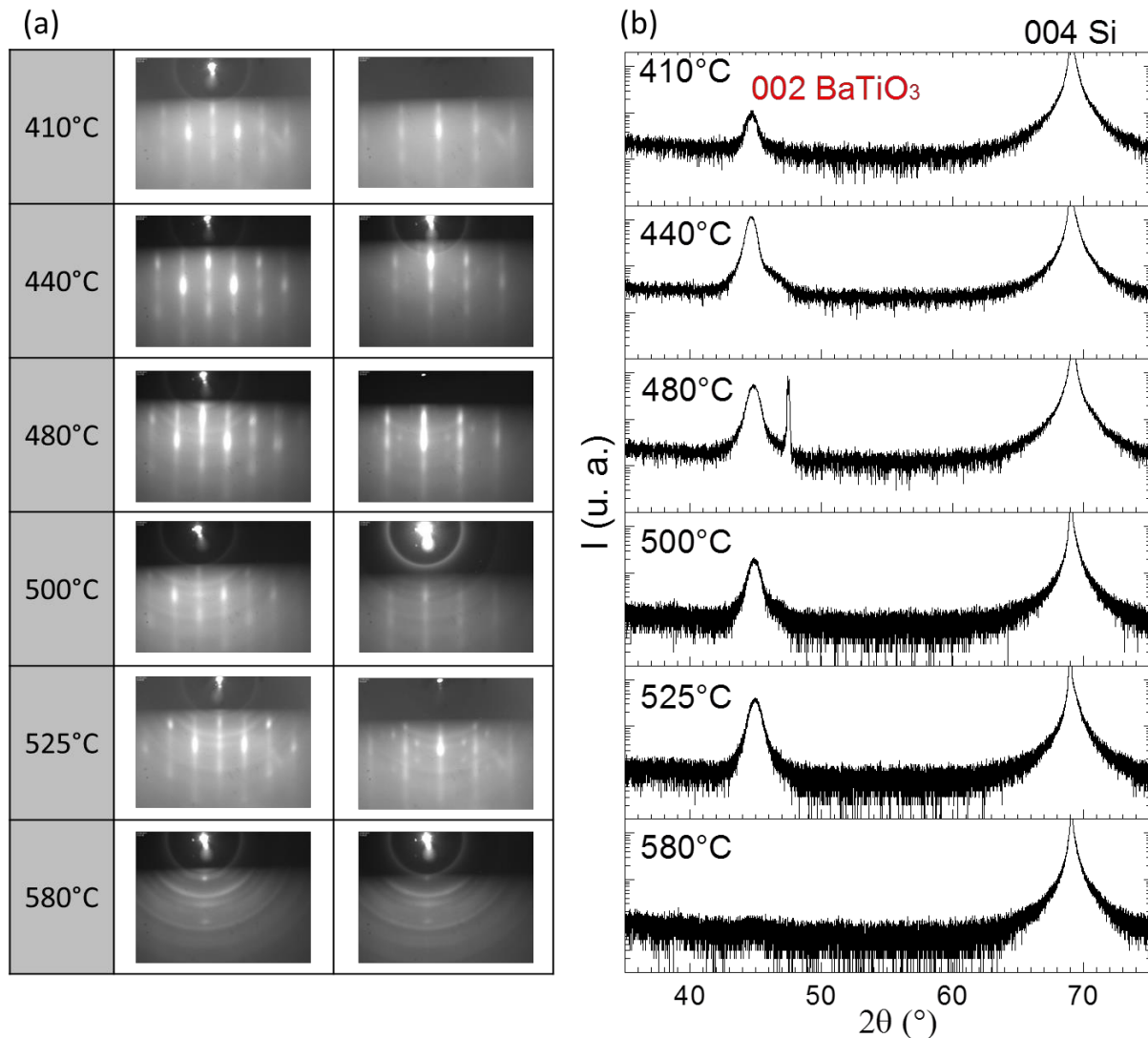


Figure III-6. (a) Evolution des images RHEED des hétérostructures BaTiO₃/ ~4 nm SrTiO₃/(SiO₂)/Si après dépôt de BaTiO₃ en fonction de la pression d'oxygène, selon l'azimut 100 (1ère colonne) et 110 (2ème colonne) - (b) Diagrammes de diffraction des rayons X hors plan en fonction de la température pour ces mêmes hétérostructures.

D'après les diagrammes de diffraction hors plan, tous les échantillons sont épitaxiés, orientés 00 ℓ , sauf celui élaboré à 580°C qui ne présente pas de pic de diffraction (ou très faible). A cette température, des réactions interfaciales entraînant la formation de silicates peuvent intervenir et détériorer la très fine couche tampon de SrTiO₃ empêchant ainsi l'épitaxie de BaTiO₃.

Malgré une signature monocristalline en XRD, nous observons sur les clichés RHEED, l'apparition d'anneaux à partir de 480°C. Ceux-ci traduisent généralement une surface polycristalline, ce qui n'est pas le cas ici. Nous supposons leur présence plutôt liée à d'éventuels grains de BaTiO₃ désorientés ou encore à un écart à la stœchiométrie du BaTiO₃. De plus, nous observons sur l'azimut 110 des spots qui s'additionnent aux raies de diffraction, notamment visibles à 480°C et 525°C. Ceux-ci pourraient également traduire un

écart à la stœchiométrie, engendré par la température ou bien par une déviation des flux à partir d'une certaine épaisseur de films. Ces spots sont typiques de la ségrégation de baryum en surface pour former une phase BaO [7].

A 410°C, un pic de diffraction 002 est observé mais est moins intense que pour les films élaborés à plus haute température ; l'intensité des lignes sur l'image RHEED est également assez faible : la température n'est pas suffisante pour une bonne cristallisation du film.

Nous avons calculé les paramètres de maille hors plan et dans le plan moyens à partir des raies 002 et 200 respectivement, en ajustant la raie de diffraction par une fonction pseudo-Voigt (fonction utilisée pour tous les ajustements de l'étude). Les pics 004 et 220 du silicium ont servi de référence. Une seule composante est utilisée pour l'ajustement car la résolution de l'appareil de mesure ne nous permet pas de déconvoluer de possibles pics légèrement décalés et qui seraient dus à la présence de cristallites *c* (axe *c* de la maille tétragonale perpendiculaire à la surface) et *a* (axe *a* de la maille tétragonale perpendiculaire à la surface) ou à un gradient de contrainte ou de composition. Ainsi, nous ne pouvons déterminer que les paramètres moyens hors plan et dans le plan. Les valeurs sont reportées dans le Tableau III-2 et tracées en fonction de la température sur la Figure III-7.

Les barres d'erreurs sur le graphe représentent l'incertitude due à la position du pic de référence du silicium ainsi que l'incertitude due à l'ajustement du pic expérimental. L'erreur sur la valeur du paramètre de maille est beaucoup plus importante dans le cas de la mesure dans le plan. Cela s'explique notamment par le fait que la résolution de l'appareil est moins bonne pour les mesures dans le plan et que les intensités diffractées sont assez faibles (une centaine de coups pour le pic 200 du BaTiO₃ et une vingtaine de coup pour le pic 220 du silicium, qui sert de référence).

Température (°C)	Paramètre hors plan (Å)	Paramètre dans le plan (Å)	Param. hors plan/param dans le plan
410	4.049 ± 0.001	4.009 ± 0.003	1.010
440	4.047 ± 0.001	4.022 ± 0.002	1.006
480	4.047± 0.001	4.015± 0.002	1.008
500	4.030 ± 0.001	4.016± 0.0015	1.003
525	4.018 ± 0.001	4.023± 0.002	0.999

Tableau III-2. Paramètres de maille moyens des couches de BaTiO₃ déterminés à partir des mesures de diffraction des rayons X pour des hétérostructures BaTiO₃/SrTiO₃/SiO₂/Si en fonction de la température.

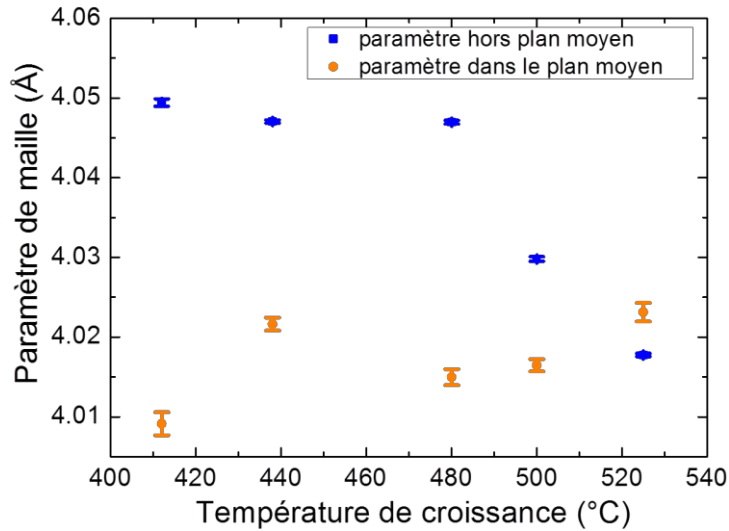


Figure III-7. Paramètres de maille moyens des couches de BaTiO₃ en fonction de la température

La tendance globale que nous observons est une diminution du rapport des paramètres hors plan/dans le plan (tétragonalité moyenne) lorsque la température de croissance augmente. En effet, le paramètre de maille hors plan diminue avec la température de croissance tandis que le paramètre dans le plan augmente. Cette évolution pourrait s'expliquer par la formation de domaines *c* de façon majoritaire en deçà de 500°C puis à l'apparition de domaines *a*. A 525°C le paramètre moyen hors plan devient plus petit que dans le plan, ce qui semble indiquer que le film est majoritairement composé de domaines *a*. Les valeurs des paramètres de maille sont supérieures à celles du matériau massif ($c = 4.036\text{Å}$, $a = 3.994\text{Å}$). Pour une croissance axe *c*, la contrainte biaxiale en tension exercée par le silicium lors du refroidissement conduit à une elongation de la maille en épitaxie avec le substrat.

Les images AFM des échantillons réalisés à 410°C, 480° et 525°C sont reportées sur la Figure III-8. Nous avons observé des surfaces homogènes et lisses, de rugosité moyenne de surface comprise entre 0.6 et 1.0 nm. Nous n'avons pas constaté de différences majeures de morphologie selon la température de croissance utilisée.

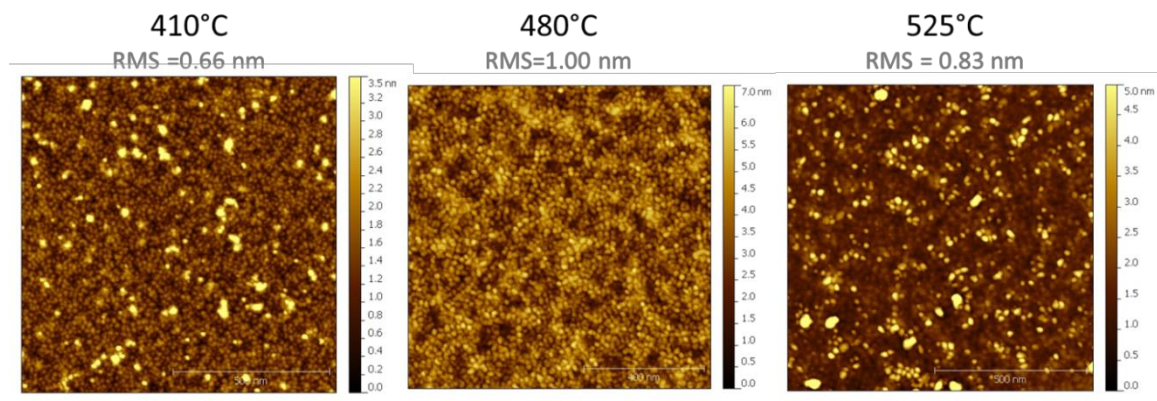


Figure III-8. Images AFM 1x1 μm des films de BaTiO₃ élaborés à 410°C, 480°C et 525°C.

Nous avons étudié nos films par microscopie électronique en transmission (TEM) en utilisant différents mode d'imagerie: microscopie à haute résolution (HRTEM) et microscopie en champ sombre annulaire à grand angle (HAADF-STEM). L'analyse par GPA (*Geometrical Phase Analysis*) des images obtenues nous a permis d'extraire les variations locales des paramètres cristallins. Nous avons pu corrélérer ces résultats avec les paramètres extraits de la diffraction par rayons X.

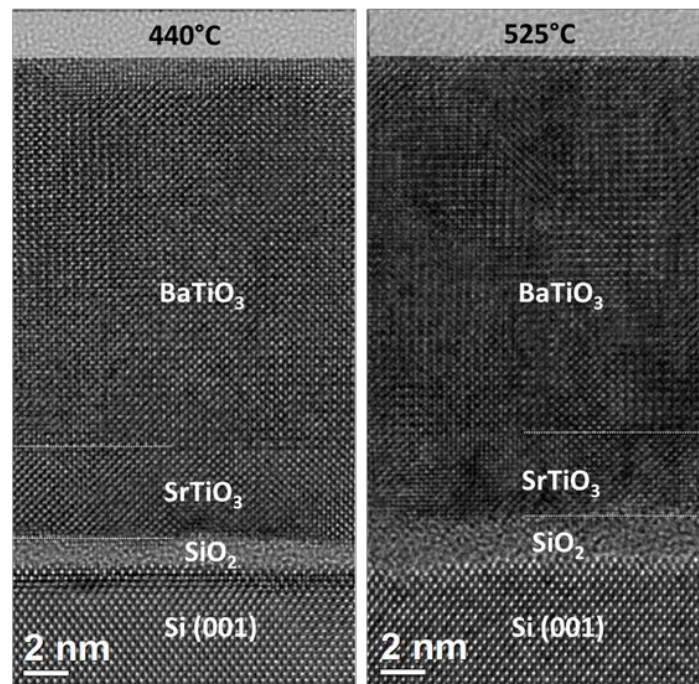


Figure III-9. Images HRTEM des hétérostructures BaTiO₃/SrTiO₃/SiO₂/Si élaborés à 440°C et 525°C (sous une pression $P(O_2) = 1 \times 10^{-7}$ Torr)

Les images HRTEM des films réalisés à 440 et 525°C sont présentées sur la Figure III-9. Nous observons la présence d'une couche amorphe de SiO₂ qui recroît à l'interface SrTiO₃/Si et dont l'épaisseur augmente avec la température de croissance de BaTiO₃ (1-1.5 nm à 440°C et 1.5-2 nm à 525°C). Cela s'explique par le fait que la diffusion d'oxygène est facilitée lorsque la température est plus importante. Bien que n'altérant pas la relation d'épitaxie entre SrTiO₃ et le substrat de silicium, cette couche n'est pas désirée pour l'application visée.

Les profils locaux de paramètres de maille, extraits des mesures GPA pour les films réalisés à 440 et 525°C, sont présentés sur la Figure III-10.

Notons que la forte décroissance qui est observée au début du graphe à l'interface SrTiO₃/SiO₂ n'est pas réelle et constitue simplement un artefact dû à l'extraction et au traitement des données. Les oscillations que nous pouvons observer notamment sur la courbe du paramètre hors plan (courbe bleue) constituent également un artefact lié au traitement des données (leur période est liée à la taille du masque choisi pour le traitement GPA).

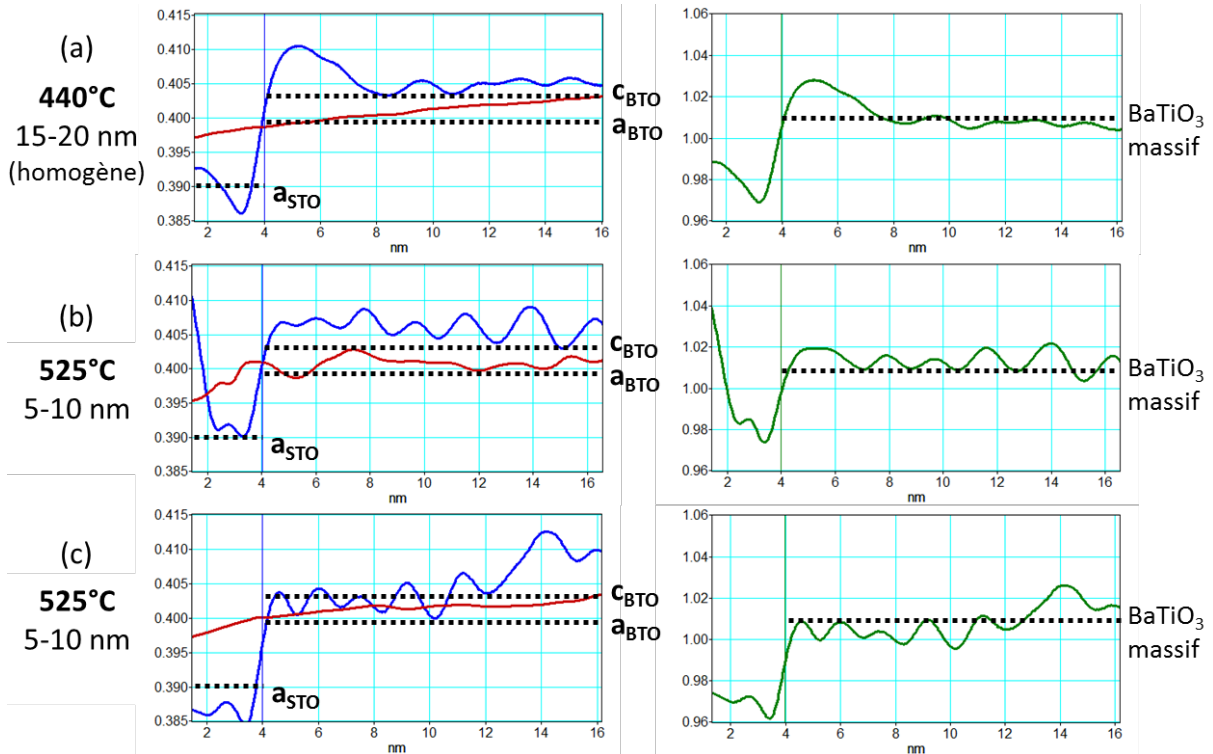


Figure III-10. Graphes de gauche : Profils des paramètres de maille hors plan (bleu) et dans le plan (rouge) pour les hétérostructures BaTiO₃/SrTiO₃/SiO₂/Si élaborées à 440 et 525°C en fonction de la distance à l'interface SrTiO₃/SiO₂. Ils sont déterminés en moyennant les valeurs obtenues sur une zone de largeur 5-10 ou 15-20 nm comme précisé à gauche du graphe. Graphes de droite : rapport moyen paramètre hors plan / paramètre dans le plan. Les valeurs de paramètres de maille et du rapport des paramètres de BaTiO₃ massif sont indiqués par les traits noirs en pointillé.

Concernant la couche de SrTiO₃ ($x = 0-4$ nm), nous voyons que le paramètre dans le plan ($\sim 3.97 - 4.0$ Å) est supérieur au paramètre hors plan ($\sim 3.87-3.90$ Å). Ceci est cohérent avec une contrainte en tension dans le plan du substrat imposée par le substrat massif Si sur la couche de SrTiO₃ lors du refroidissement.

Nous observons pour les deux échantillons une transition abrupte du paramètre de maille hors plan (courbe bleue) à l'interface BaTiO₃/SrTiO₃ ($x = \sim 4$ nm) tandis qu'elle est continue pour le paramètre dans le plan (courbe rouge). BaTiO₃ est contraint au SrTiO₃ à l'interface ; il y a donc continuité du paramètre dans le plan, qui augmente ensuite progressivement, indiquant une relaxation progressive de la contrainte. La transition abrupte du paramètre hors plan à l'interface reflète la différence entre les paramètres c de BaTiO₃ et SrTiO₃ (4.036 et 3.905 Å pour les composés massifs respectivement).

Les traitements GPA ont été réalisés sur plusieurs zones locales. L'échantillon réalisé à 440°C est assez homogène. Des zones de largeur 20 nm ont été traitées et conduisent à un résultat assez reproductible dont un exemple typique est montré sur la Figure III-10a. Le paramètre hors plan de BaTiO₃ est supérieur à celui dans le plan : le film est orienté axe c . La

tétragonalité est proche de celle du matériau massif ($c/a = 1.01$). Ces résultats sont cohérents avec ceux de la diffraction des rayons X.

En revanche, l'échantillon réalisé à 525°C est plus hétérogène. Les domaines (homogènes) au sein du film de BaTiO₃ s'étendent sur seulement 5-10 nm latéralement. Nous trouvons des domaines c sur toute l'épaisseur du film, avec une tétragonalité constante voisine de 1.02 (Figure III-10b) et des zones pour lesquelles l'orientation est majoritairement a (Figure III-10c). Dans cette configuration, l'axe c peut être orienté, de façon équiprobable, selon les directions $\langle 110 \rangle$ et $\langle 1-10 \rangle$ du substrat. Dans la zone d'analyse correspondant à la Figure III-10c, le paramètre dans le plan qui est mesuré est le paramètre a . D'après le diagramme de diffraction, ce film est majoritairement orienté axe a . L'analyse GPA, met en évidence qu'il existe toutefois des domaines de 5-10 nm avec une tétragonalité voisine de 1.02, ce qui est supérieur à la tétragonalité du matériau massif. Ce point est important, pour comprendre les résultats obtenus dans le chapitre IV sur cet échantillon : un comportement ferroélectrique a été mesuré par PFM vertical. La forte tétragonalité des domaines minoritaires c , même localement sur de petites zones, permet d'avoir une polarisation perpendiculaire au plan du silicium.

D'après cette étude, nous observons une forte influence de la température de dépôt sur l'orientation des films. L'augmentation de la température favorise l'apparition de l'orientation axe a (la polarisation est alors couchée dans le plan du substrat) mais des domaines axe c sont également présents. Ce changement d'orientation cristalline pourrait être lié à un changement de composition cationique (Ba/Ti) dans les premiers stades de la croissance. L'augmentation de la température pourrait favoriser la diffusion d'une espèce par rapport à l'autre en surface du substrat (ici SrTiO₃/Si(001)). Nous regarderons le lien entre orientation cristalline et composition cationique un peu plus loin dans ce chapitre.

IV. Effet du traitement post-dépôt

Après la croissance des films de BaTiO₃, un traitement post-dépôt est réalisé afin d'oxyder la couche qui a été élaborée à faible pression d'oxygène (gamme $1-30 \times 10^{-7}$ Torr). Cette étape d'oxydation est importante car elle permet d'améliorer les propriétés physiques du matériau. Cependant, cette étape est également critique puisqu'elle est aussi susceptible d'augmenter l'épaisseur de la couche interfaciale de SiO₂ qui se forme durant le dépôt (sans altérer la relation épitaxiale entre le SrTiO₃ et le substrat) par diffusion de l'oxygène à travers la couche. Pour l'application que nous visons - intégrer nos films dans des dispositifs à effet de champ ferroélectriques avec un effet de capacitance négative - cette couche de SiO₂ est

indésirable à cause de sa faible permittivité diélectrique. Il est donc important de trouver les conditions de croissance optimales pour minimiser cette interface.

Nous avons étudié deux types de traitement : le premier consiste en un refroidissement lent (5°C/min) jusqu'à 180°C sous une pression d'oxygène $P(O_2)=1 \times 10^{-5}$ Torr tandis que le deuxième consiste en un refroidissement rapide (dizaine de minutes) sous vide (pression résiduelle 5×10^{-8} Torr) jusqu'à 180°C suivi d'une oxydation plasma (400W) de 40 minutes sous 1×10^{-5} Torr d'oxygène atomique effectuée à 180°C.

Les images HAADF-STEM de deux échantillons réalisés dans des conditions de température et pression d'oxygène similaires (température de 440°C et 450°C, $P(O_2)=1 \times 10^{-7}$ Torr) mais refroidis et oxydés différemment selon les deux procédés évoqués précédemment sont représentées sur la Figure III-11.

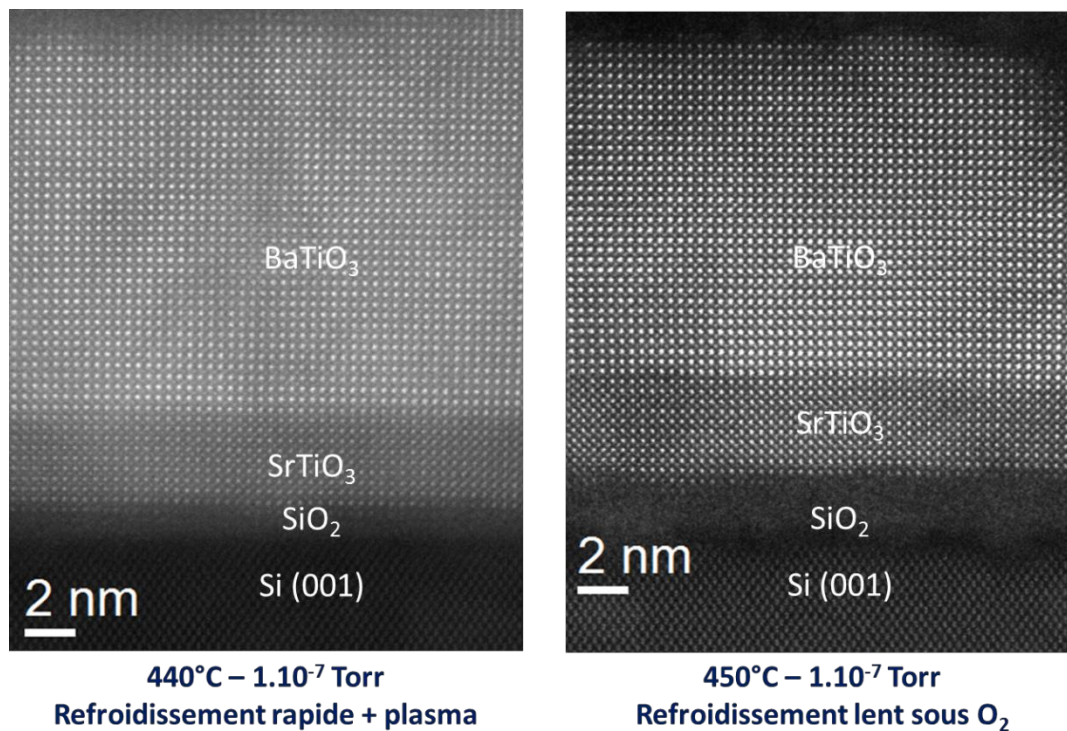


Figure III-11. Images HAADF-STEM des empilements de BaTiO₃/SrTiO₃/SiO₂/Si refroidis en utilisant deux procédés différents.

Les images mettent en évidence l'impact du traitement post-dépôt sur l'épaisseur de la couche de SiO₂. En effet, l'échantillon refroidi rapidement et oxydé avec un plasma présente une épaisseur de silice d'environ 1 à 1.5 nm contre 2.5 à 3 nm pour l'échantillon refroidi lentement sous oxygène. Il est donc préférable d'utiliser le procédé plasma afin de minimiser la couche interfaciale de SiO₂. C'est ce procédé que nous avons utilisé après ces observations (sauf panne de la source plasma).

V. Effet de la pression d'oxygène pendant la croissance de BaTiO₃

Les films de BaTiO₃ ont été déposés sur SrTiO₃ ~4 nm/Si(001) dans les conditions suivantes :

- température de croissance de 450°C
- pressions d'oxygène moléculaire P(O₂) de 1x10⁻⁷, 5.x10⁻⁷, 20x x10⁻⁷ ou 30x10⁻⁷ Torr.

Après dépôt, les couches ont été refroidies lentement (5°C/min) jusqu'à 180°C sous une pression d'oxygène de 1x10⁻⁵ Torr.

Nous indiquons dans le Tableau III-3 les épaisseurs des couches de SrTiO₃ et BaTiO₃, déterminées à partir des mesures de réflectométrie des rayons X. On remarque en premier lieu que l'épaisseur de BaTiO₃ augmente avec la pression P(O₂), alors que les flux de Ba et Ti ont été réglés à la même valeur pour les quatre échantillons et que les temps de dépôt sont identiques. Il est donc probable que la pression d'oxygène utilisée durant le dépôt influence de façon significative la vitesse de croissance (variation de ~15% entre 1x10⁻⁷ et 30.x10⁻⁷ Torr).

P(O ₂)	1x10 ⁻⁷ Torr	5x10 ⁻⁷ Torr	20x10 ⁻⁷ Torr	30x10 ⁻⁷ Torr
SrTiO ₃ (nm)	4.0	4.0	4.1	4.1
BaTiO ₃ (nm)	16.4	16.9	18.7	19.3

Tableau III-3. Epaisseurs des couches de SrTiO₃ et BaTiO₃ dans des hétérostructures BaTiO₃/SrTiO₃/SiO₂/Si. Le film de BaTiO₃ a été élaboré sous différentes pressions d'oxygène. Les valeurs ont été extraites des mesures de réflectométrie des rayons X.

V.1. Morphologie et structure cristalline des films

Les images RHEED des couches de BaTiO₃ après refroidissement sont reportées sur la Figure III-12. Pour des pressions d'oxygène inférieures ou égales à 20x10⁻⁷ Torr on observe des lignes, qui sont particulièrement bien définies aux plus faibles pressions de 1x10⁻⁷ et 5x10⁻⁷ Torr traduisant une surface 2D lisse et monocristalline. Lorsque la pression augmente, ces lignes deviennent discontinues (spots allongés apparaissant à 20x10⁻⁷ Torr). Pour 30x10⁻⁷ Torr, le réseau de lignes se transforme en un réseau de points bien organisés. L'évolution des diagrammes RHEED traduit une surface qui devient de plus en plus rugueuse tout en restant monocristalline.

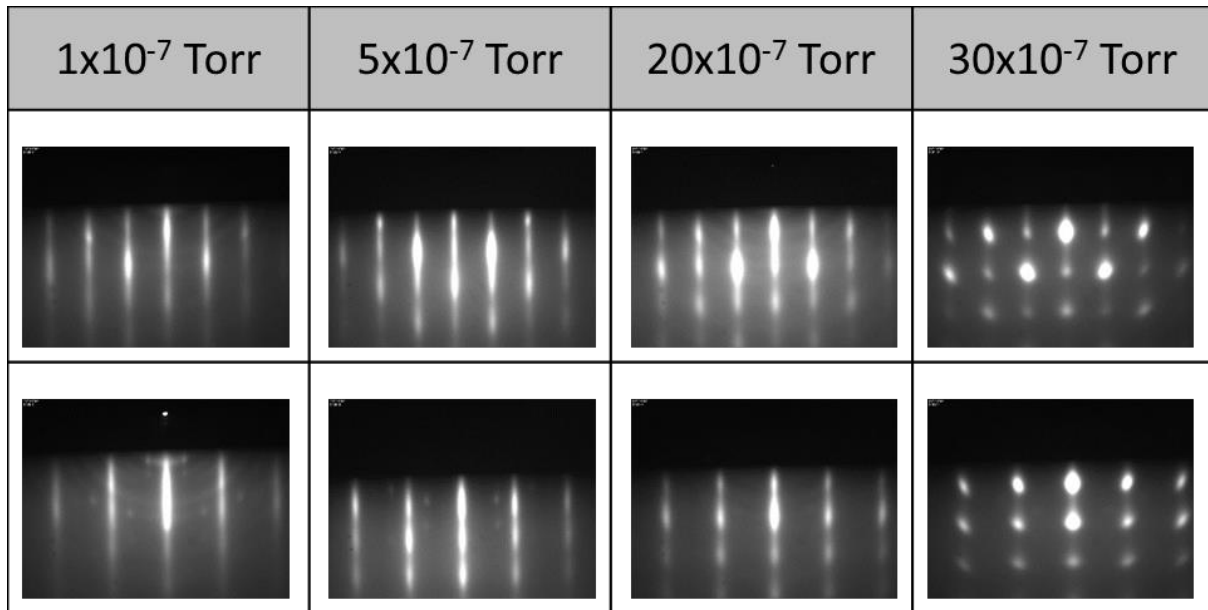


Figure III-12. Evolution des images RHEED des couches de BaTiO₃ en fonction de la pression d'oxygène selon l'azimut 100 (1ère ligne) et 110 (2ème ligne).

Les images AFM confirment une augmentation progressive de la rugosité moyenne de surface qui passe de 0.35 nm pour une pression d'oxygène de 1x10⁻⁷ Torr à 0.82 nm pour une pression de 30x10⁻⁷ Torr (Figure III-13).

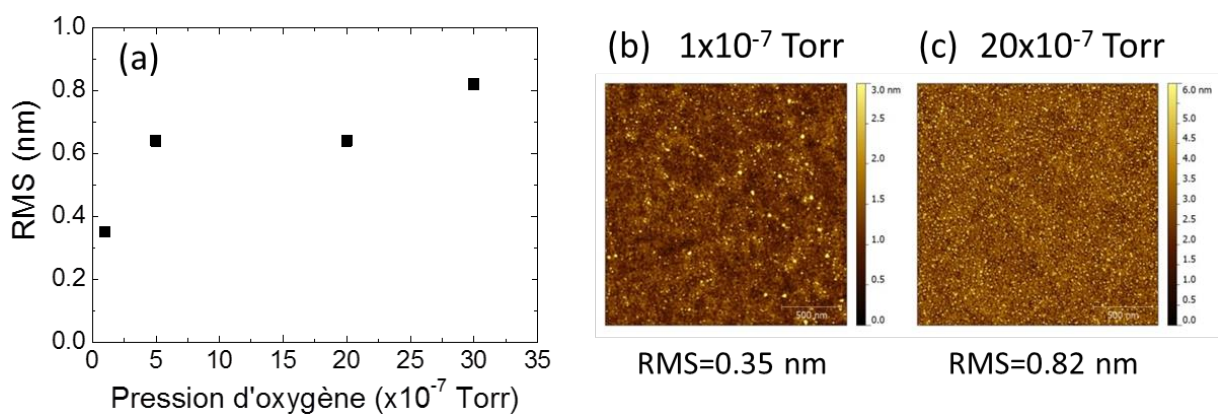


Figure III-13. (a) Rugosité Moyenne de Surface (RMS) extraite des images AFM en fonction de la pression d'oxygène (b-c) Images AFM 1x1 μm des films de BaTiO₃ élaborés à 1x10⁻⁷ Torr et 20x10⁻⁷ Torr respectivement.

Nous présentons sur la Figure III-14, les diagrammes de diffraction hors plan des 4 échantillons. Nous observons que l'intensité du pic de diffraction 002 de BaTiO₃ diminue quand la pression d'oxygène augmente. Ceci traduit une évolution de la qualité cristalline. Les échantillons sont mieux cristallisés lorsqu'ils sont élaborés à basse pression d'oxygène.

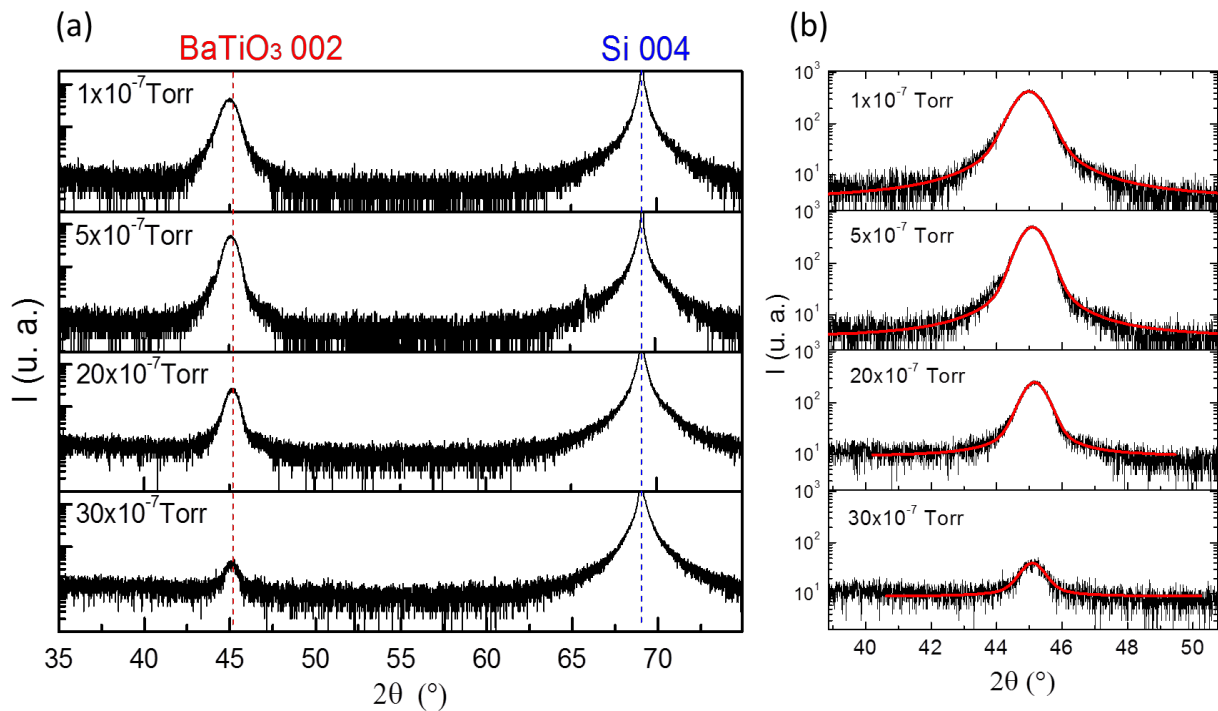


Figure III-14. (a) Diagrammes de diffraction des rayons X hors plan des hétérostructures BaTiO₃/SrTiO₃/SiO₂/Si en fonction de la pression d'oxygène (b) zoom sur le pic 002 de BaTiO₃ : la courbe rouge représente la composante utilisée pour ajuster le pic expérimental.

La largeur à mi-hauteur de la rocking curve réalisée sur la raie 002 est présentée dans le Tableau III-4 ci-dessous :

P(O ₂)	ω (°)
1x10 ⁻⁷ Torr	2.4
5x10 ⁻⁷ Torr	1.5
20x10 ⁻⁷ Torr	3.0
30x10 ⁻⁷ Torr	4.2

Tableau III-4. Largeur à mi-hauteur ω extraite des rocking curves réalisées sur la raie 002 de BaTiO₃ des hétérostructures BaTiO₃/SrTiO₃/SiO₂/Si en fonction de la pression pendant le dépôt.

La mosaïcité des échantillons élaborés à 20 et 30x10⁻⁷ Torr est bien plus élevée que celle des échantillons élaborés à 1 et 5x10⁻⁷ Torr, confirmant que la qualité cristalline est meilleure pour les couches minces élaborées à plus faible pression d'oxygène.

Nous avons calculé les paramètres de maille hors plan et dans le plan moyens à partir des raies 002 et 200 respectivement. Les pics 004 et 220 du silicium ont servi de référence. Sur la Figure III-14b, la courbe rouge représente l'ajustement de la raie 002 (fonction pseudo-Voigt

utilisée pour tous les ajustements de l'étude). Une seule composante est utilisée (de même pour les raies 200), car la résolution de l'appareil de mesure ne nous permet pas de déconvoluer d'éventuels pics légèrement décalés et qui seraient dus à la présence de cristallites *c* et *a* ou à un gradient de contrainte ou de composition.

Les valeurs de paramètres de maille moyens sont rassemblées dans le Tableau III-5.

$P(O_2)$	Paramètre hors plan (Å)	Paramètre dans le plan (Å)	Param. hors plan/param dans le plan
1×10^{-7} Torr	4.029 ± 0.001	4.013 ± 0.002	1.004
5×10^{-7} Torr	4.027 ± 0.001	4.015 ± 0.001	1.003
20×10^{-7} Torr	4.014 ± 0.001	4.017 ± 0.002	0.999
30×10^{-7} Torr	4.011 ± 0.001	4.018 ± 0.002	0.998

Tableau III-5. Paramètres de maille moyens des couches de BaTiO₃ déterminés à partir des mesures de diffraction des rayons X pour des hétérostructures BaTiO₃/SrTiO₃/SiO₂/Si en fonction de la pression d'oxygène.

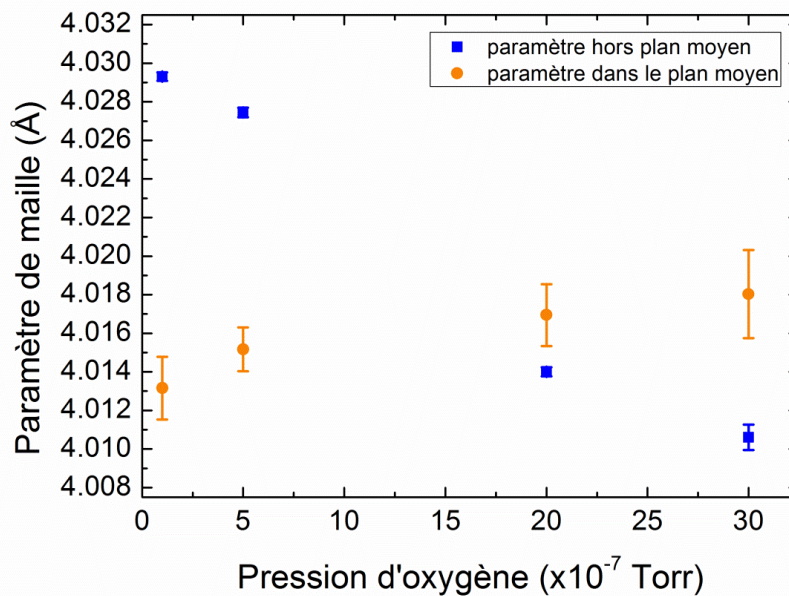


Figure III-15. Paramètres de maille moyens des couches de BaTiO₃ pour des hétérostructures BaTiO₃/SrTiO₃/SiO₂/Si en fonction de la pression d'oxygène

Nous observons que le paramètre dans le plan augmente et que le paramètre hors plan diminue fortement lorsque la pression d'oxygène augmente, avec une tétragonalité moyenne qui diminue. Pour des pressions d'oxygène supérieures ou égales à 20×10^{-7} Torr, le rapport des paramètres hors plan/dans le plan devient inférieur à 1 ce qui semble indiquer que le film est majoritairement orienté axe *a*.

Nous avons étudié ces films par microscopie électronique en transmission en utilisant le mode d'imagerie HAADF-STEM. L'analyse GPA (*Geometrical Phase Analysis*) des images a permis d'extraire les variations locales des paramètres cristallins. Nous avons également étudié la composition des films par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS).

Pour tous nos films, nous observons la présence d'une couche amorphe de SiO₂ à l'interface SrTiO₃/Si dont l'épaisseur est de l'ordre de 2.5 à 3 nm. Nous avons reporté sur la Figure III-16, une image HAADF-STEM de l'empilement BaTiO₃/SrTiO₃/SiO₂/Si obtenu pour l'échantillon réalisé sous P(O₂)=5x10⁻⁷ Torr. L'épaisseur de la couche de SiO₂ s'explique par le mode de refroidissement choisi, un refroidissement lent sous oxygène moléculaire (P(O₂)=1x10⁻⁵ Torr) qui induit une forte diffusion d'oxygène à travers l'empilement lors du refroidissement (cf. Chapitre III :IV. Effet du traitement post-dépôt). Bien que non désirée dans notre cas, cette couche interfaciale n'altère en rien les propriétés cristallines des films réalisés.

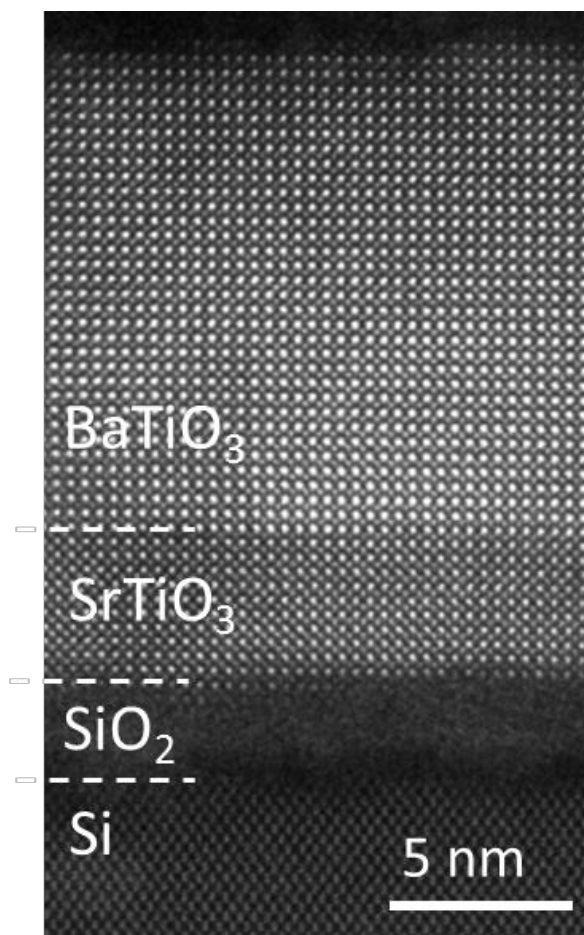


Figure III-16. Image TEM de l'empilement BaTiO₃/SrTiO₃/SiO₂/Si de l'échantillon élaboré à 450°C sous P(O₂)=5x10⁻⁷ Torr

Nous observons sur les images TEM en vue plane (Figure III-17) et en coupe (Figure III-18) que les films ne sont pas monocristallins au sens strict du terme mais constitués de grains, tous orientés 00ℓ (confirmé par l'analyse XRD). Cependant nous constatons, sur les images en coupe, une légère désorientation entre les grains du film, clairement visible par une différence de contraste entre les grains (Figure III-18).

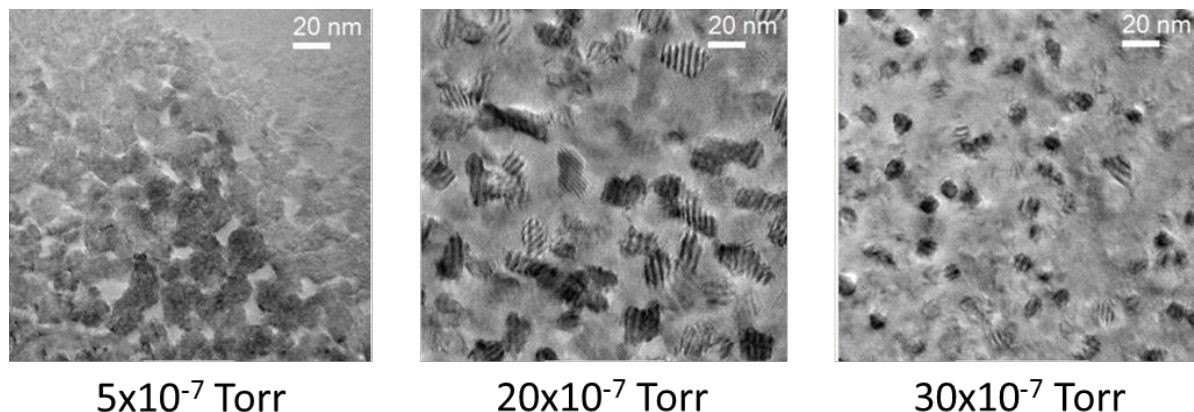


Figure III-17. Images TEM en vue plane des films de $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ élaborés à 450°C sous différentes pressions d'oxygène.

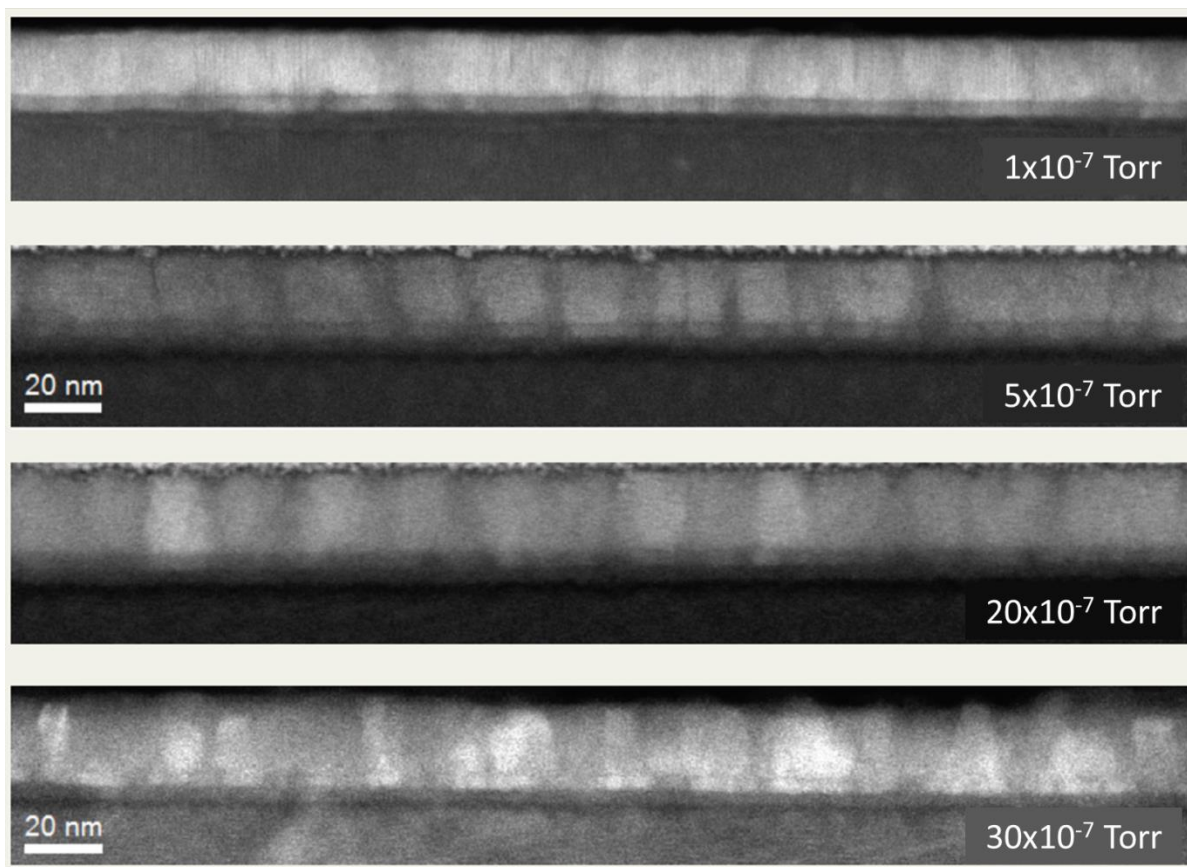


Figure III-18. Images TEM en coupe des hétérostructures $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ élaborées à 450°C sous différentes pressions d'oxygène.

Nous observons un **effet très important de la pression d'oxygène sur la taille latérale des grains** : lorsque P(O₂) augmente, la taille des cristallites diminue : elle varie de 15-20 nm pour une pression P(O₂)=5x10⁻⁷ Torr à 5-10 nm pour une pression P(O₂)= 30x10⁻⁷ Torr.

L'analyse des images TEM par GPA nous a permis d'extraire localement les profils des paramètres de maille, qui sont présentés sur la Figure III-19. Ils ont été déterminés en moyennant les valeurs obtenues sur une zone de largeur similaire à la taille des grains (Figure III-18). Les profils présentés correspondent donc en principe à des zones homogènes en orientation. De plus, les mesures GPA ont été réalisées sur différentes zones pour chaque échantillon ; nous observons la même tendance indépendamment de la zone choisie.

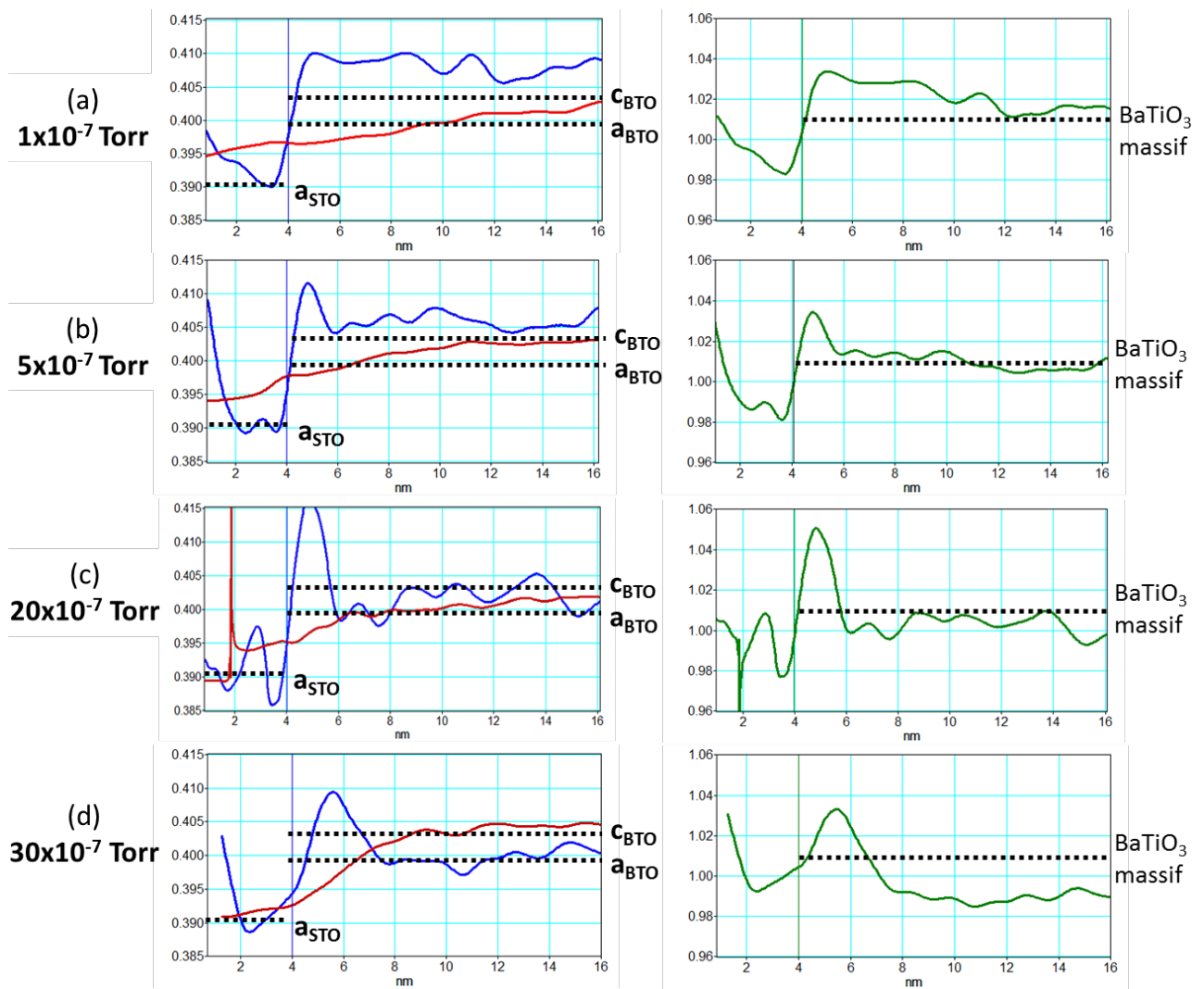


Figure III-19. Graphes de gauche : Profils des paramètres de maille hors plan (bleu) et dans le plan (rouge) pour les échantillons élaborés à différentes pressions d'oxygène en fonction de la distance à l'interface SrTiO₃/SiO₂. Ils sont déterminés en moyennant les valeurs obtenues sur une zone de largeur de quelques nm, selon la taille des grains observée sur les images large champ de TEM (Fig. III-18). Graphes de droite : rapport moyen paramètre hors plan/paramètre dans le plan. Les valeurs de paramètres de maille et du rapport des paramètres de BaTiO₃ massif sont modélisées par les droites noires en pointillé.

Comme pour l'étude précédente (Figure III-10), nous notons une augmentation graduelle du paramètre de maille dans le plan et sa continuité à l'interface avec SrTiO₃, reflétant l'épitaxie de BaTiO₃ sur SrTiO₃. Cette continuité implique une discontinuité des paramètres hors plan. Nous observons également que le paramètre dans le plan de la couche SrTiO₃ est supérieur au paramètre hors plan (SrTiO₃ est contraint en tension dans le plan du silicium).

Le résultat marquant de cette étude est l'observation d'un effet très important de la pression d'oxygène sur l'orientation cristalline des films BaTiO₃.

L'échantillon élaboré à $P(O_2)=1 \times 10^{-7}$ Torr est orienté axe *c* sur toute l'épaisseur de BaTiO₃, avec une forte tétragonalité de ~ 1.03 en moyenne, qui diminue vers l'interface supérieure du film (Figure III-19a). Pour $P(O_2)=5 \times 10^{-7}$ Torr, BaTiO₃ est toujours orienté axe *c* mais avec une tétragonalité moins importante, proche de celle du massif à 1.01 puis inférieure à 1.01 vers l'interface supérieure (Figure III-19b).

Pour $P(O_2)=20 \times 10^{-7}$ et 30×10^{-7} Torr, les profils observés en Figure III-19c-d sont très différents des précédents : BaTiO₃ est d'abord orienté axe *c* sur les tous premiers nanomètres à l'interface avec SrTiO₃ puis le composé est orienté axe *a* (le paramètre hors plan est le paramètre *a* de la maille tétragonale et le paramètre dans le plan correspond au paramètre *c* ou au paramètre *a* puisque l'axe *c* peut être orienté, de façon équiprobable, selon les directions $\langle 110 \rangle$ et $\langle 1-10 \rangle$ du substrat). Pour $P(O_2)=20 \times 10^{-7}$, des zones purement axe *c* ont également été observées (avec des profils semblables à celui de la Figure III-19b).

Ces observations sont cohérentes avec l'évolution des paramètres de maille moyens que nous avons déterminés par diffraction des rayons X. L'étude GPA permet d'attribuer, sans ambiguïté, la variation des paramètres de maille moyens au changement d'orientation cristalline dans les films (schémas de la Figure III-20). A "basse" pression ($1-5 \times 10^{-7}$ Torr), BaTiO₃ est orienté axe *c* (Figure III-20a). A plus "haute" pression ($\geq 20 \times 10^{-7}$ Torr), le film croît d'abord axe *c* puis ensuite majoritairement axe *a* (Figure III-20b).

Rappelons que la relaxation des contraintes d'épitaxie, ainsi que la contrainte en tension lors du refroidissement et l'effet de champ dépolarisant favorise une orientation axe *a*.

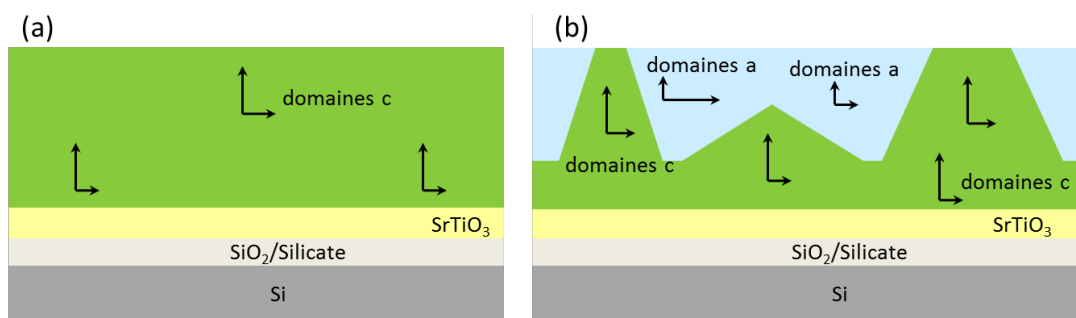


Figure III-20. Représentation schématique de la structure des domaines cristallins de BaTiO₃/SrTiO₃/SiO₂/Si. (a) le film de BaTiO₃ est entièrement orienté c. (b) Le film de BaTiO₃ croît d'abord axe *c* puis à partir d'une certaine épaisseur des domaines axes *a* se forment - Figure extraite de la réf [8].

V.2. Composition cationique des films – corrélation avec la structure

La composition des films a été analysée par spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons (EELS). Les profils des rapports de concentration élémentaire Ba/Ti, Ti/O et Ba/O sont tracés sur la Figure III-21 pour les différentes pressions d'oxygène étudiées. Ces rapports n'ont pas été calibrés car nous ne disposons pas de référence de BaTiO₃ stœchiométrique. Les valeurs des rapports ne sont donc pas absolues et nous ne discuterons que des variations relatives entre les différents échantillons.

Afin de pouvoir comparer plus facilement et d'établir un lien entre la tétragonalité et la composition chimique, les graphes extraits des mesures GPA de la Figure III-19 ont été juxtaposés aux graphes EELS.

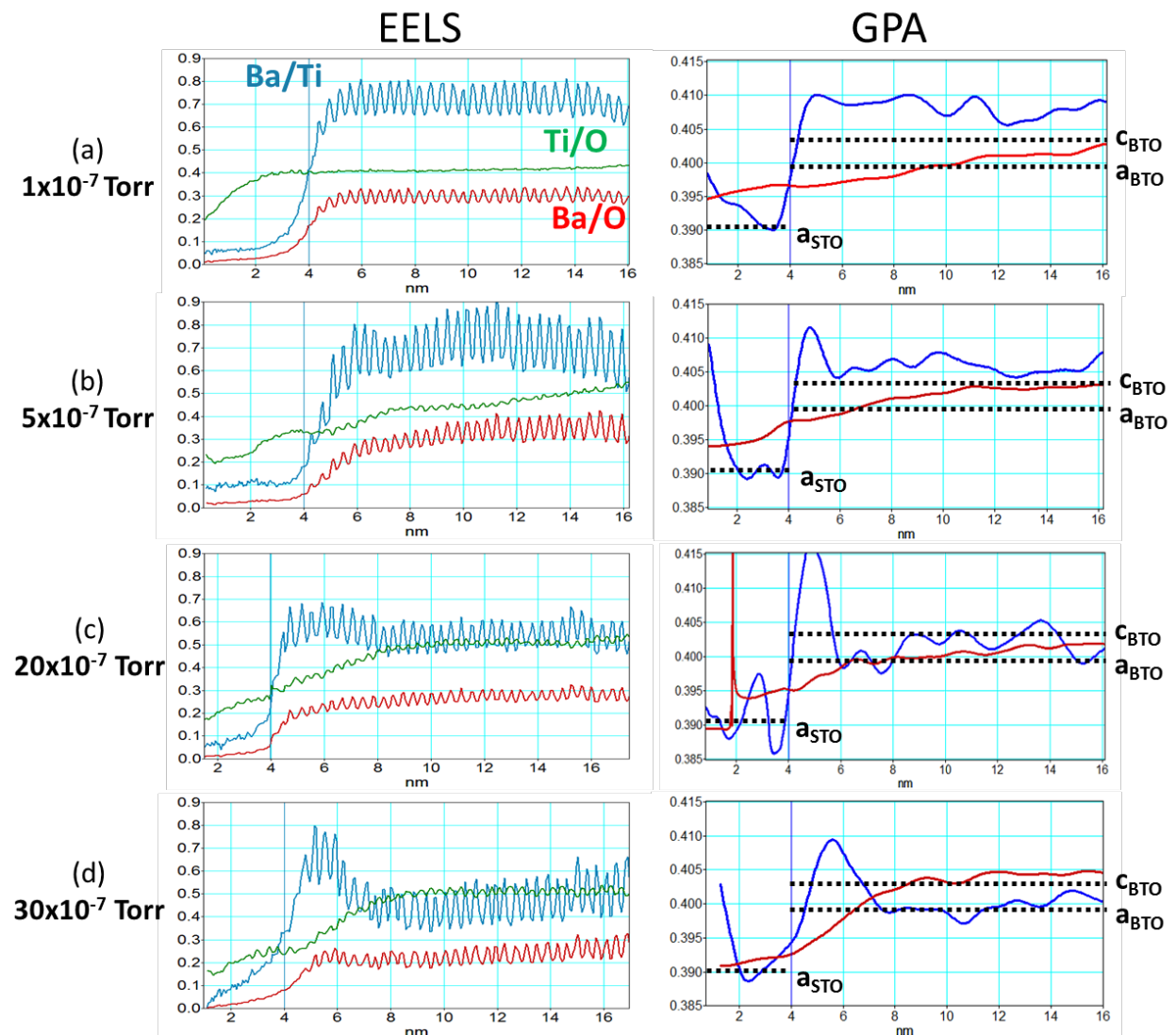


Figure III-21. Graphes de gauche : Profils des rapports de concentration élémentaires Ba/Ti (en bleu) Ti/O (en vert) et Ba/O (en rouge) extraits des mesures EELS pour les échantillons élaborés à différentes pressions d'oxygène. Graphes de droite : Profils des paramètres de mailles extraits des mesures GPA des mêmes échantillons.

Les mesures EELS ont été réalisées avec une résolution spatiale (taille de la sonde) voisine de l'Angström, ce qui permet de résoudre chaque colonne atomique, et ce qui donne donc lieu aux oscillations observées.

Nous observons que la pression d'oxygène affecte fortement les rapports cationiques dans le film de BaTiO₃.

Le rapport Ba/Ti chute lorsque la pression d'oxygène augmente, passant de 0.75 à 0.5 (valeurs relatives) pour des pressions de 1 et 30x10⁻⁷ Torr respectivement.

Nos films étant refroidis après dépôt sous forte pression d'oxygène (1x10⁻⁵ Torr), nous supposons une composition en oxygène similaire pour les quatre échantillons. Or, le rapport Ti/O augmente quand la pression d'oxygène augmente tandis que le rapport Ba/O diminue. Ceci tend à indiquer que l'échantillon s'enrichit en Ti et s'appauvrit en Ba.

Un autre résultat majeur de cette étude est la mise en évidence d'une corrélation directe, à l'échelle locale, entre la composition et l'orientation cristalline de BaTiO₃.

La comparaison des graphes GPA et EELS met en évidence une forte corrélation entre les profils à l'échelle locale de la composition et des paramètres de maille. On observe une corrélation sur toute l'épaisseur des films de BaTiO₃ entre :

- le paramètre de maille hors plan et le ratio Ba/Ti
- le paramètre de maille dans le plan et le rapport Ti/O.

Ainsi, l'apparition des domaines axe *a* semble être en particulier associée à la diminution du rapport Ba/Ti et, conjointement, à l'augmentation du rapport Ti/O (c'est à dire à l'augmentation du titane).

Il est intéressant de noter que le rapport Ti/O n'est pas constant dans la couche de SrTiO₃ mais qu'il augmente graduellement sur 2 ou 3 nm avant de se stabiliser. Il faudrait vérifier si ce résultat est également observé sur une couche simple.

VI. Synthèse des résultats et discussion

Nous avons réalisé les observations suivantes en étudiant l'effet de la pression partielle d'oxygène $P(O_2)$ pendant le dépôt de BaTiO₃:

- Lorsque $P(O_2)$ augmente, la surface devient de plus en plus rugueuse.
- Les films, bien qu'épitaxiés, sont constitués de grains, orientés 00 ℓ , légèrement désorientés les uns par rapport aux autres. Lorsque $P(O_2)$ augmente, la taille latérale des cristallites diminue : elle passe de 15-20 nm pour $P(O_2) = 1 \times 10^{-7}$ Torr à 5-10 nm pour $P(O_2) = 30 \times 10^{-7}$ Torr.
- La pression d'oxygène affecte fortement l'orientation cristalline des films. Les films sont orientés axe c pour des pressions de 1 et 5×10^{-7} Torr et la tétragonalité de la maille diminue lorsque la pression augmente. Pour $P(O_2) = 20$ et 30×10^{-7} Torr, la croissance débute axe c sur quelques nanomètres puis passe continument à une croissance axe a .
- La pression d'oxygène affecte fortement la stœchiométrie cationique : le rapport Ba/Ti chute, Ti/O augmente et Ba/O diminue lorsque $P(O_2)$ augmente.
- Nous observons, pour chaque film (chaque valeur de $P(O_2)$), une forte corrélation entre le profil de paramètres de maille et le profil de composition le long de l'épaisseur du film :
 - corrélation entre le paramètre hors plan et le rapport Ba/Ti
 - corrélation entre le paramètre dans le plan et le rapport Ti/O

Cette étude en fonction de $P(O_2)$, est, à notre connaissance, la seule étude reportée en MBE pour des films de BaTiO₃.

Que dit la littérature sur l'effet de $P(O_2)$ pour l'élaboration de BaTiO₃ par d'autres techniques ?

Il est intéressant de noter que des effets semblables (changement de microstructure, d'orientation cristalline et variation de la composition) liés à la pression partielle d'oxygène pendant la croissance ont été observés pour des couches de BaTiO₃ élaborées par ablation laser, laser-MBE, pulvérisation ou MOCVD. Ceci est assez remarquable dans la mesure où ces techniques impliquent des mécanismes de croissance et des gammes de pression très différentes.

Ainsi, une augmentation de la rugosité a été reportée lors de la croissance de BaTiO₃ par PLD sur substrats de SrTiO₃ [9], MgO [10] ou SrRuO₃/SrTiO₃ [11]. Chen *et al.* observent par exemple une microstructure dense à larges grains avec une surface lisse à $P(O_2) = 5 \times 10^{-3}$ Torr, et colonnaire à petit grains avec une surface rugueuse à $P(O_2) = 2 \times 10^{-1}$ Torr pour des films de BaTiO₃ déposés par PLD sur SrRuO₃/SrTiO₃ [11].

En ce qui concerne l'orientation cristalline de BaTiO₃, l'apparition d'une croissance axe *a* lorsque $P(O_2)$ augmente, a été observée par plusieurs groupes pour des films déposés par PLD [9]-[12], évaporation [13] ou laser-MBE [14]-[15]. Par exemple, Zhao *et al.* reportent une orientation axe *c* pour 15×10^{-7} Torr et une orientation axe *a* pour 9×10^{-2} Torr pour des films déposés sur SrTiO₃ par laser-MBE [14]. Chen *et al.* reportent une croissance en domaines *c* pour des films déposés par PLD à "faible" pression $P(O_2)$ ($< 10^{-1}$ Torr) et en domaines *a* pour des pressions $P(O_2)$ plus élevées [11]. Ils observent également une forte diminution du paramètre hors plan lorsque $P(O_2)$ augmente de 5×10^{-3} Torr à 2×10^{-1} Torr (Figure III-22a ci-après). Leurs films ont tous été recuits après dépôt à 600°C pendant 1h sous forte pression $P(O_2)$.

Enfin, en ce qui concerne la composition, une corrélation directe entre paramètre(s) de maille et stœchiométrie a été reportée pour de nombreuses pérovskites [11],[16]-[17]. Chen *et al.* ont observé un résultat similaire au nôtre : une diminution du rapport moyen Ba/Ti dans le film accompagne la diminution du paramètre moyen hors plan lorsque $P(O_2)$ augmente [11] (Figure III-22).

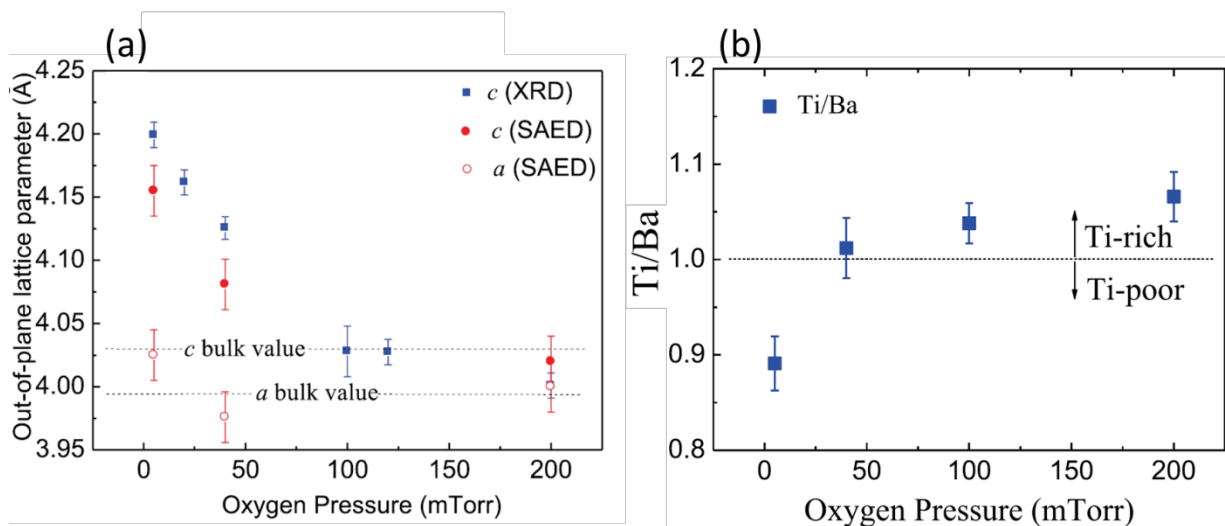


Figure III-22. Effet de la pression d'oxygène pour des films de ~150 nm de BaTiO₃ déposé par PLD sur SrRuO₃/SrTiO₃—Graphes extraits de la référence [11] (a) Effet sur le paramètre de maille hors plan (b) Effet sur le rapport Ti/Ba.

Toutes ces études de la structure et composition en fonction de $P(O_2)$ ont été faites par des techniques d'analyse donnant accès uniquement à une valeur moyenne sur l'ensemble de l'épaisseur de l'échantillon (diffraction des rayons X pour le paramètre de maille (de plus, uniquement le paramètre hors plan est mesuré dans la plupart des études), composition par RBS ou EDX).

Nous avons vu avec les mesures GPA qui donnent accès aux profils le long de l'épaisseur de BaTiO₃ que, dans notre cas, pour les films "axe a " par rayons X (« tétragonalité » ≤ 1), la croissance démarre en fait axe c sur les tous premiers nanomètres, puis devient axe a , dans certaines zones, ceci de façon continue, avec une augmentation progressive du paramètre dans le plan et une diminution progressive du paramètre hors plan. De même, nous avons mis en évidence, une corrélation à l'échelle locale entre profils de paramètres cristallins et profils de composition.

Comment expliquer l'effet de $P(O_2)$ sur la microstructure, structure et composition ?

La pression d'oxygène peut avoir un impact sur la concentration en lacunes d'oxygène, la composition cationique, la nature des défauts présent dans le film et l'état de contrainte résultant.

Concernant la formation de lacunes d'oxygène, une diminution de pression devrait favoriser la création de lacunes V_O^{2+} , celles-ci ayant pour effet d'augmenter le paramètre de maille hors plan c [14]. Nos films étant refroidis - après dépôt - sous forte pression d'oxygène (1×10^{-5} Torr), nous pouvons penser que la pression partielle utilisée pendant le dépôt n'affecte pas l'état d'oxygénation final dans nos films et qu'une variation du taux de lacune n'est donc pas à l'origine des effets observés. Le fait que les mêmes effets soient reportés pour des techniques différentes, dans des gammes de pression très différentes et pour des films également recuits sous atmosphère oxydante après dépôt, va également dans le sens de cet argument. Nos mesures d'EELS ne nous permettent pas de conclure sur l'état d'oxygénation des films.

Concernant la composition cationique, la modification du rapport Ba/Ti pourrait provenir de la modification des conditions de diffusion des espèces vers et à la surface du substrat lorsque la pression partielle d'oxygène $P(O_2)$ varie (de plus, pour la MBE, la pression d'oxygène constitue, à peu de chose près, la pression totale de travail pendant la croissance). On peut penser qu'un élément de petite taille comme le titane diffusera mieux en surface qu'un élément plus gros comme le baryum, ce qui pourrait expliquer l'augmentation de Ti relativement au Ba (et donc la diminution du rapport Ba/Ti) lorsque

P(O₂) augmente. Un autre effet, propre à la croissance MBE, peut être aussi à l'origine des changements cationiques observés. Bien que cette technique permette une calibration fine de la composition grâce au contrôle indépendant de chaque source métallique, la présence d'oxygène dans la chambre perturbe ce contrôle. En effet, l'oxygène a pour effet d'oxyder la charge métallique chaude contenue dans les cellules à effusion (Ba, Ti). Par conséquent, les flux de Ba et Ti mesurés en début de journée sous vide, diffèrent des flux réels (Ba + BaO et Ti + TiO_x) lors de la croissance sous oxygène. Une variation de la pression en oxygène peut donc engendrer une variation de flux de ces différentes espèces et donc de la stœchiométrie cationique. C'est d'ailleurs cette variation de flux qui pourrait être à l'origine de l'augmentation du taux de croissance lorsque P(O₂) augmente (cf. Tableau III-3).

Il y a un lien intime, dans la structure pérovskite, entre composition cationique et paramètre de maille. Des lacunes sur les sites A ou B de la pérovskite ABO₃ induisent des rotations et tilts des octaèdres BO₆.

On pourrait penser que c'est la variation de composition cationique (sous l'effet de P(O₂)) qui induit le changement d'orientation cristalline. Mais dans ce cas, pourquoi la croissance sous forte pression P(O₂) (30x10⁻⁷ Torr) commencerait-elle axe *c* sur quelques nanomètres pour évoluer ensuite axe *a* ?

Ou bien est-ce la relaxation progressive des contraintes avec le changement progressif d'orientation cristalline de *c* vers *a* qui induit un changement du rapport Ba/Ti ?

C'est un peu le problème de l'œuf et de la poule....

On pourrait aussi imaginer que ce sont les conditions électriques aux limites (interfaces inférieures et supérieures) qui sont le moteur des changements observés (*driving force*). Une croissance axe *c* signifie qu'il faut pouvoir écranter les charges en surface. L'augmentation de P(O₂) conduit peut-être à des conditions d'écrantage différentes en surface lors de la croissance et pourrait favoriser une évolution de la composition et de la structure afin de passer à une croissance axe *a* permettant de coucher la polarisation dans le plan.

Une question centrale liée à ces différentes hypothèses et à laquelle nous n'avons pas de réponse est de savoir si BaTiO₃ (contraint au substrat en début de croissance) croît à 450-500°C dans l'état paraélectrique, auquel cas la phase tétragonale/ferroélectrique apparaît lors du refroidissement ou bien si la phase tétragonale/ferroélectrique de BaTiO₃ apparaît au moment de la croissance. Dans tous les cas, une caractéristique importante par rapport à la croissance sur substrat oxyde massif, et qui pourrait d'ailleurs expliquer l'hétérogénéité structurale latérale observée par GPA, est la forte contrainte en tension qui est exercée par le substrat lors du refroidissement.

Comparaison de la structure de nos films de BaTiO₃ par MBE à celle reportée dans la littérature

Les conditions d'élaboration de films de BaTiO₃ sur substrats de Si reportées dans la littérature sont très variables ; nous avons recensées celles-ci dans Tableau III-6.

Références	Couche tampon	Épaisseur BaTiO ₃	T (°C)	P(O ₂) (Torr)	Param. hors plan	Param. dans le plan	Param. hors plan/param dans le plan
Vaithyanathan <i>et al.</i> [18]	30nm Ba _{0.7} Sr _{0.3} TiO ₃	10 nm	600°C	5x10 ⁻⁸	4.025	3.9996	1.01
Niu, <i>et al.</i> [56]	2 nm SrTiO ₃	30 nm	600°C	-	4.05 4.01	-	-
Niu, <i>et al.</i> [19]	5 nm SrTiO ₃	40nm	620°C	1x10 ⁻⁶	4.057	3.978	1.02
Droopad <i>et al.</i> [21]	0.8 nm SrTiO ₃	8 nm	500°C	7.5 x10 ⁻⁸	4.032	-	-
Abel <i>et al.</i> [22]	4 nm SrTiO ₃	130 nm	650°C	7.5x10 ⁻⁶ *	3.997	4.032	0.991
Dubourdieu <i>et al.</i> [8]	3.9 nm SrTiO ₃	8 nm	700°C	5x10 ⁻⁶	4.038	3.993 3.940 4.017	>1
		16 nm	700°C	5x10 ⁻⁶	-	3.993 3.956 4.017	>1
		40nm	700°C	5x10 ⁻⁶	4.015	4.017 4.007	<1

Tableau III-6. Synthèse des conditions d'élaboration des films de BaTiO₃ sur substrat de Si d'après la littérature. *Oxygène atomique (plasma) utilisé pendant la croissance.

La gamme de température optimale déterminée dans notre étude (440-525°C) est bien inférieure aux températures citées dans la littérature, 600-700°C. Il faut préciser que, d'un bâti à l'autre, les systèmes de mesure de température varient (thermocouple, pyromètre). Dans notre cas, nous avons utilisé la température donnée par le thermocouple situé à l'arrière du four et qui peut être inférieure à la température réelle de l'échantillon.

On remarque que les valeurs utilisées pour P(O₂) par les différents groupes couvrent presque deux ordres de grandeurs (de 5x10⁻⁸ Torr à 7.5x10⁻⁶ Torr).

Parmi ces différentes études, une seule reporte une analyse locale de la structure par TEM/GPA. Il s'agit de films élaborés dans le groupe du Prof. Demkov, à UT Austin (équipement DCA) [8]. Les profils de paramètres reportés pour un film de 16 nm élaborés

sous 50×10^{-7} Torr montrent une croissance axe c sur quelques nanomètres qui passe ensuite, de façon également progressive, axe a . Le film de 8 nm est purement axe c .

Ceci confirme l'importance de la pression partielle d'oxygène pour le contrôle de l'orientation des films (et donc de leur polarisation ferroélectrique). Pour obtenir des films de 16 -20 nm purement axe c , il faut réduire la pression partielle d'oxygène (dans notre cas, $1-5 \times 10^{-7}$ Torr).

Pour les films orientés axe c , une caractéristique commune à nos profils de paramètres et à ceux reportés pour les films d'Austin est l'augmentation continue et progressive - le long de l'épaisseur du film - du paramètre de maille dans le plan, qui peut être attribuée à la relaxation des contraintes. Il apparaît difficile de pouvoir faire croître un film très épais sur silicium, totalement orienté axe c (d'ailleurs les films épais étudiés pour les applications photoniques sont orientés axe a [61]-[24]).

Une différence notable entre nos profils et ceux de la référence [8] concerne les paramètres de maille de la couche tampon de SrTiO₃. Nous avons observé un paramètre de maille dans le plan plus grand que celui hors plan, et de l'ordre de 3.98. Å (proche de a_{BTO} (massif) = 3.99 Å). Pour les films d'Austin, c'est le paramètre hors plan de SrTiO₃ qui est supérieur au paramètre dans le plan (3.90 Å). C'est peut-être cette différence de paramètre diminuée dans le plan de la couche tampon qui explique que nous n'observons pas de dislocations à l'interface SrTiO₃/BaTiO₃ dans nos films, contrairement aux films d'Austin.

La couche tampon de SrTiO₃ (ses paramètres, sa composition cationique et en oxygène), a un rôle fondamental sur les propriétés structurales et physiques de la couche de BaTiO₃. Elle joue bien sûr un rôle de gabarit pour la croissance de BaTiO₃. Mais par ailleurs, la déformation de la maille de SrTiO₃ peut aussi permettre d'établir une continuité de polarisation à l'interface SrTiO₃/BaTiO₃. Enfin, sa stœchiométrie en oxygène détermine son caractère diélectrique ou conducteur, et donc les conditions électriques à l'interface avec BaTiO₃.

La différence observée entre nos films de SrTiO₃ et ceux d'Austin provient des conditions de croissance différentes utilisées. Il serait intéressant de comprendre ce qui détermine la déformation de la couche SrTiO₃ dans une hétérostructure BaTiO₃/SrTiO₃/ (SiO₂) / Si. SrTiO₃ est un composé particulièrement complexe et difficile à maîtriser.

VII. Conclusions

Dans ce chapitre nous avons établi le lien entre les paramètres de croissance et la structure cristalline de films de BaTiO₃ élaborés par MBE, d'épaisseur 15- 20nm, épitaxiés sur silicium avec une couche tampon de ~4 nm de SrTiO₃. Différentes conditions de croissance ont été testées afin d'optimiser la croissance de BaTiO₃ c'est-à-dire l'obtention de films épitaxiés, bien cristallisés et orientés *c*, avec une interface de SiO₂ minimisée.

En ce qui concerne la température, une fenêtre limitée, comprise entre 440°C et 525°C, permet l'obtention de films de bonne qualité cristalline. Bien que BaTiO₃ soit un matériau réfractaire nécessitant généralement une température élevée pour une bonne cristallisation, un compromis sur la température est nécessaire puisque de trop hautes températures favorisent les réactions interfaciales qui viennent consommer la très fine couche tampon de SrTiO₃ et empêcher la future épitaxie de BaTiO₃. Nous avons observé que l'augmentation de la température conduit à une orientation mixte *c* et *a*.

Les conditions de croissance et d'oxydation après le dépôt jouent un rôle important sur la recroissance de la couche interfaciale de SiO₂, indésirable dans notre cas. Une température de croissance dans la gamme 440-450°C ainsi qu'un refroidissement rapide suivi d'une oxydation plasma permettent de limiter la recroissance de cette couche d'oxyde.

Une étude détaillée de la structure et de la physico-chimie des films de BaTiO₃ a été réalisée en fonction de la pression partielle d'oxygène pendant la croissance. Une faible pression d'oxygène, dans la gamme 1x10⁻⁷ à 5x10⁻⁷ Torr, conduit à une orientation axe *c* tandis que de plus hautes pressions d'oxygène favorisent des films orientés *a*. Les analyses GPA combinées aux analyses EELS ont mis en évidence le lien direct et local entre la pression, la composition cationique des films et les paramètres de maille/l'orientation de la maille tétragonale. C'est un des résultats majeurs de ce travail.

Il y a, dans tout système pérovskite, un lien étroit entre composition, structure cristalline et propriétés physiques. Il est donc primordial de s'intéresser à l'effet des paramètres de la croissance pour pouvoir contrôler, optimiser ou ajuster les propriétés finales d'usage.

Dans le prochain chapitre nous allons nous intéresser aux propriétés ferroélectriques des films en fonction de leurs conditions d'élaboration. Nous ferons le lien avec leurs caractéristiques structurales.

VIII. Références bibliographiques

- [1] Thèse G. Delhaye, "Oxydes cristallins à haute permittivité diélectrique épitaxiés sur silicium : SrO et SrTiO₃", INL (2006)
- [2] Thèse G. Niu, "Epitaxy of crystalline oxides for functional materials integration on silicon", INL (2010).
- [3] Thèse L. Louahadj, "Développement de l'épitaxie par jet moléculaire d'oxydes fonctionnels sur silicium", INL (2014).
- [4] R. A. McKee, F. J. Walker, M. F. Chisholm, "Crystalline oxides on silicon: the first five monolayers". Physical Review Letters 81, 3014 (1998).
- [5] Y. Wei, X. Hu, Y. Liang, D. C. Jordan, B. Craigo, R. Droopad, W. J. Ooms, "Mechanism of cleaning Si (100) surface using Sr or SrO for the growth of crystalline SrTiO₃ films". Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 20(4), 1402-1405 (2002).
- [6] Y. Yoneda, K. Sakaue, H. Terauchi, "RHEED observation of BaTiO₃ thin films grown by MBE", Surface Science 529, 283 (2003)
- [7] A. Barbier, C. Mocuta, D. Stanesco, P. Jegou, N. Jedrecy, H. Magnan, "Surface composition of BaTiO₃/SrTiO₃(001) films grown by atomic oxygen plasma assisted molecular beam epitaxy", J. Appl. Phys. 112, 114116 (2012)
- [8] C. Dubourdieu, J. Bruley, T. M. Arruda, A. Posadas, J. Jordan-Sweet¹, M. M. Frank¹, E. Cartier, D. J. Frank, S. V. Kalinin, A. A. Demkov, V. Narayanan, "Switching of ferroelectric polarization in epitaxial BaTiO₃ films on silicon without a conducting bottom electrode", Nature Nanotechnology 8, 748 (2013).
- [9] J. Zhang, D. Cui, H. Lu, Z. Chen, Y. Zhou, L. Li, G. Yang, S. Martin, P. Hess, "Structural Behavior of Thin BaTiO₃ Film Grown at Different Conditions by Pulsed Laser Deposition", Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 36, 276 (1997).
- [10] J. Hiltunen, D. Seneviratne, H. L. Tuller, J. Lappalainen, V. Lantto, "Crystallographic and dielectric properties of highly oriented BaTiO₃ films: Influence of oxygen pressure utilized during pulsed laser deposition", J. Electroceram. 22, 395 (2009).
- [11] P. Chen, F. Khatkhatay, W. Zhang, C. Jacob, L. Jiao, H. Wang, "Strong oxygen pressure dependence of ferroelectricity in BaTiO₃/SrRuO₃/SrTiO₃ epitaxial heterostructures", J. Appl. Phys. 114, 124101 (2013).
- [12] J. Zhang, D. Cui, Y. Zhou, L. Li, Z. Chen, M. Szabadi, P. Hess, "Effect of oxygen pressure on the orientation, lattice parameters, and surface morphology of laser ablated BaTiO₃ thin films" Thin Solid Films 287, 101 (1996).
- [13] N. Y. Lee, T. Sekine, Y. Ito, K. Uchino, "Deposition Profile of RF-Magnetron-Sputtered BaTiO₃ Thin Films", Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 33, 1484 (1994).
- [14] T. Zhao, F. Chen, H. Lu, G. Yang, Z. Chen, "Thickness and oxygen pressure dependent structural characteristics of BaTiO₃ thin films grown by laser molecular beam epitaxy", J. Appl. Phys. 87, 7442 (2000).
- [15] Y. L. Zhu, S. J. Zheng, D. Chen, X. L. Ma, "Microstructure tuning of epitaxial BaTiO_{3-x} thin films grown using laser molecular-beam epitaxy by varying the oxygen pressure", Thin Solid Films 518, 3669 (2010).
- [16] D. Fuchs, M. Adam, P. Schweiss, S. Gerhold, S. Schuppler, R. Schneider and B. Obst, "Structural properties of slightly off-stoichiometric homoepitaxial SrTi_xO_{3-δ} thin films", J. Appl. Phys. 88, 1844 (2000).
- [17] C. M. Brooks, L. Fitting Kourkoutis, T. Heeg, J. Schubert, D. A. Muller and D. G. Schlom, "Growth of homoepitaxial SrTiO₃ thin films by molecular-beam epitaxy", Appl. Phys. Lett. 94, 162905 (2009).
- [18] V. Vaithyanathan, J. Lettieri, W. Tian, A. Sharan, A. Vasudevarao, Y. L. Li, A. Kochhar, H. Ma, J. Levy, P. Zschack, J. C. Woicik, L. Q. Chen, V. Gopalan, D. G. Schlom, "c-axis oriented epitaxial BaTiO₃ films on (001) Si", Journal of Applied Physics 100, 024108 (2006).
- [19] F. Niu, B. W. Wessels, "Epitaxial growth and strain relaxation of BaTiO₃ thin films on SrTiO₃ buffered (001) Si by molecular beam epitaxy". J. Vac. Sci. Technol. B 25, 1053(2007).

- [20] G. Niu, S. Yin, G. Saint-Girons, B. Gautier, P. Lecoeur, V. Pillard, G. Hollinger, B. Vilquin, *“Epitaxy of BaTiO₃ thin film on Si(001) using a SrTiO₃ buffer layer for non-volatile memory application”*, Microelectronic Engineering 88, 1232 (2011)
- [21] R. Droopad, R. Contreras-Guerrero, J.P. Veazey, Q. Qiao, R.F. Klie, J. Levy, *“Epitaxial ferroelectric oxides on semiconductors- A route towards negative capacitance devices”*, Microelectronic Engineering 109, 290 (2013).
- [22] S. Abel, M. Sousa, C. Rossel, D. Caimi, M. D. Rossell, R. Erni, J. Fompeyrine, C. Marchiori, *“Controlling tetragonality and crystalline orientation in BaTiO₃ nano-layers grown on Si”*, Nanotechnology 24, 285701 (2013).
- [23] S. Abel, T. Stoferle, C. Marchiori, C. Rossel, M. D. Rossell, R. Erni, D. Caimi, M. Sousa, A. Chelnokov, B. J. Offrein, J. Fompeyrine, *“Strong electro-optically active lead-free ferroelectric integrated on silicon”*, Nat. Commun. 4, 1671 (2013)
- [24] C. Xiong, W. H. P. Pernice, J. H. Ngai, J. W. Reiner, D. Kumah, F. J. Walker, C. H. Ahn, H. X. Tang, *“Active Silicon Integrated Nanophotonics: Ferroelectric BaTiO₃ Devices”*, Nano Lett. 14, 1419 (2014).

Chapitre IV :

Ferroélectricité des couches de BaTiO₃ sur Si : Lien avec les conditions de croissance et effets de taille

I. Etude de la ferroélectricité de couches minces : difficultés et artefacts des mesures de la polarisation	118
I.1. Mesures capacité-tension macroscopiques – limites de cette technique	118
I.2. Mesures de ferroélectricité à l'échelle nanométrique : le PFM et ses limites	119
I.3. Conditions expérimentales des mesures de PFM	121
II. Ferroélectricité des couches de BaTiO₃ de 15-20nm	121
II.1. Effet de la pression d'oxygène pendant la croissance de BaTiO ₃ sur les propriétés ferroélectriques	122
II.2. Effet de la température de croissance sur les propriétés ferroélectriques.....	127
II.3. Conclusion	131
III. Etude de la ferroélectricité de films ultra-minces	132
III.1. Etude de la structure de couches BaTiO ₃ ultra-minces épitaxiés sur Si	133
III.2. Etude de la ferroélectricité de couches ultra-minces	137
IV. Conclusions	147
V. Références bibliographiques	148

Le composé BaTiO₃ est un oxyde pérovskite bien connu pour ses propriétés ferroélectriques à l'état massif ou en couches minces sur substrats d'oxydes. Un des objectifs de notre travail est de pouvoir stabiliser la ferroélectricité dans des couches minces épitaxiées sur semi-conducteurs, ceci pour des épaisseurs de quelques nanomètres. Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux propriétés ferroélectriques de films de BaTiO₃ épitaxiés sur silicium sur une couche tampon de SrTiO₃ ~4 nm. Dans un premier temps nous avons étudié des films de 15-20 nm d'épaisseur. Notre travail s'est ensuite porté, dans un deuxième temps, sur la détermination de l'épaisseur critique pour laquelle la ferroélectricité disparaît dans notre système. Une série de films très minces, de 4 à 10 monocouches (1.6 - 4.0 nm) de BaTiO₃ a été étudiée.

La présence de ferroélectricité dans des couches minces de BaTiO₃ épitaxiées sur Si (sans électrode conductrice inférieure) a été démontrée par peu de groupes jusqu'à présent. Les premières publications montrant l'écriture et le renversement de domaines ferroélectriques par PFM dans ces systèmes de type métal-oxyde-semi-conducteur (MOS) datent de 2013[1]-[3]. Ceci s'explique par la complexité de l'intégration et la difficulté de stabiliser la polarisation sur un substrat semi-conducteur [4]-[5] et ce d'autant plus que l'épaisseur de la couche est fine, comme nous l'expliquons dans le chapitre I. De plus, il est nécessaire d'utiliser des techniques de caractérisation adaptées aux couches minces. A ce titre, la microscopie en champ proche en mode piézoélectrique (PFM : *piezoresponse force microscopy*) constitue une technique de choix puisqu'elle permet d'appliquer, par l'intermédiaire d'une pointe conductrice, un champ électrique local ; Il est ainsi possible de créer et d'observer des domaines de quelques dizaines de nanomètres et de mesurer des cycles d'hystérésis locaux. Son principe de fonctionnement a été expliqué dans le chapitre II. Toutefois, il est important de prendre quelques précautions lors de l'analyse des résultats de PFM, notamment pour des couches très fines. En effet, des artefacts existent et peuvent engendrer une mauvaise interprétation. Par ailleurs, d'autres phénomènes que la piézoélectricité/ferroélectricité peuvent contribuer à la réponse électromécanique de l'échantillon. Nous discuterons ces aspects dans la première partie de ce chapitre.

Nous présenterons dans une deuxième partie, l'étude de la ferroélectricité effectuée sur les couches de BaTiO₃ de 15-20 nm d'épaisseur. Nous ferons le lien entre paramètres de croissance, structure cristalline et ferroélectricité en corrélant ces résultats avec les propriétés structurales de ces couches discutées dans le chapitre.

Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre, nous nous intéresserons aux propriétés ferroélectriques de films de BaTiO₃ de 4 à 10 monocouches en rappelant préalablement les problématiques associées à la ferroélectricité dans les couches ultra-minces.

I. Etude de la ferroélectricité de couches minces : difficultés et artefacts des mesures de la polarisation

I.1. Mesures capacité-tension macroscopiques – limites de cette technique

Afin de démontrer la ferroélectricité d'un matériau, il est nécessaire de prouver que celui-ci est non seulement polaire mais également que sa polarisation peut être renversée de façon réversible sous l'application d'un champ électrique. Les méthodes classiques de caractérisation macroscopique, P-E et C-V sont applicables sur les couches minces après le dépôt d'une électrode métallique supérieure.

Les structures capacitives de type MOS présentent une courbe C-V avec un cycle d'hystérésis dans le sens des aiguilles d'une montre pour un substrat de type p si le matériau est ferroélectrique (Figure I-16 - Chapitre I). Si le cycle est orienté dans le sens inverse des aiguilles d'une montre, le matériau n'est pas ferroélectrique mais simplement diélectrique ; le cycle est alors induit par des charges piégées au sein du matériau. Lorsque ces mesures sont réalisées par contact d'une pointe sur l'électrode elle-même (et non sur un pad déporté comme nous l'avons fait dans le cadre des capacités fabriquées chez IBM – cf. chapitre VI), les électrodes ont une taille généralement de l'ordre de 70-100 μm x 70-100 μm (pour pouvoir poser la pointe). Cette méthode de caractérisation macroscopique n'est pas adaptée à notre système BaTiO₃/SrTiO₃/SiO₂/Si. La raison principale est la présence d'une couche interfaciale SiO₂ typiquement de ~1 à 3 nm, de faible permittivité ($\kappa = 3.9$ pour SiO₂ tandis que $\kappa > 250$ pour BaTiO₃). La tension appliquée à l'échantillon entre l'électrode inférieure et supérieure est la somme des contributions aux bornes des différentes couches et du substrat (capacités en série). La tension effective aux bornes d'une couche capacitive est d'autant plus importante que la permittivité est faible et que son épaisseur est grande. La majeure partie de la tension appliquée se retrouve donc principalement aux bornes de la couche SiO₂ si bien que la tension effective perçue par la couche ferroélectrique n'est pas suffisante pour renverser la polarisation (le champ résultant est inférieur au champ coercitif de BaTiO₃). Le calcul présenté en Annexe 1 permet de se rendre compte de la difficulté des mesures électriques en configuration verticale dès lors que la couche interfaciale SiO₂ est présente. Ainsi, nous pouvons estimer que, pour une tension de 4V appliquée à l'hétérostructure BaTiO₃ (20nm) /SrTiO₃ (4 nm)/SiO₂ (1.5 nm)/Si, environ 0.7 V est effectivement appliqué à la couche de BaTiO₃.

Afin de pouvoir renverser la polarisation du matériau ferroélectrique, il faudrait appliquer des tensions très fortes, ce qui causerait de forts courant de fuite, rendant impossible la mesure de C-V.

Dans la littérature, à notre connaissance, aucun cycle C-V ferroélectrique n'a été reporté jusqu'à présent pour des films minces (< 50 nm) de BaTiO₃ épitaxiés sur silicium. Comme le montre la Figure IV-1 ci-dessous, Dubourdieu *et al.* n'ont observé aucun cycle C-V typique d'un matériau ferroélectrique [1] alors que le film étudié est ferroélectrique (l'épaisseur de SiO₂ est de ~3.5 nm) ; de plus le cycle caractéristique du piégeage de charge est quasi-inexistant, ce qui va bien dans le sens d'un champ effectif très faible dans la couche ferroélectrique. Les deux autres publications de 2013 [2],[3] montrant la ferroélectricité de couches BaTiO₃ sur Si par PFM ne reportent aucune mesure macroscopique C-V.

Il est donc nécessaire d'utiliser une autre technique de caractérisation afin d'établir la ferroélectricité dans une structure de type MOS.

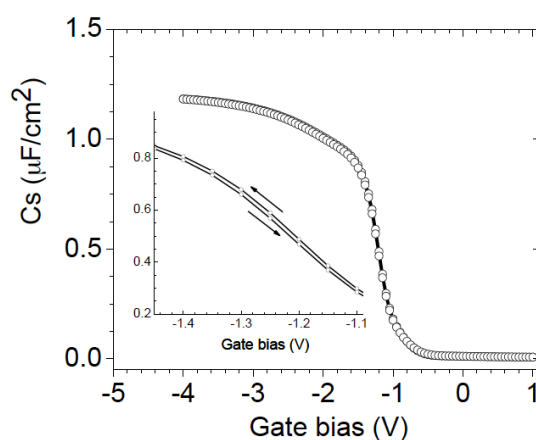


Figure IV-1. Courbe C-V mesurée pour une structure ~16 nm BaTiO₃/~3.1 nm SrTiO₃/SiO₂/p-type Si(001) élaborée par MBE - l'électrode supérieure est du TiN (l'insert est un zoom sur la zone de déplétion) – Graphe extrait du Supplementary Materials de la référence [1] – pas de cycle ferroélectrique observé en raison de la présence de la couche de SiO₂ qui réduit considérablement la tension effective appliquée aux bornes de la couche de BaTiO₃.

I.2. Mesures de ferroélectricité à l'échelle nanométrique : le PFM et ses limites

La microscopie à force atomique en mode piézoélectrique (PFM) est une méthode de caractérisation typique pour l'étude de la ferroélectricité à l'échelle nanométrique [6]-[8]. Cette technique s'est développée dans les années 1990 et le terme de Piezoresponse Force Microscopy a été introduit en 1996 par A. Gruverman [9]. La PFM est simple à mettre en œuvre (montage AFM), rapide et ne nécessite pas d'électrodes : le substrat de silicium dopé p sert d'électrode inférieure tandis que la pointe conductrice sert d'électrode supérieure. Ainsi, un champ électrique peut être appliqué de façon très locale (effet de pointe), ce qui permet la création de domaines ferroélectriques ou encore la mesure de

cycles d'hystérésis locaux. Le principe de fonctionnement du PFM est décrit dans le chapitre II.

Malgré le succès et l'utilisation massive de cette technique pour l'étude de couches minces ferroélectriques, il convient de prendre des précautions dans l'interprétation des résultats.

Parmi les contributions non ferroélectriques au signal enregistré, on peut citer les interactions électrostatiques entre la pointe et la surface, qui ont pour effet d'attirer/repousser le levier vers la surface, ce qui modifie sa vibration [10]-[12]. Toutefois, le signal engendré par les charges électrostatiques de surface n'est pas stable dans le temps, les motifs écrits s'atténuent au bout de quelques minutes. Il est donc possible d'écarter ce type de contributions en ré-imageant le(s) domaine(s) écrit(s) après quelques heures.

D'autres phénomènes tels que des mouvements ioniques liés au déplacement de lacunes d'oxygène ou à des phénomènes électrochimiques peuvent donner lieu à l'écriture de domaines et même à l'obtention de cycles d'hystérésis [13]-[14]. Des cycles d'hystérésis ont été obtenus pour des conducteurs ioniques tels que des composés à base de Li [15] ou des composés conducteurs de l'oxygène comme ZrO₂(Y₂O₃) ou CeO₂ dopé Sm [16]. Des systèmes n'étant pas à fort caractère ionique mais où les phénomènes ioniques peuvent malgré tout intervenir, notamment en lien avec la stœchiométrie en oxygène, donnent lieu à des cycles d'hystérésis, tels que des hétérostructures cristallines LaAlO₃/SrTiO₃ [17], des films minces de SrTiO₃ [18] et TiO₂ [19] et même un film amorphe de LaAlO_{3-δ} sous stœchiométrique en oxygène [20]. La similitude de la signature PFM de ces phénomènes avec celle d'un matériau ferroélectrique a notamment suscité une polémique importante lors de la publication par le groupe de D. Schlom dans le journal Science, en 2009, de la ferroélectricité de couches contraintes ultra-minces de SrTiO₃ sur Si [21].

Afin de confirmer l'origine ferroélectrique du signal observé en PFM, il est important de vérifier la stabilité des domaines dans le temps et de combiner ces mesures avec des analyses structurales. Dans le cas de BaTiO₃, il faut ainsi montrer que la structure cristalline est bien tétragonale (c'est une condition nécessaire). D'autres mesures telles que la dépendance du signal électromécanique avec la tension appliquée ou l'évolution des cycles avec l'épaisseur des films peuvent permettre de trancher.

Lors de l'acquisition des images PFM, il est important d'enregistrer l'image de topographie simultanément afin de vérifier que le matériau n'est pas affecté pendant les phases de lecture et d'écriture. En effet l'application d'une tension AC ou DC peut créer un phénomène d'injection de charges. Si la tension appliquée est « trop » élevée, les courants de fuites sont importants et les charges viennent alors oxyder le substrat de silicium, créant ainsi un relief topographique irréversible. Nous avons toujours vérifié que nos mesures étaient réalisées dans des conditions qui ne conduisent pas à ce phénomène d'oxydation du silicium.

De plus, les variations topographiques peuvent avoir un effet sur le signal PFM et induire des variations de contraste [22],[23]. Dans notre cas, les films de BaTiO₃ élaborés par MBE sont relativement uniformes et lisses, nous n'avons donc pas été confrontés à ce problème.

I.3. Conditions expérimentales des mesures de PFM

Les mesures PFM ont été réalisées sur deux microscopes : un NT-MDT Ntegra situé à l'INL et un Cypher (Asylum Research) situé au centre de recherche américain de Oak Ridge National Laboratory (ORNL). Dans les deux cas, les images ont été réalisées en simple fréquence en se plaçant à une fréquence proche de la fréquence de résonance afin de maximiser la réponse PFM (typiquement de l'ordre de 350 kHz). Nous avons également réalisé des cycles d'hystérésis en simple fréquence à l'INL ou en utilisant un signal « Band-Excitation » à ORNL. Les mesures à ORNL ont été réalisées dans le cadre d'une collaboration avec Sergei V. Kalinin et son post-doctorant Sangmo Yang. J'ai réalisé deux campagnes de mesure sur place dont l'une dédiée à la mesure des couches d'épaisseur inférieure à 10 nm.

Notons que, de façon générale, une électrode inférieure n'est pas nécessaire pour réaliser des mesures de PFM (des études sur céramiques ont été réalisées) et qu'il n'est donc pas certain, dans notre cas où l'électrode est en silicium dopé p ($\sim 10^{16}$ atomes de bore/cm³) que la tension soit appliquée sur l'ensemble de la structure verticale.

Dans la mesure où l'uniformité du dépôt MBE des films n'est pas toujours bonne (notamment lorsque des cellules de petits diamètres ont été utilisées), nous avons toujours pris garde de mesurer des morceaux découpés au centre des échantillons, où le dépôt est le plus homogène.

II. Ferroélectricité des couches de BaTiO₃ de 15-20nm

Dans ce paragraphe nous détaillons les mesures PFM réalisées à l'INL sur les films de BaTiO₃ de 15-20 nm et dont les propriétés structurales ont été présentées dans le chapitre précédent (chapitre III). La lecture de l'état de polarisation a été réalisée avec une tension excitatrice $V_{AC} = 0.5V$ et une fréquence proche de la fréquence de résonance ($f \sim 330-350$ kHz). Les échantillons ont été polarisés en appliquant successivement des tensions DC de polarité inverse sur 3 carrés de tailles différentes : tension négative sur le carré externe de $7 \times 7 \mu m^2$, tension positive sur le second carré de $4.5 \times 4.5 \mu m^2$ et enfin tension négative sur le dernier carré de $2 \times 2 \mu m^2$. Les tensions appliquées varient entre $\pm 4V$ et $\pm 7V$. Ces valeurs ont été choisies de façon à être suffisamment élevées pour polariser l'échantillon, mais pas trop

élevées pour éviter d'affecter l'échantillon (pas de modifications topographiques de la surface). Afin d'évaluer la stabilité des domaines dans le temps, les images de phase et d'amplitude ont été enregistrées après typiquement 30 à 45 minutes. Nous présenterons également des mesures réalisées à ORNL permettant de confirmer les résultats obtenus pour les échantillons ferroélectriques.

II.1. Effet de la pression d'oxygène pendant la croissance de BaTiO₃ sur les propriétés ferroélectriques

Nous avons présenté dans le chapitre III (paragraphe IV), la structure cristalline, la microstructure et les propriétés physico-chimiques de quatre hétérostructures de BaTiO₃/(~4 nm)SrTiO₃/SiO₂/Si, dont la couche de BaTiO₃ a été élaborée sous différentes pressions d'oxygène : 1, 5, 20 et 30x10⁻⁷ Torr (température de croissance de 450°C).

II.1.1. *Faibles pressions partielles d'oxygène (1x10⁻⁷ et 5x10⁻⁷ Torr)*

Rappelons que les films de BaTiO₃ élaborés sous P(O₂) = 1-5x10⁻⁷ Torr sont orientés avec l'axe c perpendiculaire au substrat, sur l'ensemble de l'épaisseur (15-20 nm).

Nous présentons sur la Figure IV-2 les images d'amplitude et de phase PFM enregistrées sur ces échantillons élaborés à 1x10⁻⁷ et 5x10⁻⁷ Torr.

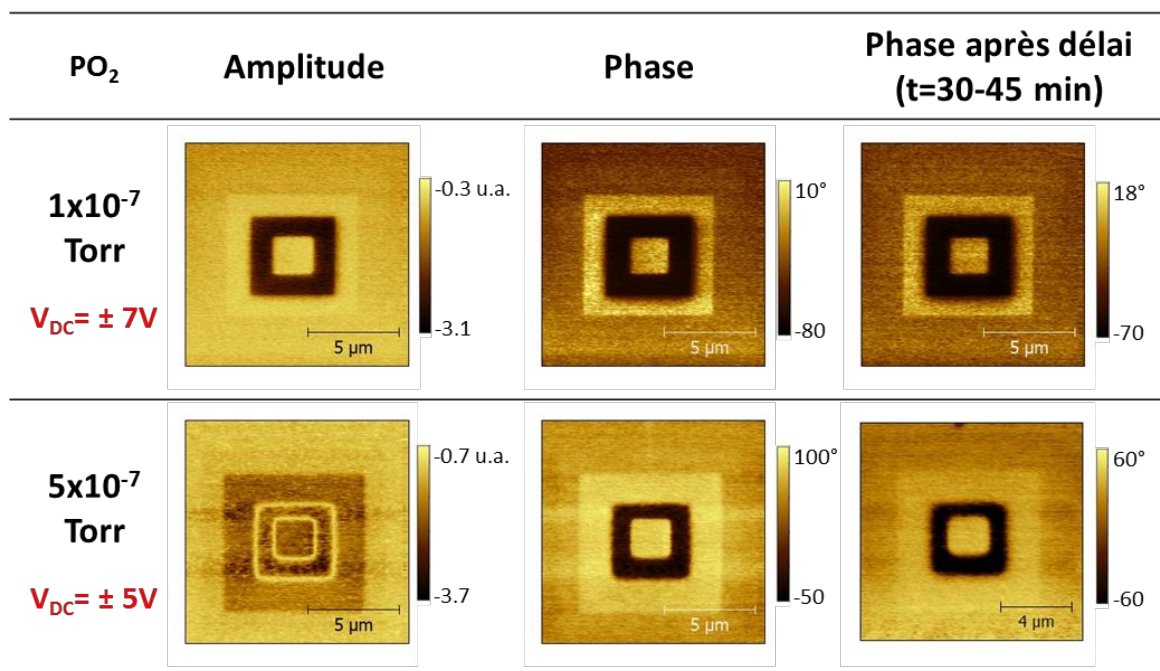


Figure IV-2. Images PFM (amplitude, phase et phase après délai) des deux hétérostructures BaTiO₃/SrTiO₃/SiO₂/Si avec BaTiO₃ réalisés à 450°C, sous une pression d'oxygène de 1 et 5x10⁻⁷ Torr. Les tensions de polarisation sont indiquées en rouge dans la première colonne. Mesures réalisées à l'INL.

L'échantillon élaboré à $P(O_2) = 5 \times 10^{-7}$ Torr présente des domaines qui vibrent à la même amplitude. De plus, on visualise très bien les parois de domaines qui elles ne vibrent pas (zones claires). Il n'y a pas d'effet électrostatique (effet de charge) sur cette image. L'image de phase révèle un contraste d'environ 150° entre les domaines de polarité inverse au lieu d'une valeur de 180° . Par ailleurs, les domaines sont stables dans le temps puisqu'après un délai de 30 à 45 min nous observons les domaines qui sont toujours bien contrastés, signe que le motif écrit n'est pas dû à un effet de charge électrostatique.

Ce même échantillon a été mesuré à Oak Ridge National Laboratory. Les images après écriture et renversement de domaines sont données sur la Figure IV-3. L'image de phase indique un déphasage de 180° lorsque la tension appliquée est inversée. La valeur de 150° mesurée à l'INL semble donc liée au montage expérimental. Il se pourrait que la mesure réalisée soit parasitée par un bruit de fond dépendant de la fréquence, probablement causé par la résonance mécanique de la tête du microscope, comme cela a été expliqué par Jungk *et al.* [24]-[26]. Une autre hypothèse est liée à la position du laser sur le cantilever [27]: lorsque le laser est réglé juste au-dessus de la pointe, la réponse PFM est la meilleure (domaines opposés proches de 180° et de même amplitude), un écart à cette position entraîne des variations de contraste comme c'est le cas pour cet échantillon.

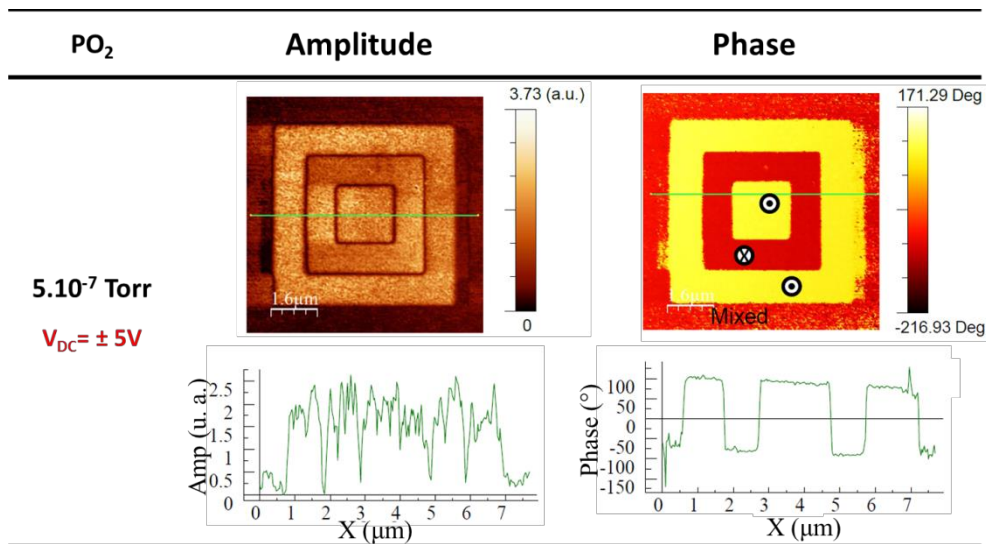


Figure IV-3. Images PFM d'amplitude et de phase de l'hétérostructure BaTiO₃/SrTiO₃/SiO₂/Si étudiée en Fig.IV-1. (BaTiO₃ réalisé à 450°C et $P(O_2) = 5 \times 10^{-7}$ Torr). L'échantillon a été polarisé avec la séquence 5V/+5V/5V. Les profils d'amplitude et de phase ont été reportés sous les images correspondantes. Mesures réalisées à ORNL.

Des mesures spectroscopiques de cycles d'hystérésis *piézoréponse* ont été réalisées par la méthode BEPS (*band excitation piezoresponse force spectroscopy*), qui consiste à substituer la tension V_{AC} de lecture par un signal « band excitation » centré sur la fréquence de résonance du cantilever (cf. Chapitre II) [28]. Le cycle présenté sur la Figure IV-4 a été

réalisé en mode rémanent (lecture de la réponse après chaque impulsion de tension). Il correspond à la moyenne de 100 cycles mesurés en différents endroits d'une surface de 4x4 μm² selon le quadrillage visible sur l'image de topographie (en insert).

Le cycle d'hystérésis est fermé et saturé, et présente des points d'inflexion consistants avec ce qui est attendu lors du renversement d'une polarisation ferroélectrique. Nous observons un décalage du signal (asymétrie) le long de l'axe vertical, témoignant d'un phénomène *d'imprint* vertical. L'amplitude de la polarisation à saturation est plus faible lorsque la tension est positive, c'est à dire lorsque la polarisation pointe vers le bas. Ce phénomène est d'autant plus marqué que l'épaisseur de la couche est fine comme nous le verrons dans le paragraphe suivant [29]-[31].

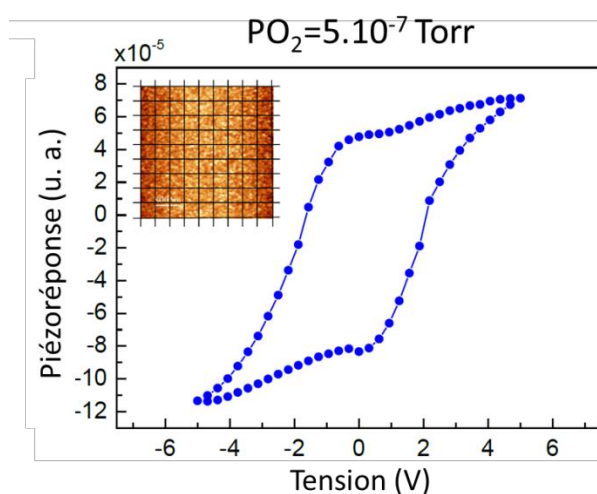


Figure IV-4. Cycle d'hystérésis piézoréponse (piézoréponse = amplitude x cos(phase)) de l'hétérostructure pour laquelle BaTiO₃ a été réalisé sous P(O₂)=5x10⁻⁷Torr. Chaque point résulte de la moyenne sur 100 points de mesure (10x10) sur une surface de 4x4 μm². L'image topographique de la surface avant les cycles est reportée en insert. Le quadrillage permet de localiser les 100 points où ont été réalisés les cycles. Mesure réalisée à ORNL.

Pour l'échantillon réalisé à P(O₂)= 1x10⁻⁷ Torr, des domaines peuvent également être écrits et renversés de façon réversible. Nous attribuons le contraste d'amplitude visible entre les domaines de polarités inverses à un effet électrostatique (effet de charges en surface). Le contraste de phase entre les domaines est de l'ordre de 80°. Les mesures spectroscopiques obtenues à l'INL sur cet échantillon (Figure IV-5) indiquent cependant une valeur Δφ de 180°. La forme et le sens des cycles mesurés pour l'amplitude et la phase sont ceux attendus pour un échantillon ferroélectrique.

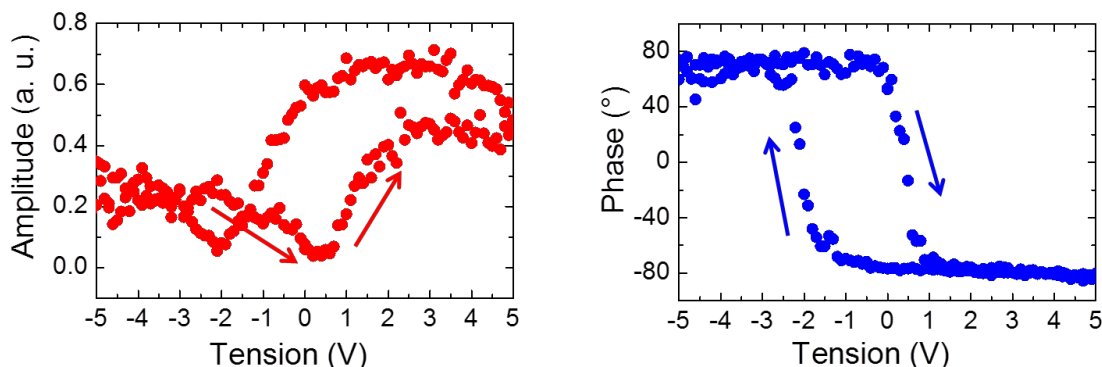


Figure IV-5. Cycles d'hystérésis de l'amplitude et de la phase en fonction de la tension appliquée de l'hétérostructure pour laquelle BaTiO₃ a été réalisé sous $P(O_2)=1 \times 10^{-7}$ Torr. Les flèches indiquent le sens de la polarisation. Mesures réalisées à l'INL.

L'ensemble des résultats obtenus en PFM sur les hétérostructures élaborées à faible pression d'oxygène, ainsi que leur caractérisation structurale (structure tétragonale, orientation axe c), indiquent que BaTiO₃ (15-20 nm) est ferroélectrique. Les contrastes d'amplitude et de phase dans les zones non polarisées semblent indiquer que les échantillons « tels que déposés » ne sont pas polarisés selon une direction unique (monodomaine). Il est possible que la taille des domaines soit trop faible pour pouvoir imager les domaines up et down. Un résultat similaire a été obtenu pour des films de 8-40 nm épitaxiés sur SrTiO₃/Si [1]. Ce comportement diffère de celui obtenu sur substrat de Ge(100). Il a été observé par microscopie électronique en transmission (en mode HAADF) que des films de BaTiO₃ (16 nm), élaborés par MBE sur une couche tampon de SrTiO₃ de 2 nm sur Ge, et orientés axe c , présentent une orientation unique de la polarisation, qui pointe vers l'interface SrTiO₃/Ge [90]. La modélisation réalisée par ce même groupe prévoit aussi une telle orientation [90]. Sur GaAs, la polarisation de films de BaTiO₃ (7.5 nm) déposés sur une couche tampon de 0.8 nm de SrTiO₃ pointe vers l'interface SrTiO₃/GaAs comme l'indique les images de PFM [33]. La différence notable entre les dépôts réalisés sur SrTiO₃/Si(001) et ceux sur SrTiO₃/Ge(100) ou SrTiO₃/GaAs(100) est la présence d'un oxyde amorphe d'interface pour le dépôt sur Si alors qu'il n'y en a pas sur Ge et GaAs.

Il serait intéressant de creuser cet aspect pour comprendre l'absence de polarisation monodomaine sur Si et y remédier.

On peut noter que, pour les mesures locales de cycles d'hystérésis (Figure IV-4), la polarisation est renversée pour des tensions de l'ordre de -1.8V et +2V, alors que pour des films d'épaisseur similaire (16 nm) [1], mais comprenant un mélange d'orientation c et a , la tension requise pour renverser la polarisation dans la direction verticale est beaucoup plus importante, de l'ordre de -10 V et +6V. Dans ce cas, il se peut que le renversement de domaines à 90° (axe a) soit impliqué.

II.1.2. Fortes pressions partielles d'oxygène (20×10^{-7} et 30×10^{-7} Torr)

Nous présentons sur la Figure IV-6 les images d'amplitude et de phase PFM enregistrées pour les deux échantillons élaborés à plus forte pression (20×10^{-7} et 30×10^{-7} Torr). Nous avons montré qu'à ces pressions d'oxygène, les films sont orientés avec l'axe *c* perpendiculaire au substrat sur quelques nanomètres (environ 2 nm) puis que l'orientation devient majoritairement axe *a*.

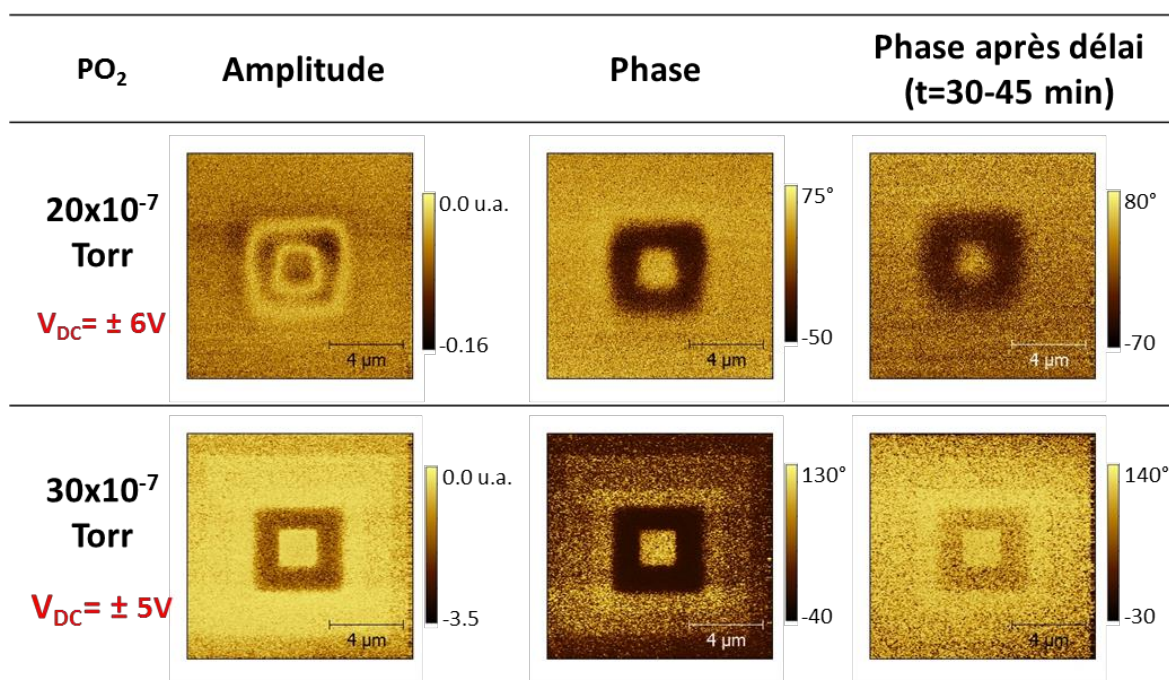


Figure IV-6. Images PFM (amplitude, phase et phase après délai) des deux hétérostructures BaTiO₃/SrTiO₃/SiO₂/Si avec BaTiO₃ réalisés à 450°C, sous $P(O_2) = 20$ et 30×10^{-7} Torr. Les tensions de polarisation sont indiquées en rouge dans la première colonne. Mesures réalisées à l'INL.

Pour l'échantillon élaboré à 20×10^{-7} , les images d'amplitude et de phase révèlent un comportement qui pourrait être de type ferroélectrique mais les domaines écrits sont moins bien définis et disparaissent dans le temps. D'autres phénomènes pourraient aussi être à l'origine de ces domaines. A 30×10^{-7} aucune signature de type ferroélectrique n'est observée.

Nous n'avons pas réalisé de cycles d'hystérésis sur ces deux échantillons (la priorité pour les mesures à ORNL ayant été donnée à l'étude des films ultra-minces). Nous ne pouvons pas conclure sur la seule base des images d'écriture/lecture des domaines pour ces échantillons réalisés à plus forte pression d'oxygène. L'étude n'a pas été poussée plus loin, car nous n'avons pas retenu ces conditions de croissance pour la suite de notre travail.

II.2. Effet de la température de croissance sur les propriétés ferroélectriques

Dans cette section, nous présentons les résultats de PFM obtenus pour les 5 échantillons de BaTiO₃/(~4 nm)SrTiO₃/SiO₂/Si dont la couche de BaTiO₃ a été réalisée sous une pression d'oxygène $P(O_2)=1 \times 10^{-7}$ Torr pour des températures comprises entre 410°C et 580°C. Les propriétés cristallines de ces échantillons sont décrites dans le chapitre III (paragraphe III).

Nous présentons sur la Figure IV-7, les images PFM de l'amplitude, de la phase et de la phase après un délai de 30 à 45 minutes des échantillons élaborés à 410, 440 et 480°C. Nous avons montré qu'à ces températures, BaTiO₃ est orienté avec l'axe c perpendiculaire au substrat. A 410°C, nous avons de plus observé une composante amorphe importante.

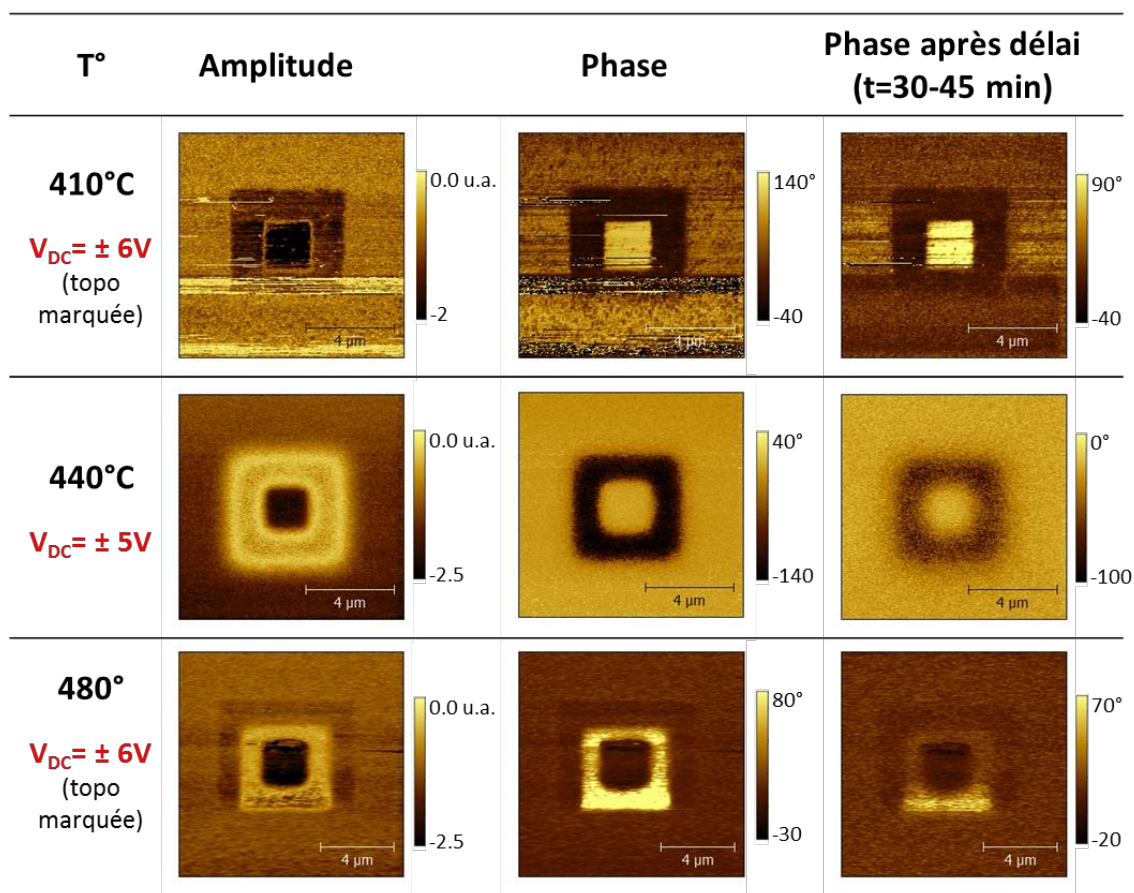


Figure IV-7. Images PFM (amplitude, phase et phase après délai) des hétérostructures BaTiO₃/SrTiO₃/SiO₂/Si avec BaTiO₃ élaboré à 410, 440 et 480°C ($P(O_2) = 1 \times 10^{-7}$ Torr). Les tensions de polarisation sont indiquées en rouge dans la première colonne. Les échantillons réalisés à 410°C et 440°C n'ont été polarisés que sur deux carrés.

Les films de BaTiO₃ élaborés à 410°C et 480°C ont été polarisés en appliquant des tensions de ±6V. Pour ces valeurs de tension, nous avons constaté une modification de la topographie liée à l'oxydation du substrat de silicium (Figure IV-8.). Cela signifie que la tension appliquée

génère des courants de fuite dans la couche de BaTiO₃. En travaillant à des tensions plus faibles, il n'a pas été possible d'écrire de motifs bien définis et stables : dès la première lecture, le signal PFM est très faible et il s'atténue jusqu'à disparaître lors des lectures suivantes. Il est donc difficile d'interpréter les images obtenues pour ces deux échantillons.

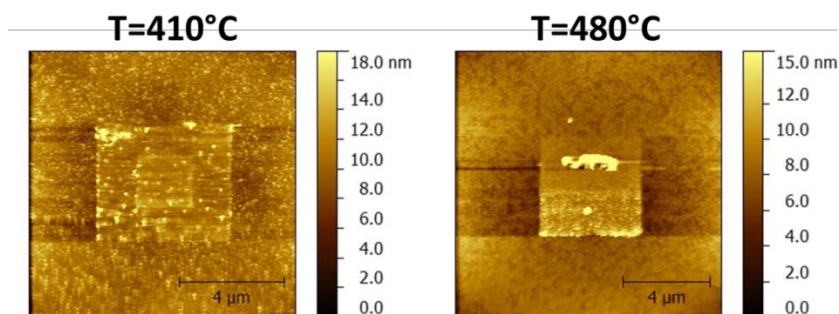


Figure IV-8. Images de topographie des échantillons réalisés à 410 et 480°C et polarisés avec des tensions de $\pm 6V$ – la topographie est modifiée après les expériences d'écriture de domaines

Pour le film de BaTiO₃ élaboré à 440°C un contraste d'amplitude entre les domaines polarisés positivement et négativement est observé. Les images de phase montrent que les domaines écrits s'estompent après un délai de 30 à 45 minutes.

Au regard des résultats de PFM obtenu sur ces trois échantillons il est difficile d'attester de la présence d'une composante ferroélectrique dans ces films.

En revanche, les échantillons élaborés à 500°C et 525°C présentent une réponse en imagerie et en mesures spectroscopiques qui indique la ferroélectricité de BaTiO₃.

Nous présentons les images PFM obtenues à l'INL sur la Figure IV-9. Les images enregistrées à ORNL - afin de confirmer les résultats obtenus sur l'une des hétérostructures (525°C) - sont données sur la Figure IV-9. Nous voyons des domaines bien définis, qui vibrent avec des amplitudes proches et des parois de domaines qui ne vibrent pas (un effet de charge de surface est observé pour les mesures de la Fig. IV-9). Les domaines de polarités inverses possèdent des phases opposées de $\sim 180^\circ$ et qui sont stables après un délai de 30 à 45 minutes malgré une légère diminution du contraste.

Nous avons reporté en Figure IV-11 et Figure IV-12 les cycles d'hystérésis mesurés respectivement à l'INL et à ORNL sur l'hétérostructure avec BaTiO₃ élaboré à 525°C. La différence de phase entre les deux états de polarisation opposée est proche de 180° .

Nous observons sur le cycle de piézoréponse en Figure IV-12, un décalage des valeurs le long de l'axe vertical, comme nous l'avons également vu sur la Figure IV-4. Ce phénomène

d'imprint sera commenté dans la section consacrée aux effets de taille dans la dernière partie de ce chapitre.

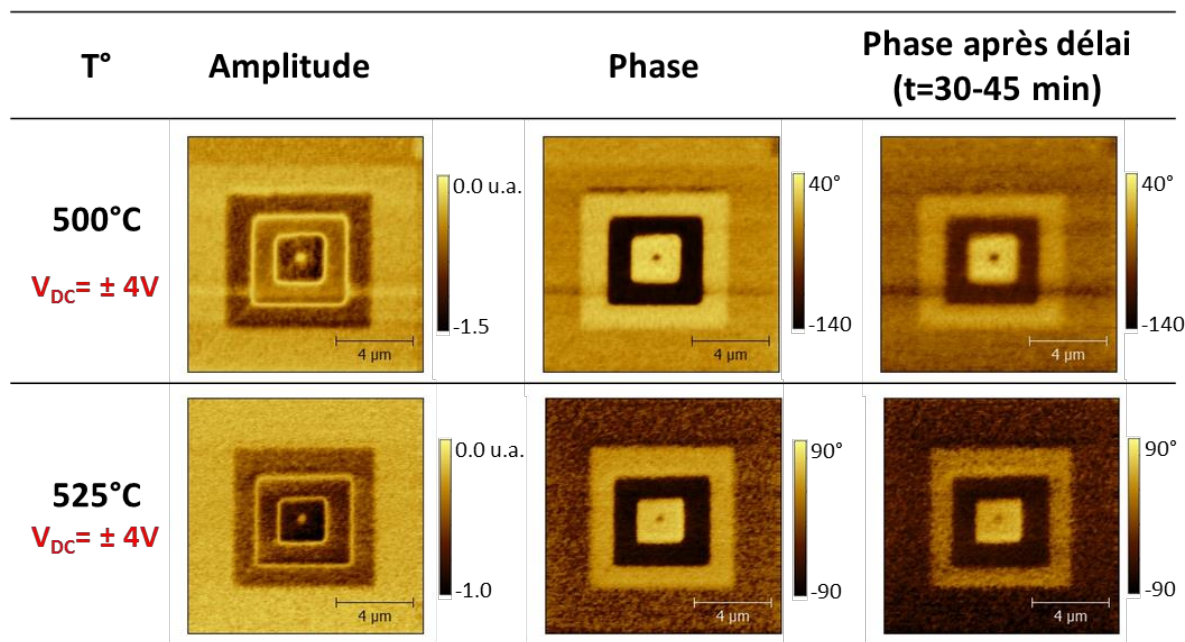


Figure IV-9. Images PFM (amplitude, phase et phase après délai) des films de BaTiO₃ réalisés à 500 et 525°C ($P(O_2) = 1 \times 10^{-7}$ Torr). Les tensions de polarisation sont indiquées en rouge dans la première colonne. Mesures réalisées à l'INL.

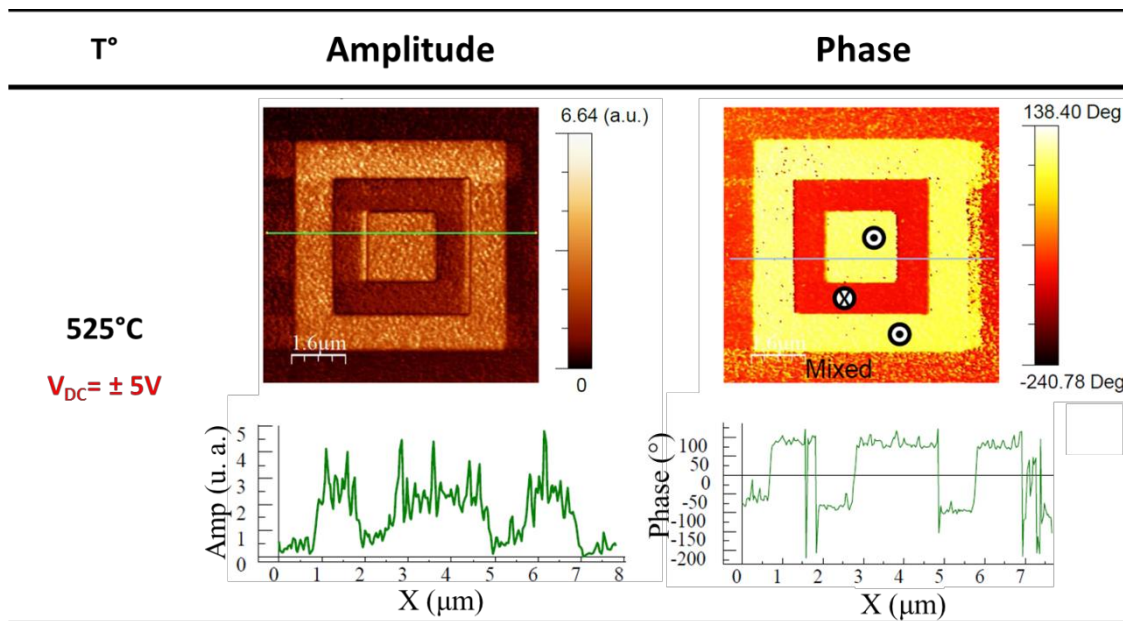


Figure IV-10. Images PFM (ONRL) d'amplitude et de phase du film de BaTiO₃/SrTiO₃/SiO₂/Si réalisé à 525°C et $P(O_2) = 1 \times 10^{-7}$ Torr. L'échantillon a été polarisé avec la séquence 5V/+5V/5V sur des régions de taille 6x6, 4x4 et 2x2 μm² respectivement. Les profils d'amplitude et de phase ont été reportés sous les images correspondantes. Mesures réalisées à ORNL.

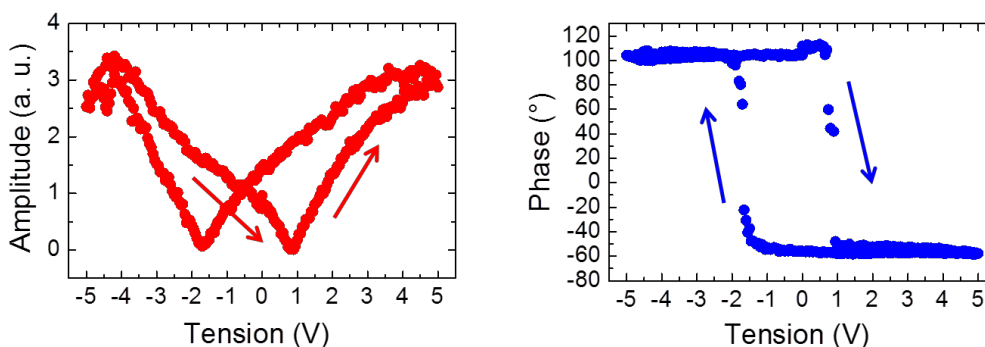


Figure IV-11. Cycles d'hystérésis de l'amplitude (à gauche) et de la phase (à droite) en fonction de la tension appliquée pour l'échantillon réalisé à 525°C ($P(O_2) = 1 \times 10^{-7}$ Torr). Les flèches indiquent le sens de la polarisation. Mesures réalisées à l'INL.

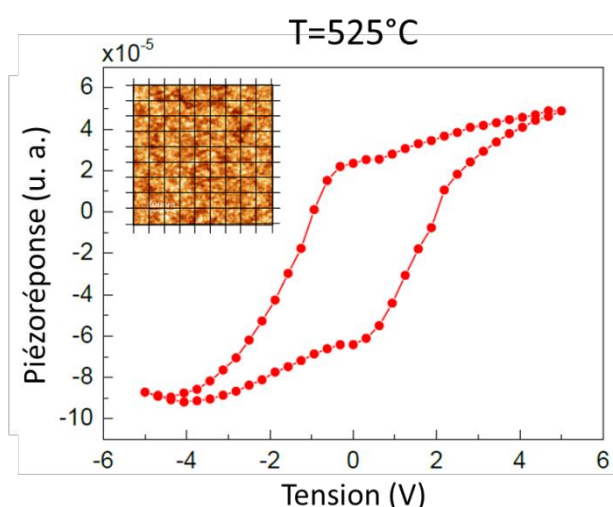


Figure IV-12. Cycle d'hystérésis piézoréponse du film de BaTiO₃ réalisé à 525°C. Chaque point résulte de la moyenne sur 100 points de mesure (10x10) sur une surface de 4x4 μm². L'image topographique de la surface avant les cycles est reportée en insert. Le quadrillage permet de localiser les 100 points où ont été réalisées les mesures. Mesure réalisée à ORNL.

En conclusion, nous avons clairement mis en évidence la ferroélectricité de BaTiO₃ pour les films élaborés à 500°C et 525°C. Dans le chapitre précédent, nous avons montré que le paramètre hors plan devient comparable et même inférieur au paramètre dans le plan pour les films de BaTiO₃ élaborés respectivement à 500 et 525°C. Le film élaboré à 525°C est majoritairement orienté avec l'axe *a* perpendiculaire à la surface. Les mesures GPA réalisées sur cet échantillon ont montré que les grains orientés axe *a* coexistent avec des grains orientés axe *c* de forte tétragonalité (~1.02). C'est probablement le renversement de la polarisation de ces domaines à 180° (cristallites axe *c*) que nous observons en majorité. Le renversement de domaines à 90° (grains axe *a*) ne peut pas être exclu mais semble peu probable au regard des tensions requises pour le renversement de la polarisation (~ ±2 V), similaire à celle requises pour des films orientés uniquement axe *c* (Figure IV-3).

Les images PFM ne nous ont pas permis de conclure pour les films élaborés à 440 et 480°C. Nous n'avons pas eu le temps de dupliquer ces expériences. Cependant, les films élaborés dans ces conditions sont orientés axe *c* et devraient donc être ferroélectriques, si l'on considère les résultats obtenus dans la section précédente (films élaborés à 450°C sous 1 et 5x10⁻⁷ Torr).

II.3. Conclusion

L'étude par PFM nous a permis de mettre en évidence la ferroélectricité de BaTiO₃, d'épaisseur 16-20 nm, pour certaines conditions d'élaboration.

Nous résumons dans le Tableau IV-1 suivant les conditions expérimentales (température de croissance, pression d'oxygène, conditions post-dépôt) qui ont conduit à l'obtention des meilleurs résultats en terme de ferroélectricité (en terme d'imagerie : création de domaines *via* l'application d'une tension externe, possibilité de retourner ces domaines en appliquant une tension de polarité inverse et stabilité de ces domaines dans le temps – en termes de cycles d'hystérésis, cycles saturés et dont la concavité est marquée lors du renversement de la polarisation).

Conditions d'élaboration	Refroidissement post dépôt	Structure cristalline (RX, GPA)	Ferroélectricité prouvée par PFM
450°C 1x10 ⁻⁷ Torr	Refroidissement lent (5°C/min) sous une forte pression d'oxygène P(O ₂) de 10 ⁻⁵ Torr (avec un temps total de refroidissement de ~55 min)	Axe c	INL : Imagerie et cycles
450°C 5x10 ⁻⁷ Torr		Axe c	INL : Imagerie (pas de mesure de cycles réalisée) <u>ORNL : Imagerie et cycles</u>
440°C 1x10 ⁻⁷ Torr	Refroidissement rapide (25°C/min) jusqu'à 180°C sous vide de 5x10 ⁻⁸ Torr (avec un temps total de refroidissement de ~10 min) puis plasma d'oxygène (400W) à 180°C pendant 40 min	Axe c	domaines écrits mais moins bien définis et moins stables dans le temps
500°C 1x10 ⁻⁷ Torr		Axe c + a	INL : Imagerie (pas de mesure de cycles réalisée)
525°C 1x10 ⁻⁷ Torr		Axe c + a	INL : Imagerie et cycles <u>ORNL : Imagerie et cycles</u>

Tableau IV-1. Résumé des conditions expérimentales pour lesquelles nous avons obtenu une réponse ferroélectrique en PFM avec l'écriture de domaines stables dans le temps (quelques heures)

Les deux séries d'échantillons ont été réalisées dans des conditions différentes de refroidissement/oxygénation et en utilisant une source de titane différente (canon ou cellule). Nous pouvons cependant conclure, d'après notre étude, que pour l'obtention de couches ferroélectriques, les conditions de pression optimales sont 1-5x10⁻⁷ Torr et les conditions de températures sont 450-525°C.

Dans la suite du chapitre, nous allons étudier l'influence de l'épaisseur de BaTiO₃ sur les propriétés ferroélectriques.

III. Etude de la ferroélectricité de films ultra-minces

De nombreuses études ont été reportées sur les effets de taille dans des couches minces ferroélectriques élaborées sur substrat oxyde (avec ou sans électrode métallique entre le substrat et le dépôt du composé ferroélectrique) comme nous l'avons montré dans le chapitre I. Les conditions chimiques, mécaniques et électriques aux interfaces déterminent la possibilité d'établir ou non une polarisation, sa direction, son amplitude et la possibilité de la renverser sous l'application d'un champ électrique.

Dans le cas du composé BaTiO₃, le groupe d'Agnès Barthélémy/Manuel Bibes à l'UMP CNRS/Thalès a reporté la ferroélectricité jusqu'à 1 nm dans des couches contraintes sur un substrat NdGaO₃ recouvert d'une couche conductrice de manganite La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ [34]. Le groupe d'Alexei Gruverman de l'Université de Nebraska-Lincoln aux Etats-Unis a reporté la ferroélectricité de films de 2.4 et 4.8 nm épitaxiés sur une couche conductrice de SrRuO₃ [35] ou encore de films de 3.2 nm épitaxiés sur substrats conducteurs de SrTiO₃ dopé Nb [36]. Par ailleurs, le groupe de Marty Gregg (Queen's University Belfast) a reporté des propriétés ferroélectriques semblables à celles du matériau massif dans des lamelles de BaTiO₃ d'épaisseur 300 nm à 70 nm découpées directement d'un cristal massif par faisceau ionique focalisé (FIB) [37].

En ce qui concerne BaTiO₃ déposé sur silicium, il faut distinguer le cas où BaTiO₃ est déposé sur une électrode conductrice de celui où le composé est déposé directement sur une couche tampon isolante. Après dépôt d'une électrode en surface, on a alors à faire à une structure MIM ou MOS respectivement. Les conditions aux limites sont fondamentalement différentes, comme nous l'avons discuté au chapitre I. Dans les deux cas, il n'y a pas de données dans la littérature, à notre connaissance, concernant la ferroélectricité de couches ultra-minces. Sur couches conductrices, le groupe de Florencio Sanchez/J. Fontcuberta reporte des cycles P(E) ferroélectriques pour des films de 55 nm [80].

Sur SrTiO₃/Si, la plupart des études portent sur des films de 16- 130 nm [1]-[3], [39]-[40]. La plus faible épaisseur reportée pour la ferroélectricité de BaTiO₃ est de 8 nm [1]. Les mesures réalisées sur un film de 1.6 nm, n'avait pas permis de conclure [1].

La question de la stabilisation de la ferroélectricité sur semi-conducteurs pour des couches ultra-minces présente pourtant un intérêt fondamental, ainsi qu'appliqué puisque l'épaisseur visée des couches fonctionnelles dans des dispositifs à effet de champ est de quelques nanomètres.

Nous avons donc étudié les effets de taille dans des couches ultra-minces de BaTiO₃, d'épaisseur comprise entre 4 et 10 monocouches (soit environ 1.6 – 4.0 nm), réalisées sur substrats de silicium (001) avec une couche tampon de 4 nm de SrTiO₃. Nous présentons

dans un premier temps la croissance et caractérisation structurale de ces hétérostructures puis nous discutons leurs propriétés ferroélectriques.

III.1. Etude de la structure de couches BaTiO₃ ultra-minces épitaxiés sur Si

Les conditions de dépôt de SrTiO₃ sont celles « standards », données dans le chapitre III, i.e. dépôt à 525°C sous une pression d'oxygène de 5×10^{-7} Torr suivi d'un refroidissement rapidement (25°C/min) jusqu'à 180°C sous vide (pression résiduelle d'environ 5×10^{-8} Torr) puis d'une oxydation à 180°C avec un plasma d'oxygène (400W, $P(O_2) = 1 \times 10^{-5}$ Torr) pendant 40 minutes. Ces conditions ont été choisies car elles sont adaptées pour l'obtention de couches ferroélectriques d'après les résultats expérimentaux obtenus précédemment et permettent de minimiser l'épaisseur de la couche de SiO₂ qui se forme à l'interface entre Si et SrTiO₃. Les temps de croissance ont été calculés afin d'obtenir les épaisseurs désirées d'après la vitesse de croissance de BaTiO₃ (environ 1.8 MC/min) préalablement déterminée par réflectométrie des rayons X. La croissance a été suivie par RHEED.

Les clichés RHEED des couches après l'étape d'oxydation sont présentés sur la Figure IV-13. On y observe des lignes bien définies, traduisant une surface 2D lisse ainsi qu'une bonne qualité cristalline des couches.

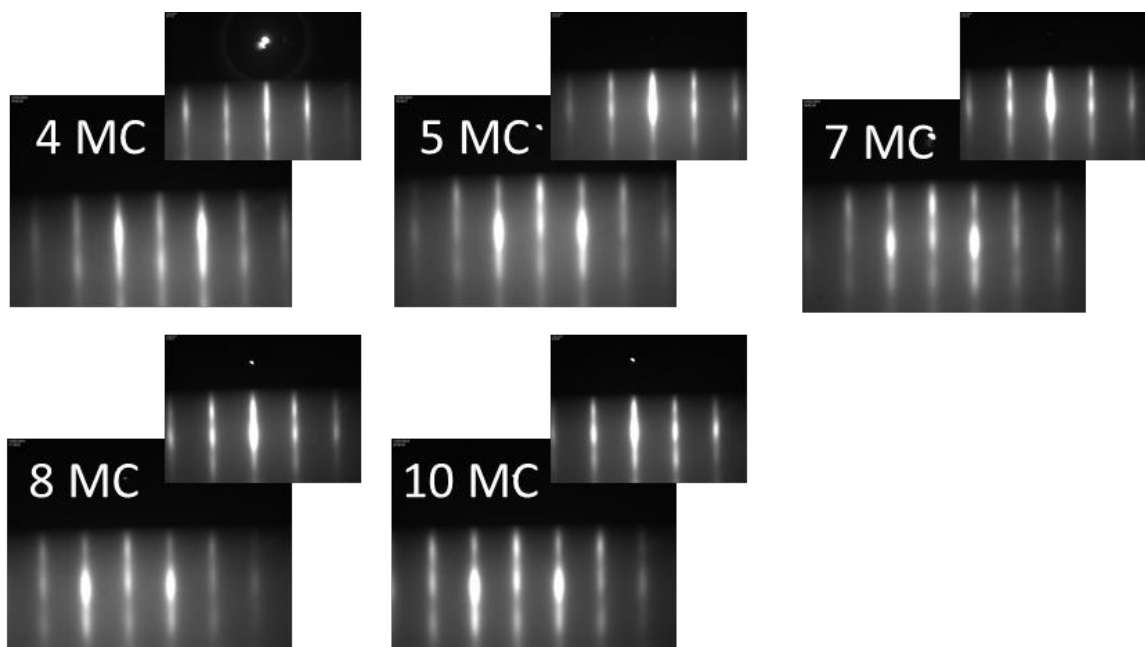


Figure IV-13. Images RHEED selon l'azimut $\langle 100 \rangle$ des couches de BaTiO₃ réalisées sur SrTiO₃ (4 nm)/(100)Si (en insert les images correspondant à l'azimut $\langle 110 \rangle$).

Les hétérostructures ont été analysées par diffraction des rayons X avec le rayonnement synchrotron sur la ligne de lumière d'IBM du synchrotron NSLS (National Synchrotron Light

Source). Nous avons obtenu des diagrammes haute résolution hors plan et dans le plan, ce qui n'était pas possible avec un diffractomètre de laboratoire sur des films si minces. Ces diagrammes, centrés sur les raies 002 et 200 de BaTiO₃ et SrTiO₃, sont reportés sur la Figure IV-14. Les positions des pics de BaTiO₃ et SrTiO₃ massifs sont indiquées.

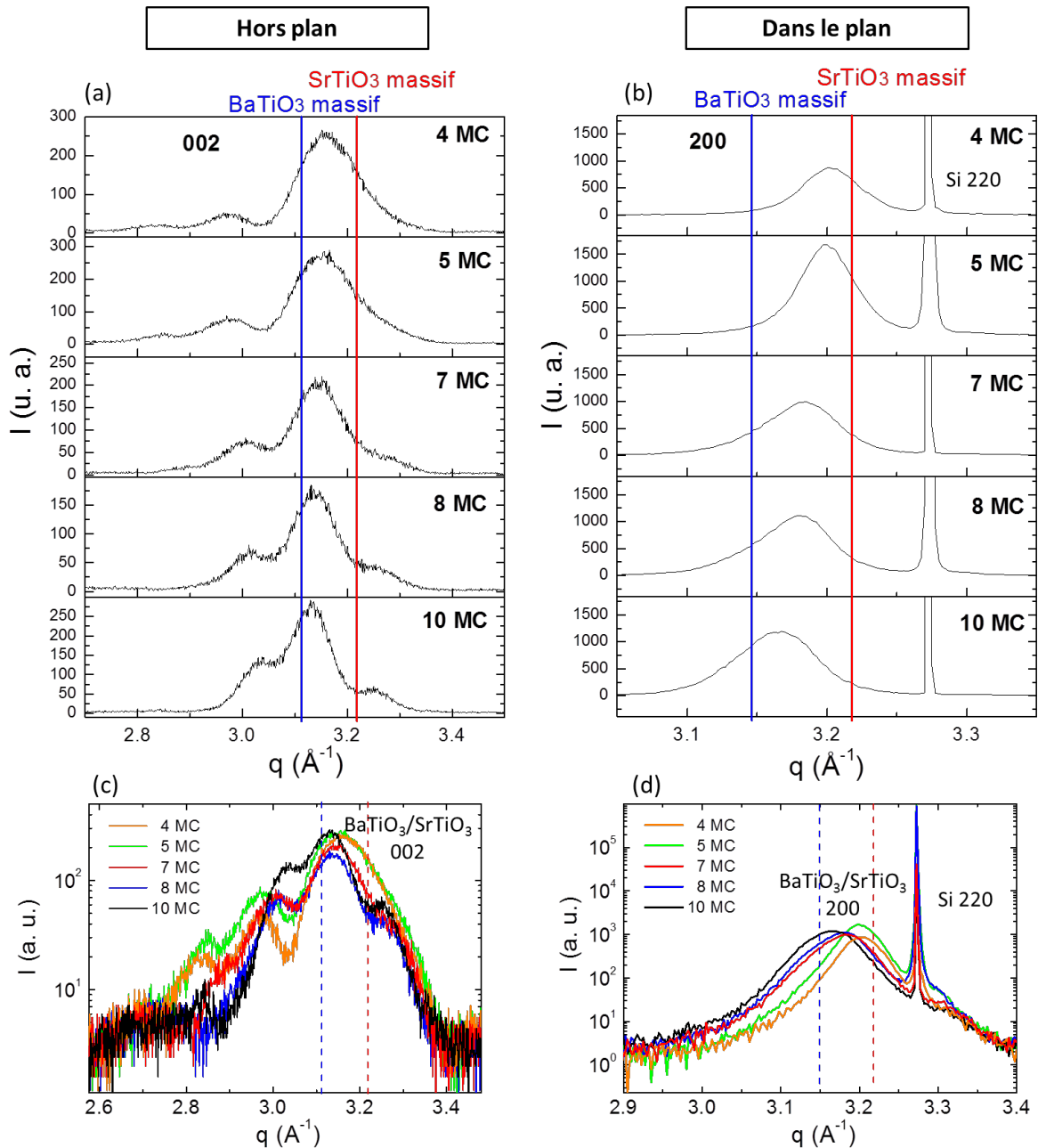


Figure IV-14. Diagrammes de diffraction RX mesurés au synchrotron NSLS sur les hétérostructures BaTiO₃/SrTiO₃ (4 nm)/SiO₂/Si avec 4, 5, 7, 8 et 10 monocouches de BaTiO₃ - Diagrammes hors plan (a et c) et dans le plan (b et d) centrés respectivement sur les raies 002 et 200 de BaTiO₃/SrTiO₃. Les positions des pics de BaTiO₃ et SrTiO₃ massifs sont indiquées par les lignes bleue (BaTiO₃) et rouge (SrTiO₃). Les diagrammes (a) et (b) sont présentés en échelle linéaire – les diagrammes (c) et (d) sont présentés en échelle logarithmique. Les diagrammes sont présentés en fonction de q , vecteur de diffraction, avec $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$ avec $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$.

Nous observons sur les diagrammes de diffraction hors plan de la Figure IV-14 (a et c), la présence de franges de Kiessig, ou franges d'épaisseur, résultant des interférences entre les ondes réfléchies aux interfaces. Elles témoignent d'une bonne qualité d'interface dans nos échantillons. Le pic principal de diffraction, correspond à un mélange des pics de BaTiO₃ et SrTiO₃. Lorsque l'épaisseur de BaTiO₃ est faible, la composante principale du pic de diffraction est le pic de SrTiO₃ de la couche tampon (4 nm). A mesure que l'épaisseur du film augmente, les positions des pics de diffraction tendent vers les valeurs de BaTiO₃ massif. En diffraction dans le plan (Figure IV-14b et d), la composante de SrTiO₃ devient de plus en plus faible à mesure que l'épaisseur de BaTiO₃ augmente.

Nous présentons sur le graphe de la Figure IV-15, les paramètres de maille moyens (BaTiO₃ + SrTiO₃) extraits des mesures de diffraction (ajustement avec une fonction pseudo-Voigt - le pic de diffraction 220 du substrat de silicium nous a servi de référence pour la détermination des paramètres dans le plan).

Nous observons clairement la relaxation progressive des paramètres de maille vers les valeurs de BaTiO₃ massif. Le paramètre hors plan est supérieur au paramètre dans le plan, ce qui indique une maille tétragonale orientée *c*. Le rapport des paramètres hors plan/dans le plan est compris entre 1.015 pour la couche de BaTiO₃ de 5 MC (ce qui est supérieur à la valeur du massif) et 1.011 pour 4.0 nm, ce qui est la valeur du matériau massif.

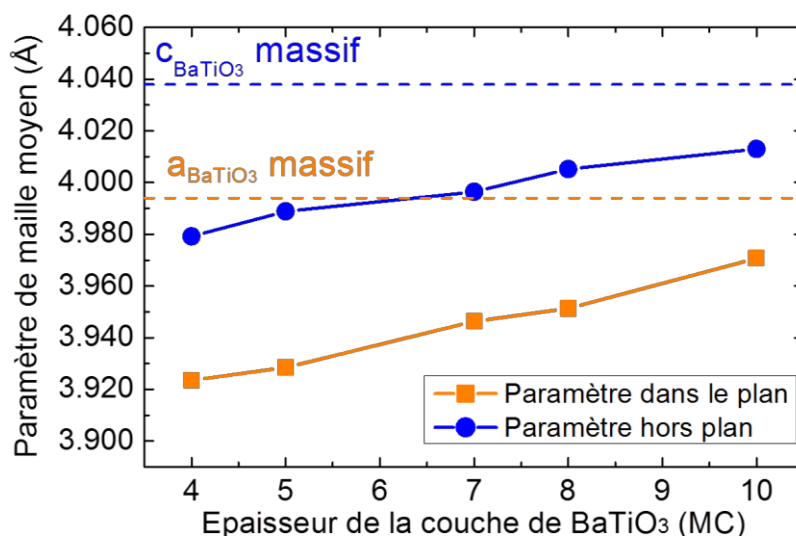


Figure IV-15. Evolution des paramètres de maille moyens en fonction de l'épaisseur de BaTiO₃ pour des bicouches épitaxiées BaTiO₃/SrTiO₃ (4 nm) dans des hétérostructures BaTiO₃/SrTiO₃ (4 nm)/SiO₂/Si

Nous avons reporté sur la Figure IV-16, des images HAADF-STEM (vue large et vue rapprochée) des échantillons pour lequel nous visions 10 et 5 monocouches de BaTiO₃ (et 10 monocouches de SrTiO₃).

Nous distinguons clairement les couches de SrTiO₃ et de BaTiO₃ en particulier les plans contenant les colonnes atomiques constituées des atomes les plus lourds Sr et Ba, i.e. les plans SrO et BaO. Sur les profils d'intensité (c) et (d) extraits des images (a) et (b) respectivement, nous pouvons compter les 10 monocouches de SrTiO₃ (plans SrO) ainsi que les 5 et 10 monocouches de BaTiO₃ (plans BaO) respectivement. Dans les deux images, les deux premières couches de SrTiO₃ (plans SrO) sont difficilement distinguables, surtout la première couche. Nous ne pouvons pas exclure la présence d'une fine couche de silicate à l'interface SiO₂/SrTiO₃, qui correspondrait en partie à la consommation d'environ une monocouche de SrTiO₃. Nous voyons également la présence d'une couche amorphe d'environ 1.5 nm riche en SiO₂ à l'interface SrTiO₃/Si.

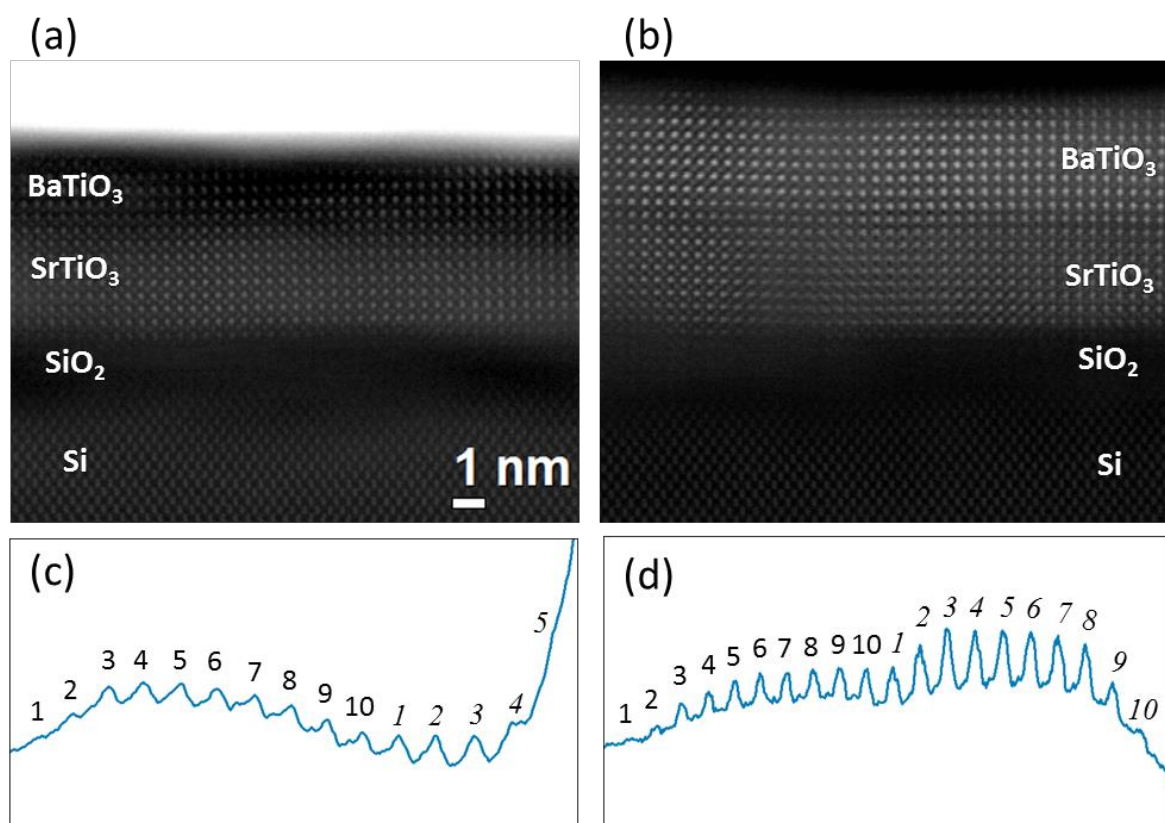


Figure IV-16. Images HAADF-STEM d'hétérostructures BaTiO₃/SrTiO₃/SiO₂/Si pour les échantillons avec 5 (a) et 10 (b) monocouches de BaTiO₃; profils d'intensité (c) et (d) extraits des images (a) et (b) respectivement

III.2. Etude de la ferroélectricité de couches ultra-minces

Nous venons de voir dans le paragraphe précédent que tous les films de BaTiO₃ de la série sont orientés avec l'axe *c* hors plan. La tétragonalité de la maille devrait impliquer l'existence d'une polarisation ferroélectrique, dont l'amplitude dépend de la tétragonalité. Cependant, dans les films ultra-minces, la tétragonalité des films n'est pas suffisante pour garantir la ferroélectricité. En effet, les effets d'interfaces deviennent prépondérants et peuvent générer un fort champ dépolarisant qui empêche le renversement de la polarisation ou même l'établissement d'une polarisation. De plus, le lien polarisation-tétragonalité n'est plus forcément vrai dans des couches très minces comme l'ont montré Jia *et al.* [41] dans des hétérostructures de PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃/SrRuO₃ déposées sur SrTiO₃(001). Ils ont observé que l'évolution du déplacement des colonnes atomiques de Zr ou de Ti par rapport à leur position de centrosymétrie (~polarisation), mesuré par des techniques avancées de TEM à l'échelle de la maille unitaire, et cartographié le long de l'épaisseur de la couche de PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃, ne suit pas l'évolution de la tétragonalité. Le couplage tétragonalité-polarisation ne peut donc pas être utilisé comme tel pour attester de la ferroélectricité dans des couches ultra-minces.

III.2.1. Etude de la ferroélectricité par microscopie à force atomique en mode piézoélectrique (PFM)

L'étude par PFM de films ultra-minces dont la réponse est très faible n'était pas possible à l'INL avec le montage en place. J'ai réalisé une campagne de mesures à Oak Ridge, où la technique de **band-excitation PFM permet de s'affranchir d'un certain nombre d'artefacts possibles, liés à la topographie** par exemple et qui sont particulièrement importants pour des films ultra-minces. J'ai également réalisée de l'imagerie des domaines après écriture et renversement de domaines. J'ai réalisé ces mesures avec l'accompagnement de Sangmo Yang, postdoc dans l'équipe de Sergei Kalinin et il a complété par la suite ces mesures par l'étude d'un substrat de silicium et d'une couche tampon de SrTiO₃/Si.

Pour tous les échantillons de cette série, nous avons réussi à écrire des domaines et à les retourner. Nous présentons sur la Figure IV-17 la réponse PFM du film de BaTiO₃ le plus fin, soit 4 MC (~1.6 nm), après l'écriture de trois domaines par application successive de la séquence de tension continue -4V/4V/-4V.

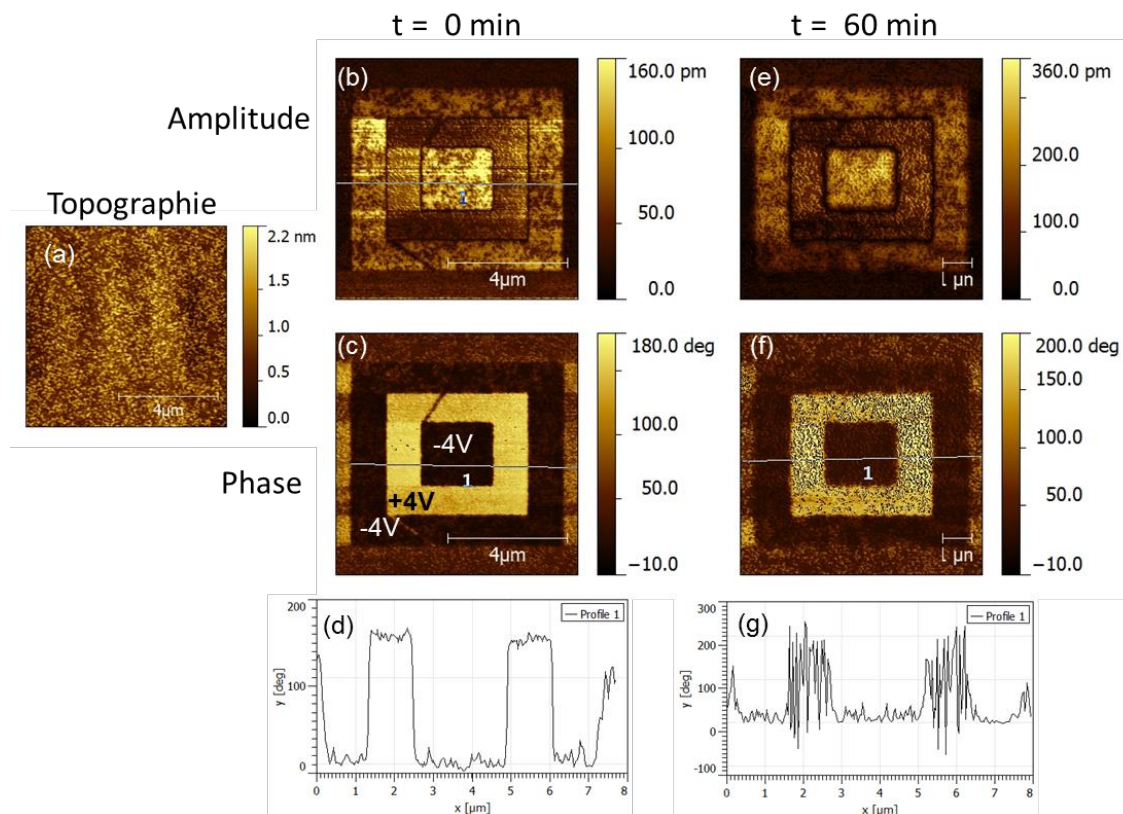


Figure IV-17. Images PFM de l'échantillon de 4 MC de BaTiO₃ (~1.6 nm) sur SrTiO₃ (~4 nm)/SiO₂/Si polarisé avec la séquence -4V/+4V/-4V sur des régions de taille 7.5x7.5, 4.5x4.5 et 2.5x2.5 μm² respectivement. (a) Image de topographie après l'écriture des domaines (b-c) Images d'amplitude et de phase réalisées directement après l'écriture des domaines (e-f) Images d'amplitude et de phase enregistrées après 60 min. (d-g) Profils de phase associés aux images (c) et (f) respectivement.

Nous observons des domaines bien définis, avec une différence de phase de 180° entre les domaines de polarité opposée. Après un délai de 60 minutes, nous constatons que les domaines sont toujours visibles. Cependant, le contraste de phase s'atténue. Nous observons notamment sur le domaine polarisé avec la tension positive (domaine clair), la présence de petites zones dont la polarisation bascule dans la direction opposée (zones sombres) ce qui indique une relaxation de la polarisation vers un état de polarisation préféré. Ce phénomène est particulièrement visible dans les couches de faibles épaisseurs (4 et 5 MC).

Les cycles d'hystérésis piézoréponse obtenus pour les films de 4, 5, 7, 8 et 10 monocouches de BaTiO₃ sont présentés sur la Figure IV-18. Pour chaque échantillon, la mesure a été réalisée sur 100 points, les barres d'erreur représentent la dispersion de la mesure.

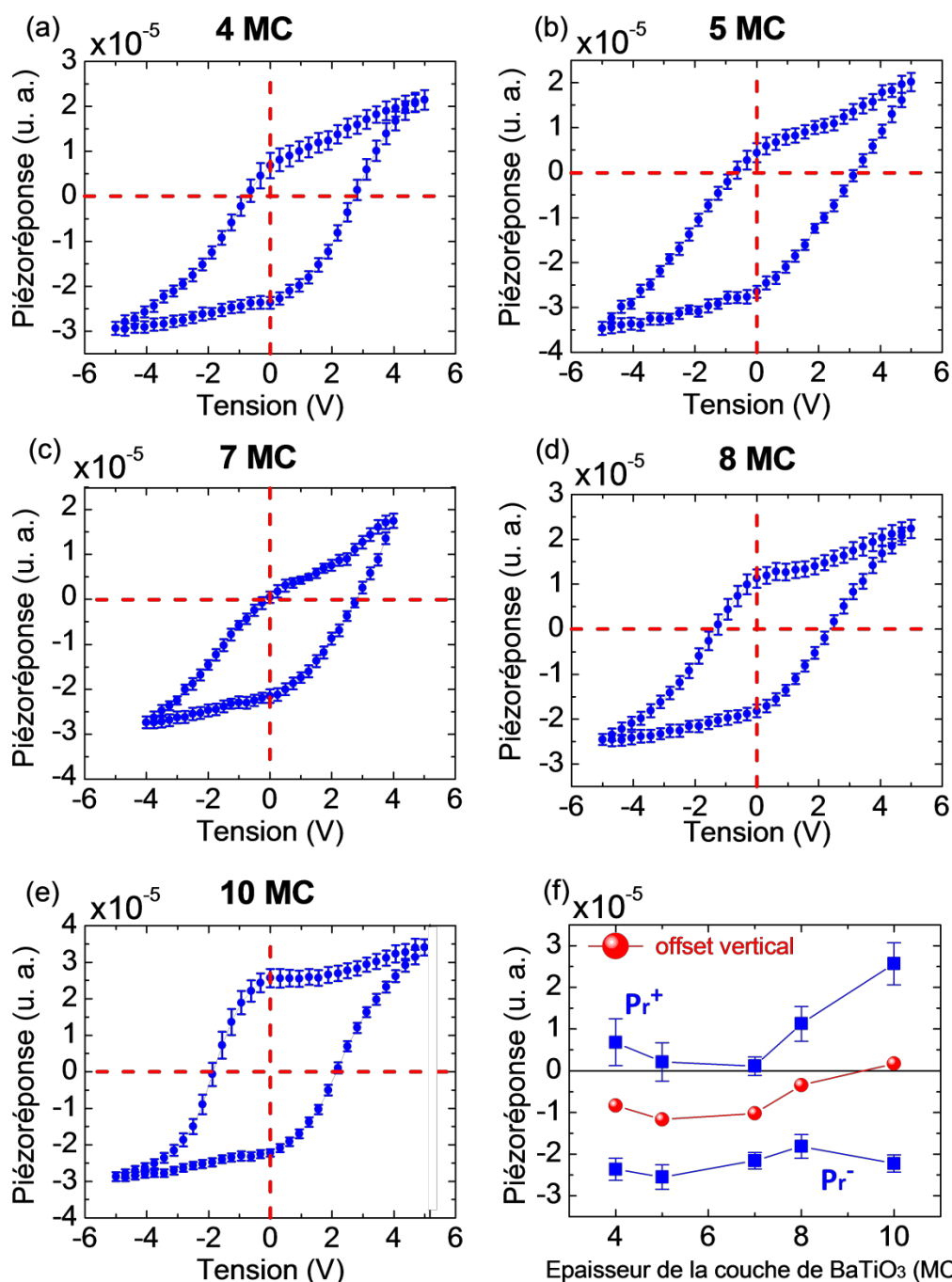


Figure IV-18. Cycles d'hystérésis piézoréponse rémanents mesurés par PFM pour différentes épaisseurs de films de BaTiO₃ (a) 4 MC (b) 5 MC (c) 7 MC (d) 8 MC (e) 10 MC, épitaxiés sur SrTiO₃ (4 nm)/SiO₂/Si. Les barres d'erreur représentent la dispersion de la mesure, réalisée sur 10x10 points sur une surface de 4x4 μm^2 . (f) Réponse PFM rémanente positive P_r^+ et négative P_r^- et offset vertical $(P_r^+ - |P_r^-|)/2$ en fonction de l'épaisseur de la couche de BaTiO₃.

Pour tous les échantillons, nous obtenons un cycle d'hystérésis dont la forme est typique de celle d'un matériau ferroélectrique. Nous observons une évolution des cycles en fonction de l'épaisseur de la couche de BaTiO₃. Pour le film de 10 MC de BaTiO₃ (~ 4.0 nm), le cycle est symétrique et d'allure « carrée ». Lorsque l'épaisseur de la couche de BaTiO₃ diminue, le

cycle devient de plus en plus incliné. Cet effet de « *stretching* » observé lorsque l'épaisseur diminue est typique de ce qui est attendu lorsqu'il y a un effet de champ dépolarisant, comme cela a été calculé par A.M. Bratkovsky et A.P. Levanyuk [42]. Cet effet est illustré sur la Figure IV-19 ci-dessous.

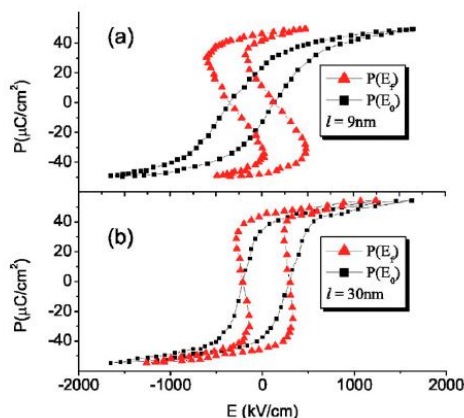


Figure IV-19. Courbe $P(E)$ calculées (en noire) et réelles (en rouge) obtenues pour des films de BaTiO₃ de 9 nm (a) et 30 nm (b) déposés sur SrRuO₃/(001)SrTiO₃ - Graphe extrait de la référence [42]. On observe un effet d'étirement (*stretching*) pour la courbe noire du film de 9 nm en comparaison de celle du film de 30 nm, ce qui est dû à l'effet du champ dépolarisant.

Les cycles sont également fortement asymétriques lorsque l'épaisseur diminue, avec un fort décalage le long de l'axe Y de la réponse électromécanique. La réponse rémanente positive (Pr^+) décroît fortement lorsque l'épaisseur diminue ; elle est proche de zéro pour les films d'épaisseur inférieure ou égale à 7 MC tandis que la réponse négative (Pr^-) varie peu. Ceci est illustré sur la Figure IV-18(f). L'*imprint* négatif indique une polarisation préférentielle pointant vers l'interface supérieure.

Nous avons observé un effet d'*imprint* négatif, dans la section précédente, pour des films de 20 nm (Figure IV-4 et Figure IV-12) alors que pour cette nouvelle série, nous obtenons un cycle relativement symétrique pour 4 nm de BaTiO₃. Ceci vient, nous pensons, du manque de reproductibilité de la croissance au cours du temps.

Dans la seule autre étude à notre connaissance de la polarisation en fonction de l'épaisseur dans des hétérostructures BaTiO₃/SrTiO₃/SiO₂/(100)Si [1], un effet d'*imprint* vertical avait été observé pour des films d'épaisseurs 8 et 16 nm alors que le cycle d'hystérésis était symétrique pour 40 nm [1].

Dans la communauté PFM, les premières études reportant un fort *imprint* de la polarisation et un décalage vertical des cycles d'hystérésis ont été reportées par M. Alexe *et al.* [29] dans un papier intitulé "Polarization imprint and size effects in mesoscopic ferroelectric structures". Cet effet d'*imprint* a été depuis observé de nombreuses fois sur divers systèmes ferroélectriques en couches minces ou nanostructures. M. Alexe *et al.* avaient reporté un décalage vertical négatif de cycles d'hystérésis mesurés sur des films polycristallins de PZT (30/70) de 110 nm d'épaisseur, structurés ("patternés") par écriture directe sous faisceau électronique sous forme de plots (1, 0.5, 0.25 et 0.1 μm) ; les films étaient déposés sur des substrats conducteurs de SrTiO₃ dopé Nb. L'amplitude du décalage était directement corrélée à la taille des motifs inscrits. Les auteurs avaient proposé un modèle d'ancrage des domaines à l'interface avec l'électrode métallique et sur la surface latérale libre avec une taille caractéristique de 15 nm pour la couche de polarisation ancrée à l'interface ferroélectrique/électrode métallique.

L'*imprint* négatif que nous observons dans nos films est attribué à l'existence de régions non polarisées (aux interfaces inférieures ou supérieures) ou de régions dont la polarisation ne peut pas être renversée car ancrée par des effets de contrainte ou de champ dépolarisant (et donc avec une direction de polarisation privilégiée). L'effet très important observé sur les films ultra-minces lorsque l'épaisseur diminue va dans le sens de cette hypothèse, avec des effets d'interfaces devenant prépondérants lorsque l'épaisseur est en deçà de 7 MC (2.8 nm). L'*imprint* négatif indique une orientation préférentielle de la polarisation pointant vers l'interface supérieure.

Des calculs réalisés dans l'équipe de C. Ahn à Yale [43] (après la publication de D. Schlom dans Science qui concluait à la ferroélectricité de films ultra-fins de SrTiO₃ contraints sur Si [21]) prévoient que des films ultra-minces de SrTiO₃, BaTiO₃ et PZT élaborés directement sur Si sont polaires, avec une polarisation à l'interface Si/SrTiO₃ dirigée vers le haut. Cette polarisation ne peut pas être renversée.

Dans notre cas, la structure est plus complexe (films non pseudomorphes du silicium et couche amorphe entre SrTiO₃ et Si) et la transposition de la modélisation n'est donc pas possible. Nous pouvons cependant noter que la polarisation négative semble être de façon générale la direction préférentielle en cas de polarisation unique (comme sur Ge ou GaAs) ou lorsque les phénomènes d'interface deviennent prépondérants comme dans le cas de nos films ultra-minces.

Cette étude par PFM indique que la forme des cycles et les variations systématiques observées en fonction de l'épaisseur de BaTiO₃ sont en accord avec ce qui est attendu pour des films ferroélectriques.

Les échantillons étant constitués de plusieurs couches, il convient de vérifier que la réponse PFM enregistrée provient bien de la couche de BaTiO₃ et non du substrat ou encore de la couche tampon de SrTiO₃. Nous avons donc mesuré la réponse PFM d'un substrat de silicium (001) dopé p, ainsi que celle d'une couche de 5 nm de SrTiO₃ déposée sur Si. Les cycles rémanents obtenus sont présentés sur la Figure IV-20.

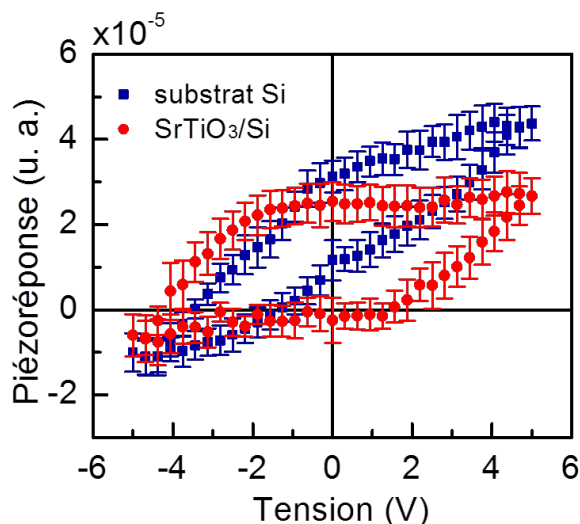


Figure IV-20. Cycles d'hystérésis piézoréponse rémanents mesurés par PFM sur un substrat Si (p) et sur une couche de SrTiO₃ (5 nm)/SiO₂/Si. Les barres d'erreur représentent la dispersion de la mesure, réalisée sur 10x10 points sur une surface de 5x5 μm².

Pour les deux matériaux nous observons un cycle d'hystérésis. Toutefois, la forme du cycle du substrat de silicium (forme en « ballon de rugby ») diffère de la forme caractéristique d'un cycle ferroélectrique et s'apparente à ce qui peut être mesuré lorsque le matériau est conducteur (voir par exemple les mesures réalisées par James Scott sur une peau de banane dans son fameux papier intitulé « Ferroelectrics go bananas » [44])

En revanche, le cycle obtenu pour l'empilement SrTiO₃/SiO₂/Si pourrait être compatible avec un cycle ferroélectrique mais est cependant très différent de celui obtenu pour les hétérostructures avec BaTiO₃. La réponse PFM mesurée est majoritairement positive (Pr⁻ proche de zéro). Le SrTiO₃ est un matériau non ferroélectrique à l'état massif. Toutefois, lorsqu'il est déposé en couche mince pseudomorphe de Si, une polarisation peut être induite sous l'effet de la contrainte [21]. Les calculs de Kolpak *et al.* ont montré que SrTiO₃ pseudomorphe sur Si est polaire, avec une polarisation pointant vers le haut mais que celle-ci ne peut pas être renversée [43]. Dans notre cas, la couche de SrTiO₃ n'est pas pseudomorphe de Si et une couche de SiO₂ est formée à l'interface avec Si.

Nous ne pouvons cependant pas exclure une composante polaire dans SrTiO₃. Le film de SrTiO₃ n'est pas pseudomorphe de Si mais il est contraint. Des défauts peuvent être à

l'origine d'un comportement ferroélectrique. Jang *et al.* [45] ont montré que des films contraints et non contraints de SrTiO₃ ont un comportement de type ferroélectrique relaxeur ; la contrainte stabilise les corrélations à longue portée entre régions nanopolaires préexistantes, dont ils attribuent l'existence à une faible sous-stœchiométrie en Sr.

Afin d'explorer plus en avant l'origine des cycles PFM observés dans nos hétérostructures BaTiO₃/SrTiO₃/SiO₂/Si et dans la couche SrTiO₃/SiO₂/Si, nous avons mesuré les cycles PFM en faisant varier la tension de lecture V_{ac} . Les cycles obtenus, normalisés par V_{ac} , sont reportés sur la Figure IV-21.

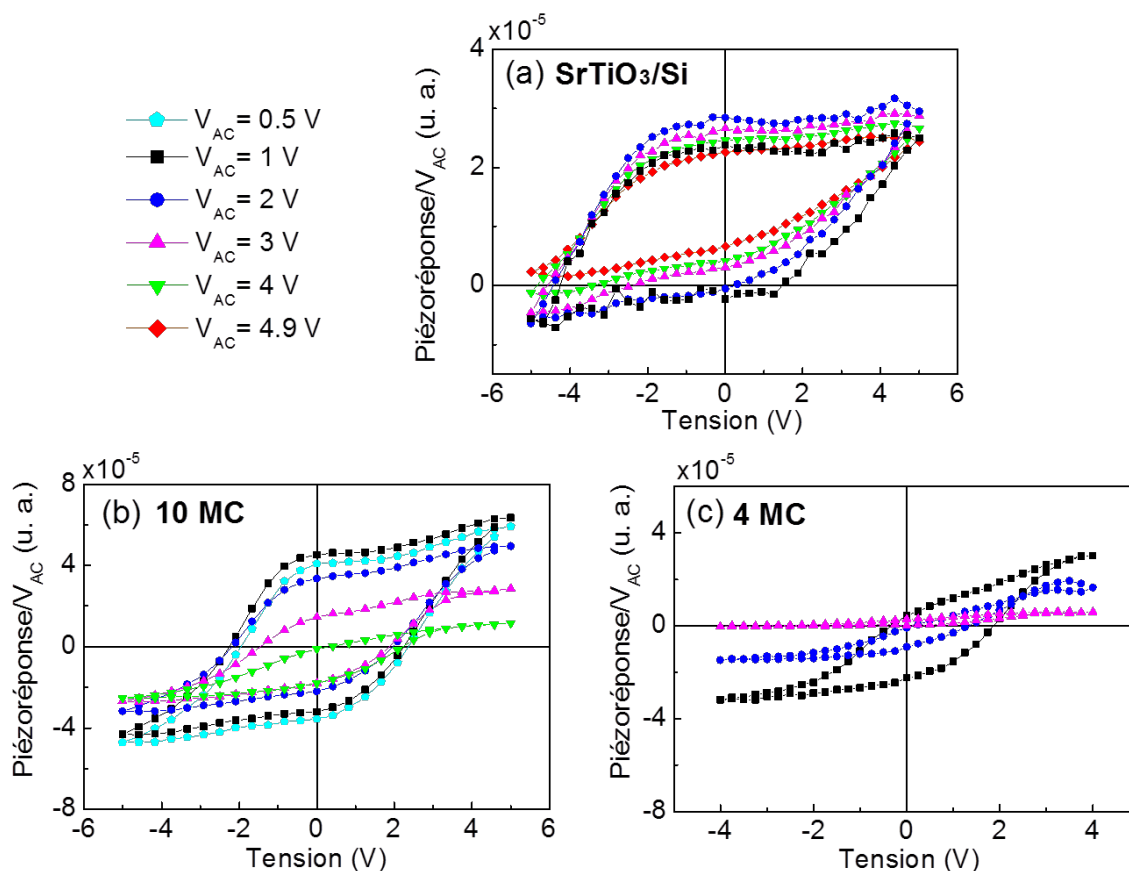


Figure IV-21. Cycles d'hystérésis piézoréponse rémanents mesurés par PFM en faisant varier la tension de lecture V_{AC} . (a) couche de SrTiO₃/Si (b) Echantillon de 10 MC de BaTiO₃ (c) Echantillon de 4 MC de BaTiO₃

Balke *et al.* [14] ont montré une forte dépendance des cycles mesurés pour un matériau ferroélectrique (Pb(Zr,Ti)O₃) lorsque la tension de lecture V_{ac} devient supérieure à la valeur du champ coercitif E_c : l'amplitude des cycles diminue quand V_{ac} augmente. Ce n'est pas le cas pour un matériau non ferroélectrique (HfO₂ amorphe) dont le cycle, généré par des effets de charges, n'est pas sensible à la modification de V_{ac} . Dans notre cas, les cycles d'hystérésis de la couche SrTiO₃/SiO₂/Si ne varient que très peu en fonction de la tension V_{ac} , ce qui indique que le signal PFM est majoritairement engendré par des mécanismes autres que de la ferroélectricité ou que la polarisation ne peut pas être renversée. En revanche,

pour les hétérostructures BaTiO₃/SrTiO₃/SiO₂/Si nous observons une dépendance des cycles en fonction de V_{ac} à partir de 2 V pour les deux échantillons mesurés, de 10 et 4 MC. Ce comportement, typique d'un ferroélectrique, va dans le sens de la validation de la ferroélectricité de nos films.

III.2.2. Etude de la ferroélectricité de couches ultra-minces : mesures de microscopie en mode Kelvin

Les mesures d'imagerie et de cycles d'hystérésis par PFM ont été complétées par des mesures de **contact Kelvin Probe Force Microscopy (cKPFM)**, réalisées par Sangmo Yang et Nina Balke à Oak Ridge National Laboratory.

La technique cKPFM (contact Kelvin Probe Force Microscopy) permet d'apporter des informations complémentaires de la microscopie en mode piezoélectrique. Son principe est basé sur l'étude des interactions électrostatiques entre la pointe et l'échantillon lorsque ceux-ci sont en contact (à la différence du KPFM, où il n'y a pas de contact entre pointe et échantillon). Ce mode a été développé récemment [46], et notamment afin de pouvoir discriminer les effets proprement de ferroélectricité de ceux liés à des phénomènes d'injection de charges qui peuvent donner lieu, en PFM, à une réponse électromécanique similaire à celle d'un ferroélectrique [14]. Les mesures cKPFM sont réalisées en mode spectroscopique : après chaque impulsion de tension V_{DC} (qui permet la modification du potentiel de surface par injection de charges), une séquence de tension continue V_{read} est appliquée et la réponse cKPFM, correspondant à la variation du potentiel de surface après injection de charges est enregistrée pour chaque V_{read} .

Nous montrons ci-dessous des figures extraites de la référence [14]. Balke *et al.* ont comparé les signaux PFM et cKPFM d'un film de HfO₂ diélectrique (pas de polarisation mesurée de façon macroscopique après dépôt d'une électrode métallique) et d'un film ferroélectrique de PZT. Alors que le film HfO₂ présente une réponse électromécanique qui ressemble à celle qu'aurait un matériau ferroélectrique (Figure IV-22 et Figure IV-23), on voit que sa réponse cKPFM, après l'application de pulses V_{DC} compris entre -9 et +9 V est différente de la réponse du film de PZT (Figure IV-24). Pour HfO₂, toutes les courbes sont linéaires, avec une pente négative, et un décalage selon l'axe x qui dépend de la tension. Ceci confirme la contribution principalement d'origine électrostatique du signal.

Dans le cas de PZT, la réponse est non linéaire et présente un cycle d'hystérésis.

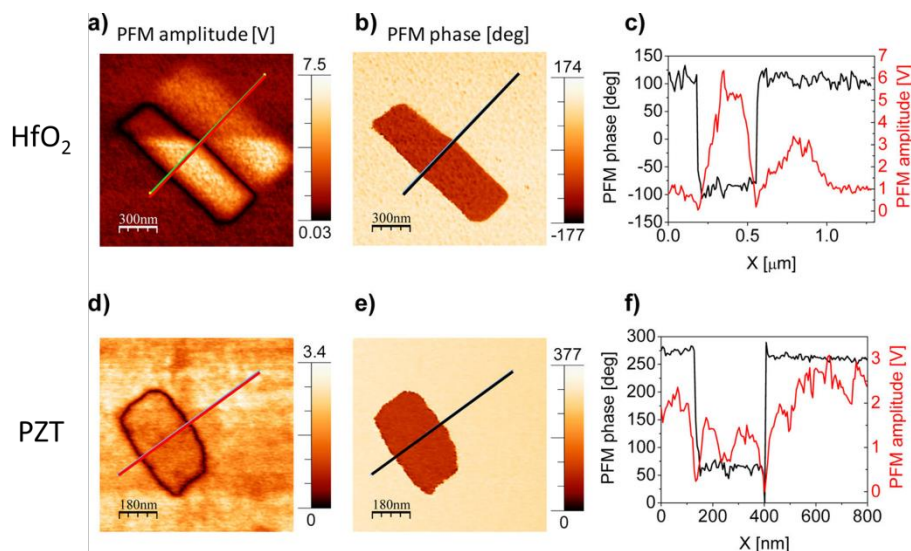


Figure IV-22. Amplitude PFM, Phase PFM et profils à travers la zone polarisée pour un film de HfO₂ (a-c) et un film de PZT (d-f) - Graphe extrait de la référence [14].

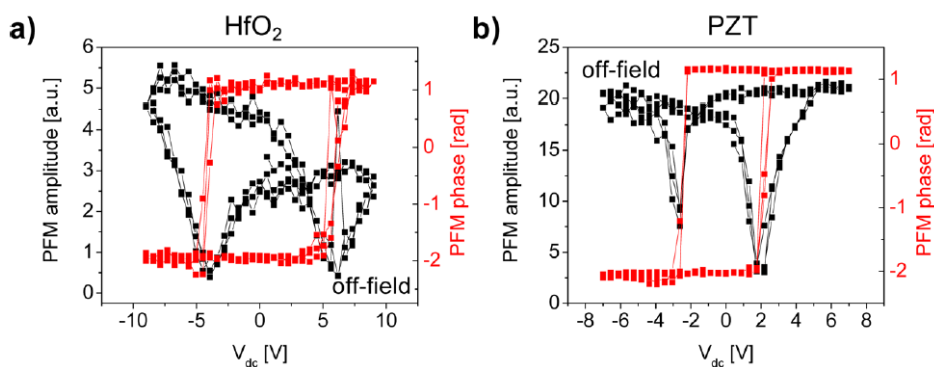


Figure IV-23. Cycles d'hystérésis PFM (amplitude et phase) rémanents mesurés dans un film de HfO₂ (a) et un film de PZT (b) - Graphe extrait de la référence [14].

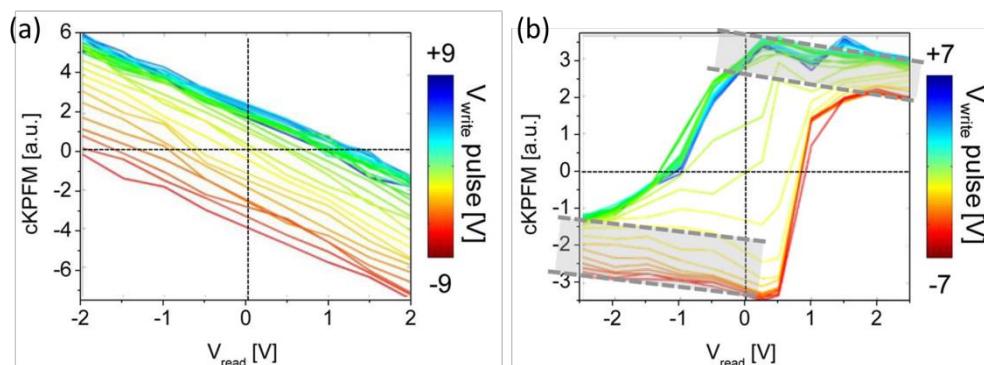


Figure IV-24. Courbes cKPFM mesurées dans un film de HfO₂ (a) et un film de PZT (b) - Graphe extrait de la référence [14].

Nous présentons en Figure IV-25 les mesures réalisées sur trois des hétérostructures (BaTiO₃ 4, 7 et 10 MC) ainsi que sur la couche SrTiO₃/Si (avec SiO₂ à l'interface).

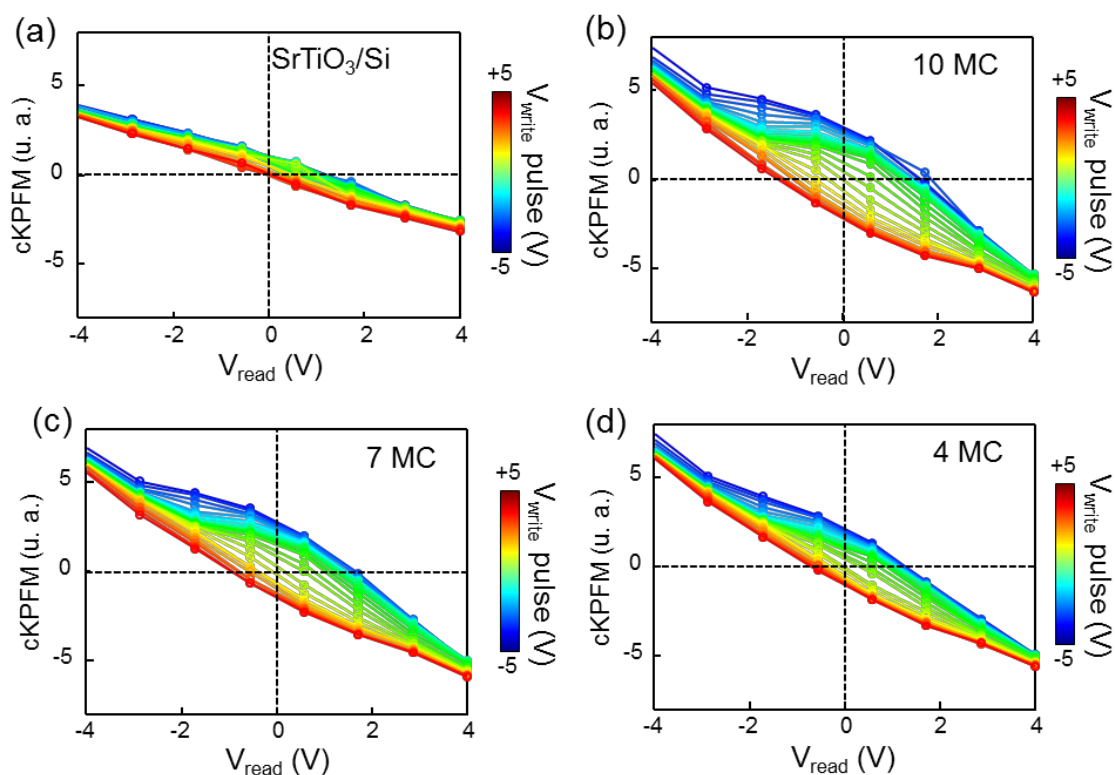


Figure IV-25. Courbes cKPFM mesurées après l'application d'impulsions de tension V_{write} comprises entre +5V et -5V. (a) couche SrTiO₃/Si (b) hétérostructures comprenant 10 MC de BaTiO₃ (c) 7 MC de BaTiO₃ (d) 4 MC de BaTiO₃.

Nous observons une réponse linéaire pour la couche de SrTiO₃/SiO₂/Si, ce qui indique l'origine électrostatique du cycle PFM que nous avons mesuré sur ce même échantillon. En revanche, pour les hétérostructures de BaTiO₃/SrTiO₃/SiO₂/Si, la réponse observée est non linéaire, indiquant que les effets de charges électrostatiques ne sont pas à l'origine du cycle observé en PFM. De plus, à mesure que l'épaisseur de BaTiO₃ diminue, les cycles deviennent de plus en plus fermés et asymétriques selon l'axe des ordonnées, ce qui est cohérent avec les cycles PFM obtenus.

Les mesures PFM complétées par les mesures cKPFM, sur les films mais aussi sur le substrat et sur une couche tampon, nous permettent de conclure à la ferroélectricité des couches à partir de 1.6 nm. Nous observons deux états de polarisation distincts et réversibles sous l'application d'un champ électrique. Cependant, pour les films d'épaisseur 2.8 nm (7 MC) et moins, la polarisation P_r est très faible. Ce résultat, d'un point de vue pratique, reste intéressant puisque l'existence de deux états distincts de polarisation permet d'envisager la modulation de la conductivité dans un dispositif à effet de champ.

IV. Conclusions

Au terme de cette étude, nous avons démontré la ferroélectricité de couches épitaxiées de BaTiO₃ sur SrTiO₃/Si, pour des épaisseurs de 16-20 nm. Nous avons en ce sens atteint l'état de l'art international par rapport à ce qui a été précédemment publié par la communauté.

Les mesures réalisées dans le groupe de S. Kalinin à ORNL sur les mêmes échantillons que ceux mesurés à l'INL nous ont permis de confirmer la ferroélectricité de nos hétérostructures. La duplication des mesures a également permis de mettre en évidence un problème de mesure sur le montage de l'INL (peut-être lié à du bruit ou à un mauvais positionnement du laser sur la pointe), qui conduit à une différence de phase inférieure à 180° dans certains cas alors qu'elle est de 180°, sur le montage d'Oak Ridge.

Nous pouvons conclure d'après les mesures de PFM, en corrélation avec les mesures de diffraction des rayons X et les analyses structurales locales par GPA-STEM (chapitre III) que les conditions favorisant l'obtention de couches ferroélectriques axe *c*, sont une pression d'oxygène dans la gamme 1×10^{-7} - 5×10^{-7} Torr, une température de croissance comprise entre 450 et 525°C et un traitement post-dépôt oxydant.

Ces résultats ont fait l'objet d'une publication pendant ma thèse [47].

En ce qui concerne les films ultra-minces, les mesures PFM ont mis en évidence l'existence d'une polarisation ferroélectrique de la couche de BaTiO₃ dans toute la gamme d'épaisseur étudiée (1.6 nm – 4 nm). Un phénomène d'*imprint* négatif important de la polarisation est observé avec le décalage vertical des cycles d'hystérésis pour des couches d'épaisseur inférieure ou égale à 2.8 nm. Cet *imprint* et son évolution en fonction de l'épaisseur sont cohérents avec la participation de plus en plus dominante des effets d'interface à mesure que l'épaisseur de BaTiO₃ diminue. Ces effets d'interface conduisent à l'existence de régions non polaires ou dont la polarisation ne peut pas être renversée, par effet d'ancrage lié à des défauts, à la contrainte ou au champ dépolarisant.

Les mesures de PFM ont été complétées par des mesures de KPFM en mode contact (cKPFM), mode développé à Oak Ridge National Laboratory par Nina Balke et Sergei Kalinin. Ces mesures permettent d'écarter les effets de charges en surface comme étant à l'origine des cycles d'hystérésis observés.

D'un point de vue pratique, il est intéressant de noter qu'il est possible d'obtenir deux états réversibles de polarisation dans un film de BaTiO₃ sur SrTiO₃/SiO₂/Si aussi mince que 1.6 nm, ce qui permet d'envisager de pouvoir modifier le potentiel de surface d'un semi-conducteur par effet de champ avec un film de cette épaisseur. Il faudrait pouvoir quantifier la polarisation négative (la polarisation « positive » étant proche de zéro), ce que ne permettent pas de faire les mesures de champ proches réalisées.

V. Références bibliographiques

- [1] C. Dubourdieu, J. Bruley, T. M. Arruda, A. Posadas, J. Jordan-Sweet¹, M. M. Frank¹, E. Cartier, D. J. Frank, S. V. Kalinin, A. A. Demkov, V. Narayanan, "Switching of ferroelectric polarization in epitaxial BaTiO₃ films on silicon without a conducting bottom electrode", *Nature Nanotechnology* 8, 748 (2013).
- [2] S. Abel, M. Sousa, C. Rossel, D. Caimi, M. D. Rossell, R. Erni, J. Fompeyrine, C. Marchiori, "Controlling tetragonality and crystalline orientation in BaTiO₃ nano-layers grown on Si", *Nanotechnology* 24, 285701 (2013).
- [3] R. Droopad, R. Contreras-Guerrero, J.P. Veazey, Q. Qiao, R.F. Klie, J. Levy, "Epitaxial ferroelectric oxides on semiconductors- A route towards negative capacitance devices", *Microelectronic Engineering* 109, 290 (2013).
- [4] I.P. Batra, P. Wurfel, and B.D. Silverman, "Phase Transition, Stability and Depolarization Field in Ferroelectric Thin Films", *Phys. Rev. B* 8, 3257 (1973).
- [5] I.P. Batra, P. Wurfel, and B.D. Silverman, "Depolarization Field and Stability Considerations in Thin Ferroelectric Film, *J. Vac. Sci. Technol.* 10", 687 (1973).
- [6] A. Gruverman, A. Kholkin, "Nanoscale ferroelectrics: processing, characterization and future trends", *Rep. Prog. Phys.* 69, 2443 (2006).
- [7] S. V. Kalinin, A. Rar, S. Jesse, "decade of piezoresponse force microscopy: progress, challenges, and opportunities", *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* 53, 2226 (2006)
- [8] N. Balke, I. Bdikin, S. V. Kalinin, A. L. Kholkin, "Electromechanical imaging and spectroscopy of ferroelectric and piezoelectric materials: state of the art and prospects for the future", *J. Am. Ceram. Soc.* 92, 1629 (2009).
- [9] A. Gruverman, O. Auciello, H. Tokumoto, "Scanning force microscopy for the study of domain structure in ferroelectric thin films", *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 14, 602 (1996).
- [10] S. Hong, J. Woo, H. Shin, J.U.J. Suwon, Y.E. Pak, E.L. Colla, N. Setter, E. Kim and K. No, "Principle of ferroelectric domain imaging using atomic force microscope", *J. Appl. Phys.* 89, 1377 (2001).
- [11] S. V. Kalinin, D. A. Bonnell, "Imaging mechanism of piezoresponse force microscopy of ferroelectric surfaces", *Phys. Rev. B* 65, 125408 (2002).
- [12] S. V. Kalinin, D. A. Bonnell, " Contrast mechanism maps for piezoresponse force microscopy", *J. Mater. Res.* 17,936 (2002).
- [13] S. V. Kalinin, S. Jesse, A. Tselev, A. P. Baddorf, N. Balke, "The role of electrochemical phenomena in scanning probe microscopy of ferroelectric thin films", *ACS Nano* 5, 5683 (2011).
- [14] N. Balke, P. Maksymovych, S. Jesse, A.S. Herklotz, A. Tselev, C.-B. Eom, I. I. Kravchenko, P. Yu, S.V. Kalinin, "Differentiating Ferroelectric and Nonferroelectric Electromechanical Effects with Scanning Probe Microscopy", *ACS Nano* 9,6484 (2015).
- [15] N. Balke, S. Jesse, A. N. Morozovska, E. Eliseev, D. W. Chung, Y. Kim, L. Adamczyk, R. E. García, N. Dudney, S. V. Kalinin, "Nanoscale Mapping of Ion Diffusion in a Lithium-Ion, Battery Cathode", *Nat. Nanotechnol.* 5, 749 (2010).
- [16] A. Kumar, F. Ciucci, A. N. Morozovska, S. V. Kalinin, S. Jesse, "Measuring Oxygen Reduction/Evolution Reactions on the Nanoscale", *Nat. Chem.* 3, 707 (2011).
- [17] C. W. Bark, P. Sharma, Y. Wang, S. H. Baek, S. Lee, S. Ryu, C. M. Folkman, T. R. Paudel, A. Kumar, S. V. Kalinin, A. Sokolov, E. Y. Tsymbal, M. S. Rzchowski, A. Gruverman, C. B. Eom, "Switchable Induced Polarization in LaAlO₃/SrTiO₃ Heterostructures", *Nano Lett.* 12, 1765 (2012)

- [18] M. S. J. Marshall, D. P. Kumah, J. W. Reiner, A. P. Baddorf, C. H. Ahn F. J. Walker, “Piezoelectric force microscopy of crystalline oxide-semiconductor hétérostructures”, Appl. Phys. Lett. 101, 102902 (2012).
- [19] Y. Kim, A. N. Morozovska, A. Kumar, S. Jesse, E. A. Eliseev, F. Alibart, D. Strukov, and S. V. Kalinin, “Ionically-mediated electromechanical hysteresis in transition metal oxides”, ACS Nano 6, 7026 (2012).
- [20] A. S. Borowiak, N. Baboux, D. Albertini, B. Vilquin, G. Saint Girons, S. Pelloquin, B. Gautier, “Electromechanical response of amorphous LaAlO₃ thin film probed by scanning probe microscopies” Appl. Phys. Lett. 105, 012906 (2014).
- [21] M. P. Warusawithana, C. Cen, C. R. Slesman, J. C. Woicik, Y. Li, L. Fitting Kourkoutis, J. A. Klug, H. Li, P. Ryan, L.-P. Wang, M. Bedzyk, D. A. Muller, L.-Q. Chen, J. Levy, D. G. Schlom, “A Ferroelectric Oxide Made Directly on Silicon”, Science 324, 367 (2009)
- [22] F. Peter, A. Rüdiger, R. Dittmann, R. Waser, K. Szot, B. Reichenberg, K. Prume, “Analysis of shape effects on the piezoresponse in ferroelectric nanograins with and without adsorbates”, Appl. Phys. Lett. 87, 082901 (2005)
- [23] S. Jesse, S. V. Kalinin, “Band excitation in scanning probe microscopy: sines of change”, J. Phys. D. Appl. Phys. 44, 464006 (2011)
- [24] T. Jungk, A. Hoffmann, E. Soergel, “Quantitative analysis of ferroelectric domain imaging with piezoresponse force microscopy”, Applied Physics Letters 89, 163507 (2006).
- [25] T. Jungk, A. Hoffmann, E. Soergel, “Consequences of the background in piezoresponse force microscopy on the imaging of ferroelectric domain structures”, Journal of Microscopy 227, 72 (2007).
- [26] T. Jungk, A. Hoffmann, E. Soergel, “Challenges for the determination of piezoelectric constants with piezoresponse force microscopy”, Applied Physics Letters 91, 253511 (2007)
- [27] A. Labuda, R. Proksch, “Quantitative measurements of electromechanical response with a combined optical beam and interferometric atomic force microscope”, Applied Physics Letters 106, 253103 (2015).
- [28] S. Jesse, P. Maksymovych, S.V. Kalinin, “Rapid multidimensional data acquisition in scanning probe microscopy applied to local polarization dynamics and voltage dependent contact mechanics”, Applied Physics Letters 93, 112903 (2008).
- [29] M. Alexe, C. Harnagea, D. Hesse, U. Gösele, “Polarization imprint and size effects in mesoscopic ferroelectric structures”, Applied Physics Letters 79, 242 (2001)
- [30] Z. Wang, J. Hu, M. F. Yu, “Axial polarization switching in ferroelectric BaTiO₃ nanowire”, Nanotechnology 18 (2007)
- [31] Z. Wang, A. P. Suryavanshi, M.F. Yu, “Ferroelectric and piezoelectric behaviors of individual single crystalline BaTiO₃ nanowire under direct axial electric biasing”, Applied Physics Letters 89, 082903 (2006)
- [32] P. Ponath, K. Fredrickson, A. B. Posadas, Y. Ren, X. Wu, R. K. Vasudevan, M. B. Okatan, S. Jesse, T. Aoki, M. R. McCartney, D. J. Smith, S. V. Kalinin, K. Lai, A. A. Demkov, “Carrier density modulation in a germanium heterostructure by ferroelectric switching”, Nat. Commun. 6, 6067 (2015).
- [33] R. Contreras-Guerrero, J. P. Veazey, J. Levy, R. Droopad, “Properties of epitaxial BaTiO₃ deposited on GaAs”, Appl. Phys. Lett. 102, 012907 (2013).
- [34] V. Garcia, S. Fusil, K. Bouzehouane, S. Enouz-Vedrenne, N. D. Mathur, A. Barthélémy, M. Bibes, “Giant tunnel electroresistance for non-destructive readout of ferroelectric states”, Nature 460, 81 (2009).
- [35] A. Gruverman, D. Wu, H. Lu, Y. Wang, H. W. Jang, C. M. Folkman, M. Ye. Zhuravlev, D. Felker, M. Rzechowski, C.-B. Eom, E. Y. Tsymlal “Tunneling Electroresistance Effect in Ferroelectric Tunnel Junctions at the Nanoscale”, Nano Lett. 9, 3539 (2009).

- [36] X. Chen, S. Yang, J.-H. Kim, H.-D. Kim, J.-S. Kim, G. Rojas, R. Skomski, H. Lu, A. Bhattacharya, T. Santos, N. Guisinger, M. Bode, A. Gruverman, A. Enders, "Ultrathin BaTiO₃ templates for multiferroic nanostructures", *New J. Phys.* 13, 083037 (2011).
- [37] M. M. Saad, P. Baxter, R. M. Bowman, J. M. Gregg, F. D. Morrison & J. F. Scott, "Intrinsic dielectric response in ferroelectric nano-capacitors", *J. Phys.: Cond. Mat.* 16, L451 (2004).
- [38] M. Scigaj, N. Dix, I. Fina, R. Bachelet, B. Warot-Fonrose, J. Fontcuberta, F. Sanchez, "Ultra-flat BaTiO₃ epitaxial films on Si(001) with large out-of-plane polarization", *Appl. Phys. Lett.* 102, 112905 (2013).
- [39] S. Abel, T. Stoferle, C. Marchiori, C. Rossel, M. D. Rossell, R. Erni, D. Caimi, M. Sousa, A. Chelnokov, B. J. Offrein, J. Fompeyrine, "Strong electro-optically active lead-free ferroelectric integrated on silicon", *Nat. Commun.* 4, 1671 (2013).
- [40] C. Xiong, W. H. P. Pernice, J. H. Ngai, J. W. Reiner, D. Kumah, F. J. Walker, C. H. Ahn, H. X. Tang, "Active silicon integrated nanophotonics: ferroelectric BaTiO₃ devices", *Nano Lett.* 14 1419 (2014).
- [41] C.-L. Jia, V. Nagarajan, J.-Q. He, L. Houben, T. Zhao, R. Ramesh, K. Urban, R. Waser, "Unit-cell scale mapping of ferroelectricity and tetragonality in epitaxial ultrathin ferroelectric films", *Nature Materials* 6, 64 (2007).
- [42] A.M. Bratkovsky, A.P. Levanyuk, "Depolarizing field and real hysteresis loops in nanometer-scale ferroelectric films", *Appl. Phys. Lett.* 89, 253108 (2006).
- [43] A. M. Kolpak, F. J. Walker, J. W. Reiner, Y. Segal, D. Su, M. S. Sawicki, C. C. Broadbridge, Z. Zhang, Y. Zhu, C. H. Ahn, S. Ismail-Beigi, "Interface-Induced Polarization and Inhibition of Ferroelectricity in Epitaxial SrTiO₃/Si", *Phys. Rev. Lett.* 105, 217601 (2010).
- [44] J. F. Scott, "Ferroelectric go bananas", *J. Phys.: Condens. Matter* 20, 021001 (2008).
- [45] H. W. Jang, A. Kumar, S. Denev, M. D. Biegalski, P. Maksymovych, C. W. Bark, C. T. Nelson, C. M. Folkman, S. H. Baek, N. Balke, C. M. Brooks, D. A. Tenne, D. G. Schlom, L. Q. Chen, X. Q. Pan, S. V. Kalinin, V. Gopalan, C. B. Eom, "Ferroelectricity in Strain-Free SrTiO₃ Thin Films", *Phys. Rev. Lett.* 104, 197601 (2010).
- [46] N. Balke, P. Maksymovych, S. Jesse, I. Kravchenko, Q. Li, S. V. Kalinin, "Exploring local electrostatic effects with scanning probe microscopy: Implications for piezoresponse force microscopy and triboelectricity", *ACS Nano* 8, 10229 (2014).
- [47] L. Mazet, R. Bachelet, L. Louahadj, D. Albertini, B. Gautier, R. Cours, S. Schamm-Chardon, G. Saint-Girons, C. Dubourdiou, "Structural study and ferroelectricity of epitaxial BaTiO₃ films on silicon grown by molecular beam epitaxy", *Journal of Applied Physics* 116, 214102 (2014).

Chapitre V :

Intégration de BaTiO₃ sur Si_{1-x}Ge_x

I. La solution solide Si_{1-x}Ge_x	154
I.1. Propriétés cristallines de la solution solide Si _{1-x} Ge _x	154
I.2. Couches minces de SiGe épitaxiées sur Si	155
I.3. Substrats de SiGe étudiés au cours de la thèse	157
II. Etude des substrats de SiGe contraints sur Si	158
II.1. Si _{1-x} Ge _x contraint avec 75% de Ge.....	158
II.2. Si _{1-x} Ge _x contraint avec 20% de Ge.....	163
III. Etude de la croissance de SrTiO₃ et BaTiO₃ sur Si_{0,8}Ge_{0,2}	166
III.1. Préparation du substrat avant introduction dans le bâti MBE	166
III.2. Passivation du substrat	171
III.3. Croissance de SrTiO ₃ et BaTiO ₃ sur SiGe 20%.....	179
IV. Etude XPS de la croissance de BaTiO₃ sur SiGe 20% : influence de la passivation Sr ou Ba	186
V. Conclusions	191
VI. Références bibliographiques	192

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la croissance et à l'étude de BaTiO₃ sur Si_{1-x}Ge_x. Alors que l'intégration de BaTiO₃ sur Si ou sur Ge a été étudiée ces dernières années par quelques groupes, aucune étude ne porte, à notre connaissance, sur Si_{1-x}Ge_x (0<x<1). L'intégration sur Si_{1-x}Ge_x pourrait offrir de nouvelles possibilités. L'utilisation d'un film de Si_{1-x}Ge_x contraint en compression comme canal de transistor pFET permet ainsi d'améliorer les performances du dispositif grâce à l'augmentation de la mobilité des trous par rapport à un canal de silicium classique [1]-[2]. L'utilisation de substrats Si_{1-x}Ge_x relaxés pourrait permettre, quant à elle, de moduler la contrainte épitaxiale s'appliquant sur BaTiO₃ en jouant sur la teneur en Ge afin de favoriser une croissance axe *c* tout en s'affranchissant de la couche tampon de SrTiO₃. La gamme de paramètres de maille possible sur l'ensemble de la solution solide varie de 5.431 Å (paramètre de Si) à 5.658 Å (paramètre de Ge). Les substrats de Si_{1-x}Ge_x actuellement étudiés ou utilisés en nanoélectronique, et dont nous avons bénéficié, se présentent sous la forme de couches minces monocristallines sur un substrat de silicium. Nous avons travaillé avec des substrats Si_{1-x}Ge_x de différentes compositions. Ces substrats nous ont été fournis par le centre de recherche d'IBM T. J. Watson au Etats-Unis dans le cadre d'une collaboration.

Dans une première partie de ce chapitre, nous présentons les caractéristiques de la solution solide Si_{1-x}Ge_x. Nous distinguons deux cas de figure : couches minces de Si_{1-x}Ge_x contraintes sur le substrat de silicium (001) et couches minces de Si_{1-x}Ge_x relaxées sur le substrat de silicium (001). Nous présentons, dans une deuxième partie, les substrats étudiés et nous détaillons en particulier les substrats contenant 20% de germanium (Si_{0.8}Ge_{0.2}) sur lesquels nous avons concentré notre étude. Nous détaillons dans une troisième partie, les essais de croissance cristalline de SrTiO₃ et BaTiO₃ réalisés sur Si_{0.8}Ge_{0.2} contraint sur Si et la caractérisation de ces hétérostructures. Nous discutons les difficultés rencontrées sur ce type de substrat. Enfin, dans une dernière partie, nous comparons la croissance de BaTiO₃ sur un substrat passivé Ba et sur un substrat passivé Sr grâce à une étude XPS réalisée après chaque étape de la croissance. Nous concluons ce chapitre par une synthèse des résultats obtenus et des difficultés rencontrées au cours de ce travail.

I. La solution solide Si_{1-x}Ge_x

I.1. Propriétés cristallines de la solution solide Si_{1-x}Ge_x

Le silicium et le germanium possèdent tous les deux une structure cristalline de type diamant et sont totalement miscibles. Leur similitude de structure et de propriétés chimiques permet la formation d'une solution solide binaire Si_{1-x}Ge_x, que nous noterons SiGe lorsque x n'est pas fixé. Ainsi, dans la structure cristalline de SiGe, les atomes de germanium qui se substituent au Si sont répartis aléatoirement et de manière homogène.

Les atomes de germanium occupent un volume légèrement plus important que les atomes de silicium. En première approximation, on peut décrire l'évolution du paramètre de maille de SiGe (a_{SiGe}) par la loi de Vegard qui prédit une variation linéaire du paramètre de maille en fonction de la fraction en germanium (x) :

$$a_{SiGe} = a_{Si} + x(a_{Ge} - a_{Si}) \quad \text{Equation V-1}$$

Cette loi décrit de manière assez satisfaisante l'évolution du paramètre de maille de SiGe. Des mesures précises montrent néanmoins qu'il existe un écart entre les valeurs calculées avec cette loi de mélange et les valeurs mesurées. Ainsi, à l'aide des valeurs expérimentales [3], on peut décrire plus finement l'évolution du paramètre de maille a_{SiGe} par une loi parabolique :

$$a_{SiGe} (nm) = 0,5431 + 0,0199x + 0,00273x^2 \quad \text{Equation V-2}$$

La composition de la solution solide qui permet un accord parfait en terme de paramètres de mailles entre le substrat et BaTiO₃ (3.994 Å) est x = 0.96.

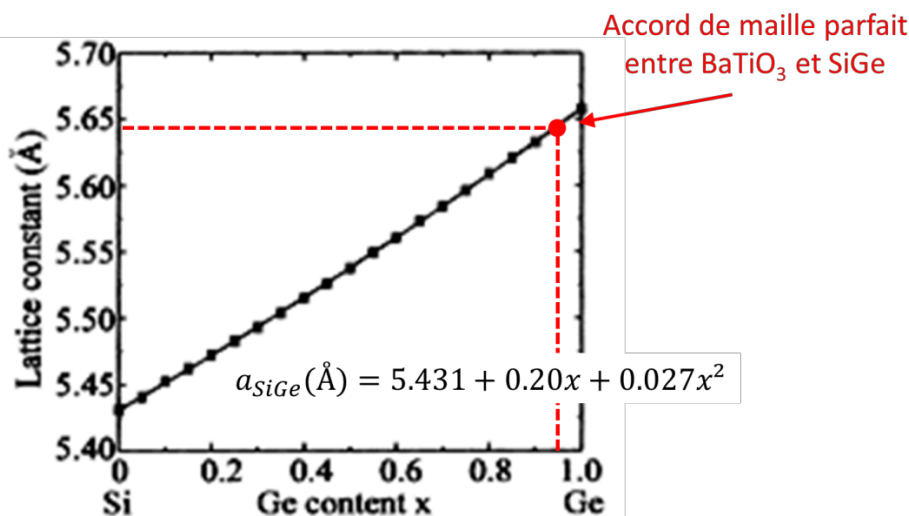


Figure V-1. Paramètre de maille du SiGe en fonction de la composition en Ge avec une loi parabolique extraite de valeurs expérimentales de la référence [3] – Graphe extrait de la référence [4].

I.2. Couches minces de SiGe épitaxiées sur Si

Les substrats de SiGe sont obtenus par épitaxie d'une couche mince sur un substrat de silicium (001). L'épitaxie de SiGe sur Si a été très largement étudiée [2]-[10].

La couche de SiGe croît selon un mode 2D, de façon pseudomorphe au substrat. Le paramètre de maille de SiGe étant supérieur à celui du silicium, la couche est contrainte en compression biaxiale dans le plan de Si(001). La déformation élastique du réseau de SiGe conduit à l'augmentation de l'énergie élastique du système. Lorsqu'une certaine épaisseur critique est atteinte, la déformation élastique n'est plus possible et le système relaxe par création de dislocations qui se propagent vers l'interface et/ou à la surface du film. Ce mécanisme et le calcul de l'épaisseur critique sont décrits par le modèle de Matthews-Blakeslee [11].

Ceci est illustré sur la Figure V-2 : soit le réseau du film SiGe est en compression pour s'aligner sur le réseau de Si (Figure V-2a), soit le réseau de SiGe est relaxé (Figure V-2b).

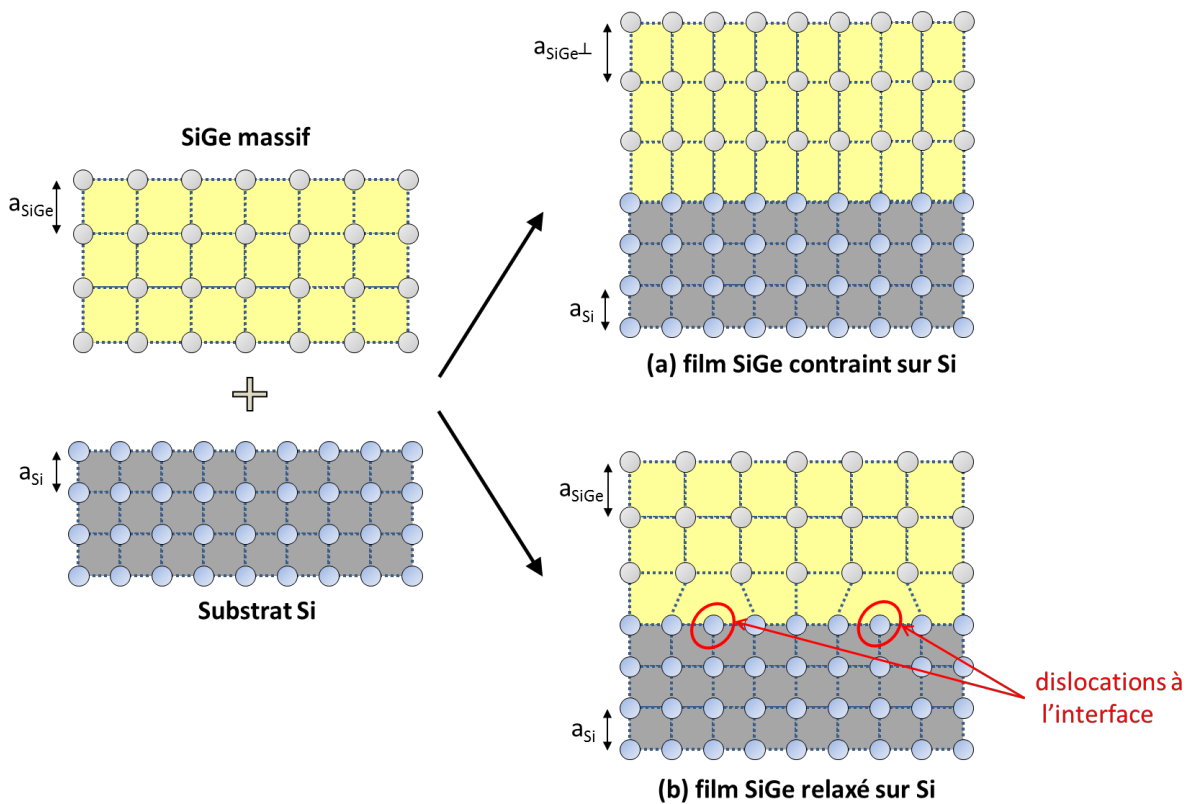


Figure V-2. Représentation schématique de la structure cristalline d'hétérostructures SiGe/Si - Figure adaptée de la référence [6].

1.2.1. Film de SiGe contraint sur Si

Un film SiGe contraint adopte le paramètre du réseau de Si dans le plan de la croissance, ce qui entraîne une distorsion du réseau cristallin de SiGe (Figure V-2a). La déformation élastique conduit à l'augmentation du paramètre de maille hors plan ($a_{\text{SiGe}\perp}$). La couche pseudomorphe possède alors des propriétés différentes de celles de SiGe massif.

Comme nous l'avons indiqué, le matériau relaxe par création de dislocations au-delà d'une certaine épaisseur critique notée t_c [11]. Cette épaisseur critique de relaxation plastique dépend de la concentration en germanium. Elle peut être calculée théoriquement en utilisant le modèle de Matthews et Blakeslee [11] (courbe noire sur la Figure V-3). Toutefois, il a été démontré expérimentalement qu'en utilisant une faible température de dépôt (inférieure ou égale à 550°C) il est possible d'obtenir une couche de SiGe pseudomorphe dont l'épaisseur est supérieure à l'épaisseur critique [12] : on parle alors de film métastable. La phase métastable caractérise un état du matériau pour lequel des contraintes existent, mais l'énergie élastique est suffisamment faible pour ne pas conduire à des dislocations. Elle est dépendante du processus de fabrication du film et du budget thermique du procédé.

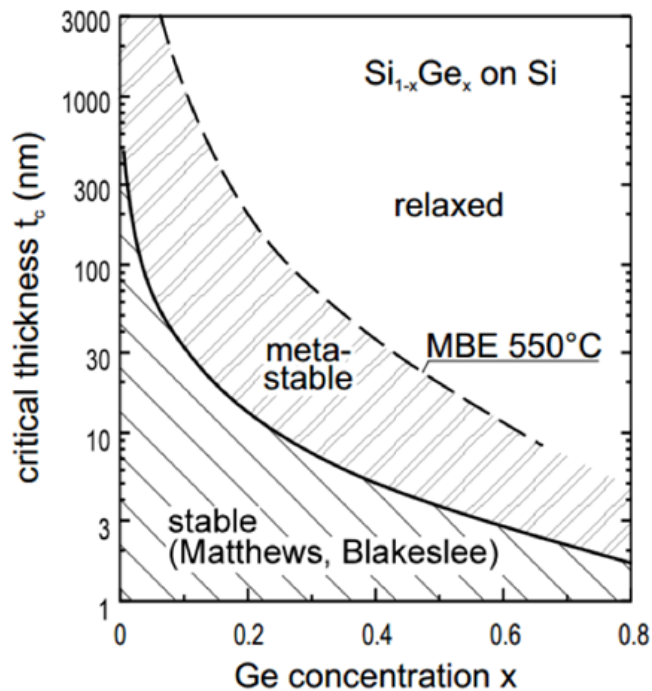


Figure V-3. Epaisseur critique de films SiGe épitaxiés sur Si(001) en fonction de la concentration en Ge. La courbe en trait plein correspond au modèle théorique de Matthews et Blakeslee [11]. La courbe en pointillé correspond à la valeur expérimentale obtenue pour un film de SiGe élaboré à 550°C [12].

1.2.2. Film de SiGe relaxé sur Si

Au-delà de l'épaisseur critique, le film de SiGe relaxe plastiquement par création de dislocations. Ces dislocations nucléent en surface du film et se propagent vers l'interface avec le substrat, permettant le relâchement des contraintes.

Les couches de SiGe totalement relaxées possèdent un paramètre de maille identique à celui du matériau massif. En variant la composition de germanium dans la couche, la gamme de paramètre de maille possible varie de 5.431 Å (paramètre de Si) à 5.658 Å (paramètre de Ge). De tels substrats sont appelés pseudo-substrats, dans la mesure où ils sont utilisés comme s'il s'agissait de substrats monocristallins massifs.

La relaxation des contraintes induit des dislocations, qui, si elles sont émergentes, vont induire des défauts lors de l'épitaxie sur la surface de ce pseudo-substrat. Afin de limiter la densité de dislocations, les couches de SiGe sont réalisées en utilisant un gradient de concentration en Ge ([7],[8]). De cette façon, les dislocations d'adaptation sont situées dans tout le volume (pas seulement à l'interface SiGe/Si) ce qui favorise leur glissement et empêche la nucléation de nouvelles dislocations. Cette méthode permet de réduire la densité de dislocations émergentes de l'ordre d'un facteur 10 000 par rapport à la croissance directe [9] mais nécessite un procédé de dépôt plus élaboré.

1.3. Substrats de SiGe étudiés au cours de la thèse

Pour cette étude, nous avons collaboré avec le centre de recherche d'IBM Yorktown Heights dans le cadre d'un « Joint Study Agreement » entre l'INL et IBM. Le centre de recherche d'IBM Yorktown développe actuellement la croissance de SiGe sur Si (couches contraintes et couches relaxées).

Nous souhaitons étudier, pour une même composition de Si_{1-x}Ge_x, la croissance sur une couche contrainte et sur une couche relaxée (pseudo-substrat).

➤ *Croissance sur pseudo-substrat SiGe :*

Nous avons indiqué sur le graphe de la Figure V-1, la composition pour laquelle l'accord de paramètre de maille entre BaTiO₃ et SiGe est parfait. Pour de faible désaccord de paramètre, comme sur Ge pur, il est possible de faire croître BaTiO₃ directement sur Ge, sans couche tampon de SrTiO₃. Cependant, comme la contrainte exercée par le substrat est en tension dans le plan du film, la polarisation est orientée axe a [11]-[14]. Pour obtenir une polarisation axe c sur Ge, une étude récente par le groupe de A. Demkov a montré qu'il faut utiliser une fine couche tampon de SrTiO₃ [15].

Afin de favoriser la croissance axe *c* et de se passer de couche tampon, nous souhaitons donc étudier la croissance sur des substrats de composition inférieure mais proche de $x = 0.96$. Se placer à une composition légèrement inférieure de l'accord parfait permettra d'avoir une contrainte en compression, nécessaire à la croissance axe *c*.

➤ *Croissance sur SiGe contraint :*

La couche étant contrainte sur Si, son paramètre de maille est identique à celui du substrat de silicium. Ce type de substrat permet donc d'étudier l'effet purement chimique de la présence d'atomes de Ge ; il s'agit d'étudier l'impact de la présence et de la concentration en germanium sur la préparation et la passivation des substrats ainsi que sur la croissance de BaTiO₃

Nous nous sommes focalisés sur deux compositions : 75% et 20% de Ge. Nous avons d'abord reçu les substrats de SiGe contraints et avons réalisé l'essentiel de nos études sur ceux-ci, en raison de difficultés expérimentales rencontrées et que nous ne suspicions pas au départ.

II. Etude des substrats de SiGe contraints sur Si

II.1. Si_{1-x}Ge_x contraint avec 75% de Ge

- Composition chimique et épaisseur

Les premiers substrats que nous avons étudiés sont des couches Si_{0.25}Ge_{0.75} (75% de Ge), d'épaisseur visée 2.3 nm, contraintes sur un substrat Si(001) dopé p+. Nous avons reçu un wafer de diamètre 8 pouces (200mm), que nous avons découpé en morceaux de taille 2.5x3 cm² afin de pouvoir les introduire dans le bâti d'épitaxie. Les caractéristiques de ce wafer sont décrites dans le Tableau V-1 ci-dessous.

Wafer	type	%Ge estimé	Épaisseur SiGe visée (IBM)
W75-30s	p+ (Bore : $8.4e^{18} - 2.1e^{19}$)	75%	2.3 nm

Tableau V-1. Caractéristiques du wafer W75-30s – le temps de dépôt est de 30 s pour la couche de SiGe

L'épaisseur de la couche contrainte est proche, voire supérieure à l'épaisseur critique (~2 nm d'après la Figure V-3). La couche se trouve donc dans un état métastable. Il est donc important de vérifier qu'un traitement thermique simulant celui que va subir le système

pendant la croissance de BaTiO₃ ne conduit pas au relâchement de la contrainte par introduction de dislocations et qu'il n'induit pas de défauts en surface du film de Si_{0.25}Ge_{0.75}. Le substrat tel que reçu a tout d'abord été analysé par diffraction de rayons X. Sur le diagramme de diffraction dans le plan Figure V-4(a) il est impossible de dissocier la phase Si_{0.25}Ge_{0.75} du silicium, ce qui confirme bien que le film est contraint à celui-ci ($a_{SiGe}^{//}(75\%) = a_{Si} = 5.431 \text{ \AA}$). Sur le diagramme hors plan présenté sur la Figure V-4(b), on distingue clairement le pic 004 du film Si_{0.25}Ge_{0.75}, centré autour de $2\theta = 65.41^\circ$, ce qui correspond à un paramètre de maille $a_{SiGe}^\perp(75\%) = 5.704 \text{ \AA}$. Cette valeur est bien supérieure à la valeur du matériau massif Si_{0.25}Ge_{0.75}, ($a_{SiGe}(75\%) = 5.596 \text{ \AA}$ – cf. équation V-2), comme attendu du fait de la contrainte en compression.

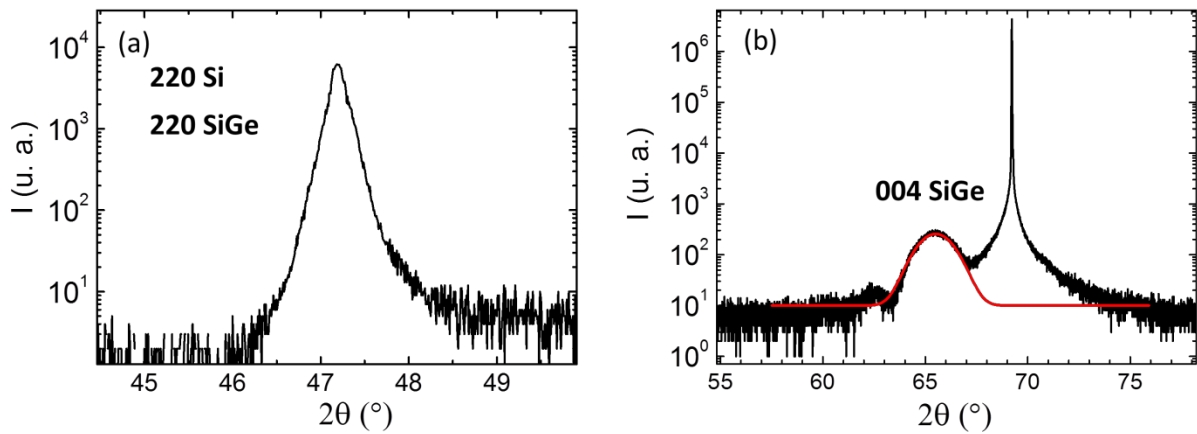


Figure V-4. Diagrammes de diffraction des rayons X d'un substrat W75-30 s (a) dans le plan (1 seul pic) et (b) hors plan (2 pics). La courbe rouge représente le fit du pic de Si_{0.25}Ge_{0.75}.

Compte tenu des lois de l'élasticité, on a la relation suivante :

$$a_{SiGe} = \frac{1-\nu}{1+\nu} a_{SiGe}^\perp + \frac{2\nu}{1+\nu} a_{SiGe}^{//} \quad \text{Equation V-3}$$

Avec ν le coefficient de Poisson, a_{SiGe}^\perp et $a_{SiGe}^{//}$ les paramètres de maille de la couche contrainte hors plan et dans le plan respectivement et a_{SiGe} le paramètre du matériau massif. Le coefficient de Poisson ν de SiGe dépend de la concentration en Ge. Il est donné par l'interpolation linéaire des valeurs dans le silicium ($\nu_{Si} = 0.278$) et dans le germanium ($\nu_{Ge} = 0.271$)[16]. La résolution de l'équation V-3 donne un pourcentage en Ge de 71.4%.

Il est aussi possible que le pourcentage soit bien de 75 % mais que la couche ne soit pas totalement contrainte (relaxation partielle – faible puisque l'on ne distingue pas les deux contributions par diffraction dans le plan).

Dans la suite de cette étude, nous continuerons à utiliser la notation Si_{0.25}Ge_{0.75}, sachant qu'il s'agit de la composition qui était visée.

En ce qui concerne l'épaisseur de la couche, l'analyse de réflectométrie des rayons X révèle la présence d'une couche de Si_{0.25}Ge_{0.75} d'environ 6 nm, ce qui est plus élevé que la valeur qui était visée (2.3 nm). L'analyse XPS présentée ci-dessous indique la présence d'oxyde en surface de l'échantillon (Figure V-5b et c).

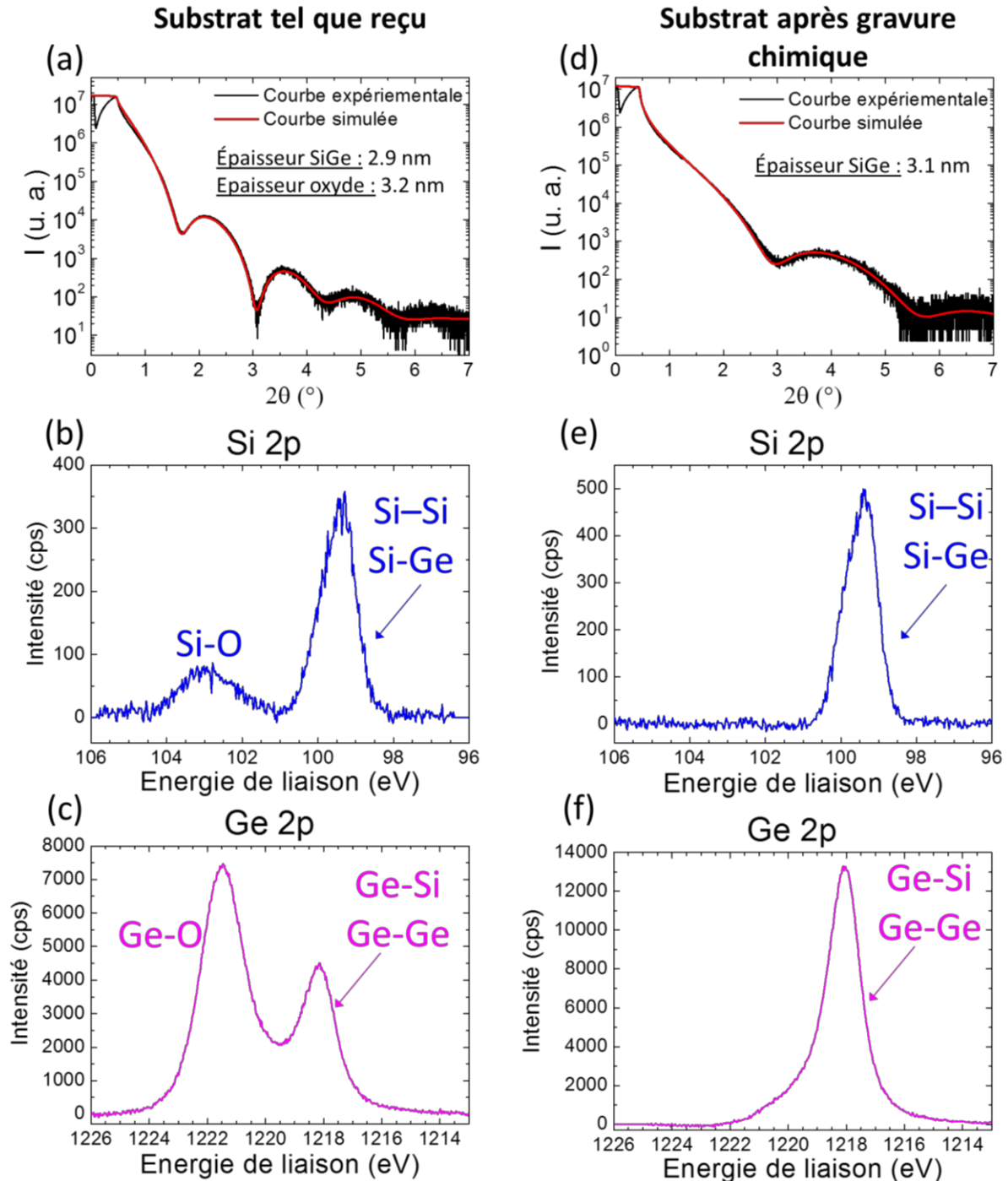


Figure V-5. Substrat W75-30s avant (a-c) et après (d-f) gravure chimique BOE. (a,d) Courbes XRR expérimentales (noire) et simulées (rouge), (b,e) spectres XPS Si2p et (c,f) spectres XPS Ge2p.

En effet nous pouvons voir sur le spectre du niveau de cœur Ge 2p (Figure V-5c) la présence de liaisons Ge-O (pic centré à 1221.8 eV) en plus des liaisons Ge-Ge ou Ge-Si (1218.1 eV).

L'amplitude du pic Ge-O est particulièrement importante. De même sur le spectre Si 2p (Figure V-5b), nous observons la présence de liaisons Si-O (pic centré à 103.0 eV). On note que le pic Si-O est beaucoup moins intense que le pic Si 2p⁰ (Si-Si et Si-Ge). Du fait de la détection du silicium du substrat, nous ne pouvons pas déterminer le pourcentage de silicium présent dans la couche de SiGe par cette analyse XPS. L'analyse XPS ne nous permet pas de dire s'il s'agit de deux phases SiO_x et GeO_x sous forme de deux couches séparées ou d'une phase mixte impliquant des liaisons Si-O-Ge.

Nous avons adapté l'ajustement de la courbe de réflectivité en choisissant un modèle à deux couches : une couche de SiGe et une couche d'oxyde. La courbe expérimentale ainsi que le fit sont présentés sur la Figure V-5a. Les épaisseurs calculées indiquent une couche de SiGe de l'ordre de 2.9 nm et une couche d'oxyde de 3.2 nm. Toutefois, ces valeurs sont peu précises compte tenu de la faible différence de réflectivité entre SiGe et SiO_x/GeO_x.

L'oxydation de la couche de Si_{0.25}Ge_{0.75} est confirmée par l'absence de pics Si-O et la quasi-absence de pic Ge-O sur les spectres XPS après gravure chimique dans une solution BOE (solution gravant contenant de l'acide fluorhydrique et du fluorure d'ammonium) pendant 30s (Figure V-5e et f). L'oxyde de silicium SiO_x est soluble dans l'acide fluorhydrique tandis que l'oxyde de germanium GeO_x est soluble dans l'eau. L'analyse par réflectométrie X après gravure (Figure V-5d) montre la présence d'une couche de SiGe d'environ 3.1 nm en utilisant un ajustement à 1 couche (on suppose que tout l'oxyde a disparu).

➤ Stabilité thermique

Compte-tenu de l'épaisseur de la couche voisine de 3.1 nm, elle se trouve dans un état contraint métastable si l'on considère sa composition voisine de 71% (Figure V-3). Il est donc important de vérifier qu'un traitement thermique simulant celui que va subir le système pendant la croissance de BaTiO₃ ne conduit pas au relâchement de la contrainte par introduction de dislocations et qu'il n'induit pas de défauts en surface du film de Si_{0.25}Ge_{0.75}.

Pour l'épitaxie des couches de BaTiO₃ ou SrTiO₃, il sera nécessaire de chauffer le substrat entre 760 et 780°C pour l'étape de passivation de la surface du semi-conducteur.

Nous avons donc effectué un recuit de 20 minutes à 760°C de notre futur substrat Si_{0.25}Ge_{0.75}/Si(001) - tel que reçu - dans le bâti de MBE et comparé les résultats à ceux du substrat non recuit (Figure V-6). Nous constatons, sur le diagramme de diffraction X hors plan présenté sur la Figure V-6a, une évolution de la structure cristalline du film de Si_{0.25}Ge_{0.75} après recuit. Le paramètre de maille a_{SiGe}^{\perp} (75%) passe de 5.704 Å à 5.613 Å après

chauffage. Cette diminution du paramètre indique une relaxation partielle due au chauffage (si elle était totalement relaxée, le paramètre de maille serait de 5.587Å pour x = 0.71 ou de 5.596 Å pour x = 0.75).

Nous remarquons par ailleurs la création de trous à la surface de l'échantillon après le chauffage comme on peut le voir sur l'image AFM (Figure V-6c). Ces trous sont une conséquence des défauts créés lorsque le substrat se relaxe.

Ces observations nous permettent de conclure que le wafer W75-30s n'est pas stable en température. Ce substrat n'est pas adapté pour la croissance épitaxiale de SrTiO₃ ou BaTiO₃, qui nécessite une étape à haute température.

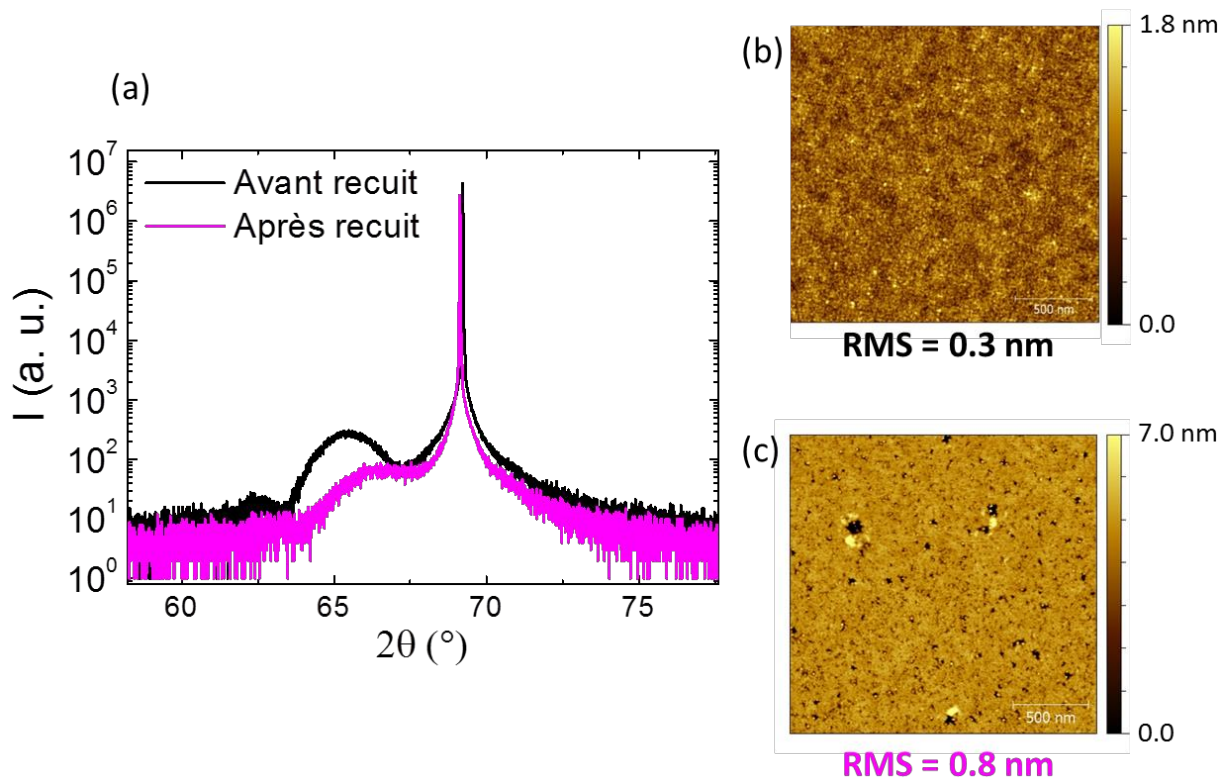


Figure V-6. (a) Diagrammes de diffraction des rayons X hors plan du substrat de SiGe W75-30s avant et après recuit ; (b-c) Images AFM 2x2 μ m² de la couche (b) avant recuit et (c) après recuit à 760°C pendant 20 minutes.

La forte teneur en germanium constitue un challenge pour la réalisation de couches de Si_{0.25}Ge_{0.75} contraintes sur silicium, stables en température et sans défauts structuraux. Il faut en effet que l'épaisseur de SiGe soit très inférieure à l'épaisseur critique de 2 nm.

Nous donnons en annexe les résultats de la caractérisation de trois autres wafers de composition visée 75% en Ge, et d'épaisseur visée inférieure à l'épaisseur critique. Les temps de dépôts sont de 8, 12 et 16 s (au lieu de 30 s pour le substrat précédemment

étudié). Ces trois temps ont été utilisés compte tenu de l'incertitude du taux de croissance de Si_{0.25}Ge_{0.75} pour des temps aussi courts.

Il n'a pas été possible de stabiliser une couche très fine Si_{0.25}Ge_{0.75} contrainte sur Si(001). L'oxydation du substrat à l'air (formation de SiO_x et GeO_x) peut de plus conduire à la consommation d'une grande partie du film de SiGe lorsque la couche est très fine (la couche d'oxyde est ensuite éliminée par le traitement par gravure BOE) ; il faudrait pouvoir transférer les couches contraintes sous ultravide pour le dépôt consécutif de l'oxyde complexe.

II.2. Si_{1-x}Ge_x contraint avec 20% de Ge

Notre étude s'est par la suite concentrée sur des substrats de Si_{0.8}Ge_{0.2} contraints sur Si (composition riche en silicium). L'épaisseur critique pour cette composition est de l'ordre de 15 nm. Les caractéristiques du wafer préparé par IBM sont décrites dans le Tableau V-2. L'épaisseur visée, inférieure à l'épaisseur critique, est de 10.

Wafer	type	%Ge estimé	Épaisseur SiGe visée (IBM)
W20	p (Bore : $7.1e^{15} - 1,6e^{16}$)	20%	10 nm

Tableau V-2. Caractéristiques du wafer W20

Le substrat, tel que reçu, a tout d'abord été analysé par diffraction et réflectométrie des rayons X.

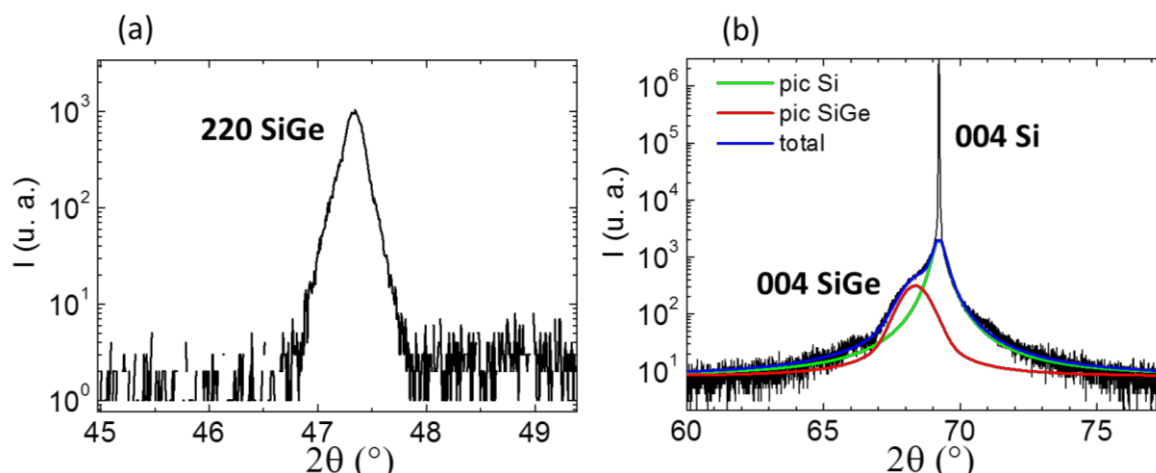


Figure V-7. Diagramme XRD du substrat W20 (a) dans le plan (un seul pic) et (b) hors plan (2 pics). La courbe bleue représente l'ajustement global du diagramme tandis que les courbes rouge et verte représentent l'ajustement du SiGe et Si respectivement.

Nous avons reporté sur la Figure V-7b, le diagramme XRD hors plan du substrat. Le pic de Si_{0.8}Ge_{0.2} est centré autour de $2\theta = 68.26^\circ$ d'après l'ajustement (courbe en rouge) ce qui

correspond à un paramètre de maille hors plan $a_{SiGe}^{\perp} = 5.496 \text{ \AA}$. Le diagramme de diffraction dans le plan (Figure V-7a) confirme un film contraint sur Si puisque nous n'observons qu'un seul pic ($a_{SiGe}^{\parallel} = a_{Si} = 5.431 \text{ \AA}$). De la même façon que décrite dans le précédent paragraphe, nous avons estimé la concentration en germanium : elle est de 18% soit légèrement inférieure à la valeur visée de 20% (nous continuerons à indiquer la valeur nominale de 20 %).

Le diagramme de réflectométrie des rayons X du substrat présenté sur la Figure V-8 a été ajusté en utilisant un modèle à deux couches (couche de Si_{0.8}Ge_{0.2} + couche d'oxyde). L'épaisseur de Si_{0.8}Ge_{0.2} est de 8.1 nm, ce qui est plus faible que l'épaisseur visée (10 nm).

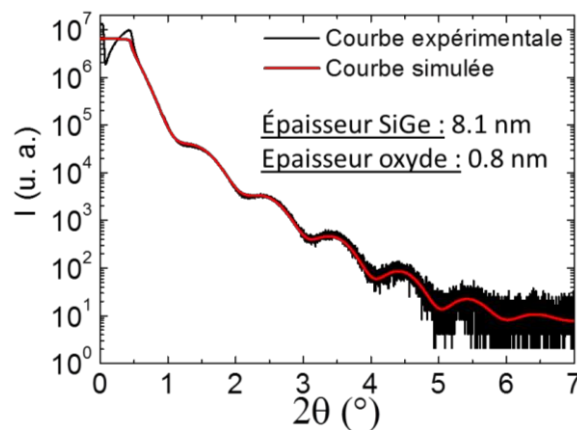


Figure V-8. Diagramme de réflectométrie des rayons X du substrat W20 (courbe noire) et courbe simulée en utilisant un modèle à deux couches (courbe rouge).

L'analyse XPS des substrats (Figure V-9) montre la présence de silicium oxydé (SiO_x) et de germanium oxydé (GeO_x) en surface. L'analyse XPS ne nous permet pas de dire s'il s'agit de deux phases SiO_x et GeO_x sous forme de deux couches séparées ou d'une phase mixte impliquant des liaisons Si-O-Ge. Nous reviendrons sur l'oxydation du Si_{0.8}Ge_{0.2} et sur la gravure de cet oxyde plus loin dans ce chapitre.

On note également que la proportion de germanium oxydé est faible par rapport au germanium non oxydé (Figure V-9b).

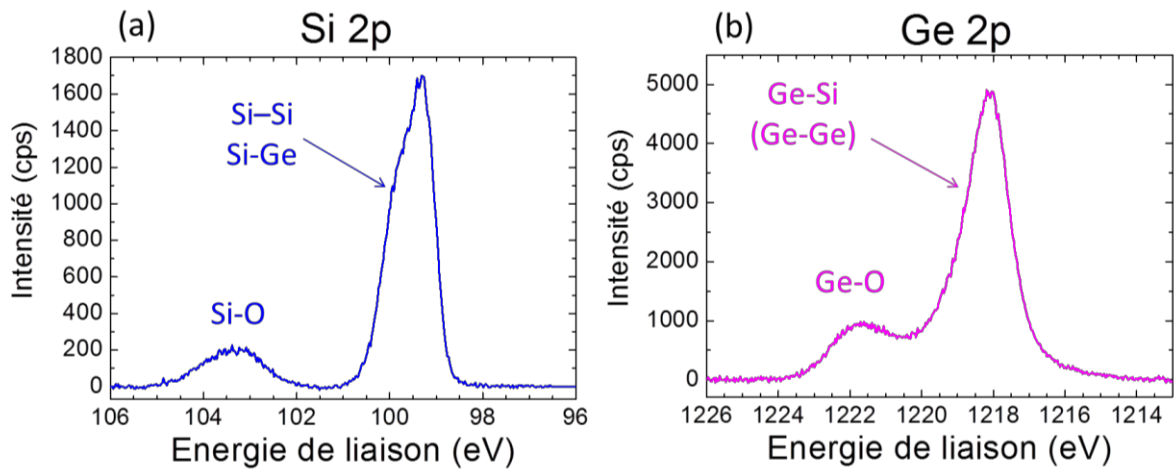


Figure V-9. Spectres XPS Si 2p (a) et Ge 2p_{3/2} (b) du substrat de SiGe W20.

Bien que l'épaisseur de la couche de Si_{0.8}Ge_{0.2} (~ 8.1 nm) soit inférieure à l'épaisseur critique (~15 nm), le film peut se relaxer sous l'effet de la température. Il est donc important de vérifier la stabilité thermique de cette couche.

Le diagramme de diffraction des rayons X hors plan ainsi que les images AFM avant et après un recuit de 20 minutes à 760°C sont présentés sur la Figure V-10. Nous ne constatons aucune différence avant et après recuit.

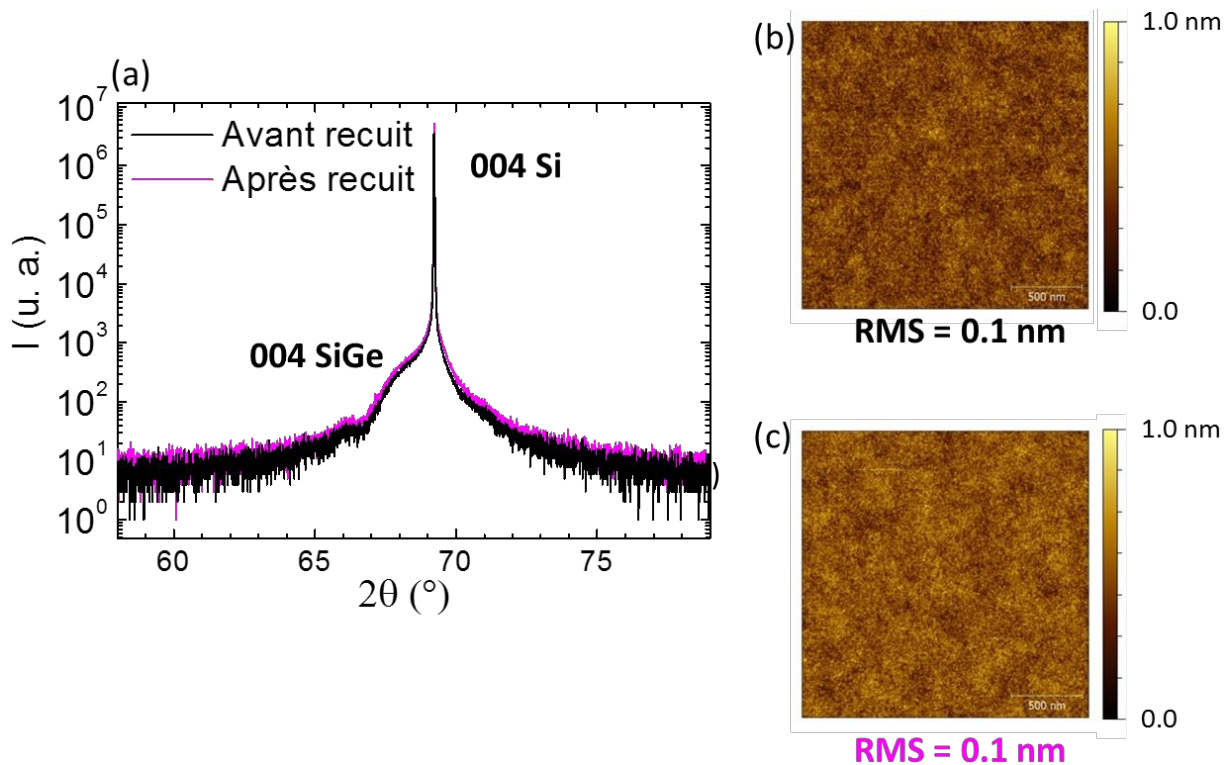


Figure V-10. (a) Diagrammes XRD hors plan du substrat W20 avant et après recuit à 760°C pendant 20 minutes ; (b-c) Images AFM 2x2μm² de la couche (b) avant recuit et (c) après recuit à 760°C pendant 20 minutes.

Les analyses effectuées sur le substrat ont donc confirmé sa stabilité. La concentration en Ge est estimée à 18% et son épaisseur, d'environ 8 nm, est inférieure à l'épaisseur critique. La couche est stable après un recuit de 20 minutes à 760°C. L'analyse XPS révèle la présence d'un ou plusieurs oxydes (0.8 nm d'après la réflectométrie des rayons X mais la précision sur cette valeur est faible compte tenu de la faible différence de réflectivité entre Si_{0.8}Ge_{0.2} et SiO_x/GeO_x), qu'il faudra éliminer pour réaliser l'épitaxie de BaTiO₃.

III. Etude de la croissance de SrTiO₃ et BaTiO₃ sur Si_{0.8}Ge_{0.2}

Dans cette partie nous allons présenter l'étude de la préparation de la surface de Si_{0.8}Ge_{0.2} ainsi que les études de croissance de SrTiO₃ et BaTiO₃.

III.1. Préparation du substrat avant introduction dans le bâti MBE

Dans un premier temps, nous avons utilisé la procédure de nettoyage que nous avons utilisée pour le silicium et qui implique un traitement UV-ozone ainsi qu'une gravure au BOE. Pour rappel, la procédure consiste en une insolation de 20 minutes dans un ozoneur afin d'éliminer la contamination carbonée, suivie d'un décapage dans une solution de BOE afin de retirer la couche d'oxyde en surface. Après rinçage puis séchage sous flux d'azote, l'échantillon est replacé dans l'ozoneur pendant 3 minutes afin de reformer une couche d'oxyde « propre » (sans carbone).

III.1.1. *Analyse XPS*

Nous avons analysé les substrats par XPS entre chaque étape de cette préparation. Les spectres XPS des niveaux de cœur Si 2p et Ge 2p sont présentés sur la Figure V-12. Le niveau de cœur Si 2p est constitué du doublet Si 2p_{1/2} - Si 2p_{3/2}, séparé de $\Delta=0.63$ eV en énergie. Le niveau de cœur Ge 2p est constitué du doublet Ge 2p_{1/2} - Ge 2p_{3/2}, séparé de $\Delta=31.1$ eV en énergie. Nous n'étudierons que la composante Ge2p_{3/2} dans la suite de ce travail.

Le pic Si 2p_{3/2} de la composante métallique Si⁰, situé à 99.3 eV, a servi de référence pour calibrer l'échelle en énergie de liaison de l'ensemble des spectres mesurés.

Les pics XPS du niveau de cœur Si 2p (respectivement du niveau de cœur Ge 2p) peuvent être décomposés en une composante Si⁰ correspondant aux liaisons Si-Si (respectivement

Ge⁰ correspondant aux liaisons Ge-Ge) et en 4 composantes Si¹⁺, Si²⁺, Si³⁺, Si⁴⁺, correspondant à des liaisons Si-O (respectivement Ge¹⁺, Ge²⁺, Ge³⁺, Ge⁴⁺ correspondant à des liaisons Ge-O), comme cela est illustré sur la Figure V-11 pour le silicium.

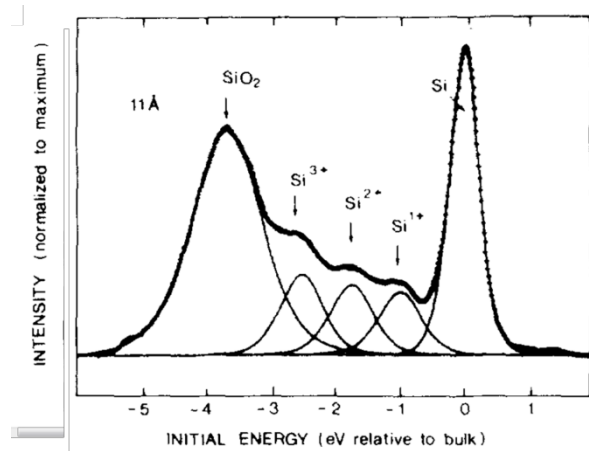


Figure V-11. Décomposition des pics XPS Si 2p (a) en composantes métalliques (Si⁰) et oxydées (Si^{1+, 2+, 3+, 4+}) – Graphe extrait de la référence [17].

Nous présentons sur la Figure V-12 ci-dessous, la décomposition des pics des spectres Si 2p et Ge 2p_{3/2}. Les positions des pics, largeurs à mi-hauteur et aires sont reportées dans les tableaux A-3 (Si 2p) et A-4 (Ge 2p) de l'annexe 4.

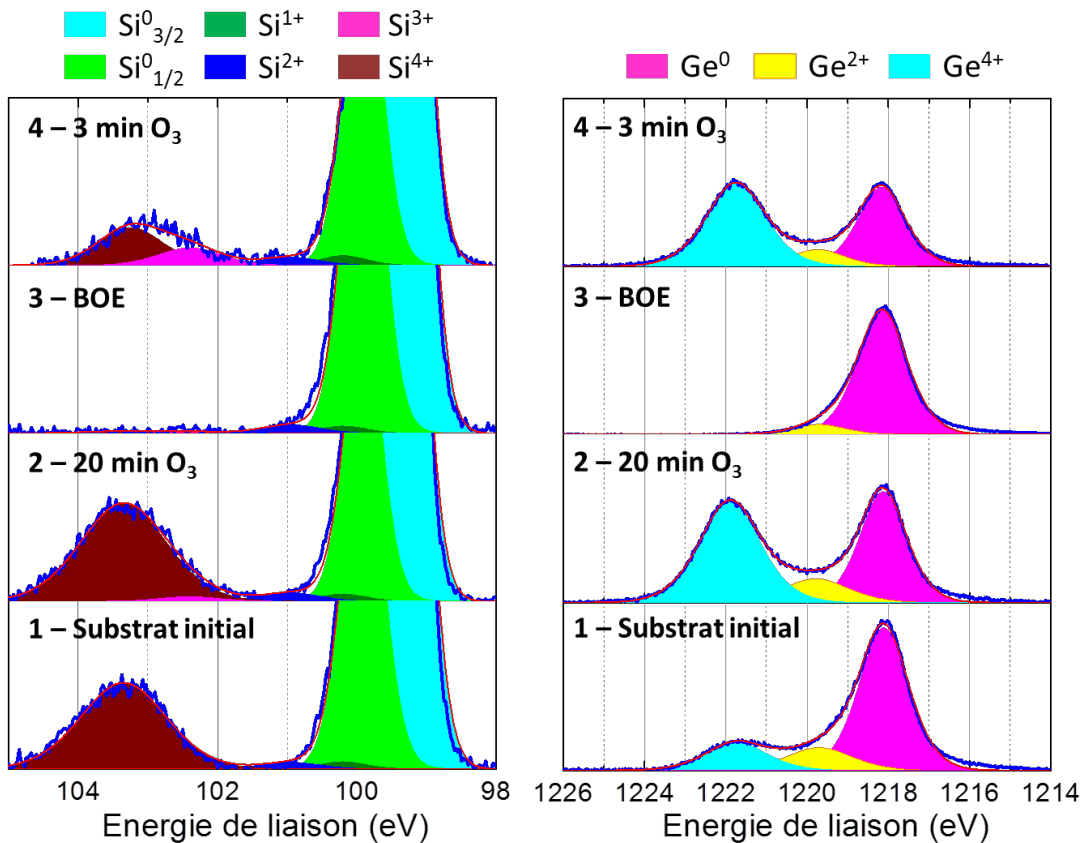


Figure V-12. Décomposition des pics des spectres XPS du Si 2p (colonne de gauche) et Ge 2p_{3/2} (colonne de droite) pour les différentes étapes de préparation du substrat Si_{0.8}Ge_{0.2}.

➤ Etape 1 : substrat initial

Le substrat initial est composé de ~8.1 nm de Si_{0.8}Ge_{0.2} et d'oxyde natif de silicium et germanium. L'analyse XPS ne nous permet pas de dire s'il s'agit de deux phases SiO_x et GeO_x sous forme de deux couches séparées ou d'une phase mixte SiGeO_x. Dans la suite, nous ferons l'hypothèse de deux phases SiO_x et GeO_x séparées.

L'oxyde de silicium est essentiellement composé de SiO₂ (composante Si⁴⁺ majoritaire, les autres composantes sont négligeables); l'oxyde de germanium présente des états d'oxydation Ge⁴⁺ et Ge²⁺.

➤ Etape 2 : 20 minutes d'ozoneur

Après 20 minutes à l'ozoneur, nous remarquons que le germanium a été fortement oxydé par rapport à son état initial. La composante Ge⁴⁺ (GeO₂) augmente fortement. Pour le silicium, la composante de SiO₂ augmente relativement au pic Si⁰ (normalisation par rapport au pic Si⁰ non montrée).

➤ Etape 3 : Attaque chimique dans une solution de BOE

Après le décapage au BOE, nous constatons la disparition des composantes Si-O et Ge-O. L'oxyde de silicium SiO₂ est soluble dans l'acide fluorhydrique (contenu dans le BOE) tandis que l'oxyde de germanium GeO₂ est soluble dans l'eau. Le décapage n'a toutefois pas permis d'éliminer tout l'oxyde de germanium, puisqu'il reste une composante Ge²⁺ qui est cependant très faible. Les composantes Si³⁺, Si²⁺ et Si¹⁺ sont négligeables.

➤ Etape 4 : 3 minutes d'ozoneur

Lors de la dernière étape de la préparation, le substrat est de nouveau replacé dans l'ozoneur, pour une durée de 3 minutes : un oxyde constitué d'oxyde de silicium et germanium se reforme. L'oxyde de germanium prédomine par rapport au Ge métallique. Il est composé de GeO₂ et GeO dans des proportions similaires à celles obtenues après la première étape d'ozonation (de 20 minutes). La composition de l'oxyde de silicium est légèrement différente de celle obtenue après la première ozonation : la composante majoritaire est Si⁴⁺ mais la composante Si³⁺ devient non négligeable. Cette composante peut indiquer la formation d'un silicate avec des liaisons de type Si-O-Ge (formation d'un composé SiGeO_x).

Discussion des résultats :

La majorité des études portant sur l'oxydation de couches de SiGe montrent qu'une couche de SiO₂ se forme préférentiellement lors de l'exposition à l'oxygène : le germanium est

rejeté de l'oxyde croissant et s'accumule à l'interface SiO₂/SiGe, formant une phase enrichie en germanium [18]-[23]. L'oxydation préférentielle du silicium s'explique communément par les valeurs d'enthalpie libre relatives associées à l'oxyde de silicium et à l'oxyde de germanium [24]-[26]. De plus, la présence de germanium a pour effet de catalyser la formation de SiO₂ [18],[20],[21] ce qui se traduit par une couche d'oxyde SiO₂ plus épaisse que sur substrat de silicium pur, dans les mêmes conditions d'oxydation.

Dans de plus rares cas, la présence simultanée de SiO₂ et GeO₂ a été reportée. C'est le cas pour les oxydes natifs de SiGe, [24],[27]-[30] ainsi que ceux formés sous forte pression oxydante [25],[28], à basse température [28],[31],[32] ou pour de fortes concentrations en germanium dans la couche de SiGe (x>0.5) [19],[20],[22],[23].

Dans notre cas, l'oxyde natif présent à la surface de Si_{0,8}Ge_{0,2} est essentiellement composé de SiO₂ et d'oxyde de Ge sous la forme GeO et GeO₂. Après 20 minutes d'ozonation, l'oxyde qui s'est formé n'est pas seulement composé de SiO₂ (augmentation de la composante Si⁴⁺) car sur le spectre Ge 2p_{3/2}, on constate aussi une augmentation de la composante Ge⁴⁺.

On peut expliquer la formation d'oxyde de germanium par le fait que l'oxydation est réalisée à basse température dans des conditions très oxydantes, pendant une courte durée. Ces conditions favorisent la formation de GeO₂ et limitent la diffusion du Si qui est activée thermiquement [27],[33].

Après le décapage au BOE, nous constatons la disparition de la quasi-totalité de l'oxyde. Les solutions d'acide fluorhydrique telles que BOE sont très souvent utilisées pour décaper les substrats de SiGe puisqu'elles permettent d'éliminer à la fois SiO₂ et GeO₂ [27],[29],[31],[32],[34]. Les sous-oxydes de germanium encore présents après le décapage sont volatils et peuvent s'éliminer facilement par un chauffage à 400-450°C [35]-[36].

Après 3 minutes d'ozoneur, une couche d'oxyde composé majoritairement de SiO₂ et GeO₂ se reforme. Comme lors de la première ozonation, on attribue la formation d'oxyde de germanium aux conditions très oxydantes et basse température de l'ozonation. On note toutefois que la composition de l'oxyde de silicium est différente de celle obtenue après l'étape 2. On remarque également que le spectre du Ge 2p obtenu après l'étape 4 (3 min d'ozoneur) est très similaire à celui obtenu après l'étape 2 (20 minutes d'ozoneur). La formation d'oxyde de germanium sur une surface préalablement désoxydée (décapage BOE) semble donc plus rapide que sur une surface contenant déjà une couche d'oxyde. Il est possible que la vitesse d'oxydation du germanium devienne de plus en plus limitée à mesure que la couche d'oxyde croît.

III.1.2. Analyse de diffraction des rayons X

Afin d'évaluer l'effet de la préparation de surface sur la couche Si_{0.8}Ge_{0.2}, nous avons enregistré les diagrammes de diffraction des rayons X avant et après traitements (Figure V-13). Nous constatons que la position du pic de Si_{0.8}Ge_{0.2} varie légèrement ; elle passe de $2\theta = 68.26^\circ$ avant la préparation à 68.37° après. La valeur du paramètre de maille est alors de 5.485 Å après le traitement, ce qui correspond à une concentration de 15% en Ge, au lieu de 5.496 Å à l'état initial (18% Ge). La teneur en Ge dans la couche SiGe a diminué de 3%, en supposant que la couche reste bien contrainte au substrat Si(001). Il est toutefois possible que les phénomènes d'oxydation et élimination de l'oxyde jouent un rôle sur l'état de contrainte de la couche sans nécessairement modifier sa concentration en Ge.

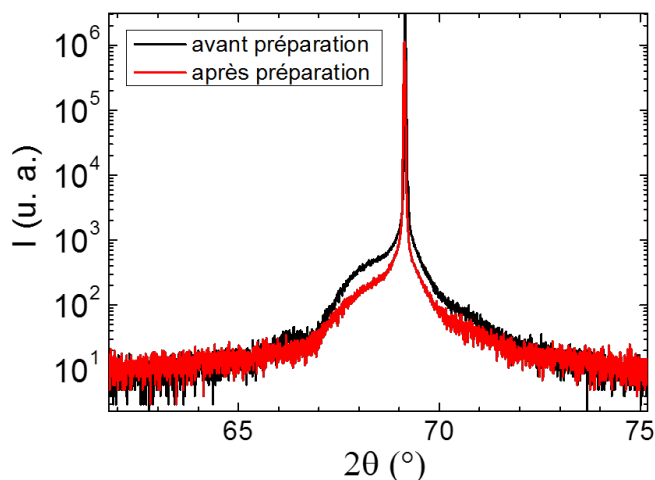


Figure V-13. Comparaison des diagrammes XRD hors plan du substrat de Si_{0.8}Ge_{0.2} / Si avant et après la préparation de la surface.

V.III.1 Conclusions

Nous avons vu à travers les différentes mesures que le traitement réalisé classiquement sur les substrats de silicium n'est pas tout à fait adapté aux substrats de Si_{0.8}Ge_{0.2}. En particulier, les étapes d'ozonation et de gravure chimique conduisent à la consommation d'une partie de la couche et peuvent affecter son état de contrainte.

L'utilisation de l'ozoneur est toutefois indispensable : cette étape permet de s'affranchir de l'apparition de Si-C formé lors du chauffage du substrat. En effet, nous avons constaté qu'en ne réalisant que l'étape de gravure du substrat initial, des spots de diffraction RHEED, liés au carbone, apparaissent à la surface de l'échantillon lors du chauffage. Ce phénomène, classique sur silicium, a également été constaté sur SiGe [34].

Un bon compromis pour préserver les couches de SiGe tout en éliminant le carbone, est de s'affranchir de la première étape du traitement (20 minutes d'ozone).

Cette étude ayant été réalisée postérieurement à la majorité des dépôts de BaTiO₃/SrTiO₃, nous avons utilisé le traitement usuel (O₃/BOE/O₃) pour les échantillons que nous présentons ici. Nous n'avons pas constaté de différences majeures pour la croissance des couches de BaTiO₃ et SrTiO₃ selon la préparation utilisée (avec et sans 1^{ère} étape d'ozoneur).

III.2. Passivation du substrat

III.2.1. *Passivation Ba ou Sr : interprétation des clichés RHEED*

Une fois la surface préparée, l'échantillon de Si_{0.8}Ge_{0.2} est introduit dans le bâti d'épitaxie. Nous avons testé **deux types de passivation** : une passivation avec ½ monocouche de Sr comme sur la surface de silicium (001) et une passivation avec ½ monocouche de Ba. L'oxyde de germanium, plus volatil que SiO₂, [35]-[36] est éliminé dès le premier recuit à 500°C.

Passivation au strontium de la surface de Si_{0.8}Ge_{0.2} (001):

Nous avons testé la même procédure que celle utilisée sur silicium : dépôt de Sr pendant deux minutes (environ 4 monocouches) à 500°C suivi d'un recuit à 760°C pendant 20 à 30 minutes jusqu'à l'apparition d'une reconstruction (2x1) de la surface au RHEED (Figure V-14a), similaire à celle obtenue sur un substrat de silicium pur.

Passivation au baryum de la surface de Si_{0.8}Ge_{0.2} (001):

Nous avons utilisé la même séquence que pour le strontium (flux de Ba pendant deux min puis chauffage à 760°C). Lors du recuit à 760°C nous observons une reconstruction différente de la reconstruction (2x1), comme cela est présenté sur la Figure V-14c.

Nous avons réalisé la même expérience sur Si(001) et observé la même reconstruction que sur Si_{0.8}Ge_{0.2}. Cela signifie que la présence de germanium n'est pas à l'origine de cette reconstruction.

Sur le cliché RHEED (Figure V-14c et d), nous distinguons deux sous réseaux de raies avec des espacements différents, indiqués par des flèches de couleur bleue ou rouge sur la Figure V-14c. Le sous-réseau représenté par les flèches rouges coïncide avec la reconstruction (2x1) de la surface de Si(001) (ou SiGe contraint) tandis que le sous-réseau représenté par les flèches bleues correspond à une distance plus large d'un tiers. Nous pouvons estimer approximativement les distances entre les plans atomiques des deux sous-réseaux : 7.68 Å (réseau rouge) et 5.76 Å (réseau bleu). Ces valeurs sont proches de celles de deux des axes du cristal orthorhombique massif Ba₂SiO₄ [37]-[38] ($a = 5.81 \text{ \AA}$, $b = 7.51 \text{ \AA}$, $c = 10.21 \text{ \AA}$). En supposant la formation de Ba₂SiO₄, la maille serait épitaxiée avec les axes a et b alignés selon les directions [110] et [1 $\bar{1}$ 0] du silicium (001) et avec l'axe c normal à la surface (croissance axe c). La croissance cristalline axe c de Ba₂SiO₄ a déjà été reportée par deux groupes lors du dépôt de BaO sur Si [37] ou SrSi₂ [38] suivi d'un recuit autour de 650°C lors duquel BaO et Si réagissent pour former un silicate. Les images LEED et RHEED de Ba₂SiO₄ obtenues par ces deux groupes sont reportées sur la Figure V-15 à titre de comparaison.

Dans notre cas, le silicate cristallin se forme par réaction entre le baryum et l'oxyde de silicium à 500°C et cristallise lors du recuit. Une telle réaction a précédemment été reportée par Genevès *et al.* après le recuit à 600°C de Ba déposé sur une surface de SiO₂ [39].

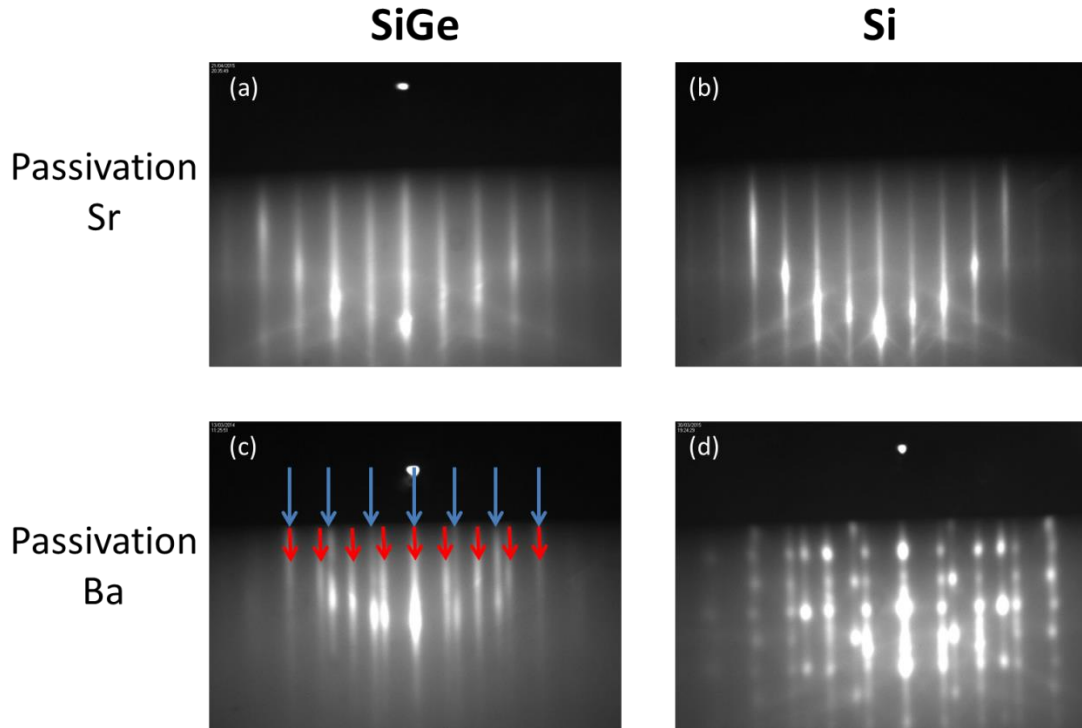


Figure V-14. Images RHEED selon l'azimut [110] des surfaces de Si_{0,8}Ge_{0,2} et Si passivées au Sr (a, b) et passivées au Ba (c, d). La passivation Sr conduit à une reconstruction (2x1) tandis que la passivation Ba conduit à une reconstruction (3x4).

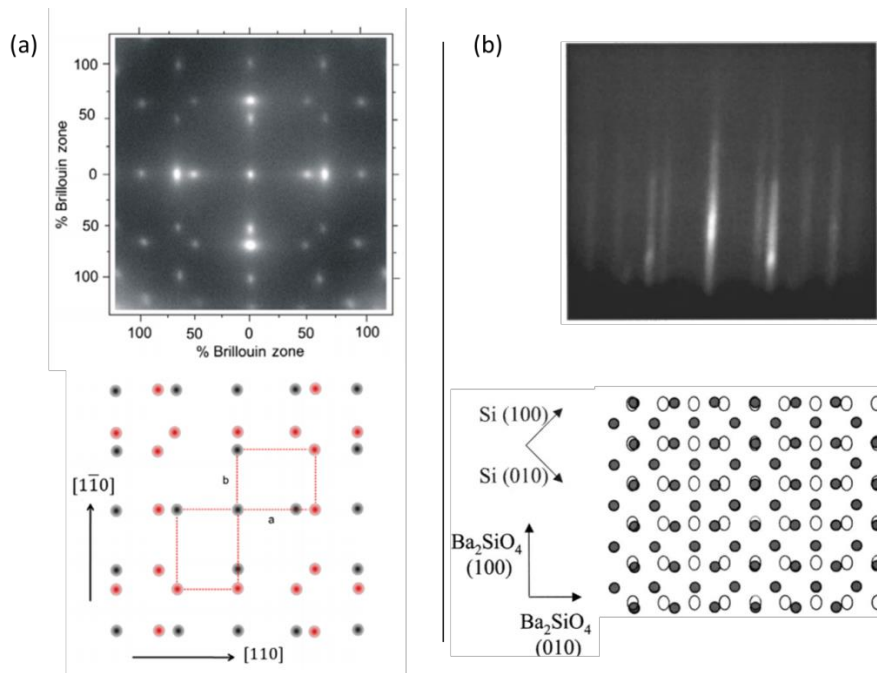


Figure V-15. (a) Image LEED d'un silicate Ba₂SiO₄ de 2.5 nm épitaxié sur Si ($a = 5.77 \text{ \AA}$, $b = 7.61 \text{ \AA}$, $c = \text{non donné}$), et (b) image RHEED d'un silicate Ba₂SiO₄ épitaxié sur Si par l'intermédiaire d'une couche tampon de SrSi₂ ($a = 5.77 \text{ \AA}$, $a = 7.44 \text{ \AA}$, $c = 10.21 \text{ \AA}$). Figures extraites des références [37] et [38] respectivement.

III.2.2. Etude XPS de la passivation Ba et Sr

Le bâti de MBE est connecté par un tube sous ultravide à une chambre d'analyse XPS. Nous avons donc la possibilité de transférer un échantillon - après une étape donnée de dépôt – pour faire une analyse XPS puis de le re-transférer dans le bâti MBE, afin de reprendre la croissance , ceci de multiples fois afin d'étudier les différentes étapes clé lors d'un dépôt.

Nous avons suivi les passivations Sr et Ba par XPS en analysant les substrats de Si_{0.8}Ge_{0.2} après les différentes étapes suivantes :

1. Substrat après préparation de la surface de départ (O₃/BOE/O₃)
2. Chauffage à 500°C puis ajout de 2 minutes de Sr/Ba à 500°C
3. Chauffage à 760°C pendant 20-30 minutes (en fonction du RHEED) jusqu'à obtenir une reconstruction de surface stable.
4. Exposition à l'oxygène pendant une minute avec une consigne P(O₂) de 1x10⁻⁷ Torr

Le pic de photoélectrons 2p_{3/2} du silicium (99.3 eV) a servi de référence pour toutes les énergies de liaisons des spectres XPS. Les spectres de cœur Si 2p, Ge 2p, O 1s, Ba 3d et Sr 3d ont été enregistrés. Après chaque étape, l'échantillon est refroidi à la température ambiante puis transféré du bâti MBE à l'XPS via le tube de transfert sous vide les reliant.

Passivation Ba :

Nous présentons sur la Figure V-17 Les images RHEED et sur la Figure V-16, les spectres XPS obtenus dans le cas de la passivation baryum. L'ajustement des différentes composantes XPS est reporté en Annexe 5 (étapes 1 à 4).

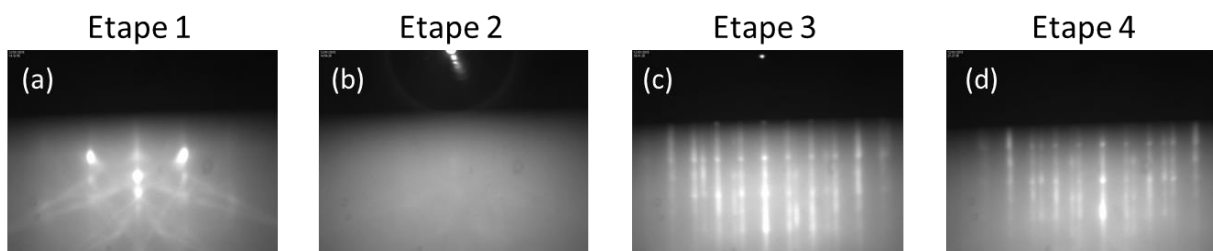


Figure V-16. Images RHEED selon l'azimut 110 de la surface Si_{0.8}Ge_{0.2} lors des différentes étapes de la passivation Ba.

➤ Etape 1 : Substrat après préparation de la surface de départ (O₃/BOE/O₃)

Après la préparation du substrat, la couche de Si_{0.8}Ge_{0.2} est recouverte d'un oxyde composé majoritairement de SiO₂ et GeO₂. Nous observons également la présence de composantes Si³⁺ et Ge²⁺ non négligeables attestant de la présence de sous-oxydes de silicium et germanium. Sur le spectre O1s, nous observons un pic large centré autour de 532.7 eV, qui

peut être décomposé en deux contributions correspondant aux liaisons Si-O, situées autour de 533.5 eV, et aux liaisons Ge-O situées à une énergie de liaison inférieure (532.6 eV).

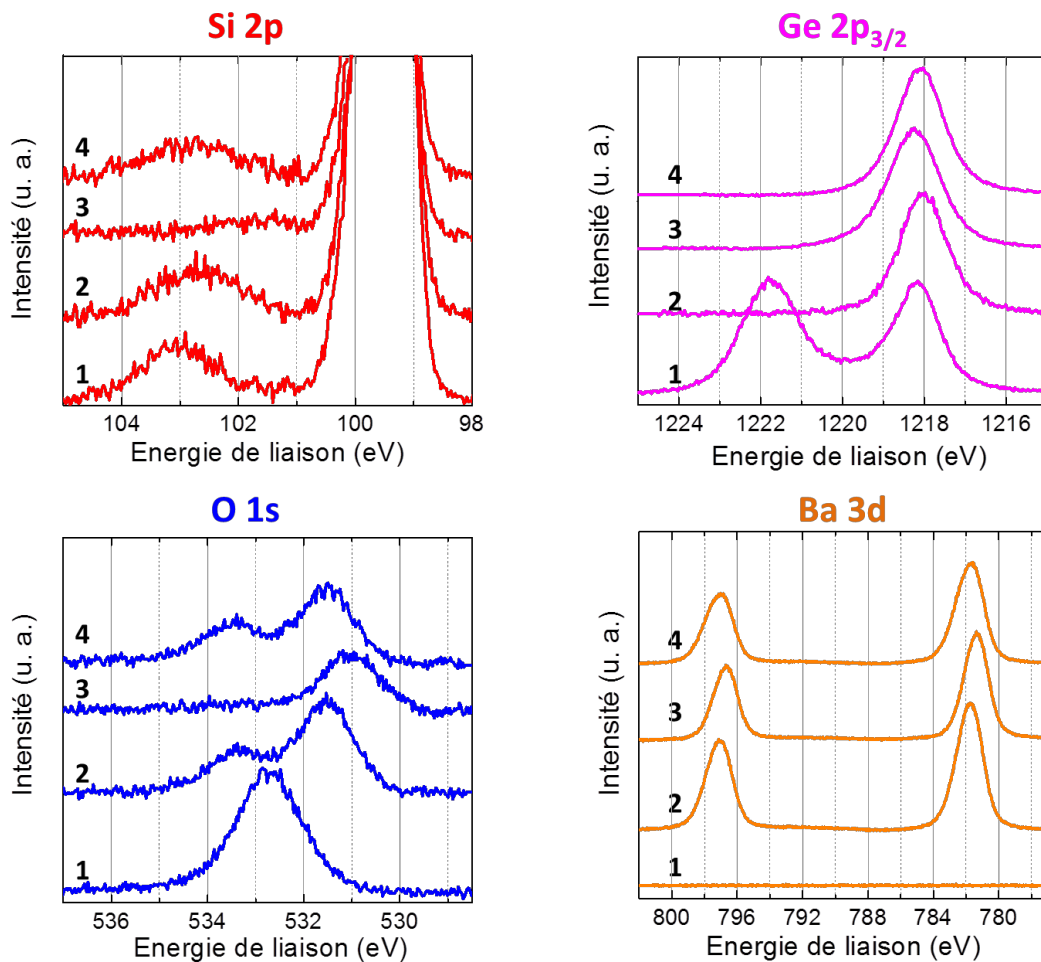


Figure V-17. Comparaison des spectres XPS (Si 2p, Ge 2p, O 1s et Ba 3d) de la surface (001) Si_{0.8}Ge_{0.2} lors de quatre étapes de la passivation avec Ba. Les étapes sont celles données ci-dessus.

➤ Etape 2 : Chauffage à 500°C puis ajout de 2 minutes de Ba à 500°C

Après cette étape, nous n'observons plus de pic de Ge oxydé. Les oxydes de germanium sont en effet très volatils et le germanium est totalement désoxydé à partir de 400-450°C [35],[36]. Nous observons sur le spectre Si 2p, une augmentation de la composante Si³⁺ au détriment de la composante Si⁴⁺ toujours présente mais dont l'aire diminue. Le spectre O 1s, est très différent de celui mesuré après nettoyage/oxydation du substrat, avec l'apparition de deux pics situés à 533.3 eV et 531.5 eV. Sur le spectre Ba 3d, nous observons la présence du doublet 3d_{5/2} - 3d_{3/2} séparé de Δ= 15.3 eV.

Les transformations observées sur les spectres du Si 2p et O 1s indiquent la formation d'un silicate de baryum lors de cette étape. En effet, un tel composé se traduit sur le spectre Si 2p

par la présence d'un pic situé dans la région 101.2-102.8 eV [38]-[41] (correspondant à la composante Si³⁺ dans notre cas) et de deux pics sur le spectre O 1s attribués aux liaisons Si-O (oxygène non pontant) et Si-O-Ba (oxygène pontant) du silicate d'après la référence [40]. Les deux pics observés sur le spectre O 1s peuvent aussi s'interpréter comme la signature des liaisons Si-O (oxyde de Si et silicates) et des liaisons Ba-O (silicates).

La formation d'un silicate de baryum est généralement générée par la réaction entre le silicium, le baryum et l'oxygène au cours d'un recuit à une température d'au moins 500°C [37]-[39],[41]. Dans notre cas, après avoir déposé le baryum à 500°C (dépôt de 2 minutes), l'échantillon est directement refroidi à la température ambiante avant le transfert dans l'XPS. Pour cette raison, tout l'oxyde de silicium n'a pas réagi avec le baryum après cette étape (il reste une composante Si⁴⁺ non négligeable).

L'image RHEED montre une surface amorphe, qui correspondrait à la coexistence d'oxyde de silicium, de silicate de baryum, et éventuellement de baryum métallique.

➤ Etape 3 : Chauffage à 760°C pendant 20-30 minutes

Lors du recuit à 760°C, nous observons sur le spectre Si 2p la disparition de la composante Si⁴⁺ ainsi qu'une nette diminution de la composante Si³⁺ dont la position est décalée de -0.3 eV par rapport à l'étape précédente. Toutefois cette valeur est peu précise en raison de la faible intensité du pic. On remarque également que la composante Si²⁺ n'est plus négligeable même si la encore, la résolution du spectre ne permet pas d'extraire des valeurs précises. Nous observons sur le spectre Ba 3d un décalage de -0.4eV des pics vers les basses énergies. Sur le spectre O 1s, un pic large est présent décalé vers les plus basses énergies (par rapport au pic situé à 531.5 eV à l'étape 2). Ce pic large peut être décomposé en deux contributions (533.5 et 531 eV) toutefois, la composante 533.5 eV est très faible devant celle à 531 eV.

Nous supposons que le silicate formé à l'étape 2 amorce sa décomposition. En effet, la signature du spectre Si 2p montre une faible composante Si³⁺ et la présence d'une faible composante Si²⁺. Il semblerait que le silicate formé précédemment s'appauvrisse en oxygène lors de cette étape. Muller-Sajak *et al.* ont reporté la désorption de silicate (Ba_{0.8}Sr_{0.2})SiO₄ pour des température supérieures à 750°C ainsi que la présence de traces de siliciure de baryum non évaporé à ces température et qui se traduit par un décalage des pic du baryum (doublet Ba 3d_{3/2}-3d_{5/2}) de -0.3 eV [41]. Dans notre cas, nous observons également sur le spectre Ba 3d un décalage de -0.4eV ce qui pourrait correspondre à la formation d'un siliciure de baryum. Toutefois, l'image RHEED à 760°C semble correspondre à la présence d'un silicate Ba₂SiO₄ en surface par comparaison avec les résultats obtenus par Islam *et al.* [37] et Norton *et al.* [38] (cf. Figure V-15).

➤ Etape 4 : Exposition à l'oxygène pendant une minute

Lors de l'introduction de l'oxygène dans le bâti MBE, nous constatons à nouveau la présence d'une composante Si⁴⁺, qui traduit la formation de SiO₂. La composante Si³⁺ est également présente, plus intense qu'après l'étape 2.

Sur le spectre O 1s, deux pics sont distincts, situés à 533.5 eV et 531.5 eV. Les pics Ba 3d_{5/2} et Ba_{3/2} sont décalés de +0.4 eV par rapport à l'étape 3, c'est-à-dire qu'ils sont à la même position qu'après l'étape 2. Le germanium ne s'oxyde pas après l'introduction d'oxygène. Cela s'explique par les conditions peu oxydantes et haute température qui favorisent l'oxydation préférentielle du silicium.

D'après ces observations, nous supposons qu'un silicate se reforme lors de cette étape accompagné de la formation d'oxyde de silicium SiO₂.

Sur l'image RHEED, nous n'observons pas de différences particulières avec l'image enregistrée après l'étape 3. La structure cristalline du composé formé à 760°C semble donc très proche de celle du silicate qui se reforme après introduction de l'oxygène.

En conclusion, nous observons la formation d'un silicate de baryum à 500°C qui se forme par réaction entre le Ba et le SiO₂. Dans la littérature, il est mentionné qu'une température d'au moins 500°C est nécessaire pour former ce composé [41]. Deux groupes ont notamment mentionné la formation du silicate Ba₂SiO₄ cristallin à 650°C [37]-[38], dont la structure est proche du composé que nous obtenons d'après les images RHEED. A 760°C, les spectres XPS indiquent que le silicate se désorbe et nous observons sur le spectre Ba 3d, un décalage qui pourrait traduire la présence d'un siliciure BaSi_x. Toutefois, lors de l'introduction d'oxygène dans la chambre, le silicate se reforme, accompagné de la formation d'oxyde de silicium. Le germanium contenu dans la couche de Si_{0.8}Ge_{0.2} ne réagit pas avec l'oxygène compte tenu des conditions peu oxydantes qui favorisent plutôt la formation de SiO₂, alors que dans des conditions très oxydantes (ozoneur par exemple) il aura tendance à former un oxyde composé majoritairement de GeO₂ (cf. III.1 Préparation du substrat avant introduction dans le bâti MBE).

Passivation Sr :

Les images RHEED après chacune des quatre étapes sont présentées sur la Figure V-18. Les spectres XPS Si 2p, Ge 2p_{3/2} O1s et Sr 3d sont reportés sur la Figure V-19. Les ajustements des différentes composantes XPS sont reportés en Annexe 5 (étapes 1 à 4).

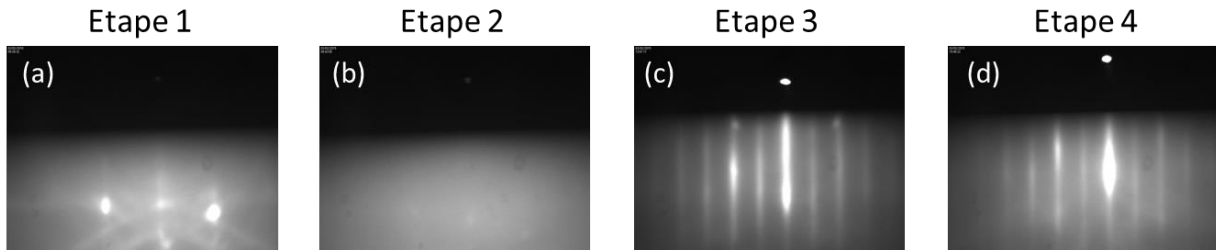


Figure V-18. Images RHEED selon l'azimut 110 de la surface de Si_{0,8}Ge_{0,2} lors des différentes étapes de la passivation Sr.

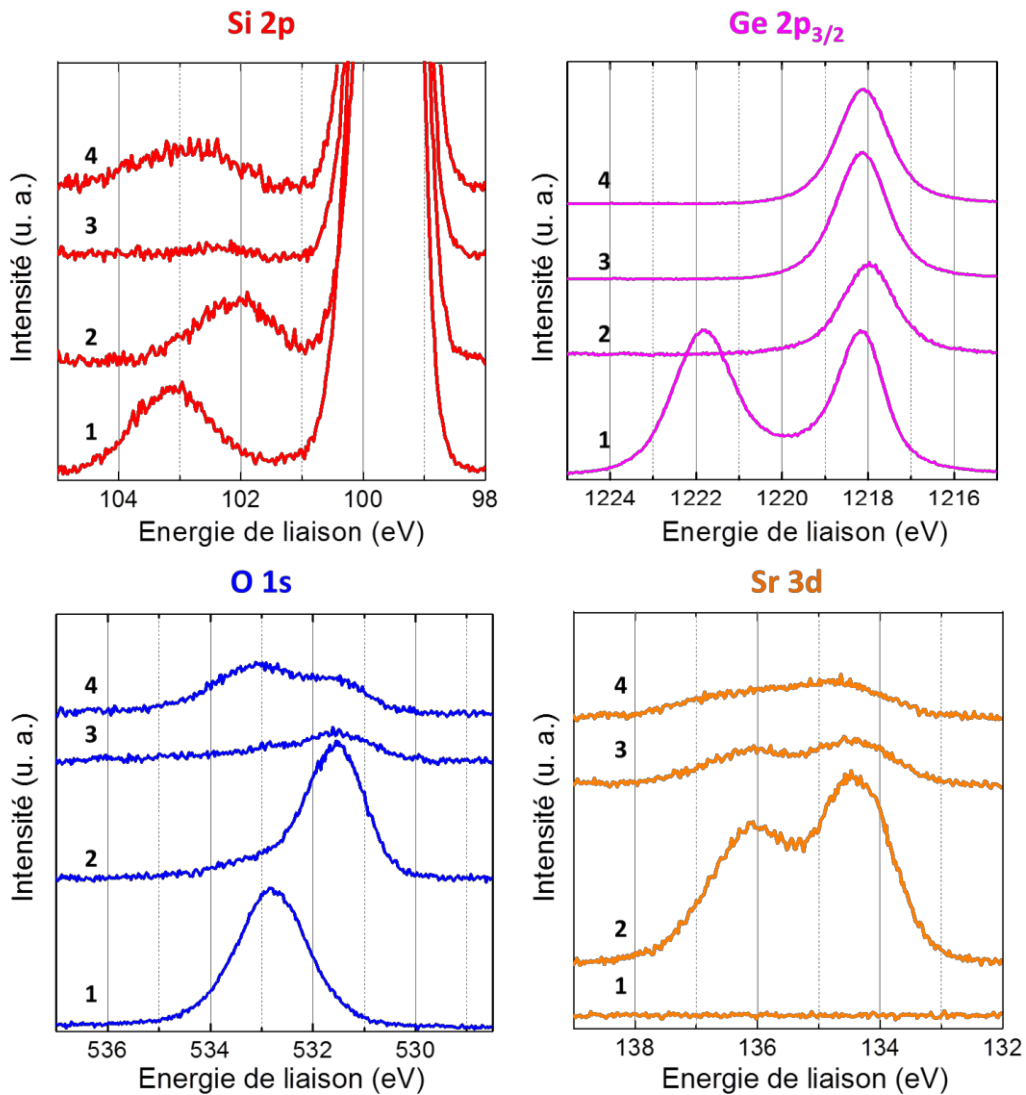


Figure V-19. Comparaison des spectres XPS (Si 2p, Ge 2p, O1s et Ba 3d) de la surface (001) Si_{0,8}Ge_{0,2} lors de quatre étapes de la passivation avec Sr. Les étapes sont celles données en début de paragraphe.

➤ Etape 1 : Substrat après préparation de la surface de départ (O₃/BOE/O₃)

Après la préparation du substrat Si_{0,8}Ge_{0,2}, la surface obtenue est identique à celle décrite précédemment lors de la passivation Ba : une couche composée d'oxyde de silicium (composante Si³⁺ et Si⁴⁺) et d'oxyde de germanium (Ge²⁺ et Ge⁴⁺) est présente.

➤ Etape 2 : Chauffage à 500°C puis ajout de 2 minutes de Sr à 500°C

Lors du dépôt de Sr à 500°C sur la surface, un silicate de strontium se forme, matérialisé par une composante Si³⁺ (pic à 102.1 eV). Les autres composantes sont négligeables. Comme observé précédemment pour la passivation Ba, le germanium est totalement désoxydé après cette étape. Le pic O 1s est décalé vers les basses énergies de liaison par rapport à l'étape 1. Ce pic peut être décomposé en deux contributions : un pic principal situé à 531.5 eV et un pic secondaire, de faible intensité à 533 eV. Sur le spectre Sr 3d, nous observons la présence du doublet 3d_{5/2} - 3d_{3/2} séparé de Δ= 1.8 eV.

Contrairement à la passivation Ba, lors de cette étape, quasiment tout SiO₂ a réagi avec le strontium pour former un silicate de strontium (reste une très faible composante Si⁴⁺).

➤ Etape 3 : Chauffage à 760°C pendant 20-30 minutes

Après cette étape, les composantes du silicium oxydé sont très faibles. L'intensité des pics O 1s a également fortement diminué, tout comme l'intensité du doublet Sr qui diminue considérablement.

A la différence du baryum, le strontium s'évapore lors du chauffage à 760°C. Dès l'apparition de la reconstruction (2x1) sur le RHEED, nous avons diminué la température afin de conserver une demi-monocouche de Sr à la surface du substrat. Le Sr restant à la fin du recuit se trouve très probablement sous la forme de SrO puisque l'on observe la présence d'oxygène sur le spectre O 1s. La résolution du spectre Si 2p ne nous permet pas de déterminer précisément si des composantes de silicium oxydé demeurent.

➤ Etape 4 : Exposition à l'oxygène pendant une minute

Comme pour la passivation Ba, après cette étape nous constatons à nouveau la présence d'une composante Si⁴⁺ associée à la formation de SiO₂, et une composante Si³⁺ qui traduit la formation d'un sous-oxyde et/ou d'un silicate. Le spectre O 1s peut se décomposer en deux pics (533.2 eV et 531.5 eV) attribués aux liaisons Si-O et Sr-O.

L'étude XPS de la passivation Ba et Sr met en évidence les différences de mécanismes s'opérant dans les deux cas. Notamment, lors de l'étape à 760°C, le strontium s'évapore (l'intensité des pics décroît fortement) tandis que le baryum ne s'évapore que légèrement. Le baryum forme avec le silicium et l'oxygène un composé cristallin dont la structure semble proche de celle de Ba₂SiO₄ d'après le RHEED obtenu après les étapes 3 et 4. Il est possible que lors du chauffage à 760°C, le silicate de baryum amorce sa décomposition au profit d'un siliciure comme cela a déjà été observé dans la littérature [41]. Toutefois, les images RHEED observés après l'étape 3 et 4 sont très similaires. Si un siliciure se forme réellement lors de cette étape, sa structure cristalline doit être très proche de celle du silicate.

III.3. Croissance de SrTiO₃ et BaTiO₃ sur SiGe 20%III.3.1. Croissance d'une couche tampon de SrTiO₃ sur Si_{0.8}Ge_{0.2} passivé Sr

Une fois la surface de Si_{0.8}Ge_{0.2} préparée (préparation O₃/BOE/O₃) et passivée avec Sr ou Ba, nous avons réalisé la croissance de couches de SrTiO₃ et BaTiO₃. Dans un premier temps, nous avons testé la croissance d'une couche tampon de SrTiO₃ sur une surface passivée au strontium en utilisant le procédé développé sur silicium, c'est à dire une croissance d'environ 10 monocouches à 400°C sous 5x10⁻⁸ Torr d'oxygène suivie d'un recuit de 20 min à 460°C. Malheureusement, dans la plupart des cas, dès les premières monocouches de SrTiO₃, le film devient amorphe d'après le RHEED. Le recuit à 500°C ne suffit pas pour recristalliser la couche comme nous le voyons sur la Figure V-20(a, b, c), sur laquelle les images RHEED de la surface ont été reportées après les différentes étapes de la croissance. Après le recuit de la couche de SrTiO₃, la couche n'est pas cristallisée comme en témoigne l'image c ainsi que le diagramme de diffraction des rayons X (Figure V-20e). L'image AFM de l'échantillon montre que la surface est devenue légèrement plus rugueuse (0.5 nm contre 0.1 pour le substrat).

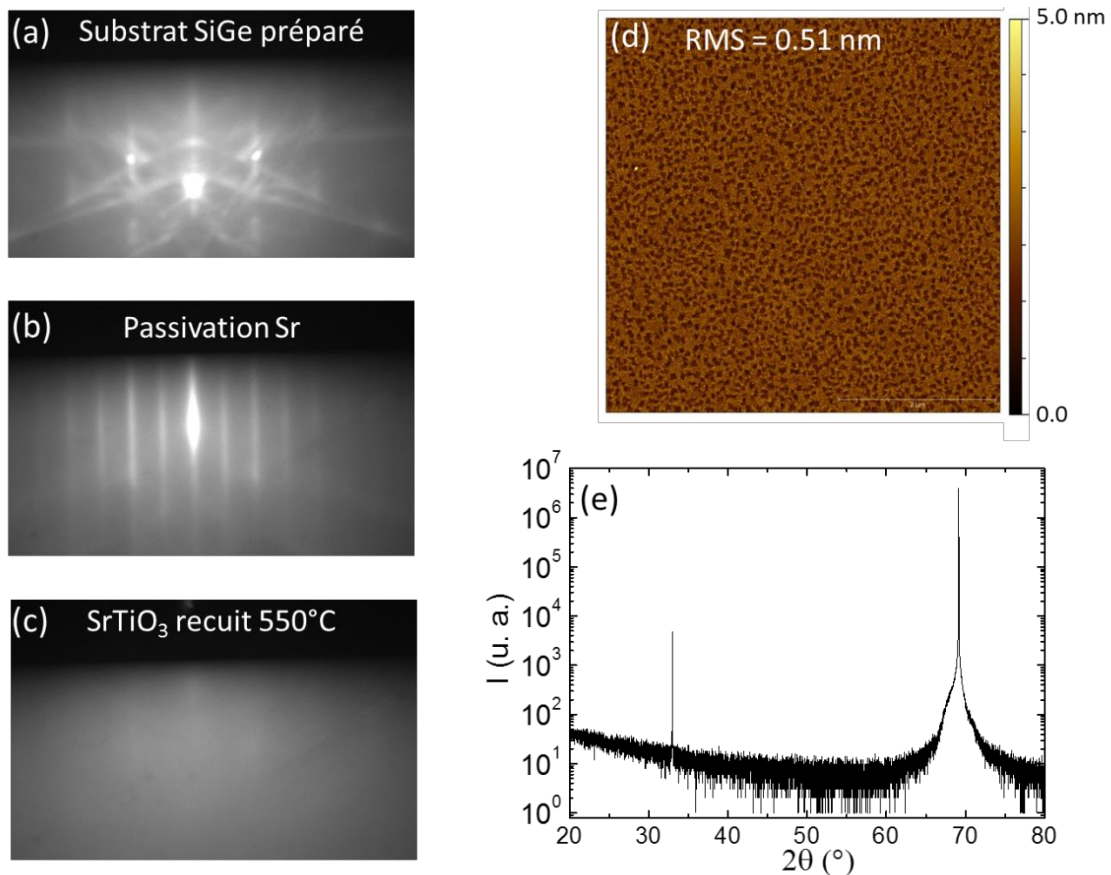


Figure V-20. (a-c) Images RHEED avant et après croissance de SrTiO₃, (d) image AFM 5x5μm² de la surface après dépôt et (e) diagramme XRD hors plan du film de SrTiO₃/Si_{0.8}Ge_{0.2}.

La plupart de nos croissances de SrTiO₃ sur Si_{0.8}Ge_{0.2} ont été infructueuses bien que les conditions utilisées fonctionnent sur Si. La présence de Ge dans la couche en surface joue donc un rôle important. En particulier, il a pour effet de catalyser l'oxydation du silicium lors de l'exposition de la surface à de l'oxygène [18],[20],[22]. Comme nous l'avons vu précédemment avec l'étude XPS, Si dans la couche de Si_{0.8}Ge_{0.2}, aura tendance à s'oxyder sous la forme d'oxyde de silicium ou silicate, ce qui pourrait empêcher l'obtention d'une couche de SrTiO₃ cristalline. Contrairement à un substrat de silicium pur, il semblerait que la passivation Sr ne permette pas de protéger efficacement l'interface contre l'oxydation.

Nous avons toutefois réussi à faire cristalliser la couche de SrTiO₃ amorphe pour deux échantillons lors du recuit à 500°C. Nous avons alors pu déposer BaTiO₃ sur cette couche tampon. La qualité cristalline semble toutefois moins bonne que sur silicium d'après le RHEED. Environ 15 nm de BaTiO₃ ont été déposés à 500°C sous une pression partielle d'oxygène de 1x10⁻⁷ Torr. Afin d'améliorer la qualité cristalline de la couche, un recuit a été effectué à 560°C pendant 20 min sur l'un des échantillons (celui que nous présentons ci-dessous). Les deux échantillons ont été refroidis rapidement (25°C/min) avant d'être sortis du bâti. Les clichés RHEED de l'échantillon ayant subi un recuit après le dépôt de BaTiO₃ sont présentés sur la Figure V-21 (a-e).

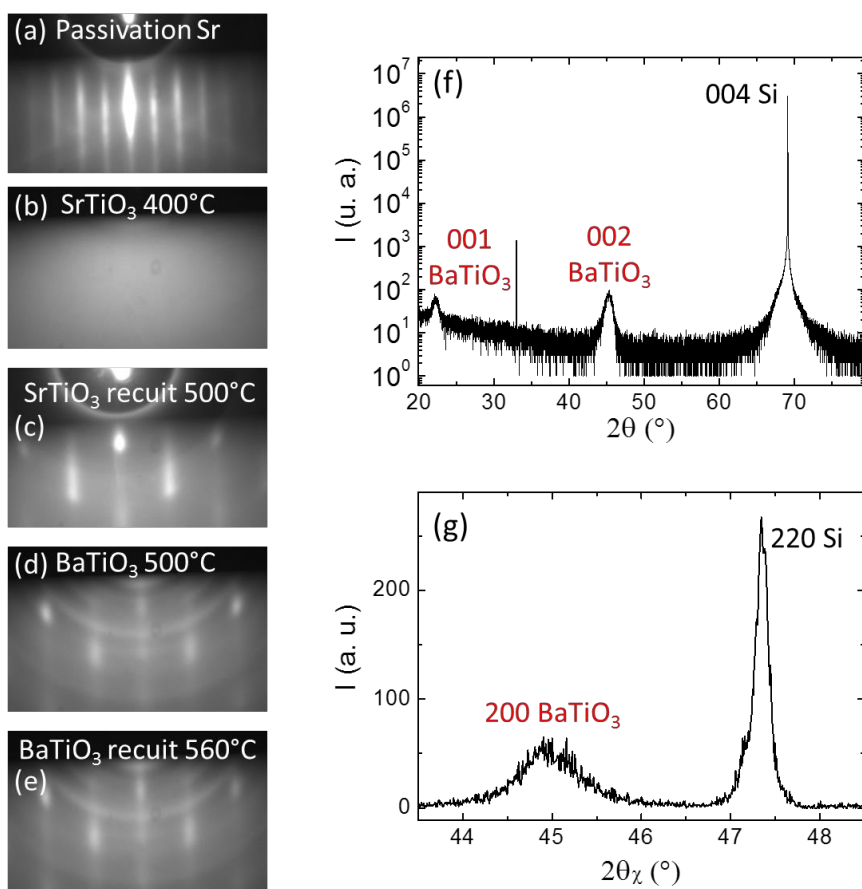


Figure V-21. (a-e) Images RHEED selon l'azimut 110 de la croissance de SrTiO₃ puis BaTiO₃ pour les différentes étapes. (e-f) Diagrammes de diffraction hors plan (f) et dans le plan (g) du film après recuit.

Lors du recuit de SrTiO₃, la couche a pu être cristallisée comme on peut le voir sur le cliché RHEED (Figure V-21c) sur lequel on distingue les raies correspondant au SrTiO₃ cristallin sur un fond amorphe indiquant que la qualité cristalline n'est toutefois pas optimale.

Lors de la croissance de BaTiO₃, nous continuons à observer ces raies, qui indiquent l'épitaxie de BaTiO₃ sur SrTiO₃. On voit apparaître également des anneaux liés à la désorientation des grains de BaTiO₃ les uns par rapport aux autres. Les diagrammes de diffraction hors plan et dans le plan (Figure V-21f et g), indiquent que les grains sont bien épitaxiés avec une relation [110] BaTiO₃ (001)/ [110] SrTiO₃ (001) / [100] Si(001).

Quelques images TEM ont été réalisées sur cet échantillon. Localement, on retrouve des grains de BaTiO₃ épitaxiés sur SrTiO₃ comme présenté sur la Figure V-22. On remarque la présence d'une couche amorphe d'environ 2 nm (oxyde de silicium ou silicate).

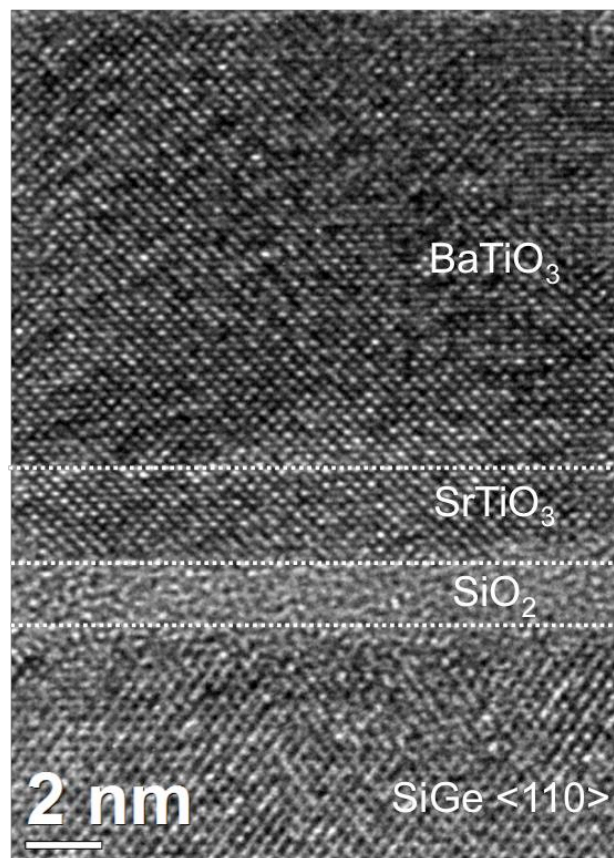


Figure V-22. Image HRTEM de l'empilement BaTiO₃/SrTiO₃/(SiO₂)/ Si_{0.8}Ge_{0.2}/Si

La croissance de SrTiO₃ se révélant complexe sur le substrat de Si_{0.8}Ge_{0.2}, nous avons en parallèle tenté de faire croître BaTiO₃ directement sur la surface de Si_{0.8}Ge_{0.2} passivée Ba. Nous décrivons dans le prochain paragraphe cette croissance.

III.3.2. Croissance de BaTiO₃ sur Si_{0,8}Ge_{0,2} passivé Ba

Nous avons réalisé la croissance directe d'environ 15 nm de BaTiO₃ (500°C – P(O₂)=1x10⁻⁷ Torr) sur un substrat de Si_{0,8}Ge_{0,2} préparé avec le traitement O₃/BOE/O₃ et passivé avec Ba. Après la croissance, l'échantillon a été refroidi (25°C/min) puis oxydé à l'aide du plasma pendant 40 minutes. La croissance a été suivie in-situ grâce au RHEED, les clichés sont présentés sur la Figure V-23. Dès les premières monocouches de BaTiO₃ déposées, nous observons des spots de diffraction au RHEED, indiquant une surface qui devient rugueuse et non uniforme. Le RHEED n'évolue pas beaucoup au cours de la croissance. Les spots de diffraction observés sur les azimuts 110 et 100 du silicium diffèrent de ceux observés dans le cas d'une croissance épitaxiale (001) du BaTiO₃. La couche de BaTiO₃ semble cristalline, puisqu'on observe des spots de diffraction mais il est difficile de conclure quant à l'orientation de la couche en se basant simplement sur les clichés RHEED.

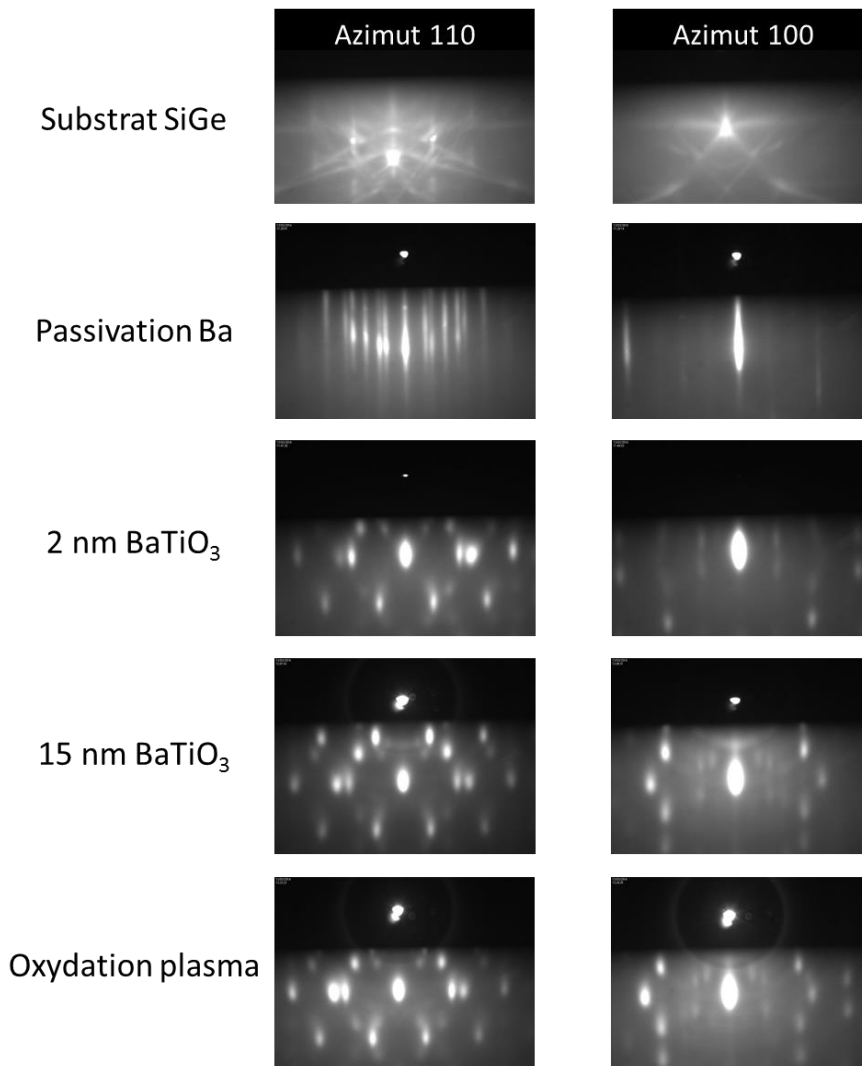


Figure V-23. Images RHEED selon les azimuts 110 (colonne de gauche) et 100 (colonne de droite) lors des différentes étapes de la croissance directe de BaTiO₃ sur un substrat Si_{0,8}Ge_{0,2} passivé Ba.

Des analyses XRD hors plan et dans le plan ont été réalisées afin de comprendre l'organisation structurale de la couche de BaTiO₃. Les diagrammes hors plan et dans le plan sont reportés sur la Figure V-24.

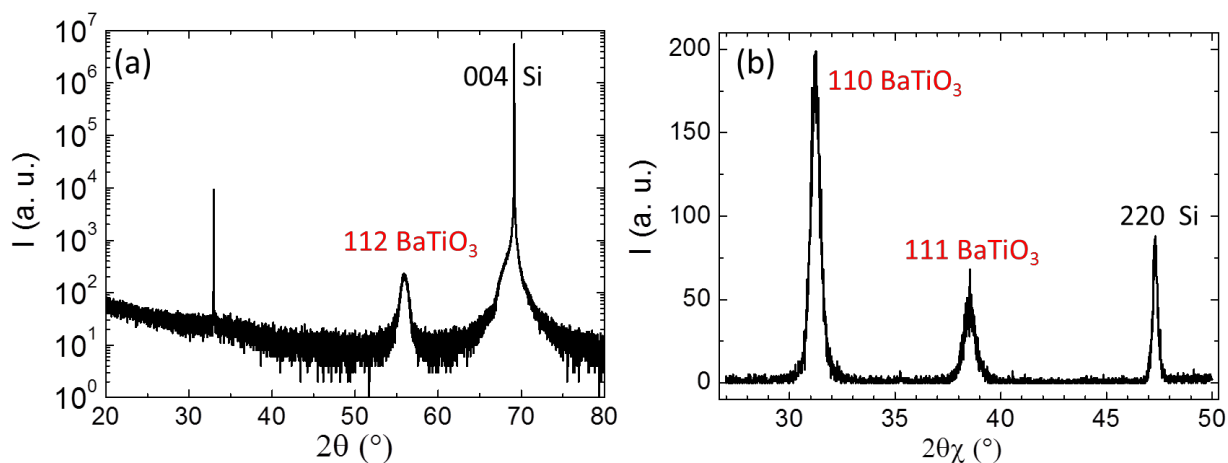


Figure V-24. Diagrammes de diffraction RX hors plan (a) et dans le plan (b) de la couche de BaTiO₃ déposée sur Si_{0.8}Ge_{0.2} après une passivation Ba.

La position du pic de BaTiO₃ hors plan est $2\theta = 55.92^\circ$. Cette valeur est proche de la valeur théorique de BaTiO₃ tétragonal orienté (112) ($2\theta = 55.95^\circ$) ou encore de BaTiO₃ (112) cubique ($2\theta = 55.86^\circ$). Les positions des pics extraites de la mesure dans le plan $2\theta_\chi = 31.22^\circ$ et $2\theta_\chi = 38.50^\circ$ semblent se rapprocher d'un BaTiO₃ orienté (110) plutôt cubique ($2\theta_\chi = 31.36^\circ$) que tétragonal ($2\theta_\chi = 31.65^\circ$). Le pic à 38.50° se rapproche de la valeur de BaTiO₃ orienté (111) cubique ($2\theta_\chi = 38.64^\circ$ contre $2\theta_\chi = 38.89^\circ$ pour la phase tétragonale). Ainsi il semblerait que BaTiO₃ cristallise dans une maille cubique, orientée (112) hors plan. Dans le plan, nous retrouvons deux orientations possibles de la maille selon les directions [111] et [110].

L'orientation (112) de BaTiO₃ n'est pas classique, toutefois la croissance d'une couche de BaTiO₃ tétragonale orientée (211) sur Si(001) a déjà été reportée avec l'utilisation d'une couche tampon de 100nm de Pt orienté (111) [42].

L'échantillon a été analysé par microscopie électronique en transmission. Deux images HAADF-STEM représentatives de l'état de cristallisation du film ont été reportées sur la Figure V-25. La couche BaTiO₃ est épitaxiée sur Si_{0.8}Ge_{0.2} avec une direction de croissance $\langle 112 \rangle$ ce qui est en accord avec le diagramme de diffraction hors plan obtenu précédemment. De plus, deux types de domaines se retrouvent au sein de la couche : des domaines orientés dans le plan [110] (Figure V-25a) et d'autres domaines tournés de 90° orientés [111] (Figure V-25b). Ces deux orientations sont celles mesurées également par XRD comme on peut le voir sur le diagramme dans le plan (Figure V-24b).

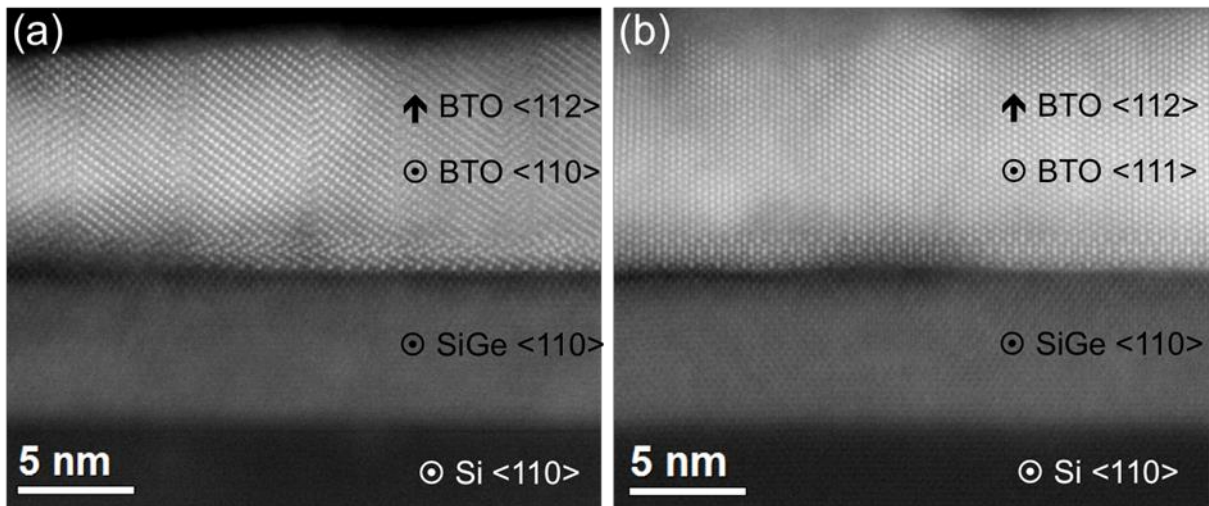


Figure V-25. Images HAADF-STEM de la couche de BaTiO₃ déposée sur Si_{0,8}Ge_{0,2} après une passivation Ba : (a) domaine orienté <110> et (b) domaine orienté <111>.

Pour les deux types de domaines, nous observons la présence d'une couche à l'interface entre Si_{0,8}Ge_{0,2} et BaTiO₃ de structure différente de celle de la couche BaTiO₃. Son épaisseur est voisine de 1.5 nm. A chaque domaine BaTiO₃, orienté [110] ou [111], correspond une structure projetée différente de cette couche d'interface.

L'analyse chimique des éléments formant cette couche a été effectuée par STEM-EELS. Des profils de concentration élémentaire à la traversée de l'empilement, depuis son interface avec le substrat jusqu'à sa surface, ont été déterminés.

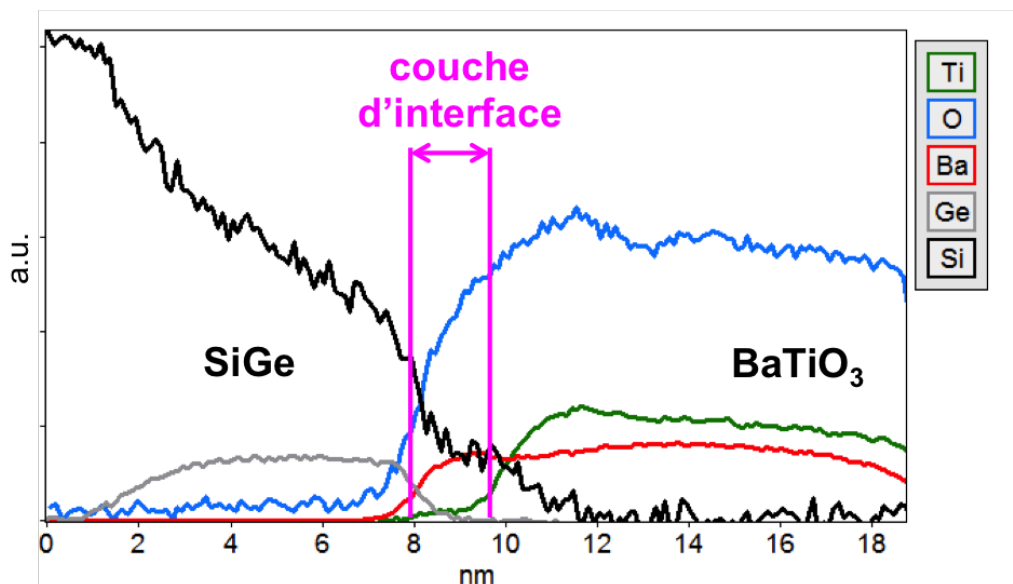


Figure V-26. Profils de composition élémentaire (non calibrés de façon absolue en intensité) obtenus par analyse STEM-EELS d'une couche BaTiO₃ épitaxiée sur Si_{0,8}Ge_{0,2} passivé Ba.

Dans l'exemple illustré à la Figure V-26, une zone de composition variable qui s'étend sur moins de 2 nm se distingue des zones du substrat, repéré par les profils de Si et Ge, et du

film BaTiO₃, repéré par les profils relativement constants de Ba, Ti et O. Cette région contient les éléments Ba, Si, O et en plus faible proportion du Ti et du Ge. Cette analyse suggère la formation d'un silicate de baryum comme cela a déjà été proposé lors de l'étude des étapes de la passivation Ba au §III.2.2.

L'hypothèse d'une phase Ba₂SiO₄ a donc été vérifiée en simulant les images HAADF de cette phase orthorhombique ($a = 5.81 \text{ \AA}$, $b = 7.51 \text{ \AA}$, $c = 10.21 \text{ \AA}$) pour les deux projections [100] et [010] avec l'axe c vertical (croissance axe c) suggérée par l'étude des images RHEED au §III.2.2. La comparaison de l'image simulée avec l'image expérimentale (Figure V-27) révèle une très bonne correspondance pour les deux directions orthogonales. Ce résultat conforte bien la formation de la phase Ba₂SiO₄ avec les deux relations d'épitaxie suivantes:

[110] SiGe (001) // [100] Ba₂SiO₄ (001) // [110] BaTiO₃ (112) et

[110] SiGe (001) // [010] Ba₂SiO₄ (001) // [111] BaTiO₃ (112).

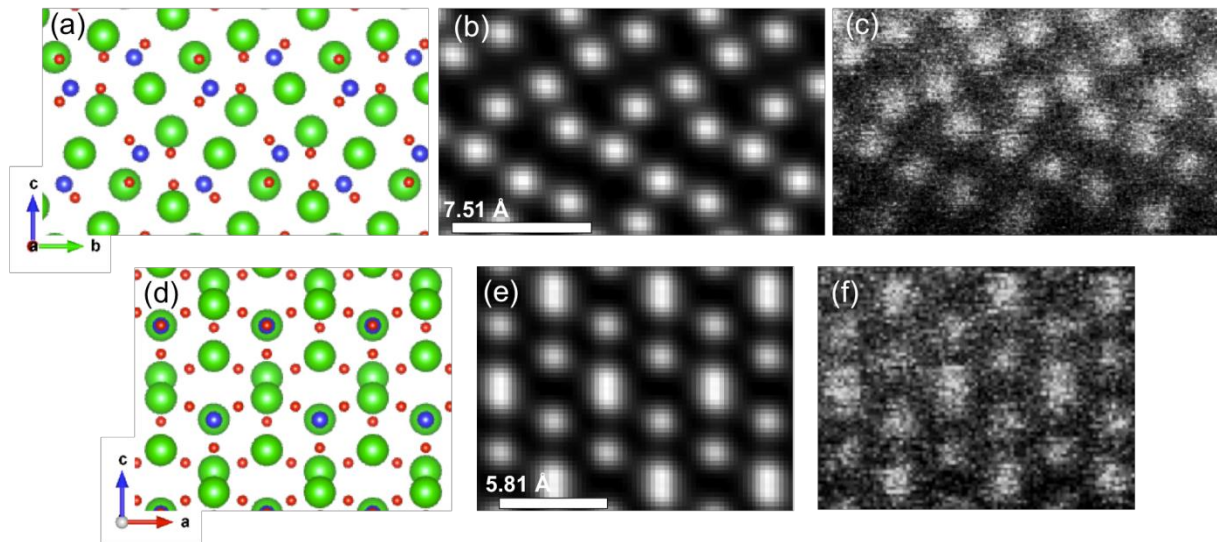


Figure V-27. Projections de la structure orthorhombique Ba₂SiO₄ selon les directions [100] (a-c) et [010] (d-f) ; (a) et (d) : structures modèles ; (b) et (e) simulations HAADF [43] ; (c) et (f) images expérimentales.

III.3.3. Croissance de BaTiO₃ sur Si_{0.8}Ge_{0.2} passivé Sr

Nous avons également tenté de réaliser la croissance directe de BaTiO₃ sur un substrat Si_{0.8}Ge_{0.2} passivé au Sr. Les conditions utilisées pour cette croissance sont les mêmes que celles utilisées pour la croissance sur le substrat passivé Ba (mêmes flux, mêmes températures, mêmes pressions) c'est-à-dire 15 nm déposés à 500°C sous P(O₂)=1x10⁻⁷ Torr. Malheureusement, dès les premières monocouches de BaTiO₃ déposées, nous constatons que le film est amorphe (d'après le RHEED). A la fin de la croissance, le film obtenu est

complètement amorphe (confirmé par l'analyse XRD). Nous avons répété cette expérience et obtenu à chaque fois le même résultat. Pourtant les conditions de croissance utilisées sont celles qui permettent de faire croître BaTiO₃ (001) sur Si et (112) sur Si_{0.8}Ge_{0.2} passivé Ba.

Nous avons évoqué précédemment les difficultés de l'épitaxie de SrTiO₃ sur Si_{0.8}Ge_{0.2} passivé Sr. L'épitaxie de BaTiO₃ se révèle tout aussi compliquée. La surface de Si_{0.8}Ge_{0.2} passivée Sr ne semble donc pas adaptée à la croissance d'oxyde cristallin contrairement à la surface passivée Ba.

Comme nous l'avons expliqué, les mécanismes mis en jeu lors de la passivation Sr et Ba sont différents. Le strontium forme avec l'oxyde de silicium un silicate qui s'évapore à haute température. En revanche, le silicate de baryum formé entre le Ba et l'oxyde de silicium se désorbe partiellement à haute température au profit d'un siliciure, puis se reforme lors de l'introduction d'oxygène à 500°C. Ce silicate cristallin, permet l'épitaxie de BaTiO₃.

Afin de comprendre l'influence de l'utilisation du Sr ou Ba sur la croissance de BaTiO₃, nous avons étudié par XPS chaque étape de la croissance de BaTiO₃ sur une surface de Si_{0.8}Ge_{0.2} passivée Sr et sur une surface passivée Ba.

IV. Etude XPS de la croissance de BaTiO₃ sur SiGe 20% : influence de la passivation Sr ou Ba

La croissance de BaTiO₃ sur Si_{0.8}Ge_{0.2} a été suivie par XPS pour deux échantillons, l'un passivé Sr et l'autre Ba. Les différentes étapes sont :

1. Substrat après préparation de la surface de départ (O₃/BOE/O₃)
2. Chauffage à 500°C puis ajout de 2 minutes de Sr/Ba à 500°C
3. Chauffage à 760°C pendant 20-30 minutes (en fonction du RHEED) jusqu'à obtenir une reconstruction de surface stable.
4. Exposition à l'oxygène pendant une minute avec une consigne P(O₂) de 1x10⁻⁷ Torr
5. Croissance de 2 monocouches de BaTiO₃ à 500°C sous P(O₂) = 1x10⁻⁷ Torr
6. Croissance de 10 monocouches de BaTiO₃ à 500°C sous P(O₂) = 1x10⁻⁷ Torr
7. Oxydation plasma 40 minutes à 180°C sous 1x10⁻⁵ Torr d'oxygène (réalisée seulement sur l'échantillon passivé Ba)

Les étapes préliminaires au dépôt ont déjà été commentées dans le paragraphe III.2.2. (étapes 1 à 4). Nous les avons reportées sur la Figure V-28 à titre de comparaison.

Le pic de photoélectrons 2p_{3/2} (99.3 eV) du silicium a servi de référence pour toutes les énergies de liaison des spectres XPS. Les spectres de cœur Si 2p, O 1s, Ba 3d et Ti 2p ont été enregistrés et sont présentés sur la Figure V-28. Les spectres Ge 2p et Sr 3d n'apportent pas d'informations significatives, nous ne les avons pas reportés ici, ils sont disponibles en Annexe 5. Pour tous les spectres, l'ajustement des composantes XPS est reporté en Annexe 5. Les images RHEED associées aux étapes 5 à 7 des deux échantillons sont reportées sur la Figure V-29.

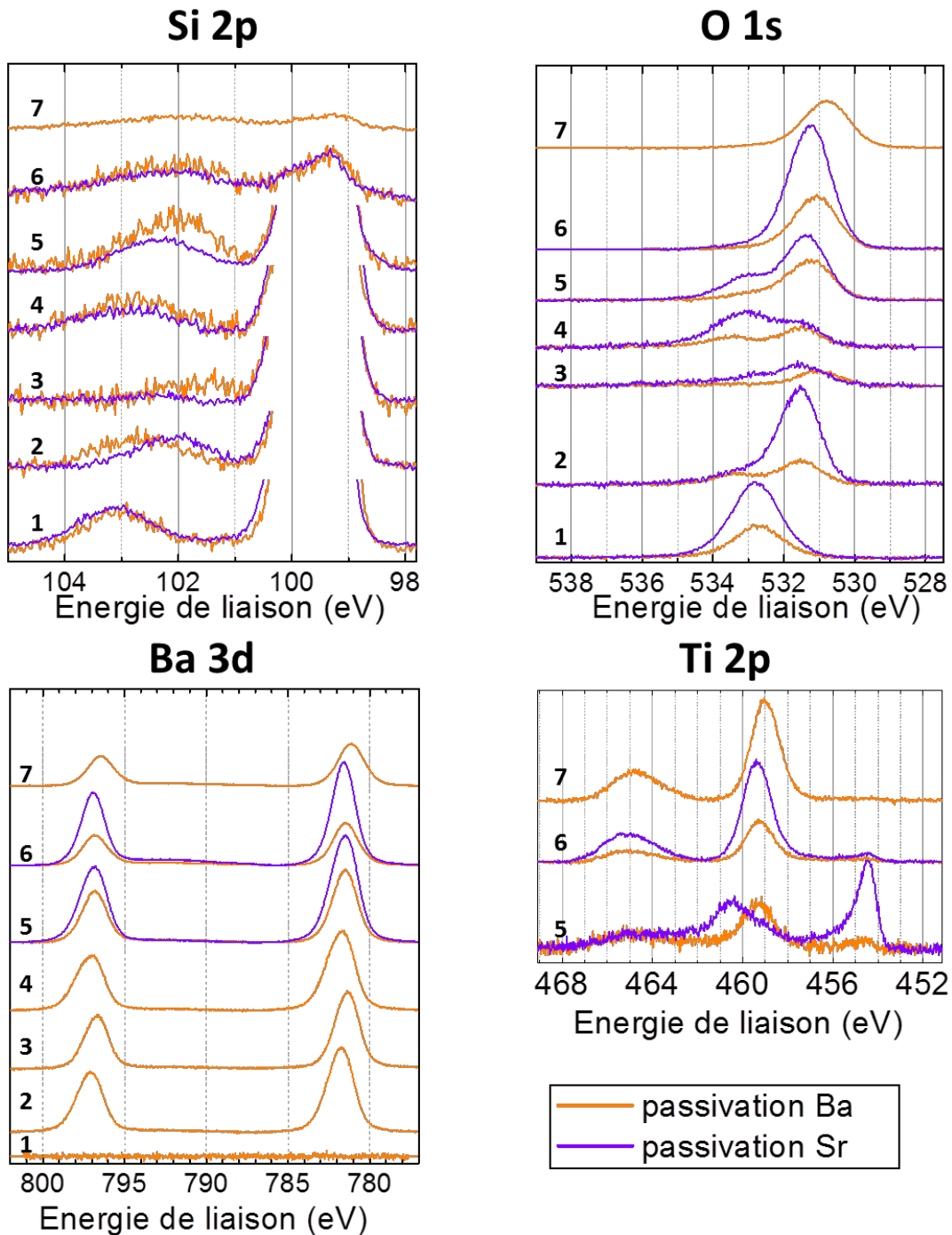


Figure V-28. Comparaison des spectres XPS Si 2p, O 1s, Ba 3d et Ti 2p de substrats Si_{0,8}Ge_{0,2} passivés avec du strontium (en violet) ou du baryum (en orange) lors des différentes étapes de la croissance d'un film de BaTiO₃.

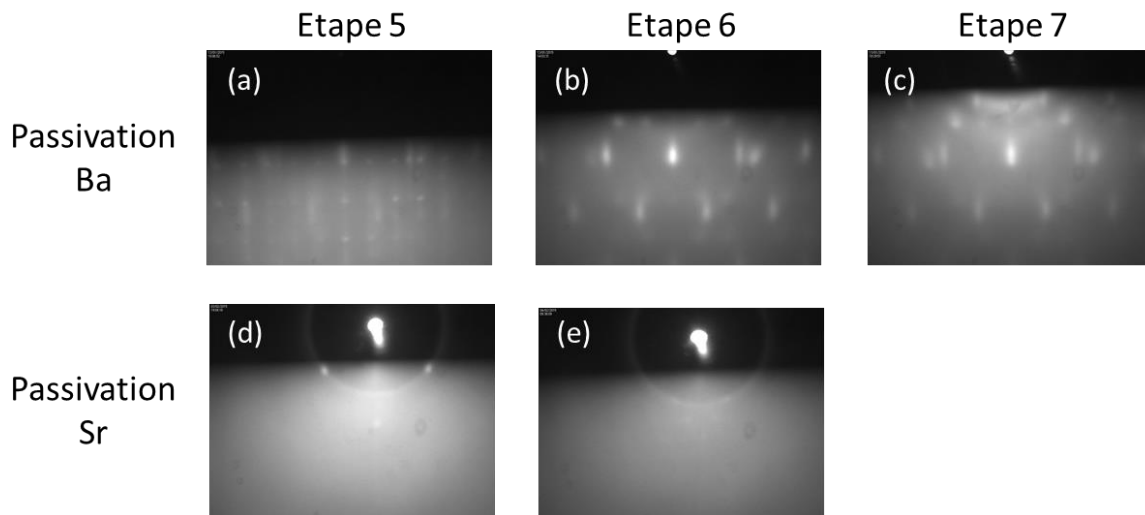


Figure V-29. Images RHEED selon l'azimut 110 de la surface lors des étapes 5 à 7. (a-c) échantillon passivé Ba (d-e) échantillon passivé Sr.

➤ Etape 5 : Croissance de 2 monocouches de BaTiO₃

Lors de la croissance des deux premières monocouches de BaTiO₃, la couche de BaTiO₃ ne cristallise pas sur la surface passivée Sr (RHEED amorphe). Sur la surface passivée Ba, l'image RHEED semble indiquer une surface partiellement amorphe. On observe quelques spots peu intenses qui semblent marquer la transition entre le silicate de baryum et le BaTiO₃.

L'analyse XPS met en évidence pour les deux échantillons une oxydation du silicium sous la forme de SiO_x et/ou silicates (composantes Si⁴⁺, Si³⁺ et Si²⁺)

Le spectre O 1s peut se décomposer en 2 pics de façon similaire à l'étape 4 précédente. Toutefois nous notons pour les deux échantillons un décalage des pics d'oxygène vers les plus basses énergies. Ce décalage est associé à la formation de BaTiO₃. Le pic principal est situé à 531.2 eV pour l'échantillon passivé Ba et 531.3 eV pour celui passivé Sr. Le pic du composé stœchiométrique BaTiO₃ est généralement situé à 530.3 eV [44]. Le composé que nous formons en début de croissance semble donc être lacunaire en oxygène.

Le doublet Ba 3d_{5/2}-3d_{3/2} est décalé de -0.3 eV par rapport à l'étape 4 pour la surface passivée Ba. Ce décalage est associé à la formation de BaTiO₃.

Le spectre du Ti 2p apporte des informations intéressantes : on constate qu'au tout début de la croissance du film de BaTiO₃, les spectres des deux échantillons diffèrent de façon notable. Nous avons reporté sur la Figure V-30, les spectres des deux échantillons enregistrés après

l'étape 5 et pour lesquels les composantes du titane ont été ajustées. Le spectre Ti 2p du titane peut se décomposer en composantes métallique (Ti⁰) et oxydées (Ti^{1+, 2+, 3+, 4+}). Chaque composante est constituée d'un doublet 2p_{3/2} – 2p_{1/2} ($\Delta=6.0$ eV pour la composante métallique et $\Delta=5.7$ eV pour les composantes oxydées).

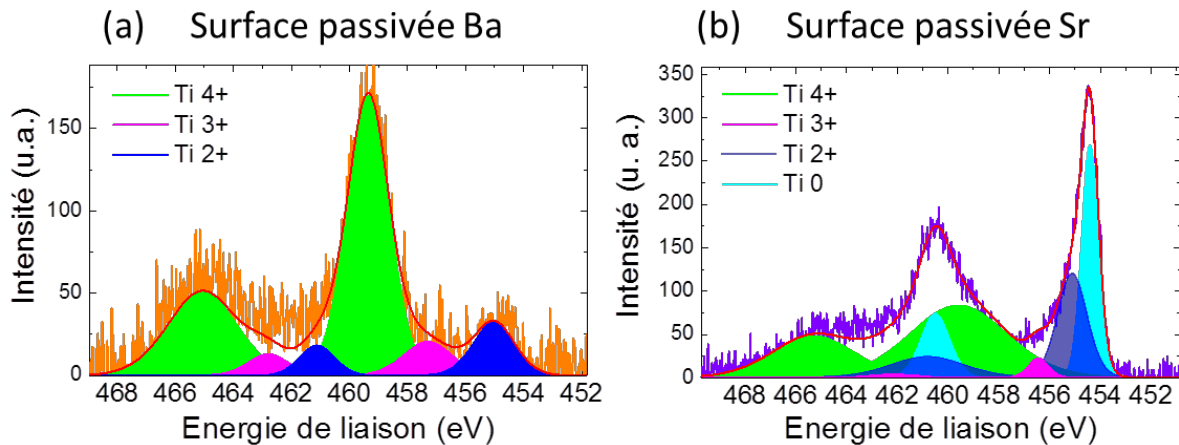


Figure V-30. Comparaison des spectres XPS Ti 2p des substrats Si_{0,8}Ge_{0,2} passivés avec du baryum (a) et strontium (b) après la croissance de 2 monocouches de BaTiO₃ (étape 5).

L'échantillon passivé Sr présente une composante supplémentaire (composante Ti⁰) par rapport à l'échantillon passivé Ba. Cette composante traduit la présence de titane non oxydé qu'on ne retrouve pas chez l'échantillon passivé Ba.

La sous-oxydation du titane pour l'échantillon passivé Sr traduit d'une oxydation préférentielle de l'interface au détriment du titane. Cela pourrait aussi témoigner d'un rapport stœchiométrique Ba/Ti trop faible c'est-à-dire trop riche en Ti. Cette dernière hypothèse semble peu probable puisque le rapport Ba/Ti utilisé donne lieu à une couche cristalline sur le substrat préparé avec du baryum ainsi que sur SrTiO₃/Si.

➤ Etape 6 : Croissance de 10 monocouches de BaTiO₃

Les images RHEED obtenues après cette étape indiquent une couche amorphe dans le cas de la surface passivée Sr et une couche qui cristallise lorsque la surface est passivée au baryum.

Le pic du silicium devient moins intense car enfoui sous la couche de BaTiO₃. Nous voyons tout de même la présence d'oxyde de silicium (SiO_x et/ou silicates) sur le spectre du Si 2p.

Le spectre O 1s peut se décomposer en 2 pics avec une composante principale et une composante secondaire très faible par rapport à la première. La composante principale, attribuée à BaTiO₃, est située quasiment à la même position qu'à l'étape précédente (531.1

eV et 531.3 eV pour la surface passivée Ba et celle passivée Sr respectivement). La composante secondaire est attribuée aux liaisons Si-O présentes à l'interface et qui deviennent de moins en moins visibles à mesure que la couche de BaTiO₃ croît.

Concernant le Ti 2p, les spectres des deux échantillons tendent à se superposer. A mesure que la couche devient plus épaisse, le titane est oxydé préférentiellement par rapport à l'interface, qui devient plus enfouie.

➤ Etape 7 : Oxydation plasma (passivation Ba)

Nous observons après cette étape, un décalage du doublet Ba 3d_{5/2}-3d_{3/2} de -0.4 eV. Le pic d'oxygène (pic principal) est également décalé de -0.3 eV. Quant au titane, il se trouve entièrement sous la forme TiO₂.

Cette étape améliore l'oxydation du titane et du baryum, qui se traduit par un décalage des pics vers les plus basses énergies pour le baryum et la disparition des sous-oxydes de titane au profit de TiO₂. En revanche, le spectre du Si 2p ne nous permet pas d'évaluer l'impact de l'oxydation plasma sur l'interface.

L'étude XPS nous a permis d'identifier les principales différences entre les deux échantillons et l'origine de l'obtention d'un film amorphe dès les premiers stades de la croissance dans le cas de l'échantillon passivé Sr. En effet, le spectre du Ti 2p a permis de mettre en lumière la présence de titane non oxydé pour l'échantillon passivé Sr. Même si le titane se réoxyde par la suite lors de la poursuite de croissance du film, nous comprenons que la clé pour obtenir un film cristallin est d'oxyder le titane dès le début de la croissance. La sous-oxydation du titane traduit une oxydation préférentielle de l'interface pour former un silicate amorphe lors du dépôt du film, au détriment du titane dont une partie reste à l'état métallique en début de croissance. Contrairement à un substrat de silicium pur, la présence d'une demi-monocouche de strontium à l'interface n'est pas suffisante pour protéger le substrat de Si_{0.8}Ge_{0.2} de l'oxydation. En effet, la présence de germanium a pour effet de catalyser l'oxydation du silicium.

Dans le cas du baryum, on constate également une oxydation de l'interface du Si_{0.8}Ge_{0.2}. Toutefois, la présence d'un silicate de baryum cristallin Ba₂SiO₄ à l'interface sert de couche tampon pour l'épitaxie de BaTiO₃ dans la direction de croissance (112).

V. Conclusions

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la croissance de BaTiO₃ sur des substrats de SiGe contraints sur silicium, fournis par IBM. Nous avons constaté que ces substrats sont très sensibles à l'oxydation (la présence de germanium catalyse la formation d'oxyde de silicium) et que la croissance des pérovskites SrTiO₃ et BaTiO₃ est plus complexe que sur Si pur. Nous avons étudié deux compositions nominales de films de Si_{1-x}Ge_x : $x=0.75$ et $x=0.20$.

Les substrats donnés à 75% de germanium (en réalité 71% de Ge d'après l'analyse XRD) se sont révélés instables en température. Bien que la couche de 3 nm soit contrainte au silicium à la température ambiante, un chauffage à haute température induit une relaxation partielle des contraintes et la formation de défauts en surface de la couche. Nous avons alors concentré notre travail sur des substrats moins riches en germanium, plus stables.

Les substrats donnés à 20% de germanium (en réalité ~ 18% d'après l'analyse XRD) sont stables en température, ce qui permet d'envisager la croissance d'oxydes cristallins. La composition en germanium étant assez faible, nous avons utilisé, dans un premier temps, les mêmes conditions de croissance que sur une surface de Si. Cependant, la croissance s'est révélée plus complexe sur Si_{0.8}Ge_{0.2}, notamment parce que la présence de germanium (même en faible quantité) catalyse la formation d'oxyde de silicium dans les conditions de croissance utilisées.

La préparation de la surface est une étape clé pour l'obtention de films cristallins. Nous avons testé deux types de passivation pour préparer la surface : une passivation Sr, comme classiquement utilisé sur Si, et une passivation Ba.

Pour la surface Ba, nous avons observé, une reconstruction différente de celle usuellement obtenus avec Sr (surface reconstruite (2x1)). Cette reconstruction est en fait la signature d'un silicate cristallin qui se forme par la réaction du baryum avec SiO₂ à haute température. Lorsque BaTiO₃ est directement élaboré sur cette surface, nous obtenons un film orienté (112) d'après les mesures XRD et les images TEM. Les images TEM montrent que l'épitaxie directe de BaTiO₃ sur Si_{0.8}Ge_{0.2} est réalisée par l'intermédiaire d'une couche interfaciale cristalline de quelques nm d'épaisseur, identifiée comme étant le silicate cristallin orthorhombique Ba₂SiO₄. Nous avons mis en évidence l'existence de deux orientations du silicate Ba₂SiO₄ dans le plan de SiGe et qui donnent lieu aux deux orientations de BaTiO₃ dans le plan du substrat comme observé par observée par XRD.

En revanche, lorsque le film de BaTiO₃ est élaboré directement sur la surface passivée Sr, le film est amorphe, et cela dès le début de la croissance. L'analyse XPS a révélé une oxydation préférentielle de l'interface (pour former un oxyde SiO_x et/ou un silicate amorphe) au

détriment du titane, dont une partie se trouve à l'état métallique en début de croissance. La surface de Si_{0.8}Ge_{0.2} étant plus sensible à l'oxydation qu'un substrat de Si classique, la passivation Sr, se révèle inefficace pour empêcher l'oxydation.

Afin d'obtenir une couche de BaTiO₃ (ou SrTiO₃) épitaxiée selon la direction (001), il faut alors réfléchir à une autre stratégie permettant de protéger l'interface efficacement tout en favorisant une croissance de BaTiO₃ (001).

La croissance de BaTiO₃ sur le substrat Si_{0.8}Ge_{0.2} a conduit à des résultats originaux qu'il serait intéressant d'explorer. Notamment il serait intéressant de rajouter du strontium à l'interface avant de réaliser la croissance de SrTiO₃ (ou BaTiO₃). Nous pourrions en effet former un silicate de Sr cristallin comme c'est le cas avec le baryum. Nous pourrions également envisager la croissance de SrTiO₃ sur un substrat passivé Ba afin de vérifier la cristallinité et l'orientation du film.

VI. Références bibliographiques

- [1] S. Datta, J. Brask, G. Dewey, M. Doczy, B. Doyle, B. Jin, J. Kavalieros, M. Metz, A. Majumdar, M. Radosavljevic, R. Chau, "Advanced Si and SiGe Strained Channel NMOS and PMOS Transistors with High-K/Metal-Gate Stack", Bipolar/BiCMOS Circuits and Technology, 2004. Proceedings of the 2004 Meeting, 194-197 (2004)
- [2] O. M. Alatise, S. H. Olsen, N. E. B. Cowern, A. G. O'Neill, P. Majhi, "Performance Enhancements in Scaled Strained-SiGe pMOSFETs HfSiO_x / TiSiN Gate Stacks", IEEE Transactions on Electron Devices 56, 2277 (2009).
- [3] J.P. Dismukes, L. Ekstrom and R.J. Paff, "Lattice parameter and density in germanium-silicon alloys" Journal of Physical Chemistry 68, 3021, (1964)
- [4] Ioffe Phisico-Technical Institute, "Silicon Germanium: Lattice constant". En ligne <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/SiGe/thermal.html>.
- [5] J. D. Cressler, "The Silicon Heterostructure Handbook: Materials, Fabrication, Devices, Circuits, and Applications of SiGe and Si Strained-Layer Epitaxy", CRC Press, New York (2005).
- [6] Y. Bogumilowicz, "Épitaxie et gravure d'hétérostructure Si/Si_{1-x}Ge_x pour applications dans les technologies MOS", thèse de l'Ecole Centrale de Lyon (2005).
- [7] P. M. Mooney, J. L. Jordan-Sweet, J. O. Chu, F. K. LeGoues, "Evolution of strain relaxation in step-graded SiGe/Si structures", Appl. Phys. Lett. 66, 3642 (1995).
- [8] P.M. Mooney, "Strain relaxation and dislocations in SiGe/Si structures", Materials Science and Engineering R17, 105 (1996).
- [9] E.A. Fitzgerald, Y.-H. Xie, D. Monroe, P.J. Silverman, J.M. Kuo, A.R. Kortan, F.A. Thiel, B.E. Weir, "Relaxed Ge_xSi_{1-x} structures for III-V integration with Si and high mobility two-dimensional electron gas in Si", Journal of Vacuum Science Technology B 10, 1807 (1992).
- [10] D.W. Greve, "Growth of epitaxial germanium-silicon heterostructures by chemical vapour deposition", Materials Science and Engineering B 18, p. 22 (1992).
- [11] J.M. Matthews, A.E. Blakeslee, "Defects in epitaxial multilayers: III. Preparation of almost perfect multilayers", Journal of Crystal Growth 32, 265 (1976).

- [12] J.C. Bean, L.C. Feldman, A.T. Fiory, S. Nakahara, I.K. Robinson, "GexSi1-x/Si strained-layer superlattice grown by molecular beam epitaxy", *Journal of Vacuum Science and Technology A* 2, 436 (1984).
- [13] R. A. McKee, F. J. Walker, M. F. Chisholm, "Physical structure and inversion charge at a semiconductor interface with a crystalline oxide", *Science* 293, 468 (2001).
- [14] K. D. Fredrickson, P. Ponath, A. B. Posadas, M. R. McCartney, T. Aoki, D. J. Smith, A. A. Demkov, "Atomic and electronic structure of the ferroelectric BaTiO₃/Ge(001) interface", *Appl. Phys. Lett.* 104, 242908 (2014).
- [15] P. Ponath, K. Fredrickson, A. B. Posadas, Y. Ren, X. Wu, R. K. Vasudevan, M. B. Okatan, S. Jesse, T. Aoki, M. R. McCartney, D. J. Smith, S. V. Kalinin, K. Lai, A. A. Demkov, "Carrier density modulation in a germanium heterostructure by ferroelectric switching", *Nat. Commun.* 6, 6067 (2015).
- [16] P. J. Wang, M. S. Goorsky, B. S. Meyerson, F. K. LeGoues, M. J. Tejwani, "Characterization of Si/SiGe strained - layer superlattices grown by ultrahigh vacuum/chemical vapor deposition technique", *Appl. Phys. Lett.* 59, 814 (1991).
- [17] G. Hollinger, F. J. Himpsel, "Probing the transition layer at the SiO₂ - Si interface using core level photoemission", *Appl. Phys. Lett.* 44, 93 (1984).
- [18] F. K. LeGoues, R. Rosenberg, T. Nguyen, F. Himpsel, and B. S. Meyerson, "Oxidation studies of SiGe", *J. Appl. Phys.* 65, 1724 (1989).
- [19] H. K. Liou, P. Mei, U. Gennser, E. S. Yang, "Effects of Ge concentration on SiGe oxidation behavior", *Applied Physics Letters* 59, 1200 (1991) .
- [20] J. Eugène, F. K. LeGoues, V. P. Kesan, S. S. Iyer, F. M. d'Heurle, "Diffusion versus oxidation rates in silicon-germanium alloys", *Applied Physics Letters* 59, 78 (1991)
- [21] V. Craciun, I. W. Boyd, A. H. Reader, W. J. Kersten, F. J. G. Hakkens, P. H. Oosting, D. E. W. Vandenhoudt, "Microstructure of oxidized layers formed by the low-temperature ultraviolet-assisted dry oxidation of strained Si_{0.8}Ge_{0.2} layers on Si", *J. Appl. Phys.* 75, 1972 (1994).
- [22] P.E. Hellberg, S. L. Zhang, F. M. d'Heurle, C. S. Petersson, "Oxidation of silicon-germanium alloys. I. An experimental study", *Journal of Applied Physics* 82, 5773 (1997).
- [23] S.N. Dedyulin, L.V. Goncharova, "Thermal oxidation of Ge-implanted Si: Role of defects" *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 272, 334 (2012).
- [24] E. Long, A. Azarov, F. Kløw, A. Galeckas, A. Y. Kuznetsov, S. Diplas, "Ge redistribution in SiO₂/SiGe structures under thermal oxidation: Dynamics and predictions", *J. Appl. Phys.* 111, 024308 (2012).
- [25] D. C. Paine, C. Caragianis, and A. F. Schwartzman, "Oxidation of Si_{1-x}Ge_x alloys at atmospheric and elevated pressure", *J. Appl. Phys.* 70, 5076 (1991).
- [26] M. K. Bera, S. Chakraborty, R. Das, G. K. Dalapati, S. Chattopadhyay, S. K. Samanta, W. J. Yoo, A. K. Chakraborty, Y. Butenko, L. Siller, M. R. C. Hunt, S. Saha, and C. K. Maiti, "Rapid thermal oxidation of Ge-rich Si_{1-x}Ge_x heterolayers", *J. Vac. Sci. Technol. A* 24, 84 (2006).
- [27] B. Xie, G. Montano-Miranda, C.C. Finstad, A. J. Muscat, "Native oxide removal from SiGe using mixtures of HF and water delivered by aqueous, gas, and supercritical CO₂ processes", *Materials Science in Semiconductor Processing* 8, 231 (2005).
- [28] S. J. Kilpatrick, R. J. Jaccodine, P. E. Thompson, "Experimental study of the oxidation of silicon germanium alloys", *J. Appl. Phys.* 93, 4896 (2003).
- [29] I. M. Lee, C. G. Takoudis, "Analysis and characterization of native oxide growth on epitaxial Si_{1-x}Ge_x films after a chemical clean", *J. Vac. Sci. Technol. A* 15, 3154 (1997).
- [30] R. J. Jaccodine, S. J. Kilpatrick, "Initial oxidation of SiGe alloy materials : The use of sub- bonded states as an indicator of the interfacial processes", *Proc. Electrochem. Soc.* 2005-05, 542 (2005).
- [31] M. Mukhopadhyay, S. K. Ray, C. K. Maiti, D. K. Nayak, Y. Shiraki, "Electrical properties of oxides grown on strained SiGe layer at low temperatures in a microwave oxygen plasma", *Applied Physics Letters* 65, 895 (1994).
- [32] S. J. Kilpatrick, R. J. Jaccodine, and P. E. Thompson, "A diffusional model for the oxidation behavior of Si_{1-x}Ge_x alloys", *J. Appl. Phys.* 81, 8018 (1997).

- [33] J. M. Madsen, Z. Cui, C. G. Takoudis, "Low temperature oxidation of SiGe in ozone: Ultrathin oxides", *Journal of Applied Physics* 87, 2046 (2000).
- [34] D. Ali, C. J. K. Richardson, "Reflection high-energy electron diffraction evaluation of thermal deoxidation of chemically cleaned Si, SiGe, and Ge layers for solid-source molecular beam epitaxy", *Journal of Vacuum Science & Technology A* 30, 061405 (2012)
- [35] P. W. Loscutoff, S. F. Bent, "Reactivity of the germanium surface: Chemical Passivation and Functionalization", *Annu. Rev. Phys. Chem.* 57, 467 (2006).
- [36] A. Cattoni, R. Bertacco, M. Riva, M. Cantoni, F. Ciccacci, H. Von Kanel, G.J. Norga, "Effect of Ba termination layer on chemical and electrical passivation of Ge (100) surfaces ", *Materials Science in Semiconductor Processing* 9, 701 (2006).
- [37] S. Islam, K. R. Hofmann, A. Feldhoff, H. Pfnür, "Structural, Dielectric, and Interface Properties of Crystalline Barium Silicate Films on Si(100): A Robust High- κ Material", *Phys. Rev. Appl.* 5, 054006 (2016).
- [38] D. P. Norton, C. Park, Y. E. Lee, J. D. Budai, "Strontium silicide termination and silicate epitaxy on (001) Si", *J. Vac. Sci. Technol. B* 20, 257 (2002).
- [39] T. Genevès, B. Domenichini, L. Imhoff, V. Potin, O. Heintz, P.M. Peterlé, S. Bourgeois, "Elaboration and characterization of barium silicate thin films", *Micron* 39, 1145 (2008).
- [40] S. Bender, R. Franke, E. Hartmann, V. Lansmann, M. Jansen, J. Hormes, "X-ray absorption and photoemission electron spectroscopic investigation of crystalline and amorphous barium silicates", *Journal of Non-Crystalline Solids* 298, 99 (2002).
- [41] D. Muller-Sajak, S. Islam, H. Pfnür, K. R. Hofmann, "Temperature stability of ultra-thin mixed BaSr-oxide layers and their transformation", *Nanotechnology* 23, 305202 (2012).
- [42] Q.X. Su, T.A. Rabson, M. Robert, J.X.Z. Xiong, S.C. Moss, "Growth of (211) BaTiO₃ thin films on Pt-coated Si(100) substrates by radio frequency magnetron sputtering", *Thin Solid Films* 305, 227 (1997).
- [43] J. Barthel, Dr. Probe – STEM simulation software, <http://www.er-c.org/barthel/drprobe/>, (2016).
- [44] L. T. Hudson, R. L. Kurtz, S. W. Robey, "Photoelectron spectroscopic study of the valence and core-level electronic structure of BaTiO₃", *Phys. Rev. B* 47, 1174 (1993).

Chapitre VI:

Vers l'intégration dans des dispositifs

I. Intégration de BaTiO₃ dans des capacités	198
I.1. Présentation des structures capacitives	198
I.2. Réalisation expérimentale des structures capacitives	202
I.3. Caractérisation microstructurale des structures capacitives	206
I.4. Caractérisations électriques des structures capacitives préparées	207
I.5. Etude d'une structure capacitive ferroélectrique avec BaTiO ₃ amorphe	211
II. Intégration de BaTiO₃ dans des transistors à effet de champ	228
III.1. Présentation de la structure des transistors	228
III.2. Réalisation expérimentale des transistors	229
III. Conclusions et perspectives	237
IV. Références bibliographiques	238

Un des objectifs du travail réalisé pendant la thèse est l'intégration de BaTiO₃ dans des dispositifs à effet de champ ferroélectriques (Fe-FETs), en particulier pour des applications en logique basse consommation. Notons qu'un transistor Fe-FET peut également être utilisé comme mémoire [1]; il est alors nécessaire de développer une ingénierie particulière de l'empilement (avec insertion d'un diélectrique à l'interface avec le silicium et le ferroélectrique) afin d'améliorer les propriétés de rétention [2]. Ce n'est pas l'objet de notre travail. Nous nous sommes intéressés à l'intégration de BaTiO₃ dans des transistors dans l'optique d'obtenir des dispositifs à faible consommation, c'est à dire pouvant travailler à des tensions de ~0.1 V au lieu de 1 V typiquement. En 2008, S. Salahuddin et S. Datta ont proposé que l'insertion d'un ferroélectrique comme oxyde de grille permettrait de diminuer la pente sous le seuil du transistor FET [3]. Si l'épaisseur du ferroélectrique est correctement équilibrée avec celle du diélectrique en série (incluant la contribution du silicium), le ferroélectrique présenterait alors un état de capacitance négative, contribuant ainsi à une augmentation de la capacité totale de l'empilement de grille, sans hystérésis. En conséquence, une petite tension de grille conduirait à une forte augmentation de la capacité (effet d'amplification interne), permettant ainsi d'opérer à faible tension d'alimentation [3],[4]. La conception du Fe-FET a été proposée en 1957 par les laboratoires Bell [5], mais la réalisation pratique de dispositifs à effet de champ ferroélectrique s'est heurtée à la difficulté d'obtenir une interface ferroélectrique/semi-conducteur de bonne qualité électrique. L'épitaxie directe d'un oxyde perovskite sur silicium est maintenant possible. Cependant, outre la difficulté déjà mentionnée au cours de ce travail d'obtenir une polarisation ferroélectrique perpendiculaire au canal semi-conducteur, l'intégration technologique d'oxydes complexes dans des filières CMOS n'est pas réalisée et demanderait un effort de développement important de la part des industriels. Les principaux verrous sont notamment i) la conservation de l'intégrité de l'oxyde complexe pendant la fabrication du dispositif, en particulier pendant les étapes réalisées à haute température, ou ii) le développement d'une voie d'intégration basse température, iii) le contrôle de la gravure de l'oxyde complexe.

Dans les chapitres précédents, nous avons montré que, par un fin contrôle des conditions de croissance, nous pouvons obtenir des couches ferroélectriques de BaTiO₃ épitaxiées sur silicium et une interface propre grâce à l'utilisation d'une couche tampon de SrTiO₃, malgré la présence d'une couche interfaciale plus ou moins épaisse de SiO₂.

Je présente dans ce chapitre l'intégration de couches de BaTiO₃ dans des structures capacitives et dans des transistors. Cette étude a été réalisée en collaboration avec le centre de recherche IBM T.J. Watson à Yorktown Heights (NY, USA) dans le cadre d'un *Joint Study Agreement* entre l'INL et IBM. J'ai passé trois mois, en fin de thèse (28 Juillet – 30 Octobre

2015), pour réaliser le travail décrit dans ce chapitre. Avant mon départ, j'ai effectué les dépôts de BaTiO₃ à l'INL sur les substrats pré-structurés fournis par IBM et j'ai ensuite travaillé à la réalisation des capacités et à leur caractérisation chez IBM. Avec la même démarche, j'ai également démarré l'intégration de BaTiO₃ dans des transistors. La fabrication classique d'un transistor (appelé « *gate first* ») nécessite d'utiliser une température de l'ordre de 1000°C lors de l'étape de recuit d'activation des dopants du drain et de la source du transistor, étape néfaste pour la couche de BaTiO₃ qui ne résiste pas à une température si élevée. Dans le cadre de ce travail, nous avons opté pour un procédé « *gate-last* » (ou procédé damascène), faisant appel à des substrats pré-structurés, comprenant déjà le drain et la source activés. Ce travail avait été initié par Catherine Dubourdieu lors de son séjour chez IBM. Je décris dans ce manuscrit les étapes nécessaires à la réalisation du transistor une fois le dépôt de BaTiO₃ réalisé sur ces substrats et les difficultés rencontrées, liées aux étapes de lithographie et gravure. Nous avons choisi, pour les dispositifs préparés (capacités et transistors), d'utiliser une électrode supérieure de TiN afin de s'approcher au plus près des conditions d'intégration actuelle de la nanoélectronique.

Pour l'ensemble de ce travail d'intégration, réalisé dans la salle blanche « industrielle » de Yorktown Heights, dont les substrats traités font 200 mm de diamètre, nous avons dû adapter chaque étape en tenant compte de la taille réduite de nos échantillons.

I. Intégration de BaTiO₃ dans des capacités

I.1. Présentation des structures capacitives

Nous avons réalisé, dans un premier temps, une étude sur l'intégration de nos films dans des structures capacitives de type MOS en utilisant des substrats structurés fournis par IBM. Cette étude est un premier pas vers l'intégration, plus complexe, dans des dispositifs à effet de champ.

Les substrats fournis par IBM, de taille 8 pouces (diamètre de 200 mm), sont des plaques (*wafers*) de silicium de type p, recouvertes de 330 nm de silice. Les substrats ont été structurés chez IBM par lithographie optique et gravure humide du SiO₂. Le masque utilisé permet de graver des cavités carrées de différentes tailles (5x5 µm², 10x10 µm², 20x20 µm², 30x30 µm², 50x50 µm², 75x75 µm², 100x100 µm²), qui constitueront les futures capacités. Une couche protectrice de silice d'environ 30 nm est ensuite redéposée afin de protéger la zone active (cavité). Il sera nécessaire d'éliminer cette couche avant d'effectuer le dépôt MBE.

En Figure VI-1 nous montrons la photo d'une plaque 8" pré-structurée et un agrandissement permettant de visualiser les dies de capacités (un die est une zone comprenant des séries de capacités de tailles différentes, répétée sur l'ensemble de la plaque).

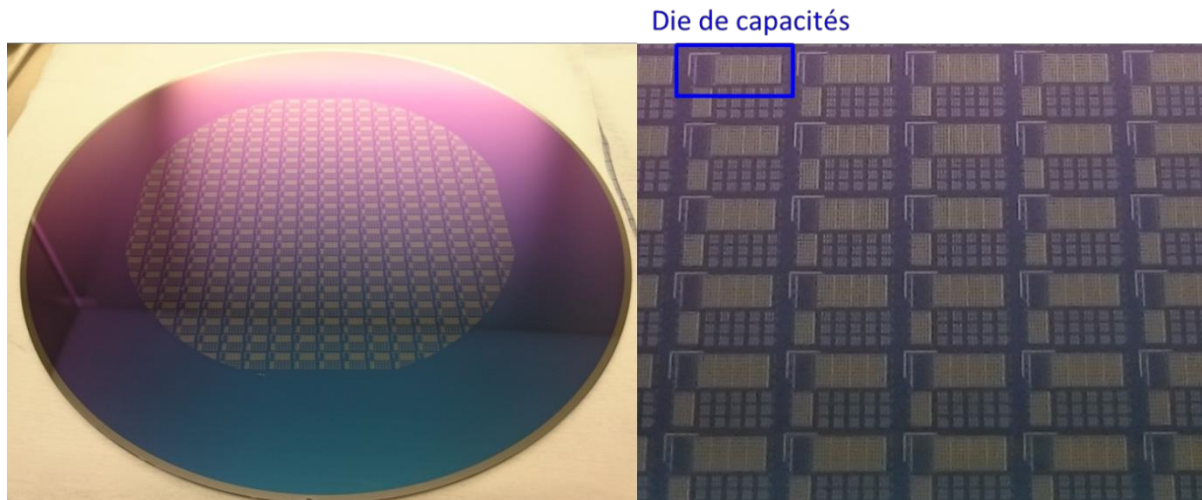


Figure VI-1. à gauche : Plaque 8" pré-structurée, fournie par IBM - à droite : zoom sur les dies de capacités.

En clivant cette plaque 8" en échantillons de taille compatible avec notre bâti MBE à l'INL ($2.5 \times 3 \text{ cm}^2$ - environ 12 dies par échantillon), nous avons ainsi un grand nombre de substrats pré-structurés et identiques à disposition. Différents dépôts ont été réalisés sur ces substrats en faisant varier les épaisseurs de la couche tampon de SrTiO_3 et de la couche de BaTiO_3 . Le dépôt et la structuration de l'électrode métallique TiN (épaisseur de 20 nm) ont ensuite été réalisés chez IBM. Après le dépôt de l'électrode TiN par pulvérisation cathodique, la structuration des capacités a été effectuée par lithographie optique et gravure humide à l'aide d'un masque conçu par IBM pour l'étude de petits échantillons. Les différentes étapes de la fabrication des capacités sont schématisées sur la Figure VI-2 et sont détaillées plus loin.

Chaque die contient 7 colonnes correspondant aux 7 tailles de capacités et chaque colonne contient 13 dispositifs pour une même taille. Des pads de mesure déportés de $78 \times 78 \text{ }\mu\text{m}^2$ sont associés à chaque capacité. Ils permettent de mesurer des capacités de taille relativement faible ($5 \times 5 \text{ }\mu\text{m}^2$), ce qui ne serait pas possible en allant prendre un contact direct sur l'électrode avec une pointe. De plus, lorsque la pointe est placée directement sur la zone de mesure, il y a le risque d'endommager la couche de BaTiO_3 si le contact est trop fort. Nous montrons sur la Figure VI-3 la structure finale en coupe et vue de dessus avec les différentes tailles de capacités présentes au sein du die.

Afin d'évaluer la capacité parasitique du système C_{pad} , un pad similaire mais ne contenant pas la zone active a également été déposé sur une structure située juste en dessous de chaque capacité active comme cela est représenté sur la Figure VI-4.

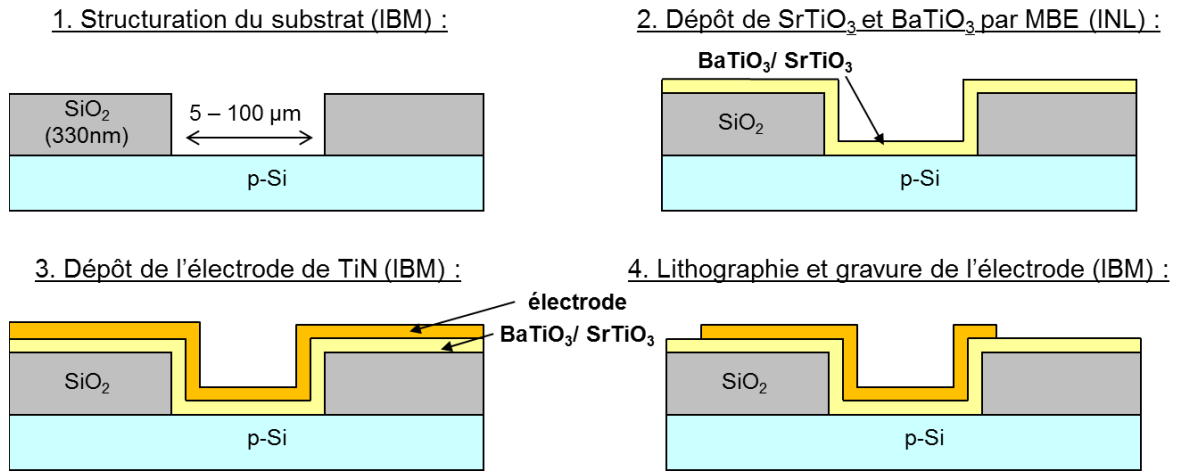


Figure VI-2. Schéma représentant les différentes étapes de l'élaboration des capacités.

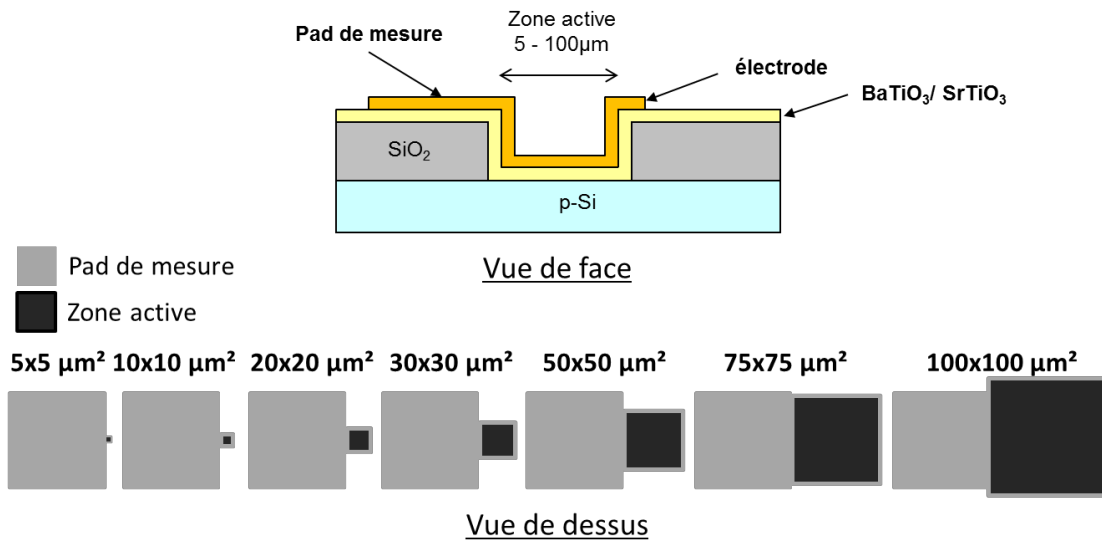


Figure VI-3. Schémas représentant les vues de face (coupe) et de dessus des capacités.

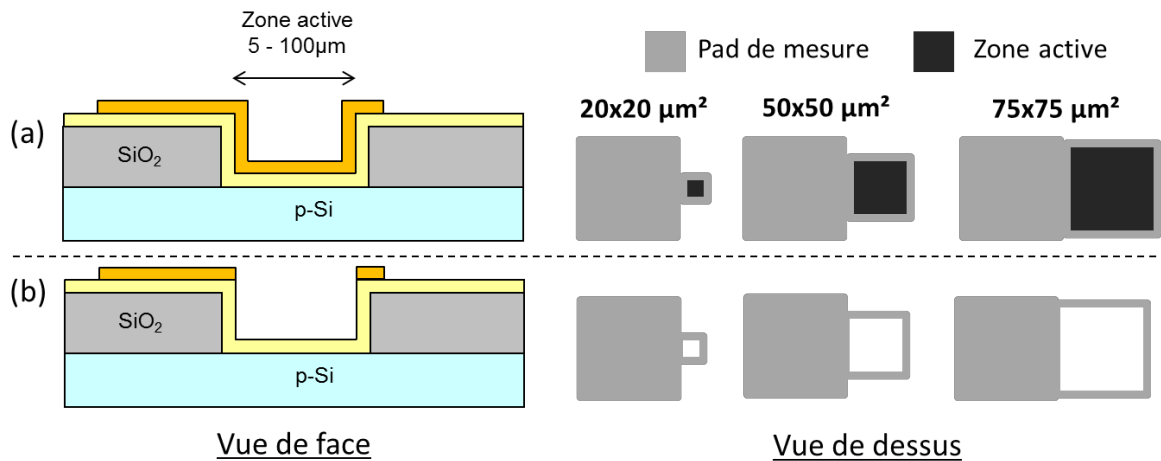


Figure VI-4 (a) Schéma des capacités actives (b) Structure sans électrode dans la zone active permettant d'évaluer la capacité parasitaire C_{pad} du système.

Dans les capacités actives, les capacités du pad C_{pad} et de la zone active C_{act} sont en parallèles et la capacité totale C_{TOT} correspond à la somme de ces deux capacités.

$$C_{TOT} = C_{act} + C_{pad}$$

La valeur de C_{pad} est relativement faible. En effet, l'épaisseur de BaTiO₃ (entre 4 et 40 nm) étant bien inférieure à celle du SiO₂ (330nm) on peut considérer que :

$$C_{pad} \approx \frac{\epsilon_0 \epsilon_{rSiO_2} S}{t_{SiO_2}}$$

Avec ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide ($\epsilon_0=8.85 \times 10^{-12}$ F.m⁻¹), ϵ_{rSiO_2} la constante diélectrique de SiO₂ ($\epsilon_{rSiO_2}=3.9$), t_{SiO_2} l'épaisseur de SiO₂ ($t_{SiO_2}=330$ nm) et S la surface avec $S=78 \times 78 \mu\text{m}^2 + \delta$, δ représentant la surface du contour de la zone active, on obtient :

$$C_{pad} \approx 6.4 \times 10^{-13} \text{F} + \delta$$

Nous reportons dans le Tableau VI-1 ci-dessous les valeurs de C_{pad} mesurées pour un de nos échantillons (échantillon #6) ainsi que celle de C_{pad} et C_{TOT} rapportées à la surface de la zone active.

Taille de la capacité (μm^2)	5x5	10x10	20x20	30x30	50x50	75x75
C_{pad} max ($\times 10^{-13}$ F)	6.35	6.67	7.05	7.38	7.88	8.44
C_{pad} max/surface ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	2.50	0.67	0.18	0.08	0.03	0.01
C_{TOT} max/surface ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	2.95	1.25	0.87	0.80	0.76	0.73

Tableau VI-1. Valeurs de C_{pad} et de C_{TOT} mesurées sur l'échantillon #6.

Nous voyons que les valeurs de C_{pad} /surface sont de plus en plus faibles à mesure que la surface de la zone active augmente. Dans la suite de ce chapitre, nous avons effectué nos mesures sur des capacités de taille 75x75 μm^2 à une fréquence de 100 kHz (sauf indication contraire). Pour cette dimension, la valeur de C_{pad} est négligeable, nous avons donc directement utilisé les valeurs de C_{TOT} .

I.2. Réalisation expérimentale des structures capacitives

I.2.1. Croissance par MBE de BaTiO₃ sur substrats structurés

Six échantillons de BaTiO₃/SrTiO₃ ont été élaborés sur les substrats pré-structurés. Leurs caractéristiques sont rassemblées dans le Tableau VI-2.

Nom de l'échantillon	Nettoyage substrat	Épaisseur de SrTiO ₃ visée	Épaisseur de BaTiO ₃ visée
#1	10s BOE + 3 min O ₃	4 nm	20 nm
#2	30s BOE + 3 min O ₃	4 nm	4 nm
#3	35s BOE+ 3 min O ₃	4 nm	40 nm
#4	35s BOE + 3 min O ₃	1.6 nm	20 nm
#5	35s BOE + 3 min O ₃	4 nm	20 nm
#6	35s BOE + 3 min O ₃	1.6 nm	10 nm

Tableau VI-2. Caractéristiques des échantillons élaborés par MBE sur les substrats pré-structurés

Préalablement au dépôt, les substrats ont été gravés avec une solution de BOE diluée 4 fois dans de l'eau distillée. Le temps de gravure doit être suffisant pour pouvoir éliminer les 30nm de SiO₂ de la zone active au fond des cavités capacitives (la gravure réduit aussi l'épaisseur initiale de 330 nm de SiO₂ séparant chaque cavité). L'échantillon #1 a été gravé 10s mais aucun signal RHEED n'a pu être détecté après l'introduction dans le bâti. Nous avons alors pensé que le temps de gravure n'était pas suffisant pour éliminer tout l'oxyde. C'est pourquoi les échantillons suivants ont été gravés 30 ou 35s. Après la gravure, le substrat est placé à l'ozoneur pendant 3 minutes afin de reformer une couche de SiO₂ « propre » qui sera par la suite éliminée après introduction dans le bâti d'épitaxie en utilisant la méthode de désoxydation au strontium que nous avons décrite dans le chapitre III.

La couche tampon de SrTiO₃ a été déposée à 400°C sous 1x10⁻⁸ Torr d'oxygène tandis que la couche de BaTiO₃ a été élaborée à 500°C sous 1x10⁻⁷ Torr d'oxygène. Différentes épaisseurs de SrTiO₃ et BaTiO₃ ont été déposées comme reporté dans le Tableau VI-2. L'épaisseur indiquée est une estimation, basée sur les vitesses de croissance supposées pour les flux choisis. Après le dépôt de BaTiO₃, les échantillons ont été recuits à 500°C sous 1x10⁻⁵ Torr d'oxygène pendant 40 minutes. Ce type de recuit a été choisi en alternative à l'oxydation plasma en raison d'une panne sur la source plasma au moment de ces expériences. Après le recuit, les échantillons ont été refroidis rapidement (en une dizaine de minutes) sous vide. Comme pour la croissance de SrTiO₃ et BaTiO₃ sur silicium décrite dans les chapitres précédents, la croissance est contrôlée *in situ* par l'intermédiaire du RHEED. Toutefois, nous avons constaté qu'il était beaucoup plus difficile de repérer les raies de diffraction du silicium sur les substrats structurés (Figure VI-5). En effet, la majorité de la surface de

l'échantillon est recouverte d'une couche épaisse (~300 nm) de SiO₂ amorphe. De plus, le faisceau d'électrons étant rasant, les zones actives de silicium sont difficilement accessibles. En conséquence, la croissance a été réalisée à l'aveugle, c'est-à-dire sans le RHEED.

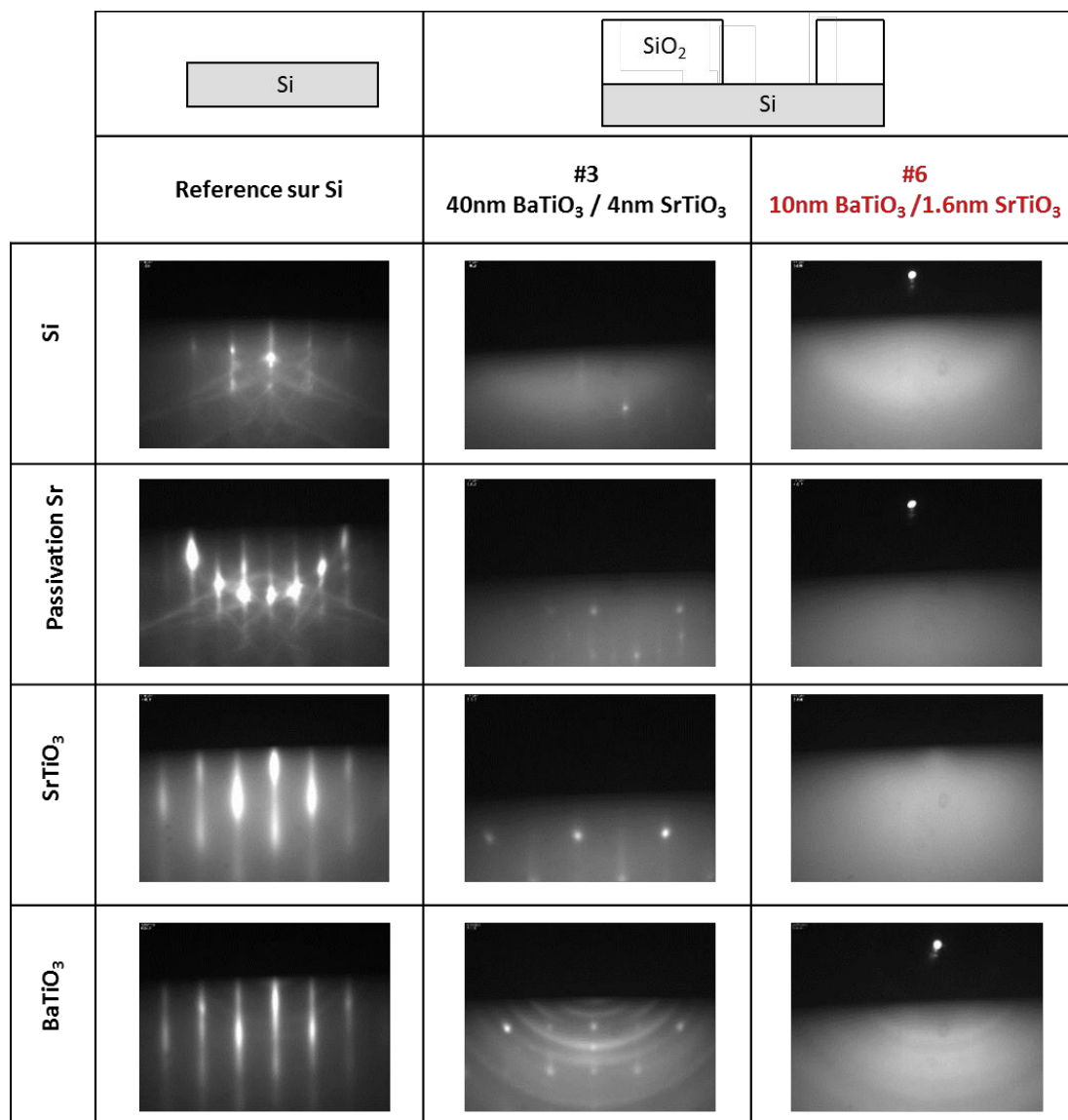


Figure VI-5. Comparaison des images RHEED de la croissance de BaTiO₃/SrTiO₃ sur un substrat de silicium classique et sur un substrat pré-structuré.

L'étape la plus critique est celle de la passivation au strontium pour laquelle les reconstructions RHEED apportent des informations sur l'état de recouvrement au Sr et permettent d'obtenir une surface recouverte par ½ monocouche de Sr, illustrée par une reconstruction 2x1. Pour cette étape, après avoir déposé 2 min de Sr (environ 4 monocouches), les échantillons ont été chauffés à 760°C pendant une trentaine de minutes, temps de recuit pour lequel nous obtenons habituellement une reconstruction 2x1 sur substrat classique de Si. Pour les échantillons #3 et #4, nous avons pu localiser avant le début de la croissance, les spots de diffraction des substrats, très peu intenses, mais

présents. Cela nous a permis de suivre la croissance *in situ*. En revanche pour les autres échantillons, nous n'avons pas pu localiser le substrat et le dépôt a été effectué à l'aveugle comme expliqué précédemment. La Figure VI-5 permet de comparer les images RHEED sur un substrat de silicium classique et sur un substrat structuré pour les différentes étapes de la croissance. Les deux cas de figure que nous venons d'expliquer sont illustrés avec l'échantillon #3 pour lequel nous avons pu localiser le substrat et l'échantillon #6 pour lequel la croissance a été réalisée « à l'aveugle ».

Les images RHEED des échantillons #1, #2, #5 et #6 n'apportent aucune information puisque nous n'avons pas réussi à localiser le substrat et nous ne voyons aucun spot ou raie de diffraction des films déposés. Nous ne savons donc pas si les films sont cristallins. Pour les échantillons #3 et #4, l'azimut du substrat a pu être localisé et la croissance a été suivie *in situ*. Les spots de diffraction observés pendant la croissance de SrTiO_3 et BaTiO_3 témoignent de la cristallinité du film. Après une dizaine de minutes de croissance, nous constatons l'apparition d'anneaux en coexistence avec les raies/spots du film de BaTiO_3 . Ces anneaux peuvent être liés à une désorientation des grains ou encore à un film qui devient polycristallin.

Nous avons effectué des analyses de diffraction des rayons X sur les six films. Nous n'avons pas observé de pic de diffraction de BaTiO_3 sauf pour l'échantillon #3 qui est le plus épais (40 nm). Son diagramme de diffraction est présenté sur la Figure VI-6. Nous pouvons distinguer sur ce diagramme, de petits pics, très peu intenses, qui correspondent aux raies 001 et 002 de $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$. Nous observons également la présence de l'orientation 110, ce qui signifie que la couche n'est pas monocristalline. La faible intensité des pics s'explique par le fait que la majeure partie du film de BaTiO_3 est amorphe puisque déposé sur la silice de 300 nm qui entoure les capacités. Seulement une petite portion de BaTiO_3 est cristalline, dans la zone active ou le silicium est à nu. Pour des épaisseurs plus fines, la résolution de l'appareil ne nous a pas permis d'observer la présence de pics de diffraction.

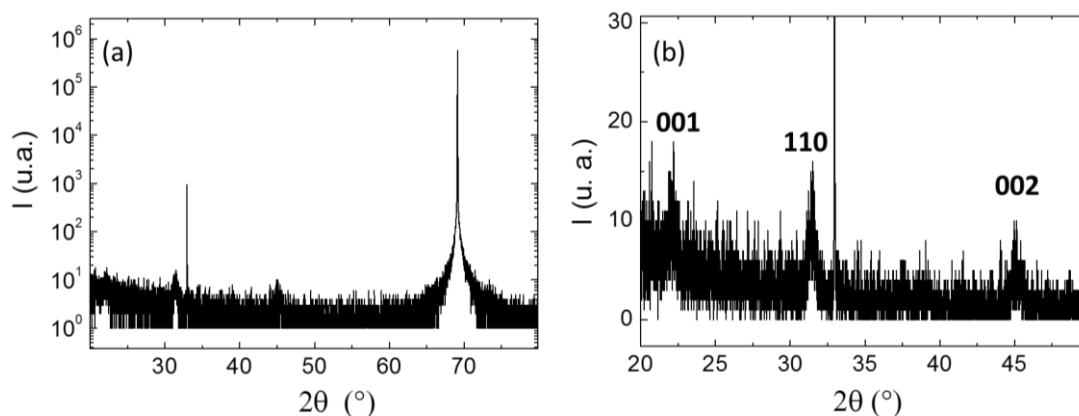


Figure VI-6. (a) Diagramme de diffraction des rayons X hors plan de l'échantillon #3 et (b) zoom sur la région entre 2θ et 50°

1.2.2. Dépôt et gravure de l'électrode de TiN

Les six échantillons préparés (Tableau VI-2) ont été clivés, chacun, en deux morceaux de taille égale (environ 2.5 x 1.5 cm²). Un morceau a été conservé tel quel pour de futures expériences (ou en cas d'échec de la procédure) et l'autre morceau a été utilisé pour le dépôt de l'électrode de TiN. Le choix de l'électrode s'est porté sur ce matériau qui contrairement aux métaux nobles classiquement utilisés pour les dispositifs ferroélectriques (Ir, IrO₂, Pt, Au), est compatible avec les procédés technologiques d'élaboration de type CMOS. En effet, le TiN est classiquement utilisé dans les dispositifs logiques commerciaux « high-k » des générations actuelles de transistors.

Une couche de 20 nm de TiN a été déposée par pulvérisation cathodique (à température ambiante). Nous avons choisi une composition riche en azote afin d'éviter l'effet de piégeage d'oxygène qui peut survenir pour des compositions enrichies en titane [6]-[8]. La couche est polycristalline, de structure colonnaire.

La séquence des étapes du processus de dépôt et de gravure de l'électrode de TiN est schématisée sur la Figure VI-7 ci-dessous.

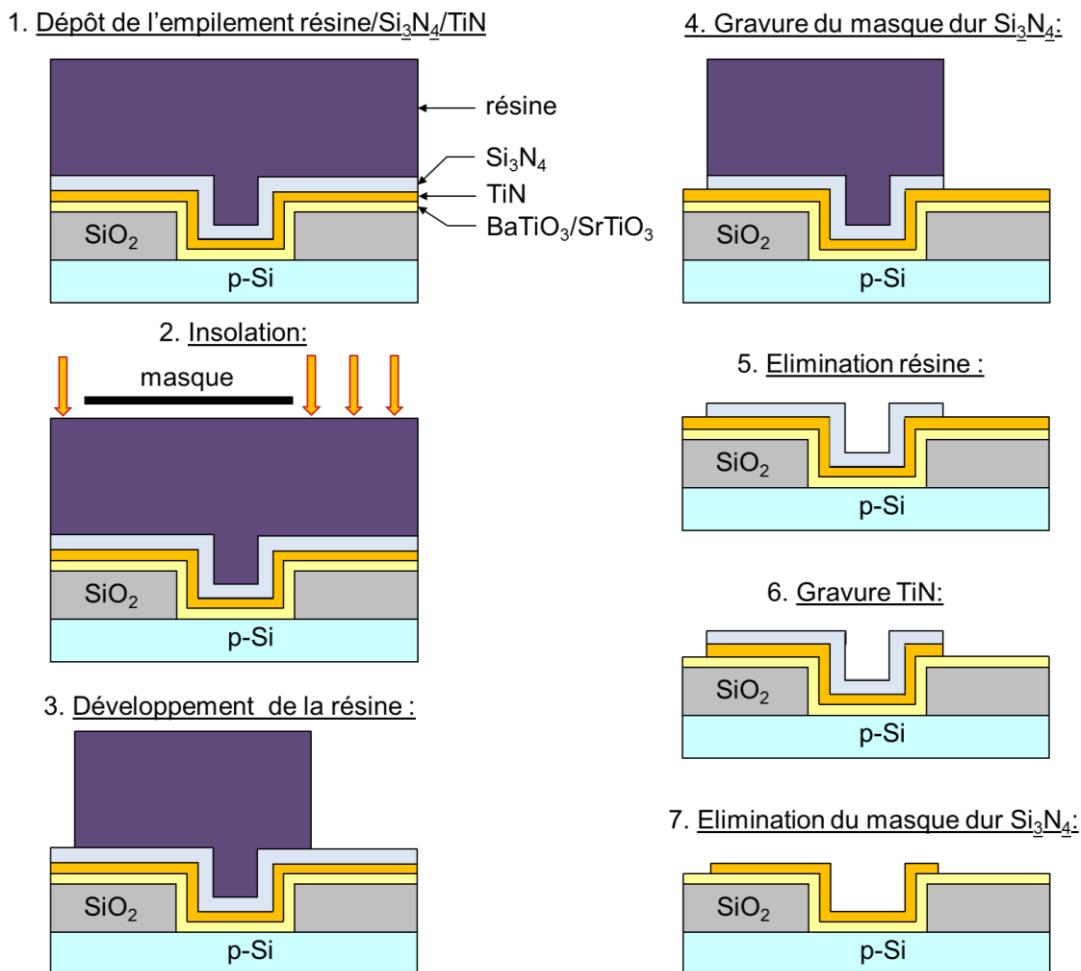


Figure VI-7. Etapes du processus de dépôt et de gravure de l'électrode de TiN.

Afin de graver l'électrode de TiN par voie humide, nous avons déposé un masque dur de 25 nm de Si_3N_4 à 400°C par PECVD puis étalé une couche de 1.3 μm de résine photosensible S1813. Nous avons ensuite effectué la lithographie optique puis la gravure humide de la couche de Si_3N_4 avec une solution de BOE. La couche de résine est ensuite retirée. La gravure humide de TiN est réalisée avec une solution de H_2O_2 . Enfin, le masque dur de Si_3N_4 est éliminé. L'utilisation d'un masque dur est nécessaire car la photorésine est sensible à l'attaque chimique par la solution de H_2O_2 .

Nous avons choisi de ne pas graver BaTiO_3 car cela n'est pas nécessaire dans le cas des capacités et compliquerait le processus.

I.3. Caractérisation microstructurale des structures capacitives

Deux échantillons ont été analysés par TEM chez IBM : l'échantillon #3 qui est le plus épais et pour lequel nous avons obtenu des pics en diffraction X, et l'échantillon #6 qui a donné des résultats intéressants en terme de caractérisations électriques (cf. paragraphe suivant). Les images sont présentées sur la Figure VI-8.

Au vue des images TEM de l'échantillon #3, BaTiO_3 est cristallin avec des grains désorientés les uns par rapport aux autres et une croissance colonnaire. SrTiO_3 semble être amorphe ou très peu cristallisé. On peut noter également la présence d'une couche interfaciale d'oxyde de silicium de l'ordre de 4 nm. Ces observations concordent avec ce que nous avons observé au RHEED et par diffraction X pour cet échantillon, c'est-à-dire une couche de BaTiO_3 cristallisée dans la zone active avec des grains de différentes orientations (002 et 110).

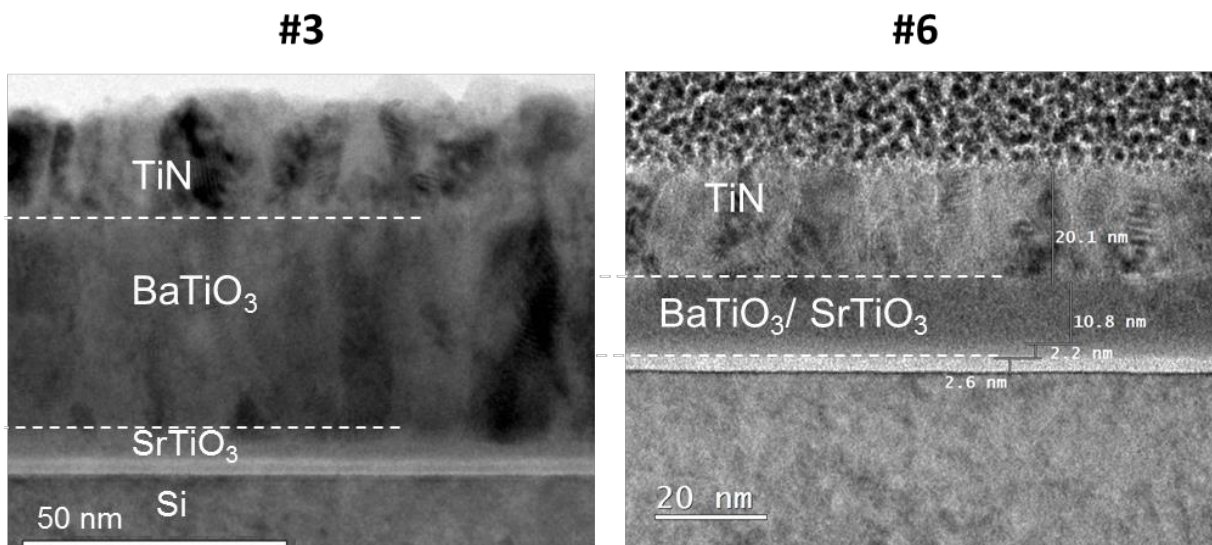


Figure VI-8. Images TEM de la zone active d'une capacité $\text{TiN}/\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ $75 \times 75 \mu\text{m}^2$ pour les échantillons #3 (à gauche) et #6 (à droite).

En revanche, pour l'échantillon #6, nous observons que la couche de BaTiO₃ est amorphe, tout comme celle de SrTiO₃. Nous observons également quelques nano-grains dans la couche de BaTiO₃, à l'interface TiN/BaTiO₃ ce qui laisse penser à une cristallisation post-croissance, lors des étapes de dépôt et structuration de l'électrode (dépôt du masque dur Si₃N₄ à 400°C). Les épaisseurs des couches de BaTiO₃ et de SrTiO₃, de l'ordre de 10.8 et 2.2 nm respectivement, sont proches de celles visées (10 nm pour BaTiO₃ et 1.6 nm pour SrTiO₃). Nous observons également une couche interfaciale de SiO₂ de l'ordre de 2.5 nm. Pour cet échantillon, nous ne disposons pas d'information avec le RHEED et la diffraction X.

Compte tenu de l'absence de contrôle *in situ* RHEED pendant la croissance des oxydes complexes sur les structures capacitives, il est difficile d'interpréter la différence de microstructure obtenue sur ces deux échantillons (dont les épaisseurs à la fois de SrTiO₃ et BaTiO₃ sont par ailleurs significativement différentes).

I.4. Caractérisations électriques des structures capacitives préparées

Une fois les électrodes déposées, j'ai réalisé des mesures capacité-tension (C-V) et courant-tension (I-V) chez IBM en utilisant un banc de caractérisations électriques sous pointes (analyseur Agilent B1500A et RLC-mètre Agilent E4980A). Ce banc est placé à l'intérieur d'une cage de Faraday afin de limiter au maximum les perturbations extérieures. Toutes les mesures présentées dans cette étude ont été réalisées dans l'obscurité. Chaque échantillon est constitué de plusieurs « dies » (6 dies exploitables en général) comme on peut le voir sur la Figure VI-9. Dans un premier temps, nous avons évalué les performances et l'homogénéité de chaque échantillon en mesurant les courbes C-V et I-V des capacités MOS de taille 75x75 μm² de chaque die à une fréquence de 100 kHz. Les courbes sont présentées sur la Figure VI-10 et les caractéristiques des six échantillons sont rassemblées dans le Tableau VI-3.

Ces premières mesures ont révélé des comportements caractéristiques d'une structure MOS mais qui varient de façon importante d'un échantillon à l'autre.



Figure VI-9. Photographie d'un échantillon de taille 2.5x1cm² contenant 6 dies exploitables.

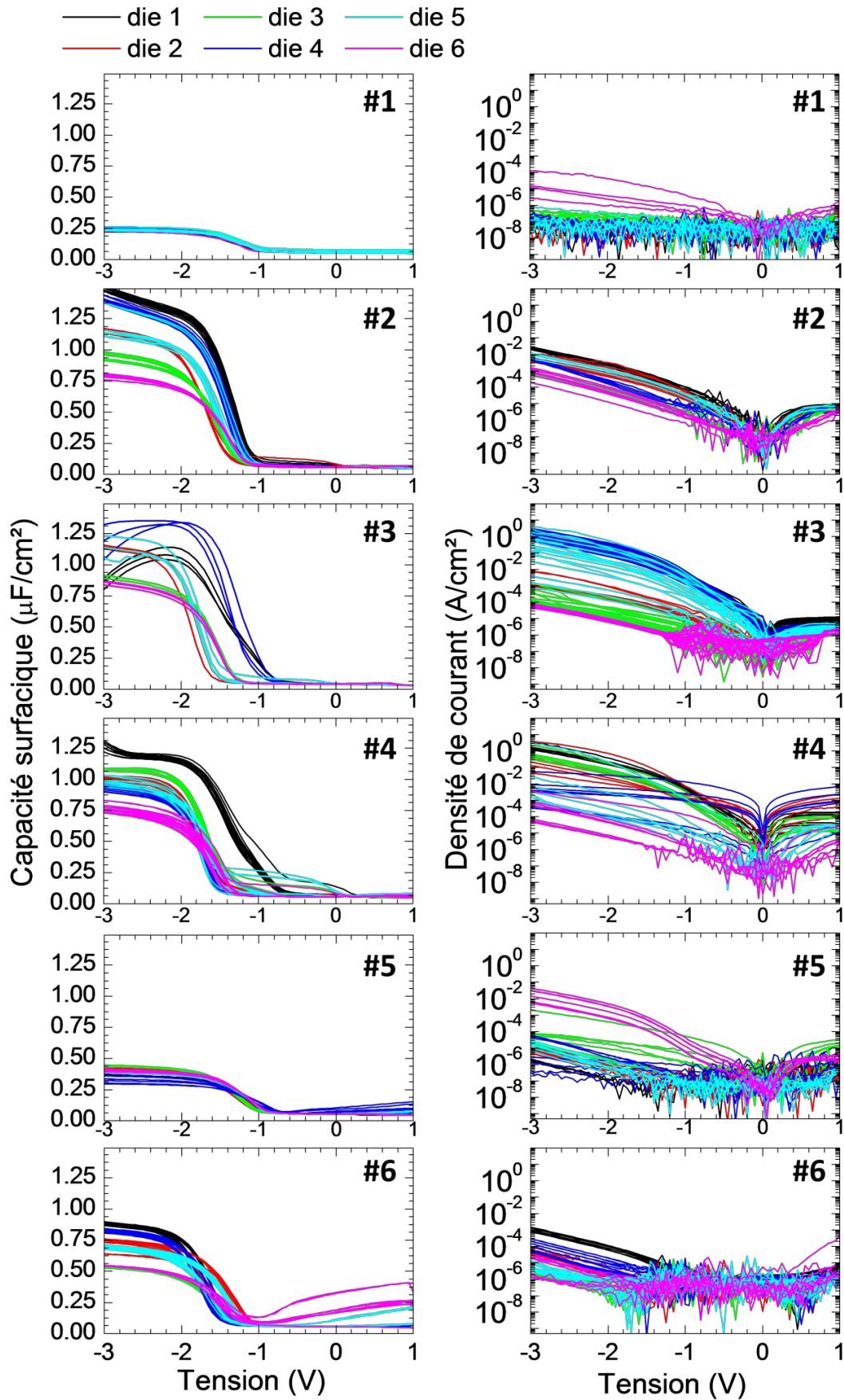


Figure VI-10. Courbes C-V et I-V mesurées à 100kHz des capacités $\text{TiN}/\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ de taille $75 \times 75 \mu\text{m}^2$ mesurées pour les six échantillons.

Echantillon	Nettoyage substrat	Épaisseur de SrTiO ₃ visée	Épaisseur de BaTiO ₃ visée	C à -3V (μF/cm ²)	J à -3V (A/cm ²)	Cycle d'hystérésis
#1	10s BOE	4 nm	20 nm	0.2 - 0.25	1×10^{-8} - 1×10^{-4}	Non
#2	30s BOE	4 nm	4 nm	0.7 - 1.5	1×10^{-4} - 3×10^{-2}	Oui : sens anti-horaire
#3	35s BOE	4 nm	40 nm	0.8 - 1.3	5×10^{-5} - 3	Non
#4	35s BOE	1.6 nm	20 nm	0.7 - 1.2	5×10^{-5} - 3	Très faible : sens horaire
#5	35s BOE	4 nm	20 nm	0.3 - 0.45	2×10^{-7} - 3×10^{-2}	Très faible : sens horaire
#6	35s BOE	1.6 nm	10 nm	0.5 - 0.9	1×10^{-6} - 3×10^{-3}	Oui : sens horaire

Tableau VI-3. Caractéristiques des échantillons et valeurs de capacité et courant surfaciques mesurés.

De façon générale, nous observons une grande disparité au sein d'un même échantillon avec des valeurs de courant qui varient de plusieurs ordres de grandeur d'un die à l'autre, notamment pour les échantillons #3 et #4. Les valeurs de capacité varient également, comme on peut l'observer sur la Figure VI-10. L'ordre de grandeur des capacités (0.2-1.5 μF/cm²) est en adéquation avec ce qui a été précédemment reporté dans la littérature pour des empilements similaires [9],[10]. Ces disparités peuvent provenir d'une inhomogénéité d'épaisseur ou de composition liée au dépôt MBE, phénomène que nous avons déjà observé lors de l'utilisation d'une cellule à effusion de petit diamètre pour évaporer le titane. Pour des raisons techniques, nous avons dû utiliser cette cellule pour les dépôts des structures capacitives, ce qui peut expliquer les disparités de capacité et de courant au sein d'un même échantillon.

Les échantillons #1 et #5 dont les épaisseurs de SrTiO₃ et BaTiO₃ sont identiques présentent des caractéristiques similaires, avec des valeurs de capacités cependant assez différentes, de 0.25 μF/cm² pour l'échantillon #1 et 0.4 μF/cm² pour l'échantillon #5. Nous supposons une couche interfaciale de SiO₂ plus épaisse dans le cas de l'échantillon #1 car la gravure initiale pour enlever le SiO₂ de la zone active a été effectuée avec un temps plus court (10s) ce qui n'est peut-être pas suffisant. L'hypothèse d'une couche plus épaisse de SiO₂ pour l'échantillon #1 est cohérente avec la valeur plus faible de la capacité et des valeurs de densité de courant de fuite plus faibles que celles de l'échantillon #5, de l'ordre de 10⁻⁷ A/cm² en moyenne pour une tension de -3V. L'oxyde de silicium, de par sa faible permittivité diélectrique (3.9), constitue un très bon isolant mais sa présence à l'interface SrTiO₃/Si a

pour effet d'abaisser la valeur de la capacité totale de l'empilement, et ce d'autant plus que son épaisseur est grande.

L'échantillon #2 est le plus fin de la série (environ 4 nm de SrTiO₃ et 4 nm de BaTiO₃), ce qui est cohérent avec la plus forte capacité en accumulation mesurée.

L'échantillon #3 est le plus épais (environ 40 nm), cependant ses propriétés diélectriques sont moins bonnes que l'échantillon #1 et on observe une grande dispersion dans les valeurs de capacités en accumulation. La structure colonnaire (cf. observations TEM – Figure VI-8) conduit à de forts courants de fuite.

Pour les échantillons #4 et #6, nous avons utilisé une couche tampon de SrTiO₃ plus fine (environ 1.6 nm). L'échantillon #4 (environ 20nm de BaTiO₃) apparaît plus inhomogène et plus « fuitieux » que l'échantillon #6 (environ 10nm de BaTiO₃). Au vue des images TEM, l'échantillon #6 est amorphe. Nous ne disposons pas d'images TEM pour l'échantillon #4 mais nous avons observé au RHEED quelques spots de diffraction comme pour l'échantillon #3, laissant penser que la couche de BaTiO₃ pourrait être cristalline dans la zone active. Si tel est le cas, il est probable que des défauts structuraux dans la couche détériorent les propriétés diélectriques de l'échantillon comme c'est le cas pour l'échantillon #3.

Sur certains échantillons nous avons observé un cycle d'hystérésis, dans le sens horaire, qui pourrait être la signature d'un comportement ferroélectrique, notamment pour l'échantillon #6 pour lequel la largeur du cycle est d'environ 0.2V. Pour les échantillons #4 et #5 cela est moins visible avec une largeur de cycle de seulement 0.1V et 0.05V respectivement. Dans le cas de l'échantillon #2, nous avons observé un faible cycle mais cette fois orienté dans le sens anti-horaire ce qui est le signe non pas de ferroélectricité mais de piégeage de charges. Aucun cycle n'a été observé pour les échantillons #1 et #3.

Dans la suite de ce travail, nous décrivons l'étude détaillée que nous avons réalisée afin de confirmer ou non la ferroélectricité de l'échantillon #6. Rappelons que les images TEM ont révélé le caractère amorphe de la couche de BaTiO₃ et la présence de quelques nanograins à l'interface supérieure avec l'électrode TiN.

I.5. Etude d'une structure capacitive ferroélectrique avec BaTiO₃ amorphe

I.5.1. Capacité-tension mesurée sur notre échantillon

Nous présentons sur la Figure VI-11a une courbe C-V typiquement obtenue sur l'échantillon #6. Nous observons un cycle d'hystérésis bien défini, **dans le sens horaire**, donc conforme à ce qui est attendu lorsque l'oxyde de la structure MOS est ferroélectrique sur un substrat Si dopé p.

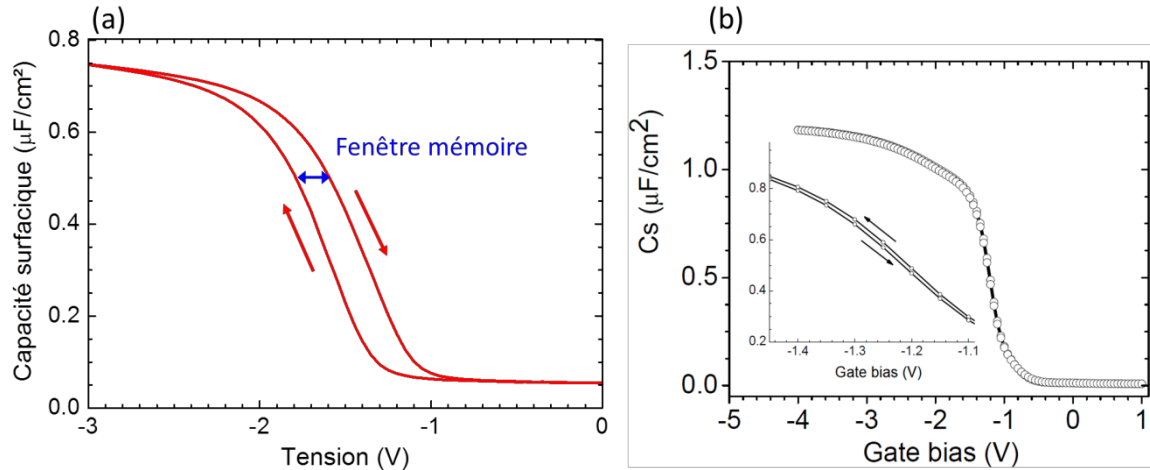


Figure VI-11. (a) Courbes C-V obtenues sur une capacité TiN/~11 nm BaTiO₃/~2 nm SrTiO₃/SiO₂/Si(001) de l'échantillon #6 (b) Graphe extraite de la référence [10] (supplementary information) pour une structure TiN/~16 nm BaTiO₃/~3.1 nm SrTiO₃/SiO₂/Si(001).

La valeur de la capacité en accumulation est de 0.75µF/cm². Cette valeur est très inférieure à celle de 1.17µF/cm², reportée pour une hétérostructure similaire TiN/~16 nm BaTiO₃/~3.1 nm SrTiO₃/SiO₂/p-Si(001) par C. Dubourdieu *et al.* [10], mais pour laquelle le film de BaTiO₃ était épitaxié (Figure VI-11b). Une permittivité diélectrique relative de 300 avait été estimée pour le film de BaTiO₃ monocristallin [10].

La capacité surfacique en accumulation C de l'hétérostructure correspond aux capacités surfaciques en série des couches de BaTiO₃, SrTiO₃ et SiO₂.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{BTO}} + \frac{1}{C_{STO}} + \frac{1}{C_{SiO2}}$$

Nous avons donc

$$\epsilon_{rBTO} = \frac{t_{BTO}}{\frac{\epsilon_0}{C} - \frac{t_{STO}}{\epsilon_{rSTO}} - \frac{t_{SiO2}}{\epsilon_{rSiO2}}}$$

où ϵ_{ri} correspond à la constante diélectrique du film i et t_i correspond à l'épaisseur du film i. En prenant : $t_{STO} = 2.2$ nm , $\epsilon_{rSTO} = 40$, $t_{SiO2} = 2.5$ nm , $\epsilon_{rSiO2} = 3.9$ et $t_{BTO} = 10.8$ nm nous obtenons $\epsilon_{rBTO} = 22.3$ pour notre film amorphe de BaTiO₃. Si nous prenons une valeur de

constante diélectrique $\epsilon_{rSTO} = 20$ pour la couche de SrTiO₃ amorphe, nous obtenons $\epsilon_{rBTO} = 25.2$. Nous pouvons également estimer la constante diélectrique de la bicouche BaTiO₃/SrTiO₃ : en prenant $t_{BTO+STO} = 13$ nm nous obtenons $\epsilon_{r(BTO+STO)} = 24.1$.

La fenêtre mémoire est définie comme la différence de tension de bande plate entre les deux états de polarisation du ferroélectrique. Cette valeur correspond à la largeur du cycle d'hystérésis et est directement proportionnelle au champ coercitif et à l'épaisseur du film : [11] :

$$\Delta V_{FB} = 2E_C t_{film}$$

La fenêtre mémoire de notre film est d'environ 0.2 V, ce qui correspond à un champ coercitif $E_C = 100 \text{ kV.cm}^{-1}$ pour un film de 10 nm. Cela nous donne une première estimation du champ coercitif de BaTiO₃. La valeur du champ coercitif pour un monocristal de BaTiO₃ est d'environ 500 V.cm^{-1} [12] tandis que des valeurs bien plus élevées, de l'ordre de 250 kV.cm^{-1} ont été mesurées pour des films de BaTiO₃ polycristallins d'épaisseur comprise entre 5 et 30 nm [13]. La valeur que nous obtenons pour notre film amorphe est bien inférieure aux valeurs obtenues pour BaTiO₃ polycristallin en couche minces.

Avec une constante diélectrique modérée (~ 22), la tension effective aux bornes de la couche amorphe de BaTiO₃ est beaucoup plus importante que lorsque la permittivité de BaTiO₃ est élevée (~ 300). Pour une tension appliquée de -3 V, nous pouvons estimer la tension effective aux bornes du film amorphe de BaTiO₃ à -1.3V. Dans ces conditions, il est alors possible d'atteindre la valeur du champ coercitif et donc d'observer un cycle d'hystérésis. Dans le cas d'une couche épitaxiée de BaTiO₃, avec de plus la présence d'une couche interfaciale de SiO₂ de faible permittivité, la tension effective aux bornes de BaTiO₃ est insuffisante pour atteindre le champ coercitif de la couche (Figure VI-11b) [10].

Dans la suite de ce travail, les valeurs de la fenêtre mémoire ont été extraites pour une capacité surfacique de $0.50 \text{ } \mu\text{F/cm}^2$. Cette valeur a été choisie car nous avons constaté l'apparition d'un épaulement sur les courbes C-V lorsque les mesures ont été effectuées à plus haute température ou à basse fréquence comme nous le verrons par la suite. Cet épaulement qui apparaît aux alentours de -1.3V pour une valeur de capacité de l'ordre de $0.40\text{-}0.45 \text{ } \mu\text{F/cm}^2$ et que nous attribuons à la présence de défauts piégés à l'interface SiO₂/Si, nous contraint à mesurer la largeur du cycle pour des valeurs de capacité surfacique supérieures à $0.45 \text{ } \mu\text{F/cm}^2$.

1.5.2. Etude en fonction de la taille de la capacité

Nous avons réalisé une série de mesure sur les capacités de différentes tailles au sein d'un même die (entre 5×5 et $100 \times 100 \mu\text{m}^2$). Nous traçons sur la Figure VI-12 la capacité surfacique C_{act} en fonction de la tension, avec $C_{\text{act}} = C_{\text{TOT}} - C_{\text{pad}}$, puisque la capacité du pad devient non négligeable pour les plus petits dispositifs comme nous l'avons vu précédemment.

Pour les capacités de taille comprise entre 20×20 et $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, les courbes C-V présentent toutes un cycle d'hystérésis dans le sens horaire, avec une fenêtre mémoire (0.2V) et une capacité en accumulation similaire ($0.68 - 0.72 \mu\text{F}/\text{cm}^2$).

La mesure C-V est donc bien indépendante de la taille pour les capacités de taille supérieure ou égale à $20 \times 20 \mu\text{m}^2$.

Pour les plus petits dispositifs ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$ et $10 \times 10 \mu\text{m}^2$), nous observons une valeur de capacité qui est inférieure aux autres (0.43 et $0.59 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ au lieu de $\sim 0.7 \mu\text{F}/\text{cm}^2$). De plus, pour la capacité de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, la fenêtre mémoire est fortement réduite. Les effets de taille des petites capacités peuvent être liés à une inhomogénéité du dépôt MBE sur les bords de la capacité.

Dans la suite de ce travail, toutes les mesures ont été effectuées sur des dispositifs de $75 \times 75 \mu\text{m}^2$.

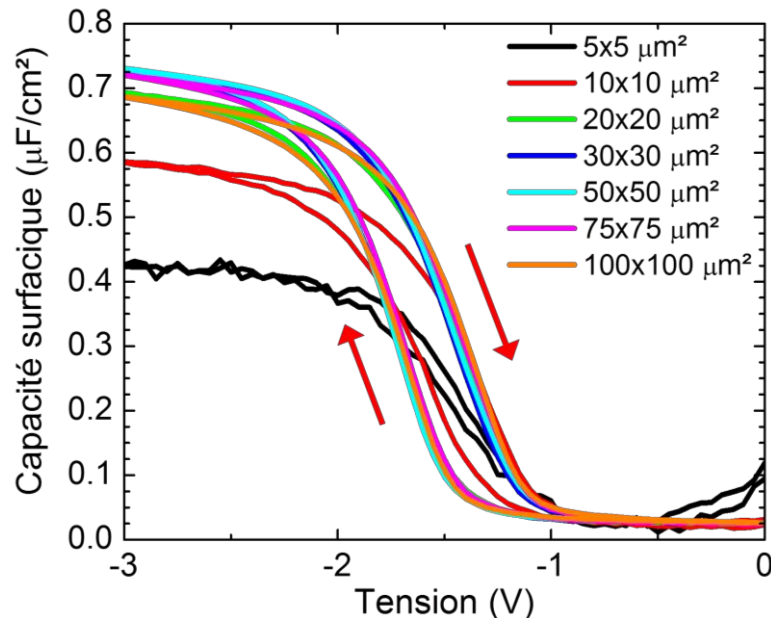


Figure VI-12. Mesures C-V pour des capacités $\text{TiN}/\sim 11 \text{ nm BaTiO}_3/\sim 2 \text{ nm SrTiO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ de différentes tailles. Les flèches indiquent le sens du cycle.

1.5.3. Effet de la fenêtre de tension appliquée

Les caractéristiques C-V ont été mesurées en variant la tension appliquée symétriquement autour de -1.6V, qui est la valeur centrale du cycle. Nous présentons sur la Figure VI-13 les courbes C-V obtenues pour les différentes tensions appliquées (jusqu'à $-1.6 \pm 3V$).

Sur toutes les courbes, nous pouvons observer un cycle d'hystérésis symétrique autour de -1.6V, orienté dans le sens des aiguilles d'une montre (sens ferroélectrique). La fenêtre mémoire est tracée en fonction de la tension appliquée sur la Figure VI-13c.

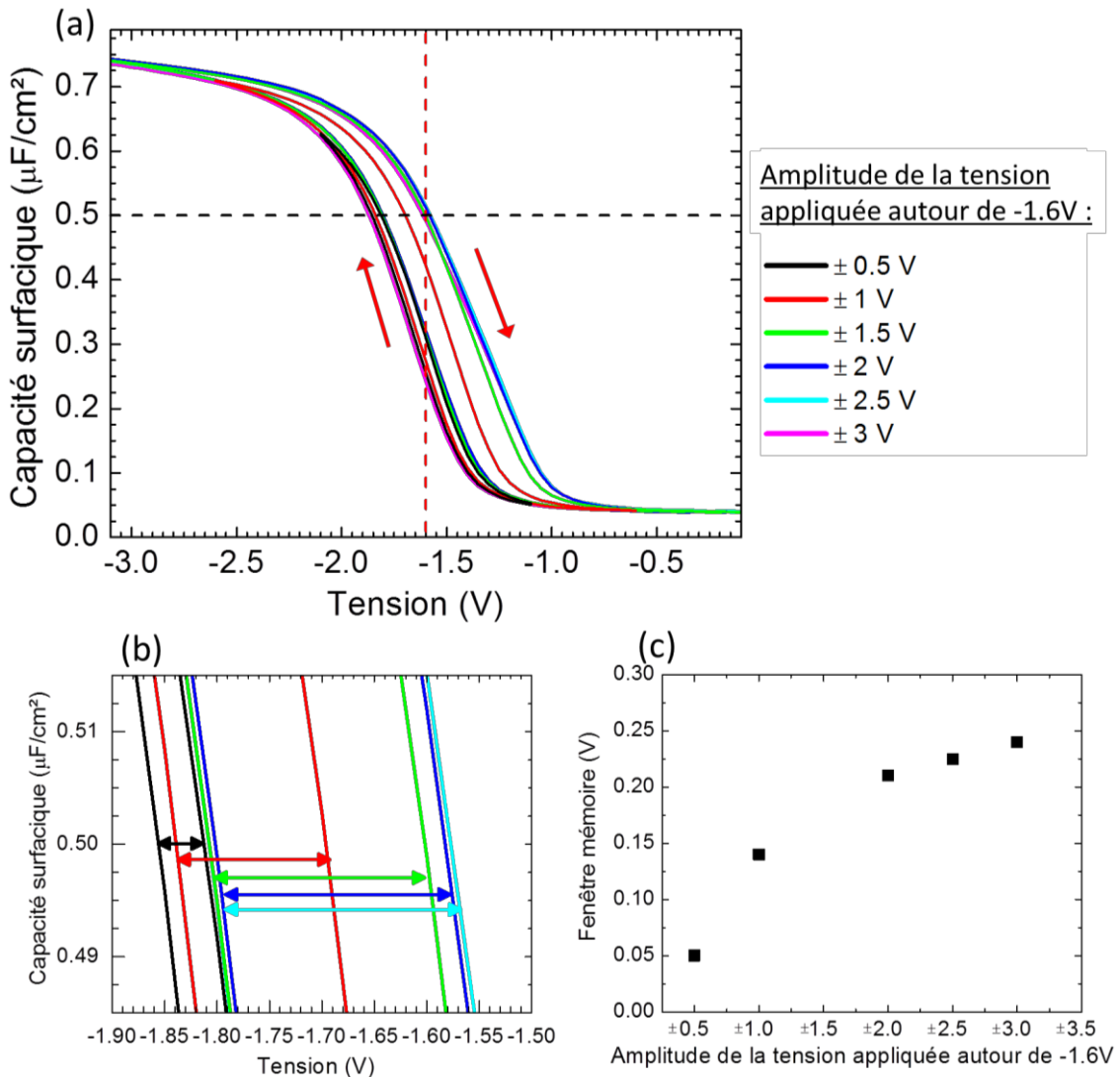


Figure VI-13. (a) Caractéristiques C-V d'une capacité $TiN/\sim 11 \text{ nm BaTiO}_3/\sim 2 \text{ nm SrTiO}_3/SiO_2/Si(001)$ de taille $75 \times 75 \mu m^2$ en fonction de la tension appliquée (b) Zoom des courbes C-V (c) Fenêtre mémoire extraite à $0.45 \mu F/cm^2$ en fonction de la tension appliquée.

Nous voyons clairement que la largeur du cycle dépend fortement de l'amplitude de la tension appliquée et augmente lorsque celle-ci devient plus élevée.

Des observations similaires ont été relevées pour différents films élaborés sur silicium : BaTiO₃ [14], BiFeO₃ [15]-[16], SrBi₂Ta₂O₉ [17]-[18] ou encore polymère [19]. Ces observations laissent supposer une influence de la fenêtre de tension sur la fenêtre mémoire lorsque la tension appliquée permet de dépasser le champ coercitif du matériau. Pour ces films, l'ouverture des cycles lorsque la tension augmente s'opère de façon symétrique [14],[15],[17] ou de façon préférentielle dans une direction donnée : vers les valeurs de tensions positives (vers la droite) [16],[18] ou vers les valeurs négatives (vers la gauche) [19]. Bien que ces films soient qualifiés de ferroélectriques, l'origine de l'ouverture du cycle de façon symétrique ou asymétrique n'est pas expliquée.

Dans leur structure Au/BaTiO₃(~120nm)/SrTiO₃(~20nm)/SiO₂(~2 nm)/Si(p) Panomsuwan *et al.* obtiennent une fenêtre mémoire maximale d'environ 1.2 V avec une couche BaTiO₃ monocristalline orientée (001) [14]. Dans notre échantillon, nous observons une fenêtre mémoire maximale de 0.25 V pour des couches de BaTiO₃ (~11 nm) et SrTiO₃ (~2 nm) amorphes environ 10 fois moins épaisses.

Dans notre cas, l'ouverture du cycle se fait vers les valeurs positives, et le cycle se décale progressivement du côté droit. Nous ne comprenons pas très bien cet effet. Cela pourrait traduire une direction préférentielle de la polarisation du ferroélectrique entre les deux états possibles. Le piégeage de charges ou des déplacements ioniques pourraient également être impliqués.

1.5.4. Effet de la vitesse de balayage

Nous avons réalisés des mesures C-V en faisant varier la vitesse de balayage (Figure VI-14) afin de confirmer ou de discriminer l'existence de mouvements ioniques pouvant induire un cycle d'hystérésis.

Nous constatons très peu de différence suivant la rampe de tension choisie. La mesure effectuée avec la vitesse de balayage en tension la plus faible (0.007V/s) présente un cycle légèrement plus fermé que les autres, ce qui peut être lié à un piégeage de charges lorsque la mesure est plus lente. Cependant, avec ces mesures, nous pouvons clairement exclure l'hypothèse d'un cycle d'hystérésis engendré par des mouvements ioniques car la mobilité des ions est très dépendante de la vitesse de balayage [20],[21] contrairement à la ferroélectricité qui ne dépend pas de la vitesse de la mesure mais bien de la tension appliquée.

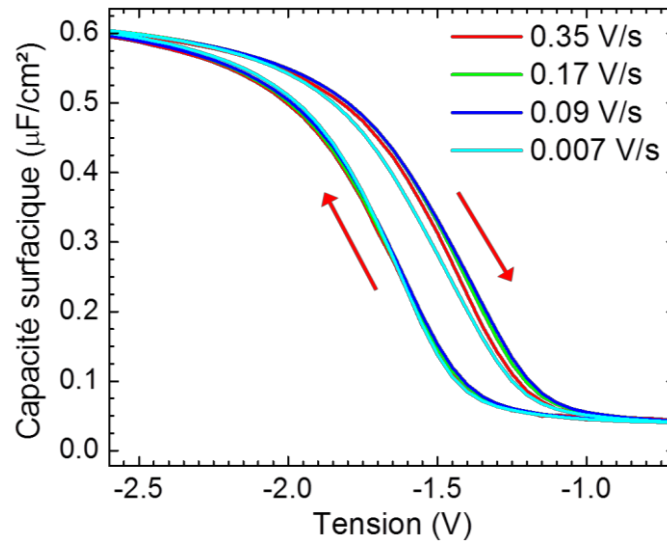


Figure VI-14. Caractéristiques C-V d'une capacité TiN/ ~ 11 nm BaTiO₃/ ~ 2 nm SrTiO₃/SiO₂/Si(001) de taille 75x75 μm^2 en fonction de la rampe de tension appliquée

1.5.5. Effet de la température

L'une des propriétés fondamentale d'un ferroélectrique est la transition de l'état ferroélectrique à l'état paraélectrique lorsque la température devient supérieure à la température de Curie T_C . Ceci se traduit sur la courbe C-V (également sur les courbes P-E) par une absence de cycle lorsque $T > T_C$.

Dans une structure MOS, la fenêtre mémoire du ferroélectrique dépend fortement de la température : elle diminue progressivement à mesure que l'on se rapproche de la température de Curie [23]. Ce phénomène est réversible.

Nous avons réalisé des mesures électriques C-V et I-V en faisant varier la température entre 25°C (température ambiante) et 130°C. Les mesures ont été effectuées lors du chauffage puis lors du refroidissement afin de vérifier la réversibilité.

Comme on peut le voir sur la Figure VI-15a, nous observons la disparition progressive du cycle d'hystérésis C-V à mesure que la température augmente. A partir de 110°C, nous ne distinguons pratiquement plus de cycle (largeur inférieure à 0.03V). Cette température est proche de la température de Curie du composé BaTiO₃ massif, qui est de 120°C. La mesure est totalement réversible : en refroidissant l'échantillon nous retrouvons notre cycle d'hystérésis comme en témoigne la Figure VI-15b, où nous présentons la largeur du cycle d'hystérésis (fenêtre mémoire) en fonction de la température lors du chauffage et du refroidissement de l'échantillon.

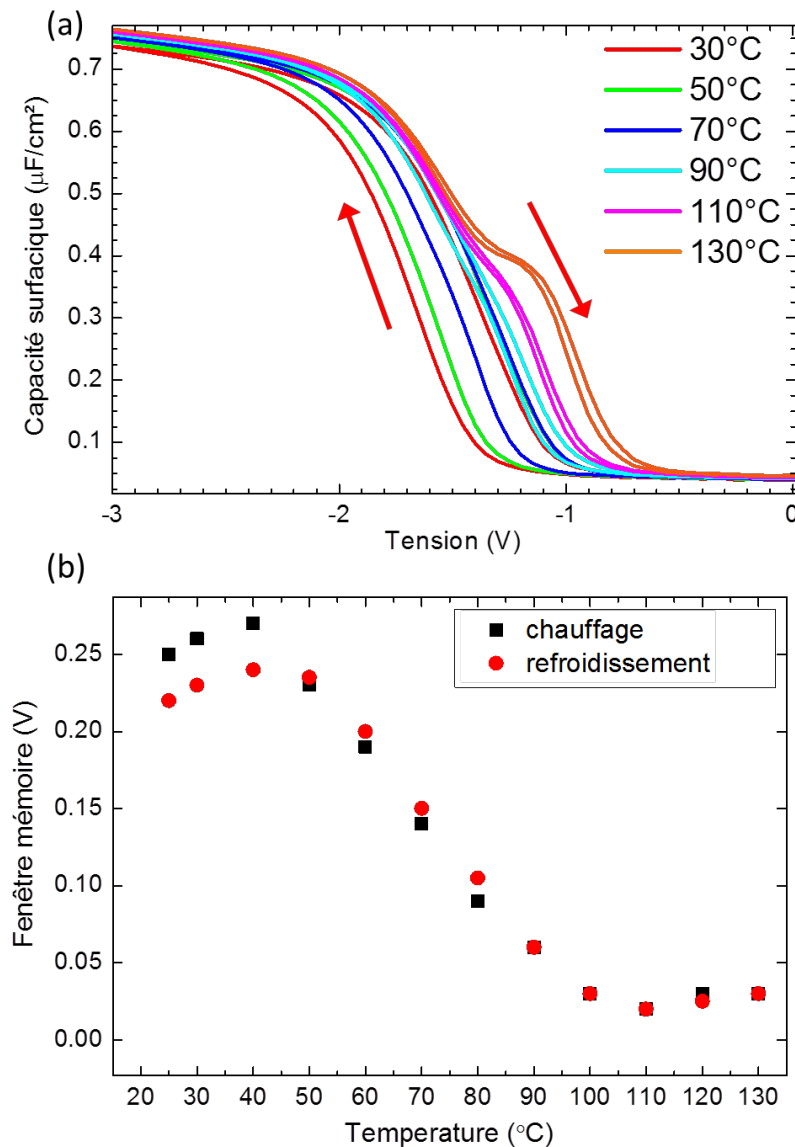


Figure VI-15. Mesures en fonction de la température pour une capacité $\text{TiN}/\sim 11 \text{ nm BaTiO}_3/\sim 2 \text{ nm SrTiO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ de taille $75 \times 75 \mu\text{m}^2$ (a) Caractéristique C-V lors du chauffage (b) fenêtre mémoire.

Ces observations confirment clairement la ferroélectricité de l'échantillon. La température de Curie du film est de $\sim 105^{\circ}\text{C}$ (378 K), proche de la valeur du massif (120°C ou 393 K). Notons que cette température d'ordre, pour un film de 10 nm, est remarquablement différente de celle reportée pour un film de même épaisseur, épitaxié sur SrTiO_3 ($T_c = 900\text{K}$), comme le montre la Figure VI-16 ci-dessous et dont l'exaltation de T_c est liée à l'effet des contraintes d'épitaxie exercées par le substrat [24]. Dans notre cas, ces contraintes sont absentes, le film étant quasi-amorphe.

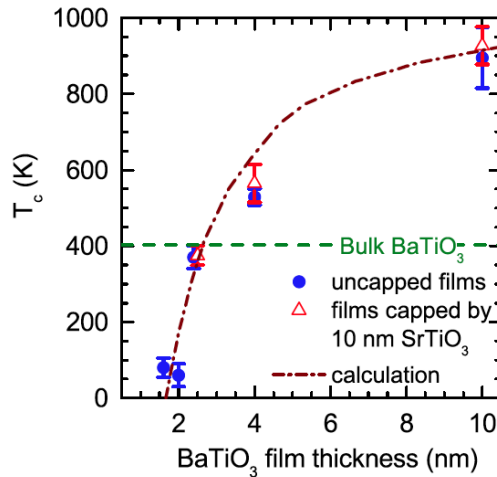


Figure VI-16 . Evolution de T_c en fonction de l'épaisseur de $BaTiO_3$ pour un film déposé sur un substrat de $SrTiO_3$. Graphe extrait de la référence [24].

Lorsque la température augmente, nous observons sur la courbe C-V, l'apparition d'un épaulement aux alentours de -1V (Figure VI-15a). Cet épaulement est la signature des défauts piégés à l'interface SiO_2/Si . Ceux-ci sont peu ou pas visibles à haute fréquence (100 kHz) à la température ambiante car ils n'ont pas le temps suffisant pour répondre à la variation de tension. Cependant, lorsque la température augmente, leur réponse est thermiquement activée comme on peut le voir sur la Figure VI-15a. Nous voyons également sur la Figure VI-17 que la densité de courant de fuite augmente avec la température.

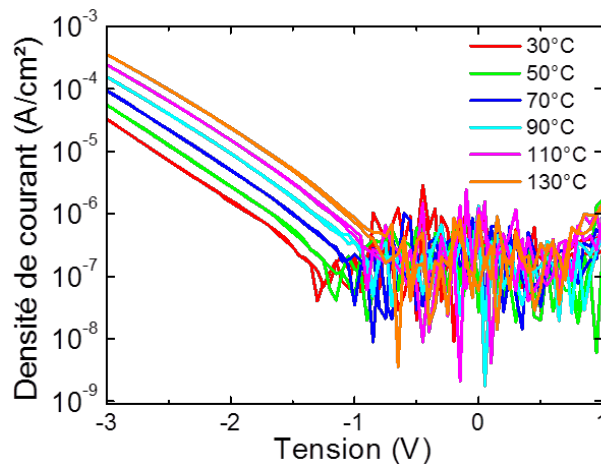


Figure VI-17. Courbes I-V mesurées sur une capacité $TiN/\sim 11\text{ nm } BaTiO_3/\sim 2\text{ nm } SrTiO_3/SiO_2/Si(001)$ de taille $75 \times 75\ \mu m^2$ pour différentes températures lors du chauffage.

Nous montrons sur la Figure VI-18a, l'évolution de la conductance G en fonction de la température. Nous retrouvons sur les graphes l'épaulement observé sur les courbes C-V et

qui devient de plus en plus marqué à mesure que la température augmente. Nous avons également calculé la densité d'états d'interface D_{it} à partir des mesures de conductance :

$$D_{it} = \frac{2.5}{Aq} \left(\frac{G}{\omega} \right)_{max}$$

avec A la surface de la capacité, q la charge élémentaire ($q=1.6 \times 10^{-19}$ C), G la conductance et ω la fréquence angulaire ($\omega=2\pi f$). Les valeurs de D_{it} en fonction de la température sont tracées sur la Figure VI-18b. Les valeurs de D_{it} augmentent avec la température et sont comprises entre 0.9 et $2.7 \times 10^{12} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ce qui est en accord avec les valeurs de D_{it} de l'interface SiO_2/Si dont l'ordre de grandeur est de $10^{12} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ [25]. Cela confirme donc la nature de l'épaule observé sur les courbes C-V et de conductance, i.e. la présence de défauts piégés à l'interface SiO_2/Si et qui sont thermiquement activés. Dans les dispositifs de la microélectronique, cette interface est passivée par un traitement « forming gas » (hydrogène dilué dans l'argon), ce qui permet d'abaisser la valeur de D_{it} à des valeurs de l'ordre de $10^{10} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ [25]. Ce traitement n'est pas adapté à des structures MOS avec un oxyde complexe, qui se désoxyde sous atmosphère réductrice H_2 et deviendrait extrêmement « fuitieux ».

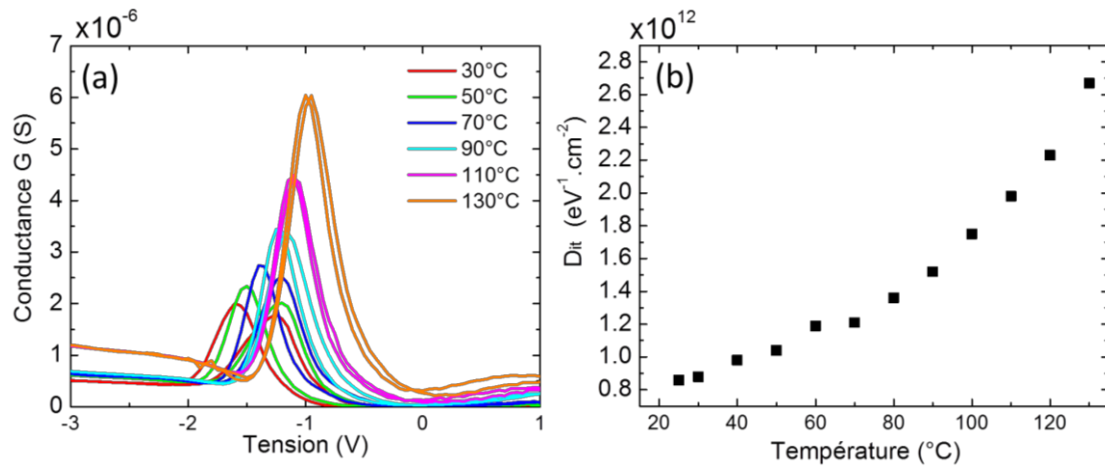


Figure VI-18. (a) Courbes de conductance mesurées sur une capacité $\text{TiN}/\sim 11 \text{ nm BaTiO}_3/\sim 2 \text{ nm SrTiO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ de taille $75 \times 75 \mu\text{m}^2$ en fonction de la tension, pour différentes températures (b) Evolution de la densité d'états d'interface D_{it} en fonction de la température.

1.5.6. Effet de la fréquence de mesure

Nous avons effectué des mesures C-V en faisant varier la fréquence entre 100 kHz et 0.1 kHz. Les mesures ont été réalisées pour différentes températures. Les courbes sont tracées sur la Figure VI-19. Nous constatons l'apparition d'un épaulement lorsque la fréquence diminue. Celui-ci est de plus en plus marqué à mesure que la fréquence diminue et que la

température augmente. Comme mentionné dans le paragraphe précédent, cet épaulement traduit des défauts présents à l'interface SiO_2/Si .

A 100°C et 0.1 kHz , nous observons la formation d'une couche d'inversion : les porteurs minoritaires sont activés thermiquement et ont le temps suffisant pour répondre à la variation de tension.

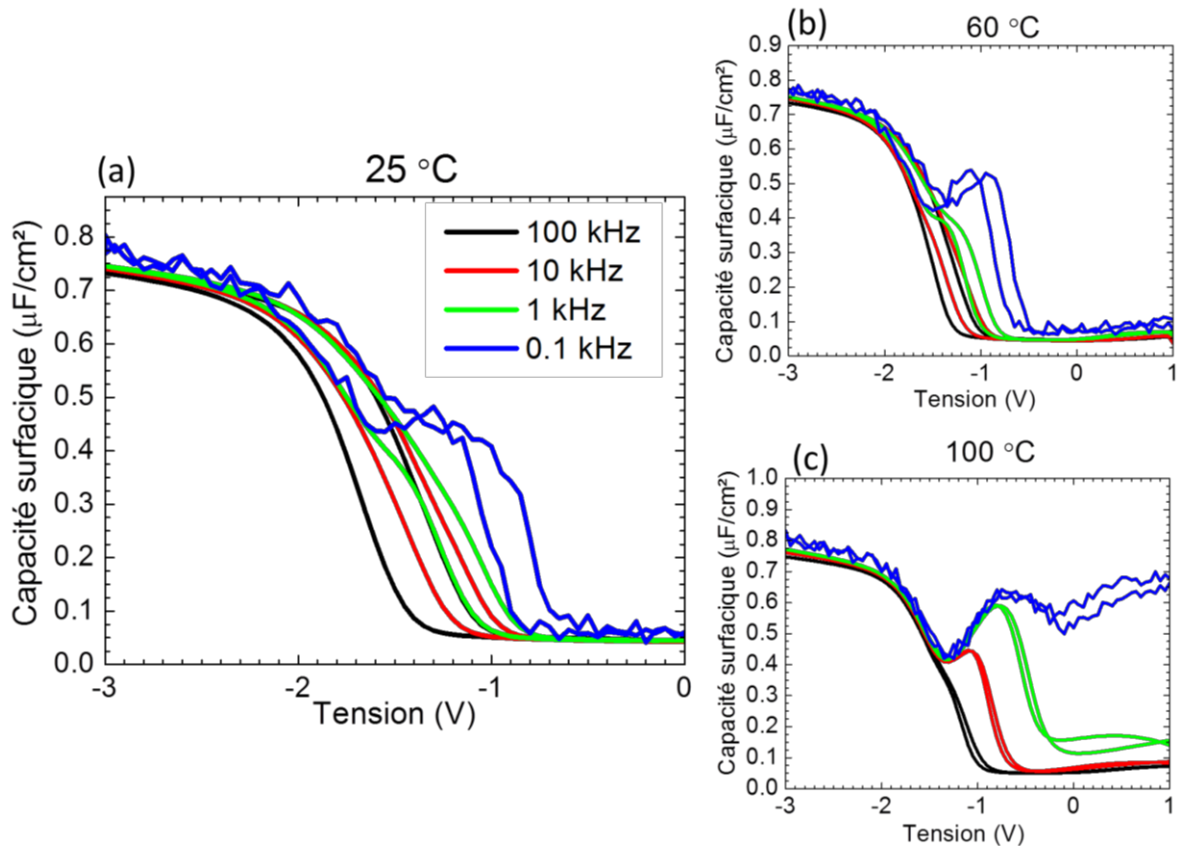


Figure VI-19. Caractéristiques C-V mesurées sur une capacité $\text{TiN}/\sim 11\text{ nm BaTiO}_3/\sim 2\text{ nm SrTiO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ de taille $75 \times 75\ \mu\text{m}^2$ en fonction de la fréquence (a) à 25°C (b) à 60°C (c) à 100°C .

Si l'on s'intéresse à la fenêtre mémoire de la capacité à 25°C ou à 60°C , on ne constate pas de fortes variations avec la fréquence. Par exemple, pour les courbes mesurées à 25°C , et en se plaçant à $0.5\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$ afin de ne pas tenir compte de l'épaulement dû aux défauts d'interfaces, nous obtenons une valeur de fenêtre mémoire ΔV de 0.25 V à 100 kHz et une valeur proche de 0.20 V à 10 kHz , 1 kHz et 0.1 kHz . Enfin nous observons que la valeur de la capacité en accumulation ne varie pas.

L'invariance de la fenêtre mémoire et de la capacitance avec la fréquence de mesure est cohérente avec ce qui est attendu pour un composé ferroélectrique, pour lequel la polarisation électrique est indépendante de la fréquence de mesure dans la gamme étudiée [26].

1.5.7. Cinétique de polarisation et relaxation

Afin d'étudier la cinétique de polarisation et de relaxation de notre échantillon, nous avons mis en place différentes expériences. La première consiste à appliquer une tension continue sur l'échantillon et à mesurer la capacité en fonction du temps. Les courbes mesurées sont présentées sur la Figure VI-20. Nous constatons une réponse rapide, de l'ordre de quelques secondes, lorsqu'une tension de -3V est appliquée sur l'échantillon. La réponse est moins rapide lorsque la tension appliquée est inférieure comme on peut le voir sur les courbes rose et bleu correspondant à des tensions appliquées de -1.6V et -2V. Le temps de réponse est alors d'une quinzaine de secondes. De plus, nous constatons un signal plus bruité et moins stable à -1.6V avec une valeur de capacité qui diminue dans le temps (non montré sur la figure).

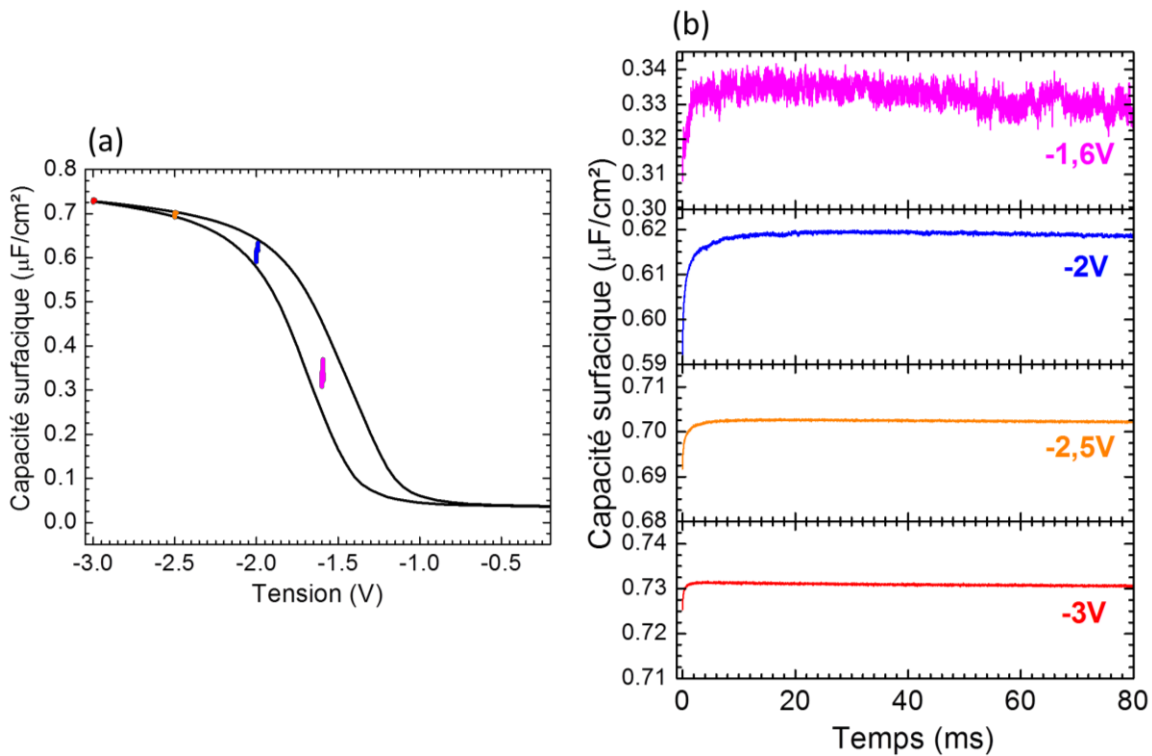


Figure VI-20. (a) Caractéristique C-V mesurée sur une capacité TiN/ ~ 11 nm BaTiO₃/ ~ 2 nm SrTiO₃/SiO₂/Si(001) de taille $75 \times 75 \mu\text{m}^2$ (b) mesure de la capacité en fonction du temps pour différentes tension appliquées.

La taille des domaines ferroélectriques dépend à la fois de la tension appliquée ainsi que du temps d'application de la tension comme cela été mis en évidence par exemple pour des couches de polymère de BaTiO₃ [28] ou encore Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ [29] par des mesures PFM en mesurant le diamètre des domaines en fonction de la tension et du temps. L'échelle de temps pour la nucléation et croissance verticale des domaines est typiquement de l'ordre de la picoseconde à la nanoseconde ; Pour un oxyde ferroélectrique, le temps de nucléation est typiquement de 1 ns [27],[30],[31]. La croissance latérale des domaines est comprise entre quelques nanosecondes jusqu'à plusieurs secondes en fonction de différents paramètres

intrinsèques ou extrinsèques tels que l'amplitude du champ externe appliqué, la température, l'épaisseur du film ou encore la nature des défauts du film ferroélectrique [27],[29],[32]. Par exemple, les défauts structuraux introduits pendant la croissance peuvent influencer de façon significative la dynamique de renversement de polarisation en jouant le rôle de centres de nucléation ou de points d'ancrage de la polarisation [27].

Un autre facteur important à prendre en considération est le champ dépolarisant E_d . En effet, la présence d'un fort champ dépolarisant dans une couche ferroélectrique très fine entre deux électrodes dont au moins l'une des électrodes n'est pas ou peu conductrice peut être à l'origine d'une sévère relaxation du fait de l'écrantage incomplet des charges de polarisation à l'interface ferroélectrique/électrode. C'est ce qu'ont montré Kim *et al.* pour des capacités $SrRuO_3/BaTiO_3/SrRuO_3$: pour une épaisseur de $BaTiO_3$ d'environ 15 nm, ils observent la relaxation de la polarisation en seulement quelques secondes[33].

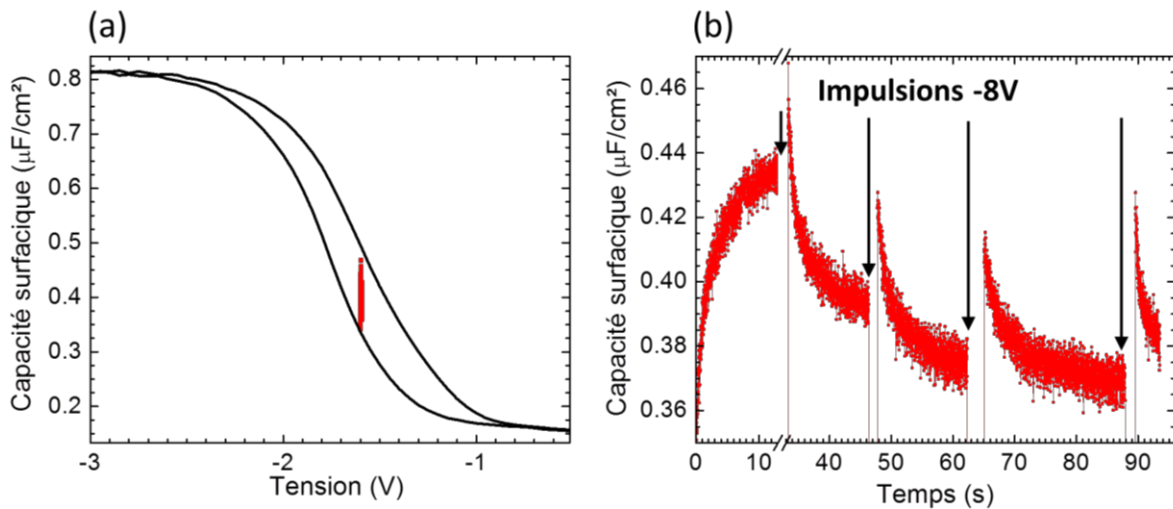


Figure VI-21. (a) Caractéristique C-V mesurée sur une capacité TiN/ ~ 11 nm $BaTiO_3$ / ~ 2 nm $SrTiO_3/SiO_2/Si(001)$ de taille $20 \times 20 \mu m^2$ (b) mesure de la capacité en fonction du temps après l'application d'impulsions de tension de -8V pendant 0.2 ms.

Nous avons également observé ce phénomène dans notre film en étudiant l'évolution de la capacité en fonction du temps après l'application d'impulsions de tension de -8V pendant 0.2ms. La courbe est présentée sur la Figure VI-21b : la mesure de la capacitance a été réalisée à -1.6V (Figure VI-21a), sur une capacité de taille $20 \times 20 \mu m^2$. Une fois la tension de -1.6V appliquée et la polarisation stable (après une quinzaine de secondes), nous avons appliqué une première impulsion de tension et constaté une rapide décroissance de la valeur de la capacité, en dessous de sa valeur initiale. Nous avons recommencé l'expérience plusieurs fois et constaté le même phénomène : la valeur de la capacité après l'impulsion décroît en quelques secondes puis se stabilise à une valeur inférieure à celle atteinte avant l'impulsion. Il faut aussi préciser que nous n'avons pas pu enregistrer la valeur de la capacité

directement après l'impulsion à cause du montage expérimental qui nécessite l'intervention de l'opérateur afin d'enregistrer la courbe après l'impulsion. Cette intervention prend 1 à 2 secondes et correspond aux sauts que l'on peut observer sur la Figure VI-21b entre l'impulsion (flèche noire) et le début de l'enregistrement après l'impulsion.

Nous attribuons le phénomène de relaxation rapide au champ dépolarisant dans la couche de BaTiO₃ sur SrTiO₃/SiO₂/Si. Nous supposons également que la décroissance de la valeur de la capacité après chaque impulsion est liée au piégeage de charges après l'application d'une tension élevée.

1.5.8. Etude du dispositif capacitif par PFM

Des mesures PFM ont été réalisées à ORNL par Sangmo Yang (groupe de S.Kalinin) sur un morceau de l'échantillon #6 sans électrode de TiN. Les images a et b de la Figure VI-22 indiquent la zone où les mesures ont été réalisées.

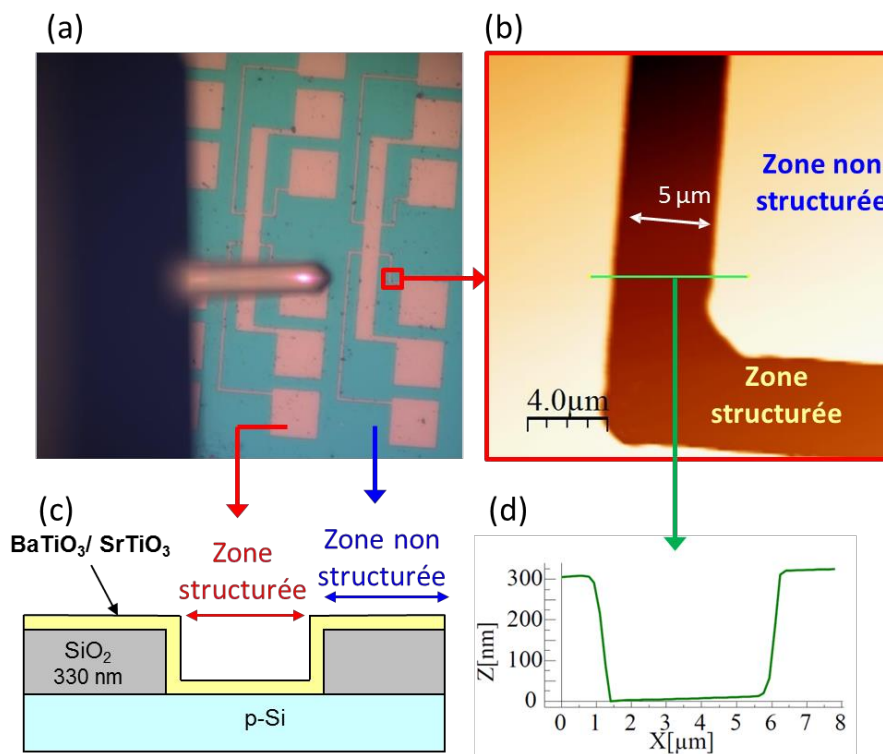


Figure VI-22 (a) Image optique de la surface analysée par PFM (b) Image de topographie obtenue sur la zone de mesure représentée en (a) par le carré rouge. Le profil de topographie le long de la ligne verte est tracée en (d). Le schéma de la structure analysée est montré en (c).

Des mesures BEPS (cf. chapitre IV) ont été réalisées dans les zones structurées et non structurées. Le cycle d'hystérésis moyen obtenu sur la zone structurée est représenté sur la Figure VI-23.

Dans la région structurée, nous obtenons des cycles d'hystérésis piézoréponse dont la forme est typique de celle d'un matériau ferroélectrique. Nous observons un décalage le long de l'axe vertical (réponse électromécanique) qui peut être lié à un phénomène d'imprint, comme nous l'avons observé sur certains de nos films épitaxiés. En revanche, sur les zones non structurées, la réponse PFM est très faible (très faible amplitude) et nous n'obtenons pas un cycle d'hystérésis typique d'une réponse ferroélectrique (Figure VI-23). Ces mesures tendent à confirmer la présence de ferroélectricité dans le film de BaTiO₃ situé à l'intérieur des motifs. De plus, ces mesures montrent que la ferroélectricité de la couche est présente avant les étapes technologiques de dépôt et structuration de l'électrode de TiN et n'est donc pas induite par une éventuelle cristallisation post-croissance qui pourrait être à l'origine des nanograins observés sur les images TEM.

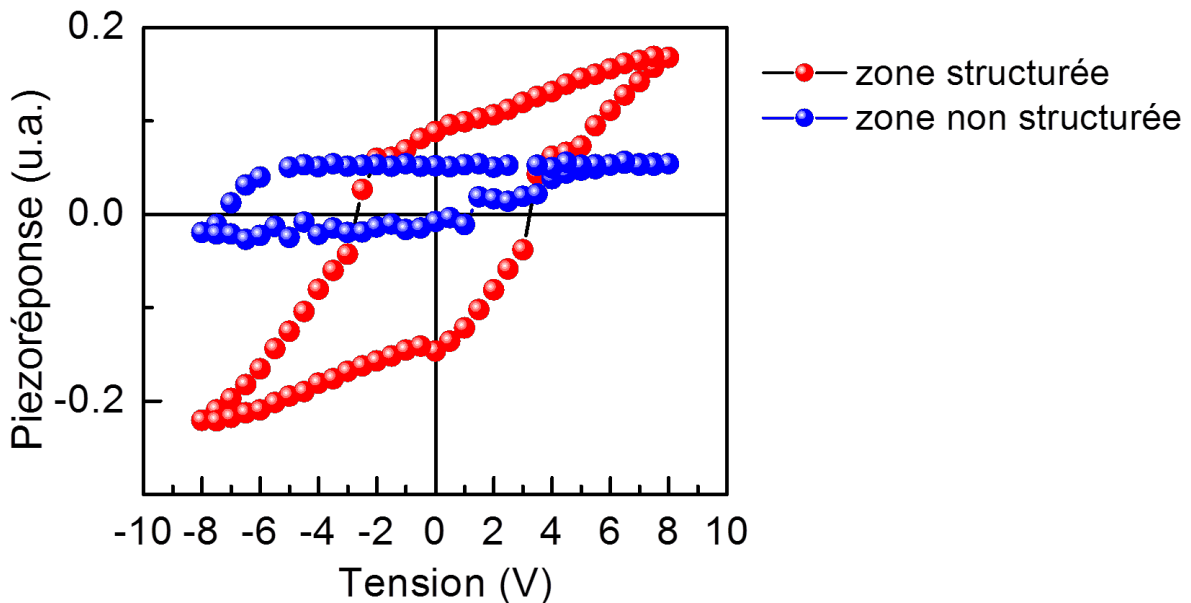


Figure VI-23. Comparaison des cycles d'hystérésis piézoréponse rémanents mesurés par PFM dans une zone structurée (courbe bleue) et une zone non structurée (courbe rouge) de l'échantillon #6 (11 nm BaTiO₃/~2 nm SrTiO₃/SiO₂/Si) sans électrode de TiN.

1.5.9. Discussion des résultats obtenus

Avec les différentes expériences réalisées sur l'échantillon #6, nous avons mis en évidence un comportement ferroélectrique. Au vue des images TEM, l'empilement est amorphe (ou quasi-amorphe) avec quelques nanograins présents à l'interface BaTiO₃/TiN.

La présence de ferroélectricité dans des films amorphes ou quasi-amorphes a précédemment été reportée pour des couches minces de BaTiO₃ [34]-[38], de PZT [34],[35], PLZT [39] ou encore de BiFeO₃ [40] et a déjà donné lieu à la publication de brevets [41]-[43].

Le concept de « verre ferroélectrique » a été proposé pour la première fois par Lines en 1977 [44] et partiellement démontré expérimentalement pour des verres de LiNbO_3 et LiTaO_3 où des transitions de phase semblables aux transitions ferroélectriques ont été reportées pour des températures inférieures à celle de la cristallisation [45]. Pendant très longtemps, les chercheurs ont supposé que la ferroélectricité ne pouvait exister que dans des matériaux cristallins possédant un ordre à longue distance. Avec son modèle théorique, Lines suggère que la présence de ferroélectricité dans un verre amorphe n'est pas exclue. L'origine de la ferroélectricité est attribuée aux effets de distorsions locales moyennes du matériau dont la maille unitaire possède un haut degré de symétrie tels que les octaèdres BO_6 dans les ferroélectriques de type ABO_3 . L'existence d'une température caractéristique à laquelle le verre devient diélectriquement instable est analogue à la température de Curie dans un ferroélectrique cristallin.

En 1999, Xu *et al.* ont proposé le modèle des « ferrons » (Figure VI-24a) pour expliquer le comportement ferroélectrique de films amorphes [35]. Ce modèle s'appuie sur les observations expérimentales obtenues précédemment dans des films de PZT et BaTiO_3 amorphes préparés par sol-gel [34]. Dans ces couches minces amorphes, des cycles d'hystérésis P-E, un courant pyroélectrique stable et un pic de résonance piézoélectrique ont été reportés, suggérant l'existence d'une polarisation rémanente pouvant être renversée par un champ externe.

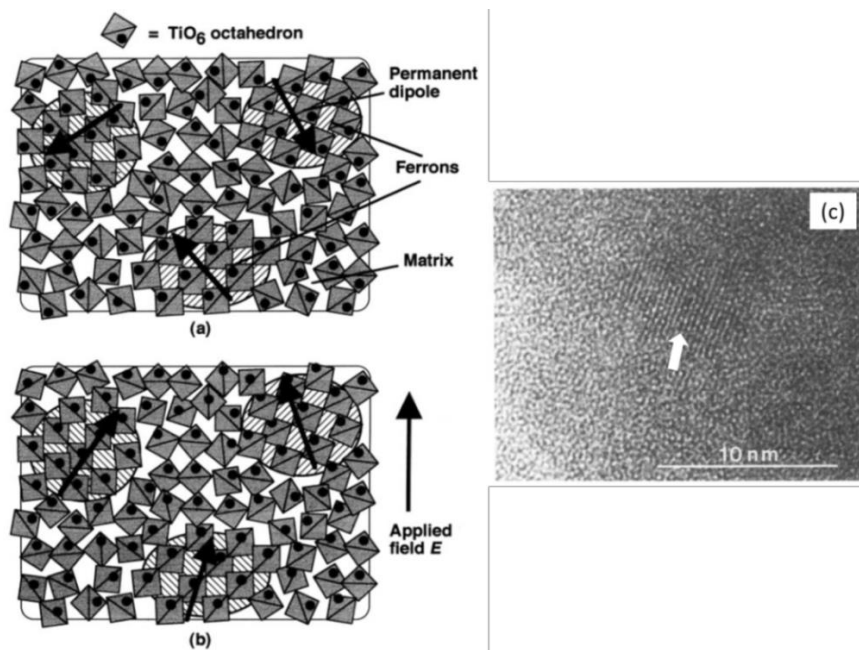


Figure VI-24. A gauche –figure extraite de la référence [35]: Illustration de la polarisation des ferrons dans un film amorphe, (a) Avant l'application d'un champ externe E , les dipôles sont orientés aléatoirement (b) après l'application du champ E , les dipôles sont orientés dans une direction préférentielle (c) Image HRTEM extraite de la référence [34]: film mince de PZT amorphe, la flèche montre un gros ferron présent dans la matrice amorphe

De plus, l'analyse microstructurale des films a révélé l'existence de régions ordonnées, appelés « ferrons » présents dans la matrice amorphe et clairement visibles sur les images TEM (Figure VI-24b). Leur taille est typiquement de l'ordre de 3-5 nm et leur fraction volumique dans le film est d'environ 10%.

Les « ferrons » peuvent être considérés comme des nanocristallites avec des dipôles électriques alignés. Ils sont séparés les uns des autres par des régions désordonnées mais peuvent donner naissance à des interactions à longues distances pour produire des dipôles permanents. Dans les oxydes amorphes de type ABO_3 , les « ferrons » consistent en des octaèdres BO_6 avec des dipôles permanents qui, pour un film de $BaTiO_3$ correspondent aux octaèdres TiO_6 distordus.

Dans notre échantillon, nous avons également constaté la présence de nano-grains comme on peut le voir sur l'image TEM ci-dessous (Figure VI-25). Nous pouvons attribuer la présence de ferroélectricité à ces nano-grains ou « ferrons » comme suggéré par Xu *et al.* [35].

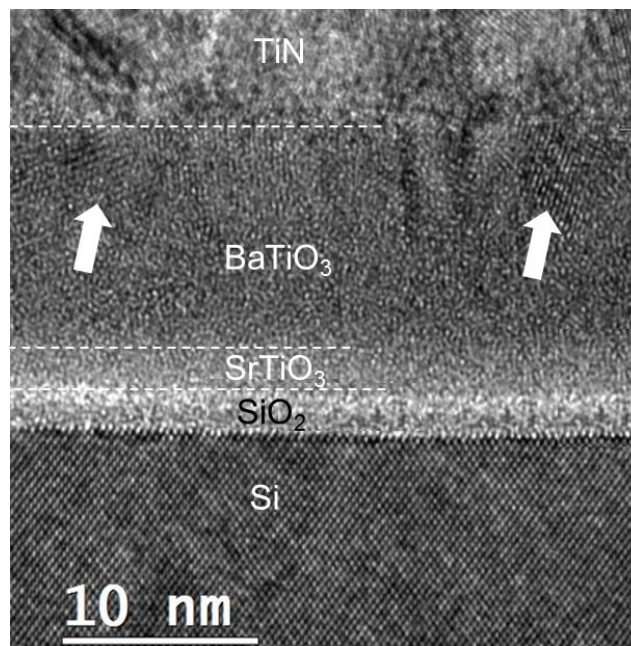


Figure VI-25. Image TEM de l'échantillon #6 dans la zone active. Les flèches indiquent les grains ordonnés ou « ferrons ».

L'obtention de couches quasi-amorphes polaires a également été mise en évidence par E. Watchel et I. Lubomirsky dans des films de $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ et $ZrTiO_3$ de 250 nm [46]. L'origine de la polarité est ici expliquée par la présence d'un gradient de contrainte au sein des films. Les films quasi-amorphes ont été réalisés en deux étapes : dans un premier temps un film amorphe est déposé par pulvérisation sur un substrat de Si, SiO_2 ou saphir ; dans un second temps, le film amorphe est tiré à travers une zone chaude (pic de température entre 550 et

650°C) à une vitesse de 1-5 mm/h. Lors de la traction du film à travers le gradient de température, les liaisons O-O des octaèdres TiO_6 sont perturbées. La phase amorphe, déstabilisée, commence à se dilater, mais l'expansion est limitée à cause de la contrainte compressive exercée par le substrat. La région se trouvant à la frontière entre la phase amorphe et quasi-amorphe possède donc un fort gradient de contrainte, ce qui rompt la symétrie dans cette zone et engendre l'apparition d'une polarisation spontanée dans la direction de traction.

Bien que le procédé de fabrication des films quasi-amorphes élaborés par Watchel *et al.* [46] soit très différent du procédé que nous avons employé, il est toutefois possible que des contraintes s'exercent au sein de notre film et contribuent à la polarisation observée. Les contraintes pourraient venir du confinement du dépôt $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ dans les cavités du substrat damascène.

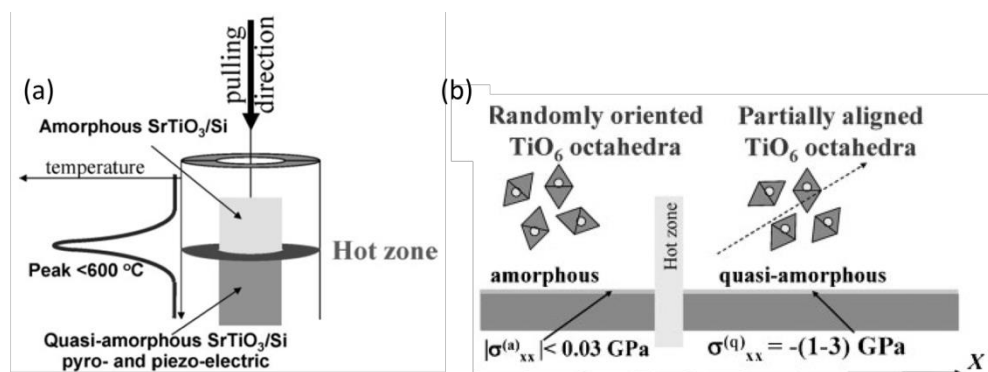


Figure VI-26. Figures extraites de la référence [46] (a) Préparation des films quasi-amorphes (b) Schéma montrant le développement de la déformation et du gradient de contrainte dans un film de SrTiO_3 ou BaTiO_3 tracté à travers un gradient de température dans la direction x .

Alors que la ferroélectricité a déjà été reportée dans des couches amorphes de BaTiO_3 , nous présentons, à notre connaissance, les premières mesures en température qui permettent de déterminer la température d'ordre. La température d'ordre d'un film amorphe de BaTiO_3 de 10 nm ($\sim 105^\circ\text{C}$) se révèle être très proche de la température de Curie du matériau massif (120°C). Nous présentons également la première intégration d'un tel matériau dans une capacité sur silicium. Une capacité de BaTiO_3 amorphe avait précédemment été reportée par Xu *et al.*, pour une structure Au/BaTiO_3 ($\sim 300\text{nm}$)/Ti [34].

Le résultat obtenu avec ce film amorphe est très intéressant d'un point de vue des applications. En effet, un matériau amorphe, de permittivité modérée (comparable à celle de HfO_2 amorphe), permet notamment :

- de limiter les courants de fuite
- de limiter le champ dépolarisant dans la couche

- d'envisager une intégration plus aisée qu'un matériau cristallin, d'un point de vue de la gravure par exemple

On pourrait envisager l'intégration d'un tel matériau dans un transistor pour l'obtention de l'effet de capacitance négatif. Ce résultat étant arrivé en toute fin de thèse, nous n'avons pas pu nous consacrer à l'intégration de BaTiO₃ amorphe. Le travail qui suit sur la fabrication de transistors a été réalisé avec des couches qui étaient à l'origine prévues pour être épitaxiées.

II. Intégration de BaTiO₃ dans des transistors à effet de champ

III.1. Présentation de la structure des transistors

La technologie de fabrication d'un transistor utilisée pendant près de 40 ans (appelée "gate first") nécessite une étape d'activation des dopants dans les zones source et drain, qui est effectuée typiquement à ~1000°C pendant quelques secondes. Lorsque de nouveaux matériaux ont été introduits pour l'oxyde de grille (HfO₂ ou silicate d'hafnium), et pour la grille métallique (TiN), la question de la stabilité thermique de ces empilements lors de l'étape haute température d'activation des dopants s'est posée (d'autant que le caractère p ou n du transistor CMOS devait aussi être réalisé grâce à la nature et à l'ingénierie de cet empilement constitué de couches très fines). Afin d'éviter de faire subir cette étape haute température à l'empilement oxyde de grille/métal, la société Intel a, la première, proposé la méthode « gate-last » qui consiste à déposer la grille (et l'oxyde) en fin de procédé, après l'étape d'activation des recuits. Ils ont pour cela développé une technique appelée "damascène", qui consiste en la préparation d'une structure avec des « sillons » ou motifs préparés pour l'insertion de l'oxyde de grille et de la grille, comme illustré sur la Figure VI-27-1. Le terme "damascène" fait référence, par analogie, à la technique de décoration très ancienne de damasquinage, qui consistait à incruster des fils d'or, d'argent ou de cuivre dans des sillons/motifs préalablement creusés dans un objet de fer, d'acier ou de cuivre [Larousse]. Par analogie, en technologie silicium, la voie d'intégration damascène consiste à déposer l'oxyde high K et le métal dans un motif préalablement préparé.

Nous avons choisi cette route d'intégration car le film de BaTiO₃ et ses interfaces seraient dégradées lors d'une étape à 1000°C. Les substrats damascènes ont été fournis par IBM. J'ai réalisé à l'INL le dépôt MBE des couches de SrTiO₃ et BaTiO₃ et poursuivi l'intégration chez IBM. Les différentes étapes de l'intégration sont schématisées sur la Figure VI-27.

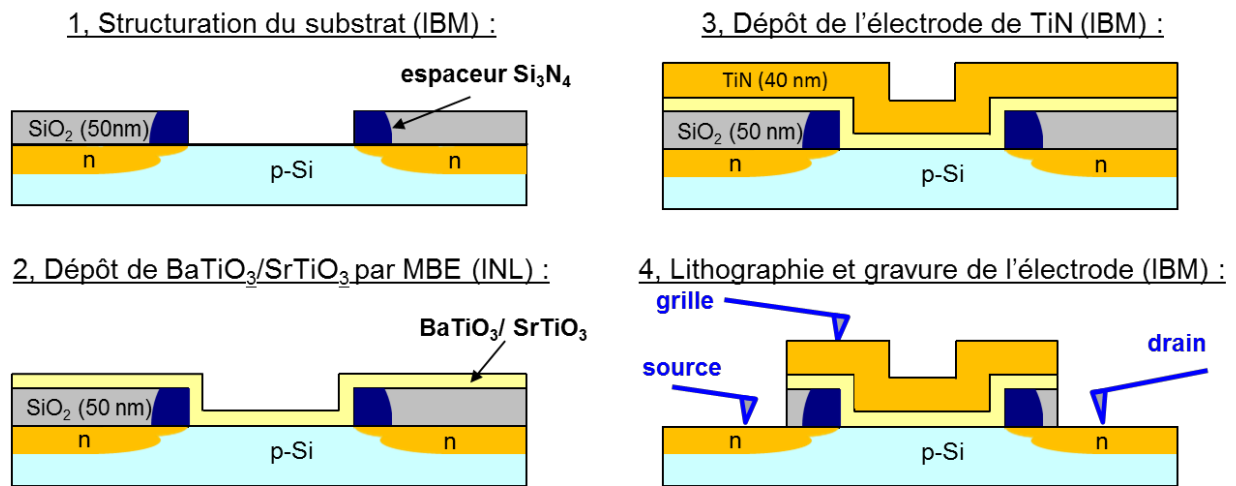


Figure VI-27. Schéma représentant les différentes étapes de l'élaboration des transistors.

III.2. Réalisation expérimentale des transistors

III.2.1. Substrats initiaux pour la voie d'intégration gate last damascene

Les structures damascènes avaient été préparées chez IBM pendant le séjour de Catherine Dubourdieu (plus de 150 étapes technologiques), en partant de wafers de silicium de type p, de taille 8 pouces. Chaque substrat damascène (Figure VI-27-1) est constitué d'emplacements où sera déposé le futur oxyde de grille, isolés les uns des autres par des tranchées profondes d'isolation (STI : *shallow trench isolation*). La source et le drain ont été implantés en utilisant une grille sacrificielle de polysilicium et des espaceurs de Si₃N₄ qui permettent d'isoler électriquement la grille et de définir précisément la longueur du canal. Une fois les recuits d'activation des sources et drains réalisés, les transistors sont recouverts d'une couche épaisse de SiO₂ qui est polie par une étape spécifique de polissage mécano-chimique (CMP : *chemical mechanical polishing*) afin de découvrir le sommet des « fausses grilles ». Cette étape est particulièrement délicate. Enfin, la grille sacrificielle est retirée, laissant places à des cavités (ou profils) où sera déposé le BaTiO₃. Afin de protéger ces cavités en attendant leur utilisation, une couche de SiO₂ de 2 nm est élaborée par voie chimique.

Trois substrats de taille 8 pouces nous ont été fournis par IBM. Afin de réaliser le dépôt MBE dans notre bâti, nous avons dû découper les substrats. Une gravure laser (réalisée à l'EMPA, à Zürich, avec l'aide de Jean Fompeyrine d'IBM Zürich) a été effectuée afin de découper 5 morceaux de diamètre 2 pouces dans chaque wafer comme illustré sur la Figure VI-28.

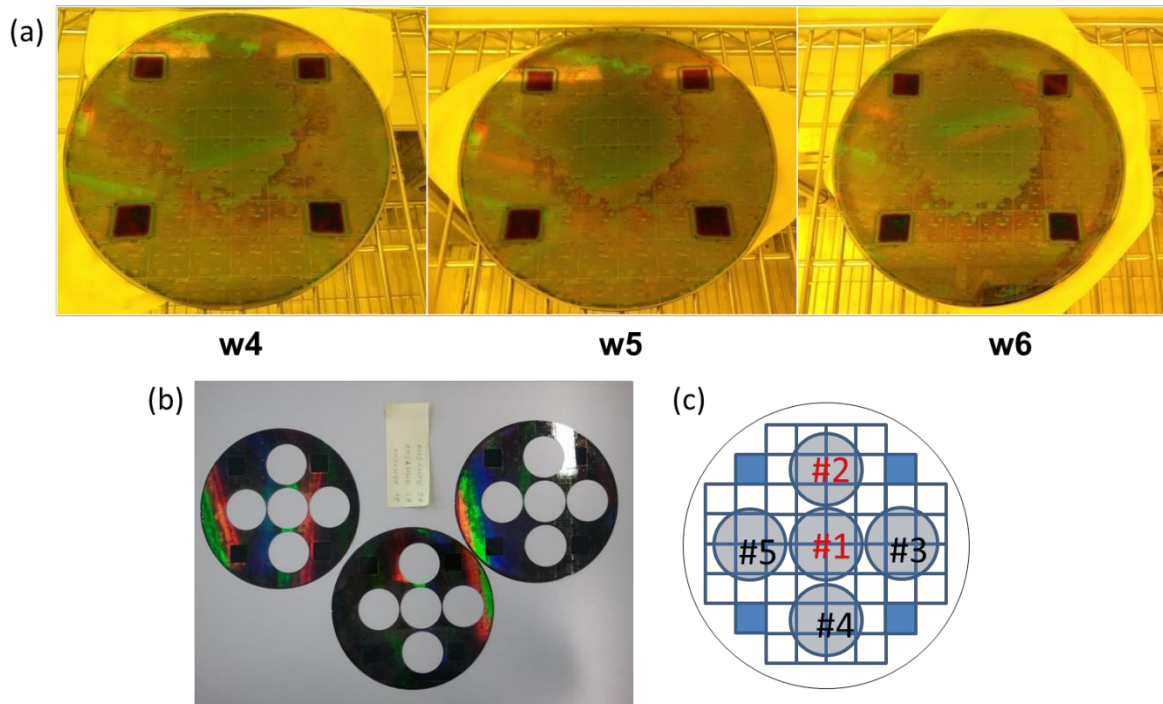


Figure VI-28. (a) Images des 3 wafers 2" avant découpe et (b) après découpe (c) Plan de découpe des substrats.

Comme on peut le voir sur ces images, les wafers 8" ne sont pas homogènes. L'inhomogénéité vient de l'étape de polissage mécano-chimique, particulièrement délicate. La zone centrale, de couleur verte sur l'image, est la région de meilleure qualité. Les wafers 2" numérotés #1 et #2 sont donc de meilleure qualité et seront les plus exploitables.

III.2.2. Dépôt des hétérostructures $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$

Préalablement au dépôt, les substrats ont été gravés avec une solution de BOE diluée 4 fois dans de l'eau distillée afin d'enlever la couche protectrice d'environ 2 nm de SiO_2 dans le fond des cavités. Après la gravure, le substrat est placé dans l'ozoneur pendant 3 minutes afin de reformer une couche de SiO_2 « propre » qui sera par la suite éliminée après introduction dans le bâti d'épitaxie en utilisant la méthode de désoxydation au strontium décrite dans le chapitre III. La couche tampon de SrTiO_3 a été déposée à 360°C sous 1×10^{-8} Torr d'oxygène tandis que la couche de BaTiO_3 a été élaborée à 460°C sous 1×10^{-7} Torr d'oxygène. Les températures utilisées sont inférieures à celles utilisées pour le dépôt des capacités car le porte-échantillon utilisé n'est pas le même (porte échantillon 2"), ce qui nécessite d'ajuster légèrement les températures. Différentes épaisseurs de SrTiO_3 et BaTiO_3 ont été déposées : entre 1.6 et 4 nm pour SrTiO_3 et entre 4 et 40 nm pour BaTiO_3 . La croissance a été suivie par RHEED. Nous avons rassemblé dans le Tableau VI-4 l'ensemble des échantillons préparés.

Wafer	Piece du wafer	Nom de l'échantillon	Epaisseur de SrTiO ₃ visée	Epaisseur de BaTiO ₃ visée	Analyse XRD du BaTiO ₃
w5	#4	Cox1051	4 nm	20 nm	monocristallin
	#3	Cox1052	4 nm	10 nm	Pas de pic
	#1	Cox1054	2.4 nm	20 nm	monocristallin
	#2	Cox1055	2.4 nm	10 nm	monocristallin
	#5	cox1068	1.6 nm	20 nm	monocristallin
w4	#1	Cox1080	4 nm	4 nm	Pas de pic
	#2	Cox1081	10 nm	-	monocristallin
	#3	Cox1095	4 nm	10 nm	monocristallin
	#4	Cox1096	4 nm	40 nm	polycristallin
	#5	Cox1098	4 nm	4 nm	Pas de pic
w6	#1	Cox1099	1.6 nm	10 nm	monocristallin
	#3	Cox1100	10 nm	-	monocristallin
	#4	Cox1121	4 nm	10 nm	monocristallin
	#5	Cox1122	4 nm	10 nm	Pas de pic
	#2	-	-	-	-

Tableau VI-4. Echantillons de BaTiO₃/SrTiO₃ préparés sur les substrats damascènes fournis par IBM.

Tout comme pour les capacités, la croissance sur les substrats de transistors est plus complexe que sur substrat planaire car il est difficile de repérer les raies de diffraction RHEED du substrat. Cependant pour la plupart des échantillons, nous avons réussi à localiser quelques spots de diffraction du substrat ce qui nous a permis de suivre au moins l'étape de passivation Sr qui est l'étape la plus critique. Il a été plus facile de repérer les spots de diffraction du Si sur ces substrats (comparés aux substrats de capacités) probablement car la couche de SiO₂ de part et d'autre de la cavité est plus fine (50nm contre 330 nm pour les capacités).

La Figure VI-29 présente les images RHEED de deux échantillons réalisés sur les substrats structurés. Même si l'intensité des spots RHEED est assez faible, leur présence nous permet de garder le contrôle de la croissance et de visualiser la reconstruction 2x1 lors de la passivation Sr. A la fin du dépôt de BaTiO₃, nous ne voyons plus que des anneaux sur les images RHEED qui correspondent en grande partie au BaTiO₃ déposé, non pas dans les cavités, mais sur la couche de 50 nm de SiO₂. Les diagrammes de diffraction des rayons X hors plan de ces deux échantillons révèlent clairement la présence de BaTiO₃ monocristallin

(Figure VI-30). La qualité cristalline des échantillons réalisés sur ces substrats est meilleure que celle des échantillons sur capacités.

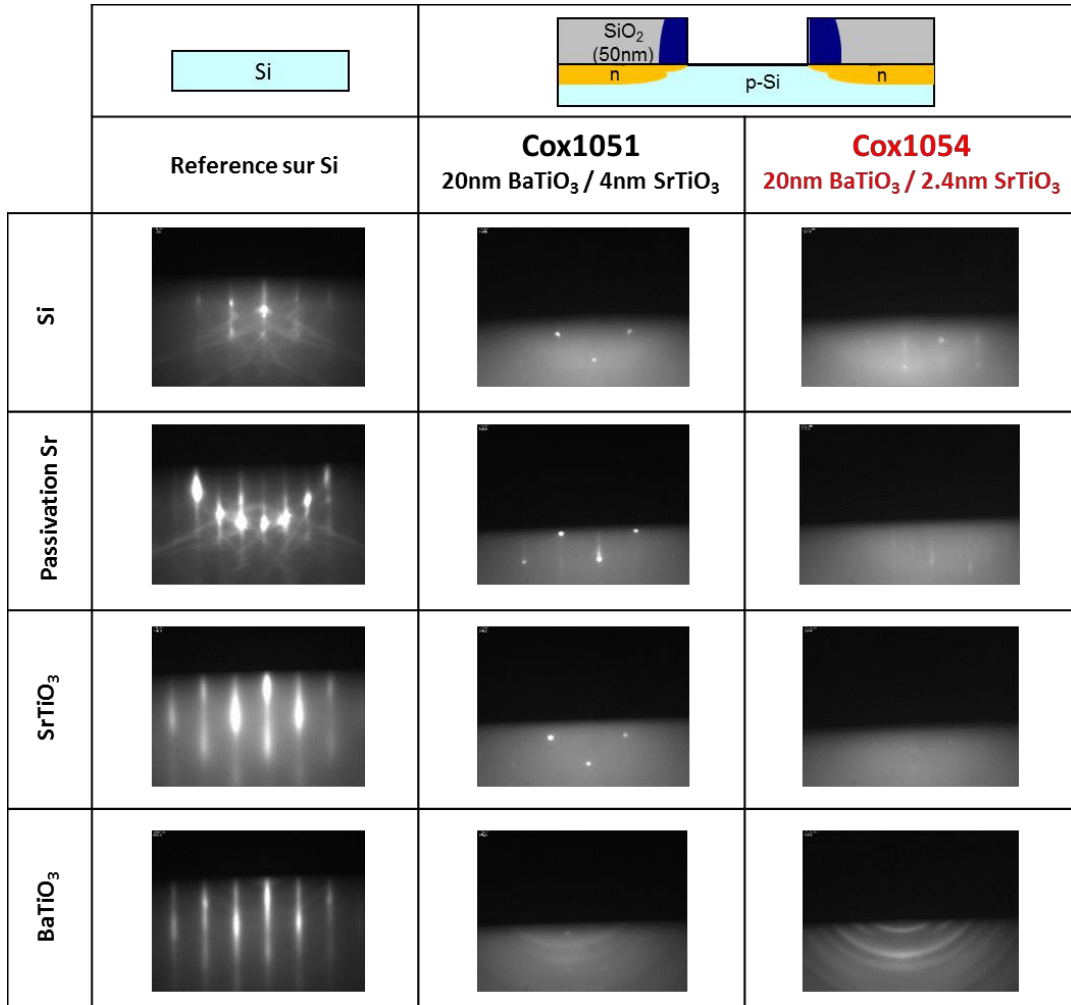


Figure VI-29. Comparaison des images RHEED de la croissance de BaTiO₃/SrTiO₃ sur un substrat de silicium classique et sur un substrat damascène

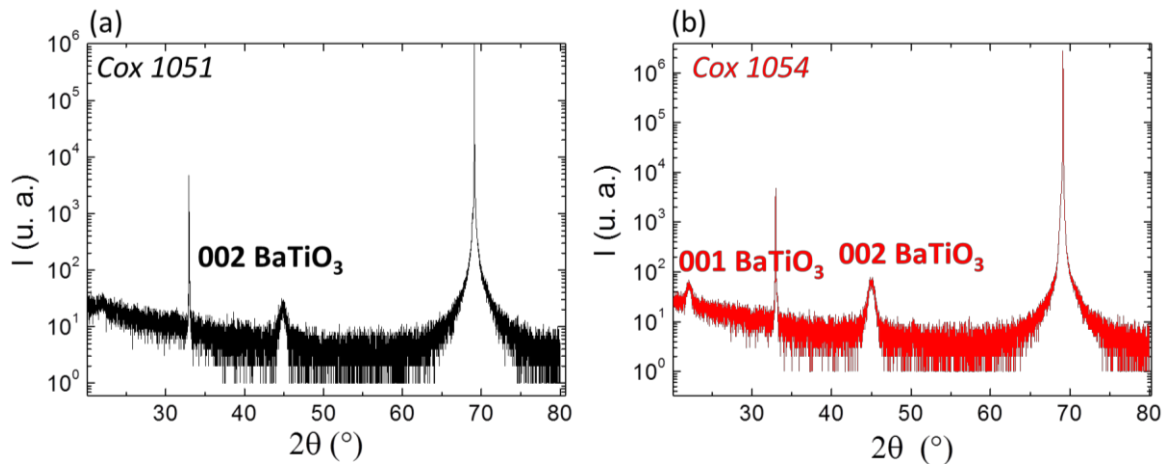


Figure VI-30. Diagramme de diffraction des rayons X hors plan des échantillons Cox 1051 (a) et Cox1054 (b)

III.2.3. Dépôt et gravure de l'électrode de TiN

Le procédé de dépôt et de structuration de l'électrode a été développé chez IBM. Nous avons choisi d'utiliser une électrode de TiN avec une composition riche en azote pour les mêmes raisons que celles évoquées précédemment pour la réalisation de capacités. La couche de 40 nm de TiN est déposée par PVD à température ambiante.

Pour structurer l'électrode, la lithographie optique n'est pas envisageable sur les échantillons 2" car il est nécessaire d'aligner l'échantillon afin de réaliser la lithographie à l'endroit désiré selon les motifs canal/grille des transistors. Pour cela, des marques d'alignement ont été prévues lors de la préparation des substrats initiaux. La lithographie est réalisée par faisceau d'électron (lithographie e-beam), plus complexe à mettre en place. De plus, contrairement aux capacités, nous cherchons ici à graver l'empilement TiN/BaTiO₃/SrTiO₃/SiO₂ aux bords de la cavité jusqu'au substrat de Si pour avoir accès à la source et au drain comme on peut le voir sur la Figure VI-27-4.

Une gravure réactive ionique (RIE : *reactive ion etching*) a été envisagée. Pour cela nous avons utilisé un masque dur SiO₂/TaN composé de 100 nm de TaN riche en azote et de 25 nm de SiO₂. Puis une tricouche adaptée pour la lithographie électronique a été déposée : elle se compose de 300 nm de HM8006 (couche de planarisation organique), 35 nm de SiARC (*ARC : anti reflective coating*) et de 65 nm d'un masque dur appelé HM8102 (couche carbonée facilitant la gravure de la couche de photorésine e-beam). Enfin, une couche de photorésine e-beam de type HSQ (hydrogénosilsesquioxane) est étalée. Cet empilement complexe - représenté sur la Figure VI-31(a) - a été développé comme alternative au masque dur de SiO_x, plus simple à mettre en œuvre mais plus difficile à éliminer. Un masque dur de SiO_x avait été utilisé précédemment pendant le séjour de Catherine Dubourdieu pour la réalisation de transistors HfO₂. La gravure du masque avait alors entraîné des dommages de la source et du drain conduisant à très peu de dispositifs viables.

Afin d'augmenter le signal de fin de gravure RIE de chaque couche, nous avons posé notre échantillon 2" sur un « carrier wafer » 8" de SiO₂/Si avec le même empilement résine/masque dur que notre échantillon. Pour la gravure RIE, différentes compositions de plasma ont été utilisées en fonction de la couche : plasma CF₄ pour la couche de SiARC, plasma O₂ pour la couche de HM8006, plasma Cl₂ pour les couches de TaN et TiN et enfin gravure purement ionique (Ar) pour les couches de BaTiO₃ et SrTiO₃. Les résidus de résine ont été éliminés avec un plasma O₂.

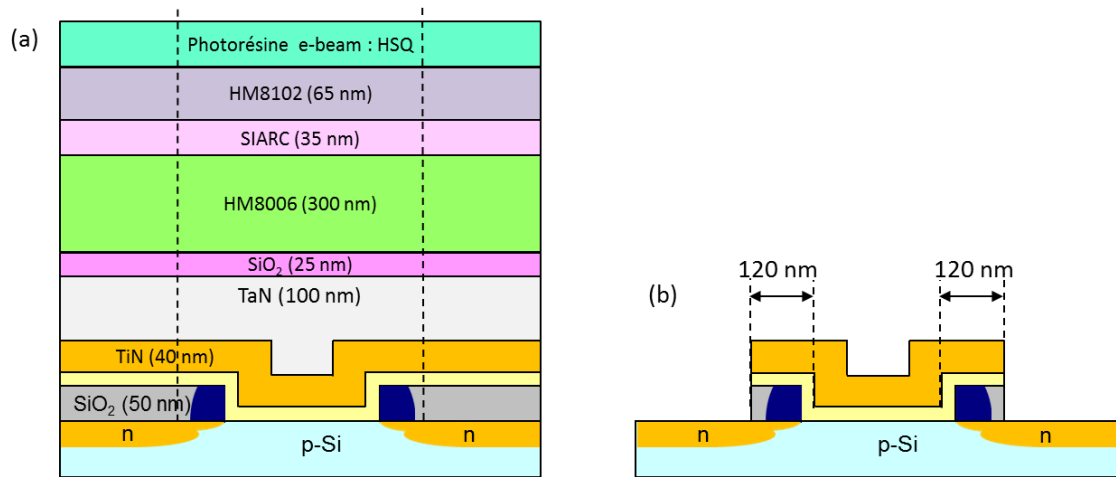


Figure VI-31(a) Empilement déposé sur les échantillons avant l'étape de lithographie (b) structure finale obtenue après lithographie et gravure.

Les étapes de lithographie et de gravure sont cruciales pour la viabilité des transistors. En effet, pour la lithographie, il est nécessaire d'être très bien aligné au risque d'endommager le transistor. La marge de désalignement est très faible : seulement 120 nm de chaque côté de la cavité (Figure VI-31(b)). La gravure RIE, elle aussi, est une étape critique puisqu'il faut être précis et arrêter la gravure au bon moment, sur le silicium car sinon les zones sources et drain sont endommagées. Cela nécessite un signal de fin de gravure suffisant pour être détecté. Les substrats 2" ne fournissent pas un signal suffisant, c'est pourquoi il est nécessaire d'utiliser un « carrier wafer » de 8" possédant exactement le même empilement (mêmes couches, mêmes épaisseurs) que l'échantillon à graver.

Les premiers essais de gravure RIE ont été réalisés sur des échantillons planaires (non structurés) de BaTiO₃/SrTiO₃/(SiO₂)/Si préalablement réalisés à l'INL. Afin de simplifier le procédé, une lithographie optique a été réalisée sur ces échantillons avec le masque de capacité utilisé précédemment dans la première partie de ce chapitre. Le même empilement que celui présenté sur la Figure VI-31a a été utilisé, nous avons juste remplacé la couche de résine e-beam/HM8102 par une autre résine plus adaptée à la lithographie optique. Nous montrons sur la Figure VI-32, des images MEB après la gravure RIE d'un échantillon de ~8 nm de BaTiO₃ déposé sur ~4 nm SrTiO₃/Si. La structuration des couches métalliques TiN/TaN est bien réalisée, toutefois, nous observons la présence de résidus de masque dur (probablement HM8006) sur une grande partie de la surface métallique, à une distance d'environ 2 μm des bords. Les images MEB ne permettent pas de vérifier si la gravure de BaTiO₃ est bien réalisée.

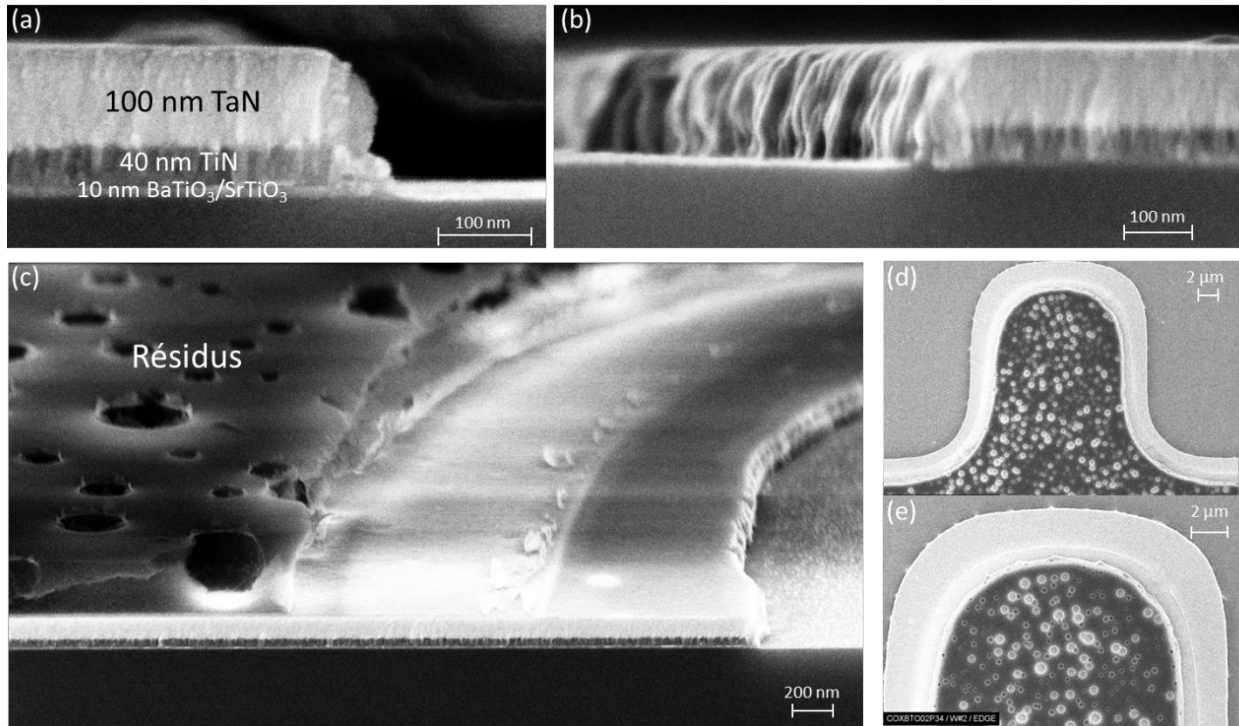


Figure VI-32. Images MEB d'un échantillon planaire de $BaTiO_3$ (~8 nm)/ $SrTiO_3$ (~4 nm)/Si après gravure RIE.

Pour la lithographie, nous avons utilisé un masque conçu par IBM et contenant de nombreux motifs disponibles pour différentes applications (pas seulement des transistors). Sur ce masque, nous avons sélectionné deux motifs, correspondant à deux types de transistors différents que nous présentons sur les images de microscopie électronique à balayage (MEB) des Figure VI-33 et Figure VI-34. Ces images ne sont pas celles de nos échantillons mais elles permettent de visualiser la structure finale que nous espérons obtenir. Différentes tailles de longueur (L_g) et de largeur (W) de canal sont disponibles. Les dimensions caractéristiques sont de :

- transistors BPL carrés $W = L_g = 0.25 \mu m$ à $100 \mu m$
- transistors de type JTK :
 - $W = 1 \mu m$ et $L_g = 0.3$ à $1 \mu m$
 - $W = 1 \mu m$ et $L_g = 0.11$ à $0.2 \mu m$
 - $W = 0.16 \mu m$ et $L_g = 0.11 - 0.2 \mu m$

Un premier essai de lithographie électronique a été réalisé sur un échantillon de transistors après mon départ. Nous attendons les images de MEB afin de juger de la bonne réalisation de la lithographie ; si celle-ci a été réussie, l'étape de gravure sera réalisée.

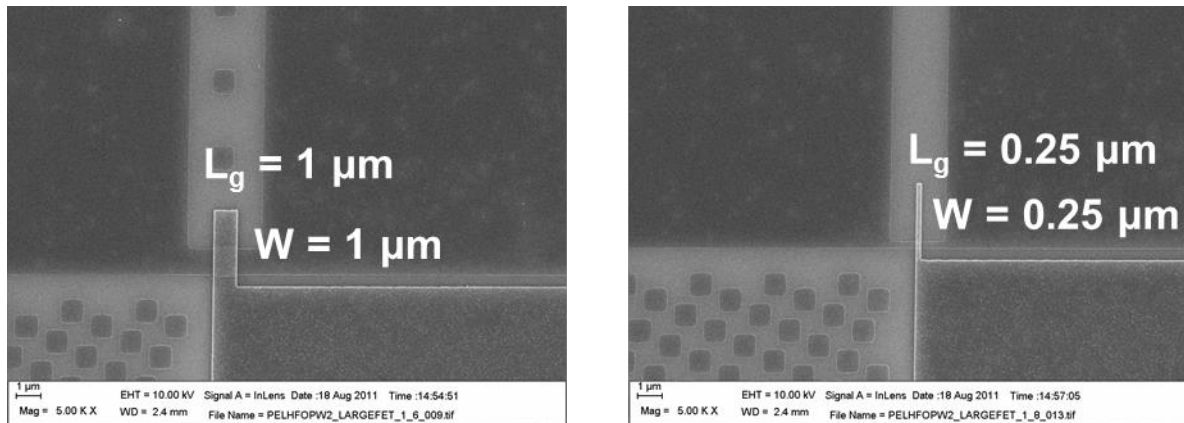


Figure VI-33. Images MEB des transistors de type BPL

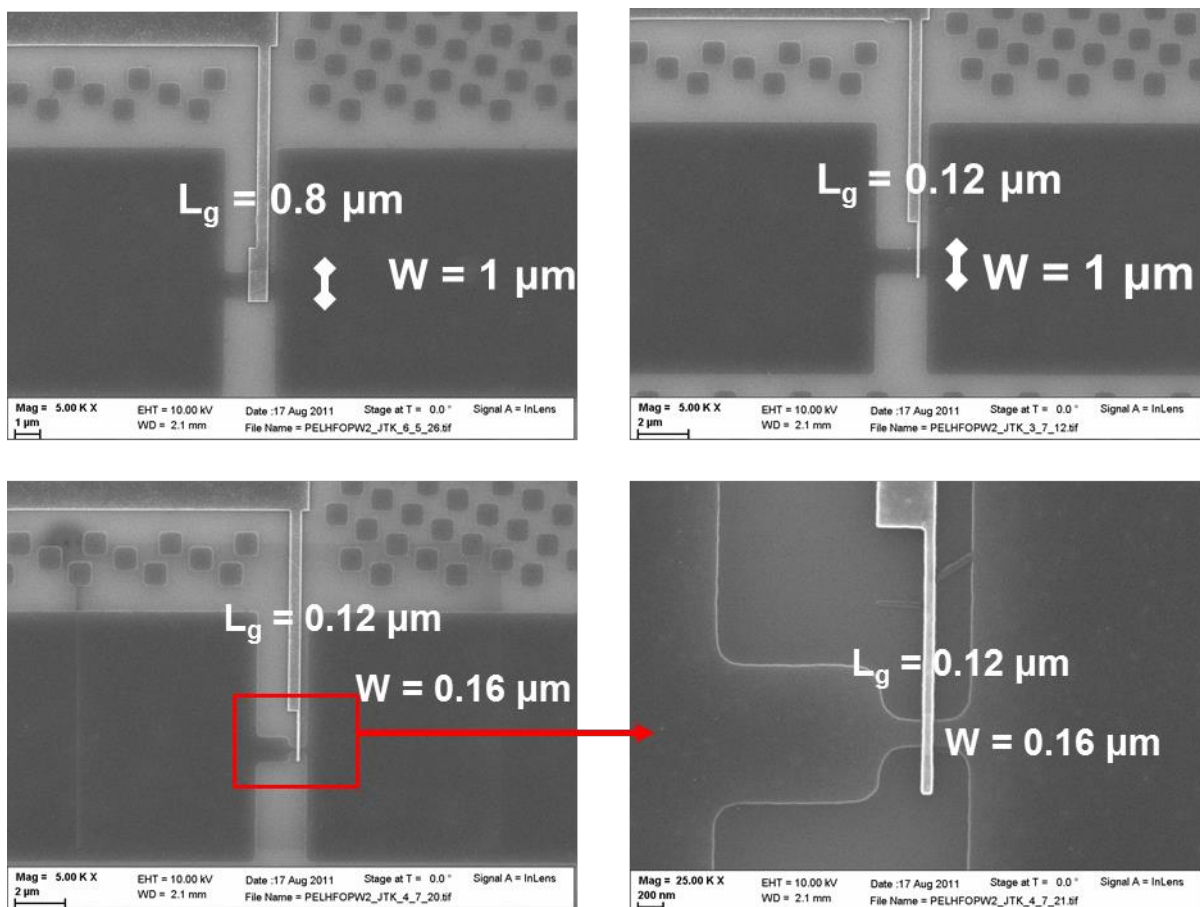


Figure VI-34. Images MEB des transistors de type JTK

Un lot de 6 échantillons a été démarré avant mon départ d'IBM. Ce travail est poursuivi actuellement chez IBM.

III. Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre nous avons étudié l'intégration de BaTiO₃ sur silicium dans des dispositifs de type capacités et transistors en utilisant des substrats pré-structurés. La croissance par épitaxie par jet moléculaires sur ce type de substrats s'est révélée plus complexe que sur des substrats de silicium classiques planaires, à cause de la présence d'une couche épaisse de SiO₂ qui rend difficile le suivi de la croissance au RHEED dans les cavités préformées. Ceci est notamment le cas pour les substrats de capacités pour lesquels l'épaisseur de SiO₂ de 330nm rend la visualisation du substrat de silicium quasi-impossible : nous avons été contraint de réaliser la croissance « à l'aveugle » c'est-à-dire sans le RHEED, pour plusieurs échantillons.

Les mesures électriques réalisées sur les capacités de BaTiO₃ ont révélé le caractère diélectrique des couches. C'est sur des échantillons amorphes de BaTiO₃/SrTiO₃ que nous avons obtenu des résultats particulièrement intéressants, avec la mise en évidence d'un comportement ferroélectrique. Nous avons tout particulièrement étudié les propriétés électriques et ferroélectriques d'un échantillon amorphe ~11 nm BaTiO₃ /~ 2 nm SrTiO₃. La permittivité relative de la couche de 11 nm BaTiO₃ amorphe est de ~22 (la permittivité effective de la bicouche BaTiO₃/SrTiO₃ est de 25). Les mesures en température montrent une transition réversible d'un état ferroélectrique à un état paraélectrique, avec une transition d'ordre de ~105°C. Cette valeur est proche de celle du matériau massif.

Ces résultats sont particulièrement originaux car il s'agit, à notre connaissance, de la première démonstration d'une capacité ferroélectrique de BaTiO₃ amorphe sur silicium. Ce résultat est également très intéressant en termes d'intégration ; il est en effet préférable d'intégrer un matériau amorphe plutôt que cristallin pour éviter de fort courant de fuite et éviter la variabilité des propriétés inhérentes à la variabilité de taille des grains, d'un échantillon à l'autre. Enfin, la permittivité modérée permet d'avoir, a priori, un champ dépolarisant moindre que dans une couche monocristalline et est par ailleurs favorable à l'obtention d'un effet de capacitance négative.

Concernant l'intégration de couches BaTiO₃ épitaxiées sur silicium dans des transistors à effet de champ, nous avons démarré la mise en place d'un procédé « gate-last » damascène sur substrat 2". L'utilisation de substrats pré-structurés, comprenant déjà la source et le drain, permet de s'affranchir de l'étape à haute température d'activation des dopants, qui est néfaste pour l'oxyde complexe BaTiO₃. Le diagramme de diffraction des rayons X des couches déposées par MBE sur substrat 2" laisse penser que BaTiO₃ est monocristallin dans les cavités prévues pour l'oxyde de grille. Après dépôt de l'électrode de TiN, la fabrication finale du transistor nécessite des étapes de lithographie puis de gravure de l'empilement

oxyde de grille/métal. La lithographie est réalisée par e-beam, afin de permettre l'alignement de l'échantillon avec le masque. La gravure de l'électrode TiN est une gravure sèche RIE et celle des oxydes complexes est une gravure ionique Ar. Les premiers essais de gravure sur un échantillon planaire semblent prometteurs. Les premiers essais de lithographie électronique ont également été réalisés. Ce travail sera finalisé par IBM dans les mois qui viennent.

IV. Références bibliographiques

- [1] S. Sakai, M. Takahashi, "Recent Progress of Ferroelectric-Gate Field-Effect Transistors and Applications to Nonvolatile Logic and FeNAND Flash Memory", *Materials* 3, 4950 (2010).
- [2] S. Huang, X. Zhong, Y. Zhang, Q. Tan, J. Wang, Y. Zhou, "A Retention Model for Ferroelectric-Gate Field-Effect Transistor", *IEEE Trans. electron Devices* 58, 3388-3393 (2011)
- [3] S. Salahuddin, S. Datta, "Use of negative capacitance to provide voltage amplification for low power nanoscale devices", *Nano Lett.* 8, 405-410 (2008)
- [4] V.V. Zhirnov, R. K. Calvin, "Negative capacitance to the rescue?", *nature nanotechnology* 3, 77 (2008).
- [5] I.M. Ross, US Patent No.2791760 (1957)
- [6] S.C. Heo, C. Choi, "Plasma atomic layer deposited TiN metal gate for three dimensional device applications: Deposition temperature, capping metal and post annealing", *Microelectronic Engineering* 94, 11-13 (2012).
- [7] S.-H. Lee, R. Choi, C. Choi, "Effects of composition and thickness of TiN metal gate on the equivalent oxide thickness and flat-band voltage in metal oxide semiconductor devices", *Microelectronic Engineering* 109, 160-162 (2013).
- [8] L. Wu, H. Y. Yu, X. Li, K. L. Pey, K. Y. Hsu, H. J. Tao, Y. S. Chiu, C. T. Lin, J. H. Xu, and H. J. Wan, "Investigation of ALD or PVD (Ti-rich vs. N-rich) TiN metal gate thermal stability on HfO₂ high-K", *Proc. Int. Symp. VLSI Technol. Syst. Appl.* (2010).
- [9] G. Niu, S. Yin, G. Saint-Girons, B. Gautier, P. Lecoeur, V. Pillard, G. Hollinger, B. Vilquin, "Epitaxy of BaTiO₃ thin film on Si(001) using a SrTiO₃ buffer layer for non-volatile memory application", *Microelectronic Engineering* 88, 1232-1235 (2011)
- [10] C. Dubourdieu, J. Bruley, T. M. Arruda, A. Posadas, J. Jordan-Sweet, M. M. Frank, E. Cartier, D. J. Frank, S. V. Kalinin, A. A. Demkov, V. Narayanan, "Switching of ferroelectric polarization in epitaxial BaTiO₃ films on silicon without a conducting bottom electrode", *Nature Nanotechnology* 8, 748-754 (2013).
- [11] S.L. Miller, P.J. McWhorter, "Physics of the ferroelectric nonvolatile memory field effect transistor", *J. Appl. Phys.* 72, 5999 (1992).
- [12] W.J. Merz, "Domain Formation and Domain Wall Motions in Ferroelectric BaTiO₃ Single Crystals", *Phys. Rev.* 95, 690 (1954).
- [13] J.Y. Jo, Y.S. Kim, T.W. Noh, J.-G. Yoon, T.K. Song, "Coercive fields in ultrathin BaTiO₃ capacitors", *Appl. Phys. Lett.* 89, 232909 (2006).
- [14] G. Panomsuwan, O. Takai, N. Saito, "Enhanced memory window of Au/BaTiO₃/SrTiO₃/Si(001) MFIS structure with high c-axis orientation for non-volatile memory applications", *Appl Phys A* 108, 337-342 (2012).
- [15] C. M. Lin, W. Shih, I. Y. Chang, P. C. Juan, J. Y. Lee, "Metal-ferroelectric (BiFeO₃)-insulator (Y₂O₃)-semiconductor capacitors and field effect transistors for nonvolatile memory applications", *Appl. Phys. Lett.* 94, 142905 (2009)
- [16] N. M. Murari, R. Thomas, S. P. Pavunny, J. R. Calzada, R. S. Katiyar, "DyScO₃ buffer layer for a performing metal-ferroelectric-insulator semiconductor structure with multiferroic BiFeO₃ thin film", *Appl. Phys. Lett.* 94, 142907 (2009)
- [17] H. N. Lee, Y. T. Kim, S. H. Choh, "Comparison of memory effect between YMnO₃ and SrBi₂Ta₂O₉ ferroelectric thin films deposited on Si substrates", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 76, No. 8, 21 (2000).

- [18] Z. H. Zhang, X. L. Zhong, Y. Zhang, J. B. Wang, C. J. Lu, W. N. Ye, Y. C. Zhou, "Retention loss in the ferroelectric ($SrBi_2Ta_2O_9$)-insulator (HfO_2)-silicon structure studied by piezoresponse force microscopy", *EPL* 98, 27011 (2012).
- [19] H. Ishiwara, "Current status of ferroelectric-gate Si transistors and challenge to ferroelectric-gate CNT transistors", *Cur. Appl. Phys.* 9, S2–S6 (2009).
- [20] S. Reenen, M. Kemerink, H. J. Snaith, "Modeling Anomalous Hysteresis in Perovskite Solar Cells", *J. Phys. Chem. Lett.* 6, 3808–3814 (2015)
- [21] W. Tress, N. Marinova, T. Moehl, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, "Understanding the rate-dependent J-V hysteresis, slow time component, and aging in $CH_3NH_3PbI_3$ perovskite solar cells: the role of a compensated electric field", *Energy Environ. Sci.* 8, 995-1004 (2015)
- [22] M. Cuniot-Ponsard, "Strontium Barium Niobate Thin Films for Dielectric and Electro-Optic Applications", *Ferroelectrics - Material Aspects*, Dr. Mickaël Lallart (Ed.), InTech (2011).
- [23] S. Horiuchi, R. Kumaia, Y. Tokura, "Proton-displacive ferroelectricity in neutral cocrystals of anilic acids with phenazine", *J. Mater. Chem.* 19, 4421–4434 (2009).
- [24] D. A. Tenne, P. Turner, J. D. Schmidt, M. Biegalski, Y. L. Li, L. Q. Chen, A. Soukiassian, S. Trolier-McKinstry, D. G. Schlom, X. X. Xi, D. D. Fong, P. H. Fuoss, J. A. Eastman, G. B. Stephenson, C. Thompson, S. K. Streiffer, "Ferroelectricity in Ultrathin $BaTiO_3$ Films: Probing the Size Effect by Ultraviolet Raman Spectroscopy", *Phys. Rev. Lett.* 103, 177601 (2009).
- [25] M. L. Reed, J. D. Plummer, "Chemistry of Si-SiO₂ interface trap annealing", *J. Appl. Phys.* 63, 5776 (1988).
- [26] J. Beilsten-Edmands, G. E. Eperon, R. D. Johnson, H. J. Snaith, P. G. Radaelli, "Non-ferroelectric nature of the conductance hysteresis in $CH_3NH_3PbI_3$ perovskite-based photovoltaic devices", *Appl. Phys. Lett.* 106, 173502 (2015).
- [27] W. J. Hu, D. M. Juo, L. You, J. Wang, Y. C. Chen, Y. H. Chu, T. Wu., "Universal Ferroelectric Switching Dynamics of Vinylidene Fluoride-trifluoroethylene Copolymer Films", *Sci. Rep.* 4, 4772 (2014).
- [28] N. A. Pertsev, A. Petraru, H. Kohlstedt, R. Waser, I. K. Bdikin, D. Kiselev A. L. Kholkin, "Dynamics of ferroelectric nanodomains in $BaTiO_3$ epitaxial thin films via piezoresponse force microscopy", *Nanotechnology* 19, 375703 (2008).
- [29] T. Tybell, P. Paruch, T. Giamarchi, J.-M. Triscone, "Domain Wall Creep in Epitaxial Ferroelectric $Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ Thin Films", *Physical Review Letters* 89, 097601 (2002)
- [30] J.F. Scott, *Ferroelectric Memories*. Springer, Berlin (2000).
- [31] S. M. Yang, J.-G. Yoon, T. W. Noh, "Nanoscale studies of defect-mediated polarization switching dynamics in ferroelectric thin film capacitors", *Cur. Ap. Phys.* 11, 1111 (2011).
- [32] Y.W. So, D.J. Kim, T.W. Noh, J.-G. Yoon, T.K. Song, "Polarization switching kinetics of epitaxial $Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O_3$ thin films", *Appl. Phys. Lett.* 86, 092905 (2005).
- [33] D. J. Kim, Y. Jo, Y. S. Kim, Y. J. Chang, J. S. Lee, J. G. Yoon, T. K. Song, T. W. Noh, "Polarization Relaxation Induced by Depolarization Field in Ultrathin Ferroelectric $BaTiO_3$ Capacitors", *Phys. Rev. Lett.* 95, 237602 (2005).
- [34] Y. Xu, J.D. Mackenzie, "Electrical characterizations of polycrystalline and amorphous thin films of $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ and $BaTiO_3$ prepared by sol-gel technique", *J. Non-Cryst. Solids* 176 (1994).
- [35] Y. Xu and J. D. Mackenzie, "A theoretical explanation for ferroelectric-like properties of amorphous $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ and $BaTiO_3$ ", *J. Non-Cryst. Solids* 246, 136 (1999)
- [36] P. Jing, W. Chuan-Ju, S. Tang-You, Z. Wen-Ning, W. Xiao-Feng, L. Wen, W. Shuang-Bao, J. Quan-Lin, X. Zhi-Mou, "Fabrication and optical properties of $InGaN/GaN$ multiple quantum well light emitting diodes with amorphous $BaTiO_3$ ferroelectric film", *Chin. Phys. B* 21, 067702 (2012).
- [37] M. S. Al-Assiri, M. M. El-Desoky, "Grain-size effects on the structural, electrical properties and ferroelectric behaviour of barium titanate-based glass-ceramic nano-composite", *J. Mater Sci: Mater Electron* 24,784 (2013).
- [38] J. L. Wang, A. Pancotti, P. Jégou, G. Niu, B. Gautier, Y. Y. Mi, L. Tortech, S. Yin, B. Vilquin, N. Barrett, "Ferroelectricity in a quasicrystalline ultrathin $BaTiO_3$ film", *Phys. Rev. B* 84, 205426 (2011).
- [39] H. Li, Y. Zhang, J. Wen, S. Yang, D. Mo, C.-H. Cheng, Y. Xu, J. D. Mackenzie, "Optical Properties of Lead Lanthanum Zirconate Titanate Amorphous Ferroelectric-Like Thin Films", *Jpn. J. Appl. Phys.* 39, 1180 (2000).
- [40] M. Coll, J. Gazquez, I. Fina, Z. Khayat, A. Quindeau, M. Alexe, M. Varela, S. Trolier-McKinstry, X. Obradors, T. Puig, "Nanocrystalline Ferroelectric $BiFeO_3$ Thin Films by Low-Temperature Atomic Layer Deposition", *Chem. Mater.* 27, 6322–6328 (2015)

- [41] J. D. Mackenzie, R. Xu, Y. Xu, "Method for forming amorphous ferroelectric materials", US patent No 5342648 (1994).
- [42] C.-C. Jaing, J.-S. Chen, J.-I. Chyi, J.-J. Sheu, "Method for fabricating capacitor containing amorphous and polycrystalline ferroelectric films and method for forming amorphous ferroelectric film, US patent No 6309895 (2001)
- [43] C.-C. Jaing, J.-S. Chen, J.-I. Chyi, J.-J. Sheu, "Capacitor containing amorphous and polycrystalline ferroelectric films and fabrication method therefor, and method for forming amorphous ferroelectric film, US patent No 6514814 (2003).
- [44] M.E. Lines, "Microscopic model for a ferroelectric glass", Phys. Rev. B 15 388(1977).
- [45] A.M. Glass, M.E. Lines, K. Nassau, J.W. Shiever, "Anomalous dielectric behavior and reversible pyroelectricity in roller-quenched LiNbO_3 and LiTaO_3 glass", Appl.Phys. Lett. 31 (1977) 249.
- [46] E. Wachtel, I. Lubomirsky, "Quasi-Amorphous Inorganic Thin Films: Non-Crystalline Polar Phases", Adv. Mater. 22, 2485 (2010).

Conclusions et perspectives

L'intégration monolithique d'oxydes ferroélectriques sur des substrats semi-conducteurs est une voie prometteuse pour le développement de nouvelles fonctionnalités sur puces en nanoélectronique (mémoires, dispositifs logiques, capteurs). Notamment, l'intégration d'un oxyde ferroélectrique tel que BaTiO_3 pourrait permettre la réalisation de dispositifs logiques à effet de champ consommant moins d'énergie. Cependant, l'obtention d'un oxyde perovskite ferroélectrique, épitaxié directement sur semi-conducteur se heurte à un certain nombre de verrous scientifiques et technologiques. Ces verrous concernent notamment le contrôle de l'interface avec le semi-conducteur, et le contrôle de la direction de la polarisation ferroélectrique et de son renversement ou encore le contrôle de la structure en domaines. Pour l'application visée, la polarisation de l'oxyde ferroélectrique doit être orientée perpendiculairement à la surface (futur canal) du semi-conducteur. La maille tétragonale de BaTiO_3 doit donc être épitaxiée avec l'axe long (axe c), perpendiculaire au substrat, ce qui va à l'encontre de la contrainte en tension exercée par le substrat lui-même lors du refroidissement. Le choix d'une interface chimique, mécanique et électrique doit permettre de contrôler la croissance et les propriétés ferroélectriques. Enfin, la fabrication de dispositifs à partir d'oxyde pérovskite reste à développer si l'on veut utiliser les technologies industrielles de nano-fabrication et ainsi être compatible avec une plateforme CMOS. La croissance par épitaxie par jets moléculaires (MBE), de par son contrôle précis, presque atome par atome, de l'interface entre l'oxyde et le semi-conducteur, est une technique de choix pour la croissance épitaxiale de BaTiO_3 sur semi-conducteurs.

Dans ce contexte, mon travail de thèse a porté sur l'étude et l'optimisation de la croissance par MBE de l'oxyde complexe BaTiO_3 sur substrats Si et $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ainsi que sur l'étude de la ferroélectricité de ces films (lien entre structure cristalline et ferroélectricité, effets de taille sur l'amplitude et la direction de la polarisation...). Enfin, dans la dernière partie de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'intégration de BaTiO_3 dans des structures capacitives et transistors pour la réalisation de dispositifs à effets de champ. Les résultats majeurs de ce travail sont résumés ci-dessous.

BaTiO₃ épitaxié sur Si(001) : croissance, structure, physico-chimie et ferroélectricité

La croissance a été réalisée sur une couche épitaxiée de ~ 4 nm de SrTiO_3 , jouant le rôle de gabarit. Notons qu'une couche d'un oxyde interfacial SiO_2 se forme entre Si et SrTiO_3 au cours de la croissance des hétérostructures, après l'épitaxie directe des premières couches de SrTiO_3 sur Si.

Nous avons tout d'abord étudié l'effet des conditions de croissance de couches d'épaisseurs 15-20 nm de BaTiO₃ sur la structure cristalline, la microstructure, la physico-chimie et les propriétés ferroélectriques des hétérostructures.

Une fenêtre limitée de température de croissance, comprise entre 440°C et 525°C, permet l'obtention de films de bonne qualité cristalline, sans destruction de la couche tampon par interdiffusion avec SiO₂. Une température de croissance dans la gamme 440-450°C ainsi qu'un refroidissement rapide suivi d'une oxydation plasma permettent de limiter la recroissance de cette couche d'oxyde. Dans ces conditions, les films de BaTiO₃ sont orientés axe *c* sur toute leur épaisseur. Nous avons observé que l'augmentation de la température conduit à une orientation mixte *c* et *a* au-delà de ~ 500°C, avec une majorité de domaines *a* à 525°C.

Une étude détaillée de la structure et de la physico-chimie des films de BaTiO₃ a été réalisée en fonction de la pression partielle d'oxygène P(O₂) pendant la croissance. Une faible pression d'oxygène P(O₂), dans la gamme 1x10⁻⁷ à 5x10⁻⁷ Torr, conduit à une orientation axe *c*, tandis que de plus hautes pressions d'oxygène (≥20x10⁻⁷ Torr) favorisent des films orientés *a*. La pression d'oxygène affecte fortement les rapports cationiques dans le film de BaTiO₃. Les analyses GPA combinées aux analyses EELS ont mis en évidence le lien direct et local entre la composition cationique des films et les paramètres de la maille tétragonale. Les profils de paramètre de maille (analyse GPA) et les profils des rapports cationiques Ba/O, Ti/O et Ba/O (analyse EELS), pour chaque pression P(O₂) étudiée, sont clairement corrélés. On observe en particulier une corrélation sur toute l'épaisseur des films de BaTiO₃ entre, d'une part, le paramètre de maille hors plan et le ratio Ba/Ti, et d'autre part, le paramètre de maille dans le plan et le rapport Ti/O. Ainsi, l'apparition des domaines axe *a* semble être en particulier associée à la diminution du rapport Ba/Ti, avec conjointement une augmentation du rapport Ti/O et une diminution du rapport Ba/O. Tous les films ayant été oxygénés sous forte pression après dépôt, nous faisons l'hypothèse que les films s'enrichissent en Ti et s'appauvrissent en Ba lorsque P(O₂) augmente.

Plusieurs hypothèses ont été émises quant à l'origine de ces modifications sous l'influence de la pression d'oxygène pendant la croissance.

Quelles que soient les conditions de dépôt, nous observons, grâce aux profils GPA, que pour les films orientés axe *c*, une caractéristique commune à nos profils de paramètres est l'augmentation continue et progressive - le long de l'épaisseur du film - du paramètre de maille dans le plan, qui peut être attribuée à la relaxation des contraintes. Il apparaît difficile de pouvoir faire croître un film très épais sur silicium, totalement orienté axe *c*.

Pour les films BaTiO₃ d'orientation mixte *c* et *a*, nous observons, de façon générale, que le film est tout d'abord contraint sur la couche tampon de SrTiO₃ et orienté *c* sur les tous

premiers nanomètres puis, passe à une orientation a de façon continue. Nous observons par ailleurs, dans ces films mixtes, une forte hétérogénéité structurale latérale.

Nous avons démontré par PFM (imagerie et mesures spectroscopiques) la ferroélectricité des couches épitaxiées de BaTiO₃ sur SrTiO₃/Si, pour des épaisseurs de 15-20 nm, lorsque celles-ci sont orientées axe c (pression d'oxygène dans la gamme 1×10^{-7} - 5×10^{-7} Torr, température de croissance comprise entre 450 et 525°C et traitement post-dépôt oxydant). Nous avons en ce sens atteint l'état de l'art international par rapport à ce qui a été précédemment publié par la communauté.

Nous avons également étudié des couches ultra-minces de BaTiO₃ (1.6 à 4 nm) sur SrTiO₃/Si dans le but de déterminer l'épaisseur critique qui permet de stabiliser la ferroélectricité. Ces couches sont orientées axe c , comme le montre la diffraction des rayons X avec le rayonnement synchrotron. Les mesures PFM réalisées à Oak Ridge National Laboratory, ont mis en évidence l'existence d'une polarisation ferroélectrique de la couche de BaTiO₃ dans toute la gamme d'épaisseur étudiée (1.6 nm – 4 nm). Un phénomène d'*imprint* négatif important de la polarisation est observé pour des couches d'épaisseur inférieure ou égale à 2.8 nm. Cet *imprint* et son évolution en fonction de l'épaisseur sont cohérents avec la participation de plus en plus dominante des effets d'interface à mesure que l'épaisseur de BaTiO₃ diminue. Ces effets d'interface conduisent à l'existence de régions non polaires ou dont la polarisation ne peut pas être renversée, par effet d'ancrage lié à des défauts, à la contrainte ou au champ dépolarisant. Les mesures de PFM ont été complétées par des mesures de KPFM en mode contact (cKPFM) afin d'écarter les effets de charges en surface comme étant à l'origine des cycles d'hystérésis observés.

D'un point de vue pratique, il est intéressant de noter qu'il est possible d'obtenir deux états réversibles de polarisation dans un film de BaTiO₃ aussi mince que 1.6 nm sur SrTiO₃/SiO₂/Si, ce qui permet d'envisager de pouvoir modifier le potentiel de surface d'un semi-conducteur par effet de champ avec un film de cette épaisseur.

BaTiO₃ épitaxié sur Si(001) : intégration dans des dispositifs à effet de champ

J'ai passé 3 mois, en fin de thèse, au centre de recherche IBM T. J. Watson à Yorktown Heights (NY) aux Etats-Unis dans le cadre d'un *Joint Study Agreement* établi entre l'INL et IBM. Durant ce séjour, j'ai travaillé sur l'intégration de BaTiO₃ dans des dispositifs de type capacités et transistors. Les hétérostructures BaTiO₃/SrTiO₃ ont été élaborées préalablement à l'INL par MBE sur des substrats pré-structurés fournis par IBM. L'électrode supérieure et la fabrication des dispositifs finaux ont été réalisées chez IBM. TiN a été choisi comme

matériau d'électrode afin d'être compatible avec les technologies actuelles de fabrication des transistors.

C'est sur des échantillons amorphes de BaTiO₃/SrTiO₃ que nous avons obtenu des résultats particulièrement intéressants, avec la mise en évidence d'un comportement ferroélectrique. Nous avons tout particulièrement étudié les propriétés électriques et ferroélectriques d'un échantillon amorphe ~11 nm BaTiO₃ /~ 2 nm SrTiO₃. La permittivité relative de la couche de 11 nm de BaTiO₃ amorphe est de ~22 (la permittivité effective de la bicouche BaTiO₃/SrTiO₃ est de 25). Les mesures en température montrent une transition réversible d'un état ferroélectrique à un état paraélectrique, avec une transition d'ordre de ~105°C. Cette valeur est proche de celle du matériau massif. Ces résultats sont particulièrement originaux car il s'agit, à notre connaissance, de la première démonstration d'une capacité ferroélectrique de BaTiO₃ amorphe sur silicium. Ce résultat est également très intéressant en termes d'intégration ; il est en effet préférable d'intégrer un matériau amorphe plutôt que cristallin pour éviter de fort courant de fuite ainsi qu'une variabilité des propriétés inhérentes à la taille des grains, d'un échantillon à l'autre. Enfin, la permittivité modérée permet d'avoir, a priori, un champ dépolarisant moindre que dans une couche monocristalline et est par ailleurs favorable à l'obtention d'un effet de capacitance négative.

Pour les transistors, une voie basse température appelée "gate last" avec des structures de type "damascène" a été choisie. Ceci permet de s'affranchir de certaines étapes technologiques nécessitant un chauffage à haute température (~1000°C pour l'activation des dopants), néfaste pour le film de BaTiO₃. Les dernières étapes technologiques pour finaliser la fabrication des transistors - lithographie électronique et gravure RIE - ont été mises en place et les premiers tests effectués. Les premiers transistors sont en cours de réalisation.

BaTiO₃ épitaxié sur SiGe contraint sur Si(001)

Dans le cadre du *Joint Study Agreement* entre l'INL et IBM, nous avons également travaillé sur des substrats contraints de Si_{1-x}Ge_x/Si de concentration $x = 0.2$ et $x=0.75$ préparés par IBM. Alors que la croissance de BaTiO₃ sur Si et sur Ge a été étudiée au cours des dernières années, l'étude de la croissance sur SiGe constitue une nouvelle approche (particulièrement intéressante pour les futurs transistors). Cependant, nous avons constaté que ces substrats sont très sensibles à l'oxydation (la présence de germanium catalyse la formation d'oxyde de silicium) et que la croissance des pérovskites SrTiO₃ et BaTiO₃ est plus complexe que sur Si pur.

Les substrats contenant 75% de Ge, se sont révélés être instables lors du chauffage (relaxation de la contrainte) en raison d'une épaisseur de $\text{Si}_{0.25}\text{Ge}_{0.25}$ supérieure à l'épaisseur critique. Nous avons alors concentré notre travail sur les substrats $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ moins riches en germanium, plus stables.

La préparation des substrats a été suivie par XPS. L'étude a révélé que le traitement réalisé classiquement sur les substrats de silicium n'est pas tout à fait adapté aux substrats de $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$. En particulier, les étapes d'ozonation et de gravure chimique conduisent à la consommation d'une partie de la couche et peuvent affecter son état de contrainte. Nous avons étudié la croissance de BaTiO_3 et SrTiO_3 et, pour ce faire, nous avons testé deux types de passivation : une passivation Sr, comme classiquement utilisé sur Si, et une passivation Ba. Nous avons réussi à épitaxier BaTiO_3 directement sur $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ lorsque la surface est passivée Ba. L'orientation obtenue est cependant particulière : le film est orienté (112) hors plan et selon deux directions (110 et 111) dans le plan du substrat. L'analyse des reconstructions RHEED, des images TEM et de l'XPS a mis en évidence la formation d'une couche interfaciale cristalline de Ba_2SiO_4 qui se forme à haute température entre Ba et SiO_2 . Cette couche orthorhombique, permet la croissance directe de BaTiO_3 orienté (112).

En revanche, lorsque le film de BaTiO_3 est élaboré directement sur la surface passivée Sr, le film est amorphe, et cela dès le début de la croissance. L'analyse XPS a révélé une oxydation préférentielle de l'interface (pour former un oxyde SiO_x et/ou un silicate amorphe) au détriment du titane, dont une partie se trouve à l'état métallique en début de croissance. La surface de $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ étant plus sensible à l'oxydation qu'un substrat de Si classique, la passivation Sr, se révèle inefficace pour empêcher l'oxydation.

Ces premiers résultats sont très prometteurs et permettent d'envisager différentes stratégies afin de pouvoir réaliser la croissance directe de couches BaTiO_3 ferroélectriques sur semi-conducteurs.

Dans la continuité de ce travail, plusieurs perspectives peuvent être explorées :

➤ BaTiO₃ sur Si

- En collaboration avec le CEMES, l'étude de la polarisation à l'échelle nanométrique via une cartographie pourrait permettre de comprendre l'influence des effets de taille et d'interface dans nos films de BaTiO_3 .
- Afin d'étudier plus en détail les effets de taille, il serait également intéressant de structurer les couches de BaTiO_3 . Deux approches sont possibles : « top down » ou

« bottom-up ». L'approche « top-down » consiste à structurer les couches de BaTiO₃ via des procédés de lithographie et gravure tandis que l'approche « bottom-up » consiste à réaliser une croissance sur des substrats déjà structurés. Nous présentons en Annexe 6 les premiers essais de croissance réalisés sur des substrats de Si pré-structurés en piliers (fournis par l'IHP en Allemagne). L'analyse de la structure cristalline et des propriétés ferroélectriques de ces nanostructures permettra de comprendre l'influence des dimensions et notamment de la réduction des dimensions latérales, qui est nécessaire pour développer l'intégration de ces matériaux dans des dispositifs.

- Il serait également intéressant de compléter notre travail en étudiant l'impact d'autres paramètres tels que la stœchiométrie des films en modifiant le rapport Ba/Ti lors de la croissance MBE. Une telle étude implique une stabilité de flux et une bonne reproductibilité des résultats.

➤ BaTiO₃ sur SiGe

- Afin de poursuivre l'étude sur les substrats de Si_{0.8}Ge_{0.2} contraints sur Si, il est important de comprendre pourquoi les surfaces passivées Sr conduisent essentiellement à des films de SrTiO₃ ou BaTiO₃ amorphes. L'analyse de l'interface (structure et composition) par des techniques de microscopie pourra apporter quelques réponses. Concernant les films de BaTiO₃ cristallins orientés (112) obtenus après passivation Ba de la surface, il serait intéressant d'étudier les propriétés ferroélectriques en utilisant une technique adaptée.
- L'objectif de l'utilisation de SiGe étant principalement de pouvoir moduler la contrainte s'exerçant sur le BaTiO₃, la continuité de ce travail passe par l'étude de la croissance sur des substrats de SiGe relaxé. Nous avons démarré ce travail avec quelques tests de croissance sur des substrats de SiGe relaxé contenant 38% de Ge. Ces premiers essais semblent prometteurs et ce travail est donc à poursuivre en testant différentes composition de SiGe.
- Il serait également intéressant d'étudier la croissance de BaTiO₃ sur des substrats de type Si(contraint)/SiGe(relaxé)/Si(001). De tels substrats sont obtenus après le dépôt de quelques nanomètres de Si sur SiGe relaxé. En utilisant ces substrats, il serait possible de moduler la contrainte s'exerçant sur BaTiO₃ tout en s'affranchissant de la difficulté liée à la préparation de la surface de SiGe et au contrôle de l'interface BaTiO₃/SiGe.

➤ Intégration de BaTiO₃

- La mise en évidence de ferroélectricité de BaTiO₃ amorphe dans des structures capacitives est une piste à explorer pour une éventuelle intégration de ces matériaux, plus facile à mettre en œuvre que pour des couches épitaxiées, dans des transistors à effet de champ.
- Le travail que nous avons initié pour l'intégration de BaTiO₃ dans des transistors est en cours de réalisation et sera donc à poursuivre. Une fois les premiers transistors terminés, il faudra tester les propriétés électriques de ceux-ci et évaluer leur performance.

Annexes

Annexe 1 : Calcul du champ effectif appliqué au BaTiO₃ lors de mesures CV dans les hétérostructures BaTiO₃/SrTiO₃/SiO₂/Si	251
Annexe 2 : Mise en évidence de l'impact de l'oxygène sur la charge de Ba - Exemple sur les films ultra-minces de BaTiO₃	253
Annexe 3 : Substrats de Si_{0.25}Ge_{0.75} contraints sur Si réalisés pour des de temps de dépôt plus courts	255
Annexe 5 : Analyse XPS de la préparation d'un substrat Si_{0.8}Ge_{0.2} – Ajustement des pics	257
Annexe 5 : Analyse XPS de la croissance de BaTiO₃ sur Si_{0.8}Ge_{0.2} – Ajustement des pics	258
Annexe 6 : Croissance de BaTiO₃ sur un substrat pré-structuré	265

Annexe 1 :

Calcul du champ effectif appliqué au BaTiO₃ lors de mesures CV dans les hétérostructures BaTiO₃/SrTiO₃/SiO₂/Si

Considérons l'hétérostructure schématisée sur la Figure A - 1 ci-dessous :

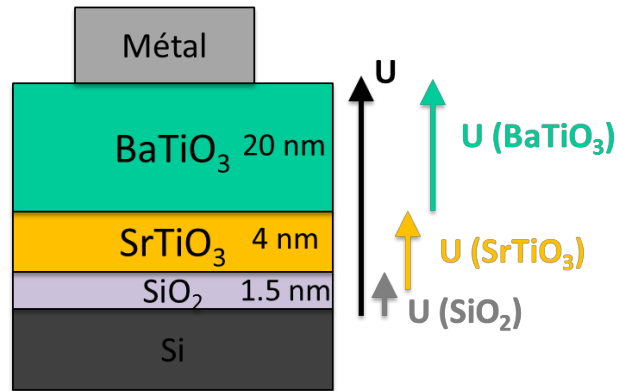


Figure A - 1. Schéma de l'hétérostructure BaTiO₃/SrTiO₃/SiO₂/Si considéré pour le calcul du champ effectif vu par la couche de BaTiO₃ lors d'une mesure C-V.

La capacité surfacique C_s de la structure dans la région en accumulation correspond aux capacités en série de BaTiO₃ (20 nm), SrTiO₃ (4 nm) et SiO₂ (1.5 nm).

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{C_s(\text{SiO}_2)} + \frac{1}{C_s(\text{SrTiO}_3)} + \frac{1}{C_s(\text{BaTiO}_3)}$$

La capacité surfacique de chaque couche peut être calculée : elle est fonction de la permittivité diélectrique de la couche ϵ_{couche} et de son épaisseur t_{couche} :

$$C_{s(\text{couche})} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{\text{couche}}}{t_{\text{couche}}}$$

Avec $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ F/m, la permittivité diélectrique du SiO₂ de 3.9 et les permittivités diélectriques de SrTiO₃ et BaTiO₃ estimées à 40 et 300 respectivement. En se basant sur ces valeurs, nous obtenons :

$$C_s(\text{SiO}_2) = 2.30 \mu\text{F}/\text{cm}^2$$

$$C_s(\text{SrTiO}_3) = 8.85 \mu\text{F}/\text{cm}^2$$

$$C_s(\text{BaTiO}_3) = 13.27 \mu\text{F}/\text{cm}^2$$

Ces valeurs nous permettent d'estimer la valeur de la capacité totale $C_s(\text{tot})$ en accumulation à $1.6 \mu\text{F}/\text{cm}^2$.

La tension totale appliquée aux bornes de la structure U , peut s'écrire sous la forme :

$U = \frac{Q}{C_s}$ avec Q la charge électrique (en Coulomb). De la même façon, la tension effective appliquée aux bornes de chaque couche de l'empilement peut être déterminée :

$$U(\text{SiO}_2) = \frac{Q}{C_s(\text{SiO}_2)} = \frac{C_s(\text{tot})}{C_s(\text{SiO}_2)} U = 0.70 U$$

$$U(\text{SrTiO}_3) = \frac{Q}{C_s(\text{SrTiO}_3)} = \frac{C_s(\text{tot})}{C_s(\text{SrTiO}_3)} U = 0.18 U$$

$$C_s(\text{BaTiO}_3) = \frac{Q}{C_s(\text{BaTiO}_3)} = \frac{C_s(\text{tot})}{C_s(\text{BaTiO}_3)} U = 0.12 U$$

D'après les estimations réalisées, la tension effective appliquée aux bornes de la couche de SiO_2 représente 70% de la tension totale. La tension effective du SrTiO_3 représente 18% de la tension totale et celle de BaTiO_3 seulement 12 %. Par exemple, pour une tension totale de 4V, la tension effective appliquée aux bornes de BaTiO_3 n'est que de 0.72V.

Annexe 2 :

Mise en évidence de l'impact de l'oxygène sur la charge de la cellule à effusion de baryum - Exemple sur les films ultra-minces de BaTiO₃.

Dans le chapitre IV, nous avons présenté une série de films BaTiO₃ ultra-minces réalisés sur SrTiO₃(~4 nm)/Si (Chapitre IV.III.1. *Etude de la structure de couches BaTiO₃ ultra-minces épitaxiés sur Si*). Cette série contient cinq échantillons avec des épaisseurs de BaTiO₃ comprises entre 4 et 10 monocouches (4, 5, 7, 8, et 10 MC). En réalité, la série contenait initialement 7 échantillons : en plus de ceux présentés dans le chapitre IV, il y avait un échantillon de 3 MC et un autre de 6 MC. Ces deux échantillons, se sont révélés différents des autres d'après l'analyse de diffraction des rayons X. Nous avons reporté les diagrammes de diffraction hors plan et dans le plan sur la Figure A - 2.

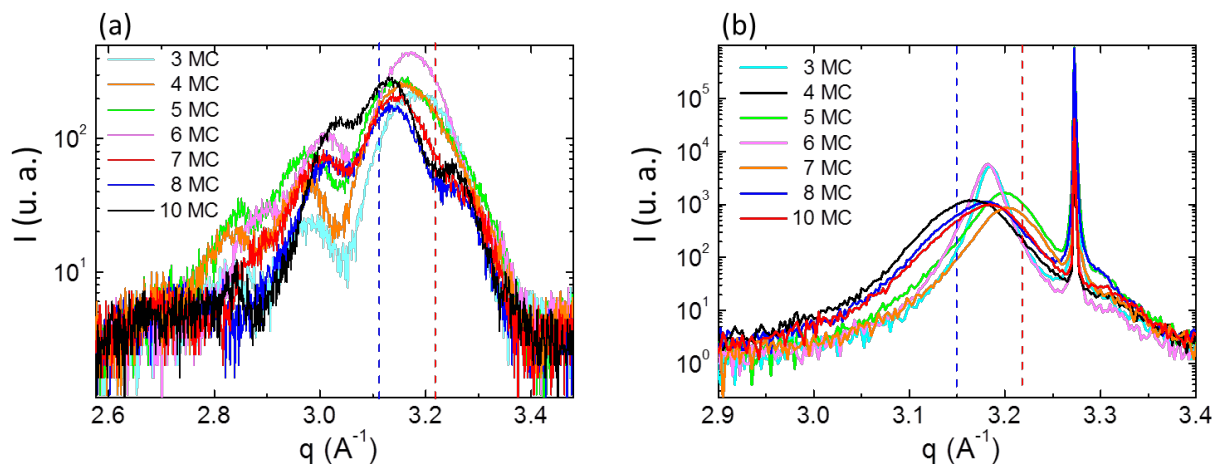


Figure A - 2. Diagrammes de diffraction RX mesurés au synchrotron NSLS sur les échantillons de BaTiO₃ d'épaisseur 3, 4, 5, 6, 7, 8 et 10 monocouches réalisés sur SrTiO₃/Si : (a) Diagrammes hors plan centrés sur les raies 002 du BaTiO₃ et SrTiO₃, (b) Diagrammes dans le plan centrés sur les raies 200 du BaTiO₃ et SrTiO₃, on observe également le pic de diffraction 220 du substrat de silicium qui sert de référence. Les positions des pics de BaTiO₃ et SrTiO₃ massifs ont été reportées sur les diagrammes par une ligne bleue (BaTiO₃) et rouge (SrTiO₃).

Nous voyons clairement sur le diagramme dans le plan (Figure A - 2b) que l'allure des pics pour ces deux échantillons (3 et 6 MC) est différente des autres. Cela est également visible sur le diagramme (Figure A - 2a) hors plan avec un maxima du pic principal décalé vers les valeurs de q plus élevées.

Les paramètres de maille moyens extraits de ces mesures ont été tracés pour tous les échantillons de la série sur la Figure A-3 et sont reportés dans le Tableau A- 1. Nous voyons

clairement que les échantillons 3 MC et 6 MC présentent des paramètres de maille qui diffèrent des autres échantillons et une tétragonalité proche de 1 contre 1.01 pour les autres échantillons.

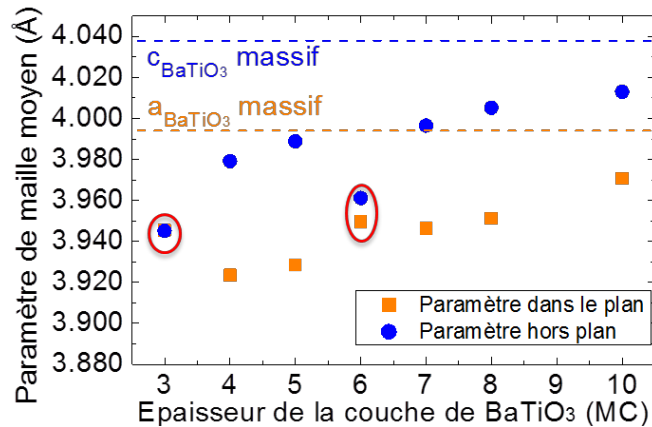


Figure A-3. Evolution des paramètres de maille en fonction de l'épaisseur de la couche de BaTiO₃.

Epaisseur (MC)	Param. hors plan (Å)	Param. dans le plan (Å)	Param. hors plan/dans le plan
3	3.945	3.945	0.999
4	3.923	3.979	1.014
5	3.928	3.989	1.015
6	3.949	3.961	1.003
7	3.946	3.996	1.013
8	3.951	4.005	1.014
10	3.971	4.013	1.011

Tableau A- 1. Paramètres de maille hors plan et dans le plan moyens extraits des mesures de XRD.

Nous avons cherché à comprendre pourquoi ces deux échantillons diffèrent du reste de la série. Le procédé d'élaboration de tous les échantillons est le même (mêmes températures, mêmes pressions d'oxygène, mêmes refroidissement). Toutefois les échantillons 3 MC et 6 MC possèdent une similitude : ils ont tous les deux été élaborés en début de journée (premier échantillon de la journée), alors que la chambre de croissance n'a pas encore été exposée à l'oxygène (vide de base de l'ordre de 1×10^{-9} Torr). Tous les autres échantillons ont été réalisés alors que la chambre avait déjà été exposée à de forte pression d'oxygène (jusqu'à 1×10^{-5} Torr lors de l'oxydation plasma). Nous supposons que l'exposition à de telles pressions d'oxygène peut avoir un effet sur les charges de Ba et Sr contenues dans les cellules à effusion et qui sont sensibles à l'oxydation. Ainsi les flux de Ba et Sr seraient différents pour le premier échantillon réalisé au cours de la journée lorsque la chambre n'a pas encore été exposée à l'oxygène, et ceci entraînerait une modification de la structure du film de BaTiO₃, probablement liée à sa composition.

Pour des films de BaTiO₃ plus épais (~20 nm) dont le temps de croissance est plus long, nous n'avons pas constaté un tel effet. Il est possible que des différences existent au début de croissance mais celles-ci sont compensées au cours de la croissance lors de l'exposition de la cellule Ba à l'oxygène. Toutefois, afin de garantir la reproductibilité des résultats et de pouvoir comparer les échantillons entre eux, il est préférable d'introduire de l'oxygène dans le bâti avant la réalisation du premier échantillon.

Annexe 3 : Substrats de Si_{0.25}Ge_{0.75} contraints sur Si réalisés pour des de temps de dépôt plus courts

Dans le chapitre IV, nous avons montré que les substrats de Si_{0.25}Ge_{0.75} étudiés (W75-30) sont instables en température. Ceci peut provenir du fait que l'épaisseur de la couche de SiGe dépasse l'épaisseur critique (~2 nm pour une concentration de Ge de 75%). Pour obtenir une couche stable, il faudrait réduire l'épaisseur de la couche de SiGe. Nous avons fait part de nos observations à IBM afin qu'ils nous fournissent de nouveaux substrats de plus faibles épaisseurs. Trois nouveaux wafers nous sont parvenus, le temps de dépôt du SiGe ayant été diminué par rapport au précédent wafer afin d'obtenir une couche plus fine, de l'ordre de 2.3 nm. Les caractéristiques des trois substrats sont indiquées dans le Tableau A- 2. A titre de comparaison nous avons également reporté les caractéristiques du wafer W75-30 préalablement étudié (chapitre IV).

Wafer	type	%Ge estimé	Épaisseur SiGe visée	Temps de dépôt du SiGe
W75-30	p+ (Bore : $8.4e18 - 2.1e19$)	75%	Visée : 2.3 nm Mesurée (INL) : 3 nm	30 s
W75-8	p (Bore : $7.1e15 - 1.6e16$)	75%	≤2.3 nm	8 s
W75-12	p (Bore : $7.1e15 - 1.6e16$)	75%	≤2.3 nm	12 s
W75-16	p (Bore : $7.1e15 - 1.6e16$)	75%	≤2.3 nm	16 s

Tableau A- 2. Caractéristiques des différents wafers de SiGe 75%

Les trois nouvelles couches de SiGe (W75-8, W75-12 et W75-16) ont été réalisées sur des substrats de silicium p contrairement au précédent wafer qui avait été réalisé sur silicium p+. Cela n'a aucun impact sur les propriétés cristallines du film. Les temps de dépôt ont été diminués : entre 8 et 16s contre 30s précédemment afin d'obtenir une couche de SiGe dont l'épaisseur est inférieure à l'épaisseur critique pour une concentration de 75% en germanium. Nous avons analysé ces trois substrats par XRD, XRR et XPS. Les résultats de ces mesures sont visibles sur la Figure A - 4 sur laquelle on retrouve également les mesures effectuées sur le substrat W75-30 à titre de comparaison.

On constate pour les trois nouveaux wafers, l'absence du pic de SiGe par XRD (Figure A - 4a) ainsi qu'une courbe de réflectométrie X très lisse, avec très peu d'oscillations (W75-16) ou aucune oscillation (W75-8 et W75-12) d'après la Figure A - 4b. Cela laisse penser que la couche de SiGe est alors très fine (invisible par réflectométrie) ou absente.

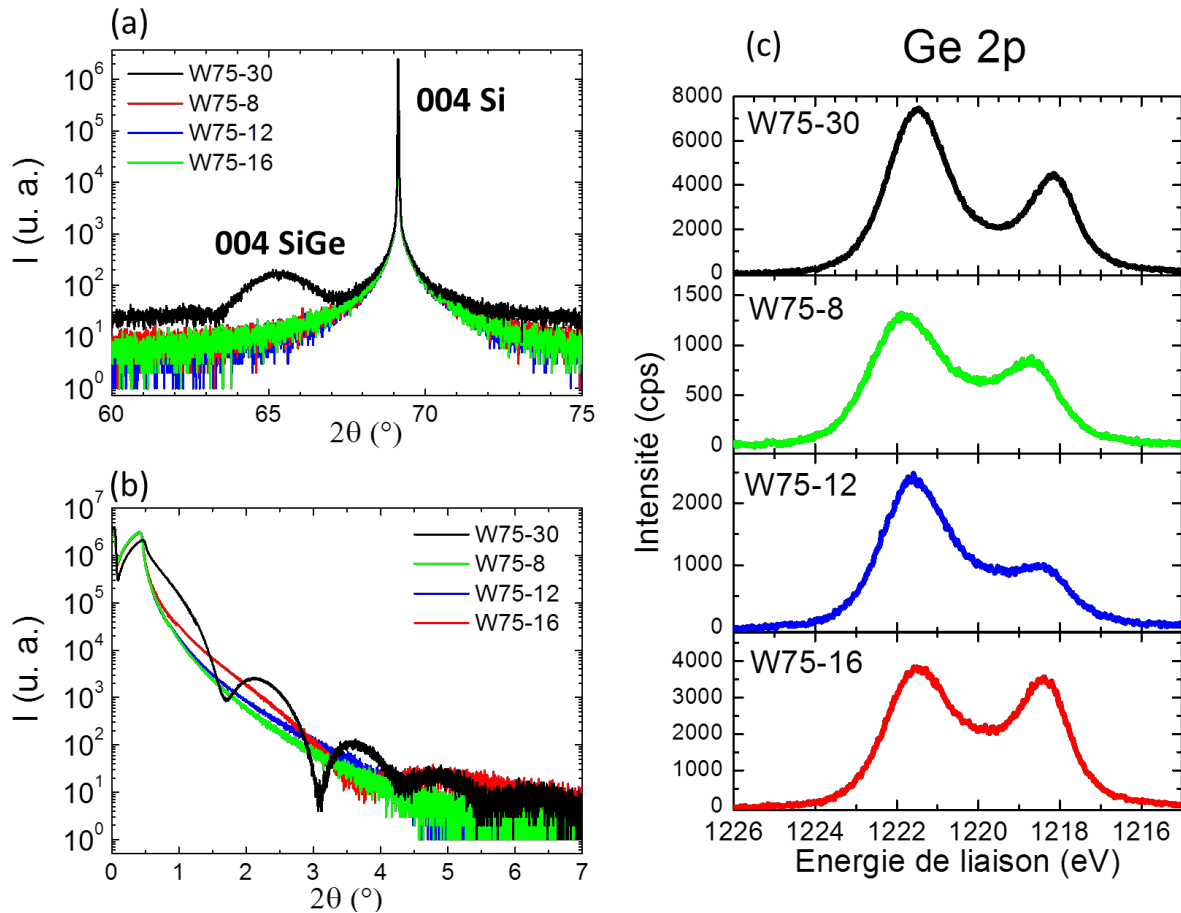


Figure A - 4. (a) diagrammes de diffraction des rayons X hors plan (b) Courbes de réflectométrie X et (c) Spectres XPS Ge 2p des différents substrats de SiGe 75%

L'analyse XPS (Figure A - 4c) confirme la présence de germanium pour les trois substrats, une large partie du germanium se trouvant dans l'état oxydé comme cela était déjà le cas pour le wafer W75-30. On note cependant que la part de germanium oxydé est moins importante dans le wafer W75-16. Nous avons réussi à modéliser la courbe XRR de ce substrat (W75-16) en utilisant un modèle à 1 couche : l'épaisseur totale estimée (SiGe + oxyde) est alors d'environ 2.4 nm. Nous avons analysé par AFM la surface du wafer W75-16 avant et après recuit à 760°C pendant 20 minutes. Les surfaces semblent identiques, lisses et sans trous, avec une valeur de RMS d'environ 0.25 nm. Malheureusement, nous ne pouvons pas connaître l'effet du recuit sur les paramètres structuraux de la couche en raison de l'absence du pic de SiGe en XRD.

L'absence de signal en diffraction des rayons X et l'absence d'oscillations en réflectométrie des rayons X engendrent une grosse incertitude concernant l'épaisseur, les paramètres cristallographiques et la stabilité de la couche de SiGe en température.

Après quelques essais de croissance infructueux de SrTiO_3 et BaTiO_3 sur les substrats W75-16 nous n'avons pas poursuivi l'étude sur les substrats contenant 75% de germanium.

Annexe 4 : Analyse XPS de la préparation d'un substrat Si_{0.8}Ge_{0.2} – Ajustement des pics

Dans le chapitre V, nous présentons l'analyse XPS du substrat Si_{0.8}Ge_{0.2} lors des différentes étapes de sa préparation avant son introduction dans le bâti. Nous reportons dans cette annexe les valeurs (position, largeur à mi-hauteur et aire) issues de décomposition des pics de Si 2p et Ge 2p_{3/2} pour chaque étape :

8. Substrat avant préparation
9. Substrat après 20 minutes d'ozoneur
10. Substrat après 20 minutes d'ozoneur puis attaque chimique BOE/H₂O (30s)
11. Substrat après 20 minutes d'ozoneur puis attaque chimique BOE/H₂O (30s) puis 3 minutes d'ozoneur

La position est donnée en eV, la largeur à mi-hauteur désignée par FWHM (pour *full width at half maximum*) en eV et l'aire en unité arbitraire.

	Si 1+			Si 2+			Si 3+			Si 4+		
	Position	FWHM	Aire*	Position	FWHM	Aire*	Position	FWHM	Aire*	Position	FWHM	Aire*
1	100.2	0.8	15.0	101.0	1.0	17.3	102.4	1.2	0.0	103.4	1.4	321.4
2	100.2	0.8	15.0	101.0	1.0	22.0	102.4	1.0	12.1	103.4	1.5	366.4
3	100.2	0.8	15.0	101.0	1.0	22.0	102.4	1.0	3.9	103.3	1.5	9.0
4	100.2	0.8	8.5	101.0	1.0	8.9	102.4	1.1	20.5	103.3	1.1	45.7

Tableau A- 3. Décomposition XPS des pics Si 2p – caractéristiques XPS des composantes oxydées

	Ge 0			Ge 2+			Ge 4+		
	Position	FWHM	Aire*	Position	FWHM	Aire*	Position	FWHM	Aire*
1	1218.1	1.4	7469.9	1219.7	1.9	1582.2	1221.8	1.8	1803.7
2	1218.1	1.4	4964.1	1219.8	1.9	1501.2	1221.9	1.8	5869.1
3	1218.2	1.4	17692.1	1219.7	1.4	1446.0	-	-	-
4	1218.2	1.4	2893.5	1219.7	1.6	691.9	1221.8	1.7	3764.5

Tableau A- 4. Décomposition XPS des pics Ge 2p_{3/2} – caractéristiques XPS des composantes métalliques et oxydées.

* Les différentes étapes de préparation n'étant pas in-situ, nous ne pouvons pas comparer les aires des pics d'une étape à l'autre.

Annexe 5 : Analyse XPS de la croissance de BaTiO₃ sur Si_{0.8}Ge_{0.2} – Ajustement des pics

Dans le chapitre V, nous présentons l'analyse XPS de la croissance de BaTiO₃ sur Si_{0.8}Ge_{0.2} pour deux échantillons, l'un passivé Sr et l'autre Ba. Les différentes étapes sont :

1. Substrat après préparation (O₃/BOE/O₃)
2. Recuit à 500°C puis ajout de 2 minutes de Sr/Ba à 500°C
3. Recuit à 760°C pendant 20-30 minutes (en fonction du RHEED)
4. Après exposition à l'oxygène (une minute sous P(O₂) croissante jusqu'à 1x10⁻⁷ Torr)
5. Croissance de 2 monocouches de BaTiO₃ à 500°C sous P(O₂) = 1x10⁻⁷ Torr
6. Croissance de 10 monocouches de BaTiO₃ à 500°C sous P(O₂) = 1x10⁻⁷ Torr
7. Oxydation plasma 40 minutes à 180°C sous 1x10⁻⁵ Torr d'oxygène (réalisée seulement sur l'échantillon passivé Ba)

Le pic de photoélectrons 2p_{3/2} (99.3 eV) du silicium a servi de référence pour toutes les énergies de liaison des spectres XPS. Les spectres de cœur Si 2p, Ge 2p_{3/2}, Ba 3d, Sr 3d, O 1s, et Ti 2p ont été enregistrés.

Les données expérimentales ont été traitées à l'aide du logiciel CasaXPS. L'ajustement des pics a été réalisé en utilisant des fonctions de type Gauss-Lorentz, après soustraction du fond continu par la méthode de Shirley.

Nous présentons dans cette annexe, les ajustements des différents spectres ainsi que les valeurs (position, largeur à mi-hauteur et aire) issues de la décomposition des pics pour chaque étape.

La position est donnée en eV, la largeur à mi-hauteur désignée par FWMH (pour *full width at half maximum*) en eV et l'aire en unité arbitraire.

Si 2p

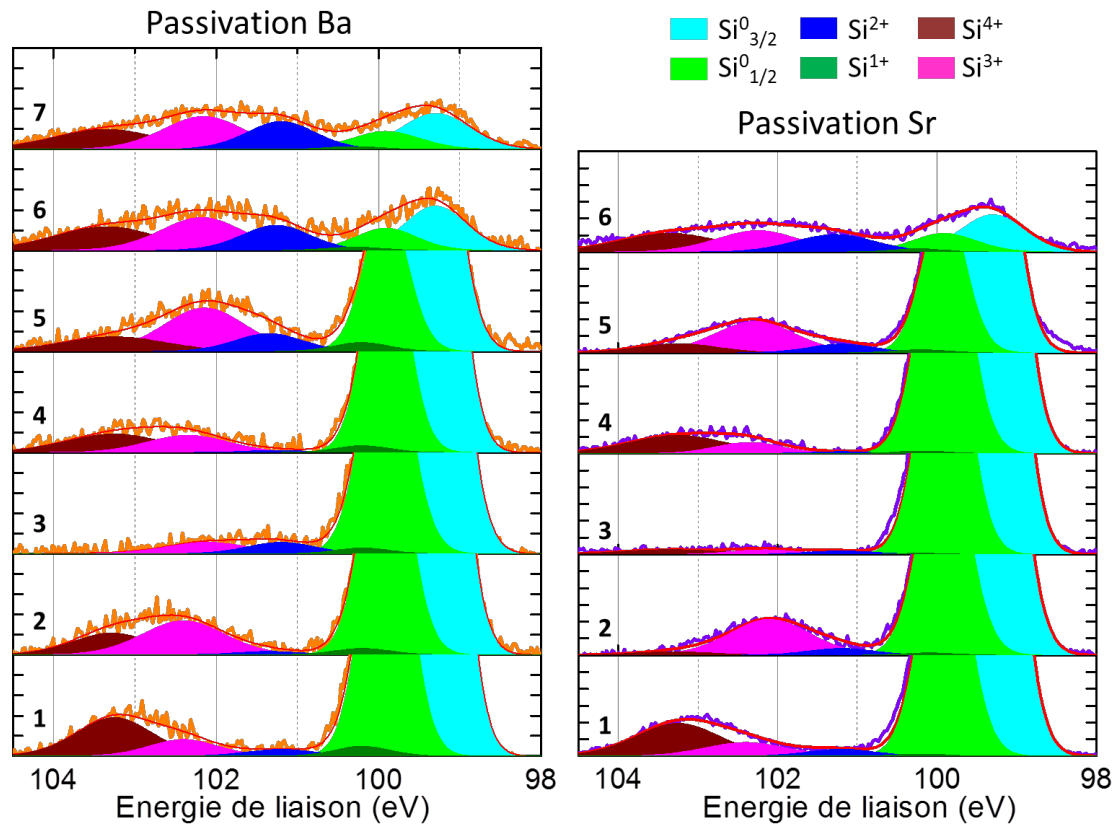


Figure A - 5. Spectres XPS Si 2p de l'échantillon passivé Ba (à gauche) et de l'échantillon passivé Sr (à droite)

	Si 1+			Si 2+			Si 3+			Si 4+		
	Position	FWHM	Aire	Position	FWHM	Aire	Position	FWHM	Aire	Position	FWHM	Aire
1	100.2	0.8	8.5	101.2	1.0	7.2	102.4	1.0	17.7	103.3	1.1	45.5
2	100.2	0.8	6.0	101.4	1.0	3.8	102.4	1.2	44.1	103.3	1.1	26.7
3	100.2	0.8	5.0	101.2	1.0	12.3	102.1	1.2	14.9	103.4	1.1	0.6
4	100.2	0.8	6.0	101.3	1.0	2.4	102.3	1.2	22.5	103.3	1.4	28.7
5	100.2	0.8	8.0	101.4	1.0	19.3	102.1	1.2	56.2	103.3	1.5	24.0
6	100.3	0.8	2.9	101.3	1.0	27.1	102.2	1.2	42.4	103.4	1.5	38.2
7	100.3	0.8	2.3	101.3	1.0	29.8	102.2	1.2	41.7	103.4	1.5	32.1

Tableau A- 5. Décomposition XPS des pics Si 2p – caractéristiques des composantes oxydées de l'échantillon passivé Ba.

	Si 1+			Si 2+			Si 3+			Si 4+		
	Position	FWHM	Aire	Position	FWHM	Aire	Position	FWHM	Aire	Position	FWHM	Aire
1	100.2	0.8	5.0	101.2	1.0	22.0	102.4	1.2	52.6	103.3	1.2	131.4
2	100.1	0.8	6.0	101.2	1.0	22.0	102.1	1.2	139.4	103.3	1.2	13.7
3	100.2	0.8	3.0	101.2	1.0	11.9	102.2	1.0	15.5	103.4	1.5	23.1
4	100.2	0.8	7.0	101.2	1.0	6.3	102.4	1.0	36.6	103.3	1.5	86.0
5	100.2	0.8	8.5	101.2	1.0	28.2	102.3	1.2	122.0	103.3	1.2	35.6
6	100.2	0.8	8.5	101.3	1.2	68.4	102.3	1.3	86.7	103.4	1.5	90.7

Tableau A- 6. Décomposition XPS des pics Si 2p – caractéristiques des composantes oxydées de l'échantillon passivé Sr.

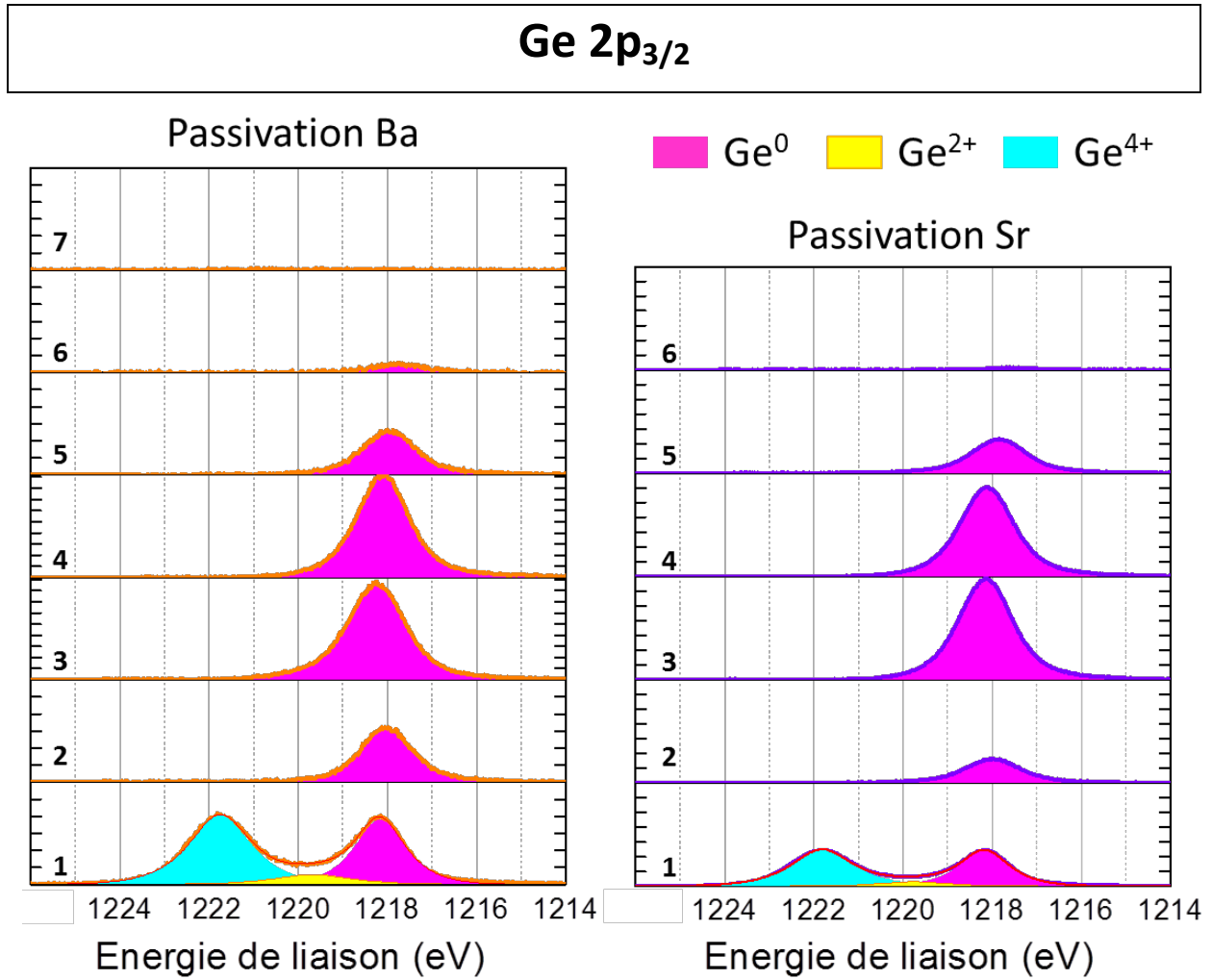


Figure A- 6. Spectres XPS Ge 2p_{3/2} de l'échantillon passivé Ba (à gauche) et de l'échantillon passivé Sr (à droite)

	Ge 0			Ge 2+			Ge 4+		
	Position	FWHM	Aire	Position	FWHM	Aire	Position	FWHM	Aire
1	1218.2	1.3	2970.6	1219.7	2.0	687.3	1221.8	1.6	3914.1
2	1218.0	1.4	2603.1	-	-	-	-	-	-
3	1218.3	1.5	7846.5	-	-	-	-	-	-
4	1218.1	1.4	7605.7	-	-	-	-	-	-
5	1218.0	1.4	2201.8	-	-	-	-	-	-
6	1217.7	1.4	409.7	-	-	-	-	-	-
7	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau A- 7. Décomposition XPS des pics Ge 2p_{3/2} – caractéristiques de l'échantillon passivé Ba

	Ge 0			Ge 2+			Ge 4+		
	Position	FWHM	Aire	Position	FWHM	Aire	Position	FWHM	Aire
1	1218.2	1.3	7467.1	1219.8	1.8	1296.0	1221.8	1.6	9587.9
2	1218.0	1.5	5746.9	-	-	-	-	-	-
3	1218.1	1.4	23179.7	-	-	-	-	-	-
4	1218.1	1.4	20385.5	-	-	-	-	-	-
5	1217.9	1.4	7935.0	-	-	-	-	-	-
6	1217.6	1.5	538.6	-	-	-	-	-	-

Tableau A- 8. Décomposition XPS des pics Ge 2p_{3/2} – caractéristiques de l'échantillon passivé Sr

Ba 3d

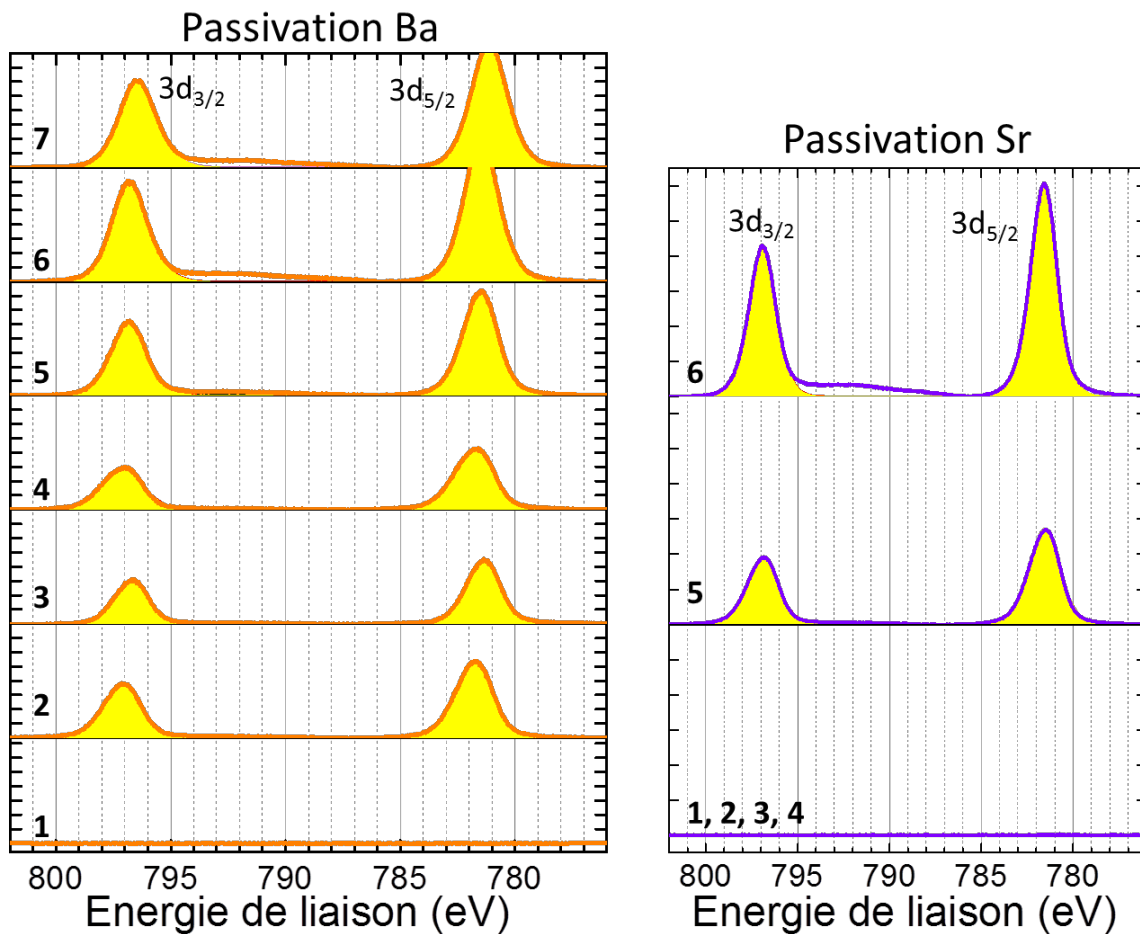


Figure A - 7. Spectres XPS Ba 3d de l'échantillon passivé Ba (à gauche) et de l'échantillon passivé Sr (à droite)

	3d 5/2			3d 3/2		
	Position	FWHM	Aire	Position	FWHM	Aire
1	-	-	-	-	-	-
2	781.8	1.9	5669.2	797.1	1.9	4036.0
3	781.4	1.8	4348.0	796.7	1.8	2904.0
4	781.8	2.0	4813.5	797.1	2.0	3343.0
5	781.5	1.8	7291.1	796.8	1.8	5219.0
6	781.5	1.8	9921.0	796.8	1.8	7255.0
7	781.1	1.9	8978.9	796.4	1.9	6563.0

Tableau A- 9. Décomposition XPS des pics Ba 3d – caractéristiques de l'échantillon passivé Ba.

	3d 5/2			3d 3/2		
	Position	FWHM	Aire	Position	FWHM	Aire
1, 2, 3, 4	-	-	-	-	-	-
5	781.6	1.9	12093.3	796.9	1.9	8102.5
6	781.6	1.7	23537.2	796.9	1.7	15770.0

Tableau A- 10. Décomposition XPS des pics Ba 3d – caractéristiques de l'échantillon passivé Sr

Sr 3d

Passivation Sr

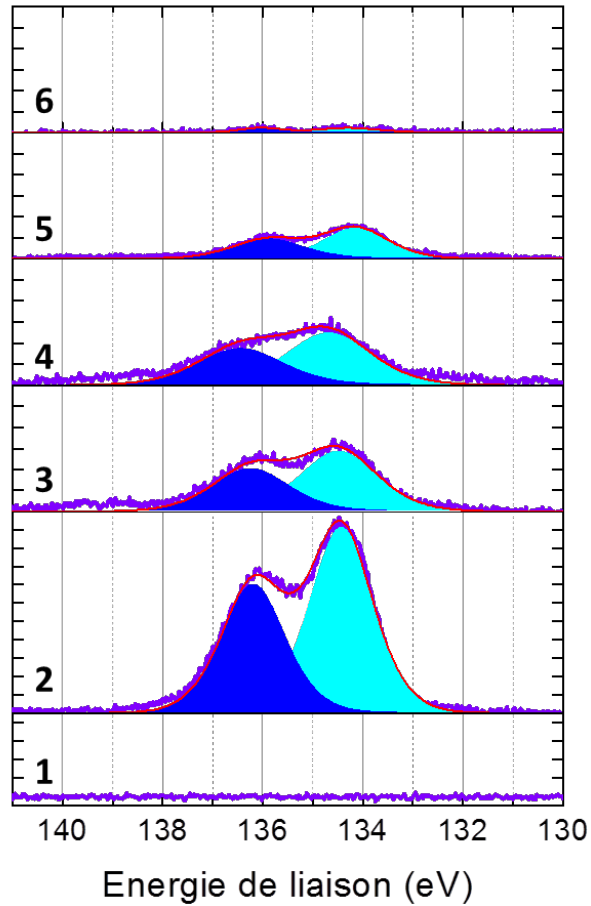


Figure A - 8. Spectres XPS Sr 3d de l'échantillon passivé Sr.

	3d 5/2			3d 3/2		
	Position	Aire	FWHM	Position	Aire	FWHM
1	-	-	-	-	-	-
2	134.4	1.5	1677.7	136.2	1.5	1157.6
3	134.5	1.8	583.8	136.2	1.8	402.8
4	134.7	2.0	551.2	136.4	2.0	380.3
5	134.1	1.6	252.8	135.9	1.7	174.5
6	134.3	1.5	37.6	136.0	1.0	26.0

Tableau A- 11. Décomposition XPS des pics Sr 3d – caractéristiques de l'échantillon passivé Sr

O 1s

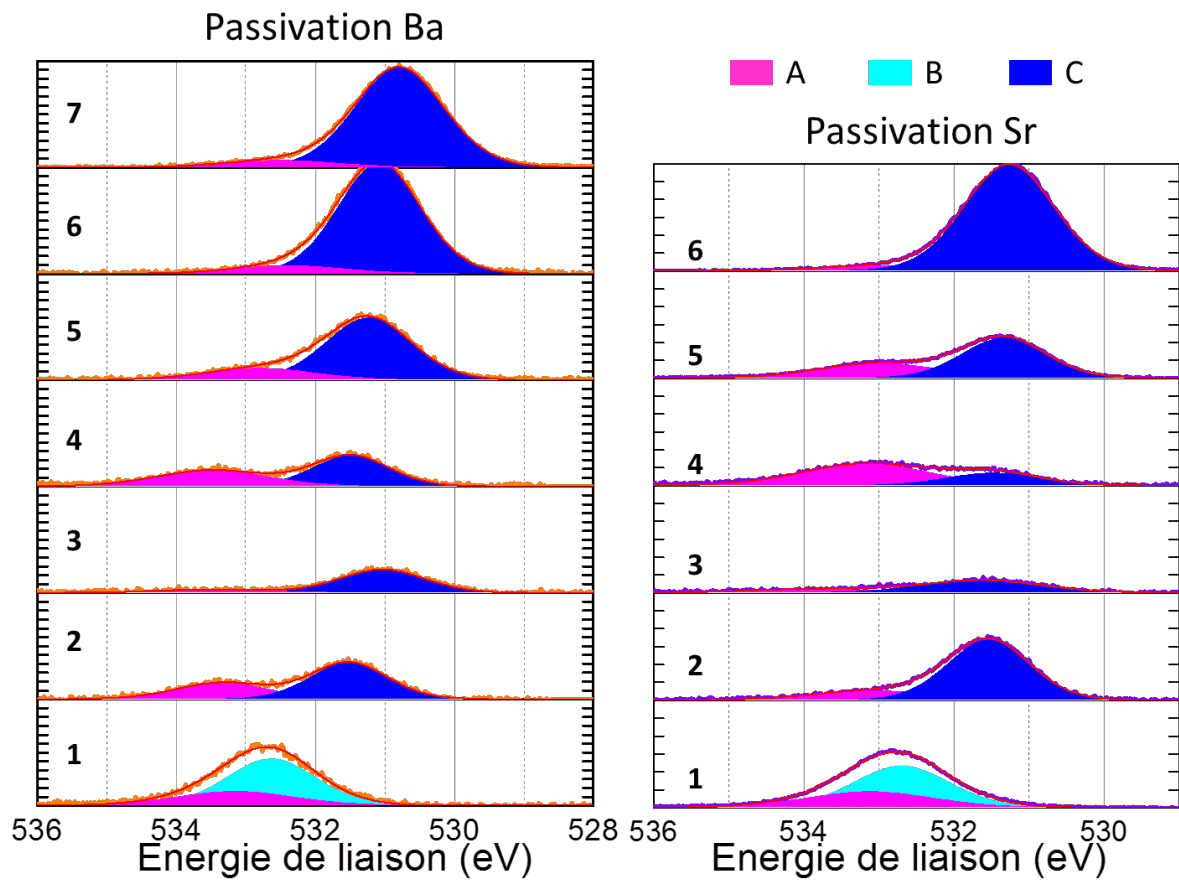


Figure A- 9. Spectres XPS O 1s de l'échantillon passivé Ba (à gauche) et de l'échantillon passivé Sr (à droite)

	A			B			C		
	Position	FWHM	Aire	Position	FWHM	Aire	Position	FWHM	Aire
1	533.2	2.0	346.9	532.6	1.5	859.3	-	-	-
2	533.3	1.6	319.4	-	-	-	531.5	1.3	587.0
3	533.5	1.9	79.2	-	-	-	531.0	1.4	412.8
4	533.5	1.9	379.9	-	-	-	531.5	1.3	491.3
5	532.8	1.9	275.6	-	-	-	531.2	1.5	1108.7
6	532.4	1.9	190.3	-	-	-	531.1	1.4	1886.3
7	532.5	1.9	166.6	-	-	-	530.8	1.5	1836.7

Tableau A- 12. Décomposition XPS des pics O 1s – caractéristiques de l'échantillon passivé Ba

	A			B			C		
	Position	FWHM	Aire	Position	FWHM	Aire	Position	FWHM	Aire
1	533.1	2.0	966.8	532.7	1.5	1899.2	-	-	-
2	533.0	2.0	581.6	-	-	-	531.5	1.3	2346.0
3	533.8	2.0	248.2	-	-	-	531.6	1.9	722.9
4	533.2	2.0	1337.3	-	-	-	531.5	1.5	562.5
5	533.0	1.9	867.2	-	-	-	531.3	1.3	1609.9
6	533.0	1.9	285.2	-	-	-	531.3	1.4	4516.0

Tableau A- 13. Décomposition XPS des pics O 1s – caractéristiques de l'échantillon passivé Sr

Ti 2p

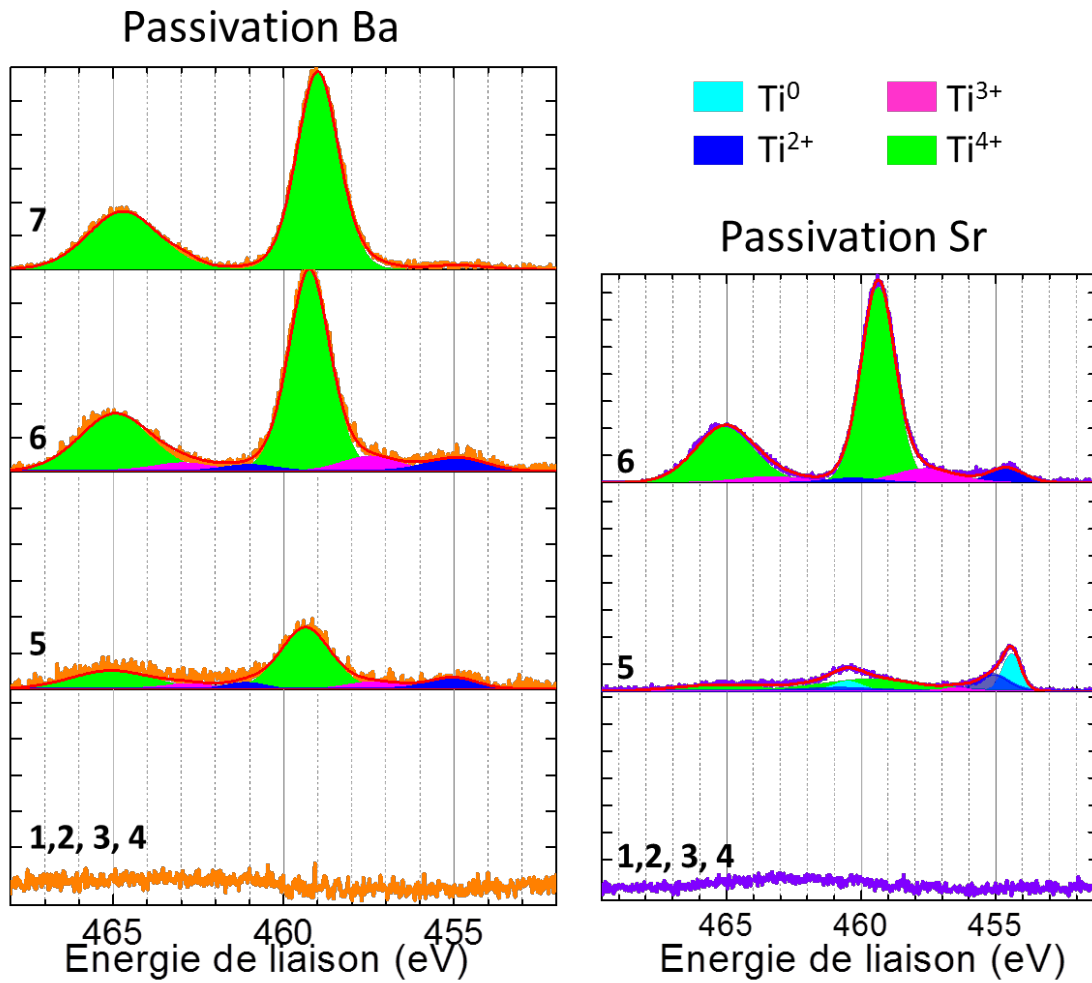


Figure A - 10. Spectres XPS Ti 2p de l'échantillon passivé Ba (à gauche) et de l'échantillon passivé Sr (à droite)

	Ti 4+			Ti 3+			Ti 2+		
	Position	FWHM	Aire	Position	FWHM	Aire	Position	FWHM	Aire
1 à 4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	459.3	1.7	306.7	457.0	1.1	13.8	455.1	2.0	69.8
6	459.3	1.5	960.8	457.0	2.0	94.3	454.8	1.8	88.8
7	459.0	1.5	946.4	-	-	-	-	--	-

Tableau A- 14. Décomposition XPS des pics Ti 2p3/2 – caractéristiques de l'échantillon passivé Ba.

	Ti 4+			Ti 3+			Ti 2+			Ti 0		
	Position	FWHM	Aire	Position	FWHM	Aire	Position	FWHM	Aire	Position	FWHM	Aire
1 à 4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	459.6	4.5	406.4	456.4	0.9	22.2	455.1	1.4	178.3	454.4	0.8	220.4
6	459.4	1.5	2268.0	457.6	2.7	299.3	454.6	1.5	180.3			

Tableau A- 15. Décomposition XPS des pics Ti 2p3/2 – caractéristiques de l'échantillon passivé Sr.

Annexe 6 : Croissance de BaTiO₃ sur un substrat pré-structuré

Les échantillons étudiés dans la thèse sont des films de BaTiO₃ 2D. Toutefois, nous avons réalisé quelques essais de croissance sur des substrats de silicium pré-structurés en plots. Ce travail a été mené en collaboration avec l'IHP (Frankfurt, Allemagne) qui nous a fourni les substrats structurés (Figure A - 11). L'intérêt de la croissance sur des substrats pré-structurés est de pouvoir s'affranchir de certaines étapes de lithographie/gravure lors de l'intégration dans des dispositifs. L'objectif serait idéalement d'obtenir une croissance sélective de la couche de BaTiO₃ sur les plots (pas de BaTiO₃ entre les plots). A cet effet, les substrats de silicium structurés ont été recouverts de 25 nm de SiO₂ sauf sur le dessus des piliers comme cela est représenté sur la Figure A - 11 ci-dessous.

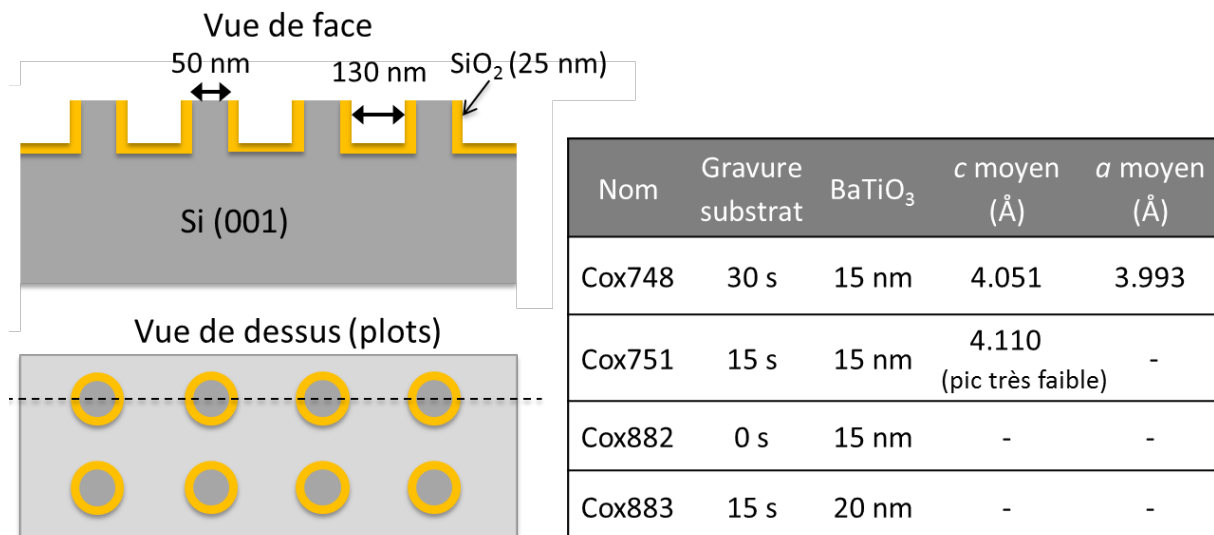


Figure A - 11. Schéma du substrat pré-structuré en plots.

Tableau A- 16. Caractéristiques des échantillons de BaTiO₃/SrTiO₃ élaborés sur Si pré-structuré en plots.

Comme pour les substrats de silicium classiques, les substrats pré-structurés sont préparés par un traitement à l'ozoneur et une gravure chimique (BOE/H₂O) afin d'éliminer l'oxyde natif de SiO₂ (~1 à 2 nm) sur le dessus des plots et de reformer un oxyde « propre » (sans contamination carbone). Toutefois, lors de la gravure il faut veiller à ne pas éliminer tout le SiO₂ entre les piliers. Pour cela, différents temps de gravure ont été testés (0 à 30 s). Après la préparation du substrat, l'échantillon est introduit dans le bâti et passivé au strontium avec le même procédé que sur silicium. Une couche tampon de ~4 nm de SrTiO₃ est ensuite déposée puis la couche de BaTiO₃ est déposée à 525°C sous une pression d'oxygène de 5x10⁻⁷ Torr. Les échantillons ont été refroidis sous vide et n'ont pas subi d'oxydation plasma après le dépôt, l'idée étant dans un premier temps de tester la croissance du BaTiO₃ sur les plots et

de regarder la sélectivité de la croissance (comparaison de la couche sur et entre les plots). Les échantillons réalisés sont recensés dans le Tableau A- 16.

L'échantillon Cox748, a été gravé pendant 30s. Les analyses de diffraction des rayons X mettent en évidence la présence de BaTiO₃ monocristallin orienté (001). Pour les autres échantillons, dont le temps de gravure est plus court, aucun pic de diffraction n'est présent, sauf pour le Cox751 pour lequel un pic très peu intense a été détecté hors plan (aucun pic détecté dans le plan).

Les images TEM effectuées sur les échantillons Cox748 et Cox751 révèlent que la croissance n'est pas sélective : le BaTiO₃ est déposé à la fois entre les piliers et sur les piliers. Pour un temps de gravure de 30s, tout le SiO₂ se trouvant entre les piliers a été consommé et le BaTiO₃ croît de façon épitaxiale sur et entre les piliers (Figure A - 12- Cox748 et Figure A - 13). Cela explique l'allure du pic de diffraction qui est intense. Pour un temps de gravure de 15s, il reste du SiO₂ entre les piliers (~20 nm). Le film de BaTiO₃ est cristallin sur le dessus des piliers mais très mal organisé (amorphe, cristallites) entre les piliers (Figure A - 12- Cox751) ce qui explique que le pic de diffraction soit beaucoup moins intense.

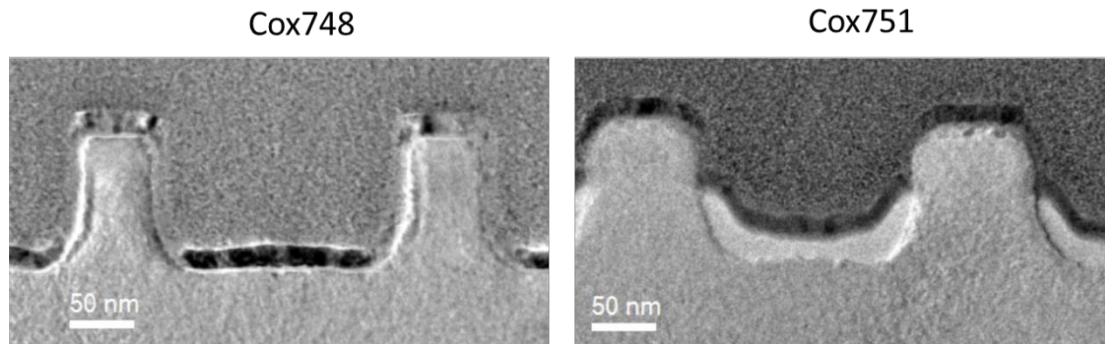


Figure A - 12. Comparaison des images TEM en coupe de l'échantillon Cox748 (à gauche) et Cox751 (à droite).

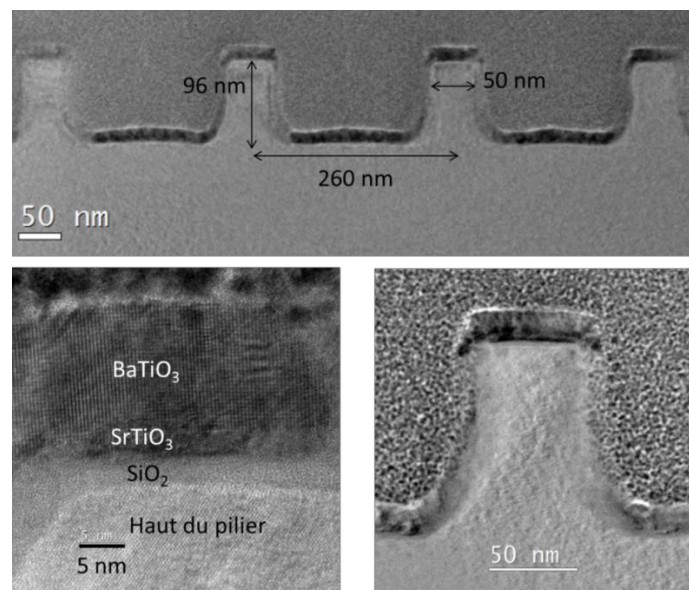


Figure A - 13. Images TEM en coupe de l'échantillon Cox748.

Malgré la non sélectivité de la croissance de BaTiO₃ sur les substrats pré-structurés, les échantillons réalisés vont permettre de comparer les différences de contrainte (analyse GPA) et les propriétés ferroélectriques de BaTiO₃ déposé sur les plots et de BaTiO₃ déposé entre les plots pour l'échantillon Cox748. Nous pourrions également comparer ces propriétés avec celles d'un film de BaTiO₃ 2D.

AUTORISATION DE SOUTENANCE

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

Vu la demande de la Directrice de Thèse

Madame C. DUBOURDIEU

et les rapports de

Mme M. GUILLOUX-VIRY

Professeur - Université de Rennes 1 - ISCR - Bâtiment 10A - Campus de Beaulieu
263 avenue du Général Leclerc - 35042 Rennes cedex

et de

M. P. LECOEUR

Professeur - Université Paris-Sud - Centre scientifique d'Orsay - IEF - Bâtiment 220
Rue André Ampère - 91405 Orsay cedex

Madame MAZET Lucie

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

Ecole doctorale ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE

Fait à Ecully, le 8 juillet 2016

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



M-A. GALLAND

Molecular beam epitaxy of BaTiO₃ on Si and Si_{1-x}Ge_x: study of growth, structural or physico-chemical properties and ferroelectricity – applications to field-effect devices

Abstract

Monolithic integration of ferroelectric oxides on semiconductor substrates could enable the implementation of new functionalities on nanoelectronic chips. In particular, low power devices could benefit from the use of a ferroelectric. However, their integration is challenging due to several scientific and technological issues that remain to be solved, such as the oxide/semiconductor interface control, the ferroelectric polarization instability in thin films or the compatibility of device fabrication methods with industrial processes. The objectives of my PhD work have been the following: the optimization of the MBE growth of epitaxial BaTiO₃ on Si and Si_{1-x}Ge_x substrates in order to control the crystalline orientation and ferroelectric properties, the study of size effects on ferroelectricity and preliminary work on field-effect device fabrication using our epitaxial BaTiO₃ films.

Different conditions, such as the temperature and the oxygen pressure $P(O_2)$, were investigated regarding the growth on silicon substrates. Using X-ray diffraction (XRD) analysis combined with advanced transmission electron microscopy techniques (STEM-HAADF, GPA, EELS), we evidenced a correlation, at the local scale and throughout the thickness of the films, between the tetragonal lattice orientation and the cationic composition. The ferroelectricity of 16-20 nm thick *c*-axis films, grown under an oxygen partial pressures $P(O_2)$ of $1-5 \times 10^{-7}$ Torr at 450-525°C and annealed post-deposition under oxygen, was evidenced by piezoresponse force microscopy (PFM). Size effects were then investigated. The ferroelectricity of ultra-thin films (1.6, 2.0, 2.8, 3.2 and 4.0 nm) was demonstrated using PFM and complementary measurements by contact-Kelvin probe microscopy (cKPFM). The cKPFM analyses precluded purely electrochemical mechanisms. For 4, 5, 7 and 8 monolayers, the amplitude of the polarization pointing toward the top interface (P_{up}) is found to be larger than that of the P_{down} polarization. This is attributed to non-ferroelectric regions or to polar regions where the polarization is pinned at an interface.

In order to develop new strategies of strain and chemical engineering, we have then studied the growth of BaTiO₃ on Si_{1-x}Ge_x substrates; this approach is of particular interest to modulate strain, especially for future transistors. To understand the effect of the presence of Ge, we investigated the growth of BaTiO₃ on strained Si_{0.8}Ge_{0.2} on Si(001). The *in-situ* monitoring of the growth by X-ray photoelectron spectroscopy combined with crystalline structure and interface analyses by XRD and STEM-HAADF revealed the importance of the substrate surface preparation. Si_{0.8}Ge_{0.2} passivation with Ba atoms promote the direct epitaxy of a (112) oriented BaTiO₃ film, via the formation of an epitaxial interfacial layer, identified as the orthorhombic Ba₂SiO₄ silicate. This silicate is oriented along two directions in the Si_{0.8}Ge_{0.2} plane, leading to the two <110> and <111> in-plane orientations observed for BaTiO₃.

Finally, in collaboration with IBM, a low temperature “gate-last” integration scheme was developed to integrate ferroelectric BaTiO₃ thin films on silicon in field-effect devices (capacitors, transistors). BaTiO₃ films were grown by MBE on pre-patterned substrates. A suitable process was developed for the TiN electrode deposition and for lithography/etch steps. Thanks to a detailed electrical characterization of the capacitors, we evidenced a ferroelectric behavior ($T_c \sim 105^\circ\text{C}$) in the structures composed of nano-grains embedded in an amorphous matrix. This first demonstration of ferroelectric “quasi-amorphous” BaTiO₃-based capacitors on silicon, with a relatively moderate relative permittivity ($\kappa \sim 25$) and with low leakage currents is of particular interest for low power logic and memory devices. The transistor fabrication following a damascene technology is being finalized.

Keywords: Molecular beam epitaxy (MBE), BaTiO₃, Si, SiGe, Ferroelectric, PFM, TEM, XPS, FeFET

Épitaxie par jets moléculaires de l'oxyde BaTiO₃ sur Si et Si_{1-x}Ge_x : étude de la croissance, des propriétés structurales ou physico-chimiques et de la ferroélectricité – applications à des dispositifs à effet de champ

Résumé

L'intégration monolithique d'oxydes ferroélectriques sur substrats semi-conducteurs pourrait permettre l'ajout de nouvelles fonctionnalités sur puces de la nanoélectronique. L'utilisation d'un ferroélectrique est en particulier intéressante pour la réalisation de dispositifs à basse consommation d'énergie. Toutefois, leur intégration se heurte à un certain nombre de verrous scientifiques et technologiques tels que le contrôle de l'interface oxyde/semi-conducteur, l'instabilité de la polarisation ferroélectrique en couches minces ou encore la compatibilité de l'intégration avec les procédés industriels actuels. Les principaux objectifs de ma thèse ont été : l'optimisation de la croissance MBE de BaTiO₃ épitaxié sur Si et Si_{1-x}Ge_x en termes de structure cristalline et de propriétés ferroélectriques, l'étude des effets de taille sur la ferroélectricité et le démarrage de l'intégration de BaTiO₃ dans des dispositifs à effet de champ.

Différentes conditions de croissance sur substrats de silicium, en particulier la température et la pression d'oxygène P(O₂), ont été étudiées. Les analyses de diffraction des rayons X (XRD) combinées à des techniques avancées de microscopie électronique en transmission (STEM-HAADF, GPA, EELS) ont permis d'établir une corrélation, à l'échelle locale, entre l'orientation de la maille tétragonale et la composition cationique des films. La ferroélectricité de films orientés axe *c*, d'épaisseur 16-20 nm, préparés sous des pressions partielles P(O₂) de 1-5 x 10⁻⁷ Torr, à 450-525°C, et avec un recuit post-dépôt sous oxygène, a été mise en évidence par microscopie à force atomique en mode piézoélectrique (PFM). Nous avons également démontré la ferroélectricité de couches ultra-minces (1.6, 2.0, 2.8, 3.2 et 4.0 nm) par PFM et par des mesures complémentaires de microscopie à force atomique en mode Kelvin (permettant d'exclure un mécanisme d'origine purement électrochimique). Pour 4, 5, 7 et 8 monocouches, l'amplitude de la polarisation pointant vers l'interface supérieure (P_{up}) est supérieure à celle de la polarisation P_{down}. Ceci est attribué à des régions non ferroélectriques ou à des régions polaires dont la polarisation est ancrée aux interfaces.

Nous avons ensuite étudié la croissance de BaTiO₃ épitaxié sur substrats Si_{1-x}Ge_x, ce qui constitue une approche inédite, particulièrement intéressante pour moduler les contraintes, notamment en vue des futurs transistors. Afin de comprendre l'effet de la présence de Ge, la croissance de BaTiO₃ sur Si_{0.8}Ge_{0.2} contraint sur Si(001) a été étudiée. Le suivi de la croissance *in-situ* par spectroscopie de photoélectrons X et l'analyse de la structure cristalline et de l'interface par XRD et STEM-HAADF ont révélé l'importance de la préparation du substrat. La passivation de Si_{0.8}Ge_{0.2} avec des atomes de Ba permet l'épitaxie directe d'un film de BaTiO₃ orienté (112), ceci par l'intermédiaire d'une couche d'interface épitaxiée, identifiée comme étant le silicate de structure orthorhombique Ba₂SiO₄. Ce silicate est épitaxié selon deux orientations dans le plan de Si_{0.8}Ge_{0.2}, ce qui conduit aux deux orientations <110> et <111> observées pour BaTiO₃ dans le plan du substrat.

Enfin, en collaboration avec IBM Research, une voie d'intégration basse température « gate-last » a été développée pour intégrer les couches minces de BaTiO₃ dans des dispositifs à effets de champ sur Si (condensateurs et transistors). Les films de BaTiO₃ ont été déposés par MBE sur des substrats pré-structurés. Un procédé approprié a été choisi pour le dépôt de l'électrode TiN et pour la lithographie/gravure. Certains empilements, composés d'une matrice amorphe et de nano-grains dans les structures capacitives, présentent un comportement ferroélectrique (T_c~105°C). Cette première démonstration d'une capacité ferroélectrique de BaTiO₃ "quasi-amorphe" sur Si à permittivité relative modérée (~25) et à faible courant de fuite est particulièrement intéressante. La préparation des transistors en technologie damascène est en cours de finalisation.

Mots-clés : Épitaxie par jets moléculaires (EJM), BaTiO₃, Si, SiGe, Ferroélectrique, PFM, TEM, XPS, FeFET

