

Rapport de Projet Tuteuré

Année 2013-2014

« Croissance de cristaux par hétéro-épitaxie »

Projet réalisé par : Kévin SCHIESTEL
Flavien PESCE
Yann CLASEN
Sous la direction de : Thomas FRISCH
A : l'Institut Non-Linéaire de Nice (I.N.L.N.)

Table des matières

INTRODUCTION.....	3
I. L'HETERO-EPITAXIE.....	4
1.1 Auto-organisation.....	4
1.2 Hétéro-épitaxie.....	4
1.2.1 Étymologie.....	4
1.2.2 Définition.....	4
1.2.3 Différentes méthodes d'épitaxie.....	5
1.3 Epitaxie en phase liquide.....	5
1.3.1 Définition.....	5
1.4 Epitaxie en phase vapeur.....	6
1.4.1 Définition.....	6
1.4.2 Principe.....	6
1.5 Epitaxie par jet moléculaire.....	7
1.5.1 Principe.....	7
1.5.2 Avantage.....	7
1.5.3 Inconvénient.....	7
1.6 Mécanisme de croissance épitaxiale sur la surface du cristal.....	8
1.7 Les couches épitaxiales.....	9
II. MAILLES ET THEORIE DE L'ELASTICITE.....	9
2.1 Maille cristalline.....	9
2.1.1 Définition.....	9
2.1.2 Le désaccord de maille.....	10
2.1.3 Comportement des atomes.....	10
2.2 Théorie de l'élasticité.....	11
2.2.1 Expression du tenseur de contrainte.....	11
2.2.2 A l'interface.....	11
III. EXEMPLE D'APPLICATION.....	12
IV. CONCLUSION.....	14
V. REMERCIEMENTS.....	15
VI. REFERENCES.....	15

INTRODUCTION

Dans le cadre de notre second semestre de 3e année de licence, nous avons été amené à faire un projet en laboratoire, se déroulant un jour par semaine.

Nous avons choisi comme sujet : « la croissance de cristaux par hétéro-épitaxie ». Notre projet a été encadré par M. Frisch, enseignant chercheur de l'université de Nice, qui s'est déroulé à l'Institut Non-Linéaire de Nice (I.N.L.N.).

Dans ce compte-rendu, nous avons décidé d'aborder le domaine de l'épitaxie, qui est actuellement un grand centre de recherche. En effet, c'est un procédé à la pointe de la technologie, qui permet la fabrication de matériaux nanostructurés. L'épitaxie a de nombreuses applications dans la nanotechnologie et notamment en électronique (diodes et transistors) et en opto-électronique (DEL, LASER...).

Nous distinguons deux types d'épitaxie : l'homo-épitaxie et l'hétéro-épitaxie, à laquelle nous nous sommes intéressés. Nous la développerons donc par la suite. Nous différencions aussi plusieurs méthodes d'épitaxie, que nous détaillerons également, tout en nous concentrant principalement sur la technique concernant le jet moléculaire. Car c'est ce procédé qui est le plus souvent utilisé pour la création de boîtes quantiques.

Dans une première partie, nous expliquerons ce qu'est l'hétéro-épitaxie ainsi que ces différentes méthodes qu'il existe pour y parvenir. En comprenant cette technique, nous serons amené à comprendre d'autres notions que nous introduirons par la suite, comme ce qu'est une couche épitaxiale, ou le désaccord de maille, que nous développerons dans une seconde partie avec la théorie de l'élasticité sur lequel est fondée la croissance du cristal. Et enfin dans une brève troisième partie, nous parlerons de quelques applications.

I. L'HETERO-EPITAXIE

1.1 Auto-organisation

L'auto-organisation est un phénomène de mise en ordre croissant, et allant en sens inverse de l'augmentation de l'entropie, au prix d'une dissipation d'énergie qui servira à maintenir cette structure. Aujourd'hui, c'est un grand centre de recherche, tant au niveau des processus physiques, chimiques ou encore des organismes vivants, on peut également parler d'auto-assemblage. On caractérise généralement l'auto-organisation par :

- des éléments ou particules
- des interactions entre les éléments
- des interactions entre les éléments et l'environnement

À l'échelle nanométrique, la compréhension d'auto-organisation est très importante. Ces phénomènes peuvent être observés lors de la croissance par hétéro-épitaxie dans les semi-conducteurs.

En particulier, cette organisation pourrait permettre de créer des réseaux de boîtes quantiques semi-conductrices ayant des applications dans les domaines du photovoltaïque, des transistors à un électron et des capteurs infra-rouges pour la fabrication et le contrôle de ces réseaux de boîtes quantiques.

1.2 Hétéro-épitaxie

1.2.1 Étymologie

- hétéro : différent
- épi : dessus
- taxie : ordre

1.2.2 Définition

L'épitaxie est une technique de croissance cristalline qui a connu un grand développement avec la mise au point de techniques de croissances sous vide (cas de l'épitaxie par jet moléculaire). Dans le cas de l'hétéro-épitaxie, le matériau déposé (adsorbat) est de nature différente de celle du substrat. De nombreux systèmes peuvent être produits par hétéro-épitaxie, par exemple, les alliages semi-conducteurs silicium et germanium.

L'épitaxie est utilisée pour faire croître des couches minces (quelques nanomètres d'épaisseur).

On parle d'homo-épitaxie lorsque ces cristaux sont de nature chimique identique et hétéro-épitaxie dans le cas contraire.

1.2.3 Différentes méthodes d'épitaxie

Voici la liste des différentes méthodes d'épitaxie :

- en phase liquide
- en phase vapeur
- par jet moléculaire

Nous allons détailler un peu plus ces 3 procédés.

1.3 Epitaxie en phase liquide

1.3.1 Définition

L'épitaxie en phase liquide a pour but de faire croître un cristal en projetant un liquide sur le substrat. Cette méthode est rapide, on enregistre des vitesses de l'ordre d'un micron par seconde. Cette rapidité de formation entraîne une perte de précision par rapport aux autres méthodes. On distingue notamment deux méthodes d'épitaxie en phase liquide, le procédé de Czochralski et le procédé de Bridgman-Stockbarger. Nous ne détaillerons pas ces deux procédés.

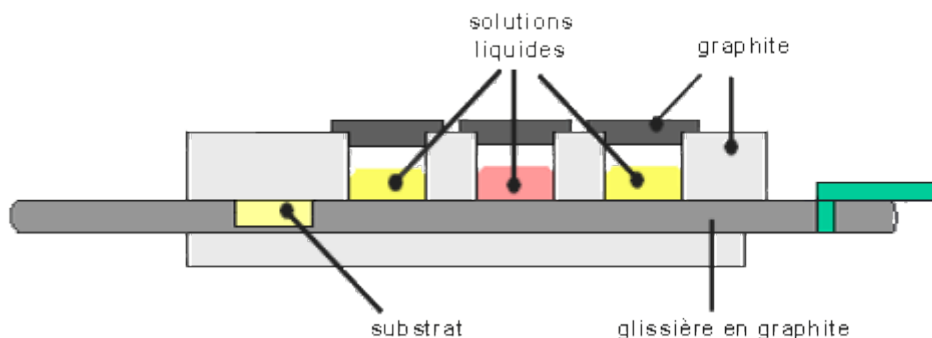


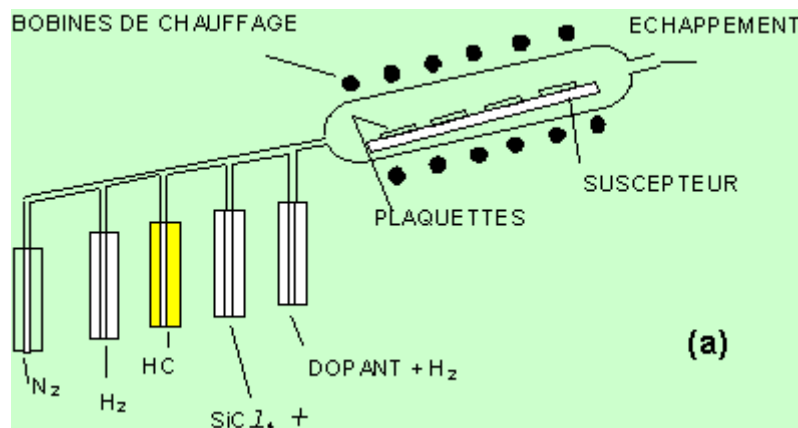
Schéma d'un exemple de dispositif pour l'épitaxie en phase liquide

1.4 Epitaxie en phase vapeur

1.4.1 Définition

L'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques est une technique de croissance cristalline dans laquelle les éléments à déposer, sous forme d'organométalliques, sont amenés vers le substrat monocristallin par un gaz vecteur (c'est un gaz inerte dont la fonction unique est de pousser les composés présents en phase gazeuse).

Cette technique de croissance est particulièrement prisée dans l'industrie des semi-conducteurs en raison de la bonne reproductibilité et des fortes vitesses de croissances accessibles. La caractéristique principale de ce procédé est de faire croître une couche monocristalline, qui reproduit l'orientation du substrat.



Exemple de dispositif horizontal d'épitaxie en phase vapeur

1.4.2 Principe

Le substrat est chauffé puis balayé par un gaz vecteur. Le gaz vecteur permet d'amener les éléments à épitaxier sur le substrat. Les éléments à épitaxier sont sous forme de molécules appelées précurseurs. Si les conditions sont bien choisies, les molécules se décomposent au contact du substrat chauffé, les éléments souhaités se déposent sur le substrat, et les résidus des précurseurs sont évacués par le gaz vecteur.

Elle se différencie de la méthode par jet moléculaire, qui s'effectue sous ultra-vide.

Dans certains cas, les fortes températures de dépôt engendrent des contraintes résiduelles importantes pendant la phase de refroidissement. Ces contraintes dépendent fortement des caractéristiques mécaniques du substrat et de la couche à déposer, et peuvent avoir un impact sur la qualité du film et ses performances en service.

Nous allons nous intéresser d'un peu plus près sur la technique par jet moléculaire, puisque nous avons eu le privilège d'avoir une visite guidée d'une partie du C.R.H.E.A. (Centre de Recherche en Hétéro-Epitaxie et ses Applications), avec Mr Brault Julien.

1.5 Epitaxie par jet moléculaire

On utilise pour cela une surface parfaitement polie d'un monocristal, le substrat, sur lequel seront déposés d'autres atomes. Le substrat est choisi de façon à avoir des paramètres de maille proches de ceux du cristal que l'on veut obtenir.

1.5.1 Principe

L'hétéro-épitaxie par Jets Moléculaires (EJM) consiste à faire interagir, dans une enceinte à très basse pression (ultra-vide, $P < 6 \times 10^{-9}$ Pascal), des flux atomiques ou moléculaires sur un substrat monocristallin porté à une température appropriée à la croissance épitaxiale. C'est une manipulation qui permet de faire croître des échantillons nanostructurés à une vitesse d'environ une monocouche atomique par seconde. C'est une technique qui a été développée initialement pour la croissance cristalline des semi-conducteurs.

1.5.2 Avantage

Un des avantages de l'épitaxie par jets moléculaires (MBE pour "molecular beam epitaxy" en anglais) par rapport à la CVD (dépôt chimique en phase vapeur) est d'une part de pouvoir caractériser pendant la croissance "in-situ" (sur place) la formation des boîtes quantiques via la diffraction d'électrons de haute énergie sous incidence rasante (RHEED en anglais pour "Reflexion High Energy Electron Diffraction"), et d'autre part de pouvoir contrôler l'épaisseur déposée de matériau à la fraction de monocouche atomique (vitesse de croissance peut être aussi faible que 0,1 nm/s - sachant que l'épaisseur déposée pour fabriquer des boîtes quantiques est typiquement de l'ordre de 2 nm), les vitesses de croissance pouvant également être déterminées à l'aide de la diffraction RHEED. Il n'est pas possible d'utiliser la diffraction RHEED par CVD, car cela nécessite de travailler sous ultra-vide (UHV pour "ultra-high vacuum" en anglais).

1.5.3 Inconvénient

Cependant, une faible vitesse de croissance implique une atmosphère très pure, sinon des impuretés contamineront l'échantillon de manière non négligeable. Plusieurs systèmes de pompage conservent donc une pression résiduelle inférieure à 10^{-8} Pa.

1.6 Mécanisme de croissance épitaxiale sur la surface du cristal

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 :

- l'adsorption d'un atome ou d'une molécule sur la surface.
- la diffusion sur la surface. La longueur de diffusion (L) des adatoms (atome adsorbé sur un substrat) sur une surface plane peut s'exprimer en fonction du coefficient de diffusion de surface (D_s) et du flux d'adatoms F :

$$L \approx \left(\frac{D_s}{F}\right)^{\frac{1}{6}}$$

La longueur de diffusion des atomes dépend de la vitesse de croissance, de l'énergie de surface et de la température du substrat.

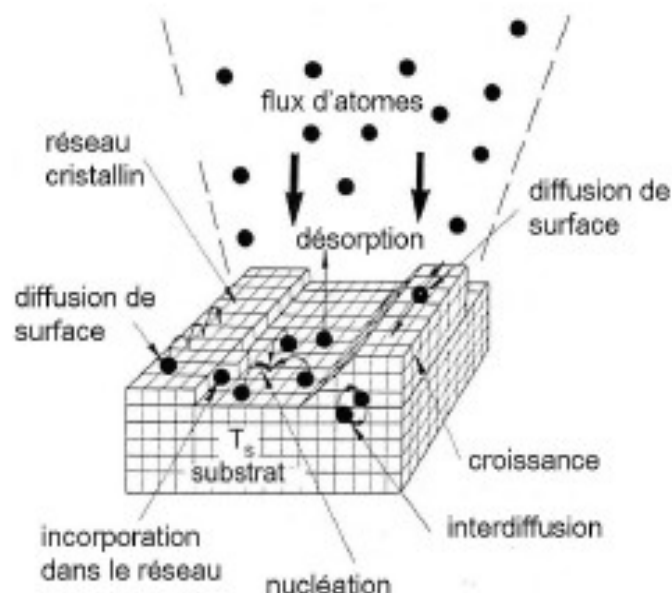


Schéma de l'épitaxie par jet moléculaire

1.7 Les couches épitaxiales

Dans le cas d'une hétéro-épitaxie, la croissance d'une couche en surface du substrat est liée à la notion d'épaisseur critique. Ainsi, on parle de croissance cohérente pour une épaisseur de couche inférieure à l'épaisseur critique. Dans ce cas, la couche épitaxiée est en accord de maille avec le substrat, et la croissance est une croissance bidimensionnelle, monocouche par monocouche (MC).

Pour une épaisseur épitaxiée supérieure à l'épaisseur critique, on peut observer un phénomène dit de relaxation. Ce phénomène peut être de deux types :

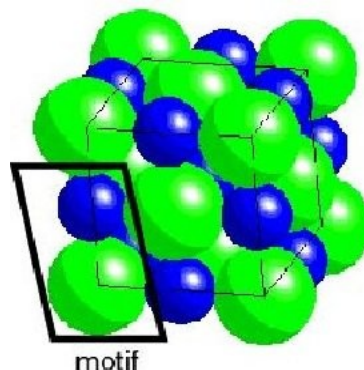
- Soit une relaxation élastique, elle conduit à la formation de nanostructures en surface de la couche épitaxiée. Ce mode de croissance est notamment recherché pour l'élaboration de nanostructures quantiques et boîtes quantiques.
- Soit les conditions de croissance (température de substrat, température des chambres d'évaporation, qualité de l'ultravide) sont mal maîtrisées. Le mécanisme de relaxation induit une relaxation plastique entraînant la formation de dislocations et d'états d'interfaces à l'interface substrat/couche épitaxiée.

II. MAILLES ET THEORIE DE L'ELASTICITE

2.1 Maille cristalline

2.1.1 Définition

C'est le motif qui se répète dans le cristal de façon périodique, sous l'action des opérations de symétrie et forment ainsi la structure cristalline. Chaque cristal possède sa propre maille.



Exemple de maille de NaCl

2.1.2 Le désaccord de maille

Dans le cadre de notre projet, l'hétéro-épitaxie, le substrat et l'adsorbat sont différents. On observe donc une différence entre les tailles des mailles cristallines que l'on appelle le désaccord de maille.

On définit ce désaccord de maille de la manière suivante :

$$\eta = \frac{a_f - a_s}{a_s}$$

Où a_f est la maille du film et a_s est la maille du substrat.

Pour le cas du dépôt de Ge sur Si, le désaccord de maille maximum est d'environ 4%.

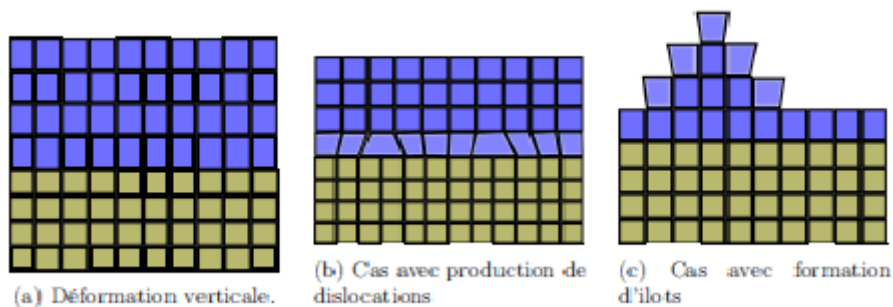


Schéma des différents arrangements des atomes à l'interface

2.1.3 Comportement des atomes

Nous savons qu'une différence de taille/maille existe entre le germanium et le silicium. Mais nous savons également que les atomes aiment se lier entre eux. Sachant qu'ils sont de tailles différentes, un des deux devra s'adapter à l'autre, soit le silicium s'élargira pour s'accorder au germanium, soit le germanium se comprimera. Il s'avère que le germanium se réduit pour accorder sa maille à celle du silicium, ce qui créera une contrainte.

Autre point important, les atomes chercheront à reprendre leur configuration initiale : retrouver leur écart et redéfinir leur maille initiale. La déformation est dite élastique.

2.2 Théorie de l'élasticité

2.2.1 Expression du tenseur de contrainte

On a le tenseur de contrainte de la forme :

$$\vec{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix}$$

On utilise la loi de Hooke qui définit le tenseur de contrainte :

$$\sigma_{ij} = 2\mu \epsilon_{ij} + \lambda \text{Tr}(\epsilon) \delta_{ij}$$

avec δ_{ij} la matrice unitaire et ϵ le tenseur de déformation.

On donne aussi : $\lambda = \frac{2\mu\nu}{1-2\nu}$ avec ν le coefficient de Poisson et μ le coefficient de Lamé.

2.2.2 A l'interface

Comme les atomes tendent à reprendre leur configuration initiale, le système va tendre vers un état d'équilibre. On a donc :

$$\sum \vec{F} = \vec{0} \Leftrightarrow \iint \vec{\sigma} \vec{n} dS = 0 \Leftrightarrow \iiint \vec{\nabla} \cdot \vec{\sigma} dV = 0$$

La relation qui lie le passage entre l'intégrale double et l'intégrale triple est la relation d'Ostrogradsky.

On trouve alors le système suivant à résoudre :

$$\begin{cases} \delta_x \sigma_{xx} + \delta_y \sigma_{xy} + \delta_z \sigma_{xz} = 0 \\ \delta_x \sigma_{yx} + \delta_y \sigma_{yy} + \delta_z \sigma_{yz} = 0 \\ \delta_x \sigma_{zx} + \delta_y \sigma_{zy} + \delta_z \sigma_{zz} = 0 \end{cases}$$

Pour cela, on utilise l'équation de Navier-Lamé :

$$\nabla^2 \vec{u} + \frac{1}{1-2\nu} \nabla(\nabla \cdot \vec{u}) = 0$$

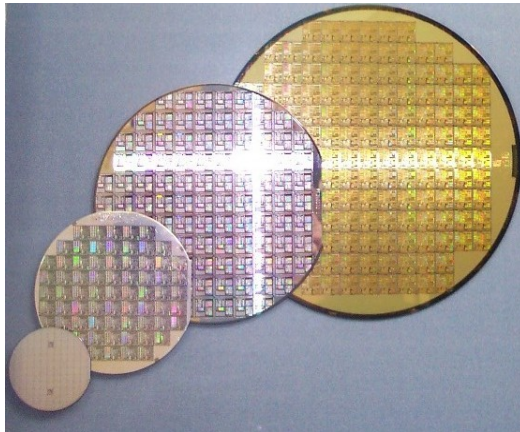
On pose : $\vec{u} = \begin{pmatrix} u_x \\ u_y \\ u_z \end{pmatrix}$

C'est grâce à ces formules que nous avons calculé la déformation du film et donc la forme de ce dernier.

III. EXEMPLE D'APPLICATION

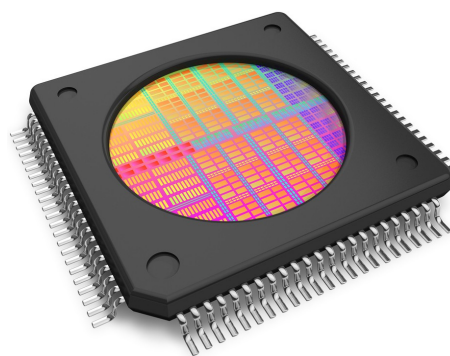
Voici des exemples d'applications d'épitaxie, dans le domaine des semi-conducteurs.

- **Les semi-conducteurs**



Wafers de différents diamètres

Le wafer est une galette (de silicium dans le cadre de notre projet) très pure utilisée dans la fabrication de circuits intégrés comme les processeurs d'ordinateur et autres. Sur cette galette seront gravés les millions de transistors composant le circuit électronique.



Micro-processeur

- **Les radars de recul automobile**

L'épitaxie est utilisé pour réaliser des diodes dite « diode laser à semi-conducteurs ». Ces diodes sont utilisées dans la fabrication des radars de recul pour automobile.

- **Les têtes de lecture/écriture des disques durs**

Autre application de l'industrie, la fabrication des têtes d'écriture de disque dur, qui sont des petites pointes dotées de propriétés magnétiques pour permettre la lecture et écriture d'information sur le disque dur.



Tête de lecture/écriture des disques durs

IV. CONCLUSION

Dans ce rapport, nous avons choisi de parler de la méthode de croissance de cristaux en général, mais en détaillant plus précisément la méthode d'hétéro-épitaxie par jet moléculaire, car c'est celle dont se sert le plus souvent pour la création de boîtes quantiques. Nous avons aussi montré l'intérêt du désaccord de maille permettant de la croissance par hétéro-épitaxie.

Nous avons également expliqué les lois qui régissent sur la croissance cristalline, car il se passe exactement la même chose pour la formation des boîtes quantiques. Ce sont ces lois, formules et phénomènes physiques qui nous ont permis de calculer la déformation à la surface des boîtes quantiques et de modéliser celles-ci. Cela nous a permis de calculer divers paramètres, dont l'énergie dû à la déformation du film de la boîte quantique, que nous développerons le jour de notre soutenance.

V. REMERCIEMENTS

Nous remercions l'Université de Nice Sophia-Antipolis de nous avoir donné l'opportunité de réaliser un stage durant notre semestre à l'I.N.L.N. (Institut Non-Linéaire de Nice).

Nous souhaitons également remercier Julien Brault chercheur au C.R.H.E.A (Centre de Recherche en Hétéro-Epitaxie et ses Applications) pour nous avoir fait visiter une partie de son lieu de travail, nous avoir fait partagé sa science et découvrir le métier de chercheur.

Nous sommes extrêmement reconnaissant envers Thomas Frisch, professeur à l'Université de Nice Sophia-Antipolis et chercheur à l'I.N.L.N. qui fut notre encadrant de projet durant ce semestre, de nous avoir conseillé et guidé tout au long de celui-ci.

Nous remercions aussi nos camarades de classe présent à l'I.N.L.N. pour leurs projets de nous avoir supporté et travailler dans la bonne humeur.

Et enfin, nous souhaitons également dire merci à nos parents pour la relecture de ce rapport.

VI. REFERENCES

[1] Stephen Wolfram, *Mathematica : A System for Doing Mathematics by Computer*, Addison-Wesley Publishing Company, 1988.

[2] Gaillard Philippe, Thèse : *Modélisation de la croissance de boîtes quantiques sous contrainte élastique*, 2013.

[3] Dujardin Romain, Thèse : *Épitaxie par jets moléculaires de nanostructures isolées de germanium sur silicium*, 2006

[4] <http://www.crhea.cnrs.fr/crhea/croissance.htm>