



Croissance des films minces et interfaces : exemples dans deux familles de matériaux pour la microélectronique

Matthieu Petit

► To cite this version:

Matthieu Petit. Croissance des films minces et interfaces : exemples dans deux familles de matériaux pour la microélectronique. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Aix-Marseille Université (AMU), 2017. tel-01592798v1

HAL Id: tel-01592798

<https://amu.hal.science/tel-01592798v1>

Submitted on 25 Sep 2017 (v1), last revised 26 Sep 2017 (v2)

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.

Public Domain

Mémoire présenté par

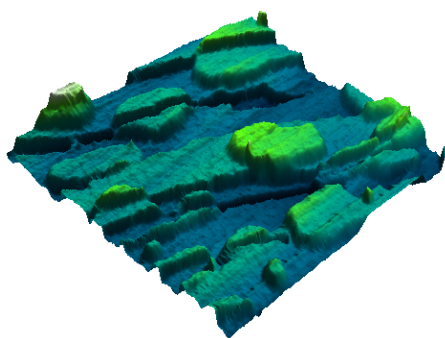
Matthieu PETIT

Pour l'obtention de :

L'HABILITATION À DIRIGER DES RECHERCHES

d'Aix-Marseille Université

Croissance des films minces et interfaces : exemples dans deux familles de matériaux pour la microélectronique



Soutenu le 22/09/2017 devant le jury composé de :

M Mathieu ABEL, président
M^{me} Evelyne GIL, rapporteur
M Alain MARTY, rapporteur
M Jean-Manuel RAIMUNDO, examinateur
M^{me} Christine ROBERT-GOUMET, examinatrice
M Dagou ZEZE, rapporteur

Remerciements

EN premier lieu, je souhaite remercier les membres du jury de cette habilitation à diriger des recherches : Mathieu ABEL, tout premier rapporteur du manuscrit et qui a accepté d'être président du jury ; Evelyne GIL, Alain MARTY et Dagou ZEZE qui m'ont fait l'honneur de rapporter ce travail et participer au jury ; Christine ROBERT-GOUMET qui 4701 jours après le jury de thèse, m'a fait le plaisir d'être membre de celui de l'HDR ; et enfin Jean-Manuel RAIMUNDO qui a de bon cœur, accepté d'être mon « tuteur » pour le déroulement de l'habilitation.

Je tiens à remercier chaleureusement Lisa MICHEZ avec qui je travaille au jour le jour, que ce soit pour l'enseignement et la recherche.

Ces recherches sont bien évidemment le fruit de travaux en équipe et de collaborations. J'exprime très sincèrement ma reconnaissance à chacune des personnes qui, de près ou de loin, ont apporté et apporte une pierre à cet édifice.

« *The interface is the device* »

Herbert Kroemer, [Nobel Lecture](#), December 8th, 2000

Liste des acronymes :

6T : sextiophène
AES : Auger electrons spectroscopy
ARPES : angle-resolved photoemission spectroscopy
CMOS : Complementary metal oxide semi-conductor
CVD : chemical vapor deposition
DAE : diaryléthène
DMS : diluted magnetic semiconductor
FE : émission thermoionique
FLP : Fermi level pinning
FMR : ferromagnetic resonance
HOMO : highest occupied molecular orbitals
LUMO : lowest unoccupied molecular orbitals
MBE : molecular beam epitaxy
MIGS : metal induced gap states
MTR : multiple trapping and release
OFET : organic field effect transistor
OLED : Organic Light-Emitting Diode
OTFT : organic thin film transistor
OTS : octadécyletrichlorosilane
PMMA : polyméthacrylate de méthyle
PTCDA : perylenetetracarboxylic dianhydride
PTCDI : pérylène-3.4.9.10-tétracarboxylique
RDE : reactive deposition epitaxy
RFID : radio frequency identification
RHEED : reflection high energy electron diffraction
RT : room temperature
SBH : Schottky barrier height
SIMS : secondary ion mass spectroscopy
SPE : solid phase epitaxy
TEM : transmission electron microscopy
TFE : émission de champ thermoionique / assistée thermiquement
TTCDI-5C : N N'dipenthyne-3.4.11.12-terrylène tétracarboxylique diimide
UPS : ultraviolet photoelectrons spectroscopy
XPS : X-ray photoelectrons spectroscopy
XRD : X-ray diffraction
XRR : X-ray reflectivity
ZCE : zone de charge d'espace

Table des matières

Introduction générale	4
I Semiconducteurs organiques : croissance et interfaces dans les transistors organiques à effet de champ.	5
1 Contexte : l'électronique organique	6
1.1 Généralités :	6
1.2 Matériaux pour l'électronique organique [1, 2] :	6
1.2.1 Aspects électroniques :	6
1.2.2 Mise en forme, mise en œuvre :	8
1.3 La conduction dans les matériaux organiques : [3, 4, 5]	8
2 Les transistors à effet de champ à base de films minces organiques	9
2.1 Description :	10
2.2 Fonctionnement, grandeurs et équations caractéristiques d'un OTFT :	11
2.2.1 Fonctionnement :	11
2.2.2 Équations caractéristiques :	12
2.2.3 Le modèle « Multiple trapping and release » (MTR) :	13
2.3 Qualités requises d'un matériau candidat pour un OTFT (type n) :	13
3 Études propres : principaux résultats sur les OTFT	13
3.1 Conditions expérimentales :	14
3.2 L'interface semiconducteur/diélectrique :	15
3.2.1 Brèves notions sur la nucléation et croissance des semiconducteurs organiques (hors polymères) déposés en phase « vapeur » : [6, 7, 8, 9]	15
3.2.2 Surfaces utilisées : SiO ₂ et monocouche auto-assemblée d'octadécyltrichlorosilane (OTS)	17
3.2.3 Résumé des travaux : influence du type de surface sur la croissance du film organique : (articles joints 1 page 21 et 2 page 27)	18
3.2.4 Article 1 : « Early Stage of Growth of a Perylene Diimide Derivative Thin Film Growth on Various Si(001) Substrates » (J. Phys. Chem. C, 2007, 111, 12747-12751)	21
3.2.5 Article 2 : « Interface engineering for molecular alignment and device performance of quaterrylene thin films » (Appl. Phys. Lett. 93, 153301, 2008)	27
3.3 L'interface semiconducteur/contacts métalliques :	31
3.3.1 Éléments généraux :	31
3.3.2 Résumé des travaux : influence de la nature des contacts métalliques sur la mobilité des porteurs de charge dans les OTFT à base de TTCDI-5C. (articles joints 3 page 34 et 4 page 38)	33
3.3.3 Article 3 : « Growth and electrical properties of N,N'-bis(n-pentyl)terrylene-2,3,4 :11,12-tetracarboximide thin films » (Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 1)	34
3.3.4 Article 4 : « Variable temperature characterization of N,N'-bis(n-pentyl)terrylene-2,3,4 :11,12-tetracarboximide thin film transistor » (Org. Elec. 2009, 10, 1187-1190)	38

3.4	L'interface semiconducteur/semiconducteur : vers des composants électroniques organiques à fonctionnalités innovantes	43
3.4.1	Description de l'interface [10, 11] :	43
3.4.2	Résumé des travaux : de la croissance d'hétérostructures organiques aux OTFT pilotés par la lumière.	43
3.4.3	Article 5 : « Growth and structural characterization of molecular superlattice of quaterrylene and N,N'-dioctyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide » (Org. Elec. 2009, 10, 1032–1036)	47
3.4.4	Article 6 : « Interface engineering for improving optical switching in a diarylethene-channel transistor » (Org. Elec. 2015, 21, 149-154)	53
4	Conclusion et perspectives « croissance et interfaces dans les transistors organiques à effet de champ »	60
 II Matériaux pour la spintronique : croissance et interface du système $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x/\text{Ge}(111)$.		63
1	Introduction	64
2	Contexte : l'électronique de spin	64
2.1	Généralités :	64
2.2	Brèves notions sur l'injection de courant polarisé en spin d'un matériau ferromagnétique dans un semiconducteur non magnétique	65
2.2.1	Injection de spin d'un métal ferromagnétique vers un métal non ferromagnétique :	65
2.2.2	Injection de spin d'un métal ferromagnétique vers un semiconducteur :	66
2.2.3	Injection électrique de spin d'un métal ferromagnétique dans un semiconducteur via un contact Schottky :	67
3	Croissance de $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ sur substrats de Ge(111)	69
3.1	Les composés $\text{Mn}_x\text{Ge}_{1-x}$ et Mn_5Ge_3 :	69
3.2	La croissance épitaxiale sur substrats de Ge(111) par épitaxie en phase solide (SPE) :	70
3.2.1	Relations d'épitaxie :	70
3.2.2	Contraintes et interface $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}(111)$:	71
3.2.3	Diffusion à l'interface $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}(111)$:	72
3.3	L'effet de l'ajout de carbone : le composé $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$	73
3.3.1	Évolution de la température de Curie	73
3.3.2	La réactivité du carbone dans $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ (article joint 7, page 76)	75
3.3.3	Article 7 : Carbon diffusion and reactivity in Mn_5Ge_3 thin films » (Phys. Status Solidi C 9, No. 6, 1374– 1377 (2012))	76
3.4	Une nouvelle méthode de croissance des films de $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ sur substrats de Ge(111) : le co-dépôt à froid.	81
3.4.1	Travaux antérieurs de l'équipe :	81
3.4.2	Le co-dépôt à froid :	81
3.4.3	Principaux résultats : (article joint 8, page 84)	82
3.4.4	Article 8 : Very low-temperature epitaxial growth of Mn_5Ge_3 and $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.2}$ films on Ge(111) using molecular beam epitaxy » (Thin Solid Films 589 (2015) 427–432)	84

4 Le contact Schottky $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}(111)$	91
4.1 Généralités	91
4.1.1 Le contact métal/Ge :	91
4.1.2 Caractère métallique de Mn_5Ge_3 :	91
4.2 Contact Schottky $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}(111)$ formé par croissance SPE (article joint 9, page 93)	92
4.2.1 Nature du contact $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}(111)$ formé par croissance SPE :	92
4.2.2 Article 9 : « Barrier height and interface characteristics of $\text{Au}/\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}(111)$ Schottky contacts for spin injection » (Semicond. Sci. Technol. 27 (2012) 035014)	93
4.3 Contact Schottky $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}(111)$ formé par croissance RDE	101
4.3.1 Le fort dopage du germanium : (article joint 10, page 102)	101
4.3.2 article 10 : « Molecular-beam epitaxial growth of tensile-strained and n-doped Ge/Si(001) films using a GaP decomposition source » (Thin Solid Films 557 (2014) 70–75)	102
4.3.3 Modification du contact Schottky $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.6}/\text{Ge}(111)$ par introduction d'une couche mince très fortement dopée de Ge à l'interface.	109
4.3.4 article 11 : $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.6}/\text{Ge}(111)$ Schottky contacts tuned by an <i>n</i> -type ultra-shallow doping layer » (J. Phys. D : Appl. Phys. 49 355101 (2016))	111
5 Conclusion « croissance et interface du système $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x/\text{Ge}(111)$ »	119
 Conclusion générale	 123
 Bibliographie	 129
 Curriculum Vitae	 131

Introduction générale

Ce mémoire¹ présente une sélection de mes travaux de recherche, depuis mon post-doctorat au NIMS (National Institute for Materials Science) à Tsukuba au Japon en 2006-2008. Ces travaux portent sur les matériaux pour la micro-électronique. J'ai été sensibilisé à ces matériaux dès l'école d'Ingénieur et évidemment durant ma thèse sur un traitement de passivation des surfaces des semiconducteurs III-V, la nitruration. Mes emplois successifs m'ont amené par la suite à m'intéresser à d'autres classes de matériaux : les pérovskites, une famille d'oxydes à propriétés remarquables (high-k, multiferroïques, etc), les semiconducteurs organiques, le silicium via une approche beaucoup plus technologique lors de mon passage à l'Institut Néel, et enfin les matériaux pour la spintronique à travers Mn_5Ge_3 , que j'ai découvert au CINaM.

S'intéresser à ces matériaux nécessite plusieurs savoir-faire :

- ❑ utiliser des techniques d'élaborations et de synthèses physico-chimiques telles l'épitaxie par jet moléculaire, les procédés sol-gel, les dépôts chimiques en phase vapeur, les lithographies optique et électronique,
- ❑ utiliser les moyens de caractérisation associés, de l'imagerie aux spectroscopies, et savoir les interpréter,
- ❑ connaître les théories décrivant les processus de croissance, régissant les techniques de caractérisation et bien sûr les propriétés des matériaux.

Quel que soit le matériau concerné, j'ai toujours souhaité avoir un contrôle sur la « chaîne de production », c'est-à-dire la synthèse, et sur le « service qualité » des échantillons fabriqués, c'est-à-dire leurs caractérisations physico-chimiques. Plus fondamentalement, le point commun récurrent à ces travaux a été et est l'importance cruciale des surfaces et interfaces. La micro-électronique est le royaume des surfaces et interfaces : quel que soit le matériau, quelle que soit la technique de synthèse, si les surfaces et interfaces ne sont pas maîtrisées, le futur composant électronique n'aura pas les spécificités désirées.

Ce mémoire se compose de deux parties distinctes, correspondant aux problématiques relatives aux surfaces et interfaces sur deux familles de matériaux différentes.

Dans la première partie, nous nous intéresserons aux semiconducteurs organiques. Plus précisément, nous nous pencherons sur les molécules organiques semiconductrices de type n , potentiellement utilisables dans des transistors à effet de champ (OFET, organic field effect transistor), aux modes de croissance des films minces constitués de ces molécules déposés sous vide sur l'oxyde de grille SiO_2 , aux interfaces entre d'une part ces films et l'oxyde, d'autre part entre ces films et les contacts électriques métalliques. Ces travaux ont débuté lors de mon post-doctorat au NIMS dans l'équipe de Y Wakayama, et se sont poursuivis lorsque je suis arrivé au CINaM. Ils ont été l'occasion de discussions avec les chimistes organiciens du NIMS (J.P. Hill), capables de synthétiser les molécules organiques aux spécificités en accord avec une fonction précise en électronique organique. Ces travaux viennent de prendre un virage un peu plus applicatif vers des capteurs chimiques utilisant une couche de lipides comme diélectrique à travers une collaboration entre A Charrier et J-M Raimundo du CINaM (à l'origine du développement des couches de lipides diélectriques), le NIMS et moi-même. Ces recherches sont financées par une ANR France-Japon.

Dans une deuxième partie, nous examinerons un matériau très prometteur pour l'électronique de spin : le Mn_5Ge_3 . Cet alliage est ferromagnétique à température ambiante, peut voir sa température de Curie augmenter par l'ajout de carbone, et est épitaxiable directement sur du germanium. Il a donc de très nombreux atouts, notamment sa compatibilité avec

1. Le manuscrit fera l'objet d'un dépôt électronique dans les archives ouvertes HAL d'Aix-Marseille Université <http://hal-amu.archives-ouvertes.fr/>

la technologie silicium, ce qui est un point assez rare dans le monde des matériaux magnétiques. Nos travaux ont en ligne de mire l'injection électrique de spin de Mn_5Ge_3 vers le germanium. Réaliser une telle injection nécessite, là encore, la possibilité de créer une interface $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}$ la plus parfaite possible. C'est pourquoi nous avons développé une nouvelle méthode de croissance des films minces de Mn_5Ge_3 sur substrat $\text{Ge}(111)$, qui sera décrite dans cette partie, ainsi que les propriétés physiques des films en découlant. Ces études s'inscrivent dans un écosystème de collaborations parmi lesquelles je citerai celles avec des équipes de l'IM2NP à Marseille notamment [S Bertaina](#), l'équipe de [M Jamet](#) à l'INAC-CEA Grenoble, le NIMS et l'équipe « [surfaces et interfaces](#) » de l'institut Pascal à Clermont-Ferrand. Nous verrons en quoi cette méthode de croissance améliore l'interface par rapport à la méthode communément utilisée. Nous terminerons par les caractéristiques électriques du contact Schottky $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}$, et comment celles-ci peuvent être ajustées. C'est un point clé puisque l'injection électrique de spin du Mn_5Ge_3 vers Ge se fera à travers une barrière Schottky.

Première partie

Semiconducteurs organiques : croissance et interfaces dans les transistors organiques à effet de champ.

1 Contexte : l'électronique organique

1.1 Généralités :

A la fin des années 1970, A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid et H. Shirakawa ont montré, grâce à leurs travaux sur le polyacétylène, qu'après certaines modifications, un plastique peut devenir conducteur d'électricité. Les trois scientifiques obtinrent pour cette découverte le prix Nobel de chimie en 2000 [12]. Depuis, l'électronique basée sur ces molécules organiques - l'électronique organique - n'a cessé de se développer tant au niveau académique qu'industriel, dans plusieurs directions comme [13] :

- ❑ les voies de synthèse chimique de ces molécules,
- ❑ les processus de mise en œuvre pour fabriquer les composants électroniques organiques,
- ❑ l'ingénierie de la chimie organique qui permet de modifier presque à l'infini à l'instar de l'assemblage de briques de Légo, la forme, les fonctions et les propriétés des molécules,
- ❑ la compréhension des mécanismes de transport dans les polymères conjugués au sens large.

Bien entendu, l'épine dorsale de l'industrie microélectronique demeure la technologie à base de semiconducteurs inorganiques, en premier lieu le silicium. Le but de l'électronique organique n'est pas de concurrencer les performances atteintes par les technologies silicium mais de permettre la fabrication à moindre coût de certains types de composants électroniques, tels les transistors à effet de champ, les diodes électroluminescentes, les puces RFID, par des techniques d'impression analogues à l'impression par jet d'encre ou à l'aide de composants présentant de nouvelles fonctionnalités comme la flexibilité mécanique (écrans souples) ou la transparence, qui demeurent difficilement envisageables pour les composants à base de semiconducteurs inorganiques.

1.2 Matériaux pour l'électronique organique [1, 2] :

1.2.1 Aspects électroniques :

Le point commun de presque tous les semiconducteurs organiques est la présence d'un système d'électrons π -conjugués. Le recouvrement des orbitales $2p_z$ sur la totalité de la molécule organique ou le long des chaînes polymériques, donne naissance à une structure analogue à la structure de bandes d'énergie des semiconducteurs inorganiques. Cette analogie permet aussi d'appréhender la conduction dans les semiconducteurs organiques avec un formalisme très proche du cas des inorganiques. La conduction électronique et le transport des charges de façon générale, nécessitent au préalable la possibilité de création de porteurs de charge libres. Ceci implique une ionisation facile, soit par éjection des électrons des plus hauts niveaux électroniques occupés de la molécule (HOMO Highest Occupied Molecular Orbitals, la « bande de valence »), soit par capture d'électrons dans les plus bas niveaux électroniques inoccupés (LUMO Lowest Unoccupied Molecular Orbitals, la « bande de conduction »). Cette extraction ou injection de charges est aisée dans le cas des composés disposant d'un système d'électrons π délocalisés, c'est-à-dire de composés possédant une structure conjuguée comme illustré sur la figure 1.1.

Géométriquement, une telle structure peut être une molécule unique, une partie d'un oligomère ou d'un polymère. Elle est divisée en quatre composantes : le corps aromatique principal, des hétéroatomes en position de substitution ou non sur le corps aromatique et des chaînes alkyles.

Le corps aromatique va déterminer la plupart des propriétés électroniques : les niveaux énergétiques et la bande interdite, les interactions intra et inter-moléculaires et va influencer l'empilement, l'arrangement des molécules lors du dépôt en film mince par exemple. Les hétéroatomes (X, Z) permettent d'ajuster les propriétés électroniques du corps aromatique et la manière dont s'arrangent ou s'empilent les molécules entre elles. Les chaînes alkyles (R) sont souvent greffées

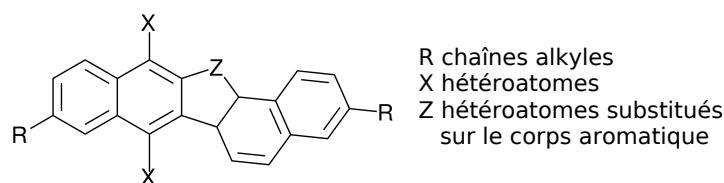


FIGURE 1.1 – illustration d'une molécule organique avec un système d'électrons π -conjugués.

au corps aromatique pour améliorer la solubilité de ces molécules dans les solvants mais elles peuvent également fortement influencer l'arrangement inter-moléculaire. Cette description permet de constater qu'il y aura une très forte corrélation entre la géométrie de la molécule et sa structure électronique.

Au niveau électronique, les liaisons liantes π formeront le niveau HOMO (énergie d'extraction élevée analogue au potentiel d'ionisation) alors que les liaisons antiliantes π^* correspondront à la plus basse orbitale atomique inoccupée ou niveau LUMO (dont l'énergie correspondra à l'affinité électronique de la molécule). L'écart entre le niveau HOMO et LUMO est le gap de la molécule ou du polymère semiconducteur (cf. fig. 1.2 gauche).

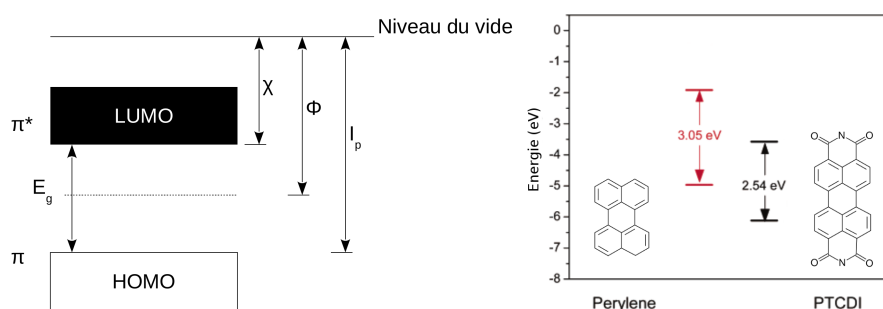


FIGURE 1.2 – (gauche) Représentation de la structure de bande d'un semiconducteur organique. χ est l'affinité électronique, Φ le travail de sortie, I_p le potentiel d'ionisation (énergie d'oxydation) du semiconducteur et E_g le gap. Dans le cas d'un semiconducteur donneur (type p), I_p sera faible et l'énergie d'oxydation tendra vers des valeurs négatives. Pour un type n (accepteur), χ sera grande et l'énergie d'oxydation tendra vers des valeurs positives. (droite) Comparaison des niveaux énergétiques les plus hauts occupés et plus bas inoccupés d'un semi-conducteur de type p , le pérylène, et d'un semi-conducteur type n dérivé du pérylène, le diimide pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique (PTCDI). Les énergies indiquées sont les valeurs des gaps. (d'après [4])

Ainsi dans les semi-conducteurs organiques, un matériau sera d'autant plus donneur que son potentiel d'ionisation I_p sera faible. Au contraire, un matériau sera d'autant plus accepteur que son affinité électronique χ sera grande. Par exemple, pour un semiconducteur de type p typique avec un système d'électrons π -conjugués, I_p sera de l'ordre de 5 eV (à comparer avec les 10 eV dans le cas des alcanes, ce qui confirme l'intérêt des molécules présentant ces électrons π !). Dans le cas d'un semiconducteur de type n , l'expérience pratique montre que χ doit être comprise entre 3 et 4 eV (au-delà la molécule est de toute façon trop électrophile pour être stable dans les conditions ambiantes). D'un point de vue électrochimique, un donneur d'électron a typiquement un potentiel d'oxydation tendant vers des valeurs négatives, son niveau HOMO remonte et I_p diminue en valeur absolue. Un accepteur d'électron a typiquement un potentiel de réduction tendant vers des valeurs positives, son niveau LUMO descend et χ augmente en valeur absolue. La figure 1.2 de droite illustre la différence entre semiconducteurs de type p et n avec la molécule de pérylène.

1.2.2 Mise en forme, mise en œuvre :

La mise en œuvre des semi-conducteurs organiques va avoir un impact direct sur les propriétés, notamment électriques, du composant final : en effet comme il le sera décrit plus en détail dans la partie 1.3, l'arrangement inter-moléculaire intervient directement dans le transport de charges. Les conditions d'élaboration des semiconducteurs organiques sont généralement « moins agressives » que celles des inorganiques (températures de procédé moins élevées par exemple). Les semiconducteurs organiques peuvent se trouver :

- ❑ sous forme cristalline : les molécules organiques sont ordonnées selon les réseaux de Bravais habituels. L'ordre cristallin des molécules favorisent la conduction électrique. C'est donc sous cette forme que les mobilités de charges les plus élevées ont été mesurées, de l'ordre de la dizaine de $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (proche des valeurs obtenues pour le silicium polycristallin). Généralement les semiconducteurs organiques cristallins sont obtenus par dépôt sous ultra-vide sur un substrat où les molécules viennent former un film mince cristallin.
- ❑ sous forme de cristal liquide : les phases liquides cristallines sont un compromis entre des phases parfaitement cristallines et le désordre propre à une phase liquide. Les cristaux liquides peuvent être facilement alignés et sont faciles à mettre en œuvre. Ils sont prometteurs dans une optique de production aisée de semiconducteurs à grande mobilité (de l'ordre de 0,1 à 1 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).
- ❑ sous forme polymérique : les polymères semiconducteurs solubles présentent les qualités requises pour être utilisés dans les processus d'impression jet d'encre qui permettraient une production de masse pour l'électronique bas-coût. Mais parce qu'ils sont peu ordonnés, les mobilités des porteurs de charge dans les polymères demeurent faibles : typiquement autour de 0,001 à 0,1 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. La dispersité des chaînes polymériques soulève également des questions relatives à la reproductibilité des propriétés d'un dispositif à un autre.

1.3 La conduction dans les matériaux organiques : [3, 4, 5]

Les propriétés électriques sont déterminées par :

- ❑ les propriétés individuelles des molécules brièvement décrites en 1.2.1,
- ❑ l'organisation structurale des molécules.

Il y a donc deux niveaux de considération : intra et inter-moléculaires.

Plaçons-nous au niveau inter-moléculaire ou inter-chaîne dans le cas des polymères. Dans les semiconducteurs inorganiques, les fortes liaisons entre les atomes et la structure ordonnée des cristaux entraînent une délocalisation des états électroniques sur tout le cristal ainsi que la formation des bandes de valence et de conduction séparées par une bande interdite. Dans les matériaux organiques, les forces inter-moléculaires sont faibles, de type van der Waals. Au niveau mécanique, ce type de liaisons confèrent aux matériaux des propriétés d'élasticité intéressantes : on pensera évidemment à la production d'écrans d'affichage souples. Mais au niveau électronique, ceci implique que leur structure de bandes d'énergie soit localisée sur la molécule (ou la chaîne polymérique), et non plus délocalisée sur tout le cristal comme c'est le cas pour les matériaux inorganiques. A température ambiante, le transport de charges va se faire par « sauts » de molécules à molécules et plus précisément entre états localisés. C'est pourquoi l'arrangement, l'empilement des molécules est un facteur clé de la conductivité électrique des matériaux semiconducteurs organiques : plus l'arrangement facilite les sauts de charges, meilleure est la conductivité. Notons que la différence notable entre un tel transport « localisé » et un transport « délocalisé » gouvernant la conduction dans les semiconducteurs inorganiques réside dans le fait que, dans le premier cas, le transport est assisté par les phonons, et dans le second cas, il est limité par ceux-ci. Ce qui se traduit par une mobilité des porteurs de charges augmentant avec la température.

Au niveau intra-moléculaire, la structure électronique d'une molécule cédant ou gagnant une charge va changer. Les processus d'injection de charges vont donc conduire à des phénomènes de relaxation géométrique d'une durée généralement inférieure à la picoseconde. Ce lien étroit entre géométrie et structure électronique entraîne une localisation des porteurs de charge sur les molécules pendant un certain temps. Ce laps de temps est suffisamment long pour que la molécule se relaxe dans une conformation géométrique optimale à l'état de charge ainsi engendré. Cette localisation va avoir lieu via la formation de polarons (couplage entre une charge et une déformation de la molécule induite par cette charge), autrement dit la charge « s'auto-piège » sur la molécule par la déformation qu'elle engendre.

Un modèle de mécanisme de conduction faisant intervenir des polarons est donc généralement employé pour décrire la conduction à haute température dans les semiconducteurs organiques. Il est basé sur le modèle du « small polaron » développé en 1959 par Holstein [14] et repris par Marcus dans le cadre du transfert de charges en chimie et électrochimie [15, 16]. Ce modèle décrit le taux de transfert électronique k_{et} entre deux molécules par une loi de type Arrhénus :

$$k_{et} = \frac{t^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{2\lambda_{rel} k_B T}} e^{-\frac{\lambda_{rel}}{2k_B T}} \quad (1.1)$$

Ce taux de transfert contient deux paramètres clés, l'un lié aux considérations intra-moléculaires, l'autre à celles inter-moléculaires :

- λ_{rel} est l'énergie de réorganisation de la molécule. C'est l'énergie nécessaire à la molécule pour réorganiser sa structure lorsqu'elle « accepte » une charge. λ_{rel} est égale à l'énergie de liaison du polaron. Plus cette énergie est faible plus il est « facile » pour la molécule d'accepter une charge. Une molécule possédant un important système d'électrons π -conjugués sera plus à même d'accepter une charge, puisque celle-ci sera délocalisée aisément. Dans le cas du pentacène (un des semiconducteurs de type p présentant les plus grandes mobilités), λ_{rel} est de l'ordre de 0.1 eV.
- t (J) est l'intégrale de recouvrement ou couplage électronique entre deux molécules adjacentes. Ce couplage doit être maximisé pour assurer une bonne conduction.

Ces grandes lignes de l'électronique organique permettent d'avoir un aperçu de la nature des matériaux organiques utilisés et de décrire la nature des phénomènes de conduction dans ceux-ci. Il en ressort le très fort couplage existant entre les caractéristiques structurales des matériaux organiques et les propriétés de transport de charges. Ce couplage est illustré fig. 1.3 dans le cas d'un film mince de pentacène plus ou moins ordonné.

Dans ce contexte, nous allons nous focaliser, dans la partie suivante, sur les transistors à effet de champ à base de film mince de semiconducteurs organiques (OTFT Organic Thin Film Transistor) sur lesquels j'ai plus particulièrement travaillé.

2 Les transistors à effet de champ à base de films minces organiques

Les transistors organiques à effet de champ (OFET organic field-effect transistor) et plus particulièrement les transistors à effet de champ à base de films minces organiques (OTFT) ont été étudiés une petite dizaine d'années après la découverte des molécules organiques semiconductrices, à la fin des années 1980 [18, 19]. Les OTFT représentent une technologie peu onéreuse,

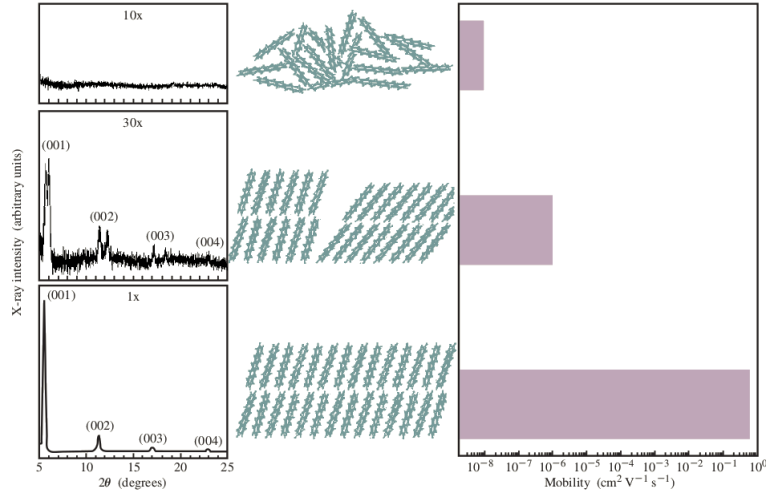


FIGURE 1.3 – Illustration du couplage entre l'arrangement (ordre cristallin ici) inter-moléculaire (caractérisé par les spectres de diffraction de rayons X à gauche) et la valeur de la mobilité (à droite) des porteurs de charges dans le cas de films minces de pentacène. (d'après [17])

alternative aux transistors à base de silicium amorphe pour des applications ne nécessitant pas des vitesses de commutation ou des densités de composants élevées : RFID, matrice d'écrans d'affichage OLEDs (organic light emitting diodes), capteurs, etc. Le gros avantage des OTFT réside dans la possibilité de développer des process de fabrication à très grande échelle via des techniques d'impression : offset, gravure, jet d'encre. Enfin les OTFT sont compatibles avec des substrats plastiques, ce qui est intéressant pour des questions de poids, transparence optique et flexibilité.

2.1 Description :

Un OTFT est basé sur un design à trois électrodes où les contacts de source et de drain sont en contact direct avec le film mince organique semiconducteur. Le troisième contact de grille est isolé électriquement par une couche diélectrique. Les différentes configurations utilisées sont représentées sur la figure 2.1.

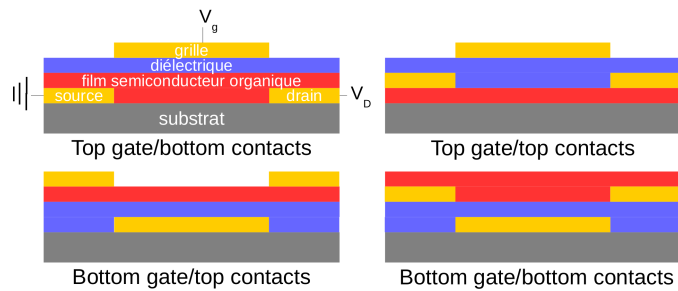


FIGURE 2.1 – Schéma des quatre architectures communes pour les OTFT. Les contacts électriques de source, drain et grille sont en jaune, le film organique semiconducteur est en rouge, la couche isolante diélectrique est en bleue et le substrat en gris.

Le choix entre les quatre architectures va dépendre de plusieurs paramètres comme le mode de dépôt du film mince ou des considérations sur les différentes interfaces : interfaces film/contacts qui ont un impact sur l'injection des charges dans le film via le travail de sortie du métal et la position des niveaux HOMO/LUMO, via la création de dipôles, etc, et l'interface film/substrat qui a un impact sur la qualité cristalline du film donc sur le transport des charges, comme on l'a vu dans la partie 1.3.

Les tests de routine de semiconducteurs organiques candidats à une utilisation possible en électronique se font généralement en utilisant un substrat de silicium très fortement dopé n qui va servir de contact de grille. Le diélectrique est une couche de SiO_2 thermique en surface du substrat de Si . Les contacts de drain et source sont ensuite créés par lithographie avant ou après le dépôt du film semiconducteur selon l'architecture choisie.

2.2 Fonctionnement, grandeurs et équations caractéristiques d'un OTFT :

2.2.1 Fonctionnement :

Les OTFT fonctionnent en accumulation de charges. L'état bloqué des transistors n'est dû qu'à la résistivité du matériau organique. Pour une certaine tension source-drain V_D , la quantité de courant parcourant le canal semiconducteur dépend fortement de la tension de grille V_g appliquée. Le film semiconducteur et la grille sont couplés de manière capacitive via la couche diélectrique. L'application d'une tension de grille induit une charge du canal semiconducteur. La plupart de ces charges sont mobiles et se déplacent en accord avec V_D appliquée. Idéalement quand V_g est nulle, il n'y a pas de charge mobile dans le canal : c'est l'état bloqué du transistor. Les fonctionnements d'un OTFT de type n et p sont représentés sur la figure 2.2 via les diagrammes énergétiques selon les tensions V_D et V_g appliquées.

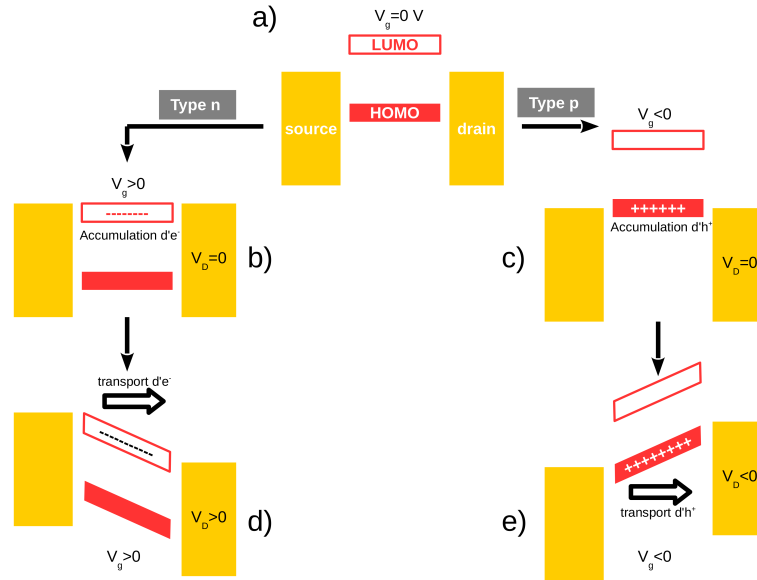


FIGURE 2.2 – Diagramme énergétique d'un OTFT de type n (b) et d)) et de type p (c) et e)). D'après [4].

- ❑ En fig.2.2 a), aucune tension de grille n'est appliquée, il n'y a pas de charge mobile dans le canal. Le transistor est dans son état bloqué.
- ❑ Fig.2.2 b) et c), une tension de grille positive (type n) ou négative (type p) est appliquée : un champ électrique est créé dans le canal semiconducteur, les niveaux HOMO et LUMO se décalent vers le bas ou vers le haut par rapport au niveau de Fermi des contacts métalliques source et drain. Si $|V_g|$ est suffisamment grande, des électrons vont pouvoir passer des contacts vers la LUMO dans le cas type n ou de la LUMO vers les contacts dans le cas type p , ce qui conduit à une accumulation de charges positives h^+ dans la HOMO. Ces trous constituent alors les charges mobiles du canal semiconducteur.
- ❑ Sur les fig.2.2 d) et e), l'application d'une tension V_D positive (type n) ou négative (type p) déclenche alors le transport des charges dans le canal donc la circulation d'un courant électrique I_D . Le transistor est dans son état passant. Notons que la source est ici toujours

le contact d'injection des charges dans le canal.

Dans la réalité, les contacts métaux/semiconducteurs ne sont jamais idéaux et les structures de bande sont toujours courbées à ces interfaces : une tension V_g non nulle est toujours nécessaire pour obtenir la condition de bandes plates à l'interface. De plus la présence d'états profonds peut également piéger les charges : ceux-ci doivent alors être remplis avant que la conduction ait réellement lieu. On définit donc une tension seuil V_T qui est la valeur réelle de tension de grille à partir de laquelle le courant électrique commence à circuler dans le canal. Dans le cas d'un semiconducteur de type n , la présence de niveaux profonds va décaler V_T vers des valeurs positives. Au contraire un dopage du semiconducteur décalera V_T vers les valeurs négatives. V_T est donc un paramètre clé des OTFT.

2.2.2 Équations caractéristiques :

Considérons le cas de la figure 2.2 d). Pour une tension V_D positive, la densité surfacique de charge induite à une position x le long du canal semiconducteur est proportionnelle à $V_g - V_T - V(x)$ et s'écrit (schéma en fig.2.3) :

$$Q_{ind}(x) = n(x) q d = C_{diél} (V_g - V_T - V(x)) \quad (2.1)$$

$C_{diél}$ est la capacité électrique de la couche diélectrique ($F.m^{-2}$), q est la charge élémentaire, $n(x)$ est le nombre de charges dans le canal (cm^{-3}) et d l'épaisseur de la couche chargée dans le canal.

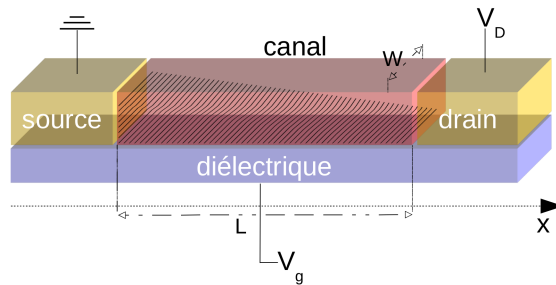


FIGURE 2.3 – Schéma du profil de concentration de charges (zone hachurée) dans le canal semiconducteur. L est la longueur du canal, W sa largeur.

En appelant σ la conductivité du canal semiconducteur, la loi d'Ohm donne alors :

$$\frac{I_D}{dW} = \sigma \frac{V_D}{L} \quad (2.2)$$

Si l'on introduit la mobilité des porteurs de charge μ en $m^2.V^{-1}.s^{-1}$:

$$I_D = \frac{W}{L} (\bar{n}_{ind} q d) \mu V_D \quad (2.3)$$

avec $\bar{n}_{ind}$ la concentration moyenne en porteurs de charge dans le canal qui est égale, dans les cas où V_D est inférieure à $V_g - V_T$, à $C_{diél} q d \left(V_g - V_T - \frac{V_D}{2} \right)$. En combinant les équations 2.1 et 2.3 on obtient l'expression du courant I_D en régime linéaire :

$$I_D = \frac{W}{L} C_{diél} \mu \left[(V_g - V_T) V_D - \frac{V_D^2}{2} \right] \quad (2.4)$$

Lorsque V_D est supérieure à $V_g - V_T$, le canal est pincé, le transistor fonctionne en régime saturé, le courant $I_{D,sat}$ s'écrit alors :

$$I_{D,sat} = \frac{W}{L} C_{diel} \mu_{sat} (V_g - V_T)^2 \quad (2.5)$$

La mobilité à saturation et la tension seuil V_T de l'OTFT peuvent donc s'évaluer facilement en traçant le graphique $\sqrt{I_{D,sat}}$ en fonction de V_g .

2.2.3 Le modèle « Multiple trapping and release » (MTR) :

Cette dernière sous-partie sur le fonctionnement des OTFT a pour but d'établir - rapidement - le lien entre la mobilité des porteurs de charge et le modèle décrivant la conduction électrique dans les semiconducteurs organiques de la partie 1.3. Dans cette partie, la conduction est présentée comme se faisant par l'intermédiaire de « sauts » des charges entre molécules adjacentes, les charges se trouvant momentanément piégées sur les molécules lors de la formation des polarons. Le taux de saut k_{et} formalise cette description en une loi d'Arrhénius. La mobilité des porteurs de charges dans les OTFT va donc elle aussi dépendre de la température puisque la « libération » des charges, c'est-à-dire la disparition du polaron, est assistée par l'énergie thermique. Durant le transport à travers les bandes délocalisées, les porteurs interagissent avec les niveaux localisés par un mécanisme de piégeage/dépiégeage assisté thermiquement : c'est le modèle MTR [20]. La mobilité est donc là aussi exprimée via une loi d'Arrhénius :

$$\mu = \mu_0 \alpha e^{-\frac{E}{k_B T}} \quad (2.6)$$

μ_0 est la mobilité à champ nul, α le rapport entre la densité effective d'états au bas de la bande délocalisée et la densité de pièges, et E est l'énergie des états localisés (pièges).

L'étude en température des propriétés électriques des OTFT permettra donc de remonter à E , qui est en quelque sorte l'énergie d'activation de l'OTFT considéré.

2.3 Qualités requises d'un matériau candidat pour un OTFT (type n) :

En guise de conclusion sur ces considérations théoriques générales et avant de passer aux résultats de mes travaux sur les OTFT, voici un résumé des caractéristiques recherchées chez un matériau organique semiconducteur utilisable dans un transistor à effet de champ :

- ☐ systèmes avec électrons π -conjugués et grande affinité électronique (>3 eV)
- ☐ bon recouvrement intermoléculaire.
- ☐ une aptitude à former des films minces de bonne qualité cristalline
- ☐ pureté chimique : le matériau doit être facilement purifiable
- ☐ stabilité (à l'air) : les semi-conducteurs organiques ont un pouvoir réducteur fort et peuvent réduire l'oxygène et l'eau

3 Études propres : principaux résultats sur les OTFT

Mes travaux sur les semiconducteurs organiques ont été initiés lors de mon post-doctorat au National Institut for Materials Science (NIMS) à Tsukuba au Japon dans l'équipe du Pr Y Wakayama de septembre 2006 à février 2008. La thématique de recherche portait sur les molécules organiques de type n pour les OTFT. A l'époque en effet, les molécules de type n étaient moins nombreuses et moins étudiées que les molécules de type p , notamment en raison de problèmes de stabilité de ces molécules à l'air. J'ai, à la suite du post-doctorat, gardé un contact régulier avec l'équipe du Pr. Wakayama et ai continué à travailler sur les semiconducteurs organiques.

Lors d'un séjour de 3 mois comme chercheur invité au NIMS fin 2012, le constat des liens existants entre le NIMS et le CINaM a abouti à la signature d'un Memorandum of Understanding

(MoU) entre les deux laboratoires sur le thème « Low dimensional nanomaterial architectonics », effectif depuis le 01/01/2013.

3.1 Conditions expérimentales :

Les études que j'ai menées sur les molécules organiques semiconductrices visaient d'une part à les caractériser dans le cadre de leur utilisation dans des OTFT, et d'autre part à optimiser leur processus de croissance afin d'obtenir les meilleures propriétés électriques. La configuration utilisée sera du type bottom gate / top contacts (cf. fig.2.1). La technique de dépôt des films minces organiques utilisée permet donc de parfaitement contrôler l'environnement dans lequel le film est fabriqué. Les films minces ont été déposés dans une enceinte ultra-vide (pression de l'ordre de 5×10^{-7} Pa). Les substrats utilisés sont des morceaux de wafers de silicium Si(001) dopé n sur lesquels du dioxyde de silicium a été formé thermiquement. Les films sont fabriqués par évaporation de poudres purifiées des molécules organiques considérées. Nous utilisons des cellules d'évaporation fabriquées « maison » dont un schéma est visible fig.3.1.

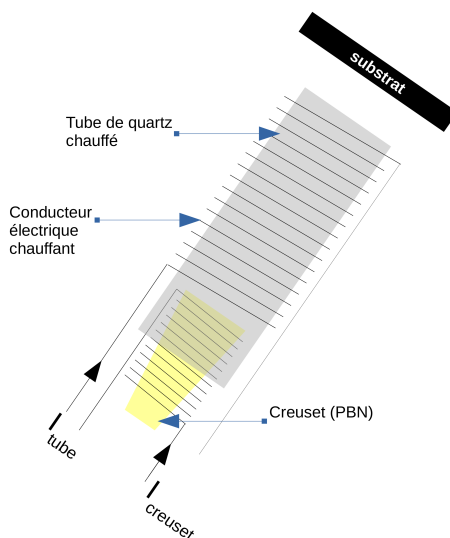


FIGURE 3.1 – Schéma des cellules d'évaporation des molécules organiques.

Ces cellules sont des cellules classiques d'évaporation de type Knudsen, modifiées de façon à intégrer la technique de dépôt dite « hot wall deposition technique » plutôt propre à la CVD (Chemical Vapor Deposition) qu'à la MBE (Molecular Beam Epitaxy). Les molécules sortant du creuset sont « guidées » via un tube de quartz chauffé jusqu'au substrat, celui-ci étant proche du haut du tube en quartz. Ces cellules permettent d'obtenir des flux d'évaporation très faibles de l'ordre de 0,1 monocouche par minute, et donc des films minces de grande qualité cristalline, sous réserve de chauffer également le substrat pour favoriser la diffusion de surface des molécules. Les substrats sont donc chauffés à des températures variant entre la température ambiante (RT) et 200°C. Les paramètres expérimentaux sont récapitulés dans le tableau 3.1.

La croissance épitaxiale des molécules organiques est gouvernée par :

- ❑ les interactions entre molécules : interactions électrostatiques entre les corps aromatiques, les groupements de substitution et les chaînes alkyles éventuelles,
- ❑ les interactions entre les molécules et le substrat,
- ❑ les barrières cinétiques du processus de croissance.

De manière générale, le choix du couple de valeurs flux de dépôt/température de substrat permet de « sélectionner » les conditions de croissance, et généralement d'obtenir un phénomène d'auto-assemblage des molécules en couches présentant des arrangements du type face à face, en chevron

Paramètres	valeurs
Pression enceinte	5×10^{-7} Pa
Température des substrats	RT-200°C
Température des parois du tube de quartz	$\approx 100^\circ\text{C}$
Température du creuset	85-130°C
Flux de dépôt	$\approx 0,1 \text{ MC.min}^{-1}$

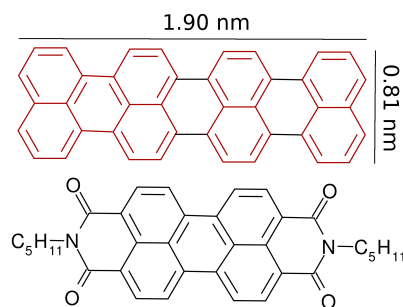
TABLE 3.1 – Récapitulatifs des paramètres expérimentaux de croissance des films organiques.

ou en « mur de brique » (face-to-face, herringbone, brick wall) qui favorisent le recouvrement des orbitales π , et donc la conduction par sauts des porteurs de charge.

3.2 L'interface semiconducteur/diélectrique :

La performance des OTFT est sensible, entre autres, à la qualité de l'interface semiconducteur/diélectrique (présence de défauts, etc), car la majorité des porteurs de charges dans le canal est localisée près de cette interface [21] : seules les premières monocouches de molécules semiconductrices sont réellement actives en tant que canal dans le transistor. Ce qui rend crucial la qualité de l'élaboration de ces toutes premières couches de molécules.

L'importance de la surface du diélectrique sur la croissance des films organiques et sur leur propriétés électriques va être illustrée à travers la croissance de deux molécules semiconductrices, représentées sur la figure 3.2 : l'une de type *p*, le quaterrylène (benzo-1,2,3-cd : 4,5,6-c'd'-diperylène, CAS 188-73-8, $\text{C}_{40}\text{H}_{20}$, masse molaire : $500,59 \text{ g.mol}^{-1}$), l'autre de type *n*, le PTCDI-5C (N,N'-dipentyle-3,4,9,10-pérylène tétracarboxylique diimide, CAS 76372-75-3, $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4$, masse molaire : $530,61 \text{ g.mol}^{-1}$).

FIGURE 3.2 – Structure des molécules de Quaterrylène (*haut*) et de PTCDI-5C (*bas*)

Structuralement, ces molécules diffèrent par la taille de leur corps aromatique et la présence ou non de chaînes alkyles.

3.2.1 Brèves notions sur la nucléation et croissance des semiconducteurs organiques (hors polymères) déposés en phase « vapeur » : [6, 7, 8, 9]

La sursaturation entre la phase « vapeur » constituée du flux de molécules à déposer, et la phase solide représentée par le substrat, est responsable au niveau thermodynamique de la nucléation des films minces organiques. Elle s'exprime comme la différence de potentiel chimique entre la phase vapeur et la phase solide : $\Delta\mu = \mu_v - \mu_s$. La nucléation est associée à la formation de surfaces solides avec leurs énergies de surfaces associées, ainsi qu'à une entropie liée à l'organisation des molécules en un cristal à partir d'une phase désordonnée. L'énergie libre nécessaire à la formation d'un cristal de taille finie composé de j molécules s'écrit donc :

$$\Delta G = -j\Delta\mu + j^{2/3} \sum_i \gamma_i A_i \quad (3.1)$$

γ_i est l'énergie de surface associée à la surface i d'aire A_i . Si $\Delta\mu$ est positive, alors la nucléation a lieu. Le mode de croissance (2D ou 3D) est principalement déterminé par une compétition entre l'énergie des interactions molécules-molécules $\Psi_{\text{mol-mol}}$ et l'énergie des interactions molécules-substrats $\Psi_{\text{sub-mol}}$. Pour que la nucléation 2D ait lieu, $\Delta\mu$ doit respecter l'équation $\Delta\mu \geq \Psi_{\text{mol-mol}} - \Psi_{\text{sub-mol}}$. Il y a ainsi une valeur critique de sursaturation $\Delta\mu_{cr} = \Psi_{\text{mol-mol}} - \Psi_{\text{sub-mol}}$ pour la croissance 2D. Ainsi plus l'interaction inter-moléculaire va être importante (dans le cas d'un fort recouvrement entre les orbitales π de molécules voisines par exemple), plus il sera difficile d'obtenir une croissance bidimensionnelle. On peut souligner que les énergies $\Psi_{\text{mol-mol}}$ et $\Psi_{\text{sub-mol}}$ sont souvent faibles et de même ordre de grandeur (dixièmes d'eV). Les équilibres sont donc fins et le basculement d'un mode de croissance à un autre est donc très sensible à la température du substrat lors du dépôt.

La nucléation de la première monocouche moléculaire va dépendre du rapport du flux de molécules sur le coefficient de diffusion des molécules sur la surface du substrat. La croissance est souvent décrite via le modèle des aires de capture [22] : sur une surface, chaque cristallite, chaque îlot possède une aire de capture. Si un atome, une molécule pénètre dans cette aire de capture, il/elle ira grossir le cristallite. L'aire de capture dépend de la taille du cristallite et de la distance moyenne λ_D qu'une molécule peut parcourir avant désorption. C'est la longueur caractéristique de diffusion des molécules sur la surface considérée : $\lambda_D = \sqrt{D_{\text{mol} \rightarrow \text{surf}} t_{pr}}$, où $D_{\text{mol} \rightarrow \text{surf}}$ est le coefficient de diffusion des molécules sur la surface, et t_{pr} représente leur temps moyen de présence sur la surface. L'autre longueur clé de ce modèle est la distance entre deux cristallites plus proches voisins λ_{NN} . Cette dernière dépend du flux de molécules. Deux cas se présentent :

- $\lambda_D \ll \lambda_{NN}$: les molécules arrivant sur la surface ont une probabilité plus grande de désorber avant d'atteindre un cristallite, les aires de capture ne se chevauchent pas et les cristallites plus proches voisins ne croissent pas de manière corrélée. La croissance des cristallites est limitée par la diffusion (DLA diffusion limited aggregation). La forme des cristallites est alors de type dendritique (fractal).
- $\lambda_D \gg \lambda_{NN}$: les aires de capture se recouvrent, une répartition d'équilibre se crée entre les molécules arrivant à la surface et les cristallites plus proches voisins. Ceci aboutit à une forme plus compacte des cristallites.

Les schémas de la figure 3.3 résument ces deux cas en une représentation semblable à un pavage de Voronoï.

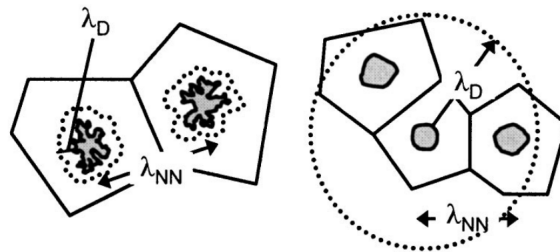


FIGURE 3.3 – Effet des distances λ_D et λ_{NN} sur la forme des cristallites. A gauche $\lambda_D \ll \lambda_{NN}$, à droite $\lambda_D \gg \lambda_{NN}$. (d'après [8])

La description complète de la forme des cristallites doit également tenir compte d'un troisième paramètre qui est la diffusion des molécules en bord de grain : si celle-ci est importante, la structure dendritique aura tendance à disparaître, autrement dit les cristallites auront une forme plus compacte. Enfin, la croissance de la seconde couche moléculaire va, quant à elle, dépendre

des paramètres précédents mais aussi du coefficient de diffusion des molécules sur une couche moléculaire (coefficient de diffusion $D_{mol \rightarrow mol}$), et de la barrière E_{E-S} d'Ehrlich-Schwoebel en bordure d'îlots/cristallites.

Afin de résumer et garder à l'esprit l'aspect expérimental, c'est à dire le fait que, lors du dépôt, nous contrôlons le flux de molécules et la température du substrat, la figure 3.4 présente les « diagrammes de phase » flux F en fonction de la température du substrat T , selon l'orientation préférentielle de la molécule par rapport au substrat (couchée - corps aromatique parallèle à la surface - ou debout - corps aromatique perpendiculaire à la surface -). Les couples molécules/substrats qui vont nous intéresser ne concerneront par la suite que l'orientation « debout » (cas c), fig.3.4), puisque dans nos OTFT, la conduction électrique dans le canal se fera parallèlement à la surface du substrat.

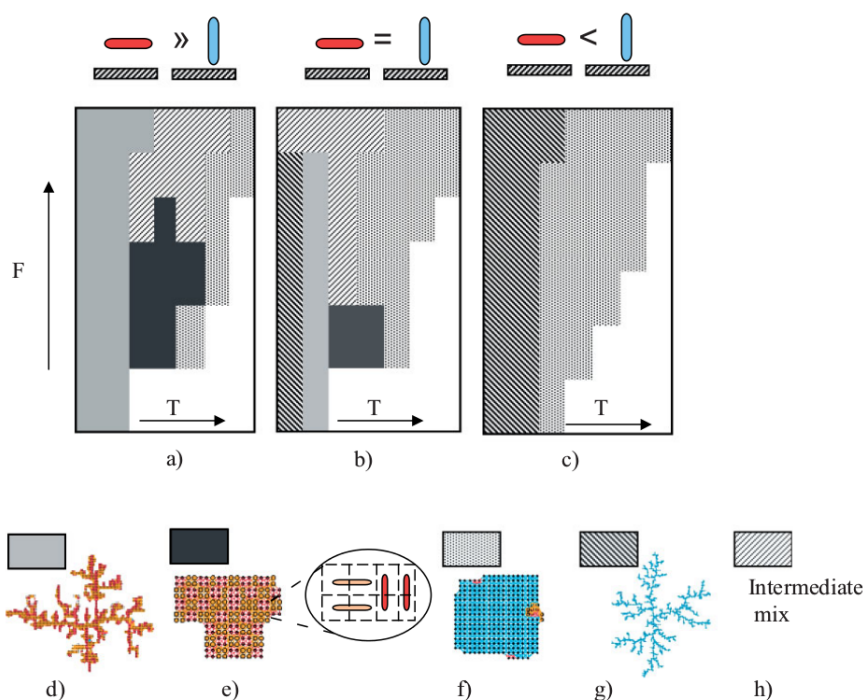


FIGURE 3.4 – a), b) et c) diagrammes de la morphologie des films minces de pentacène selon l'orientation préférentielle des molécules par rapport au substrat (couchée et debout), construits à partir de la simulation par la méthode Monte-Carlo cinétique du dépôt en phase vapeur de pentacène. Codes couleur des différentes morphologies de films : d) les molécules sont couchées sur la surface et s'arrangent de manière dendritique, e) les molécules sont couchées sur la surface et forment des grains compacts, f) les molécules sont debout sur la surface et forment des grains compacts, g) les molécules sont debout sur la surface et s'arrangent de manière dendritique, h) formations de transition. (d'après [23])

3.2.2 Surfaces utilisées : SiO_2 et monocouche auto-assemblée d'octadécyl-trichlorosilane (OTS)

Remarque préliminaire sur l'interface semiconducteurs organiques/ SiO_2 : De façon générale, les interactions entre les diélectriques et les matériaux organiques sont faibles et en terme de niveaux énergétiques, les interfaces résultantes se caractérisent par l'alignement des niveaux du vide. Des expériences ont montré que le dépôt d'un film de seulement 2 Å d'épaisseur de pentacène sur un substrat SiO_2 , était suffisant pour voir apparaître la HOMO sur les spectres UPS (ultraviolet photoelectron spectroscopy). Ceci indique une interaction très faible - notamment l'absence d'interaction chimique - entre le substrat et le film mince [24].

Surfaces de SiO₂ et surface d'OTS : La croissance des molécules de quaterrylène et de PTCDI-5C a été étudiée avec comme surface de départ ou bien du SiO₂ thermique, ou bien une surface de SiO₂ thermique recouverte d'une monocouche auto-assemblée d'OTS (cf. fig.3.5). Ceci permet de jouer sur l'énergie de surface et sur la présence ou non de pièges interfaciaux pour les porteurs de charges. En effet, une surface de SiO₂ a une énergie de l'ordre de 60-80 mJ.m⁻² alors qu'une surface d'OTS a une énergie de l'ordre de 20 mJ.m⁻².

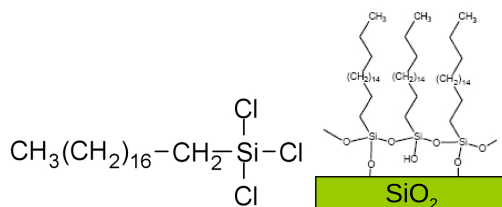


FIGURE 3.5 – La molécule d'OTS et la surface de SiO₂ recouverte d'une monocouche auto-assemblée d'OTS.

L'énergie de surface importante du SiO₂ peut aboutir à une nucléation rapide du film mince lors du dépôt, engendrant ainsi la formation de grains de plus petites tailles. Or la présence de joints de grain est néfaste à la mobilité des charges. De plus la surface de SiO₂ peut présenter une forte concentration d'espèces polaires selon la façon dont elle a été préparée, comme par exemple des groupes hydroxyles. Celles-ci agissent souvent comme des pièges pour les porteurs de charge, surtout les électrons, pénalisant là encore la mobilité des porteurs [25]. La modification de la surface de SiO₂ par la formation d'une monocouche auto-assemblée d'OTS peut donc permettre de s'affranchir de ces inconvénients liés à la surface de SiO₂. Mentionnons cependant que l'abaissement de l'énergie de surface peut également conduire au démouillage du film mince voire à sa délamination.

3.2.3 Résumé des travaux : influence du type de surface sur la croissance du film organique : (articles joints 1 page 21 et 2 page 27)

Les deux molécules étudiées vont former des films minces ordonnés avec le corps aromatique perpendiculaire à la surface du substrat : les molécules se dressent sur la surface, les molécules de PTCDI-5C étant « debout » sur leurs chaînes alkyles. Nous avons donc étudié principalement l'effet de la température du substrat et de la nature de la surface sur la formation des films minces.

Température de substrat :

La température du substrat influence la taille des grains et en conséquence la rugosité des films minces déposés. La taille des grains augmente avec la température jusqu'à une valeur limite pour laquelle la désorption des molécules devient prépondérante. Le film arrête alors de croître. La figure 3.6 illustre ces comportements dans le cas du quaterrylène pour une surface de SiO₂ : le graphique supérieur montre l'arrêt de la croissance du film lorsque la désorption devient prépondérante vers 160°C. Le graphique inférieur dévoile l'évolution de la taille des grains et de la rugosité du film.

La forme des grains est variable selon la molécule considérée. Dans le cas du quaterrylène, les grains présentent une forme plutôt dendritique, alors que les grains du film de PTCDI-5C sont compacts avec une forme rectangulaire, et ce quelle que soit la nature de la surface du substrat. L'ordre de grandeur des grains étant le micromètre, la diffusion en surface des molécules est importante. Les interactions non covalentes entre ces deux molécules et la surface des substrats se fait principalement via les liaisons C-H en extrémité des molécules. Ramenées par unité de surface, les molécules de quaterrylène et PTCDI-5C présentent toutes les deux environ 0,07 C-H/Å². En

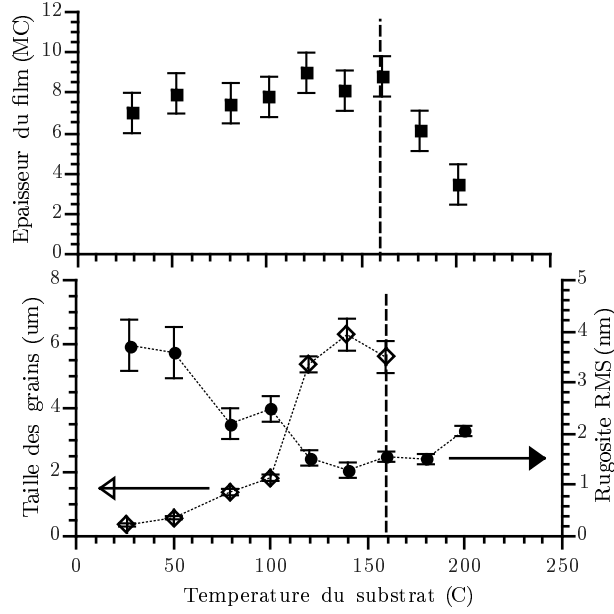


FIGURE 3.6 – Dépendance de l'épaisseur (en monocouches), de la taille des grains et de la rugosité du film mince de quaterrylène avec la température du substrat SiO_2 . (d'après [26])

première approximation leurs énergies d'interaction $\Psi_{\text{sub-mol}}$ sont donc semblables. Cependant le corps aromatiques des molécules de quaterrylène étant plus grand que celui du PTCDI-5C, l'énergie $\Psi_{\text{mol-mol}}$ est plus importante dans le cas du quaterrylène : $\Psi_{\text{mol-mol}}(\text{quaterrylène}) \geq \Psi_{\text{mol-mol}}(\text{PTCDI-5C})$. Ceci aurait deux conséquences : une propension à la croissance 2D des films et une diffusion en bord de grains légèrement plus difficile dans le cas du quaterrylène. Ces conclusions corroborent les observations expérimentales dans la mesure où d'une part, les cristallites de quaterrylène sont de forme dendritique et, d'autre part la température de substrat optimale en termes de taille des grains et de qualité cristalline des films de quaterrylène se situe autour de 140°C au lieu de 120°C pour le PTCDI-5C.

L'influence de la taille des grains sur la mobilité des porteurs a été mise en évidence dans le cas du quaterrylène. Dans le cas le plus général où la mobilité totale des porteurs de charges dépend du transfert de charges aux joints de grain, Horowitz & *al* proposent de décrire les joints de grain comme des barrières Schottky dos à dos (cf. fig.3.7) [27].

Si la taille l des grains est supérieure à deux fois la longueur de Debye L_D (i.e. la longueur de pénétration des porteurs dans la zone de charge d'espace), la hauteur de la barrière E_b dépend surtout de la distribution des pièges localisés aux joints. Si $l < L_D$, E_b diminue et l'influence des joints de grains sur la mobilité des porteurs est réduite. Selon la température, les diodes Schottky peuvent être décrites par différents modèles de transports électrique. A température ambiante, le courant dans une telle diode est généralement limité par l'émission thermoionique. La mobilité sera alors liée à la taille des grains par une relation linéaire du type :

$$\mu = \frac{q \langle v \rangle}{8k_B T} l e^{\left(-\frac{E_b}{k_B T}\right)} \quad (3.2)$$

avec q est la charge élémentaire, $\langle v \rangle$ la vitesse moyenne des électrons. Nous avons montré pour le quaterrylène, qu'il y avait effectivement une relation linéaire entre la taille des grains et la mobilité, comme présenté sur la figure 3.8, vérifiant ainsi la présence de pièges aux joints de grain.

Nous remarquons que pour $l=0$, la mobilité n'est pas nulle, contrairement à ce qu'indique l'équation 3.2. Cette observation est cohérente avec le paragraphe suivant traitant des modes de

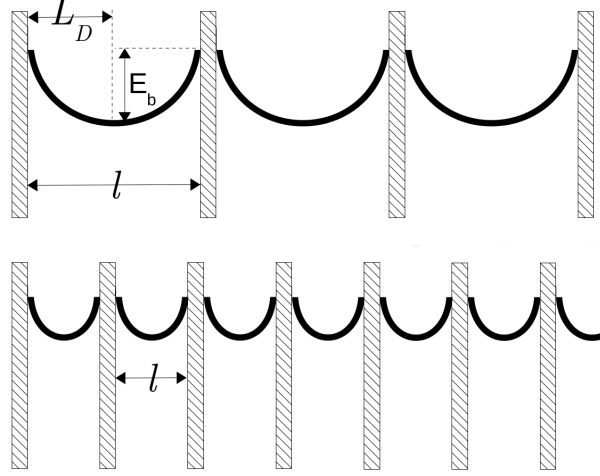


FIGURE 3.7 – Schéma énergétique aux joints de grain, assimilés à des diodes Schottky mises dos à dos. En haut, la taille des grains l est supérieure à deux fois la longueur de Debye L_D , en bas $l < L_D$. E_b est la hauteur de la barrière énergétique. D'après [27].

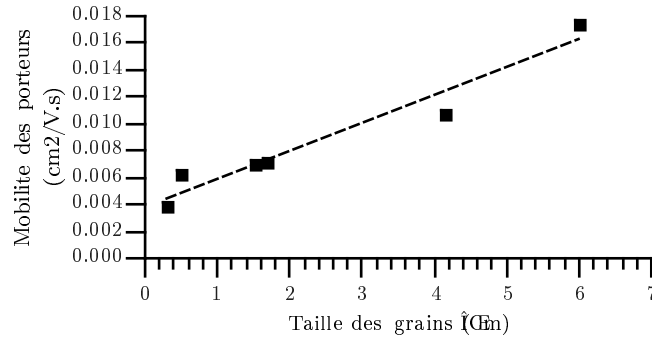


FIGURE 3.8 – Évolution de la mobilité des porteurs de charges en fonction de la taille des grains, dans le cas du quaterrylène (substrat SiO_2 , $T = 300$ K, la ligne pointillée est un ajustement linéaire des données expérimentales, $R^2=0,96$). (d'après [28])

croissance des films : le quaterrylène déposé sur SiO_2 présente un mode de croissance Stranski-Krastanov (SK), impliquant d'abord la formation d'une monocouche moléculaire complète à la surface du substrat, avant la formation des grains. Cette monocouche initiale participe à la conduction électrique.

Nature du substrat :

L'influence de la nature de la surface du substrat se fait sentir sur le mode de croissance des toutes premières monocouches des films. Pour la surface de SiO_2 , les molécules vont immédiatement former une monocouche mouillant complètement la surface du substrat de façon à diminuer l'énergie de surface. Cette monocouche peut être en contrainte compressive dans le plan. C'est le cas du quaterrylène où les contraintes se relâchent sur les quatre premières monocouches.

Lorsque la (les) première(s) monocouche(s) est (sont) complète(s), des îlots vont se former et croître. Nous sommes donc en présence d'un mode de croissance SK. On notera que dans le cas du quaterrylène, le basculement d'un mode de croissance 2D à un mode 3D a lieu lorsque le film est totalement relaxé (épaisseur critique de 4 MC). Ceci montre que les contraintes mécaniques dans les films minces organiques jouent un rôle dans la croissance des films organiques à l'instar de leurs contreparties inorganiques, et ceci bien que les liaisons mises en jeu soient mécaniquement plus souples.

Sur les surfaces d'OTS, il n'y a pas formation d'une monocouche de mouillage dans le cas du PTCDI-5C : la croissance démarre immédiatement par la formation d'îlot sur un mode Volmer-

Weber (VW). Ce qui est cohérent avec la croissance sur une surface de SiO_2 . En effet la surface d'OTS est terminée par des chaînes alkyles au même titre qu'une monocouche de PTCDI-5C. La croissance sur OTS est donc semblable à celle sur SiO_2 lorsque la monocouche de mouillage de PTCDI-5C est formée. Au contraire, dans le cas du quaterrylène, la croissance se fait sur un mode Frank-Van der Merwe (FM), et le film ne présente pas de contrainte. L'analyse des mesures en balancement (« rocking curves ») de diffraction des rayons X montre d'ailleurs une qualité cristalline des films supérieure lorsque la surface d'OTS est utilisée. Le tableau 3.2 résume l'ensemble des observations effectuées sur la croissance des films de quaterrylène et PTCDI-5C en fonction de la nature de la surface initiale.

	SiO_2		OTS	
	quaterrylène	PTCDI-5C	quaterrylène	PTCDI-5C
forme des grains	dendritique	compacte	dendritique	compacte
mode de croissance	SK	SK	FM	VW
qualité cristalline*	0.102°	0.090°	0.086°	0.090°

TABLE 3.2 – Résumé des observations effectuées sur la croissance des films de quaterrylène et PTCDI-5C en fonction du type de surface initiale. (*largeur à mi-hauteur des rocking curves, référence : substrat de silicium 0.040°)

Puisque la nature de la surface joue sur les toutes premières couches des films minces, des différences doivent être observées au niveau des propriétés des OTFT. Nous avons déjà mentionné que les premières couches des films étaient cruciales entre autres pour la mobilité des porteurs (page 15). Ce point précis a été vérifié avec les films de quaterrylène et est exposé sur la figure 4 de l'article 2 page 27 où l'on peut voir que la mobilité des porteurs atteint sa valeur maximale dès 2-2,5 MC. L'amélioration en terme structural apportée par l'utilisation d'une monocouche auto-assemblée d'OTS sur les films de quaterrylène se traduit par une amélioration des propriétés électriques des OTFT correspondants : les grandeurs caractéristiques des transistors sont meilleures avec l'emploi de l'OTS, que ce soit les mobilités, le rapport des courants des états bloqué et passant, ou la densité des états interfaciaux. Ces différents paramètres sont rassemblés dans le tableau 1 de l'article 2.

3.2.4 Article 1 : « Early Stage of Growth of a Perylene Diimide Derivative Thin Film Growth on Various Si(001) Substrates » (J. Phys. Chem. C, 2007, 111, 12747-12751)

Early Stage of Growth of a Perylene Diimide Derivative Thin Film Growth on Various Si(001) Substrates

Matthieu Petit,* Ryoma Hayakawa, Yutaka Wakayama, and Toyohiro Chikyow

Advanced Electronic Materials Center, National Institute for Materials Science (NIMS), 1-1 Namiki, Tsukuba 305-0044 Japan

Received: March 7, 2007; In Final Form: May 18, 2007

This study deals with the growth mode of *N,N'*-dipentyl-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide (PTCDI-5C) thin films from less than 1 monolayer to 23 monolayers thick. The effects of growth temperature and the thickness and nature of the substrates—SiO₂ on Si(001) or octadecyltrichlorosilane (OTS) self-assembled monolayer terminated Si(001) surfaces—are discussed. Thin films were deposited from a homemade Knudsen cell by using a hot-wall deposition technique. Films were analyzed by atomic force microscopy, X-ray diffraction, and X-ray reflectivity. Films exhibited a (001) orientation with a 1.63 nm *d* spacing, and a metastable thin film phase was observed without any distinction of the nature of the substrate. However, differences were noticed in the early stages of growth: PTCDI-5C/SiO₂ first monolayers presented a Stransky–Krastanov growth mode, whereas PTCDI-5C/OTS first monolayers showed a more complex mode with incomplete wetting of the substrate surface. Differences between the two morphologies softened as the film thickness increased.

Introduction

Over the past decade organic semiconductors have been widely studied because of their potential for use in many applications: flat display panels, electronic papers, and chemical sensors, etc.^{1,2} Although the performances of these devices are still weaker than those of inorganic semiconductors, the fabrication processes are less complex than their Si counterparts, and this is advantageous in terms of fabrication costs. In recent years, a wide range of conjugated molecules has been studied, such as pentacene, perylene, anthracene, and 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride (PTCDA), etc.³ The semiconducting properties of these molecules come from delocalized π -electron bondings. The π and π^* orbitals form delocalized valence and conduction wave functions supporting charge carriers.⁴ Thus, strong dependence of the charge transport through the deposited samples is expected according to the crystalline order and crystal packing of the film. From this point of view, perylene diimides are well-suited for n-channel conduction since they grow in π -stacks in the bulk state. This arrangement enhances intermolecular π orbital overlap, which is a good point for charge transport. Another requirement for optimizing charge transport is the grain size of the thin film: electron scattering at grain boundaries alters the carriers' mobility.⁵

Because of the electron affinity of its carboxylic parts, *N,N'*-dipentyl-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide (PTCDI-5C, C₃₄H₃₀N₂O₄) is an n-channel organic semiconductor. PTCDI-5C thin films and transistors have been studied in recent years on different substrates. Chesterfield et al. reported the growth of PTCDI-5C on Al₂O₃ and SiO₂.^{6,7} In both cases, the authors observed a (001) growth orientation of the PTCDI-5C, with the presence of a "thin film phase". This thin film phase, however, tends to disappear as the temperature increases and may be a metastable growth-limited phase or a thermodynamically stable polymorph. This thin film phase has also been reported in the case of pentacene thin films.⁸

As the orientation and morphology of molecules in the first few monolayers of the organic film work as a channel and are

therefore very important in terms of OFET properties, it is crucial to have a good understanding of the growth mechanism of the first monolayers. Our study, therefore, focused on the early stages of growth of PTCDI-5C thin films on Si(001) substrates from less than 1 monolayer (ML) to 23 monolayers thick. The effects of the type of the substrates, temperature, and thickness were investigated.

Experiments

PTCDI-5C molecules were deposited on n-type Si(001) wafers by using a Knudsen cell in a vacuum organic molecular deposition system, with the base pressure below 5×10^{-9} Torr. Since the molecules evaporated quite rapidly, even at low temperatures, we used the hot-wall deposition technique.^{5,9} A stable deposition rate and effective delivery of the molecules were thus possible, since the molecules were focused on the substrates through a heated glass tube that was set between the crucible and substrate. A deposition rate of about 0.1 ML·min⁻¹, monitored by a quartz balance, was used and kept constant throughout all the experiments.

Two types of Si(001) substrate surfaces were used: surfaces terminated by SiO₂ layers prepared by using Shiraki's method and surfaces terminated by self-assembly of octadecyltrichlorosilane (OTS) monolayers. This OTS layer was grown on silicon dioxide layers prepared by Shiraki's method.¹⁰ Substrate temperatures for growth were varied from room temperature (RT; 23 °C) to 120 °C.

The structure and morphology of the thin films were examined by atomic force microscopy (AFM SII, SPI4000). X-ray diffraction (XRD) with a Bruker D8 Discover (Cu K α source, $\lambda = 0.15418$ nm) was used to check for thin film crystallinity. X-ray reflectivity measurements were used in addition to AFM for the study of the very thin films (from 0 to 1 monolayer).

Results and Discussion

PTCDI-5C molecules crystallized into a triclinic structure, as shown in Figure 1, with the following lattice parameters:¹¹ *a*

* Corresponding author. Phone +81 29 851 3354. Fax: +81 29 860 4796. E-mail: PETIT.Matthieu@nims.go.jp.

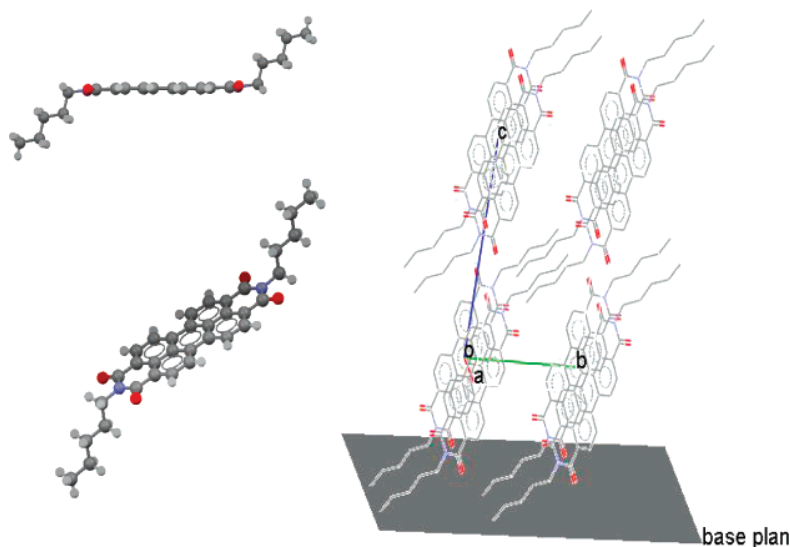


Figure 1. Crystal structure of the bulk molecules. The base plan is parallel to the (001) plan.

$a = 0.4754$ nm, $b = 0.8479$ nm, $c = 1.6296$ nm, $\alpha = 86.88^\circ$, $\beta = 83.50^\circ$, and $\gamma = 83.68^\circ$. The density was 1.36 g·cm $^{-3}$.

AFM and XRD Measurements on Films from 3 to 23 ML.

The dependence on thin film structure and morphology versus type of substrate (SiO $_2$ /Si or OTS/SiO $_2$ /Si), substrate temperature (RT to 120 °C), and film thickness (3–23 ML) were studied. AFM images are presented in Figure 2. Although no clear structure was observed in the early stages of deposition (Figure 2a,e), a ribbonlike structure was clearly visible with increasing film thickness (Figure 2b,f) on both the SiO $_2$ and OTS substrates at room temperature. Here, OTS treatment resulted in an increase in ribbon size: $\sim 100 \times 400$ nm for SiO $_2$ to $\sim 150 \times 600$ nm for OTS. Another effective way to increase ribbon size is to increase the substrate temperature. As temperature increased, grain growth in a lateral direction was enhanced and ribbon size increased in both types of substrate (Figure 2b,f). The ribbonlike grains evolved into mesalike grains in a vertical direction. In response to the combination of OTS treatment and temperature optimization, growth of grains (or ribbons) with a size of several micrometers was achieved (Figure 2h). This size is a key point in the carriers' mobility: by increasing the grain size the probability of the grain boundary altering the mobility in the channel of the transistor decreases.

Although for thicker films the morphology was the same on the two kinds of substrates at 120 °C, there was a difference for the 3 ML films. Thin film grown on SiO $_2$ at room temperature already exhibited mesalike grains, but that on OTS presented a morphology that seemed to be more "layer by layer" oriented, with uncompleted wetting of the substrate surface. Indeed there were holes (the black parts on the pictures) where the substrate's surface appeared, as shown by the arrow in Figure 2g. The terrace heights were found to be between 1.62 and 1.75 nm. These values almost coincided with the lattice constant of the c -axis. More details on the early stages of growth will be given in the following part.

Roughness of the surfaces was quite low and showed no significant variation with thickness or kind of substrate. Only a slight increase was noticed with increasing temperature: the measured roughness varied from 1.5 to 2 nm. The difference in morphology observed in the early stage was hidden in the thicker films.

To gain insight into the molecular orientation, we carried out XRD measurements. Figure 3 illustrates the XRD patterns of

thin films grown at 120 °C with the thickness of 23 ML on SiO $_2$ at a logarithm scale. The XRD pattern on OTS was essentially the same. The pattern shows a primary peak with a d spacing of 1.63 nm. This peak is close to the (001) peak of the powder pattern (d spacing, 1.62 nm). The full width at half-maximum (fwhm) of the rocking curve of the (001) peak is $0.09 \pm 0.01^\circ$ (substrate Si(004): 0.04°). Smaller peaks are also clearly visible, consistent with higher orders of reflection: (002), (004), and (005). We should emphasize that the 1.63 nm d spacing was close to the previous terrace heights found with the AFM measurements. Clearly visible and well-defined fringes can be observed around the (001) peak, confirming the smoothness of the surfaces already observed from the roughness of the AFM images. Thus molecules were oriented with the c -axis normal to the surface of the substrate. This means that the π -stacking direction of the PTCDI-5C was parallel to the surface. This corresponded to the best packing scheme of the molecules from the charge transport point of view in an OFET heterostructure.

The XRD pattern in the inset corresponded to that of thin films grown at room temperature. It revealed a second set of (001) peaks named (001'). The (001') peak corresponded to a 1.83 nm d spacing. These observations are in agreement with previous reports.^{3,6–8} These (001') peaks were attributed to a metastable thin film phase. The intensities of the (001') peaks for SiO $_2$ and OTS substrates decreased as growth temperature increased. The thin film phase disappeared at higher temperatures. At 120 °C, the (001') peak disappeared for both substrates.

From this AFM and XRD information, on the basis of the d spacing of the film it was possible to draw a scheme of the packing of the PTCDI-5C molecules on the surface of the sample. The schemes are shown in Figure 4. According to the bulk structure (Figure 1), molecules were tilted to the (001) plan. The plan normal to the one of the aromatic cores (drawn in gray dashed lines in Figure 4) and containing the alkyl chains was tilted from 41.9° to the (001) plan. The resulting d spacing was 1.63 nm. Regarding the thin film phase, the d spacing was 1.83 nm, which means that the orientation of the molecules was different from that of the bulk. So as to satisfy this d spacing value, the tilted angle had to increase from 41.9 to 49.6° .

PTCDI-5C thin films seem to provide better characteristics at high growth temperature (wide grain size and single phase) for the purpose of fabricating an OFET. Another important factor

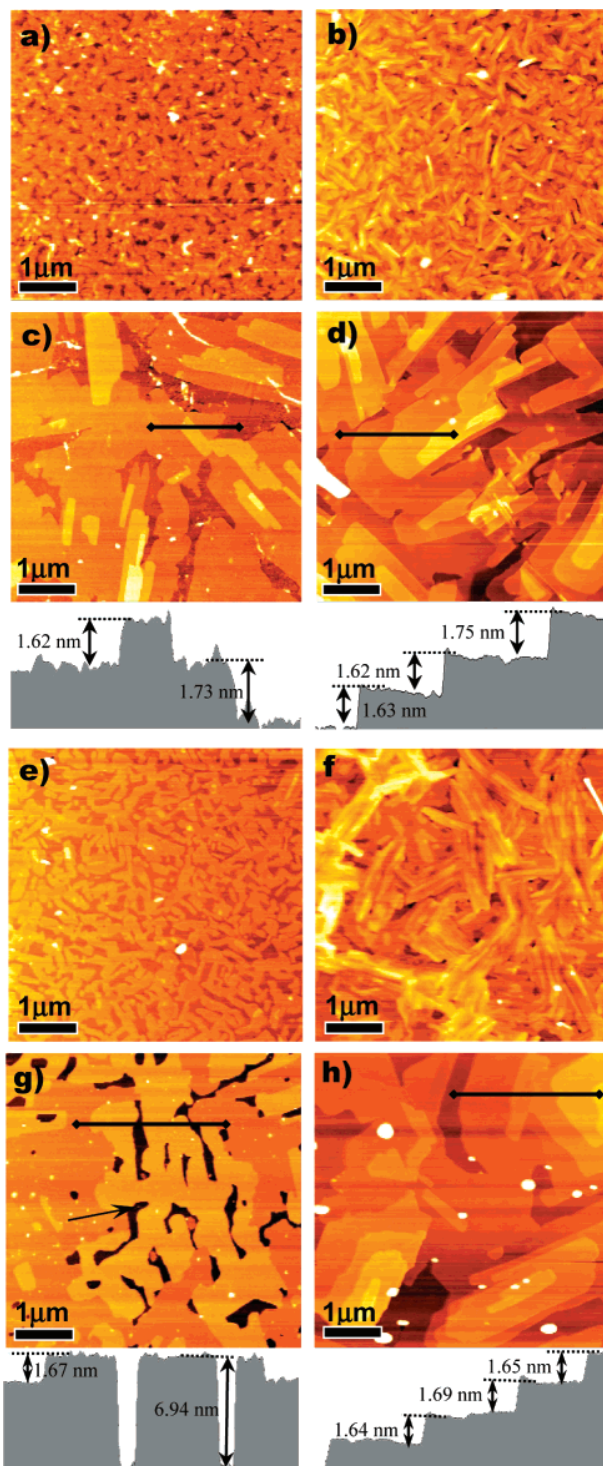


Figure 2. (a–d) $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ AFM images of PTCDI-5C thin films deposited on SiO_2/Si substrates at two different thicknesses and temperatures: (a) RT, 3 ML; (b) RT, 23 ML; (c) 120°C , 3 ML with corresponding profile; (d) 120°C , 23 ML with corresponding profile. (e–h) $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ AFM images of PTCDI-5C thin films deposited on OTS/Si substrates at two different thicknesses and temperatures: (e) RT, 3 ML; (f) RT, 23 ML; (g) 120°C , 3 ML with corresponding profile; (h) 120°C , 23 ML with corresponding profile.

for OFET is the orientation and morphology of the molecules in the first few monolayers. This is because the first few monolayers work as a channel for the OFET. In the following part, we discuss the growth mode of the early stage of thin film growth.

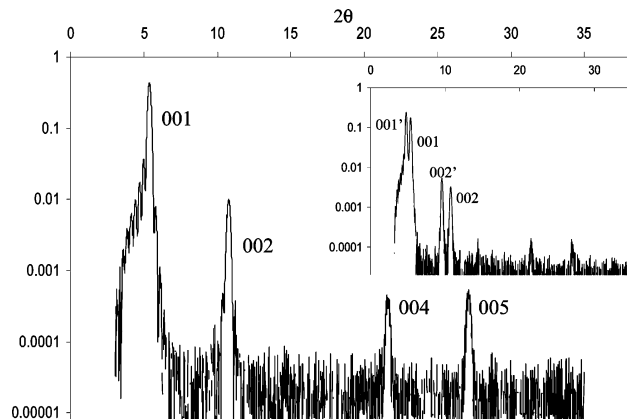


Figure 3. θ – 2θ X-ray diffraction scan of PTCDI-5C thin film deposited at 120°C for both SiO_2 and OTS substrates. Inset: θ – 2θ X-ray diffraction scan of PTCDI-5C thin film deposited at room temperature. Peaks labeled (00 l) correspond to the spacing observed in bulk PTCDI-5C; those labeled (00 l') correspond to elongated (001) interplanar spacings attributed to the thin film phase.

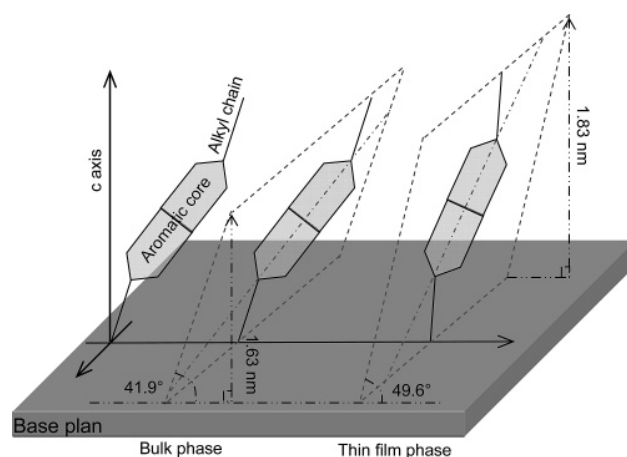


Figure 4. Illustration of molecule packing for the bulk (d spacing, 1.63 nm) and thin film (d spacing, 1.83 nm) phases.

Early Stages of PTCDI-5C Growth. AFM and XRR Measurements. We examined the formation of the first monolayer of PTCDI-5C on both SiO_2 and OTS substrates at a growth temperature of 120°C . AFM images are presented in Figure 5.

Images a and b of Figure 3 show the creation of the first PTCDI-5C monolayer on SiO_2 with surface coverages of 0.40 and 0.90 ML, respectively. The organic layer formed wide islands—larger than $1 \mu\text{m}$ —on the surface that grew until the whole surface was covered by 1 monolayer.

In addition to the AFM observations, X-ray reflectivity experiments (Figure 5c) were done on the samples. The reflectivity curves of the SiO_2/Si and OTS/ SiO_2/Si substrates are given for comparison. Parameters used to fit the curves are presented in Table 1. Parameters determined for the substrates were then kept constant for the fitting of the samples with deposited organic thin film. Fit results of the X-ray reflectivity curves of the SiO_2/Si substrates provided a thickness of the PTCDI-5C layer in the range of 1.65–1.80 nm, in agreement with previous XRD and AFM measurements. We noticed that the densities of the organic layer were lower than the PTCDI-5C nominal one³ ($1.36 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). The fitted densities increased from 0.80 to $1.33 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ as the coverage rate of the organic layer increased from 0.40 to 0.90 ML. These densities lower than the nominal value take into account the fact that the

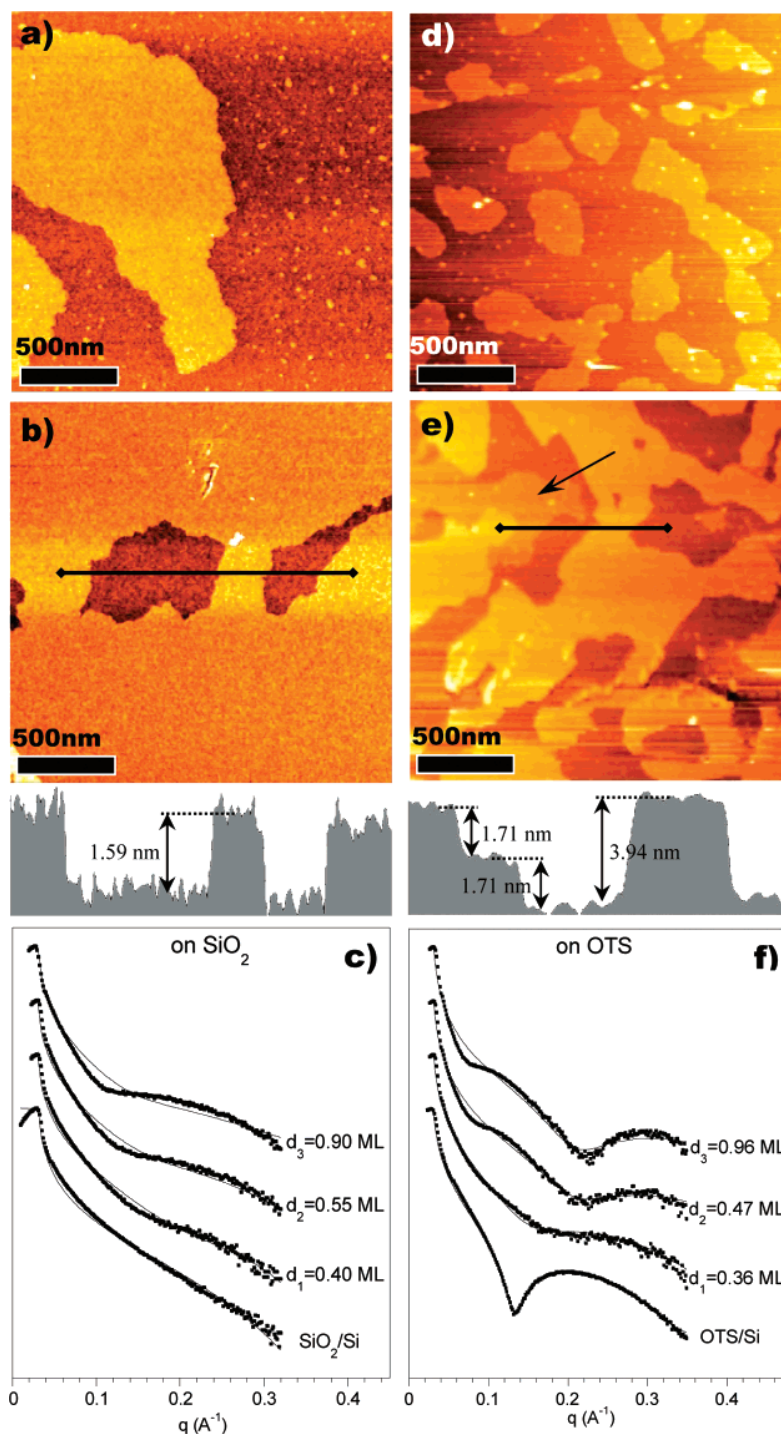


Figure 5. (a–c) $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ AFM images of formation of the first PTCDI-5C monolayer at 120 °C on SiO₂: (a) 0.40 ML; (b) 0.90 ML with corresponding profile; (c) X-ray reflectivity measurements. Experimental curves (symbols) and calculated curves (full line). (d–f) $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ AFM images of formation of the first PTCDI-5C monolayer at 120 °C on OTS: (d) 0.36 ML; (e) 0.96 ML with corresponding profile; (f) X-ray reflectivity measurements.

monolayer was not complete. Moreover, from these fittings, it seems that the density of the monolayers was close to the bulk value.

The growth mode of this first PTCDI-5C monolayer on the SiO₂ surface was two-dimensional. Looking at Figures 5a, 5b, and 2c together, we can conclude that PTCDI-5C molecules grow in a Stransky-Krastanov mode. That is, a wetting layer one monolayer thick is formed first and then subsequent monolayers are stacked up, forming a mesa structure a few layers thick.

Images of the first monolayer of PTCDI-5C on OTS/SiO₂/Si substrate are illustrated in Figure 5d–5e. The growth mode on this substrate was obviously different from that on SiO₂/Si substrate. First, smaller islands were grown on OTS than on the SiO₂/Si substrates: the average size was about 250 nm^2 (Figure 5d). This result suggests that the probability of nucleation on OTS was higher than that on SiO₂. As the deposition time increased, the islands coalesced and a second monolayer started to grow: parts of the surface were covered by islands of two monolayers high (coverage rate 45%) and

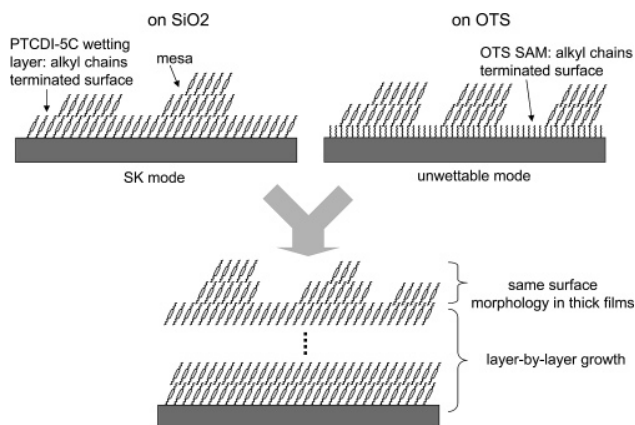


Figure 6. Scheme of the two different growth processes according to the nature of the substrate (SiO_2 or OTS).

TABLE 1: Parameters Used To Fit the X-ray Reflectivity Curves ($d_1 = 0.40$ ML, $d_2 = 0.55$ ML, and $d_3 = 0.90$ ML for SiO_2 ; $d_1 = 0.36$ ML, $d_2 = 0.47$ ML, and $d_3 = 0.96$ ML for OTS)

		thickness film d_1	thickness film d_2	thickness film d_3
on SiO_2	thickness (nm)	1.65	1.69	1.80
	roughness (nm)	0.40	0.68	0.93
	density ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	0.80	0.88	1.33
on OTS	thickness (nm)	1.66	2.70	2.80
	roughness (nm)	0.65	1.02	1.99
	density ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	0.73	0.72–0.90	1.00–1.39

other parts by only one monolayer (Figure 5e, arrow) (coverage rate 6%), the substrate surface remaining incompletely wet.

X-ray reflectivity curves of PTCDI-5C on OTS/ SiO_2 /Si substrates are also shown in Figure 5f. The reflectivity curve for the OTS/ SiO_2 /Si substrates was fitted according to the literature:^{12,13} the Si (001) substrate was first covered by a silicon dioxide layer (thickness ~ 2.30 nm). We noted that since the indices of refraction of silicon and silicon dioxide are very close, the fits were not very sensitive to a change in this silicon dioxide layer. To fit the OTS monolayer, the OTS molecule was divided into two “virtual layers” to take into account the difference in density between the silane head and the alkyl chain. The first “virtual layer” corresponded to the silane head. The thickness was close to the Si–O–Si bond length, and the density was between that of the silicon dioxide layer and that of the OTS. Actually, this first “virtual layer” can be seen as the interface between the silicon dioxide layer and the alkyl chains of the OTS molecules. Eventually the second “virtual layer” corresponds to the alkyl chain of the OTS layer. The thickness was fixed to 2.3 ± 0.1 nm.

The fitting parameters for the thickness d_1 , corresponding to the lowest coverage rate of 0.36, gave a thickness of 1.66 nm and a density of $0.73 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. For longer deposition times, the fitted thicknesses were between the height of 1 and 2 monolayers: 2.70 nm for d_2 and 2.80 nm for d_3 which renders the fact that the surface cover was a mixture of 1 and 2 monolayers, as observed with AFM. For the same purpose, we chose to allow a linear gradient to fit the density. The first number is the bottom density of the layer and the second is the top density. The values of fitted thicknesses and densities confirmed our observations made by AFM. As the deposition time increased, the surface was first covered by islands 1 monolayer high. The islands then grew in both lateral and vertical directions up to 2 monolayers.

Figure 6 summarizes the two different growth processes on SiO_2 and OTS substrates. In the case of PTCDI-5C on SiO_2 ,

the first monolayer exhibited a two-dimensional growth. Subsequent monolayers formed mesa structures. Regarding the growth of PTCDI-5C on OTS, islands that coalesced formed.

From these results and the previous ones in Figure 2, OTS surface treatment was found to affect the lateral diffusion and adsorption of PTCDI-5C. The surface covered by the OTS monolayer had the same nature as a SiO_2 surface covered by the first monolayer of PTCDI-5C, in the case of the Stransky–Krastanov growth of PTCDI-5C/ SiO_2 . (In terms of surface energy, a surface such as OTS SAM that is terminated by alkyl chains exhibits a lower surface energy than a SiO_2 surface: $\sigma_{\text{OTS}} = 20 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$, $\sigma_{\text{SiO}_2} = 78 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ^{14,15}). That is to say, OTS/ SiO_2 and 1 L of PTCDI-5C/ SiO_2 surfaces are terminated by alkyl chains. Thus the growth mode of PTCDI-5C on OTS was similar to the growth mode of PTCDI-5C on the first PTCDI-5C monolayer deposited on SiO_2 .

Conclusion

We studied the effects of the substrate temperature and thickness and the nature of the surface substrate on the growth of PTCDI-5C thin films. Thin films with thicknesses ranging from less than 1 monolayer to 23 monolayers were grown. Both thin films grown on SiO_2 or OTS substrates exhibited a (001) orientation. Thus the π stacking occurred parallel to the substrate surface. However, a thin film phase with a d spacing of 1.83 nm was observed. This phase disappeared as the growth temperature increased.

There were some differences at the early stage of growth. In PTCDI-5C/ SiO_2 the first three monolayers presented a Stransky–Krastanov growth mode. During the growth of the first three monolayers in PTCDI-5C/OTS there was incomplete wetting of the surface and the beginning of a 3D growth mode. These differences can be explained in terms of molecule–substrate interactions at the PTCDI-5C/OTS and PTCDI-5C/ SiO_2 interfaces. However, this difference in the interface nature was effective only for the first monolayers; thin films grown on SiO_2 and OTS substrates had the same morphology at higher thickness.

References and Notes

- (1) Dimitrakopoulos, C. D.; Malenfant, P. R. L. *Adv. Mater.* **2002**, *14* (2), 99–117.
- (2) Horowitz, G. J. *Mater. Res.* **2004**, *19* (7), 1946–1962.
- (3) Schreiber, F. *Phys. Status Solidi A* **2004**, *201* (6), 1037–1054.
- (4) Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Burroughes, J. H.; Marks, R. N.; Taliani, C.; Bradley, D. D. C.; Dos Santos, D. A.; Bredas, J. L.; Logdlund, M.; Salaneck, W. R. *Nature* **1999**, *397*, 121–128.
- (5) Sasaki, H.; Wakayama, Y.; Chikyow, T.; Barrena, E.; Dosch, H.; Kobayashi, K. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 081907.
- (6) Chesterfield, R. J.; McKeen, J. C.; Newman, C. R.; Ewbank, P. C.; da Silva Filho, D. A.; Bredas, J.-L.; Miller, L. L.; Mann, K. R.; Frisbie, C. D. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (50), 19281–19292.
- (7) Chesterfield, R. J.; McKeen, J. C.; Newman, C. R.; Frisbie, C. D.; Ewbank, P. C.; Mann, K. R.; Miller, L. L. *J. Appl. Phys.* **2004**, *95* (11), 6396–6405.
- (8) Gundlach, D. J.; Jackson, T. N.; Schlom, D. G.; Nelson, S. F. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74* (22), 3302–3304.
- (9) Sasaki, H.; Wakayama, Y.; Chikyow, T.; Imamura, M.; Tanaka, A.; Kobayashi, K. *Solid State Commun.* **2006**, *139* (4), 153–156.
- (10) Wang, Y.; Lieberman, M. *Langmuir* **2003**, *19*, 1159–1167.
- (11) Hädicke, E.; Graser, F. *Acta Crystallogr.* **1986**, *C42*, 189–195.
- (12) Richter, A. G.; Yu, C.-J.; Datta, A.; Kmetko, J.; Dutta, P. *Phys. Rev. E* **2000**, *61*, 607–615.
- (13) Baptiste, A.; Gibaud, A.; Bardeau, J. F.; Wen, K.; Maoz, R. Sagiv, J.; Ocko, B. M. *Langmuir* **2002**, *18* (10), 3916–3922.
- (14) Vuillaume, D.; Boula, C.; Collet, J.; Allan, G.; Delerue, C. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 16491.
- (15) Collet, J.; Tharaud, O.; Chapoton, A.; Vuillaume, D. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 1941.

3.2.5 Article 2 : « Interface engineering for molecular alignment and device performance of quaterrylene thin films » (Appl. Phys. Lett. 93, 153301, 2008)

Interface engineering for molecular alignment and device performance of quaterrylene thin films

Ryoma Hayakawa,^{a)} Matthieu Petit, Toyohiro Chikyow, and Yutaka Wakayama^{b)}

Advanced Electronic Materials Center, National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan

(Received 19 August 2008; accepted 9 September 2008; published online 13 October 2008)

We investigated the impact of interface modification by an octadecyltrichlorosilane self-assembled monolayer (OTS-SAM) on growth mode and transistor performance of quaterrylene thin films. Interface modification by OTS-SAM contributed effectively to stress-free film growth and highly molecular ordering, particularly in the initial layers, dramatically improving transistor performance. We found that the structural features in a few layers were key factors for determining the overall thin film growth mode and ameliorating carrier transport in organic field-effect transistors (OFETs). These results clearly demonstrated the effectiveness of interface engineering in the OFETs. © 2008 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2998404]

Organic field-effect transistors (OFETs) have attracted much attention as flexible and printable electronic devices.^{1,2} Their performance is very sensitive to molecular orientation, grain morphology, and the presence of defects near the dielectric/organic film interface.³ This is because the majority of carriers in OFETs are localized near the interface; only the first few layers work as an effective transistor channel. Hence, elaborative organization of the molecules in the initial layers is indispensable to achieving high device performance.

The molecular alignment in the initial layers depends strongly on molecule-substrate interactions, which can be modified by covering the dielectric surface with self-assembled monolayers (SAMs).^{4,5} Such surface/interface engineering has been widely applied to many organic thin films to enhance the activity of OFETs. A typical example is methyl-terminated SAMs of octadecyltrichlorosilane (OTS) on a SiO₂ surface. It is appropriate to terminate carrier traps such as OH groups on the SiO₂ surface and to reduce the reactivity due to their inert end groups.^{6,7} In spite of such usefulness of the SAMs, little is known about their essential influence on the film's morphology, growth process, and electrical properties. We have reported that quaterrylene thin films with highly ordered structures and large grains were formed on the SiO₂ surface through precise control of growth conditions.^{8,9} In this work, we examined the effectiveness of interface engineering by OTS-SAM application on quaterrylene thin film growth and on OFET properties.

Quaterrylene thin films were deposited on a 200-nm-thick SiO₂ layer or OTS terminated SiO₂ layer by an ultraslow vacuum deposition system with a hot wall cell at a base pressure of below 5×10^{-7} Pa. A flux rate was fixed at 0.02 ML/min. X-ray diffractometry (XRD) (Bruker, D8 Discover) with a Cu K α source ($\lambda = 0.15418$ nm) and atomic force microscopy (AFM) (SII, SPI4000) were used for structural characterization of the films. Quaterrylene field-effect transistors (FETs) were formed through a shadow mask during the deposition.¹⁰ The devices have a top-contact configuration with Au electrodes. The length and width of the chan-

nel were 200 and 400 μm , respectively. Transistor properties were measured by a semiconductor device analyzer (Agilent B1500A) in a vacuum chamber at 10^{-5} Pa. The carrier mobility μ and interface-trap defect D_{it} were calculated by the following equations:¹¹

$$I_{D,\text{sat}} = \frac{W}{2L} \mu_{\text{sat}} C_i (V_G - V_T)^2, \quad (1)$$

$$S = (k_B T / e) \ln(10) (1 + D_{it} / e C_i), \quad (2)$$

where L and W are the channel length and width, C_i is the capacitance of the insulator per unit area, and $I_{D,\text{sat}}$, V_G , and V_T are the saturated drain current, gate voltage, and threshold voltage, respectively. S and D_{it} are the subthreshold swing and the interface-trap density, and k_B , e , and T are the Boltzmann constant, electric charge, and absolute temperature, respectively.

Figure 1 shows AFM images of the quaterrylene films on SiO₂ and OTS/SiO₂ surfaces. The films were deposited at the optimized temperatures for each substrate (140 °C for a SiO₂ layer and 120 °C for an OTS/SiO₂ layer). In the initial stage, the molecules seemed to assemble in a similar manner, i.e., two-dimensional (2D) flat islands were formed on both

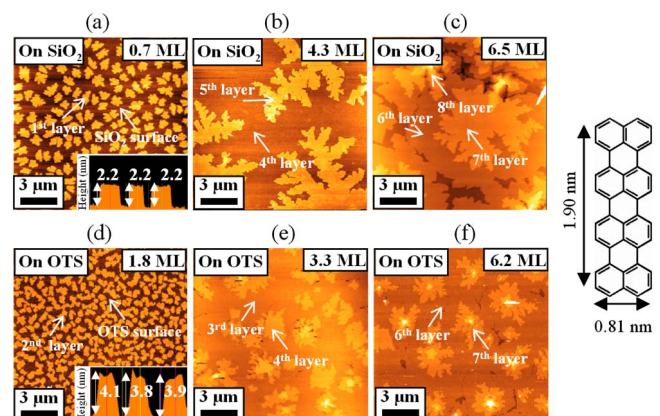


FIG. 1. (Color online) AFM images ($15 \times 15 \mu\text{m}^2$) of initial layers of quaterrylene thin films on [(a)–(c)] the SiO₂ surface and [(d)–(f)] the OTS surface. The topographic profiles of the very first layers are shown in the insets in (a) and (d).

^{a)}Electronic mail: hayakawa.ryoma@nims.go.jp.

^{b)}Electronic mail: wakayama.yutaka@nims.go.jp.

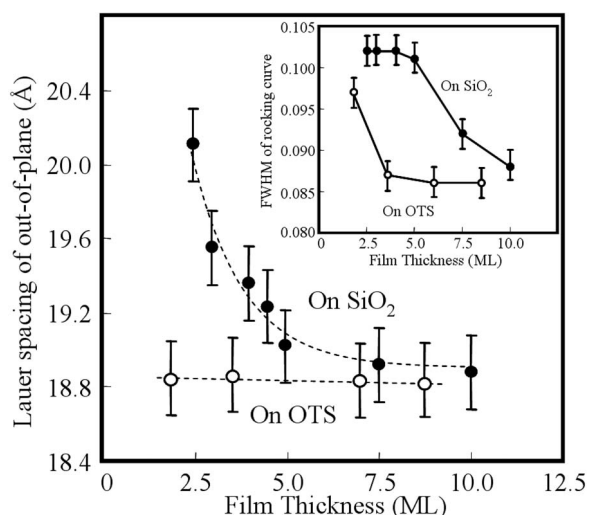


FIG. 2. Thickness dependence of surface-normal layer spacing on SiO₂ and OTS surfaces. FWHM of rocking curves are shown in the inset.

surfaces [see Figs. 1(a) and 1(d)]. However, the topographic profiles shown in the respective insets reveal a distinct difference in formation of the first layer: monolayer growth on SiO₂ and a bilayer on OTS. The average height of the islands on the SiO₂ was estimated to be 2.2 nm, which coincided with the long axis of the molecules, i.e., the molecules formed monolayers with an upright orientation. Meanwhile, the height on the OTS was found to be 3.9 nm, which agreed with the length of double-stacked molecules with slightly inclined upright orientation. We consider that this difference in results originated from the difference in the surface energy of each substrate (78 mJ m⁻² for SiO₂ and 20 mJ m⁻² for OTS/SiO₂).^{12,13} On the SiO₂ surface, the molecules formed a 2D cover, reducing the high surface energy and forming the densely packed monolayer. In contrast, the first monolayer was very unstable on the inert OTS surface because of the weak molecule-substrate interaction; this led to bilayer formation.

The OTS treatment was found to have another impact on the process of growth of the subsequent layers. On a SiO₂ surface, the films were grown in Stranski–Krastanov (SK) mode (layer plus island) [see Figs. 1(b) and 1(c)]. The film morphology evolved from 2D layers to three-dimensional (3D) islands above 4 ML. In contrast, on the OTS surface 2D growth continued even up to 6 ML, and no 3D islands were observed [Figs. 1(e) and 1(f)]; that is, on the OTS surface the films exhibited the Frank–van der Merwe (FM) mode (layer by layer).

To clarify the causes of the difference in growth mode (SK and FM modes), the lattice constants of the molecular layers were examined by XRD measurement. Figure 2 shows the thickness dependence of the surface-normal layer spacing on each substrate. On the SiO₂ surface, the spacing decreased gradually from 2.02 to 1.89 nm up to 4 ML in the 2D growth range and remained constant at 1.89 nm in the 3D growth range above 4 ML. These results show that the films were subjected to compressive stress in a lateral direction, accompanying the expansion in the layer spacing in the 2D growth range on the SiO₂ surface. Subsequently, the strain in the films was released by the formation of 3D islands. Meanwhile, the spacing was constant at 1.89 nm on the OTS surface, independently on the thickness. That is, strain-relaxed

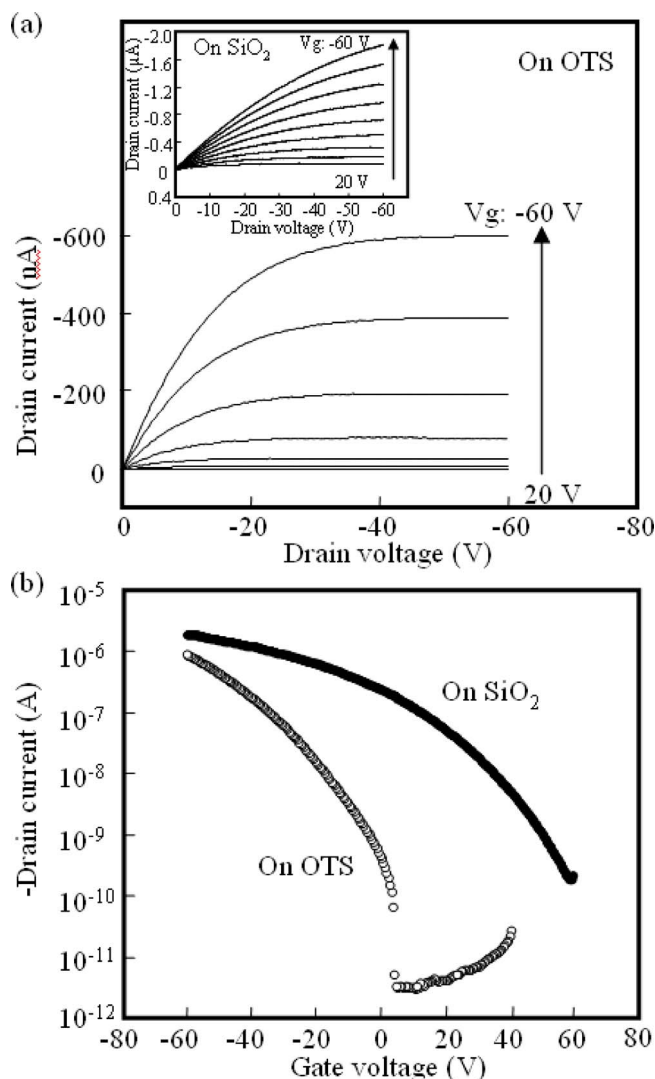


FIG. 3. (a) I_d - V_d and (b) I_d - V_g characteristics of bilayer transistors on the SiO₂ surface and the OTS surface.

films were grown from the initial layer on the OTS surface.

The degree of film ordering in the initial layers was evaluated from the full width at half maximum (FWHM) of the XRD rocking curve of 002 reflections, as shown in inset of Fig. 2. On the SiO₂ surface, the value was 0.102° in the 2D layers (<4 ML) and declined to 0.088° with increasing thickness (>4 ML). In contrast, the FWHM on the OTS surface was as low as 0.097°, even in 1.8-ML-thick films, and decreased to 0.086° in the subsequent layers. These results clearly demonstrate that OTS treatment has a marked effect in upgrading the molecular ordering, particularly in the initial few layers.

On the basis of these results, we concluded that the lattice strain in the 2D layers was responsible for the occurrence of the SK mode on the SiO₂ surface. At the same time, the compressive stress induced by the dense packing of molecules at the SiO₂ interface was found to cause deterioration in the molecular ordering near the interface. In contrast, the low surface energy of the OTS/SiO₂ surface (20 mJ m⁻²)¹³ allowed the formation of a stress-free film, inducing the FM growth mode and facilitating molecular ordering in the initial layers. In this manner, interface engineering by SAMs is crucial to the determination of the molecular ordering in the initial layers and of the overall growth process.

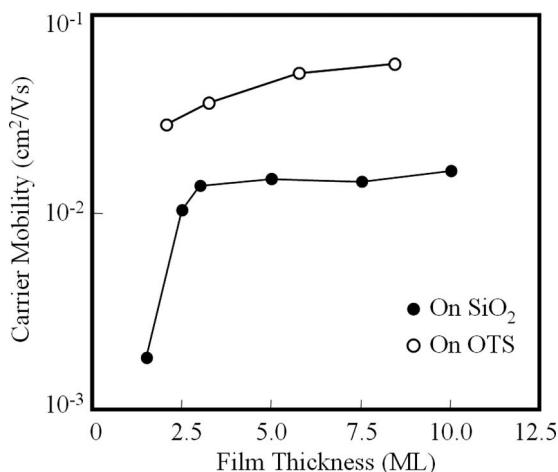


FIG. 4. Thickness dependence of carrier mobility in the FETs.

The electrical properties of the initial layers of transistors on the respective substrates were compared to give an insight into the effect of the interface engineering. For consistency of the discussion, the thicknesses used were uniform double layers (bilayers) in both cases.

Figure 3 shows the drain current–drain voltage (I_d – V_d) and the drain current–gate voltage (I_d – V_g) characteristics of the bilayer transistors on the SiO₂ and OTS/SiO₂ substrates. I_d – V_d curves show that the drain current exhibited a linear behavior at low drain voltage in both devices, indicating a quite low contact resistance between the Au electrodes and the film. On the SiO₂ surface in FETs, the drain current increased with increasing drain voltage and was not saturated at high drain voltage [inset of Fig. 3(a)]. In contrast, the drain current was well saturated at all different gate voltages at high drain voltages on the OTS surface [Fig. 3(a)], showing that the interface-trap density was reduced, and OTS treatment ameliorated the interface properties in the devices. From I_d – V_g curves on each substrate, the turn-on voltages of the respective devices were estimated to be 58.5 V on the SiO₂ surface and 5.8 V on the OTS surface. This result demonstrates that OTS treatment contributed for lowering the turn-on voltage, thereby leading to a drastic increase in the on/off ratio; that on the OTS surface was three orders higher than that on the SiO₂ surface.

Another impact of OTS treatment can be seen in the carrier mobility. In Fig. 4 the carrier mobility on OTS is plotted as a function of thickness and compared with that on SiO₂. A remarkable increase in μ was observed, particularly in the initial layers. The values on the OTS were three to four times larger than those on the SiO₂ surface throughout all thickness ranges.

Table I summarizes the electrical parameters, including carrier mobility (μ), turn-on voltage (V_{to}), subthreshold swing (S), interface-trap density (D_{it}), and on/off ratio ($I_{on/off}$). All electrical parameters were dramatically improved

TABLE I. Electrical properties of quaterylene thin film transistors. Θ is the film thickness. μ , V_{to} , and S are the carrier mobility, the turn-on voltage, and the subthreshold swing, respectively, of the FETs. D_{it} is the interface-trap density, and $I_{on/off}$ is the on/off ratio.

	Θ (ML)	μ (cm ² /V s)	V_{to} (V)	S (V/decade)	D_{it} (10 ¹² /cm ²)	$I_{on/off}$
On SiO ₂	2.5	0.01	58.5	11.5	22	9.8×10^3
On OTS/SiO ₂	2.2	0.03	5.8	1.2	2.2	4.0×10^5

by interface modification with OTS-SAM. For instance, the subthreshold swing property was drastically improved and the interface-trap density was one order of magnitude lower than that on the SiO₂ surface.

It has been reported that the presence of silanol groups (Si–OH) at the SiO₂/molecule interface quenches FET activity and that OTS treatment improves transistor performance by terminating these traps.¹⁴ Our study demonstrated that OTS treatment has another effect in reducing lattice strain in the organic thin films; this is advantageous for molecular ordering, particularly in the first layers. It is worth emphasizing that this ordering effect also contributes to the improvement of the performance of the device.

In summary, we examined the evolution and transistor properties in the initial layers of quaterylene thin films. We clarified the validity of interface engineering by OTS, which was effective for stress-free film growth and molecular ordering. These structural features are key factors for determining the overall growth process and improving carrier transport in these devices.

¹C. D. Dimitrakopoulos and P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **14**, 99 (2002).

²G. Horowitz, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **10**, 365 (1998).

³H. Yang, T. J. Shin, M. M. Ling, K. Cho, C. Y. Ryu, and Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 11542 (2005).

⁴R. Ruiz, D. Choudhary, B. Nickel, T. Toccoli, K. Chang, A. C. Mayer, P. Clancy, J. M. Blakely, R. L. Headrick, S. Iannotta, and G. G. Malliaras, *Chem. Mater.* **16**, 4497 (2004).

⁵S. Verlaak, S. Steudel, P. Heremans, D. Janssen, and M. Deleuze, *Phys. Rev. B* **68**, 195409 (2003).

⁶M. Shtein, J. Mapel, J. B. Benzinger, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 268 (2002).

⁷J. Veres, S. Ogier, and G. Lloyd, *Chem. Mater.* **16**, 4543 (2004).

⁸R. Hayakawa, M. Petit, Y. Wakayama, and T. Chikyow, *Org. Electron.* **8**, 631 (2007).

⁹R. Hayakawa, M. Petit, Y. Wakayama, and T. Chikyow, *J. Phys. Chem. C* **111**, 18703 (2007).

¹⁰R. Hayakawa, M. Petit, Y. Wakayama, and T. Chikyow, *J. Appl. Phys.* **104**, 024506 (2008).

¹¹M. Pope and C. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, 2nd ed. (Oxford University Press, Oxford, 1999).

¹²J. Collet, O. Tharaud, A. Chapoton, and D. Vuillaume, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1941 (2000).

¹³D. Vuillaume, C. Boullas, J. Collet, G. Allan, and C. Delerue, *Phys. Rev. B* **58**, 16491 (1998).

¹⁴L. L. Chua, J. Zaumseil, J. F. Chang, E. C. W. Ou, P. K. H. Ho, H. Sirringhaus, and R. H. Friend, *Nature (London)* **434**, 194 (2005).

3.3 L'interface semiconducteur/contacts métalliques :

3.3.1 Éléments généraux :

Le choix du métal pour les contacts de drain et source dans les OTFT a son importance pour l'injection des porteurs de charge dans le canal semiconducteur. En première approximation, la valeur du travail de sortie du métal comparée à la valeur énergétique des niveaux HOMO et LUMO du semiconducteur permet de prédire si l'injection de trous ou d'électrons dans le canal sera ou non favorable. Cependant de nombreux phénomènes physico-chimiques ont lieu à l'interface métal-semiconducteur organique, qui viennent modifier l'alignement des niveaux énergétiques. Le simple alignement des niveaux du vide ne permet plus de tracer les diagrammes des niveaux énergétiques de cette interface. Parmi ces phénomènes, nous pouvons mentionner de possibles réactions chimiques entre le métal et les molécules organiques, la création de dipôles interfaciaux, la diffusion du métal dans le film organique, des transferts de charges, etc. Dans les cas extrêmes, ces phénomènes peuvent aboutir à une barrière énergétique d'injection des charges indépendante de la valeur du travail de sortie des métaux utilisés [29]. Le comportement de cette interface métal / semiconducteur est donc complexe et difficile à prévoir, comme le prouve le cas des interfaces entre la molécule PTCDA et les métaux argent, cuivre et or, qui présentent toutes un comportement différent [30] !

Travail de sortie du métal et alignement des niveaux énergétiques : La plupart des observations expérimentales de contacts métal / semiconducteur organique ont mis en évidence la présence de dipôles interfaciaux avec des valeurs substantielles de barrière de l'ordre de 0,5 à 1 eV : par exemple dans le cas du contact or/pentacène, la barrière est de 1,05 eV [31]. Une part significative de cette barrière serait due à un abaissement du travail de sortie du métal par la présence des molécules. En effet, le travail de sortie d'un métal provient de deux contributions : une contribution volumique et une contribution dipolaire surfacique correspondant à la fonction de Bloch « côté vide » du métal, qui décroît exponentiellement [32, 33]. Quel que soit l'adsorbât, la contribution surfacique est modifiée. Même si les molécules organiques ne sont qu'adsorbées physiquement (physisorption), la répulsion de Pauli entre les électrons de la molécule et ceux du métal va affecter la contribution dipolaire surfacique et abaisser le travail de sortie du métal. Ceci entraîne un décalage des niveaux du vide entre le métal et le semiconducteur organique lié à la valeur du dipôle interfacial (cf. fig.3.9). La barrière d'injection dans le cas des électrons s'en trouve modifiée ainsi :

$$\Phi_{Bn} = \Phi_m - \chi \implies \Phi_{Bn} = \Phi_m - \chi + \Delta \quad (3.3)$$

La courbure de bandes dans la couche organique doit également être envisagée à cette interface métal / semiconducteur. La courbure de bandes à une telle interface est classique dans le cas des semiconducteurs inorganiques. Dans le cas organique, l'existence même d'une courbure de bandes (voire d'une structure de bande dans le crystal organique !) est moins évidente puisque les HOMO et LUMO sont liées aux molécules : il y a une localisation sur les molécules des HOMO et LUMO et nous entrevoyons ici la limite de l'analogie entre les comportements des semiconducteurs organiques et inorganiques. Cependant plusieurs études, notamment ARPES, montrent bien l'existence d'une telle structure de bandes, au moins dans les cristaux organiques [34, 35]. Pour qu'il y ait courbure de bandes, il faut qu'il y ait un nombre suffisant de charges mobiles, dans la couche organique, qui se déplacent jusqu'à ce que les niveaux de Fermi du métal et du semiconducteur s'alignent. C'est rarement le cas dans le cas du dépôt sous vide de molécules purifiées (compte tenu des valeurs de gap, l'agitation thermique ne produit pas assez de charges

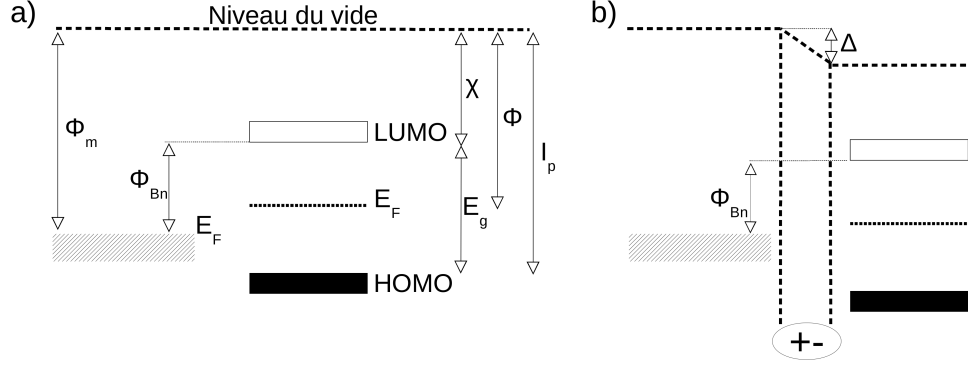


FIGURE 3.9 – Schéma de la structure électronique d'un contact métal / semiconducteur organique avec a) un alignement des niveaux du vide, b) un décalage dû à un dipôle interfacial. χ est l'affinité électronique, Φ et Φ_m les travaux de sortie du semiconducteur et du métal respectivement, I_p le potentiel d'ionisation du semiconducteur, E_g le gap, E_F niveau de Fermi et Φ_{Bn} est la barrière d'injection pour les électrons. Cette dernière diminue par l'influence du dipôle interfacial.

mobiles). La configuration bandes plates est donc plutôt de mise dans la région interfaciale [36].

Influence de la séquence de fabrication : L'influence du phénomène de diffusion permet de souligner que la séquence même de fabrication du dispositif modifie le contact métal/semiconducteur. En effet la diffusion des espèces lors du dépôt du film organique sur le métal sera plus faible que dans le cas du dépôt du métal sur le film organique : les atomes métalliques ont généralement une énergie cinétique plus grande, et sont évidemment de petite taille par rapport aux molécules organiques. Leur pénétration dans le film organique est donc aisée. Ces phénomènes variés, venant perturber l'interface, entraînent une valeur apparente de la fonction de travail du métal différente de celle du métal massif.

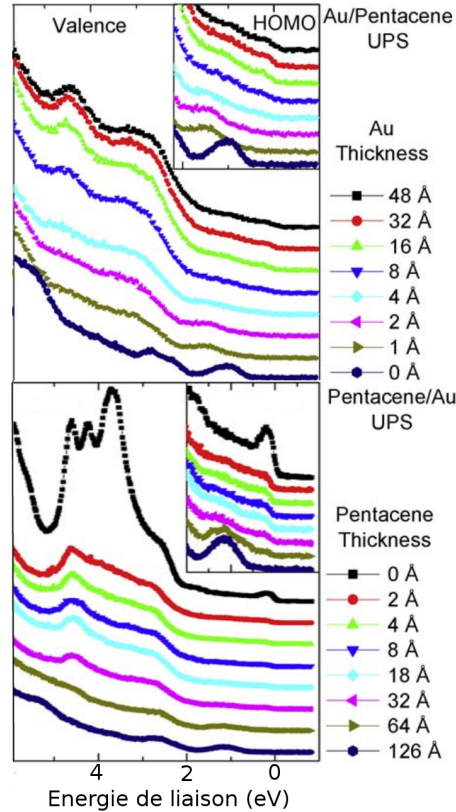


FIGURE 3.10 – Spectres UPS de l'interface entre le pentacène et l'or selon la séquence de dépôt : en haut l'or est déposé sur le pentacène, en bas le pentacène est déposé sur l'or. (d'après [10], p 55)

La figure 3.10 illustre ces propos avec une étude UPS de l'interface pentacène/or. Dans le cas du pentacène déposé sur l'or, au fur et à mesure que l'épaisseur du film organique augmente, les structures propres à l'or diminuent d'intensité, tandis que celles relatives au pentacène apparaissent et augmentent d'intensité. Dans le cas du dépôt de l'or sur le pentacène, le niveau de Fermi est détectable dès une épaisseur d'or de 8 Å et les structures du pentacène sont fortement atténuées. Cependant même après un dépôt d'or de 48 Å, les structures de valence de l'or massif ne sont toujours pas apparues, ce qui indique que l'or n'a pas encore formé une couche continue à la surface du pentacène. Le travail de sortie de cette couche d'or est de 4,2 eV à comparer avec le travail de sortie de l'or massif de 5,4 eV. La faiblesse voire l'absence d'interaction chimique entre les métaux nobles et les films organiques peuvent en effet entraîner plutôt la formation de clusters métalliques plutôt que de films continus. De plus l'abaissement du travail de sortie peut être un signe de la diffusion du métal dans les premières couches du film organique, les atomes métalliques dopant ainsi superficiellement le semiconducteur organique.

La prise de contact métallique pour établir le drain et la source des OTFT n'est donc pas triviale et nécessite une réflexion à la fois sur la nature du métal employé et sur l'ordre des étapes de fabrication du transistor. La prédiction théorique du comportement d'un couple métal / semiconducteur organique n'est toujours pas à l'ordre du jour.

3.3.2 Résumé des travaux : influence de la nature des contacts métalliques sur la mobilité des porteurs de charge dans les OTFT à base de TTCDI-5C. (articles joints 3 page suivante et 4 page 38)

L'idée qui nous a amenée à travailler avec la molécule de TTCDI-5C (N,N'-dipenthyle-3,4,11,12-terrylène tétracarboxylique diimide, $C_{44}H_{34}N_2O_4$, masse molaire : 654 g.mol⁻¹, fig.3.11) consistait à augmenter la taille du corps aromatique par rapport à la molécule de PTCDI-5C qui possédait de bonne valeur de mobilité des porteurs de charge, une très bonne qualité cristalline des films minces et une taille des grains importante.

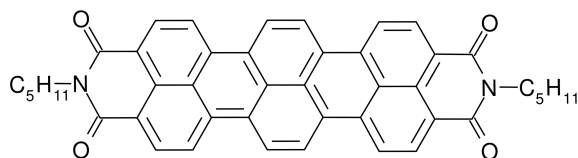


FIGURE 3.11 – La molécule N,N'-dipenthyle-3,4,11,12-terrylène tétracarboxylique diimide (TTCDI-5C)

Des calculs numériques sur cette nouvelle molécule ont montré en effet que les valeurs des paramètres clés du taux de transfert électronique issu de la théorie de Marcus (eq. 1.1 page 9) sont plus intéressantes pour la conduction électrique que dans le cas de la molécule sœur PTCDI-5C (cf. tableau 1 de l'article 3 page suivante).

Cependant le poids moléculaire important de cette molécule rend difficile l'obtention d'un flux stable lors de son dépôt par évaporation. Ceci n'a pas permis l'obtention d'une qualité cristalline et des tailles de grains aussi satisfaisantes que dans le cas du PTCDI-5C.

Nous avons étudié l'effet de contacts en or et aluminium sur la mobilité des porteurs dans TTCDI-5C en fonction de la température. Le choix des métaux s'est fait par la valeur de leur travail de sortie : 4,3 eV pour l'aluminium contre 5,1 eV pour l'or. La valeur plus faible dans le cas de l'aluminium devrait favoriser l'injection des électrons dans le canal semiconducteur (diagramme énergétique : cf. fig.5 article 4 page 38). L'énergie d'activation E_a de la mobilité (définie page 13) devrait s'en trouver abaissée. Dans nos OTFT, les contacts métalliques sont déposés sur la couche de molécules organiques (fig.3.12 gauche). L'image AFM (fig.3.12 droite)

de la surface des contacts révèle une couverture métallique formée de très petits clusters (autour de 50 nm de diamètre) de métal.

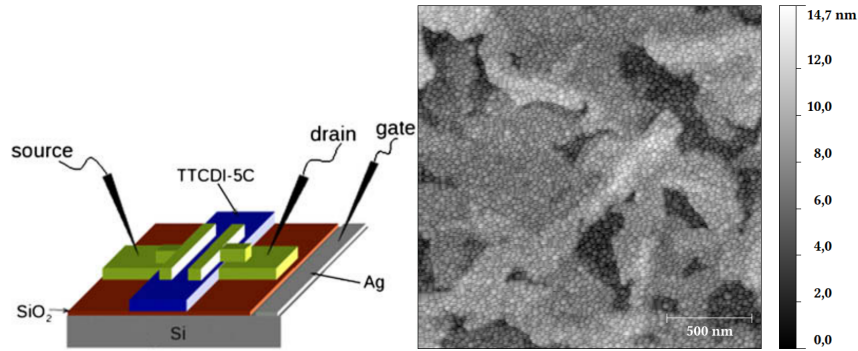


FIGURE 3.12 – (*gauche*) Schéma des OTFT étudiés. (*droite*) Image AFM du contact d'aluminium sur le film de TTCDI-5C. La rugosité RMS est de 2,1 nm.

Le tableau 3.3 récapitule les résultats de l'étude en température des propriétés des OTFT à base de TTCDI-5C avec les deux natures de contacts métalliques différentes.

métal de contact	travail de sortie (eV)	E_a (meV)	V_T (V)		Concentration de pièges à l'interface métal / s.c (cm^{-2})
			150 K	300 K	
Au	5.1	130	43	18	2.4×10^{12}
Al	4.3	85	32	15	1.9×10^{12}

TABLE 3.3 – Récapitulatif des propriétés électriques des OTFT à base de TTCDI-5C selon la nature du métal des contacts source et drain.

La nature du métal influence de manière significative l'énergie d'activation mais assez peu la concentration en pièges interfaciaux. Il est cependant difficile de conclure sur le fait que seule la différence de valeur du travail de sortie est responsable de l'abaissement de l'énergie d'activation. La présence de dipôles électriques à l'interface peut en effet induire une diminution « fictive » du travail de sortie du métal, favorisant ainsi l'injection de charges dans le cas des semiconducteurs de type n .

3.3.3 Article 3 : « Growth and electrical properties of N,N'-bis(n-pentyl)terrylene-2,3,4 :11,12-tetracarboximide thin films » (Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 1)

Growth and electrical properties of *N,N'*-bis(*n*-pentyl)terrylene-3,4:11,12-tetracarboximide thin films

Matthieu Petit,^{1,a)} Ryoma Hayakawa,¹ Yasuhiro Shirai,¹ Yutaka Wakayama,^{1,b)} Jonathan P. Hill,² Katsuhiko Ariga,² and Toyohiro Chikyow¹

¹Advanced Electronic Materials Center, NIMS, 1-1 Namiki, Tsukuba 305-0044, Japan

²Supermolecules Group, NIMS, 1-1 Namiki, Tsukuba 305-0044, Japan

(Received 18 January 2008; accepted 18 March 2008; published online 21 April 2008)

A *n*-type semiconductor molecule *N,N'*-bis(*n*-pentyl)terrylene-3,4:11,12-tetracarboximide (TTCDI-5C) was synthesized. Theoretical calculations predict several advantages in electrical properties, including large adiabatic electron affinity and small reorganization energy. The molecule was deposited on SiO₂ surfaces and the structure of the resultant thin film was studied. Grain size and thin film crystallinity improve as the temperature increases. Top-contact organic field effect transistors (OFETs) using TTCDI-5C as the semiconductor layer were fabricated using SiO₂ as the gate dielectric. Values of charge carrier mobility up to $7.24 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and current on/off ratios higher than 10^4 were obtained, demonstrating the potential of TTCDI-5C for use in OFETs. © 2008 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2907689]

Organic semiconductor molecules have been a focus of considerable research interest during the past decade, since such molecules have demonstrated their potential for application in flat display panels, as well as for low-cost and large-area electronics.^{1,2}

Regarding organic field effect transistors (OFETs), the highest electrical performances have been achieved with pentacene, a *p*-type semiconductor, for which carrier mobilities as high as $1.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ have been reported.^{3–5} However, there is a lack of *n*-type semiconductors with performances comparable to *p*-channel materials. The preparation of both *p*-channel and *n*-channel devices would enable the design of complementary circuits using only semiconducting molecular thin films.

Improvement in the performance of an organic transistor requires optimization of several key attributes of the thin films, especially crystallinity, π -orbital overlap, and grain boundary structure. A strong coupling exists between the geometric and electronic structures. (1) Molecules for use in organic transistors should have an extensively conjugated π -electronic system, since the π and π^* -orbitals form delocalized wave functions that support the charge carriers and a high electron affinity regarding *n*-channel materials to allow efficient electron injection into the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO).⁵ (2) They should possess excellent qualities in terms of crystal packing and thin film formation. Most organic molecules with an extensive conjugated π -electron system have an edge-to-face configuration due to intermolecular CH- π interactions and this type of packing hinders intermolecular π -orbital overlap. The most favorable configuration is face-to-face packing with molecules standing perpendicular to the substrate surface to optimize the overlap of π -orbitals, especially for the first monolayers of thin films, since they will act as a channel when used as OFETs. (3) They should form thin films with maximal grain size to lessen the detrimental effect of carrier scattering at grain boundaries.

Of the *n*-type semiconductor molecules, the *N*-alkyl perylene diimides (PTCDI-R) fulfill these expressed requirements. They have been widely studied and have shown carrier mobility as high as $1.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ under vacuum.⁶

We present in this study results regarding the thin film growth of *N,N'*-bis(*n*-pentyl)terrylene-3,4:11,12-tetracarboximide⁷ (TTCDI-5C) [Fig. 1(a)] and the electrical properties of the corresponding thin film field effect transistors.

It was expected that this terrylene derivative molecule would be worthy of attention since the conjugated π -electronic system is more extended than that of the perylene.

At room temperature (RT), the transport regime is mainly led by hopping, so that, at the molecular level, charge transport can be described as the exchange of a carrier between a charged molecule and a neutral one. Regarding the semiclassical Marcus theory, the rate for carrier hopping can be written as^{5,8}

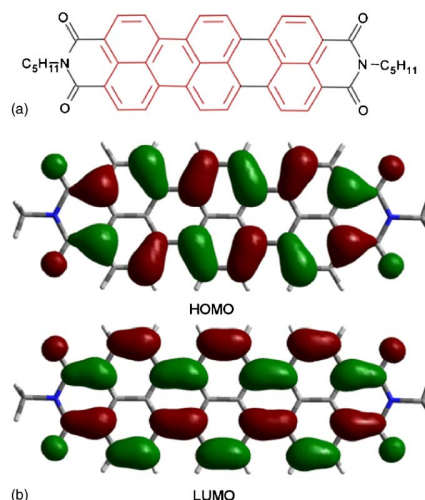


FIG. 1. (Color online) (a) Chemical structure of TTCDI-5C. (b) Isosurface plots of frontier orbitals, including LUMO and HOMO of TTCDI-5C.

^{a)}Electronic mail: petit.matthieu@nims.go.jp.

^{b)}Electronic mail: wakayama.yutaka@nims.go.jp.

TABLE I. Reorganization energies (λ), EAa, and HOMO-LUMO bandwidth of PTCDI-R and TTCDI-R.

	λ (meV)	EAa (eV)	HOMO-LUMO bandwidth (eV)
PTCDI-R	265	2.32	2.54
TTCDI-R	222	2.50	1.99

$$k = \frac{4\pi^2}{h} \left(\frac{J^2}{\sqrt{4\pi\lambda_B T}} \right) e^{(-\lambda/4k_B T)}. \quad (1)$$

The two parameters J and λ are the key. J is the transfer integral between two adjacent molecules and must be as large as possible, while λ is the reorganization energy and is related to the geometric relaxation of the charged molecules.⁹ λ should be minimized to maximize transport properties.

From calculation at the B3LYP/6-31G(d) level, the respective values of λ and adiabatic electronic affinities (EAa) for PTCDI-R and TTCDI-R are given in Table I, and isosurface plots of the frontier orbitals are also shown [see, for example, Fig. 1(b)]. The p -orbitals of oxygen atoms clearly contribute to π -HOMO (highest occupied molecular orbital) and π -LUMO. The reorganization energy λ of TTCDI-R is lower and the EAa is larger than that of PTCDI-R. These results are consistent with increased conjugation length. Therefore, the larger electron affinity should lead to a more facile injection of electrons into the LUMO (Refs. 9 and 10) with the smaller λ being advantageous for carrier hopping between molecules.

TTCDI-5C (Refs. 11–14) thin films were deposited using a vacuum deposition technique with a base pressure below 5×10^{-9} Torr. Stable deposition rate and effective delivery of the molecules were thus possible, with the molecules being focused on the substrate through a heated glass tube set between the crucible and substrate.¹⁵ A deposition rate of about 0.1 ML min^{-1} , monitored using a quartz crystal microbalance, was used in all the experiments of this work. n -type Si(001), terminated by SiO_2 layers, was used as the substrate throughout.

The structure and morphology of the thin films were examined by atomic force microscopy (AFM) (SII, SPI4000). X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained using a Bruker D8 Discover ($\text{Cu K}\alpha$ source, $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$) to check the crystallinity of the thin films.

Thin film field effect transistors based on TTCDI-5C molecules were made using silicon substrates with thermally grown silicon dioxide at a thickness of 214 nm. Top contact configuration was chosen for an FET with 50 nm thick gold electrodes for the drain and source. Electrical properties were investigated using Agilent Technologies B1500A semiconductor devices analyzer operating under vacuum.

First, the effect of substrate temperature on the morphology and the crystallinity of the thin films was investigated. 15 ML thick organic thin films were prepared and substrate temperature was varied from RT to 200 °C. AFM images are presented in Figs. 2(a)–2(d). Grain size and shape evolve with temperature. At RT, grains are somewhat circular with diameters of approximately 50 nm. As the temperature is increased, grain shape becomes more rectangular. At 140 °C, grain dimensions reach about $250 \times 50 \text{ nm}^2$. Surface roughness remains in the range of 1–5 nm over the temperature range RT to 140 °C [see Fig. 2(h)]. At higher temperatures, surface morphology substantially differs: coverage of the surface by the grains is degraded. Roughness dramatically increases, reaching 14 nm at 200 °C. The critical temperature in terms of quality of the surface morphology, coverage, and roughness appears to be 140 °C.

Next, we studied the formation of the first five monolayers of the organic thin films. This is because the initially formed monolayers act as a channel in the OFET. For this purpose, the substrate temperature was fixed at 140 °C. From the AFM images in Figs. 2(e)–2(g), we can observe that the first two layers completely cover the substrate surface and that growth is two-dimensional. Subsequently, grainlike morphology appears and the three-dimensional growth mode predominates.

Structural analyses of the TTCDI-5C thin films were obtained by using XRD measurements. Typical XRD pattern is shown in Fig. 3, taken at 140 °C. XRD pattern contains a primary peak labeled (001) at $2\theta = 5.58^\circ$, which corresponds to a d spacing of 1.58 nm. This reveals that the molecules stand upright on their alkyl chains at an angle to the substrate surface. We should mention that at low substrate deposition temperature, we observed a second peak close to the (001) one at $2\theta = 4.90^\circ$. It was attributed to a metastable thin film phase, as previously reported for pentacene and PTCDI-5C.^{6,16,17} Furthermore, the TTCDI-5C thin film exhibits (001) Bragg reflections up to the fourth order. The full

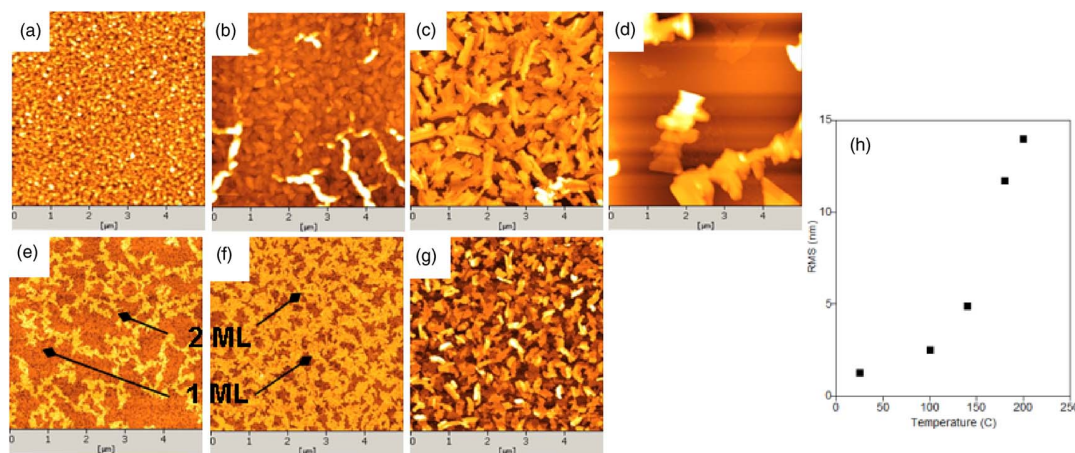


FIG. 2. (a)–(d) AFM images of TTCDI-5C thin films. [(a)–(d)] 15 ML, substrate temperatures of RT, 100, 140, and 200 °C, respectively. [(e)–(g)] 1.3, 1.0, and 0.7 ML, respectively. (h) surface roughness of the 15 ML thick films vs substrate temperature.

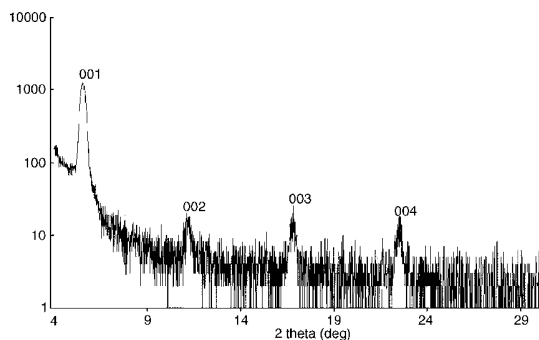


FIG. 3. θ - 2θ x-ray diffraction scans (logarithmic scale) of TTCDI-5C thin films deposited at 140 °C with a thickness of 30 ML.

width at half maximum of the rocking curve of the (001) peak is $0.12^\circ \pm 0.01^\circ$ [substrate Si(004): 0.04°]. This means that the thin film is quite well ordered, which is a key requirement for efficient charge transport, although this value is slightly higher than that obtained for PTCDI-5C under the same growth conditions (0.06°).¹⁶

Taken together, the results from AFM images and XRD pattern suggest that the use of a substrate temperature deposition of 140 °C is a good compromise in terms of grain size, surface roughness, and crystallinity of the thin films.¹⁷ According to these observations, OFETs were fabricated using this substrate temperature.

Here, we present results regarding the properties of OFETs prepared using TTCDI-5C molecules. Measurements were conducted under low vacuum and samples were temporarily exposed to air before introduction into the vacuum electrical measurement system. From the I_D - V_D curves in Fig. 4 inset, these molecules clearly show *n*-type operation. Figure 4 shows the dependence of the drain current I_D on the gate voltage V_G for a drain voltage of $V_D=70$ V. The saturation regime current is given by the following equation.^{5,18}

$$I_D = \frac{W}{2L} C_{ox} \mu_{sat} (V_G - V_T)^2, \quad (2)$$

where C_{ox} is the gate dielectric capacitance per unit area, μ_{sat} the field effect mobility at saturation regime, and V_T the threshold voltage.

The field effect saturation mobility μ_{sat} was calculated from Eq. (2) and the slope $I_D^{1/2}$ versus V_G in the saturation

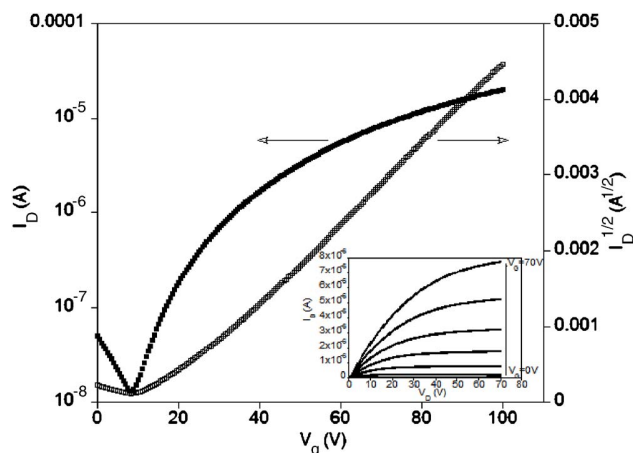


FIG. 4. (Color online) Electrical characterization of OFET. $I_D^{1/2}$ - V_G curve at $V_D=70$ V. Length of the FET channel, 50 μ m. Inset: I_D - V_D curves for V_G

region. The mobility was found to be $7.24 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for a channel length and width of 50 and 400 μ m, respectively. I_{on}/I_{off} ratio was 12 200 and the threshold voltage 16 V.

The reason for mobilities remaining low may be due to the short air exposure just before the introduction of the sample in the electrical measurement system. These organic anions are easily oxidized by water and oxygen, so that devices quickly cease to operate in air. Currently, experiments using a vacuum transfer system are ongoing for improving device performance.

In summary, theoretical calculations indicate that key parameters, such as the reorganization energy and the EA related to the charge transport properties, make TTCDI-5C more suitable than PTCDI-5C for use as the semiconductor in OFETs.

TTCDI-5C thin films were deposited on an SiO_2 surface under vacuum using a hot wall deposition technique. Surface morphology and film structure were analyzed using AFM and XRD. Grain size slightly increases with temperature from 50 nm to $50 \times 250 \text{ nm}^2$ at 140 °C. Surface roughness remains in the range of 1–5 nm up to 140 °C and then substantially increases up to 200 °C. XRD measurements indicate a fairly well-ordered thin film at 140 °C with (001) Bragg reflections corresponding to a d spacing of 1.58 nm. Furthermore, a metastable thin-film phase was detected at lower substrate deposition temperatures.

OFETs have been fabricated using TTCDI-5C molecules as the semiconductor thin film in a top-contact configuration. Field effect mobility of $7.24 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ was obtained in the saturation regime. This study demonstrates the potential of the terrylene family of derivatives for the fabrication of OFETs.

¹C. D. Dimitrakopoulos and P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **14**, 99 (2002).

²G. Horowitz, *J. Mater. Res.* **19**, 1946 (2004).

³S. F. Nelson, Y.-Y. Lin, D. J. Gundlach, and T. N. Jackson, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1854 (1998).

⁴C. D. Dimitrakopoulos and D. J. Masearo, *IBM J. Res. Dev.* **45**, 11 (2001).

⁵C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. da Silva Filho, J.-L. Bredas, P. C. Ewbank, and K. R. Mann, *Chem. Mater.* **16**, 4436 (2004).

⁶R. J. Chesterfield, J. C. McKeen, C. R. Newman, P. C. Ewbank, D. A. da Silva Filho, J.-L. Bredas, L. L. Miller, K. R. Mann, and C. D. Frisbie, *J. Phys. Chem. B* **108**, 19281 (2004).

⁷See EPAPS Document No. E-APPLAB-92-004815 for the synthesis process. This document can be reached through a direct link in the online article's HTML reference section or via the EPAPS home page (<http://www.aip.org/pubservs/epaps.html>).

⁸J. Cornil, D. Beljonne, J.-P. Calbert, and J.-L. Bredas, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **13**, 1053 (2001).

⁹H.-Y. Chen and I. Chao, *Chem. Phys. Lett.* **401**, 539 (2005).

¹⁰V. Coropceanu, M. Malagoli, D. A. da Silva Filho, N. E. Gruhn, T. G. Bill, and J. L. Bredas, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 275503 (2002).

¹¹H. Kaiser, J. Lindner, and H. Langhals, *Chem. Ber.* **124**, 529 (1991).

¹²F. Süssmeier and H. Langhals, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 607 (2001).

¹³H. Langhals, J. Büttner, and P. Blanke, *Synthesis* **3**, 364 (2005).

¹⁴F. Nolde, W. Pisula, S. Müller, C. Kohl, and K. Müllen, *Chem. Mater.* **18**, 3715 (2006).

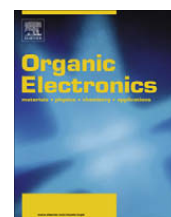
¹⁵H. Sasaki, Y. Wakayama, T. Chikyow, E. Barrera, H. Dosch, and K. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 081907 (2006).

¹⁶D. J. Gundlach, T. N. Jackson, D. G. Schlom, and S. F. Nelson, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3302 (1999).

¹⁷M. Petit, R. Hayakawa, Y. Wakayama, and T. Chikyow, *J. Phys. Chem. C* **111**, 12747 (2007).

¹⁸G. Horowitz, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **10**, 365 (1998).

- 3.3.4 Article 4 : « Variable temperature characterization of N,N'-bis(n-pentyl)terrylene-2,3,4:11,12-tetracarboximide thin film transistor » (Org. Elec. 2009, 10, 1187-1190)**



Letter

Variable temperature characterization of *N,N'*-Bis(*n*-pentyl)terrylene-3,4:11,12-tetracarboxylic diimide thin film transistorMatthieu Petit^{a,*}, Ryoma Hayakawa^a, Toyohiro Chikyow^a, Jonathan P. Hill^b, Katsuhiko Ariga^b, Yutaka Wakayama^{a,*}^a Advanced Electronic Materials Center, NIMS, 1-1 Namiki, Tsukuba 305-0044, Japan^b World Premier International (WPI) Research Center for Materials Nanoarchitectonics (MANA), NIMS, 1-1 Namiki, Tsukuba 305-0044, Japan

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 March 2009

Received in revised form 28 May 2009

Accepted 29 May 2009

Available online 6 June 2009

PACS:

68.55ag

73.61.Ph

Keywords:

Organic semiconductors

Thin film growth

Atomic force microscopy

Carrier mobility

ABSTRACT

Organic thin film transistors (OTFT) based on *N,N'*-Bis(*n*-pentyl)terrylene-3,4:11,12-tetracarboxylic diimide (TTCDI-5C) with Al or Au top-contact electrodes were deposited on SiO₂ (200 nm)/p-Si (0 0 1) substrates. Carrier mobility was examined as a function of temperature in the range from 50 to 310 K. Two distinct carrier transfer behaviours were observed: temperature independent behaviour below 150 K and thermally activated behaviour above 150 K. Activation energies presented values of 85–130 meV depending on the metal electrodes (Au, Al), which can be attributed to the carrier traps at the interface and the energy-level offset between the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) and the work functions of the respective metals.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

OTFTs have received much attention since the mid 90s. Applications in devices such as active matrix displays have been already reported [1,2]. Although the performances of these devices are still poor relative to those composed of inorganic semiconductors, their fabrication processes are less complex than for their silicon counterparts, leading to a significant advantage in terms of fabrication costs. OTFTs based on p-type materials such as pentacene and oligothiophenes exhibit quite high carrier mobilities up to 0.1–8 cm² V^{−1} s^{−1} [3–5]. However for assembly of complementary circuits, high performance n-type materials are also required. Additionally thin films for use in OTFTs are generally in a polycrystalline state and so charge carrier

transport is strongly influenced by grains boundaries [6]. Thus it is necessary to identify suitable bulk n-type semiconducting molecules, which form highly crystalline thin films with enhanced intermolecular orbital overlap. Of the known n-type semiconductor molecules, *N*-alkyl perylene tetracarboxylic diimides (PTCDI-R) fulfill these expressed requirements. They have been widely studied and can exhibit carrier mobility as high as 1.3 cm² V^{−1} s^{−1} in a vacuum [7,8]. High electron affinities of N and O atoms modify molecular orbitals leading electrons to major carrier while the alkyl chain substituents contribute to improve molecular packing. For further improvement, fine tuning of molecular orbitals (HOMO, LUMO levels) as well as the energy-level offset (energy matching between molecular orbital and work function of electrodes) is essential.

Previously, we have demonstrated the potential of a family of molecules based on terrylene for use in field effect transistors. The expanded aromatic core of terrylene results in a small HOMO–LUMO gap and large electron

* Corresponding authors. Present address: CINaM UPR3118 CNRS, Campus de Luminy, Case 913, 13288 Marseille Cedex 09, France (M. Petit).

E-mail addresses: matthieu.petit@univmed.fr (M. Petit), wakayama.yutaka@nims.go.jp (Y. Wakayama).

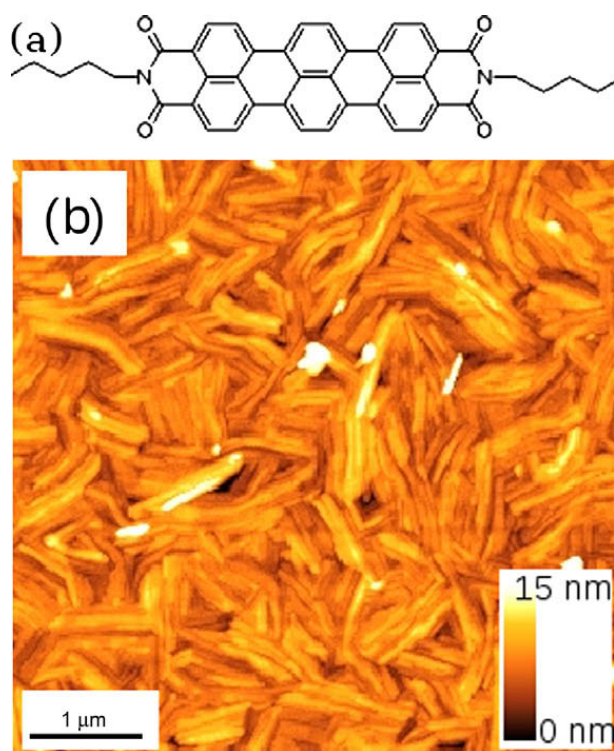


Fig. 1. (a) Chemical structure of the TTCDI-5C molecule. (b) AFM image of the TTCDI-5C thin film.

affinity [9]. In the present study, we investigate the behaviour of the charge carrier mobility of OTFTs constructed using *N,N'*-Bis(*n*-pentyl)terrylene-3,4:11,12-tetracarboxylic diimide (TTCDI-5C, cf. Fig. 1a) with different metal electrodes to assess carrier transport in these OTFTs.

2. Experiments

TTCDI-5 thin films were deposited on SiO₂/Si substrate in vacuum with a base pressure below 5×10^{-9} Torr. A deposition rate of about 0.06 ml min⁻¹ was used for all films prepared in this work. The thin films thickness is 15 nm. A detailed description of experimental procedure was given in previous work [9]. Fig. 1b presents an AFM image of a TTCDI film deposited at an optimized substrate temperature of 140 °C. Film morphology consists of compact rectangular grains with an average area of 0.06 μm²/grain. Roughness of the surface is 2 nm. From XRD spectra (not shown here), we found the molecules were highly ordered and oriented with the (0 0 1) axis normal to the surface substrate.

For the thin film transistors (OTFT), all experiments including molecular deposition, electrode contact as well as electrical measurement were carried out in vacuum. First, the TTDCI films were deposited on thermally grown SiO₂ (200 nm)/p-Si (0 0 1) substrates. Metals of electrodes

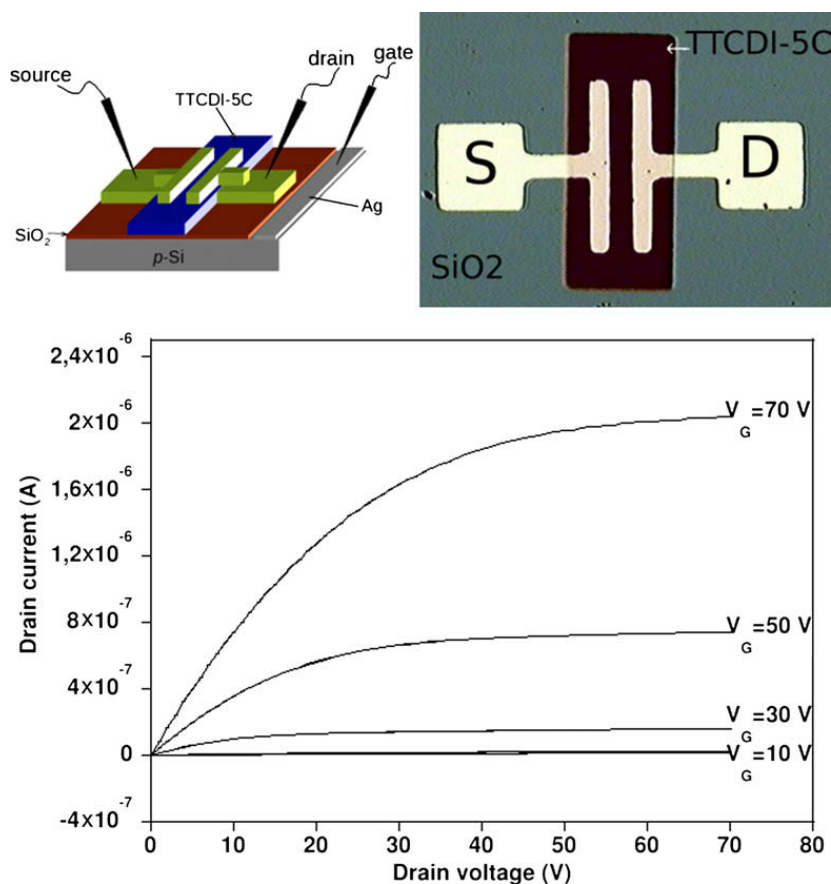


Fig. 2. Scheme and optical microscope image of the top-contact TTCDI-5C OTFT (top), typical drain current–drain voltage curves of TTCDI-5C OFET (bottom).

with a thickness of 50 nm were deposited using an e-beam evaporator for aluminium and a heated crucible for gold. The channel length was 50 μm and the width 400 μm . An illustration and photograph of the top-contact OTFT structure are shown in Fig. 2 (top). OTFTs thus prepared were transferred into the electrical measurement chamber for transistor analysis by means of a vacuum transfer system to avoid exposure to air. Electrical measurements were performed in vacuum of 10^{-5} Torr at a variable temperature from 50 to 310 K.

3. Results and discussion

3.1. Thermal behaviour of carriers mobilities

Fig. 2 (bottom) presents typical I_D – V_D curves of the TCDI-5C transistors at room temperature (gold electrode). A clear difference in the threshold voltages (V_t) was observed depending on electrode metals. The V_t for Au and Al electrodes were 20 and 16 V, respectively. The main reason for the lower V_t in the Al electrode device originate from its lower work function (4.3 eV for Al and 5.1 eV for Au).

We calculated the mobilities of the TCDI-5C OTFTs in the temperature range from 50 to 310 K in both devices prepared using gold or aluminium electrodes using the following equation [10,11]:

$$I_{D,\text{sat}} = \frac{W}{2L} C_{\text{ox}} \mu_{\text{sat}} (V_G - V_T)^2$$

where C_{ox} , μ_{sat} and V_T are the gate dielectric capacitance per unit area, field effect mobility at saturation regime and the threshold voltage, respectively. Then we prepared the Arrhenius plots of the carrier mobilities of the OTFTs which are shown in Fig. 3. These plots can be divided into two ranges: less temperature dependent range from 50 to 150 K and thermal activation temperature range from 150 to 310 K. Below 150 K, it can be regarded that the carriers are trapped at the defects and temperature is not high enough to activate these trapped carriers to conduction. This is a property of the TCDI film and is not related to the metal used to prepare the electrodes.

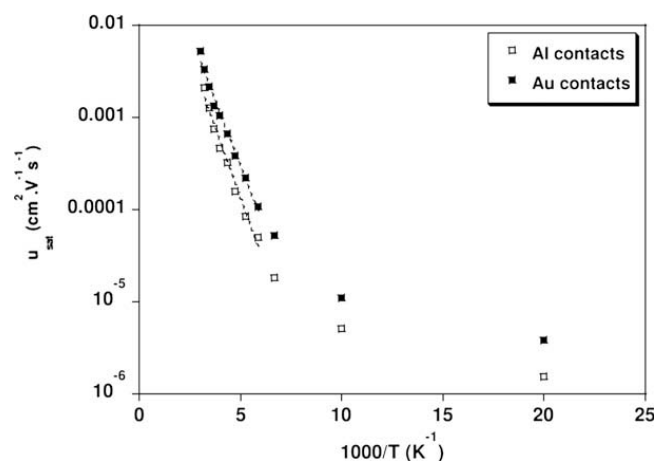


Fig. 3. Arrhenius plot of the carrier mobilities of the TCDI-5C OFETs with gold and aluminium contacts.

A clear difference depending on the electrode material was observed in the temperature range above 170 K. To interpret this observation, we referred to the multiple trapping and release model (MTR). It supposes that charge transport in the semiconductor is ruled by charges trapping into localized states in the forbidden gap followed by thermal release [8,12]. Thus we fitted the Arrhenius plots using next equation:

$$\mu = \mu_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right)$$

where μ , k_B and E_a are carrier mobility, the Boltzmann constant and the activation energy, respectively. The activation energies were determined to be 130 and 85 meV for Au and Al contacts, respectively.

3.2. Discussion

Two distinct factors –trapping at the interface and energy mismatch between work function and LUMO– are probably contributing to the difference in the activation energy. In the following sections, we discuss respective factors.

3.2.1. Trapped carriers

To explain the difference between the values of the activation energies, we first evaluated carrier traps. In Fig. 4, both OTFTs exhibited positive threshold voltage shifts with decreasing temperature. Indeed at lower temperature there is less thermal energy available to activate trapped carriers into delocalized states. Thus more carriers remain trapped and screen the gate field. Therefore, OTFTs required a greater gate voltage to enable conduction [7,13]. The shifts in the threshold voltage ΔV were 23 V for the Au contacts and 15 V for the Al contacts. The number of trapped carriers can be estimated using the following equation with the elementary charge e [7,13]:

$$N_t = \frac{\Delta V C_{\text{ox}}}{e}$$

In the case of gold electrodes, N_t is about 2.4×10^{12} carriers/cm² while the corresponding value for the aluminium electrodes is 1.9×10^{12} carriers/cm². These values seem to

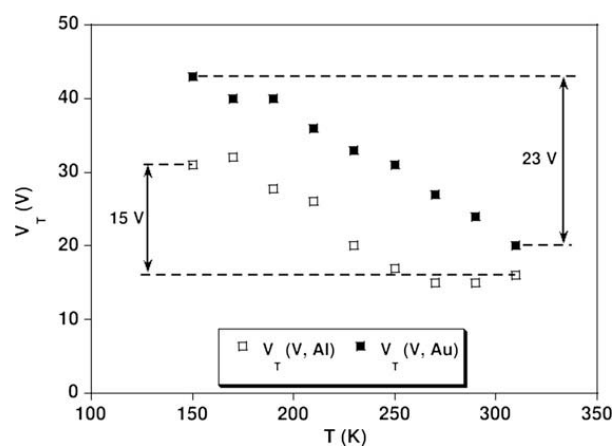


Fig. 4. Evolution of the threshold voltage versus the temperature.

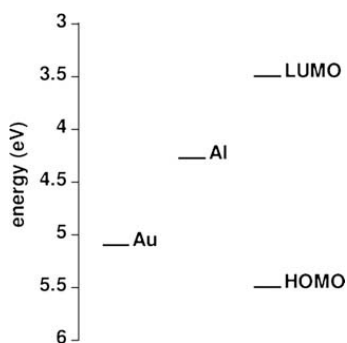


Fig. 5. Energy diagram of HOMO/LUMO levels of TTCDI-5C molecules and work function of gold and aluminium.

be quite high when compared with the molecular density of TTCDI thin films which is typically in the range of 10^{14} molecules/cm². However N_t is a total summation of carriers including those trapped at the insulator/organic and the metal/organic interfaces, as well as those fixed in the insulator and organic films. Among these trapped carriers, the observed difference in N_t for the respective electrode metals can be ascribed to the carriers trapped at the metal/organic interfaces. This means that the activation energies should be determined by taking into account the carrier transfer at the metal/TTCDI interface. Here we note that the threshold voltage of the OTFT with Al electrodes remained lower than that with gold electrodes. This gap is linked to the defects at the metal/organic layer interface in addition to the relative work function of the metals. Regarding the defects, it should be mentioned that Al was deposited using a cooled e-beam evaporator while gold was deposited using a heated crucible so that the substrate temperature for the case during gold deposition was slightly higher possibly generating defects and increasing the numbers of trapped carriers at the Au/TTCDI interface.

3.2.2. HOMO/LUMO levels and metals work functions

With respect to the work functions of the electrode metals, we examined the energy-level diagram involving HOMO/LUMO levels and work functions of the electrode metals as shown in Fig. 5. In passing from gold to aluminium, the difference in energy between work function and the LUMO level of TTCDI-5C molecules is reduced. Consequently injection of electrons into the LUMO, as well as into the defects states, becomes easier causing a decrease in the energy for activating the charges into the organic layer. This explains the difference between the activation energies (E_a) of the different metal electrodes. Also, the mismatch between the Al work function and the LUMO is still around 0.78 eV according to our diagram so that this

barrier should affect the charges injection. This point has been raised previously and it has been proposed that the presence of an interfacial electric dipole layer lowers the barrier to electron injection and the apparent metal work function can vary by up to 1 eV [14–16].

4. Conclusion

In summary we have designed OTFTs based on TTCDI-5C which operated as n-channel transistors. Two kinds of transistors were prepared containing gold or aluminium electrodes. Dependences of the carriers mobility and threshold voltage on temperature were investigated. Two different behaviours were observed for carrier transport: a temperature independent behaviour below 170 K and a thermally activated one at higher temperature. Activation energies were calculated from the temperature dependence of the carrier mobility. Those were 85 meV for aluminium contacts and 130 meV for gold contacts. The difference in activation energies can be explained by the energy matching mainly between work function of electrodes metals and the LUMO level of the TTCDI-5C molecules. Additionally, defects and dipoles produced at the metal/molecule interface also influence carrier transport. These experimental results emphasize the importance of optimizing the energy levels of molecules with work functions of the metal electrodes, as well as the interface formation techniques.

References

- [1] C.D. Dimitrakopoulos, P.R.L. Malenfant, *Adv. Mater.* 14 (2002) 99.
- [2] G. Horowitz, *J. Mater. Res.* 19 (2004) 1946.
- [3] T.W. Kelley, P.F. Baude, C. Gerlach, D.E. Ender, D. Muires, M.A. Haase, D.E. Voge, S.D. Theiss, *Chem. Mater.* 16 (2004) 4413.
- [4] V. Podzorov, S.E. Sysoev, E. Loginova, V.M. Pudalov, M.E. Gershenson, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 3504.
- [5] H. Sirringhaus, R.H. Friend, X.C. Li, S.C. Moratti, A.B. Holmes, N. Feeder, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 3871.
- [6] D. Knipp, R.A. Street, B. Krusor, R. Apte, J. Ho, *J. Non-Cryst. Solids* 299 (2002) 1042.
- [7] R.J. Chesterfield, J.C. McKeen, C.R. Newman, P.C. Ewbank, D.A. da Silva Filho, J.-L. Bredas, L.L. Miller, K.R. Mann, C.D. Frisbie, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 19281.
- [8] R.J. Chesterfield, J.C. McKeen, C.R. Newman, C.D. Frisbie, P.C. Ewbank, K.R. Mann, L.L. Miller, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 6396.
- [9] M. Petit, R. Hayakawa, Y. Shirai, Y. Wakayama, J.P. Hill, K. Ariga, T. Chikyow, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 163301.
- [10] C.R. Newman, C.D. Frisbie, D.A. da Silva Filho, J.-L. Bredas, P.C. Ewbank, K.R. Mann, *Chem. Mater.* 16 (2004) 4436.
- [11] G. Horowitz, *Adv. Mater.* 10 (1998) 365.
- [12] G. Horowitz, M.E. Hajlaoui, R. Hajlaoui, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 4458.
- [13] G. Horowitz, P. Delannoy, *J. Appl. Phys.* 70 (1991) 469.
- [14] I.H. Campbell, J.D. Kress, R.L. Martin, D.L. Smith, N.N. Barashkov, J.P. Ferraris, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 3528.
- [15] I.G. Hill, A. Rajagopal, A. Kahn, Y. Hu, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 662.
- [16] L.-L. Chua, J. Zaumseil, J.-F. Chang, E.C.-W. Ou, P.K.-H. Ho, H. Sirringhaus, R.H. Friend, *Nature* 434 (2005) 194.

3.4 L'interface semiconducteur/semiconducteur : vers des composants électroniques organiques à fonctionnalités innovantes

Hormis les composants électroniques « classiques » tels les OTFT et les OLED, des composants organiques plus exotiques ont été développés ou sont en phase de développement. Parmi ceux-ci nous pouvons citer à titre d'exemples des dispositifs à injection de spin à base de graphène [37], des dispositifs démontrant des effets de magnétorésistance géante [38] ou encore des thyristors [39]. Ces composants requièrent souvent des multicouches de semiconducteurs organiques.

3.4.1 Description de l'interface [10, 11] :

Les interfaces entre les molécules organiques (interfaces organique/organique) partagent des points communs avec les interfaces molécules organiques / métal tout en ayant également leur propres spécificités. Contrairement aux interfaces entre semiconducteurs inorganiques où des liaisons covalentes ou ioniques entrent en jeu, les interfaces organique/organique sont gouvernées par des liaisons faibles de types Van der Waals et des répulsions stériques. Jusqu'à présent, aucun phénomène d'interdiffusion ou d'interactions chimiques fortes n'a été rapporté dans la littérature à ma connaissance, les fonctions d'ondes des molécules ne s'étendant généralement que sur les premières molécules voisines. Les propriétés de l'interface vont donc dépendre à la fois de la nature chimique des éléments qui la composent mais également du procédé de fabrication utilisé pour fabriquer celle-ci. Généralement la structure de bande peut donc se construire en alignant les niveaux du vide. Des dipôles interfaciaux peuvent néanmoins exister dans le cas des interfaces organique/organique. Ils peuvent être responsable d'un décalage dans l'alignement des niveaux du vide ou d'une courbure de la structure de bandes. La courbure de la structure de bande à cette interface peut également être due à l'accumulation des charges, ce qui peut parfois augmenter la mobilité à l'interface. La zone d'accumulation ou l'extension spatiale de la courbure de bande sont généralement faibles, de l'ordre de la dizaine de nanomètre [40].

3.4.2 Résumé des travaux : de la croissance d'hétérostructures organiques aux OTFT pilotés par la lumière.

Les travaux présentés jusqu'ici ont porté sur le dépôt de films minces de type *p* ou de type *n*. Les bons résultats précédents obtenus tant au niveau structural qu'électrique nous ont permis de valider les étapes successives de fabrication des OTFT. Ayant donc à disposition des semiconducteurs de type *n* et *p* et la maîtrise de leurs paramètres de dépôt, nous nous sommes tournés vers des dispositifs plus complexes.

Hétérostructures à base de quaterrylène et PTCDI-8C (article joint 5 page 47) :

En premier lieu nous voulions explorer la possibilité de construire un empilement alterné (super-réseau) de couches monomoléculaires de type *n* et *p* (thèse de Nobuya Hiroshiba, article 5 page 47). Nous avons sélectionné les deux molécules suivantes pour démontrer la faisabilité d'une telle hétérostructure : le quaterrylène de type *p* et le PTCDI-8C de type *n*. L'hétérostructure est représentée figure 3.13 a).

Les mesures de réflectivité des rayons X (XRR) ont révélé que les couches de PTCDI-8C avaient une épaisseur de 1,2 nm pour la première monocouche en contact avec le substrat de SiO₂ et de 1,8 nm pour les couches ultérieures déposées sur les molécules de quaterrylène (fig.3.13 b)). Cependant lors des études sur le dépôt des monocouches de PTCDI-8C seules, celles-ci avaient une épaisseur de 2,3 nm correspondant aux molécules « debout » sur leur chaîne alkyle, leur corps aromatique perpendiculaire à la surface du substrat. Les épaisseurs moindres de 1,2 et 1,8

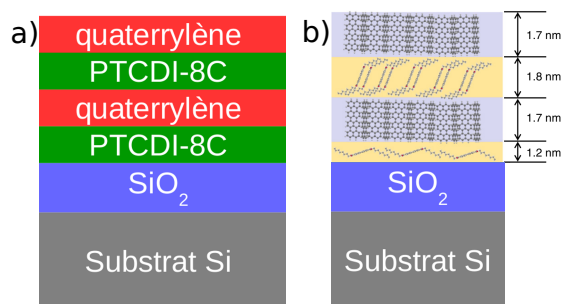


FIGURE 3.13 – a) Schéma de l'empilement des couches successives de PTCDI-8C et quaterrylène. b) Structure réelle de l'hétérostructure avec les épaisseurs des couches organiques déterminées par XRR.

nm observées pour les hétérostructures correspondent aux molécules de PTCDI-8C « couchées ». L'état des molécules de PTCDI-8C dressées sur leur chaîne alkyle n'est donc pas stable. Cette instabilité a été confirmée en effectuant des mesures d'épaisseur à deux mois d'intervalle sur une couche de PTCDI-8C déposée sur SiO₂ : l'épaisseur de 2,3 nm mesurée juste après le dépôt diminue à 1,8 nm deux mois plus tard.

Les travaux menés dans la suite de la thèse de Hiroshiba-san ont permis de contourner ce problème d'instabilité en déposant d'abord la couche de quaterrylène puis ensuite la couche de PTCDI-8C [41, 42]. Dans cette configuration précise, les molécules de PTCDI-8C restent debout. Les caractérisations électriques d'un OTFT constitué de deux monocouches de quaterrylène surmontées de deux couches de PTCDI-8C montrent un comportement de transistor ambipolaire [43] en accord avec la présence simultanée d'un canal de type *p* (quaterrylène) et de type *n* (PTCDI-8C). Les mesures XPS ne montrent pas de décalage dans l'alignement des niveaux du vide ni la présence d'états d'interface à l'interface organique/organique, ce qui est cohérent avec des couches de molécules ayant chacune le corps aromatique perpendiculaire à la surface : le recouvrement des orbitales d'une couche à l'autre est minime, rendant le transfert de charges inter-couche très improbable. Ce n'est pas le cas des premières interfaces (PTCDI-8C déposé en premier suivi du quaterrylène) où les caractérisations électriques font état de la présence d'états d'interface entre le PTCDI-8C et le quaterrylène. L'injection des charges s'en trouve modifiée : les états d'interface sont d'abord remplis avant la conduction proprement dite, la tension seuil V_{th} augmente alors [44].

OTFT pilotés par la lumière : l'ingénierie des interfaces (article joint 6 page 53).

L'un des intérêts majeurs des semiconducteurs organiques est leur capacité à interagir avec la lumière. Les premières tentatives de dispositifs organiques électroluminescents datent des années 1960, à mettre en perspective avec la naissance du premier transistor en 1947 dans les laboratoires de Bell : il a été vite évident d'utiliser les composés organiques pour manipuler la lumière et fabriquer des composants optoélectroniques : capteurs, mémoires, transistors optiques, etc. Certaines molécules organiques sont dites photochromes : selon la lumière les irradiant, elles changent d'état mais de façon réversible. Ces changements sont structuraux et électroniques (cf. fig.3.14).

La conduction électrique dans un film mince constitué de telles molécules va souvent se caractériser par un état « ON » de conductivité élevée et un état « OFF » de faible conductivité. Une lumière de longueur d'onde donnée déclenche la modification de la molécule donc le changement de conductivité. L'irradiation du film par une autre longueur d'onde déclenche la réaction inverse et la molécule retourne dans son état initial. Certaines molécules photochromes sont de plus suffisamment stables thermiquement pour conserver leur état métastable pendant un temps assez long pour que leur utilisation dans des composants électroniques soit tout à fait envisageable.

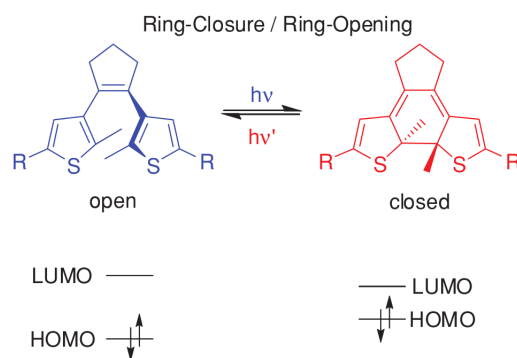


FIGURE 3.14 – Schéma de principe d'une molécule photochromique avec un basculement entre deux états « cycle aromatique ouvert » (OFF) et « cycle aromatique fermé » (ON). La modification du diagramme énergétique est également représentée. (d'après [45])

Nous sommes donc en présence de systèmes à deux états : des interrupteurs optiques (photo-switch). Nous pouvons citer les familles des diaryléthènes ou des spiropyranes comme exemple de molécules photochromiques pouvant servir à la fabrication de composants optoélectroniques. Il est possible d'envisager plusieurs types d'opto-OTFT pilotables électriquement et optiquement :

- ❑ des OTFT avec des molécules photochromes incorporées dans le canal. La mobilité des porteurs de charge est directement affectée par les photochromes.
- ❑ des OTFT avec le diélectrique composé d'un film mince de molécules photochromiques. La modification de la conductivité du canal semiconducteur se fait alors via la variation de la permittivité diélectrique résultant du changement d'état des molécules photochromes [46].
- ❑ des OTFT où le canal est constitué de molécules à la fois photochromes et semiconductrices.

L'équipe de Wakayama-san s'est intéressée à cette troisième possibilité en utilisant une molécule photochrome de la famille des diaryléthènes, le 1,2-bis(2-méthyl-5-(4-biphenyl)-3-thienyl) hexa-fluorocyclopentène (fig.3.15 a)). Dans la suite du texte le nom de cette molécule sera abrégé en DAE.

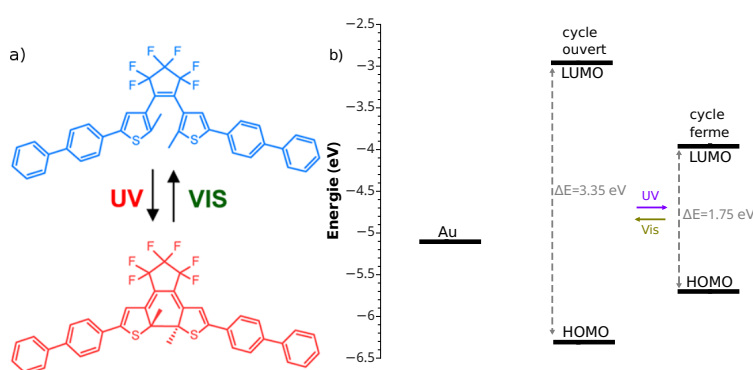


FIGURE 3.15 – a) molécule de la famille des diaryléthènes utilisée pour fabriquer les opto-OTFT. b) diagramme énergétique de la molécule selon ses états ouvert et fermé. (d'après [47])

L'étude des propriétés électriques d'OTFT fabriqués avec le design présenté fig.3.16 a montré l'effet très significatif de l'état des molécules sur le courant de drain du transistor. En ce qui concerne le dépôt, le film de DAE est amorphe au niveau cristallin quand il est déposé sous vide sur une surface de SiO_2 et présente une rugosité de surface la plus faible ($\text{RMS} = 1,5 \text{ nm}$) lorsque la température du substrat est maintenue à 40°C lors du dépôt. La molécule de DAE est de type *p*.

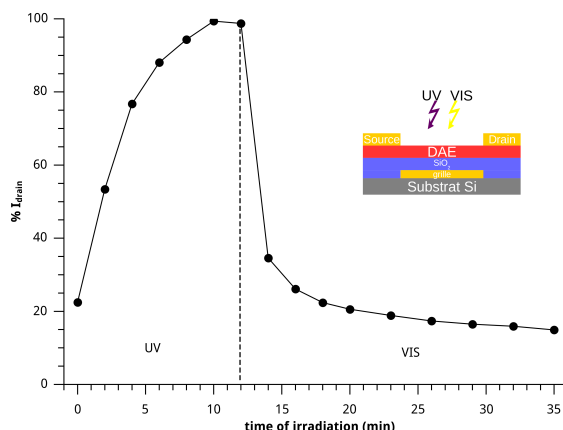


FIGURE 3.16 – Effet du temps d'exposition aux rayonnements UV et visible sur le courant de drain dans un OTFT avec un canal en DAE. Insert : schéma des OTFT à base de DAE.

Plus le temps d'irradiation UV augmente, plus le nombre de molécules de DAE en configuration cycle fermé est important, et plus le courant de drain augmente. Sous lumière visible, le phénomène inverse se produit. Deux raisons principales peuvent expliquer cet effet sur le courant de drain. Premièrement le passage de l'état cycle ouvert à l'état cycle fermé modifie la barrière d'injection des porteurs de charge dans le canal semiconducteur comme le montre la figure 3.15b). La barrière d'injection avec l'or sera plus grande lorsque l'isomère « cycle ouvert » sera majoritaire. La seconde raison concerne la modification du système des électrons π -conjugués. Lorsque la molécule est dans l'état « cycle fermé », les électrons sont délocalisés sur l'ensemble du squelette de la molécule alors que sur l'isomère « cycle ouvert », le système d'électrons conjugués est réparti sur les deux moitiés de la molécule. Le passage d'un isomère à l'autre modifie le recouvrement des orbitales moléculaires et donc influence le transport des charges.

Si l'effet de l'irradiation sur les propriétés électriques est très clair, les propriétés électriques mêmes de ce transistor sont décevantes : la mobilité des porteurs est de l'ordre de 10^{-6} - 10^{-5} $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, la tension seuil V_{th} est autour de -60 V et le rapport ON/OFF est de l'ordre de 100. Nous avons donc essayé d'améliorer ces propriétés en nous concentrant sur les différentes interfaces diélectrique/organique, organique/organique et organique/métal. Notre choix a été d'intercaler une couche de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) entre le SiO_2 et le film de DAE et une couche de sextiophène (6T, fig.3.17 gauche) entre le film et les contacts d'or de la source et du drain (fig.3.17 droite).

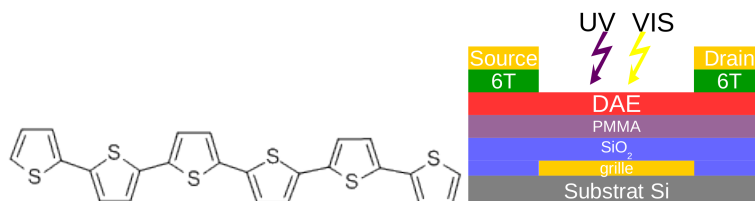


FIGURE 3.17 – (gauche) Molécule de sextiophène, (droite) OTFT amélioré avec un canal constitué d'un film photochromique de DAE et des films intercalaires de PMMA et 6T

Ce transistor « amélioré » présente cette fois des grandeurs électriques beaucoup plus intéressantes, notamment concernant V_{th} qui devient inférieure à 10 V et le rapport ON/OFF qui est autour de 10^3 . De plus ces caractéristiques sont relativement stables sur un certain nombre de cycles d'irradiations UV-Visible. Nous avons expliqué ces améliorations par plusieurs considérations. Le film intercalaire de 6T entre l'or et le film mince de DAE adapte l'interface organique/métal en insérant un niveau énergétique intermédiaire entre la HOMO du film de DAE et

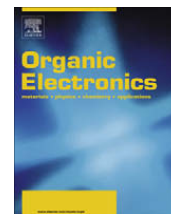
le travail de sortie de l'or : le niveau HOMO de 6T à -5.2 eV est entre le travail de sortie de l'or et le niveau HOMO de DAE. L'injection de porteurs de l'or vers le DAE est ainsi facilitée. Il est également possible que l'effet des dipôles interfaciaux à l'interface métal/6T soit plus favorable à l'injection des trous que dans le cas de l'interface métal/DAE, ou que des phénomènes de transfert de charges aient lieu avec l'électrode métallique. Le rôle du PMMA a été mis en évidence en comparant des transistors avec et sans cette couche. Les OTFT sans PMMA présentaient des valeurs de V_{th} élevées et augmentant au fur et à mesure des cycles d'irradiation. Nous pensons donc que le PMMA prévient la formation de pièges à l'interface avec le SiO_2 sous l'effet du rayonnement UV. Le film de polymère peut notamment empêcher la formation de groupements hydroxyles jouant le rôle de pièges.

3.4.3 Article 5 : « Growth and structural characterization of molecular superlattice of quaterylene and N,N'-dioctyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide » (Org. Elec. 2009, 10, 1032–1036)



Contents lists available at ScienceDirect

Organic Electronics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/orgel

Letter

Growth and structural characterization of molecular superlattice of quaterylene and *N,N'*-dioctyl-3,4,9,10-perylenedicarboximideNobuya Hiroshiba^{a,b}, Ryoma Hayakawa^a, Matthieu Petit^a, Toyohiro Chikyow^a, Kiyoto Matsuishi^b, Yutaka Wakayama^{a,*}^a Advanced Electronic Materials Center, National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba 305-0044, Japan^b Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennoudai, Tsukuba 305-8573, Japan

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 March 2009

Received in revised form 7 May 2009

Accepted 11 May 2009

Available online 18 May 2009

PACS:

61.05.cm

68.35.bm

68.35.Ct

68.60.Dv

68.65.Cd

Keywords:

Organic semiconductor

Superlattice

X-ray reflectometry

Ultra-slow deposition

ABSTRACT

A molecular superlattice consisting of alternate layers of *N,N'*-dioctyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide (PTCDI-C₈) and quaterylene was prepared by using an ultra-slow deposition technique. Film growth under equilibrium conditions with precise optimization of the substrate temperature enabled the layer-by-layer stacking of hetero-molecules at a single-layer level. The morphology of the films and the orientation of the molecules in each layer were analyzed by atomic force microscopy (AFM) and an X-ray reflection (XRR) technique.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

The main purpose of this study is to establish a fine process for growing a molecular superlattice, where hetero-molecular layers are deposited alternately in monolayer level. Organic thin-film devices have recently been used in commercial applications, such as organic field-effect transistors, organic light emitting diodes and organic solar cells [1]. In addition to these conventional devices, organic devices based on new concepts have been reported, e.g., spin injection devices [2], magnetoresistance devices [3] and thyristors [4]. These unique characteristics require delicate arrangements of multiple molecules. A typical example can be seen in a strongly correlated system of organic materi-

als. Non-linear conduction and/or superconductivity are induced by a charge transfer between molecules that are aligned in a low-dimensional superlattice [4,5]. In this respect, a molecular superlattice has great potential for providing innovative functionalities. This makes it essential to establish a fine process for growing a molecular superlattice at a monolayer level.

In this work, we studied the growth and structural characterization of a molecular superlattice of PTCDI-C₈ and quaterylene. The molecules, which function respectively as *n*-type and *p*-type organic semiconductors, were deposited alternately by an ultra-slow deposition process called the hot-wall technique. This technique is described in detail elsewhere [6–8]. An advantage of our technique is that the molecular layers are grown under near thermal

* Corresponding author. Tel.: +81 29 860 4403; fax: +81 29 860 4916.
E-mail address: Wakayama.yutaka@nims.go.jp (Y. Wakayama).

equilibrium conditions, and so, in contrast to previous studies, precise thin film growth is possible at a monolayer level [9–14]. As a result, *p*–*n* junctions can be formed on a single molecular scale and charge transfer between adjacent molecules can be expected.

Molecular superlattices were fabricated on Si substrates with thermally oxidized surface layers (SiO₂) in a high vacuum ($\sim 10^{-6}$ Pa). The deposition rates were less than 0.03 molecular layers (MLs) per min. Atomic force microscopy (AFM) images (SII SPI-4000, dynamic force mode) and X-ray reflection (XRR) spectra (Bruker AXS, D8 Discover, Cu K α ; $\lambda = 0.154$ nm) [15,16] were obtained from various films grown at different substrate temperatures with a view to optimizing the growth conditions and examining the morphology, thickness and molecular orientation. By using XRR fitting, the layer densities were estimated to be in the 1.3–1.5 g/cm³ range, which is comparable to the values reported in previous studies [17,18].

First, we verified the growth of the first PTCDI-C₈ monolayer on the SiO₂ surface. The molecular structure is shown in Fig. 1a. Fig. 1b shows the XRR spectrum of the PTCDI-C₈ monolayer grown at an optimized substrate temperature of 140 °C [8]. The measurement was carried out immediately after the deposition. The thickness was estimated to be 2.7 nm (± 0.1 nm) from the fitting curve, indicating that the long axis of the molecule (2.97 nm) was oriented vertically to the surface normal with a small tilting angle [8,17,18]. A schematic illustration is shown in the inset of Fig. 1b. Fig. 1c is an AFM image of PTCDI-C₈ (0.6 ML), which clearly shows two-dimensional growth with flat terraces. The surface profile of the AFM images (a typical profile is shown in the inset) revealed that the terraces had an average height of 2.2 nm, which is smaller than that estimated with XRR, and involved a certain fluctuation of about ± 0.2 nm. We found that the thickness (height) had a tendency to decrease with time. For example, the reduction in thickness to approximately 1.8 nm (± 0.2 nm) was confirmed by XRR and AFM 2 months after the deposition (not shown here). These results imply that the PTCDI-C₈ monolayer on the SiO₂ is unstable and the molecular orientation inclines gradually.

Next, we examined the surface morphologies, thickness and molecular orientation of quaterylene/PTCDI-C₈ double layers (see Fig. 2a). The AFM images in Fig. 2b–d shows the surface morphologies of the quaterylene layers deposited on the underlying PTCDI-C₈ monolayer. A clear dependence on the substrate temperature was observed. Quaterylene layers tended to grow in a three-dimensional manner below 150 °C. Meanwhile, the substrate temperature at 160 °C produced 2D layers at the monolayer level. As a result, a well-defined quaterylene/PTCDI-C₈ bilayer was formed. The surface profile shown in the inset proves that the quaterylene molecules have an upright orientation, i.e., the long axis of the molecule (1.8 nm) is perpendicular to the SiO₂ surface normal.

To examine the total thickness of the quaterylene/PTCDI-C₈ bilayer, the XRR spectrum was measured as shown in Fig. 3a. It should be noted that the total thickness estimated with the XRR measurement was only 3.0 nm, which was less than the sum for the two molecules (2.8 + 1.8 nm). We speculate that the reduction in the total thickness can be attributed to the instability of the PTCDI-C₈ layer as already mentioned. The orientation of the PTCDI-C₈ layer changed during the quaterylene deposition presumably as a result of heating the substrate. To confirm this presumption, we investigated the effect of temperature on the PTCDI-C₈ orientation by thermally treating a PTCDI-C₈ single layer on SiO₂ at 160 °C for 3 h after the deposition. The XRR spectrum in Fig. 3b reveals that the thickness was reduced to 1.2 nm. This result means that the thermal treatment caused the molecules to lie flat as shown in the inset. Based on these analyses, we concluded that the quaterylene/PTCDI-C₈ bilayer consisted of a vertically orientated quaterylene layer (1.8 nm) on a prostrate PTCDI-C₈ layer (1.2 nm), which yielded a total thickness of 3.0 nm.

Subsequent layers were deposited and the molecular orientations of each layer were examined. The substrate temperatures were optimized to 160 °C for all the upper layers (2nd–4th layers), in a similar way to that shown in Fig. 2. AFM images were obtained to confirm the surface flatness as shown on the right in Fig. 4a. The XRR spectra

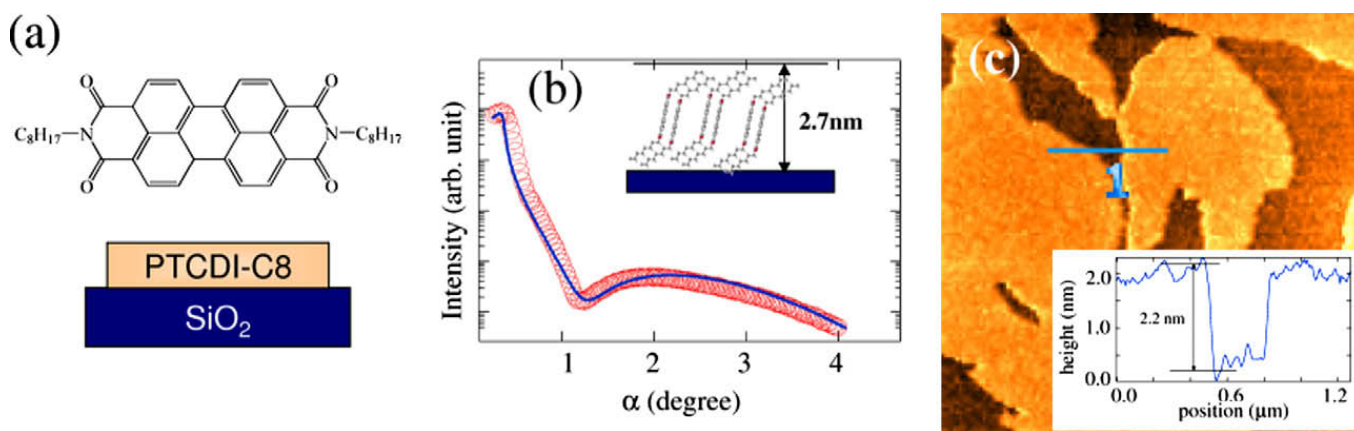


Fig. 1. (a) Chemical structure of PTCDI-C₈ molecule. (b) XRR spectrum of PTCDI-C₈ monolayer. The experimental result (red circles) and fitted line (blue line) revealed a layer thickness of 2.8 nm. The molecular orientation is shown in the inset. (c) $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ AFM image of 0.6 ML PTCDI-C₈. The surface profile shows the PTCDI-C₈ layer is 2.2 nm thick, suggesting the layer undergoes a gradual change in orientation. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

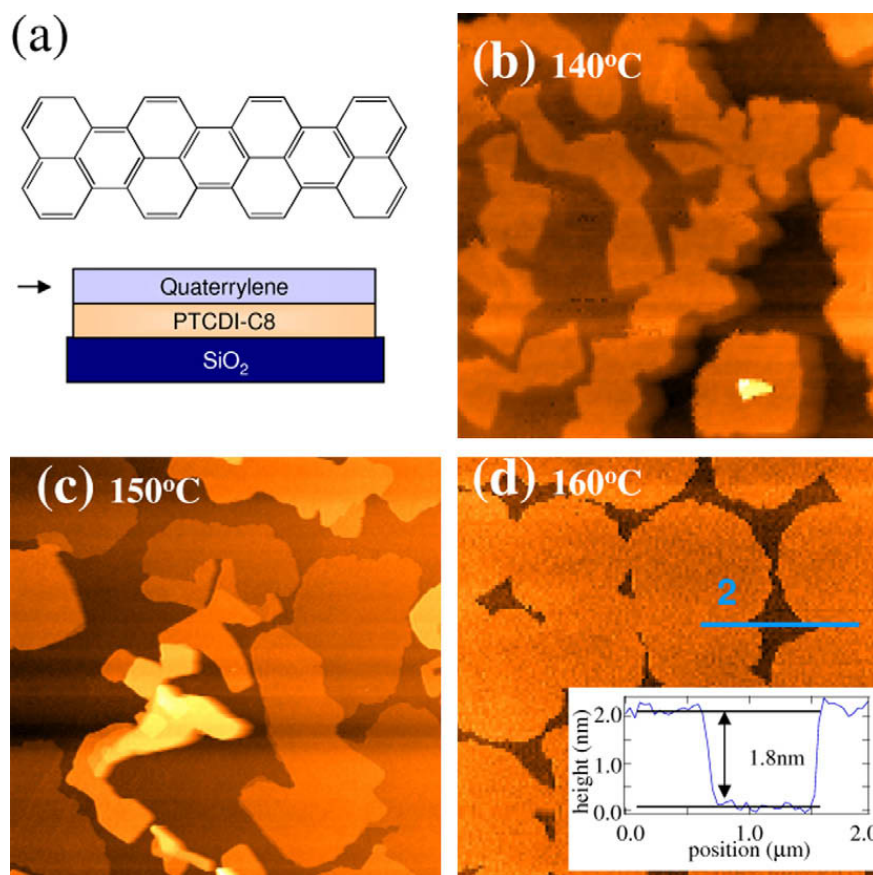


Fig. 2. (a) Chemical structure of quaterylene molecule. (b–d) $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ AFM images of quaterylene layers grown on the PTCDI-C₈ monolayer at various substrate temperatures. The optimum substrate temperature for growing a 2D layer was 160 °C.

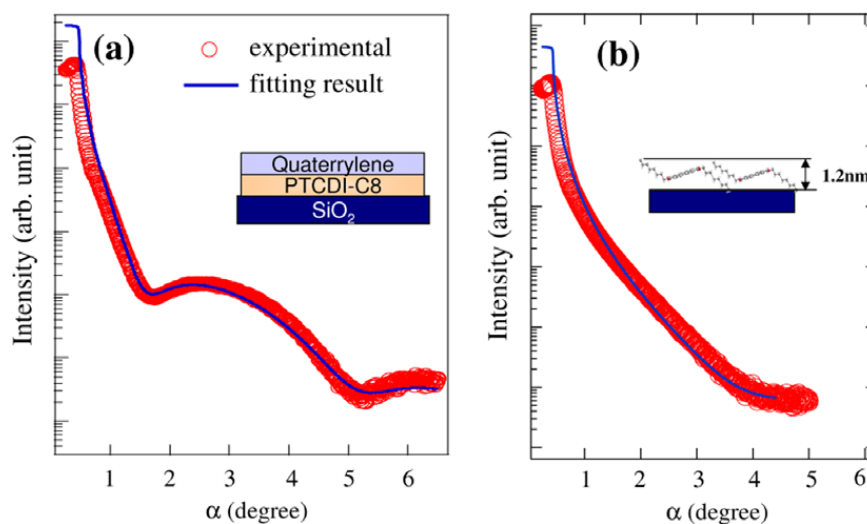


Fig. 3. (a) XRR spectrum of a PTCDI-C₈/quaterylene double layer. The experimental result (red circles) and fitted line (blue line) revealed a total thickness of 3.0 nm. (b) XRR spectrum of the PTCDI-C₈ monolayer after thermal treatment, which indicates a change in molecular orientation (see Fig. 1b). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

in Fig. 4b were measured from thus prepared PTCDI-C₈/quaterylene multiple layers. The fitted pattern revealed the thicknesses of the respective layers as shown in Fig. 4b. The quaterylene layers (2nd and 4th layers) were very stable with a constant thickness of 1.7 nm, which is almost the same as that of the upright orientation. On

the other hand, the thickness of the PTCDI-C₈ layer (3rd layer) sandwiched between quaterlenes exhibited a certain variation: 2.3 nm for as-deposited and 1.8 nm after the 4th layer deposition. This variation in thickness resulted from the instability of the PTCDI-C₈ layer and the thermal effect that occurred during the deposition of the other layers

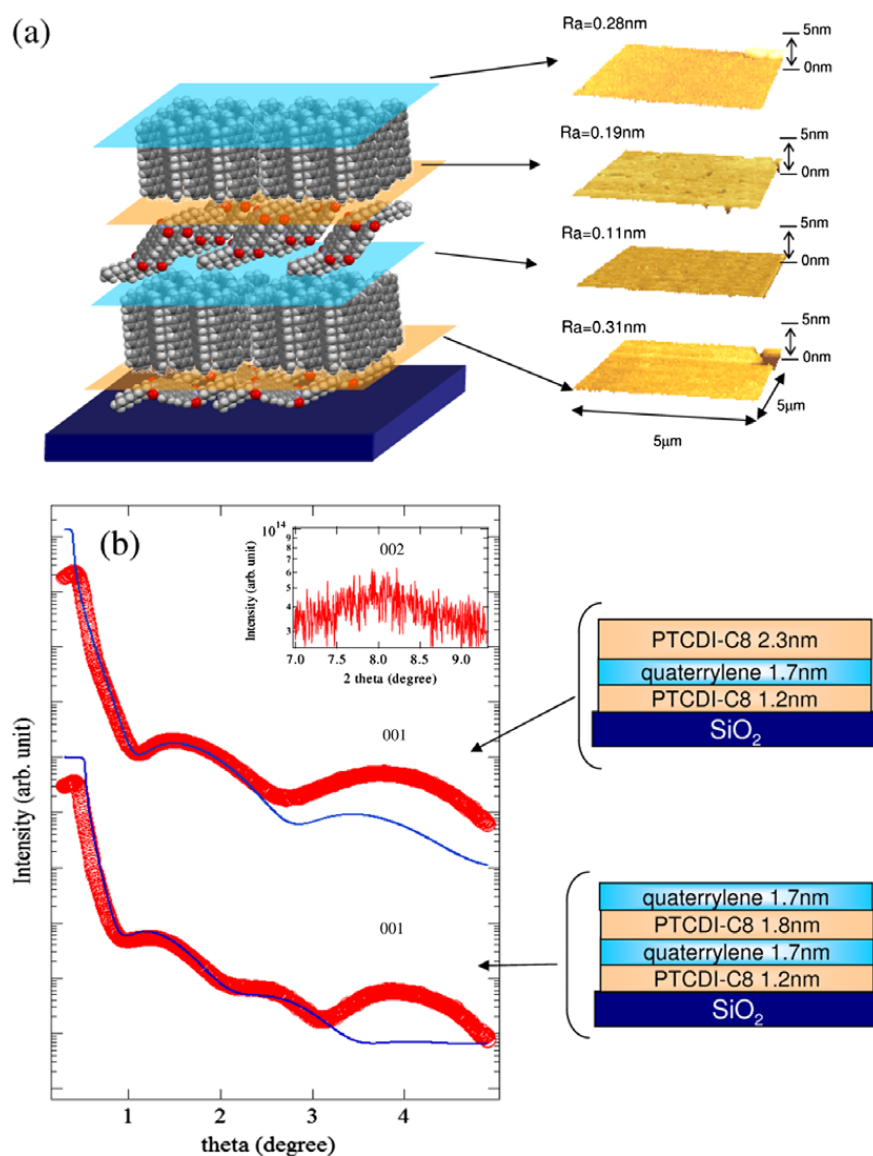


Fig. 4. (a) Illustration of PTCDI-C₈/quaterylene superlattice and AFM images of respective layers. The flat surfaces of each layer confirm well-defined 2D growth. (b) XRR spectra of PTCDI-C₈/quaterylene superlattice. The film constitution and the thicknesses of each layer are shown in the illustration. The disagreement between the experimental results (red circles) and fitted lines (blue lines) around 4 degrees is attributed to the diffraction peak from the (0 0 1) lattice plane. The peak from the (0 0 2) plane observed around 8 degrees is shown in the inset as a reference. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

as discussed for the first PTCDI-C₈ layer. In the XRR spectra, we observed a disagreement between the experimental data and the fitted patterns of around 4 degrees. This is accounted for by the fact that the diffraction peak from the (0 0 1) lattice plane of PTCDI-C₈ and quaterylene layers overlapped the reflection patterns. To illustrate this effect, the diffraction peak from the (0 0 2) plane observed around 8 degrees is shown in the inset.

In summary, we produced a molecular superlattice of quaterylene/PTCDI-C₈ using a fine process, where we precisely optimized the deposition conditions for 2D layer growth. The morphologies and molecular orientations in each layer were clarified by AFM and XRR. As a result, the molecular superlattice was found to consist of inclined PTCDI-C₈ and upright quaterylene layers. The molecules in this study function as *n*- and *p*-type semiconductors,

respectively [19,20]. Therefore, this successful layer by layer growth of a molecular superlattice, which has offsets at the HOMO–LUMO energy levels, opens up the possibility of carrier transfer and carrier confinement in a similar manner to that observed with conventional inorganic semiconductors.

References

- [1] M. Ichimura, S.H. Noh, T. Ishibashi, N. Ueda, S. Tamura, SPIE Proc. 5937 (2005) 593703.
- [2] M. Ohishi, M. Shiraishi, R. Nouchi, T. Nozaki, T. Shinjo, Y. Suzuki, Jpn. J. Appl. Phys. 46 (2007) L605.
- [3] S. Sakai, K. Yakushiji, S. Mitani, K. Takanashi, H. Naramoto, P.V. Avramov, K. Narumi, V. Lavrentiev, Y. Maeda, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 113118.
- [4] F. Sawano, I. Terasaki, H. Mori, T. Mori, M. Watanabe, N. Ikeda, Y. Nogami, Y. Noda, Nature 437 (2005) 522.

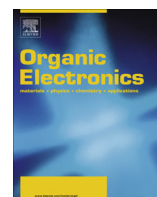
- [5] N. Toyota, M. Lang, J. Müller, *Low-Dimensional Molecular Metals*, Springer Series in Solid-State Sciences, vol. 154, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2007.
- [6] H. Sasaki, Y. Wakayama, T. Chikyow, E. Barrena, H. Dosch, K. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 081907.
- [7] R. Hayakawa, M. Petit, Y. Wakayama, T. Chikyow, *Org. Electron.* 8 (2007) 631.
- [8] M. Petit, R. Hayakawa, Y. Wakayama, T. Chikyow, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 12747.
- [9] F.F. So, S.R. Forrest, Y.Q. Shi, W.H. Steier, *Appl. Phys. Lett.* 56 (1990) 674.
- [10] A. Ishitani, T. Nonaka, *Surf. Interface Anal.* 21 (1994) 356.
- [11] E. Kuwahara, H. Kusai, T. Nagano, T. Takayanagi, Y. Kubozono, *Chem. Phys. Lett.* 413 (2005) 379.
- [12] T. Schmitz-Hübsch, F. Sellam, R. Staub, M. Törker, T. Fritz, C.h. Kübel, K. Müllen, K. Leo, *Surf. Sci.* 445 (2000) 358.
- [13] F. Sellam, T. Schmitz-Hübsch, M. Toerker, S. Mannsfeld, H. Proehl, T. Fritz, K. Leo, C. Simpson, K. Müllen, *Surf. Sci.* 478 (2001) 113.
- [14] T. Dienel, C. Loppacher, S.C.B. Mannsfeld, R. Forker, T. Fritz, *Adv. Mater.* 20 (2008) 959.
- [15] V. Holy, J. Kubena, I. Ohlidal, K. Lischka, W. Plotz, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 15896.
- [16] XRR simulations and fitting were calculated by using DIFFRAC^{plus} LEPTOS software (Bruker AXS).
- [17] A.L. Briseno, S.C.B. Mannsfeld, C. Reese, J.M. Hancock, Y. Xiong, S.A. Jenekhe, Z. Bao, Y. Xia, *Nano Lett.* 7 (2007) 2847.
- [18] T.N. Krauss, E. Barrena, X.N. Zhang, D.G. de Oteyza, J. Major, V. Dehm, F. Würthner, L.P. Cavalcanti, H. Dosch, *Langmuir* 24 (2008) 12742.
- [19] Reid J. Chesterfield, John C. McKeen, Christopher R. Newman, Paul C. Ewbank, Demtrio A. da Silva Filho, Jean-Luc Brdas, Larry L. Miller, Kent R. Mann, C. Daniel Frisbie, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 19281.
- [20] Ryoma Hayakawa, Matthieu Petit, Yutaka Wakayama, Toyohiro Chikyow, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 18703.

3.4.4 Article 6 : « Interface engineering for improving optical switching in a diarylethene-channel transistor » (Org. Elec. 2015, 21, 149-154)



Contents lists available at ScienceDirect

Organic Electronics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/orgel

Interface engineering for improving optical switching in a diarylethene-channel transistor

Ryoma Hayakawa^a, Matthieu Petit^b, Kenji Higashiguchi^{c,d}, Kenji Matsuda^{c,*}, Toyohiro Chikyow^a, Yutaka Wakayama^{a,*}^a International Center for Materials Nanoarchitectonics (WPI-MANA), National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba 305-0044, Japan^b Aix Marseille University, CNRS, CINAM-UMR 7325, F-13288 Marseille, France^c Department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University, Katsura, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8510, Japan^d PRESTO, Japan Science and Technology Agency, Kawaguchi 332-0012, Japan

ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 December 2014

Received in revised form 18 February 2015

Accepted 7 March 2015

Available online 9 March 2015

Keywords:

Interface engineering

Optical switching

Photochromic channel layer

Thin film transistor

ABSTRACT

Photochromic diarylethene (DAE) molecules were employed as the channel layer of a field-effect transistor, where the drain current was effectively modulated by the reversible phase transition between a semiconductor (closed-ring) and an insulator (open-ring) under ultraviolet or visible light irradiation. Our goal was the further improvement of optical switching properties by interface engineering. First, we reduced the hole injection barrier by introducing an α -sexithiophene (6T) thin film at the interface between the source–drain electrodes and the DAE channel layer. As a result, the threshold voltage of the DAE-FETs was greatly reduced from -64 to -4 V. Second, we improved the optical switching performance by the surface treatment of a SiO_2 gate insulator with poly(methyl methacrylate) (PMMA). The drain current was unchanged even after 10 cycles of optical switching in contrast to the rapid degradation found with untreated DAE transistors. The combination of these improvements and interdigitated source–drain electrodes eventually resulted in a light irradiation driven on/off ratio of over 10^3 . Significantly, the light-induced on/off ratio was comparable to that driven by an electrical field, which satisfies the requirement for industrial optical applications. Our findings will provide useful ways of realizing high-performance optical switching transistors.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Organic field-effect transistors (OFETs) are key elements for developing printable and flexible electronic circuits [1–4]. In the last decade, great progress has been made as regards their performance. A carrier mobility of $0.1\text{--}16\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ has been achieved even in solution processed OFETs [5–8]. Recently, the development of optical switching OFETs with photochromic molecules, including diarylethene (DAE), azobenzene and spiropyran (SP), has attracted considerable attention with a view to providing a new direction for organic electronics [9–17]. In most cases, these photochromic molecules are doped as “photoresponsive additive parts”, but are not used directly as “transistor channels”. This is because the employed molecules are basically nonconductive. Photochromic molecules or their self-assembled monolayers (SAMs) are introduced at the interface between organic

semiconductors and gate insulator layers or doped into polymeric semiconductors to change the carrier transport through host organic semiconductors. In these devices, the drain currents through organic semiconductors have been reversibly controlled by light irradiation depending on photochromic reactions. For example, Zhang et al. introduced spiropyran (SP) SAMs at the interface between a pentacene transistor channel and a SiO_2 gate insulating layer [9]. Crivillers et al. inserted an azobenzene-SAM at the interface between source–drain (S–D) electrodes and N,N' -1H,1H-perfluorobutyl dicyanoperylenecarboxydiimide (PDIF-CN₂) to modulate the carrier injection barrier with light irradiation [10]. On the other hand, Orgiu et al. used a mixed layer consisting of diarylethene (DAE) molecules and a poly(3-hexylthiophene) (P3HT) semiconductor as a transistor channel, where the photochromic molecules worked as optically controllable dopants [14]. Although various kinds of device structures with photochromic molecules have been proposed as described here, the light-induced current modulations were relatively small (less than 500%). This is because the channel and photochromic layers are separated, and thus the photoisomerizations induce only slight

* Corresponding authors.

E-mail addresses: kmatsuda@sbchem.kyoto-u.ac.jp (K. Matsuda), WAKAYAMA.Yutaka@nims.go.jp (Y. Wakayama).

fluctuations in the carrier transport, which makes it difficult to manipulate the transistor properties effectively.

Another approach for overcoming the small modulations in the drain currents, which has rarely been attempted, is the direct use of photochromic molecules as transistor channels, that is, the photochromic molecule should be compatible with the organic semiconductor [18,19]. Arlt et al. demonstrated OFETs based on *N,N'*-diphenyl-*N,N'*-bis[4-(phenylazo)phenyl]-4,4'-diaminobiphenyl (AZOPD) thin films [18]. Although the AZOPD thin films worked as p- or n-type transistor channels, the on/off ratio obtained by light irradiation was as low as 250%. Karimi-Alavijehe et al. employed π -conjugated stilbene oligomers for the transistor channels [19]. The OFET achieved an extremely high carrier mobility of $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and a high light-induced on/off ratio of 10 ($10^3\%$) by making use of the *cis-trans* photoisomerization of the semiconducting oligomers. However, *cis-trans* photoisomerization is strongly affected by the operating temperature. The modulated drain current rapidly returned to its original value about 30 s after the incident light was turned off even at room temperature.

Among these various efforts, we have proposed utilizing DAE thin films themselves as the channel layers in OFETs (Fig. 1(a)) to realize both a large light-induced modulation in the drain current and a long retention time with a varied drain current [20]. For this purpose, we synthesized a diarylethene molecule derivative, 1,2-bis(2-methyl-5-(4-biphenyl)-3-thienyl)hexafluorocyclopentene, to allow us to manage the transistor properties by alternating ultraviolet (UV) and visible (Vis) light irradiation. The essential parts of this molecule are the biphenyl rings attached on either side of the main part. The molecule can induce a large change in a π -conjugated system with accompanying photoisomerization between open-ring and closed-ring isomers, leading to considerable variation in the conductivity. In previous work, we proved that DAE films with closed-ring isomers work as p-type transistor channels. The transistor channel was then completely off when the DAE molecules changed into open-ring isomers. Namely, we successfully induced a phase transition from semiconductor (closed-ring isomer) to insulator (open-ring isomer) by light irradiation. The on/off ratio of the drain current caused by light irradiation was 10^2 ($10^4\%$). Furthermore, the modulated drain current was quite stable and maintained even after a week in dark conditions. On the other hand, our proposed OFETs have some problems. The transistor property was poor; the threshold voltage was as high as -64 V and the carrier mobility was restricted to the 10^{-6} – $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ range. Another problem is that the modulated drain current degraded rapidly with repeated optical switching.

In this paper, we describe how we improved the optical switching performance in DAE transistors by employing interface engineering. The introduction of an α -sexithiophene (6T) thin film

between S–D electrodes and a DAE channel contributed to a reduction in the injection barrier for the hole carriers, and the resulting decrease in the threshold voltage from -64 to -4 V . The surface treatment of a SiO_2 gate insulator with poly(methyl methacrylate) (PMMA) prevented degradation in the optical switching. The drain current remained almost constant even after 10 cycles of repeated optical switching. Moreover, interdigitated S–D electrodes effectively increased the on-current to improve the optical on/off ratio to over 10^3 ($10^5\%$).

2. Experimental

Fig. 1(a) shows the configuration of a top-contact and bottom-gate DAE transistor. Fig. 1(b) and (c) shows the molecular structures of 6T and DAE, respectively. A DAE derivative, 1,2-bis(2-methyl-5-(4-biphenyl)-3-thienyl)hexafluorocyclopentene, was synthesized to change the transistor properties with alternating UV and Vis light irradiation. A highly doped $\text{p}^+\text{-Si}$ (001) wafer with a 200-nm-thick SiO_2 layer was used as a substrate. The Si wafer and the oxide layer acted as a gate electrode and a gate insulator, respectively.

First, 1 wt.% of PMMA dissolved in toluene was spin-coated on a SiO_2 surface (6000 rpm for 1 min at room temperature), followed by thermal annealing at 120°C for 1 h to evaporate any residual solvent. The surface roughness was comparable to that of the bare SiO_2 surface (Fig. S1(a) and (b) in Supporting Information). The PMMA layer thickness was estimated to be 10 nm by X-ray reflection measurement (Bruker, D8 Discover). Subsequently, 25-nm-thick DAE films were grown on the PMMA-covered SiO_2 substrate through a shadow mask in a vacuum deposition system. The base pressure was below $5 \times 10^{-7} \text{ Pa}$. The substrate temperature was optimized at 40°C (Fig. S2(a) in Supporting Information). X-ray diffraction measurement showed that the DAE films thus prepared had amorphous structure (Fig. S2(b) in Supporting Information). Then, 6T and Au thin films were sequentially deposited through a common shadow mask onto the DAE film. The patterns of Au and 6T layers were aligned with an accuracy of $20 \mu\text{m}$. The 6T film thickness was varied in the 1.5–6 nm range. The Au film thickness was fixed at 50 nm. Two different kinds of S–D electrode patterns were used, namely parallel and interdigitated. The channel length (L) and width (W) were respectively 50 and $400 \mu\text{m}$ for the parallel electrode, and 100 and $51,000 \mu\text{m}$ for the interdigitated electrode. The W/L ratio for the interdigitated electrode was about 60 times larger than that for the parallel electrode.

To determine the energy-level diagram of the Au/6T/DAE multiple structure, the HOMO levels of the 6T and DAE layers and the work function of Au were estimated by employing photoelectron spectroscopy in air (Rikken Keiki, AC-3) [21]. The details are described in the Supporting Information.

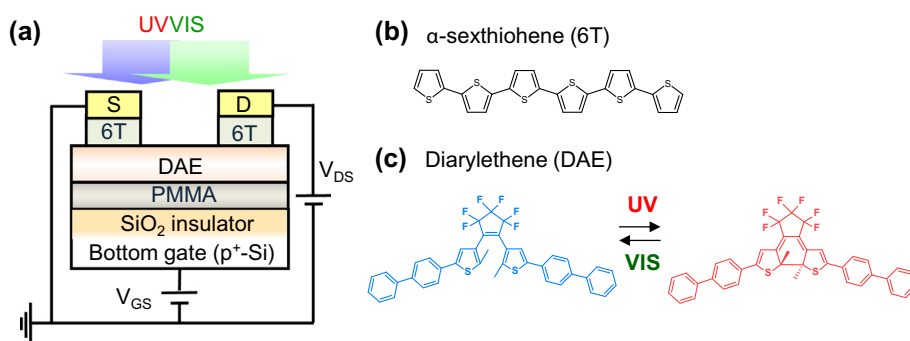


Fig. 1. (a) A schematic illustration of a top-contact and bottom-gate-type DAE transistor formed on a PMMA-coated SiO_2 surface, where a DAE thin film works as transistor channel. A 6T layer is introduced at the interface between the S–D electrodes and DAE films. (b) Molecular structure of α -sexithiophene. (c) Photoisomerization reaction between open-ring and closed-ring isomers in DAE molecules.

The transistor properties were measured with a semiconductor device analyzer (Agilent B1500A) in a vacuum chamber at 10^{-1} Pa. A xenon lamp (Asahi Spectra Co. Ltd, LAX 102) was used as the light source for the photoisomerization of the DAE films. Here, the UV and Vis light wavelength ranges were 300–400 nm and 400–700 nm, respectively. The powers of the irradiated lights estimated with a laser power meter (Ophir Optics, PD300) were 39 mW cm^{-2} for the UV region and 104 mW cm^{-2} for the Vis region. The light was irradiated on a $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ area, which entirely covered the area of the transistor.

3. Results and discussion

3.1. Improved performance of modified DAE-channel transistor

Fig. 2(a) shows the drain current (I_d) – drain voltage (V_d) characteristic of the modified diarylethene transistor with 6T and PMMA layers. Here, the 6T thickness was fixed at 6 nm. A parallel S–D electrode was used for the transistor measurements (inset in Fig. 2(a)). Prior to the measurement, the sample was irradiated with UV light for 3 min to elevate the closed-ring to open-ring isomer ratio and to initiate a semiconducting nature for transistor operation. The UV light was irradiated on a $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ area, which entirely covered the area of the transistor. The closed-ring isomer ratio was 75% in the diarylethene layers. The calculation is detailed in Ref. [20]. The I_d – V_d curve indicated that the DAE film with closed-ring isomers worked as a p-type transistor channel. The drain current increased and then saturated completely at a high drain voltage with increasing drain voltage, which was consistent with the result reported in our previous work without 6T and PMMA layers.

A significant difference from the unmodified DAE transistor can be seen in the threshold voltage. Fig. 2(b) shows the dependence of the drain current and its square root on the gate voltage at a fixed

drain voltage of -60 V . The on/off ratio induced by the gate voltage was 10^2 ($10^4\%$). The carrier mobility, μ_{sat} , and threshold voltage, V_T , were calculated with the following equations [22]:

$$I_{D,\text{sat}} = \frac{W}{2L} \mu_{\text{sat}} C_i (V_G - V_T)^2 \quad (1)$$

where L and W are the channel length and width, respectively, C_i is the capacitance of the insulator per unit area (18.5 nF cm^{-2}), and $I_{D,\text{sat}}$, V_G , and V_T are the saturated drain current, gate voltage, and threshold voltage, respectively. The carrier mobility and threshold voltage were estimated to be $1.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and -10 V , respectively. In the DAE channel transistor without interface modification, the carrier mobility and threshold voltage were 10^{-6} – $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $-64 \pm 10 \text{ V}$, respectively [20]. In the modified DAE transistors, the threshold voltage was greatly improved from -64 to -10 V , although the carrier mobility was slightly reduced.

Another improvement was observed in the optical switching properties. Light irradiation induced a marked modulation in the drain current as shown in Fig. 2(c). First, the drain current was completely suppressed after Vis light irradiation for 3 min. UV light irradiation for 3 min then induced a reversible change, and the DAE film again worked as a transistor channel. In this way, a reversible change in the drain current was repeatedly observed by alternating the UV and Vis light irradiation (Fig. 2(d)). An on/off ratio of about 10^2 ($10^4\%$) was realized with the light irradiation. Importantly, this ratio was comparable to that driven by an electrical field and has never been achieved in current FETs with photochromic molecules [9–19]. This finding makes the use of our OFETs for industrial optical applications realistic. The light-induced modulation can be attributed to the transformation in the π -conjugation system accompanied by photoisomerization as shown in Ref. [20]. Here, we emphasize that the on-current generated by UV irradiation was almost constant and the on/off ratio driven by light irradiation was maintained at 10^2 ($10^4\%$) even after 10 cycles of optical

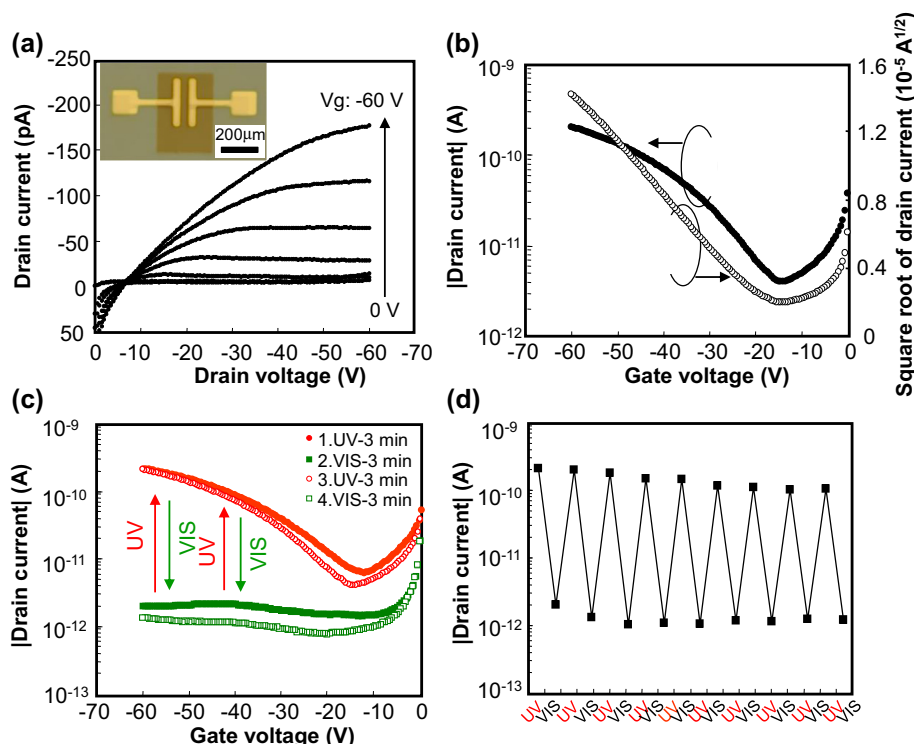


Fig. 2. (a) Drain current–drain voltage and (b) drain current–gate voltage curves in the modified DAE transistors. Here, the closed-ring isomer ratio was estimated to be 75%. (c) Change in the drain current in the DAE transistors induced by UV and Vis light irradiation. (d) Optical modulation of the drain current ($V_d = -60 \text{ V}$ and $V_g = -60 \text{ V}$) against a photo-irradiation sequence.

switching in contrast to the steep degradation observed in the unmodified DAE transistor. In the following sections, we discuss the respective impacts of 6T and PMMA layers in improving the switching performance.

3.2. Effect of 6T layer for enhancing hole injection

We investigated the effect the 6T layer had on improving the transistor properties. In this experiment, the SiO₂ gate insulators were not covered with PMMA layers to allow us to discuss the respective impacts of PMMA and 6T layers on transistor performance separately.

Fig. 3(a) compares the threshold voltages in samples with and without a 6T layer under S–D electrodes. The 6T was 3 nm thick. The introduction of the 6T layer led to a considerable reduction in the threshold voltage from –64 to –4 V. The result reveals that the insertion of a 6T layer between the S–D electrodes and DAE transistor channels was effective in reducing the carrier injection barrier. Then, we examined the thickness dependence of the 6T layer on the threshold voltage (Fig. 3(b)). The threshold voltage was markedly reduced from –64 to –6 V even for a 1.5-nm-thick 6T layer. The value was minimized at a film thickness of 3 nm and then increased moderately to –10 V at 6 nm.

Similar studies have been reported in relation to conventional OFETs. Here, 5–10-nm-thick transition metal oxides, such as MoO₃, WO₃ and V₂O₅, are inserted at the interface between electrodes and organic channel layers [23–26]. The threshold voltage has been greatly improved along with a reduction in the carrier

injection barrier. Wang et al. explained that the reduction in the carrier injection barrier was due to the formation of a large dipole moment by the transition metal oxides at the interface between the S–D electrodes and organic layers [25]. The induced interface dipole adjusts the discrepancy between the work function of metal and the HOMO level of organic films to enhance hole carrier injection. Another example is the use of strong electron donor or acceptor molecules, such as 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (F₄TCNQ), 2,2'-(perfluoronaphthalene-2,6-diylidene)dimalononitrile (F₆TCNNQ) and tetrakis(1,3,4,6,7,8-hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidinato)ditungsten (II) (W₂(hpp)₄) [27–29]. These additive molecules also assisted the carrier injection from the electrodes to the organic channel layers. In our case, we assume that the 6T layer plays a similar role in reducing the injection barrier.

To provide evidence of hole injection enhancement, we evaluated the energy-level diagram of a Au/6T/DAE multilayer using a photoelectron spectroscopy measurement (See Fig. S3 in Supporting Information). The work function of Au and the HOMO levels of the 6T and DAE layers were estimated to be –4.7, –5.2 and –5.8 eV, respectively. The determined energy diagram is shown in the inset of Fig. 3(b). These measurements showed that the HOMO level of 6T was located between that of closed-ring DAE and the work function of Au, leading to effective carrier injection from a Au electrode to DAE films.

3.3. Effect of PMMA layer for improving optical switching

Fig. 4(a) shows the optical switching of the drain current upon UV–Vis light irradiation obtained from DAE transistors with and without a PMMA layer. Here, a 6-nm-thick 6T layer is inserted between an S–D electrode and a DAE film. The drain current was measured at fixed drain and gate voltages of –60 V. A clear difference in the endurance of the photoswitching was confirmed. The drain current in the sample without a PMMA layer degraded with repeated optical switching; the value had fallen by one order of magnitude after 10 cycles of photoswitching. In contrast, the degradation in the drain current was effectively suppressed in the sample with the PMMA layer. The reduction in the drain current was held to within 25% and the on/off ratio was kept at 10² (10⁴%) even after 10 cycles of photoswitching.

To clarify the reason for the improved optical switching, the changes in carrier mobility and threshold voltage were evaluated against the photo-irradiation sequence. In the sample without a PMMA layer, the carrier mobility was considerably reduced from 3×10^{-6} to 8×10^{-7} cm² V^{–1} s^{–1} with repeated photoswitching. The threshold voltage was also shifted greatly from –10 to –26 V. These changes were caused by defects near the SiO₂/DAE interface, which were produced by alternating the UV and Vis light irradiation. Meanwhile, no change in carrier mobility was observed in the sample with a PMMA layer. The threshold voltage shift was also limited to the –10 to –13 V range. These results indicate that the surface treatment of the SiO₂ layer with PMMA effectively suppressed the generation of defects around the SiO₂/DAE interface.

It should be noted that the carrier mobility in the sample without PMMA was three times larger than that with the PMMA layer at the beginning of optical switching. Generally, the modification of a gate oxide layer with a PMMA layer is well known to be very effective for reducing carrier traps because hydroxyl groups (–OH) on the oxide surface work as carrier trapping sites [30–32]. Meanwhile, in some cases, the carrier mobilities in OFETs were reported to be restricted by the insertion of a PMMA layer owing to the relatively high polarity [33–34]. Also in our case, carrier scattering induced by the dipole moment of the PMMA layer would be responsible for the slight reduction in the carrier mobility.

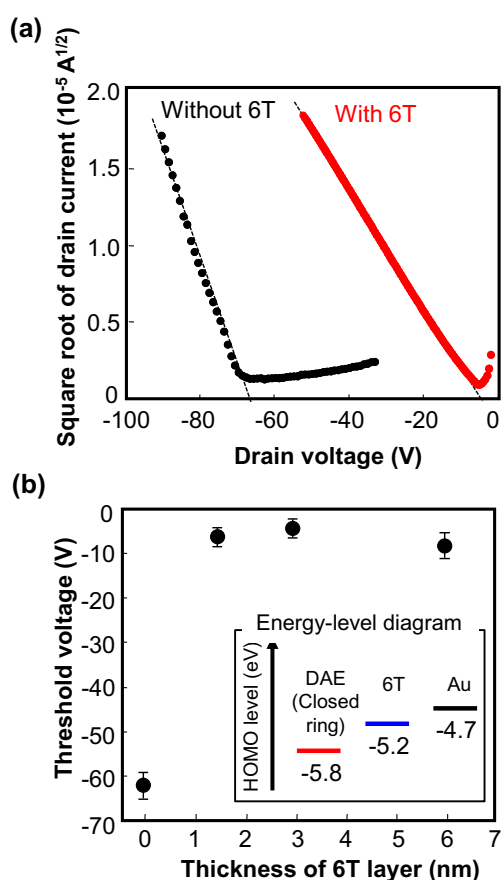


Fig. 3. (a) Comparison of threshold voltage in the DAE transistors with and without a 6T layer. Here, DAE films are directly deposited on the SiO₂ gate insulator to eliminate the impact of the PMMA layer. (b) Thickness dependence of the 6T layer on the threshold voltage in the DAE transistor.

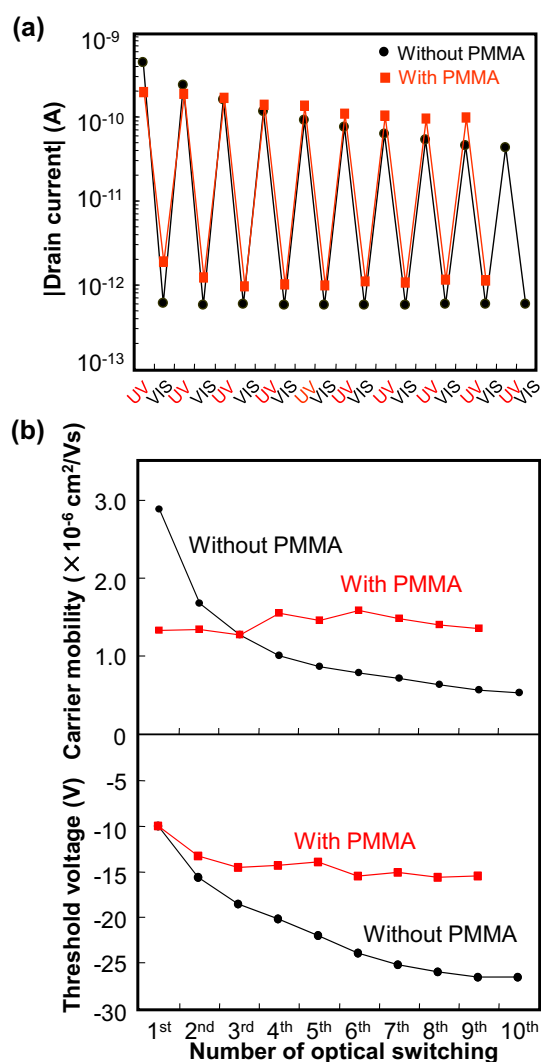


Fig. 4. (a) Change in the drain current in the DAE transistors ($V_d = -60 \text{ V}$ and $V_g = -60 \text{ V}$) with and without a PMMA layer against the photo-irradiation sequence. (b) Variation in the carrier mobility (upper graph) and threshold voltage (lower graph) of the samples with and without a PMMA layer with repeated optical switching.

3.4. Interdigitated electrodes for improving on/off ratio

As shown in Section 3.1, the parallel electrodes seen in Fig. 2(a) attained an on/off ratio in the drain current up to 10^2 ($10^4\%$). To improve the light-field effect further, interdigitated electrodes were used as the S–D electrodes with the specific aim of increasing the drain current in the DAE transistors. A schematic drawing and photograph of the device are shown in Fig. 5(a) and (b), respectively. The transistors had a channel length of $100 \mu\text{m}$ and a width of $51,000 \mu\text{m}$. The ratio of channel width to channel length (W/L) for an interdigitated electrode is about 60 times larger than that of a parallel electrode. Fig. 5(c) shows the variation in the drain current caused by alternating UV and Vis light irradiation. The SiO_2 layers were covered with 10-nm-thick PMMA layers, and 3-nm-thick 6T layers were inserted between the DAE films and the S–D electrodes. Here, the gate and drain voltages were reduced to -40 V to prevent electrical breakdown in a SiO_2 gate insulator. The on-current induced by UV light reached 2.8 nA as a result of the increased W/L . On the other hand, the drain current was completely suppressed by subsequent Vis light irradiation. Eventually, we obtained a drain current modulation up to 10^3 ($10^5\%$). The

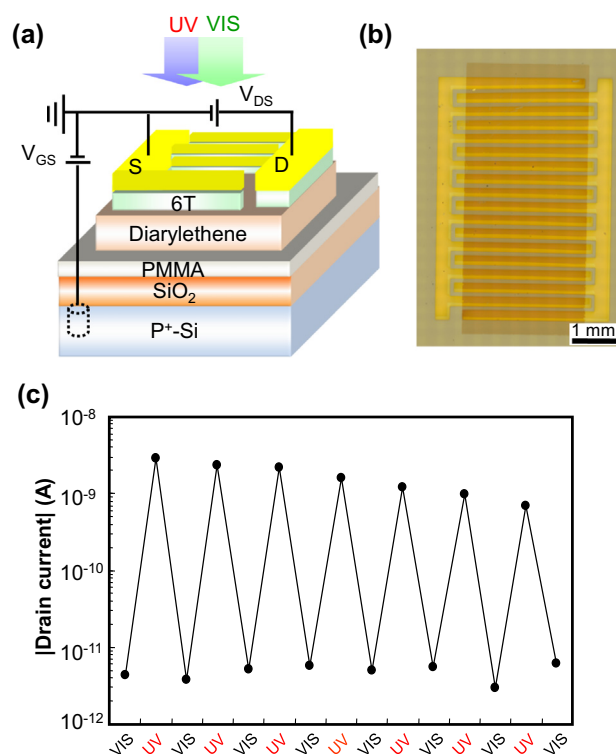


Fig. 5. (a) Schematic illustration and (b) optical image of DAE transistor with interdigitated electrode. The channel length and the channel width were 100 and $51,000 \mu\text{m}$, respectively. (c) Repeated changes in the drain current in the DAE transistors induced by UV and Vis light irradiation ($V_d = -40 \text{ V}$ and $V_g = -40 \text{ V}$) in a DAE transistor with an interdigitated electrode.

finding suggests that further improvement in the on/off ratio induced by light irradiation is possible by increasing W/L .

4. Conclusions

We improved the optical and electrical performance of DAE channel transistors by interface engineering. The introduction of 6T thin film beneath the S–D electrodes considerably reduced the threshold voltage from -64 to -4 V . PMMA treatment of the SiO_2 gate insulator surface improved the optical switching performance by reducing the number of interface trap sites. Even after 10 cycles of optical switching, the drain current was almost the same as its initial state. Based on these improvements and the interdigitated electrode configuration, we achieved an on/off ratio driven by light irradiation of 10^3 ($10^5\%$). This is the highest value yet realized for an OFET with photochromic molecules. Our work provides a promising candidate for realizing high-performance opto-electrical devices based on OFETs.

Acknowledgments

This research was supported by the Ministry of Education, Science, Sports, and Culture (MEXT), Challenging Exploratory Research 25620070 (2013), Grants-in-Aid for Young Scientists (A) 23686051 (2011) and for Scientific Research (B) 24350096 (2012), Science Research on Innovative Areas 23111722 (2011), Kurata Grants (2011), Cooperative Research Program of Network Joint Research Center for Materials and Devices, the Cooperative Research Program of Network Joint Research Center for Materials and Devices, and the World Premier International Center (WPI) for Materials Nanoarchitectonics (MANA) of the National Institute for Materials Science (NIMS), Tsukuba, Japan.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2015.03.011>.

References

- [1] C.D. Dimitrakopoulos, P.R.L. Malenfant, organic thin film transistors for large area electronics, *Adv. Mater.* 14 (2002) 99–117.
- [2] G. Gelinck, P. Heremans, K. Nomoto, T.D. Anthopoulos, Organic transistors in optical displays and microelectronic applications, *Adv. Mater.* 22 (2010) 3778–3798.
- [3] H. Yan, Z. Chen, Y. Zheng, C. Newman, J.R. Quinn, F. Dotz, M. Kastler, A. Facchetti, A high-mobility electron-transporting polymer for printed transistors, *Nature* 457 (2009) 679–686.
- [4] Y.-Y. Noh, N. Zhao, M. Caironi, H. Sirringhaus, Downscaling of self-aligned, all-printed polymer thin-film transistors, *Nat. Nanotechnol.* 2 (2007) 784–789.
- [5] H.Y. Taek, M.M. Payne, J.E. Anthony, V. Podzorov, Ultra-flexible solution-processed organic field-effect transistors, *Nat. Commun.* 3 (2012) 1259.
- [6] H. Minemawari, T. Yamada, H. Matsui, J. Tsutsumi, S. Haas, R. Chiba, R. Kumai, T. Hasegawa, Inkjet printing of single-crystal films, *Nature* 475 (2011) 364–367.
- [7] K. Nakayama, Y. Hirose, J. Soeda, M. Yoshizumi, T. Uemura, M. Uno, W. Li, M.J. Kang, M. Yamagishi, Y. Okada, E. Miyazaki, Y. Nakazawa, A. Nakao, K. Takimiya, J. Takeya, Patternable solution-crystallized organic transistors with high charge carrier mobility, *Adv. Mater.* 23 (2011) 1626–1629.
- [8] J. Soeda, Y. Hirose, M. Yamagishi, A. Nakao, T. Uemura, K. Nakayama, M. Uno, Y. Nakazawa, K. Takimiya, J. Takeya, Solution-crystallized organic field-effect transistors with charge-acceptor layers: high-mobility and low-threshold-voltage operation in air, *Adv. Mater.* 23 (2011) 3309–3314.
- [9] H. Zhang, X. Guo, J. Hui, S. Hu, W. Xu, D. Zhu, Interface engineering of semiconductor/dielectric heterojunctions toward functional organic thin-film transistors, *Nano Lett.* 11 (2011) 4939–4946.
- [10] N. Crivillers, E. Orgiu, F. Reinders, M. Mayer, P. Samori, Optical modulation of the charge injection in an organic field-effect transistor based on photochromic self-assembled-monolayer-functionalized electrodes, *Adv. Mater.* 23 (2011) 1447–1452.
- [11] Y. Bardavid, I. Goykhman, D. Nozaki, G. Cuniberti, S. Yitzchaik, Dipole assisted photogated switch in spiropyran grafted polyaniline nanowires, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 3123–3128.
- [12] C. Raimondo, N. Crivillers, F. Reinders, F. Sander, M. Mayor, P. Samori, Optically switchable organic field-effect transistors based on photoresponsive gold nanoparticles blended with poly(3-hexylthiophene), *PNAS* 109 (2012) 12375–12380.
- [13] Q. Shen, L. Wang, S. Liu, Y. Cao, L. Gan, X. Guo, M.L. Steigerwald, Z. Shuai, Z. Liu, C. Nuckolls, Photoactive gate dielectrics, *Adv. Mater.* 22 (2010) 3282–3287.
- [14] E. Orgiu, N. Crivillers, M. Herder, L. Grubert, M. Patzel, J. Frisch, E. Pavlica, D.T. Duong, G. Bratina, A. Salleo, N. Koch, S. Hecht, P. Samori, Optically switchable transistor via energy-level phototuning in a bicomponent organic semiconductor, *Nat. Chem.* 4 (2012) 675–679.
- [15] Y. Li, H. Zhang, C. Qi, X. Guo, Light-driven photochromism-induced reversible switching in P3HT-spiropyran hybrid transistors, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 4261–4265.
- [16] Y. Ishiguro, R. Hayakawa, T. Chikyow, Y. Wakayama, Optical switching of carrier transport in polymeric transistors with photochromic spiropyran molecules, *J. Mater. Chem. C* 1 (2013) 3012–3016.
- [17] Y. Ishiguro, R. Hayakawa, T. Chikyow, Y. Wakayama, Optically controllable dual-gate organic transistor produced via phase separation between polymer semiconductor and photochromic spiropyran molecules, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 10415–10420.
- [18] M. Arlt, A. Scheffler, I. Suske, M. Eschner, T.P.I. Saragi, J. Salbeck, T. Fuhrmann-Lieker, Bipolar redox behaviour, field-effect mobility and transistor switching of the low-molecular azo glass AZOPD, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 13828–13834.
- [19] H. Karimi-Alavijeh, F. Panahi, A. Gharavi, Photo-switching effect in stilbene organic field-effect transistors, *J. Appl. Phys.* 115 (2014) 093706–1–093706–6.
- [20] R. Hayakawa, K. Higashiguchi, K. Matsuda, T. Chikyow, Y. Wakayama, Optically and electrically driven organic thin film transistors with diarylethene photochromic channel layers, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 3625–3630.
- [21] D. Yamashita, Y. Nakajima, A. Ishizaki, M. Uda, Photoelectron spectrometer equipped with open counter for electronic structures of organic materials, *J. Surf. Anal.* 14 (2008) 433–436.
- [22] M. Pope, C. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, 2nd ed., Oxford University Press, Oxford, 1999.
- [23] C.-W. Chu, S.-H. Li, C.-W. Chen, V. Shrotriya, Y. Yang, High-performance organic thin-film transistors with metal oxide/metal bilayer electrode, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 193508–1–193508–3.
- [24] G. Zhao, X.M. Cheng, H.J. Tian, B.Q. Du, X.Y. Liang, Improved performance of pentacene organic field-effect transistors by inserting a V₂O₅ metal oxide layer, *Chin. Phys. Lett.* 28 (2011) 127203.
- [25] F.X. Wang, X.F. Qiao, T. Xiong, D.G. Ma, The role of molybdenum oxide as anode interfacial modification in the improvement of efficiency and stability in organic light-emitting diodes, *Org. Electron.* 9 (2008) 985–993.
- [26] T. Hai-Jun, C. Xiao-Man, Z. Geng, L. Xiao-Yu, D. Bo-Qun, W. Feng, performance improvement of ambipolar organic field effect transistors by inserting a MoO₃ ultrathin layer, *Chin. Phys. Lett.* 29 (2012) 098503–1–098503–4.
- [27] S.-K. Lin, C.-Y. Wei, D.-W. Chou, Y.-H. Wang, Low electrode contact resistance in pentacene-based thin-film transistors by inserting F4-TCNQ between pentacene and Au, *ECS Solid State Lett.* 3 (2014) P81–P83.
- [28] B. Lussem, M.L. Tietze, H. Kleemann, C. Hobbach, J.W. Bartha, A. Zakhidov, K. Leo, Doped organic transistors operating in the inversion and depletion regime, *Nat. Commun.* 4 (2013) 2775–1–2775–6.
- [29] M. Tietze, L. Burtone, M. Riede, B. Lussem, K. Leo, Fermi level shift and doping efficiency in p-doped small molecule organic semiconductors: a photoelectron spectroscopy and theoretical study, *Phys. Rev. B* 86 (2012) 035320–1–035320–12.
- [30] J.-D. Oh, H.-S. Seo, D.-K. Kim, E.-S. Shin, J.-H. Choi, Device characteristics of perylene-based transistors and inverters prepared with hydroxyl-free polymer-modified gate dielectrics and thermal post-treatment, *Org. Electron.* 13 (2012) 2192–2200.
- [31] F.-C. Chena, C.-H. Liao, Improved air stability of n-channel organic thin-film transistors with surface modification on gate dielectrics, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 103310–1–103310–3.
- [32] J. Jang, S. Nam, D.S. Chung, S.H. Kim, W.M. Yun, C.E. Park, High T_g cyclic olefin copolymer gate dielectrics for N, N'-ditridecyl perylene diimide based field-effect transistors: improving performance and stability with thermal treatment, *Adv. Funct. Mater.* 20 (2010) 2611–2618.
- [33] J. Veres, S.D. Ogier, S.W. Leeming, D.C. Cupertino, S.M. Khaffaf, Low-k insulators as the choice of dielectrics in organic field-effect transistors, *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003) 199–204.
- [34] H. Yan, Z. Chen, Y. Zheng, C. Newman, J.R. Quinn, F. Dotz, M. Kastler, A. Facchetti, A high-mobility electron-transporting polymer for printed transistors, *Nature* 457 (2009) 679–686.

4 Conclusion et perspectives « croissance et interfaces dans les transistors organiques à effet de champ »

Bien que décrites au premier abord de façon analogue aux interfaces inorganiques avec un modèle basé sur les structures de bandes, les interfaces mettant en jeu des semiconducteurs organiques sont spécifiques à plus d'un titre : elles ne font pas intervenir des liaisons fortes, covalentes ou autres, mais des liaisons faibles de type Van des Waals, le procédé de fabrication des films minces joue un rôle clé et peut, pour un même matériau organique, changer les caractéristiques de l'interface, etc.

Nous avons étudié la croissance par dépôt sous vide de différentes molécules organiques semiconductrices de type n ou p pour des applications orientées vers les OTFT. L'utilisation de cellules d'évaporation équipées de tubes en quartz chauffés permet de guider les molécules vers la surface du substrat et ainsi d'atteindre des valeurs de flux très faibles. Ces faibles flux permettent de contrôler au mieux la formation et les propriétés des toutes premières couches moléculaires, cruciales pour les propriétés électriques des OTFT. Nous avons pu pour quelques molécules mettre en évidence des phénomènes liés aux interfaces intervenant dans un OTFT :

- comme leur contrepartie inorganique, la nature du substrat influence le mode de croissance des films minces organiques. La croissance diffère selon que les molécules possèdent ou non des chaînes alkyles sur des surface de SiO_2 nues ou des surfaces de SiO_2 préalablement recouvertes de monocouches auto-assemblées. Les propriétés électriques à travers la qualité cristalline résultante des films minces s'en trouvent alors affectées significativement. Les contraintes mécaniques peuvent également gouverner dans une certaine mesure la croissance des films organiques.
- la nature du métal jouant le rôle de contact source et drain influence quant à lui l'injection des porteurs de charges dans le canal semiconducteur et donc la mobilité des charges. Les études que nous avons menées en fonction de la température ont mis en évidence une diminution significative de l'énergie d'activation de la mobilité lorsque le travail de sortie du métal était plus en adéquation avec la position des niveaux HOMO et LUMO de la molécule semiconductrice dont est constitué le canal du transistor.
- forts de la maîtrise de ces interfaces, nous nous sommes penchés sur des composants plus complexes comportant des empilements alternés de couches organiques de type p et n et enfin vers des composants optoélectroniques dont le fonctionnement requiert une véritable ingénierie des interfaces. Cette dernière permet de faciliter l'injection des charges, de diminuer les défauts piégeant les porteurs en jouant aussi bien sur des considérations physiques (comme l'adaptation entre les niveaux HOMO/LUMO et le travail de sortie des métaux) que chimiques (telle la suppression de la formation de groupements hydroxydes par le choix approprié d'un diélectrique).

Les perspectives de ces travaux s'incarnent dans un projet de mise au point de capteurs versatiles (schéma fig.4.1) à base d'OTFT et de couches fonctionnalisées de lipides pour la détection d'ions à des concentrations très faibles (femtomole) dans l'eau.

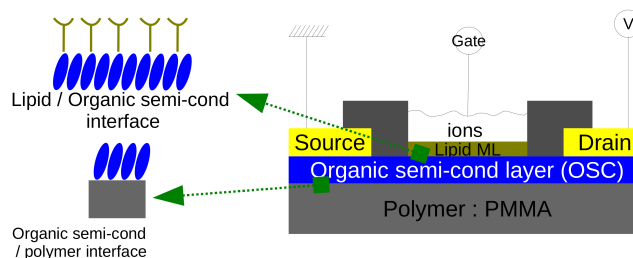


FIGURE 4.1 – Schéma du capteur envisagé pour la détection de très faible concentration d'ions dans l'eau. La zone sensible est une couche de lipides fonctionnalisée selon le type d'ions à détecter. Là encore, de nombreuses interfaces sont à considérer : substrat polymère / semiconducteur organique, semiconducteur organique / couche lipidique, lipides / molécules captatrices, etc.

Ce projet est à l'interface (!) de la physique, chimie et biologie et fait l'objet d'une collaboration au sein du CINaM entre Anne Charrier, chargée de recherche CNRS au CINaM, Jean-Manuel Raimundo, Professeur au CINaM/Polytech'Marseille et moi-même, et d'une collaboration avec le NIMS au Japon. Une demande de financement ANR internationale France-Japon (acronyme SenCeI) a d'ailleurs été acceptée (Juillet 2016).

L'idée est d'avoir un capteur avec une base de captation générique, la couche de lipides. En fonction des espèces à détecter, cette couche de lipides peut être fonctionnalisée. Le substrat serait en PMMA et le film semiconducteur en C8-BTBT (2,7-dioctyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene), une molécule organique présentant un ordre cristallin important en film mince et une bonne mobilité des porteurs de charges. Pour obtenir la sélectivité du capteur selon l'espèce à détecter, il faut que la couche de lipides soit greffée avec des « têtes » de détection spécifiques de l'espèce. Nous proposons pour cela d'utiliser des calixarènes, molécules avec lesquelles l'équipe de J-M Raimundo a une grande expertise [48], et qui constituent grâce à leur forme 3D des « cages » afin de piéger les espèces à détecter.

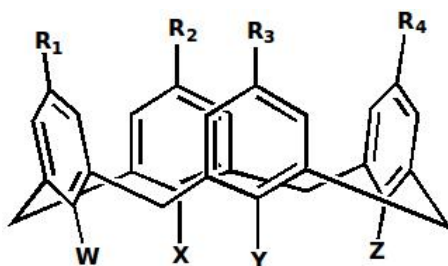


FIGURE 4.2 – Exemple de Calixarène

Deuxième partie

Matériaux pour la spintronique : croissance et interface du système $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x/\text{Ge}(111)$.

1 Introduction

Cette deuxième section du manuscrit porte sur une part de mes travaux de recherche concernant la croissance et les propriétés des alliages $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$, réalisés au CINaM de septembre 2008 à aujourd'hui. Le développement de la micro-électronique est intimement lié à la recherche et développement sur les matériaux : le germanium, à la base de la découverte de l'effet transistor, le silicium et son oxyde SiO_2 , les III-V, II-VI, les oxydes à propriétés remarquables (high- k , pérovskites, etc), les semiconducteurs organiques...

La micro-électronique, qui jusqu'alors ne portait que sur l'utilisation de la charge des électrons, se tourne vers l'autre caractéristique de cette particule : son spin. L'électronique de spin -la spintronique- prend son essor, suite notamment à la découverte en 1988 de l'effet de magnétorésistance géante. La combinaison des propriétés électriques et magnétiques de certains matériaux a permis le développement de nouveaux dispositifs et composants électroniques dans l'industrie, surtout dans le stockage d'information. Les champs d'applications de la spintronique sont désormais très vastes et interdisciplinaires, allant de structures de vannes de spin dans les têtes de lecture des disques durs aux applications dans les capteurs magnétiques et de détection moléculaire en biologie et en médecine.

L'électronique de spin est donc à la recherche de nouveaux matériaux permettant de répondre à un certain nombre de challenges technologiques. Parmi ces matériaux, les semiconducteurs ferromagnétiques ou les alliages à base de semiconducteurs possédant des propriétés magnétiques, sont dignes d'intérêt et font l'objet de nombreuses études. La compatibilité avec la microélectronique Si-Ge (technologie CMOS) et la possibilité d'intégration dans les composants électroniques modernes sont les atouts incontournables de ces matériaux. L'effervescence sur ces semiconducteurs magnétiques a commencé lorsque Park & al ont montré un ordre ferromagnétique dans des films de Ge dopés au manganèse en 2002 [49] et dont la température de Curie dépend de la concentration en élément magnétique. Un autre atout du système Mn-Ge est qu'il possède une phase ferromagnétique à température ambiante, la phase Mn_5Ge_3 . Cette phase est connue depuis une cinquantaine d'années dans sa forme « massive » [50]. En 2003, une équipe de recherche montre qu'elle est directement épitaxiable sur des substrats de Ge(111) [51], ce qui confirme son intérêt pour la microélectronique : Mn_5Ge_3 étant métallique, l'injection électrique de spin de cette phase dans Ge (semiconducteur) est envisageable, à condition que la croissance de Mn_5Ge_3 sur Ge et que l'interface associée soient parfaitement maîtrisées. En effet l'injection de spin est très dépendante de la qualité de l'interface entre le métal ferromagnétique et le semiconducteur. C'est sur cette maîtrise que les travaux de l'équipe ont porté, en essayant d'apporter des contributions à la compréhension des mécanismes de croissance et aux propriétés physiques de l'hétérostructures $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}$.

2 Contexte : l'électronique de spin

2.1 Généralités :

Le domaine du magnétisme a connu un renouveau dans les années 80 avec l'apparition des aimants permanents à haute performance et de l'électronique de spin :

- ❑ les premiers ont permis des évolutions industrielles concernant la miniaturisation et le gain en puissance des dispositifs électromécaniques comme les générateurs et moteurs,
- ❑ la seconde a permis de coupler les aspects relatifs à la charge de l'électron et aux champs électriques avec les aspects liés au spin de l'électron et les champs magnétiques.

Cette électronique « étendue » ouvre des opportunités sur de nouveaux composants combinant la microélectronique standard avec des effets dépendant du spin, émergeant de l'interaction entre le spin des porteurs de charges et les propriétés magnétiques des matériaux employés [52, 53]. L'année de naissance « convenue » de la spintronique proprement dite est 1988 avec la publication de la découverte de la magnétorésistance géante dans les multicouches Fe/Cr par les équipes de A. Fert et P. Grünberg [54]. Cette spintronique, basée sur les métaux, a bouleversé les secteurs de la microélectronique concernant le stockage des données. Pour poursuivre le développement de l'électronique de spin, il est nécessaire de l'appliquer aux matériaux semiconducteurs et si possible au silicium et germanium, semiconducteurs centraux de l'industrie microélectronique actuelle.

Le développement de la spintronique des semiconducteurs est guidé par trois actions : créer, manipuler puis détecter un courant électrique polarisé en spin (c'est à dire un courant d'électrons dont les moments angulaires de spin présentent une orientation préférentielle) [55]. Ces trois fonctions sont celles qui doivent être implémentées dans les composants spintroniques à base de semiconducteurs :

- ❑ les semiconducteurs n'étant pas intrinsèquement magnétiques, ils ne peuvent pas être utilisés pour fabriquer un courant polarisé en spin. C'est d'ailleurs un verrou majeur au plein développement de la spintronique, identifié à ce titre par l'ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) : la mise au point de semiconducteurs ferromagnétiques à des températures supérieures à 400 K figure dans les « difficult challenges 2013-2020 » du rapport ITRS 2013 [56].
- ❑ la manipulation du courant polarisé correspond à la modification de ce courant en réponse à un stimulus externe.
- ❑ la détection du courant polarisé, modifié par ce stimulus, consiste à obtenir un signal de sortie en lien avec l'état de polarisation en spin du courant.

La première démonstration de la production d'un état de polarisation de spin hors-équilibre dans le silicium par pompage optique date de 1968. L'attention s'est ensuite focalisée sur les semiconducteurs III-V puisqu'il est possible de fabriquer des semiconducteurs magnétiques dilués (DMS) tel $A^{III}_xMn_{1-x}B^V$ de type ferromagnétique, d'un intérêt manifeste pour la création d'un courant polarisé susceptible d'être ensuite injecté dans un semiconducteur « classique ». De plus, la première démonstration expérimentale d'une injection de spin de type électrique a été effectuée dans le GaAs grâce à un microscope à effet tunnel équipé d'une pointe de nickel en 1992 [57]. Cependant les températures de Curie (T_C) des DMS plafonnent aux alentours de 150 K, température trop basse pour envisager d'utiliser ces matériaux dans un composant électronique commercial.

Le silicium est notablement réapparu dans le champ de la spintronique en 2007, avec la première démonstration de l'injection électrique, du transport et de la détection de spins à basse température (85 K) dans ce matériau [58]. Depuis les progrès et les concepts ont été nombreux pour réaliser l'injection de spin et augmenter les températures d'occurrence de ces phénomènes.

2.2 Brèves notions sur l'injection de courant polarisé en spin d'un matériau ferromagnétique dans un semiconducteur non magnétique

2.2.1 Injection de spin d'un métal ferromagnétique vers un métal non ferromagnétique :

Les propriétés de transport dans un métal ferromagnétique peuvent être décrite par un modèle à deux courants : un courant électrique où les électrons ont un spin « haut $\uparrow$ » et un courant où les électrons présentent un spin orienté vers le « bas $\downarrow$ ». La structure de bande des électrons $\uparrow$ et

$\downarrow$ étant généralement différente dans les métaux ferromagnétiques, les conductivités électriques $\sigma_{\uparrow}$ et $\sigma_{\downarrow}$ associées aux deux courants seront dissemblables : elles sont déterminées séparément par les densités d'états à l'énergie de Fermi E_F , $N_{\uparrow,\downarrow}(E_F)$, des porteurs de charges $\uparrow$ et $\downarrow$: $\sigma_{\uparrow,\downarrow} = e^2 N_{\uparrow,\downarrow}(E_F) D_{\uparrow,\downarrow}$ avec $D_{\uparrow,\downarrow}$ la constante de diffusion pour des porteurs $\uparrow$ ou $\downarrow$. On définit alors une polarisation α de la densité de courant j comme étant le rapport : $\alpha = \frac{j_{\uparrow} - j_{\downarrow}}{j_{\uparrow} + j_{\downarrow}} = \frac{\sigma_{\uparrow} - \sigma_{\downarrow}}{\sigma_{\uparrow} + \sigma_{\downarrow}}$. Un excès (déficit) de porteurs polarisés entraîne alors un changement du potentiel chimique : $\frac{\partial \mu_{\uparrow,\downarrow}}{\partial n_{\uparrow,\downarrow}} = N_{\uparrow,\downarrow}(E_F)$ [59]. Un autre paramètre important est la constante de temps de relaxation du spin τ_{sf} , temps au bout duquel le spin d'un électron s'inverse. Cette constante, associée avec les conductivités définies ci-dessus, donne la longueur de diffusion d'un électron avec un spin dans un état donné : $\Lambda = \sqrt{D_{\uparrow,\downarrow} \tau_{sf}}$. Les densités de courant déterminent un gradient de potentiel chimique μ : $\frac{\partial \mu_{\uparrow,\downarrow}}{\partial x} = - \left(\frac{e}{\sigma_{\uparrow,\downarrow}} \right) j_{\uparrow,\downarrow}$ (cas à une dimension). Le contact électrique entre le métal ferromagnétique et le matériau non magnétique est ensuite décrit en appliquant la loi d'Ohm et les équations de diffusion. Cette description a été réalisée par Van Son & al. en 1987 pour un contact métal ferromagnétique/métal non-ferromagnétique [60], et montre qu'un courant polarisé en spin peut traverser une telle interface.

2.2.2 Injection de spin d'un métal ferromagnétique vers un semiconducteur :

En 1999, Schmidt & al. s'intéressent au cas du contact métal ferromagnétique / semiconducteur, une interface où les propriétés des deux matériaux sont très différentes : en particulier $\sigma_{\uparrow} = \sigma_{\downarrow} = \sigma_{sc}/2$ où σ_{sc} est la conductivité du semiconducteur, τ_{sf} est très grand, etc. Les conditions aux limites pour les équations du modèle de Van Son ne sont donc plus les mêmes. Adaptant ce modèle à ce cas précis, Schmidt & al. montrent que seul un courant très peu polarisé en spin (polarisation inférieure à 0,1%) peut être injecté d'un métal ferromagnétique dans un semiconducteur [61], principalement en raison de la grande différence entre les conductivités du métal et du semiconducteur.

En 2000, E. I. Rashba² propose une solution à ce problème bloquant pour le développement de la spintronique, en montrant que l'introduction d'un contact tunnel (sous condition d'une conductivité du contact dépendante du spin $\Sigma = \Sigma_{\uparrow} + \Sigma_{\downarrow}$), entre le métal ferromagnétique et le semiconducteur, peut permettre l'injection d'un courant fortement polarisé en spin. En première approximation, la transmission d'une barrière tunnel dépend en effet de la densité d'états des deux côtés de celle-ci. Rashba reprend, là encore, le modèle de Van Son en introduisant la description de ce contact tunnel entre les deux matériaux. Il aboutit à une expression du coefficient d'injection γ de courant du métal ferromagnétique dans le semiconducteur, ne dépendant que des propriétés électriques du contact tunnel, si la résistance du contact tunnel est très grande devant les résistances du métal et du semiconducteurs : $\gamma = \frac{\Sigma_{\uparrow} - \Sigma_{\downarrow}}{\Sigma_{\uparrow} + \Sigma_{\downarrow}}$ (cf. fig.2.1). En effet, lorsqu'une interface dont la conductivité dépend du spin est intercalée entre les deux matériaux, une discontinuité dans le potentiel chimique apparaît, puisqu'une partie (spin $\uparrow$ ou $\downarrow$) des électrons a une résistance d'interface plus faible. C'est donc le contact tunnel qui détermine entièrement l'injection de spin du métal vers le semiconducteur [62, 63]. Ce contact peut être une barrière d'oxyde, une barrière Schottky, etc.

Fert & al. ont ensuite donné une description plus détaillée de ce type de contact qui prévoit des bornes supérieures et inférieures à la valeur de la polarisation en spin selon la résistance de la barrière tunnel [64].

2. Rashba soumit une « rapid communication » à Phys. Rev. B le 11 septembre 2000. Smith et Silver soumièrent un article sur le même sujet, toujours à Phys. Rev. B, le 13 septembre 2000...

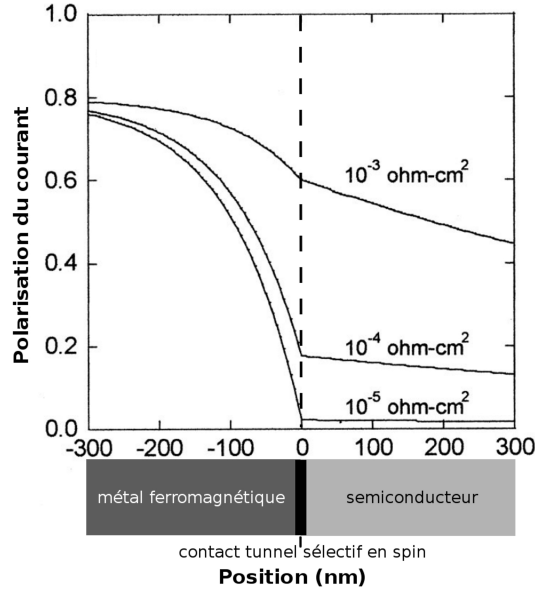


FIGURE 2.1 – Polarisation en spin du courant à température ambiante, d'un contact métal ferromagnétique / semiconducteur, en fonction de la position dans le contact. L'origine est à l'interface, sélective en spin, entre les deux matériaux. (densité de courant 1 A.cm², résistivité du métal 10⁻⁵ Ω.cm, résistance du contact tunnel spin ↑ = 1/10 de la résistance ↓. Les valeurs reportées sur la figure sont les valeurs de la résistance du contact tunnel spin ↓. D'après [63].

2.2.3 Injection électrique de spin d'un métal ferromagnétique dans un semiconducteur via un contact Schottky :

Les barrières Schottky ont été rapidement envisagées pour réaliser l'injection électrique de spin d'un métal vers un semiconducteur. Le cas du couple Fe/GaAs a été l'un des premiers reportés, avec une efficacité d'injection de spin de l'ordre de 2% à température ambiante [65], suivi par le système Fe/AlGaAs présentant une efficacité d'injection de spin autour de 30% à 240 K [66].

Les propriétés d'un contact Schottky dépendent fortement du dopage du semiconducteur et de la différence de potentiel appliquée. Ces grandeurs constituent des leviers simples pour ajuster les valeurs des paramètres décrivant le contact [67]. Un contact Schottky présente deux comportements selon le signe de la tension appliquée. Nous allons ici décrire les comportements en supposant le semiconducteur dopé type n afin de se rapprocher de nos travaux expérimentaux.

- polarisation de la diode Schottky positive : les électrons se déplacent du semiconducteur vers le métal. La barrière Schottky peut malgré tout induire un courant polarisé en spin si la transmission elle-même est dépendante du spin. La caractéristique I-V de la diode a pour expression :

$$j = A^* T^2 e^{-\frac{q\Phi_{IV}}{k_B T}} \left(e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right) \quad (2.1)$$

j est la densité de courant, A^* la constante de Richardson, Φ_{IV} la hauteur de barrière, k_B la constante de Boltzmann et V la tension appliquée. A^* contient des informations sur la transmission de l'interface métal / semiconducteur tandis que la première exponentielle est déterminée par les caractéristiques de la zone de charge d'espace (ZCE). La résistance d'une diode Schottky provient principalement non pas de l'interface mais de cette ZCE. Une forte transmission dépendante en spin ne peut exister que si le bord de la ZCE côté métal coïncide avec l'interface entre les deux matériaux, comme c'est le cas illustré dans la figure 2.2 a). Cependant dans un contact Schottky réel, les forces « images » repoussent la position de la barrière dans le semiconducteur (fig.2.2 b)). La ZCE n'atteint pas l'interface

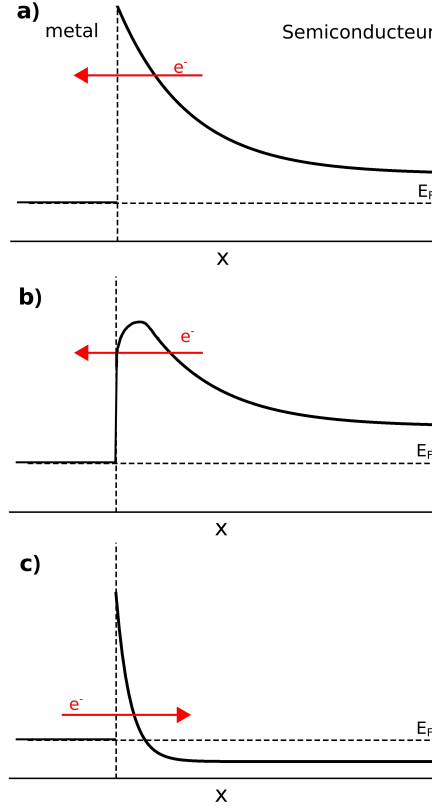


FIGURE 2.2 – Schéma des bandes d'énergie d'un contact Schottky avec un semiconducteur de type n : a) cas idéal, $V > 0$, b) cas réel, $V > 0$, avec la force image courbant la barrière dans le semiconducteur, c) $V < 0$. D'après [68].

entre les matériaux qu'au niveau de Fermi. Comme en tension positive le transport a lieu à des énergies supérieures à celle du niveau de Fermi, la transmission ne sera pas dépendante en spin.

- polarisation de la diode Schottky négative : les électrons se déplacent du métal vers le semiconducteur. A basse température et fort dopage, le courant du contact Schottky est déterminé par des processus d'émission de champ. La barrière Schottky est alors une « vraie » barrière tunnel coïncidant avec l'interface (fig.2.2 c)).

Albrecht & al. ont étudié théoriquement en détail l'injection de spin à travers un contact Schottky, dans le cas d'un semiconducteur de type n et en appliquant une polarisation négative [69]. Les auteurs ont examiné particulièrement l'influence de l'interface et de la ZCE sur la polarisation en spin et la densité de courant polarisé, en lien avec le profil de dopage du semiconducteur près de l'interface. Le diagramme des niveaux énergétiques d'une barrière Schottky et du profil de dopage du semiconducteur impliqué dans le contact Schottky sont représentés figure 2.3.

La hauteur de barrière totale $e\Phi_b$ est la somme de deux termes : $e\Phi_t$ provenant d'une zone où peut avoir lieu un courant tunnel et eV_{bi} la barrière Schottky effective. eV_R correspond à la tension négative appliquée à la diode. La région tunnel et la barrière effective peuvent être contrôlées par le profil de dopage via la largeur de la zone fortement dopée à l'interface et la quantité de dopants.

De leur étude théorique, Albrecht & al. mettent en exergue trois points intéressants pour une réalisation expérimentale :

- pour un dopage donné, la polarisation en spin décroît fortement avec l'augmentation de la hauteur de barrière,
- la largeur w de la zone de déplétion, zone où la densité d'électrons est faible et varie

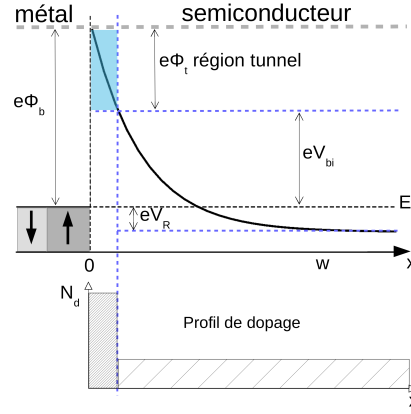


FIGURE 2.3 – Diagramme des niveaux énergétiques d'un contact Schottky avec la présence d'une zone très proche de l'interface où un effet tunnel est possible. Cette zone correspond à une région très fortement dopée du contact comme schématisé sur le profil de dopage. D'après [70].

rapidement, est néfaste à la polarisation en spin,

- ❑ la densité de courant polarisée décroît également avec l'augmentation de la hauteur de la barrière effective.

L'introduction à l'interface entre le métal et le semiconducteur d'une zone très fortement dopée et peu étendue spatialement permet de diminuer la hauteur de la barrière Schottky et de diminuer la largeur de la zone de déplétion.

3 Croissance de $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ sur substrats de Ge(111)

3.1 Les composés $\text{Mn}_x\text{Ge}_{1-x}$ et Mn_5Ge_3 :

Le système $\text{Mn}_x\text{Ge}_{1-x}$ a attiré significativement l'attention de la communauté spintronique depuis les travaux de Park & al au début des années 2000 [49]. $\text{Mn}_x\text{Ge}_{1-x}$ est en effet un semiconducteur ferromagnétique : il combine les propriétés semiconductrices (type p , densité de porteurs autour de 10^{19} - 10^{20} cm^{-3}) avec un ordre magnétique à grande distance (la température de Curie T_c augmente avec la valeur de x). Cependant la solubilité de Mn dans une matrice Ge est faible, $10^{-6} \%$ at, ce qui rend délicat la synthèse des composés $\text{Mn}_x\text{Ge}_{1-x}$:

- ❑ de nombreuses phases stables à relatives basses températures existent (cf. le diagramme de phase fig.3.1) et présentent des comportements magnétiques variés (ferro-, ferri-, antiferromagnétiques),
- ❑ la faible solubilité de Mn nécessite l'utilisation de techniques de croissance hors équilibre (MBE par exemple),
- ❑ et elle ne permet pas de dépasser une T_c supérieure à 116 K ce qui est trop faible pour envisager une utilisation du matériau dans un composant électronique commercial.

Le diagramme de phase du système Ge-Mn comporte cinq phases thermodynamiquement stables : Mn_5Ge_3 , Mn_7Ge_3 , $\text{Mn}_{3,4}\text{Ge}$, Mn_2Ge , Mn_3Ge_2 ($\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$). Parmi ces phases, Mn_5Ge_3 (62,5% de Mn) est digne d'intérêt pour l'électronique de spin. Elle possède une structure hexagonale de type D_{8h} et un ordre ferromagnétique avec une T_c voisine de la température ambiante, de l'ordre de 300 K. Cet ordre résulte des couplages entre les moments magnétiques portés par les atomes Mn_I et Mn_{II} de la maille élémentaire, détaillée fig.3.2, de valeurs $1,96 \mu_B$ et $3,23 \mu_B$ respectivement [72]. Les atomes Mn_I forment un plan hexagonal et présentent un comportement métallique tandis que les atomes de Mn_{II} et de Ge forment un plan mixte Mn-Ge dont la densité électronique est moins importante.

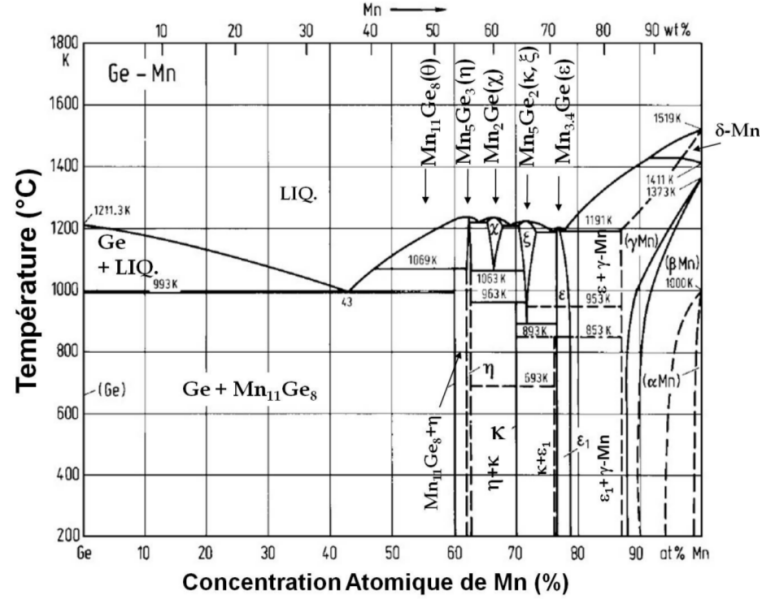


FIGURE 3.1 – Diagramme de phase du système binaire Ge-Mn. Ce diagramme comporte cinq points eutectiques, deux points péritectiques. Les phases thermodynamiquement stables ont une concentration en Mn supérieures à 50%. D'après [71].

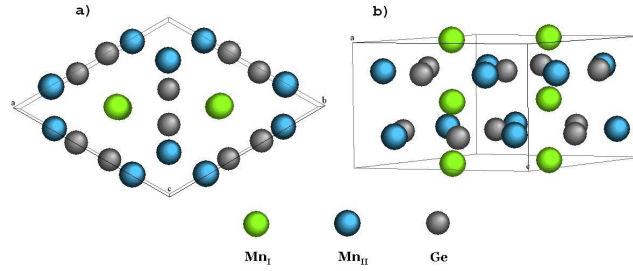


FIGURE 3.2 – Maille élémentaire du composé Mn_5Ge_3 mettant en évidence les deux sous-réseaux d'atomes de Mn.

Le tableau 3.1 résume les paramètres de la maille élémentaire de Mn_5Ge_3 , et rappelle ceux du germanium.

	Mn_5Ge_3	Ge
a (Å)	7.184	5.657
b (Å)	7.184	5.657
c (Å)	5.053	5.657

TABLE 3.1 – Paramètres de la maille cristalline de Mn_5Ge_3 et de Ge.

En ce qui concerne les propriétés électriques, les mesures de résistivité montrent que ce composé a un comportement métallique [51]. Ces études montrent également que ce comportement est valable à la fois pour le canal des spins majoritaires ainsi que pour le canal des spins minoritaires.

3.2 La croissance épitaxiale sur substrats de Ge(111) par épitaxie en phase solide (SPE) :

3.2.1 Relations d'épitaxie :

Les premiers films minces de Mn_5Ge_3 sur Ge(111) furent élaborés par Zeng & al. en 2003 par SPE [51]. Notre équipe a contribué de façon significative à l'étude de la croissance par SPE

de ces films minces et phénomènes associés : ségrégation de Mn, croissance de multicouches $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}/\text{Mn}_5\text{Ge}_3$, etc [73, 74, 75].

Cette méthode de croissance par activation thermique est la méthode la plus communément utilisée dans la littérature pour la croissance des films de Mn_5Ge_3 sur Ge(111). Elle requiert une étape de recuit thermique vers 450°C , après l'étape du dépôt de Mn sur le substrat de Ge. Cette croissance est favorable du point de vue des relations épitaxiales. Les surfaces de Ge(111) et Mn_5Ge_3 ont une symétrie d'ordre 3 et les relations d'épitaxie sont les suivantes :

$$\text{Mn}_5\text{Ge}_3(0001)//\text{Ge}(111)$$

$$\text{Mn}_5\text{Ge}_3[1-10]//\text{Ge}[11-2]$$

Le plan (111) du substrat Ge est parallèle avec celui (0001) du Mn_5Ge_3 , la direction [1-10] du Mn_5Ge_3 et la direction [11-2] du Ge coïncident. L'interface $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}(111)$ est abrupte au niveau atomique. Le désaccord de paramètre de maille entre le film et le substrat est alors de : $\xi = \frac{a_{\text{Ge}}^{\parallel} - a_{\text{Mn}_5\text{Ge}_3}}{a_{\text{Ge}}^{\parallel}} = -3,75\%$, valeur relativement importante. Ces relations d'épitaxie sont importantes puisqu'elles permettent de stabiliser la phase Mn_5Ge_3 sur Ge(111), alors que cette phase n'est pas la plus stable thermodynamiquement selon le diagramme de phase.

3.2.2 Contraintes et interface $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}(111)$:

L'énergie des contraintes élastiques emmagasinée dans le film devrait être relaxée soit par formation d'îlots, soit par introduction de dislocations à l'interface. Cependant nos observations TEM en section transverse n'ont pas révélé d'îlot ou de dislocation émergente [75]. Peut-être des observations en face arrière permettraient de mettre en évidence des dislocations planaires. Des observations STM ont cependant révélé quelques dislocations vis et une densité de défauts ponctuels (lacunes de Mn par exemple) de l'ordre de 4% pouvant être à l'origine de relaxation de contraintes. Il n'est pas exclu que la densité de dislocations soit suffisamment faible pour être observée en TEM. De plus des travaux récents montrent potentiellement la formation d'une couche intermédiaire Mn_xGe_y à l'interface entre le Ge et la couche Mn_5Ge_3 qui permettrait d'adapter le paramètre de maille et de relaxer les contraintes :

- des expériences de diffraction de photoélectrons (PED), sondant la coordination locale des atomes de Mn lors des toutes premières étapes de formation du film de Mn_5Ge_3 , montrent que la phase Mn_5Ge_3 n'est toujours pas formée après le recuit de 2 monocouches (ML) de Mn [76]. Les auteurs de l'étude proposent la formation d'un alliage surfacique, avec les atomes de Mn occupant les sites H (cf. fig.3.3) de la couche superficielle tandis que 10% environ des atomes de Mn diffusent en sub-surface, ce qui est en accord avec les prévisions théoriques des équipes de Profeta et Zhu [77, 78].

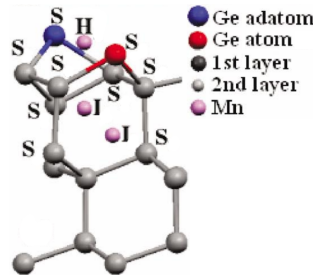


FIGURE 3.3 – Schéma transverse de la surface de Ge(111) $c(2 \times 8)$ avec les différents sites interstitiels S, substitutionnels S et d'adsorption H (un site « vide », en surface, de la structure blende de zinc, lié à trois atomes de Ge de surface). D'après [77].

- Hirvonen & al. trouvent de leur côté qu'un dépôt de 32 MC de Mn est nécessaire pour former un film mince complet de Mn_5Ge_3 [79]. A dépôts moins épais, ils indiquent une formation d'îlots pour des recuits de 330 à 450°C. Ce mode de croissance est expliqué par une diffusion de surface importante et la possibilité de former des structures relaxées.

Ces deux résultats expérimentaux sont compatibles avec la formation d'une couche intermédiaire Mn_xGe_y à l'interface, servant de transition entre le substrat de Ge(111) et le film de Mn_5Ge_3 . D'ailleurs, au niveau magnétique, nos études, menées par L. Michez, sur la variation du moment magnétique en fonction de l'épaisseur du film montrent la présence d'une couche magnétiquement morte à l'interface $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}(111)$ (fig.3.4). Cette couche morte a une épaisseur de l'ordre de $1,7 \pm 0,3$ nm.

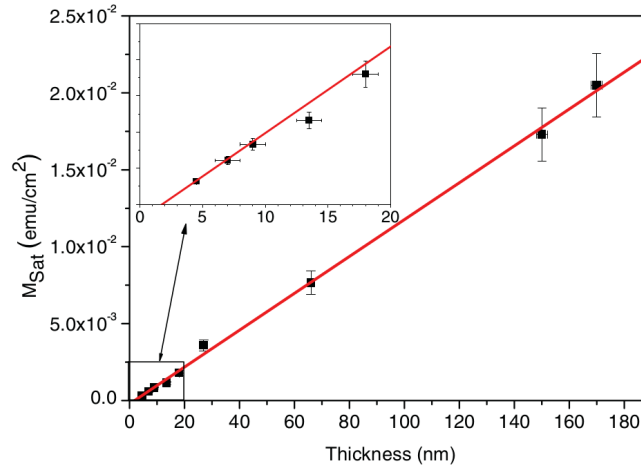


FIGURE 3.4 – Évolution du moment magnétique par unité de surface des films minces de Mn_5Ge_3 élaborés par SPE en fonction de leur épaisseur. L'encart est un agrandissement en zéro. D'après [80].

3.2.3 Diffusion à l'interface $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}(111)$:

Cette couche morte pourrait être due également à une interdiffusion de Mn dans Ge à l'interface $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}(111)$, pendant l'étape de recuit thermique de la croissance SPE, qui engendrerait la formation d'un alliage interfacial non ferromagnétique. Nous avons de ce fait montré qu'il y avait bien une interdiffusion, en réalisant des profils SIMS (Secondary Ions Mass Spectroscopy) sur des échantillons de Mn_5Ge_3 de 50 nm d'épaisseur sur Ge(111) élaborés par SPE (fig.3.5).

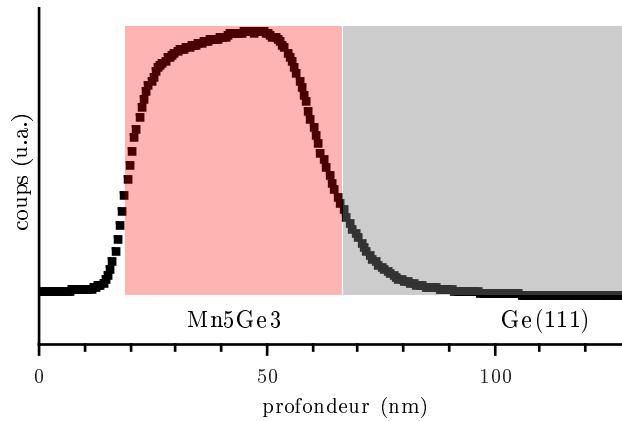


FIGURE 3.5 – Profil SIMS (concentration de Mn, unité arbitraire) d'un échantillon constitué d'un film mince de Mn_5Ge_3 de 50 nm d'épaisseur sur Ge(111).

Ces profils SIMS montrent que l'interface n'est pas abrupte en ce qui concerne la concentration

de Mn. La croissance SPE engendre bien des phénomènes d'interdiffusion Mn / Ge. La question de l'influence de ceux-ci quant à une injection électrique de spin est à soulever puisque le profil du dopage dans le semiconducteur est crucial dans le cas de l'utilisation d'une barrière Schottky (cf. p 67). A ce sujet, nous avons réalisés des mesures électriques Capacité/tension (C-V) sur des diodes Schottky Au/ Mn_5Ge_3 (60nm)/Ge(111) (cf. p5 de l'article joint page 93). Les caractéristiques $1/C^2 - V$ ne sont pas linéaires, ce qui indique que la concentration de porteurs de charge n'est pas uniforme en fonction de la distance à l'interface. Cette observation peut être liée aux phénomènes d'interdiffusion interfaciaux. La méthode de croissance par SPE montre ici une de ses limites dans le cadre de l'injection électrique de spin, puisqu'il va être difficile de contrôler l'interface $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}(111)$ en terme de profil de dopage.

3.3 L'effet de l'ajout de carbone : le composé $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$

3.3.1 Évolution de la température de Curie

Nonobstant une température de Curie assez élevée, celle-ci est encore trop faible pour envisager l'utilisation du Mn_5Ge_3 dans un composant électronique. Gajdzik, Sürgers & al. ont montré que l'incorporation de carbone dans le composé Mn_5Ge_3 (sous forme de films polycristallins dans leur cas) permettait d'augmenter la T_c jusqu'à 450 K [81]. C'est pourquoi notre équipe s'est beaucoup investie dans l'étude de la croissance de $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ et de ses propriétés magnétiques.

Les travaux expérimentaux de Gajdzik & al. suggèrent que le carbone se place dans les sites interstitiels centraux de la maille élémentaire de Mn_5Ge_3 (cf. fig.3.6).

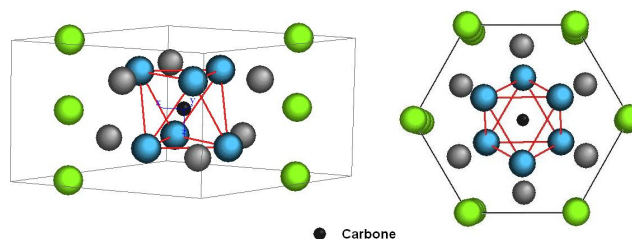


FIGURE 3.6 – Maille élémentaire de $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}$, le carbone est placé dans le site octaédrique central de la maille. Le code couleur des atomes est le même que celui de la figure 3.2.

L'équipe de P. Pochet du CEA Grenoble a gardé cette hypothèse de l'incorporation du C en position interstitielle dans ses simulations théoriques de l'évolution de la T_c en fonction de la concentration de carbone [82, 83]. Les calculs théoriques décrivent bien le comportement de la T_c observé expérimentalement avec la concentration en carbone comme le montre la figure 3.7.

L'explication de l'augmentation de la T_c lors de l'incorporation de carbone fait appel à la modification des interactions d'échanges entre les atomes Mn_{II} de l'octaèdre : le renforcement du ferromagnétisme de ces atomes de Mn est responsable de la variation de la T_c . Toutefois il y a un écart d'une centaine de Kelvin entre les T_c théoriques et expérimentales. Plusieurs raisons à cet écart sont concevables :

- ❑ le modèle théorique utilisé est très sensible à la position des atomes. Les calculs ont été effectués avec les données de l'article de Gajdzik [81]. Les auteurs observent une compression des paramètres de maille a et c . Or nos récents travaux sur une technique de croissance par co-dépôt à froid des films de $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$, différentes de la SPE, ont montré au contraire une compression selon l'axe c et une dilatation dans le plan (cf. article joint page 84).
- ❑ la stœchiométrie des atomes Mn_{II} a également une influence. Des calculs effectués par E.

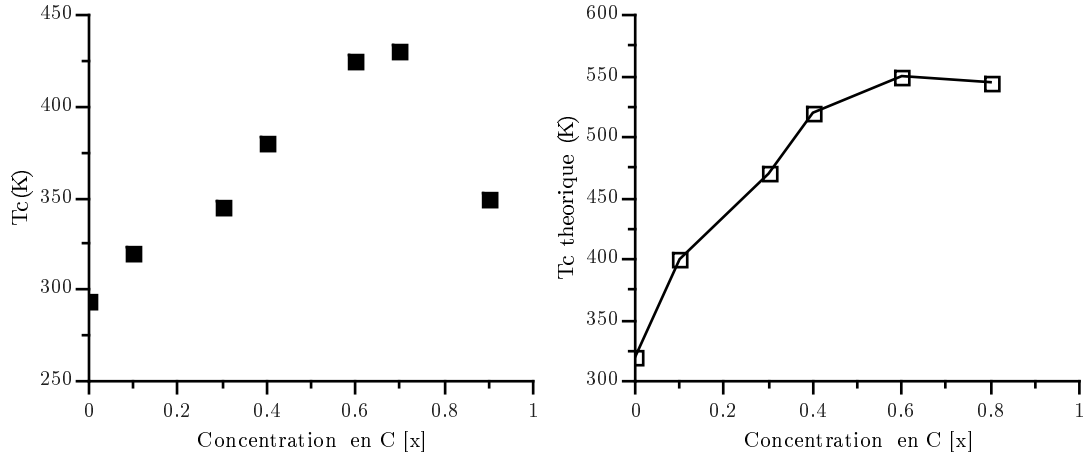


FIGURE 3.7 – Évolution de la T_c en fonction de la concentration de carbone x dans $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$. À gauche données expérimentales (croissance SPE) de l'équipe, à droite résultats des simulations théoriques de l'équipe de P. Pochet [82, 83].

Arras durant sa thèse ont montré que pour des concentrations de carbone inférieures à $x=0,5$, les atomes de C remplissent petit à petit les sites octaédriques de Mn_{II} [84]. Ensuite, une fois que la moitié des sites octaédriques sont remplis, il devient énergétiquement favorable pour les atomes de C de précipiter plutôt que de remplir les sites restants. Ces atomes de carbone peuvent alors se combiner avec les atomes de Mn pour former des clusters de MnC . La formation de ces clusters « ponctionnent » donc des atomes de Mn. Une lacune de Mn_{II} parmi les 6 positions du site octaédrique suffit pour abaisser théoriquement la T_c de 550 K à 370 K pour $x=0,5$. Une faible concentration de lacunes Mn_{II} peut alors permettre d'expliquer la surestimation théorique de la T_c par rapport à l'expérience. La diminution de la T_c induite par les lacunes Mn_{II} , pour des concentrations supérieures à $x=0,5$, est en accord avec nos données expérimentales : nous observons une décroissance de T_c pour $x>0,6$ dans les échantillons de $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ fabriqués par SPE (cf. fig.3.7 à gauche). En outre nos images de TEM prises sur des échantillons de $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0,7}$, révèlent la présence de précipités au sein des couches, ce qui n'est pas le cas pour des films de $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0,6}$ comme illustré par la figure 3.8. Les clichés RHEED enregistrés *in situ*

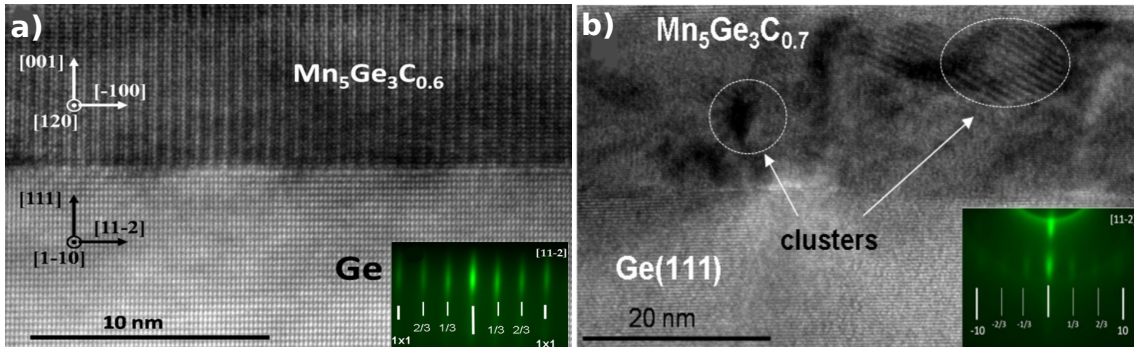


FIGURE 3.8 – Images TEM : a) film mince de $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0,6}$ sur $\text{Ge}(111)$. L'interface est abrupte au niveau atomique, aucune dislocation n'est visible sur ce petit champ et la couche de $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0,6}$ est uniforme. Le cliché RHEED de la surface du film présente des tiges de diffraction bien définies. b) film mince de $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0,7}$ sur $\text{Ge}(111)$. L'interface apparaît plus rugueuse et des clusters sont nettement visibles dans la couche. Le cliché RHEED est quant à lui diffus. D'après [85].

pendant la formation de celles-ci sont flous, indiquant que la croissance n'est plus tout à fait bidimensionnelle, contrairement aux échantillons élaborés avec des concentrations de carbone moindres.

3.3.2 La réactivité du carbone dans $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ (article joint 7, page suivante)

Pour corroborer les résultats théoriques et les observations TEM et RHEED sur les films de $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$, nous les avons analysés avec les spectroscopies électroniques Auger et de photo-électrons X (AES et XPS), en collaboration avec l'équipe « surface et interface » de l'Institut Pascal à Clermont-Ferrand. L'étude des spectres Auger ne révèle pas de décalage de la transition $\text{L}_{\text{III}}\text{M}_{45}\text{M}_{45}$ du Ge entre un film de Mn_5Ge_3 et de $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$. Au contraire, pour les transitions $\text{L}_{\text{II}}\text{M}_{\text{I}}\text{M}_{23}$, $\text{L}_{\text{III}}\text{M}_{\text{I}}\text{M}_{45}$, $\text{L}_{\text{III}}\text{M}_{23}\text{M}_{45}$ et $\text{L}_{\text{III}}\text{M}_{45}\text{M}_{45}$ de Mn un décalage de 4 ± 1 eV est observé. La présence de carbone engendre un transfert de charge au niveau des atomes de Mn : il y a bien une réactivité entre le carbone et le manganèse. Précisons que l'absence de réactivité entre le C et le Ge est cohérent avec le diagramme de phase du système Ge-C qui ne présente aucune phase GeC.

L'analyse en XPS du niveau de cœur Ge_{3d} confirme les observations provenant des spectres Auger. La figure 3.9 page suivante présente les niveaux de cœur Ge_{3d} d'un substrat de Ge(111), et de deux échantillons de Mn_5Ge_3 et $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0,6}$. Les paramètres d'ajustement de la déconvolution des niveaux de cœur ont été déterminés à partir du substrat de Ge(111), qui a donc servi de référence, et de l'étude menée par Schmeisser & al [86] concernant les oxydes de germanium. Ils sont mentionnés dans le tableau 3.2.

Paramètres	Valeurs
Spin orbit plitting	0,59 eV
FWHM	1,13 eV
% Lorentzien-Gaussien	36%
Décalage (énergie de liaison) par état d'oxydation [86]	+0,85 eV

TABLE 3.2 – Paramètres utilisés afin de déconvoluer les niveaux de cœur Ge_{3d} .

Nous remarquons que la contribution principale, située à $28,8 \pm 0,1$ eV, ne varie pas entre le Ge(111) et $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$. Notamment, nous ne détectons pas d'environnement Ge-C, en accord avec les résultats de l'AES. Ces observations XPS sont cohérentes avec d'autres résultats de la littérature [87, 79], concernant l'étude par XPS du composé $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$.

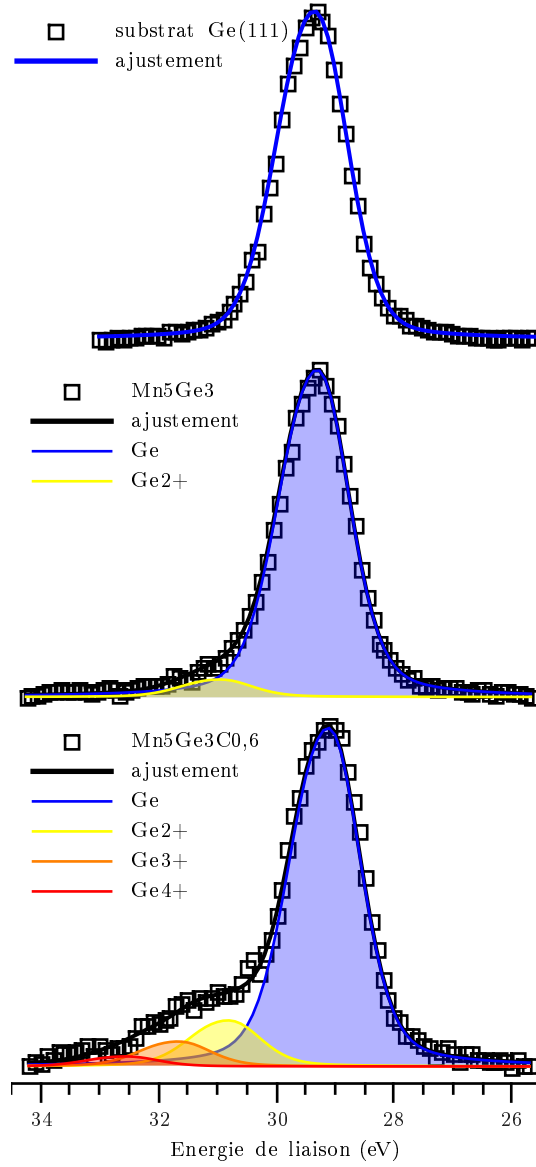


FIGURE 3.9 – Niveaux de cœur Ge_{3d} d'une surface d'un substrat Ge(111), nettoyé chimiquement puis à l'aide d'un bombardement ionique Ar^+ , d'un échantillon de Mn_5Ge_3 et d'un échantillon de $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.6}$. Les carrés noirs sont les données expérimentales. Les lignes pleines sont issues de la déconvolution des niveaux de cœur Ge_{3d} . On remarque la présence d'oxydes à la surface de ces deux dernier échantillons, l'analyse XPS n'ayant pas lieu *in-situ* dans l'enceinte même de production des échantillons. $\text{Ge } n+$ représente l'état d'oxydation des atomes de germanium.

3.3.3 Article 7 : Carbon diffusion and reactivity in Mn_5Ge_3 thin films » (Phys. Status Solidi C 9, No. 6, 1374– 1377 (2012))

Carbon diffusion and reactivity in Mn₅Ge₃ thin films

Matthieu Petit^{1,2}, Minh Tuan Dau¹, Guillaume Monier^{3,4}, Lisa Michez^{1,2}, Xavier Barre¹, Aurelie Spiesser¹, Vinh Le Thanh^{1,2}, Alain Glachant^{1,2}, Cyril Coudreau¹, Luc Bideux^{3,4}, and Christine Robert-Goumet^{3,4}

¹ CINA-M-CNRS UPR3118, campus de Luminy case 913, 13288 Marseille cedex 9, France

² Aix-Marseille Université, campus de Luminy case 925, 13288 Marseille cedex 9, France

³ Clermont Université, Université Blaise Pascal, 24 avenue des Landais, 63000 Clermont-Ferrand, France

⁴ LASMEA, CNRS UMR6602, 63177 Aubiere, France

Received 11 July 2011, revised 25 August 2011, accepted 26 August 2011

Published online 20 February 2012

Keywords Mn₅Ge₃, carbon, diffusion, interstitial, XPS, AES

* Corresponding author: e-mail matthieu.petit@univmed.fr, Phone: +33 662 922 865, Fax: +33 4 91 41 89 16

The Curie temperature of Mn₅Ge₃ has been successfully enhanced by carbon doping. In this context the diffusion of a carbon thin film in Mn₅Ge₃ has been studied at room temperature. A value of the diffusivity of about $D = 2.4 \times 10^{-23} \pm 0.5 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ is reported. This value is in the typical range of interstitial diffusion coefficients. Moreover Auger Ge and Mn peaks shifts and Ge_{3d} core level have been investigated to get some details on the reactivity of carbon atoms in Mn₅Ge₃.

Mn Auger transitions display a shift of 4 eV whereas Ge transitions do not. Similarly Ge_{3d} core level does not contain C related contribution but presents a Mn one. These observations confirmed the fact that carbon atoms are not inert species for Mn. It suggests that a ternary Ge-Mn-C alloy could occur and should be taken into account when doping the Mn₅Ge₃ with carbon.

© 2012 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

1 Introduction Spintronics is an emerging part of electronics which aims at manipulating spin of electrons. Goals are the achievement of faster and less power consuming devices [1]. A key step in the development of this new electronics is to find spin injectors which should fulfil several requirements: high Curie temperature (T_C), high spin polarization and compatibility with the mainstream Si CMOS technology. Mn silicides and germanides seem to be promising candidates. Mn₅Si₃ is antiferromagnetic with two different magnetic phases (Néel temperatures $T_N = 68$ and 98 K) but when doped with carbon, Mn₅Si₃C_x becomes ferromagnetic up to $T_C = 152$ K [2]. Intermetallic materials based on Mn and Ge exist with different crystallographic structures and with different magnetic phases. Mn₅Ge₃ is interesting as a ferromagnetic compound with a T_C around 300 K. Theoretical calculations predicted a high spin-injection efficiency along the c axis of Mn₅Ge₃ [3] and a spin polarization up to 42% has been demonstrated [4]. Moreover Mn₅Ge₃ thin films grow epitaxially on Ge(111) keeping the magnetic properties and exhibit-

ing metallic conductivity [5,6]. Then T_C of carbon doped Mn₅Ge₃ increases significantly with the molar fraction x of carbon up to 450 K for $x \approx 0.6$ [7,8]. This is a very interesting property regarding the use of the compound inside an operative electronic device. Another interesting effect of carbon which has been recently shown is the suppression of Mn segregation in Ge/Mn₅Ge₃ heterostructures [9]. Such an observation could be of major interest since spintronics could require growth of periodic multilayers structures like for instance (Ge/Mn₅Ge₃)_n for using the giant magneto-resistance effect. In this paper we report the first step of the study of the diffusion of carbon in Mn₅Ge₃ using the simple case of a diffusion from a thin film. We propose a value of the diffusivity D of carbon in Mn₅Ge₃ at room temperature.

2 Experimental methods The 50 nm thick Mn₅Ge₃ thin films were grown in a MBE chamber with a base pressure below 5×10^{-10} Torr. The chamber is equipped with a reflection high-energy electron diffraction (RHEED)

system to monitor the growth process in-situ. We used Ge(111) epi-ready substrates cleaned in two steps: a wet chemical cleaning followed by an in-situ thermal annealing at 1023 K to remove the surface oxide. After these steps the Ge(111) surface exhibited a $c(2 \times 4)$ reconstruction. To insure a good starting surface prior to the growth of the Mn_5Ge_3 layers, a 30 nm thick Ge buffer layer was deposited at a substrate temperature of 773 K followed by an annealing at 973 K during 10 min. Then Mn was deposited at room temperature. Both Ge and Mn were evaporated from Knudsen cells and the flux were measured with a quartz monitor. Eventually the samples were annealed until the observation of the $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ RHEED reconstruction which is the signature of a Mn_5Ge_3 film [10, 11]. In order to study the diffusion of carbon in the Mn_5Ge_3 compound, a 6 Å thick layers of carbon were deposited at room temperature (RT) on the top of the Mn_5Ge_3 films using a carbon sublimation source (SUKO) from MBE-Components. Auger electrons spectroscopy (AES) and X-ray electrons spectroscopy (XPS) analysis were performed on some samples. Auger lines of germanium and manganese and Ge_{3d} core level were monitored to provide some informations on the chemical surroundings of these atoms and the reactivity of carbon. The penetration profile of carbon in the Mn_5Ge_3 films at RT was evaluated by ion-beam sputter sectioning (IBS) with Ar^+ and a beam energy of $E=900$ eV. This beam energy and a maximum sputtering depth of about 6 nm were chosen to minimize atoms mixing processes, surface roughening effects and thus to be sure that the accuracy of the measure was still acceptable. The IBS was used in connection with XPS to detect the intensity of the C_{1s} core level (Omicron EA 125 spectrometer, X-ray source with Mg cathode). Calibration of the Ar^+ sputtering speed on Mn_5Ge_3 alloys was done on sacrificial samples and gave a value of 0.2–0.3 nm/min. More details about this type of diffusion experiments are given in Ref. [12]. To compare the photoelectron intensities of the C_{1s} core level during the sputtering process, all the spectra have been normalized at each acquisition steps to the Au_{4f} core level intensity of a gold reference sample permanently fixed inside the XPS analysis chamber.

3 Results and discussion

3.1 Carbon diffusion The carbon diffusion coefficient D at room temperature was determined using the thin film solution (Gaussian solution Eq. (1)) of Fick's second law (instantaneous planar source initial condition):

$$c(x, t) = \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right) \quad (1)$$

where M denotes the number of diffusing particles per unit area. In our experiments we measured the photoelectron intensity of the C_{1s} core level which is proportional to the concentration $C(x, t)$ of carbon in the sample [13].

In the case of the IBS method a determination of the absolute carbon concentration is not necessary since the

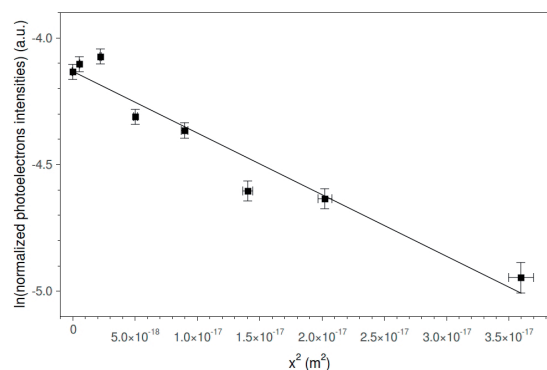


Figure 1 Penetration profile of carbon in Mn_5Ge_3 obtained by ion beam sputtering at room temperature. The solid line represents a fit of the thin film solution of Fick's second law.

diffusion coefficient is obtained from the slope $-1/(4Dt)$ of the diffusion profile presented in Fig. 1. The value of the carbon diffusivity calculated from the slope of the linear fit of the profile is estimated to $D = 2.4 \times 10^{-23} \pm 0.5 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. This value of D is quite high and corresponds to the range of interstitial diffusion coefficients. For instance the diffusivities of self-interstitials in ion-implanted silicon is $D_{\text{Si}} \approx 9.0 \times 10^{-22} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [14], of interstitial carbon in silicon is $D_{\text{Ci}} \approx 4.45 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [15] and the diffusion coefficient of foreign atoms in germanium via a direct interstitial mechanism is $D_{\text{di}} \approx 10^{-22} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [16]. To assert the diffusion of carbon through the interstitial sites, we referred to the structure and the magnetic studies of Mn_5Ge_3 . Both Mn_5Ge_3 and $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ have similar crystalline structure containing two sublattices of Mn (cf. Fig. 2). Carbon atoms occupy interstitial positions at the center of the Mn_{II} octahedron [7, 8] (structure denoted as Nowotny phases).

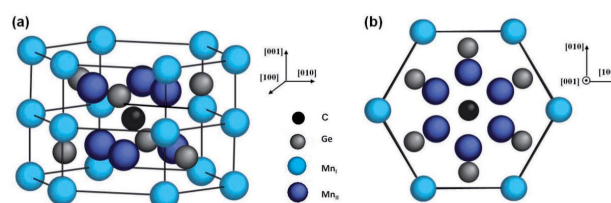


Figure 2 Crystal structure of $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ with a carbon atom in an interstitial position. (a) Perspective. (b) Projection along the $[001]$ axis.

Interstitial carbon atoms play a key role in the modification of the exchange integrals between the $\text{Mn}_{\text{II}}\text{--Mn}_{\text{II}}$ [17]. An increase of the interstitial carbon concentration in the $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ leads to an enhancement of the Curie temperature of the compound provided that $x \leq 0.6$ [7]. Thus to confirm the interstitial diffusion in our samples we had performed magnetization M versus temperature T measurements.

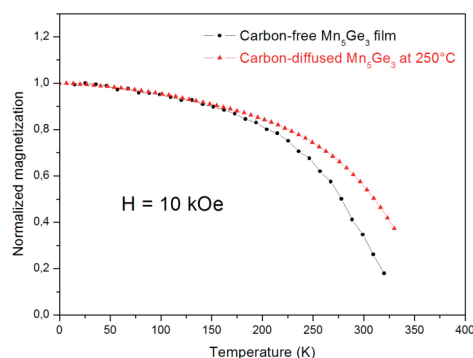


Figure 3 Magnetization versus temperature for a carbon-free (dark points) and carbon-diffused at 523 K (red triangles) Mn_5Ge_3 samples taken at 15 K with 10 kOe magnetic field applied in plane.

Figure 3 shows the $M(T)$ curves of a reference sample of carbon-free Mn_5Ge_3 and of a carbon-diffused Mn_5Ge_3 at 523 K. This temperature allows a deeper diffusion of the carbon atoms in Mn_5Ge_3 than at RT to get a stronger effect of carbon on the $M(T)$ signal and is well under the limit of the thermal stability of the compound [18]. Extrapolation of the $M(T)$ curve of the carbon-free Mn_5Ge_3 gives a Curie temperature (T_C) of about 296 K in agreement with previous works [5,6] and extrapolation of the carbon-diffused Mn_5Ge_3 gives a T_C around 360 K. The increase of T_C is consistent with an interstitial insertion of carbon atoms.

3.2 Carbon reactivity As we showed above, insertion of carbon into interstitial sites of the Mn_5Ge_3 lattice leads to an enhancement of the Curie temperature of the compound. The measured diffusivity of adsorbed carbon on Mn_5Ge_3 at room temperature clearly supports this idea. However, up to now the chemical reactivity of carbon with Mn_5Ge_3 remains unknown and this feature has not been taken into account in previous works, both in polycrystalline [7,8] and epitaxial Mn_5Ge_3 films [18]. To investigate the reactivity of carbon in Mn_5Ge_3 , we first measured the energy shift of the Mn and Ge Auger peaks induced by carbon adsorbed separately on a Mn and Ge surface. An Auger shift means a change of the energy of the electronic levels therefore a modification of the chemical or electronic neighbourhood of an atom. The results are depicted in Fig. 4.

The Auger transitions of the $\text{Ge}_{\text{LIIIM45M45}}$ and the $\text{Mn}_{\text{LIIM23}}$, $\text{Mn}_{\text{LIIM45}}$, $\text{Mn}_{\text{LIIM23M45}}$ and $\text{Mn}_{\text{LIIM45M45}}$ lines (respectively with the increasing kinetic energy) are presented. Upon carbon adsorption at room temperature on a Ge surface, no shift in the Ge peaks is observed. This is consistent with the bulk Ge-C phase diagram, which does not reveal any Ge-C phase. The carbon adsorption on a Mn surface produce on the other hand a shift of 1 eV which is also consistent with Mn-C phase diagram which shows that numerous stable phases can be formed. However we should notice that this shift is very small and within the

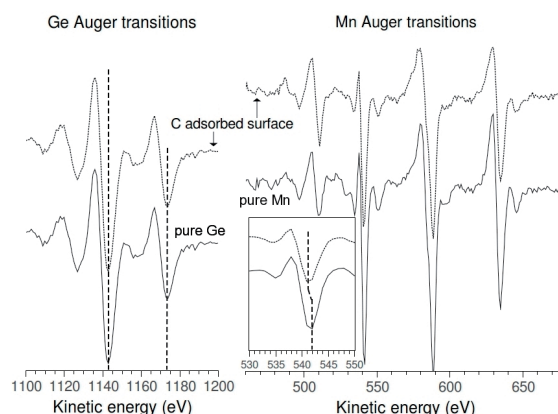


Figure 4 Auger spectra of Ge (left) and Mn (right) on Ge and Mn surfaces with and without adsorbed carbon. The black dashed lines are guidelines for the eyes.

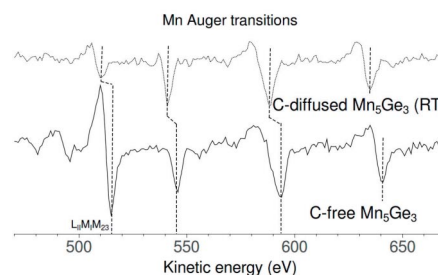


Figure 5 Auger spectra of Mn in Mn_5Ge_3 and $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ thin films. The black dashed lines are guidelines for the eyes.

precision of the measurement. Then we have monitored the Auger shift peaks of Ge and Mn atoms in Mn_5Ge_3 and in RT carbon diffused Mn_5Ge_3 (Fig. 5).

The measured shifts between the Mn peaks are about $4 \text{ eV} \pm 1 \text{ eV}$. Carbon is more electronegative than manganese: on the Pauling scale the electronegativity of C reaches $\chi_C = 2.55$ and the manganese one is $\chi_{\text{Mn}} = 1.55$. Thus the insertion of carbon induces a charge transfer from the Mn atoms of the octahedron. It entails a decrease of the kinetic energy of the Mn Auger electrons from the C free chemical surrounding to the C rich one. Moreover the interatomic distances in the Mn_5Ge_3 lattice are modified by the introduction of carbon which can add on the value of the shift. Indeed X-ray diffraction experiments have shown a lattice compression caused by the incorporation of carbon atoms [7]. We did not observe significant shift on the germanium Auger LMM line. Although a small shift could have been expected because of this compression of the Mn_5Ge_3 lattice, it may be in the range of the precision of the measurement. To gain further details on the carbon reactivity, we investigated the Ge_{3d} core level which is rather sensitive to the chemical surroundings because of its low binding energy. We monitored the Ge_{3d} core level of a Ge pure sam-

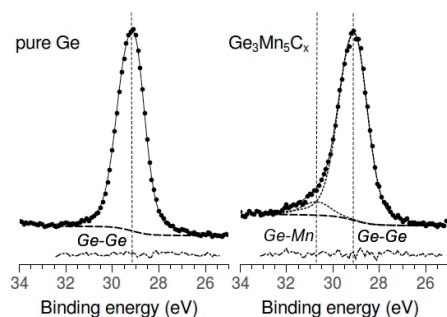


Figure 6 Ge_{3d} core levels of a pure germanium sample (left) and of a carbon diffused Mn_5Ge_3 sample (right).

ple, a Ge sample with Ge surface oxide, a Mn_5Ge_3 sample (not shown here) and a C diffused Mn_5Ge_3 (Fig. 6). Fitting parameters for the decomposition of the experimental peaks into gaussian-lorentzian (GL) curves were determined from the pure Ge sample and kept constant for further fits. These values are (given at ± 0.5 eV): 1.2 eV for the full-width half maximum (FWHM), 36% for the GL mixing and 29.1 eV for the binding energy position. The Ge_{3d} core level of the pure Ge sample is decomposed with a single GL curve (named Ge-Ge) (cf. Fig. 6).

Fitting the Ge_{3d} core level of Mn_5Ge_3 , we must introduce a second GL curve at 30.7 eV. This curve cannot be attributed to germanium oxide since we found a binding energy position of the Ge_{3d} core level of the germanium oxide (named Ge-O) of 32.7 eV in agreement with previous studies [19] and because O_{1s} core level was not detected. So we attribute this curve to a Mn neighborhood of the Ge atoms (named Ge-Mn). The ratio of the area of the Ge-Mn GL curve to the one of Ge-Ge curve is 0.06. Analysing the C diffused Mn_5Ge_3 we have to also introduce this Ge-Mn curve to fit the core level as shown in Fig. 6. The areas ratio is the same as in Mn_5Ge_3 and does not display a change along the depth profile. No supplementary curve is needed to obtain a good fit. In particular no carbon related curve is required. This is in agreement with the absence of Auger shift in C diffused Mn_5Ge_3 . The above results interestingly indicate that, while in a binary Ge-C system no stable phase can be formed, a chemical reaction in a ternary Ge-Mn-C system could occur. While these results do not affect our conclusion in this study on the carbon diffusion, they should be taken into consideration in the study of carbon doping in Mn_5Ge_3 . This implies that the carbon concentration inserted in interstitial sites might be smaller than the total deposited carbon amount. Furthermore the ratio between interstitial and deposited carbon should depend on the temperature at which the growth is preformed or the annealing is carried out.

4 Conclusion In conclusion we report a first value - to our knowledge - of the room temperature diffusion coefficient of carbon in Mn_5Ge_3 . This value is in the typical range of interstitial diffusivities. This is consistent with

previous experimental works on the crystalline structure of Mn_5Ge_3 and $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ and with theoretical studies of the magnetic properties of these compounds which describe an interstitial incorporation of carbon atoms in the lattice. Auger and XPS measurements have confirmed that carbon atoms affects the electronic environments of Mn and that a ternary Ge-Mn-C alloy might be formed when introducing carbon in Mn_5Ge_3 . Further experiments at different diffusion temperatures are needed to complete the study of the carbon diffusivity in Mn_5Ge_3 and to particularly calculate the activation energy of this diffusion.

References

- [1] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnar, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. M. Treger, *Science* **294**, 1488 (2001).
- [2] J.P. Senateur, J.P. Bouchaud, and R. Fruchart, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **90**, 537 (1967).
- [3] S. Picozzi, A. Continenza, and A.J. Freeman, *Phys. Rev. B* **70**, 235205 (2004).
- [4] R. P. Panguluri, C. Zeng, H. H. Weitering, J. M. Sullivan, S. C. Erwin, and B. Nadgorny, *Phys. Status Solidi B* **242**(8), R67 (2005).
- [5] C. Zeng, S.C. Erwin, L.C. Feldman, A.P. Li, R. Jin, Y. Song, J.R. Thompson, and H.H. Weitering, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 5002 (2003).
- [6] S. Olive-Mendez, A. Spiesser, L.A. Michez, V. Le Thanh, A. Glachant, J. Derrien, T. Devillers, A. Barski, and M. Jamet, *Thin Solid Films* **517**, 191 (2008).
- [7] M. Gajdzik, C. Surgers, M. T. Kelemen, and H. V. Löhneysen, *J. Magn. Magn. Mater.* **221**, 248 (2000).
- [8] C. Surgers, K. Potzger, and G. Fischer, *J. Chem. Sci.*, **121** 173 (2009).
- [9] M.-T. Dau, T. LeGiang, A. Spiesser, M. Petit, L.A. Michez, D.L. Vu, Q.L. Nguyen, P. Sebban, and V. Le Thanh, to be published in *Appl. Phys. Lett.* (2011).
- [10] M.-T. Dau, A. Spiesser, T. LeGiang, L.A. Michez, S.F. Olive-Mendez, V. Le Thanh, M. Petit, J.-M. Raimundo, A. Glachant, and J. Derrien, *Thin Solid Films* **518**, S266 (2010).
- [11] A. Spiesser, S.F. Olive-Mendez, M.-T. Dau, L.A. Michez, A. Watanabe, V. Le Thanh, A. Glachant, J. Derrien, A. Barski, and M. Jamet, *Thin Solid Films* **518**, S113 (2010).
- [12] H. Mehrer, *Diffusion in Solids* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2007), p. 219.
- [13] A. Jablonski, B. Lesiak, L. Zommer, M. F. Ebel, H. Ebel, Y. Fukuda, Y. Suzuki, and S. Tougaard, *Surf. Interface Anal.* **21** 724 (1994).
- [14] S. Coffa and S. Libertino, *Appl. Phys. Lett.* **73** 3369 (1998).
- [15] A. K Tipping and R. C. Newman, *Semicond. Sci. Technol.* **2**, 315 (1987).
- [16] H. Mehrer, *Diffusion in Solids* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2007), p. 413.
- [17] I. Slipukhina, E. Arras, Ph. Mavropoulos, and P. Pochet, *Appl. Phys. Lett.* **94** 192505 (2009).
- [18] A. Spiesser, to be published in *Appl. Phys. Lett.* (2011).
- [19] G. Hollinger, P. Kumurdjian, J.M. Mackowski, P. Pertosa, L. Porte, and T.M. Duc, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **5**, 237 (1974).

3.4 Une nouvelle méthode de croissance des films de $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ sur substrats de Ge(111) : le co-dépôt à froid.

Comme nous l'avons mentionné page 72, la croissance SPE engendre des phénomènes d'interdiffusion à l'interface $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}(111)$. Dans l'objectif de réaliser l'injection de spin électrique de Mn_5Ge_3 dans Ge via une barrière Schottky, ceci constitue un handicap puisque le profil de dopage dans le Ge n'est alors pas maîtrisé.

Nous avons alors cherché à développer une autre technique de croissance des films de $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ sur substrats Ge(111) permettant de s'affranchir du recuit thermique inhérent à la croissance par SPE. Nous nous sommes tournés vers l'épitaxie par dépôt réactif (RDE). Elle consiste à co-déposer les éléments constitutifs de la phase à croître, sur un substrat chauffé ou non. C'est alors le phénomène de nucléation de phase à la surface du film, au fur et à mesure de la croissance, qui gouverne celle-ci et non plus des phénomènes de diffusion. Évidemment, cette méthode de croissance suppose que les flux atomiques provenant des cellules d'évaporation soient parfaitement calibrés afin d'obtenir un film mince de la stoechiométrie désirée.

3.4.1 Travaux antérieurs de l'équipe :

Notre équipe avait déjà pratiqué la méthode RDE en réalisant des co-dépôts en chauffant le substrat de Ge à 450°C, température a priori intuitive puisque c'est celle qui permet, par SPE, de former la phase Mn_5Ge_3 . Néanmoins, dans ces conditions expérimentales de dépôt, cette méthode ne permet de stabiliser la phase Mn_5Ge_3 que partiellement. Les mesures magnétiques, illustrées par la figure 3.10 a), ont révélé la présence d'une phase antiferromagnétique avec une transition antiferromagnétique/ferromagnétique à 150 K.

Les caractérisations structurales (diffraction des rayons X -XRD- et TEM) ont, quant à elles, permis d'identifier la phase $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ (fig.82 b)), qui est bien antiferromagnétique ($T_N=150$ K). Il semble donc que le co-dépôt à 450°C sur Ge(111) favorise la formation du composé le plus stable du diagramme de phase Mn-Ge et le plus riche en Ge : le $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$. La présence d'une aimantation non négligeable à des températures inférieures à 150 K suggère encore la présence d'une faible proportion de Mn_5Ge_3 . La formation de phase par RDE à 450°C est donc principalement pilotée par les lois de la thermodynamique, et l'effet de stabilisation par épitaxie, grâce à la symétrie d'ordre 3 commune à la surface de Ge(111) et Mn_5Ge_3 , n'est plus suffisant pour l'obtention d'un film de cette phase là.

3.4.2 Le co-dépôt à froid :

Puisque le co-dépôt à 450°C aboutit à la formation de la phase stable thermodynamiquement, $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$, notre idée a été de s'éloigner de ces conditions de dépôt expérimentales favorisant la phase stable, thermodynamiquement parlant, de l'alliage Ge-Mn, ce que permet facilement la MBE. Nous avons donc choisi de réaliser le co-dépôt de Ge, Mn et C sans chauffer le substrat de Ge(111). Nous avons appelé cette méthode « co-dépôt à froid » par opposition aux méthodes de croissance où nous chauffons l'échantillon. L'autre avantage de ne pas chauffer est également de diminuer très fortement tout phénomène d'interdiffusion préjudiciable à la future injection électrique de spin. De plus, toujours dans le cadre de l'injection électrique de spin par barrière Schottky, la croissance de Mn_5Ge_3 correspond à l'une des toutes dernières étapes de fabrication de la diode Schottky correspondante. Disposer d'une dernière partie de processus exempte de chauffage permet d'introduire au préalable des étapes de croissance de couches dopées, sans que celles-ci soient par la suite modifiées ou détruites par des phénomènes de diffusion subséquents. Cette méthode de co-dépôt à froid nous permet ainsi d'obtenir des films minces de $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$

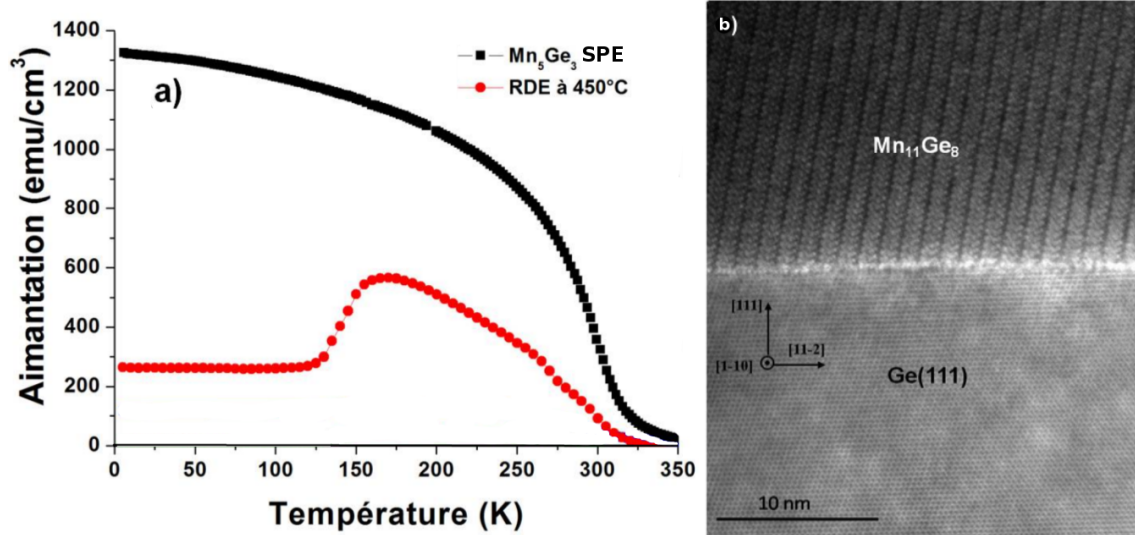


FIGURE 3.10 – a) Comparaison des aimantations à saturation en fonction de la température pour un film mince de Mn_5Ge_3 sur $\text{Ge}(111)$ fabriqué par SPE et RDE à 450°C. b) Cliché TEM d'un film fabriqué par RDE à 450°C contenant la phase $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$. D'après [88].

de très bonne qualité structurale et aux propriétés magnétiques équivalentes voire supérieures, à celles des couches fabriquées communément par SPE. La méthode de croissance et les propriétés structurales sont décrites dans l'article joint n°8 page 84 et les propriétés magnétiques dans l'article de E. Dutoit, rédigé en collaboration avec l'équipe de S. Bertaina de l'IM2NP [89].

Le co-dépôt repose sur une calibration rigoureuse des trois flux atomiques requis : le flux de Ge, Mn et C.

- ❑ Le flux de Ge est calibré grâce aux oscillations RHEED observées lors de la croissance homoépitaxiale d'un film de Ge sur un substrat de $\text{Ge}(111)$. Nous établissons alors une règle de proportionnalité précise entre le flux réel des atomes de Ge arrivant sur la surface du substrat, déterminé par oscillation RHEED, et le flux de Ge mesuré par la balance à quartz. Ces deux flux diffèrent en raison des considérations géométriques et thermiques propres à l'enceinte ultravide.
- ❑ Le flux de Mn est mesuré par la balance à quartz. La position de la cellule de Mn par rapport à la balance est proche d'une situation idéale avec le flux de Mn quasiment perpendiculaire au disque de quartz. Nous introduisons ensuite dans nos calculs de stoechiométrie un coefficient correctif, déterminé expérimentalement, qui prend en compte les différences de coefficients de collage entre Ge et Mn sur nos substrats de $\text{Ge}(111)$.
- ❑ Le flux de carbone provient d'une cellule de sublimation constituée d'une charge de graphite pyrolytique traversée par un fort courant (jusqu'à 75A) [90]. Cette cellule produit un flux de carbone constant avec des vitesses de dépôts relativement faibles ($< 0.5 \text{ Å} \cdot \text{min}^{-1}$). Par conséquent, la microbalance ne permet pas de calibrer ce flux de carbone trop faible. La calibration se fait donc là aussi par observation RHEED : le recouvrement de la surface propre de $\text{Si}(001)$ par 0,4 MC de C entraîne une modification de la reconstruction de surface de (2×1) à $c(4 \times 4)$.

3.4.3 Principaux résultats : (article joint 8, page 84)

Le suivi RHEED in-situ du co-dépôt a mis en évidence une couche interfaciale de transition entre le $\text{Ge}(111)$ et le film caractérisé de $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$. Cette couche a une épaisseur de l'ordre de 1,5-2 nm. Cette observation est cohérente avec celles décrites page 71 sur les possibles alliages surfaciques et la couche morte magnétique. Notons toutefois que cette couche interfaciale et de

quelconques dislocations émergentes ne sont pas visibles sur nos clichés TEM, comme c'était déjà le cas pour la méthode SPE. L'XRD confirme bien la structure Mn_5Ge_3 des films minces ainsi synthétisés. La qualité cristalline est très satisfaisante mais se détériore légèrement lors de l'incorporation de carbone dans les films. Nous avons vérifié l'ampleur de l'interdiffusion Ge/Mn à l'interface $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}(111)$ en réalisant des profils SIMS, de façon à comparer avec les résultats concernant la croissance SPE (page 72).

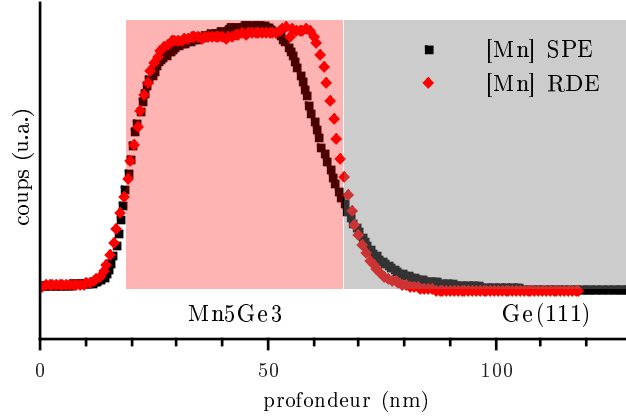


FIGURE 3.11 – Superposition des profils SIMS (concentration de Mn, unité arbitraire) de deux échantillons constitués de films minces de Mn_5Ge_3 de 50 nm d'épaisseur sur Ge(111) fabriqués par croissance SPE (noir) et RDE à froid (rouge).

La figure 3.11 montre que le phénomène d'interdiffusion est moins prononcé dans le cas de la croissance RDE à froid, comme nous nous y attendions. Afin de quantifier grossièrement la diffusion de Mn dans le substrat de Ge, nous avons réalisé l'ajustement des profils SIMS avec un des cas « simples » de la diffusion : le cas d'une source de diffusion infinie en géométrie « barres accolées ». Dans ce cas, le profil de concentration de l'espèce diffusante s'écrit en fonction du temps t et de la profondeur de diffusion x ainsi [91] :

$$c(x, t) = \frac{C_0}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (3.1)$$

D est le coefficient de diffusion (ici de Mn dans une matrice Ge) en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et C_0 la concentration de Mn dans Mn_5Ge_3 . La longueur caractéristique de diffusion s'exprime alors par $l_c = \sqrt{Dt}$. Dans notre cas, l_c^{SPE} est quatre fois plus grande que l_c^{RDE} .

En ce qui concerne les propriétés magnétiques, les températures de Curie pour deux films avec des concentrations de carbone de $x=0$ et $0,2$ sont indiquées dans le tableau 3.3 et comparées avec des résultats provenant de la croissance SPE.

concentration de carbone x	RDE à froid	SPE	Simulation [82, 83]
0	296 K	294 K	320 K
0,2	399 K	335 K	425 K

TABLE 3.3 – Comparaison des températures de Curie de films minces fabriqués avec les méthodes RDE à froid et SPE.

Les T_C sont similaires pour les films sans carbone mais pour les films avec $x=0,2$, la T_C des films RDE est plus grande et se rapproche de la valeur simulée. Ce dernier point est peut-être la signature d'une incorporation plus homogène des atomes de C dans les sites interstitiels octaédriques du fait du co-dépôt, puisque le couplage ferromagnétique des atomes Mn_{II} est augmenté via l'hybridation par les atomes de C. Les études de résonance ferromagnétique (FMR) menées par l'équipe de S. Bertaina à l'IM2NP montrent des largeurs de spectres très fines (2,5

mT à 100 K, 3,5 mT à RT pour $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.2}$), révélatrices d'une bonne qualité structurale et d'une bonne homogénéité des films minces (cf. fig.3.12 a)). Le modèle développé dans le cadre de cette étude, permet de déterminer les constantes d'anisotropie magnétiques du système. Pour de faibles épaisseurs de films, le champ de résonance présente une symétrie d'ordre 6 dans le plan, cohérent avec la symétrie de la maille de Mn_5Ge_3 (cf. fig.3.12 b)).

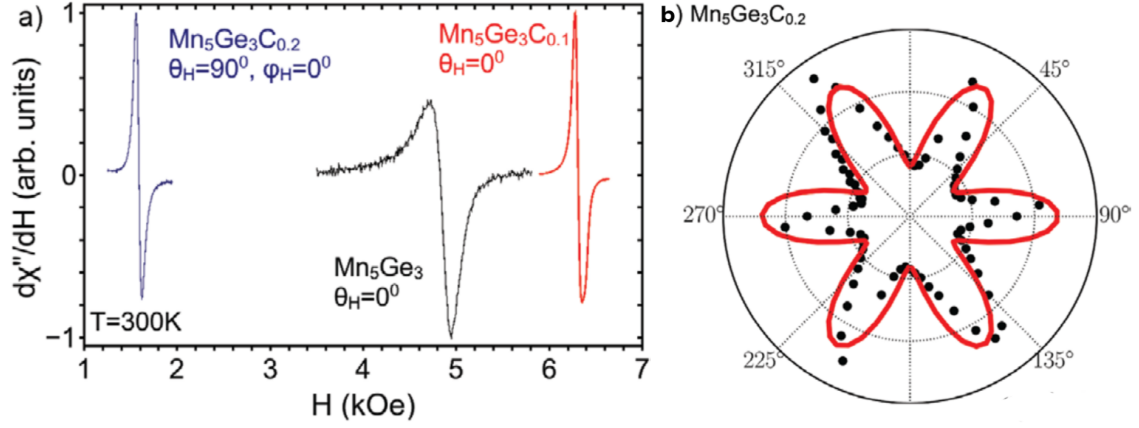


FIGURE 3.12 – a) Spectres de FMR à RT pour des films minces de Mn_5Ge_3 , $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.1}$, $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.2}$. b) Dépendance angulaire du champ de résonance pour un film mince de $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.2}$, à RT dans le plan de l'échantillon. D'après [89].

3.4.4 Article 8 : Very low-temperature epitaxial growth of Mn_5Ge_3 and $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.2}$ films on Ge(111) using molecular beam epitaxy » (Thin Solid Films 589 (2015) 427–432)



Very low-temperature epitaxial growth of Mn_5Ge_3 and $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.2}$ films on Ge(111) using molecular beam epitaxy



Matthieu Petit ^{a,*}, Lisa Michez ^a, Charles-Emmanuel Dutoit ^b, Sylvain Bertaina ^b, Voicu O. Dolocan ^b, Vasile Heresanu ^a, Mathieu Stoffel ^c, Vinh Le Thanh ^a

^a Aix-Marseille Université, CNRS, CINaM UMR 7325, 13288 Marseille, France

^b Aix-Marseille Université, CNRS, IM2NP UMR7334, 13397 Cedex 20 Marseille, France

^c Université de Lorraine, UMR CNRS 7198, Institut Jean Lamour, BP 70239, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 November 2014

Received in revised form 5 May 2015

Accepted 26 May 2015

Available online 6 June 2015

Keywords:

Epitaxial growth

Low temperature

Reactive deposition epitaxy

Molecular beam epitaxy

Manganese germanide

Ferromagnetic resonance

ABSTRACT

C-doped Mn_5Ge_3 compound is ferromagnetic at temperature up to 430 K. Hence it is a potential spin injector into group-IV semiconductors. Segregation and diffusion of Mn at the $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}$ interface could severely hinder the efficiency of the spin injection. To avoid these two phenomena we investigate the growth of Mn_5Ge_3 and C-doped Mn_5Ge_3 films on Ge(111) substrates by molecular beam epitaxy at room-temperature. The reactive deposition epitaxy method is used to deposit these films. Reflection high energy electron diffraction, X-ray diffraction analysis, transmission electron microscopy and atomic force microscopy indicate that the crystalline quality is very high. Magnetic characterizations by superconducting quantum interference device and ferromagnetic resonance reinforce the structural analysis results on the thin film quality.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

During the last decade a great deal of effort has been devoted to the control of electron spins in semiconductor devices. Indeed semiconductor spintronics is believed to be a promising solution to develop beyond scaled metal-oxide-semiconductor devices. These components would offer several advantages as nonvolatility, lower electric power consumption, increased data processing speed, and integration densities [1]. The realization of practical spintronic devices requires an efficient electrical injection of spin-polarized electrons from a ferromagnet into the conduction band of a semiconductor, a subsequent spin-polarized detection as well as an effective manipulation of spin in the semiconducting channel. Furthermore, the devices should be highly compatible with the already-existing silicon-based technology for easy technological implementation. A perfect control of the growth process of the material layers and the interfaces between these layers will be required to manufacture efficient spintronic devices.

Among other suitable materials Mn_5Ge_3 presents all the prerequisite criteria necessary in spin devices: it is a well known ferromagnet with a magnetic ordering persisting up to the room temperature ($T_C = 297$ K) [2], with an experimental spin polarization of $P = 15 \pm 5\%$ [3], and it has been demonstrated that Mn_5Ge_3 thin films could be grown epitaxially

on a Ge(111) with the following orientation: Mn_5Ge_3 (001)//Ge(111) with [100] Mn_5Ge_3 //[1–10]Ge, without the formation of any other phase [4,5]. Moreover the value of the Curie temperature can be tuned in the range of 297–430 K by doping the Mn_5Ge_3 layers by a carbon concentration x between $x = 0$ and 0.7. Such an enhancement has been explained due to $\text{Mn}_{II}\text{--Mn}_{II}$ interactions mediated by carbon incorporated into interstitial sites of the Mn_5Ge_3 lattice [6]. The crystalline structure and the epitaxial relationship between the $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ film and Ge(111) surface are not modified by the carbon doping. Usually the Mn_5Ge_3 and $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ films are grown by the so-called solid phase epitaxy (SPE) method which requires the co-deposition of Mn and C layers followed by annealing between 600 K and 920 K to activate the diffusion process.

Using the $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x/\text{Ge}$ heterostructure in the spintronic devices will require the investigation of the spin-polarized injection into germanium from the $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$. Even though very recently spin transport has been demonstrated in $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}/\text{Mn}_5\text{Ge}_3$ nanowires [7,8], spin transport in $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}/\text{Mn}_5\text{Ge}_3$ thin films has to be studied. Because of the poor quality of germanium oxides, very few studies report their use as an efficient tunneling barrier [9]. This drawback leads to the spin injection into Ge directly from $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ thanks to the tunneling effect through a narrow width Schottky barrier. The electrical properties of the $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x/\text{Ge}(111)$ Schottky contacts have been investigated in previous works giving a Schottky barrier (SB) height between 0.30 and 0.56 eV [10,11]. The value of the SB width can be tuned in order to

* Corresponding author.

E-mail address: matthieu.petit@univ-amu.fr (M. Petit).

reduce Fermi level pinning at the interface by creating an ultrashallow and ultranarrow high doped layer at the vicinity of the $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x/\text{Ge}(111)$ interface [12,13]. Thus the growth process of the $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ on the $\text{Ge}(111)$ should preserve the ultrashallow layer. This might not be the case with the SPE method since it needs an annealing to form the $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ compound which can damage the high doped layer because of dopants and/or Mn diffusion [14].

In this article we propose a room temperature (RT) reactive deposition epitaxy (RDE) method for the C-doped Mn_5Ge_3 deposition that allows to grow high crystalline quality films with abrupt interface on $\text{Ge}(111)$. Low temperatures are indeed often used to reduce the segregation, diffusion, intermixing and island formation during growth processes of various materials like IV and III–V semiconductors or oxides [15–20]. We have first focused on the early stage of the C-doped Mn_5Ge_3 thin film deposition by following *in-situ* the intensity of the patterns of the reflection high-energy electron diffraction (RHEED). We have then combined X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) to assess the crystalline quality of the thin films. The crystallinity was eventually corroborated by magnetic characterizations such as superconducting quantum interference device (SQUID) and ferromagnetic resonance (FMR).

2. Experimental details

2.1. Growth process and *in-situ* RHEED monitoring

Mn_5Ge_3 and $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.2}$ thin films were grown by MBE (molecular beam epitaxy) on $\text{Ge}(111)$ substrates by means of conventional Ge and Mn Knudsen effusion cells and a carbon sublimation source (SUKO) from MBE-Komponenten. The base pressure of the MBE chamber was 2.7×10^{-8} Pa. Prior to deposition of the thin films, the Ge substrates were chemically cleaned before introduction into the MBE chamber. Then the second part of the cleaning process consisted of an *in-situ* thermal outgassing at 720 K for several hours followed by flashed annealing up to 1020 K to remove the Ge surface oxide. After this process the $\text{Ge}(111)$ surface was checked by RHEED with a beam acceleration voltage of 30 kV and exhibits a quite well defined $c(2 \times 4)$ reconstruction. A 15 nm thick Ge buffer layer was then deposited at a substrate temperature of 770 K followed by an annealing at 970 K during 10 min to insure a good starting surface prior to the growth of the Mn_5Ge_3 layers. These last steps were also monitored by in real time RHEED to control the quality of the $\text{Ge}(111)$ surface. Mn_5Ge_3 and $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.2}$ thin films were formed by co-deposition of Ge, Mn, and C at room temperature on the Ge buffer layer. Cell fluxes were carefully calibrated using RHEED oscillations and a quartz microbalance to achieve the right stoichiometry of the layers. The growth was monitored *in situ* by RHEED, the formation of the Mn_5Ge_3 and $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.2}$ layers being confirmed by the observation of the $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ reconstruction characteristic of a Mn_5Ge_3 film [5,21].

2.2. Structural and topological characterizations

X-ray diffraction data were collected using a Panalytical XPert PRO diffractometer with non-monochromatic $\text{CuK}_{\alpha 1}$ radiation ($\lambda = 1.541 \text{ \AA}$). Data were collected over a 2θ range of $22\text{--}92^\circ$ with a step size of 0.004° . Transmission electron microscopy (TEM) investigations were performed at an accelerating voltage of 300 kV on a JEOL JEM-3010 instrument with a spatial resolution of $1.7 \text{ \AA}$. Cross-section samples were prepared with a precision ion polishing system (PIPS). The topographies of the samples were imaged by atomic force microscopy (AFM) with a Nanoscope IIIA Multimode from Digital instruments on a $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ area.

2.3. Magnetic properties

The magnetic characterization of Mn_5Ge_3 and $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.2}$ have been performed using a SQUID magnetometer Quantum Design MPMSXL

working up to 5 T. Ferromagnetic resonance measurements were carried out on a conventional Bruker EMX spectrometer working at X band (9.39 GHz). Samples of $2 \times 2 \text{ mm}^2$ were glued on quartz suprazil rode and cooled from room temperature down to 80 K. The static magnetic field was aligned perpendicular to the field. A modulation of the static field of 5 Oe at a frequency of 100 kHz is used with a lock in amplifier to increase sensitivity and record the derivative of the FMR signal.

3. Results and discussion

3.1. Structural analysis

We have deposited Mn_5Ge_3 and $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.2}$ thin films of total thicknesses of 300 nm. The growth rate of these films was 1.4 nm/min . It is well established that epitaxial Mn_5Ge_3 films on $\text{Ge}(111)$ exhibit a $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ surface reconstruction with Mn termination [21]. The RHEED observation of such a reconstruction consists in 1×1 streaks along $[-110]$ azimuth and additional $1/3$ and $2/3$ ordered streaks between the 1×1 streaks along the $[2]$ azimuth. The RHEED technique thanks to its grazing incidence, allows to instantaneously reveal not only the change in the surface morphology but also the surface structure during film growth and it is the proper tool to probe the very first deposited atomic layers of an epitaxial growth [22]. We followed the evolution of the RHEED pattern *versus* deposition time of Mn, Ge, and C atoms on the $\text{Ge}(111)$ starting surface. This evolution is displayed on Fig. 1 for the $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.2}$ film.

Fig. 1A) shows the RHEED picture of the $\text{Ge}[-110]$ azimuth of the $\text{Ge}(111)$ starting surface. Sharp streaks and Kikuchi lines indicate a flat and ordered Ge surface. Fig. 1B) corresponds to the RHEED just after the beginning of the deposit: the $\text{Ge}(111)$ surface features are disappearing and the background intensity slightly increases. On Fig. 1C) streaks of the Mn_5Ge_3 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ surface are appearing and sharpening as the film thickness increases indicating a 2D growth mode and a flat growth front. Fig. 1D) corresponds to the RHEED pattern at the end of the 300 nm thick deposit. The first Laue region is visible at the bottom of the picture proving a high surface quality. Tapping mode AFM images (not shown here) taken *ex-situ* after the complete deposition of the 300 nm thick films show flat surfaces with small RMS roughnesses of 1.28 nm and 2.17 nm for the $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.2}$ and Mn_5Ge_3 thin films respectively. From these RHEED and AFM observation, the deposition at RT of the Mn_5Ge_3 and $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.2}$ thin films occurs in 2D growth mode. We have followed the intensity of the RHEED pattern *versus* deposition time along the white line shown on Fig. 1A). The inset on this figure give an example of this intensity profile along this line in the case of the cleaned $\text{Ge}(111)$ surface in the $\text{Ge}[-110]$ azimuth. The length ds defined also on Fig. 1A) is measured between the specular and second 1×1 streaks. It was converted from pixels to Angstroms using the streaks of $\text{Ge}[-110]$ azimuth as length reference. The variation of ds for the first 4 nm of the deposit is reported on Fig. 2.

The letters above the x-axis correspond to the different diffraction images in Fig. 1. The lattice length ds evolves rather quickly from its value on a $\text{Ge}(111)$ surface to the value of thick $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.2}$ (0001) oriented films. The error bars express the sharpness of the diffraction streaks used to calculate ds . We observe that the streaks remain blurry till 3 nm as the increase of the range of error bars proves it. It means that the C-doped Mn_5Ge_3 film is formed and relaxes on the $\text{Ge}(111)$ surface over a transition layer of less than 3 nm thick. This value could be compared to the thickness of the ferromagnetic dead layer evaluated in our previous work (Fig. 2 in Ref. [23]) which was extrapolated to $1.7 \pm 0.3 \text{ nm}$ but further analysis are required to determine the nature of this interfacial layer as well as its magnetic properties. The last value of $ds = 4.19 \text{ \AA}$ at a thickness of 4.2 nm — is very closed to the bulk lattice parameter of undoped Mn_5Ge_3 which is $4.15 \text{ \AA}$. The slight difference may arise from two likely explanations: on one hand we measured the lattice shift from the digitalized profile of the RHEED intensity

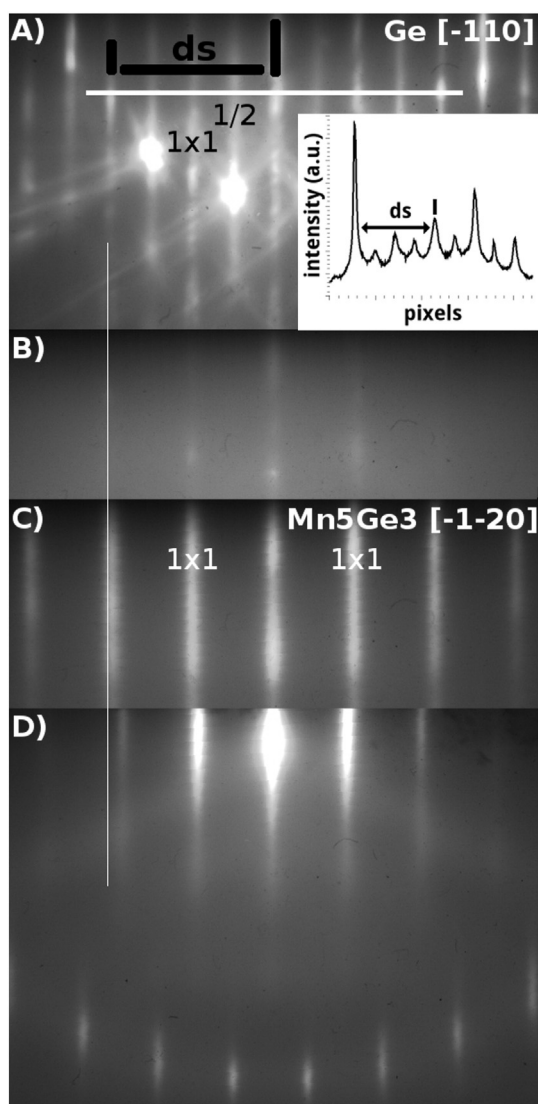


Fig. 1. Characteristic RHEED patterns recorded during the growth of the $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.2}$ thin film. A) pattern of the Ge(111) surface (inset: intensity profile of the RHEED image along the white horizontal line), B) pattern below 2 nm thick, C) pattern at a thickness of 4 nm and D) pattern at the end of the growth corresponding to a thickness of 300 nm. The white vertical line is a guide for the eyes positioned along the second 1×1 streak on the Ge $[-110]$ azimuth of the Ge(111) surface.

with an accuracy of hundredth angstrom even though the resolution of the aforesaid profile is limited by the size of pixels, on the other hand our value of ds regards a $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.2}$ films: carbon atoms are introduced in the interstitial site of the Mn_5Ge_3 lattice which can induce an expansion of the in-plane lattice parameter (Fig. 3A) and B)) [6].

The TEM picture displayed in Fig. 3C) is a typical cross section of the Mn_5Ge_3 and $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.2}$ thin films grown on Ge(111) substrates. The interface is atomically sharp and the well resolved lattice planes extending throughout the whole image reveal a high crystalline quality of the overgrown layer. We should mention that we did not observe threading dislocations even on TEM images of a larger scale although the lattice mismatch between the Mn_5Ge_3 and $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.2}$ layers and the Ge(111) substrates is 3.7%. This was also the case for the SPE growth process [5].

The XRD 2θ scan displayed in Fig. 4a) was recorded on a Mn_5Ge_3 film with a thickness of 300 nm. The scan presents the Ge[111], [222], and [333] peaks related to the Ge(111) substrate and only the (0002) and (0004) reflections of the Mn_5Ge_3 film corresponding to the bulk

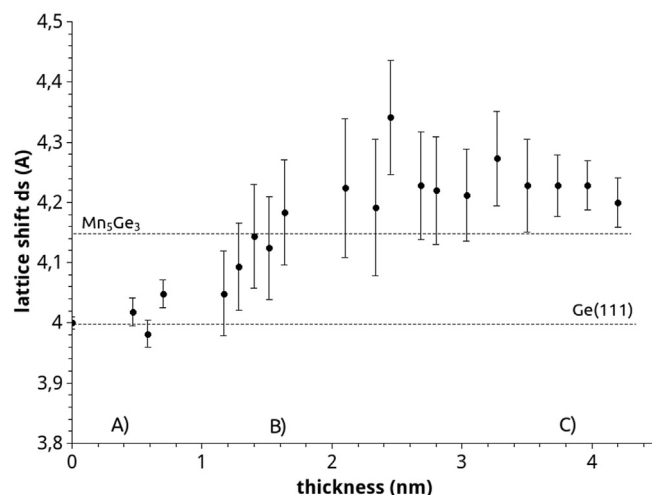


Fig. 2. Evolution of the streak shift ds defined on Fig. 1A) versus the thickness of the deposition. Letters A), B), and C) refer to the RHEED patterns of Fig. 1.

parameters. These peaks are doublets because of the $\text{CuK}\alpha_1$ and $\text{CuK}\alpha_2$ wavelengths, our XRD apparatus being not equipped with a monochromator. The other smaller peaks come from the $\text{CuK}\beta$ and the $\text{CuK}\alpha_{1/2}$ radiations. We did not observe any other phase even if Mn_5Ge_3 is not the most thermodynamically stable one according to the Mn–Ge phase diagram [24] and different phases such as $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$, Mn_3Ge , and Mn_5Ge_2 have been obtained in the case of growth of Mn_xGe_y thin films on various substrates [25,26]. Such a phenomenon was already

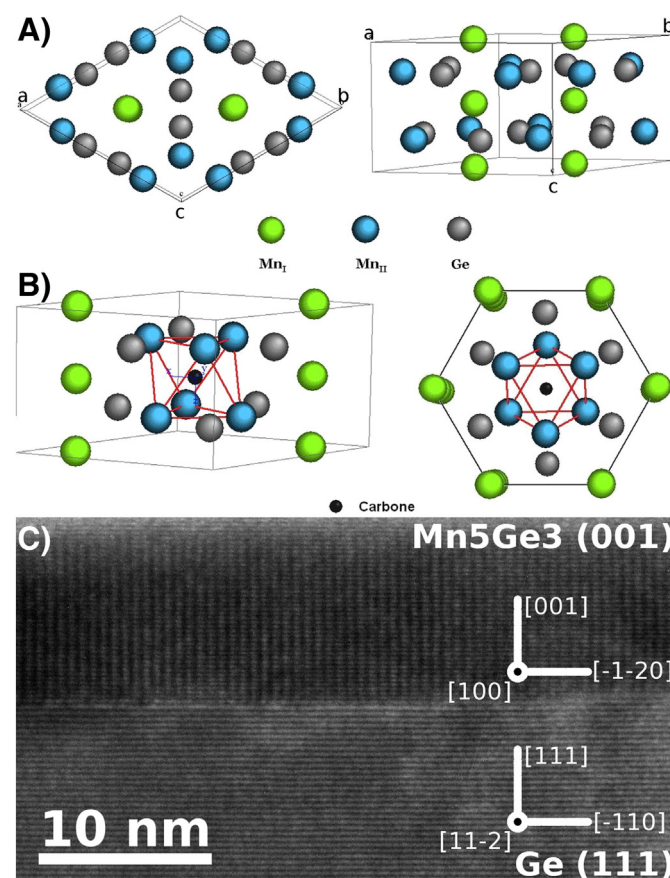


Fig. 3. A) Mn_5Ge_3 lattice with the two Mn sub-lattices in two different colors. B) carbon atom in the interstitial site of the Mn_5Ge_3 lattice formed by Mn_{II} octahedron. C) TEM cross sectional image of a Mn_5Ge_3 thin film showing an atomic flat interface.

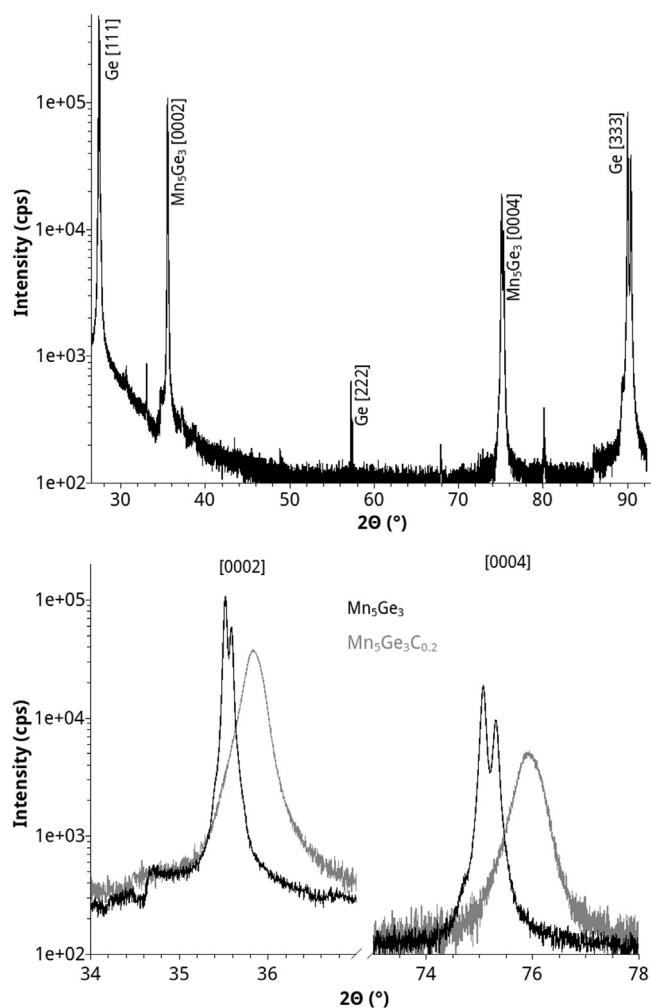


Fig. 4. a) XRD 2 θ scan of a 300 nm thick film of Mn_5Ge_3 . b) Zoom of XRD 2 θ scans of Mn_5Ge_3 and $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.2}$ thin films around the Mn_5Ge_3 [0002] and [0004] peak positions.

noticed for the SPE method and was attributed to the epitaxial stabilization of the Mn_5Ge_3 phase on the Ge(111) substrate, both being of a threefold symmetry [5]. Fig. 4b) shows a zoom on the regions of the (0002) and (0004) reflections with a set of two peaks recording on the Mn_5Ge_3 film already presented in Fig. 3A) and on a $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.2}$ film. Both films have a thickness of 300 nm. The full width at half maximum (FWHM) of the different peaks resulting from the $\text{CuK}_{\alpha 1}$ wavelength are summed-up in Table 1.

From these values we observed that the crystallinity of the films is good which confirms the RHEED and TEM results. However it seems that the addition of carbon affects the crystalline quality. Looking at the peak position in Fig. 4b) and using Bragg's law, we calculated the lattice parameters along the c axis of both films. The estimated disparity is 0.046 Å which means that there is a compression shift of about 1% between the Mn_5Ge_3 and $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.2}$ films. This shift can be assigned to the variation of the lattice volume induced by the carbon atoms in the interstitial sites of the Mn_5Ge_3 lattice. The RHEED data (Fig. 2) have shown an in-plane expansion of the lattice which seems to be

counterbalanced by this lattice shrinking along the Mn_5Ge_3 (0001) axis. In Ref. [6], Slipukhina et al. calculated the increase of the Mn_{II} – Mn_{II} atomic distance after introduction of carbon atoms in these interstitial sites and found a variation of 2.8%. This theoretical value on the Mn_{II} – Mn_{II} atomic distance is rather consistent with our results regarding the whole lattice alteration. To be complete Gajdzik et al. observed a lattice compression in each direction (0.7% and 1.1% along the a and c axes respectively) caused by the incorporation of C in $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ thin films prepared by sputtering at 680 K [27]. The difference between these results and our observations is assumed to come from the growth processes.

3.2. Magnetic characterizations

Magnetization measurements have been performed on Mn_5Ge_3 and $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.2}$ films of 15 nm thickness. The saturation magnetization (M_s) has been estimated to be 1000 emu/cm³. These values are highly dependent on the knowledge of the thickness of the films. However we did not notice a significant variation of M_s with carbon concentration, which remains at 1000 ± 100 emu/cm³ in the range of values generally observed in bulk [28] or layer [23] $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$.

The temperature dependence of the saturation magnetization measured in an applied field of $H = 1.0$ T for different carbon concentrations is presented in Fig. 5. In order to compare the influence of the RT-RDE method on the magnetic properties of the $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$, we added $M_s(T)$ curves measured on $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ samples grown by the SPE method [29] with various carbon concentrations: $x = 0, 0.25$ and 0.6 . In the case of this method, the carbon concentration $C = 0.6$ gives the highest Curie temperature at 430 K. Without carbon, no significant discrepancy is found. For low carbon concentrations, the shapes of the $M_s(T)$ curves slightly differ since the curve of the SPE $x = 0.25$ sample has a rather broad tail towards the high temperatures. The Curie temperature is higher in the case of the RDE $x = 0.2$ sample ($T_c = 399$ K) than in the case of the SPE $x = 0.25$ sample ($T_c = 345$ K). These observations are explained by the fact that the homogeneity of the distribution of carbon atoms is greatly enhanced by the RDE growth process compare to the SPE one leading to an improvement of the magnetic properties. To confirm this fact, the magnetizations of the Mn_5Ge_3 and $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.2}$ RDE samples are plotted versus the temperature normalized by the T_c of each sample ($T_c(\text{Mn}_5\text{Ge}_3) = 296$ K, $T_c(\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.2}) = 399$ K) in the inset of Fig. 5. The curves are perfectly superimposed asserting the good homogeneity of the carbon distribution in the $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.2}$ film resulting from the RDE growth mode. It is known [27] that the

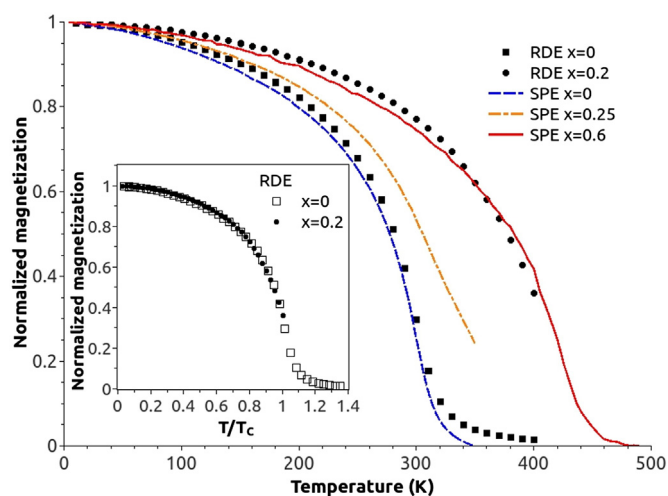


Fig. 5. Normalized magnetization versus temperature for Mn_5Ge_3 and $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.2}$ samples grown by RDE (applied field $H = 1.0$ T) and for $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ samples ($x = 0, 0.25, 0.6$) grown by SPE (data from Fig. 2 [29]). Inset: normalized magnetization versus T/T_c for the RDE samples.

Table 1

FWHM in degrees of the XRD 2 θ scan peaks of the Ge(111) substrate and Mn_5Ge_3 and $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.2}$ thin films.

	Ge[111]	Mn_5Ge_3 [0002]	Mn_5Ge_3 [0004]	Ge[333]
Mn_5Ge_3	0.04°	0.04°	0.10°	0.07°
$\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.2}$	0.04°	0.21°	0.29°	0.07°

ferromagnetic $M_{\text{II}}-M_{\text{II}}$ coupling is enhanced by hybridization through the carbon. A high homogeneity of carbon improves the efficiency of hybridization and increases T_c .

Ferromagnetic resonance (FMR) has been recorded on thin films of Mn_5Ge_3 and $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.2}$. The FWHM is presented in Fig. 6. For the carbon free system ($x = 0$) at room temperature, the linewidth is large but quickly decreases when decreasing the temperature and reaches an almost constant value of about 7.5 mT when $T < 270$ K. This is due to the phase transition of Mn_5Ge_3 from the paramagnetic phase to the ferromagnetic one at RT. The fluctuation of the magnetization while crossing T_c dramatically increases the linewidth. For $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.2}$, the Curie temperature is much higher with a value estimated at about 399 K and has no effect on the linewidth in the range of temperature we probed. FWHM is stable, decreasing from 3.5 mT at room temperature down to 2.5 mT at 100 K.

The linewidth of the FMR uniform mode is directly related to the intrinsic quality of the sample. It reflects the intrinsic magnetic damping (homogeneous broadening) and the film inhomogeneities (inhomogeneous broadening) due to a wide variety of parameter variations (film thickness, surface anisotropy, applied field *etc.*). FMR of Mn_5Ge_3 has been studied in the past [30] showing a linewidth of many hundreds of mT. The samples grown by SPE do not exhibit clear FMR signal. The sharpness of the FMR linewidth of Mn_5Ge_3 and $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.2}$ grown using the RDE method is a clear evidence of the high quality of the sample and the great improvement of the growing method.

4. Conclusion

We have demonstrated the reactive deposition epitaxy of $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ on Ge(111) substrates at room temperature. $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ thin films up to 300 nm thick were grown. Structural analyses were performed on these films using various characterization means. The crystallinity was proved to be of good quality with no threading dislocation. The interfaces between the Ge(111) substrates and the $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ films were atomically sharp and the films surfaces remained smooth during the growth process. Magnetization *versus* temperature measurements confirmed the values of the Curie temperature of being similar to those usually found for $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ thin films. Moreover very sharp FMR spectra with a FWHM below 7.5 mT were recorded which is a very significant evidence of the high quality of the thin films grown by our RDE method.

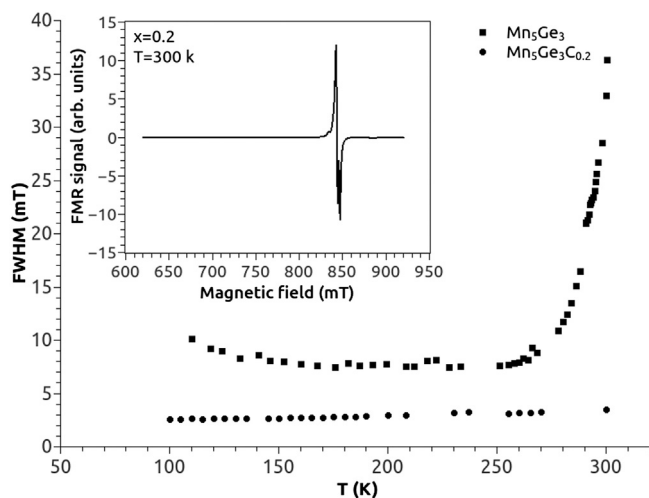


Fig. 6. Temperature dependence of the FMR full width at half maximum of Mn_5Ge_3 and $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.2}$. The magnetic field is set perpendicular to the film and the microwave frequency was 9.4 GHz. The inset is an example of FMR signal of $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.2}$ recorded at 300 K.

Acknowledgments

The authors would like to thank Alain Ranguis for the AFM observations, Mohammad El Zrir, Damien Chaudanson, and Serge Nitsche for the TEM preparation and pictures, and Cyril Coudreau for the technical support regarding the MBE chambers. The authors thank the interdisciplinary French EPR network RENARD (CNRS – FR3443). Parts of this work has been carried out through the support of the A*MIDEX project (ANR-11-IDEX-0001-02) funded by the “Investissements d’Avenir” French Government program, managed by the French National Research Agency (ANR).

References

- [1] S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S. von Molnár, M.L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, D.M. Treger, Spintronics: a spin-based electronics vision for the future, *Science* (New York, N.Y.) 294 (5546) (2001) 1488–1495, <http://dx.doi.org/10.1126/science.1065389> (URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11711666>).
- [2] Y. Tawara, K. Sato, On the magnetic anisotropy of single crystal of Mn_5Ge_3 , *J. Phys. Soc. Jpn.* 18 (6) (1963) 773–777, <http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.18.773>.
- [3] Y.S. Dedkov, M. Holder, G. Mayer, M. Fonin, A.B. Preobrajenski, Spin-resolved photoemission of a ferromagnetic $\text{Mn}_5\text{Ge}_3(0001)$ epilayer on $\text{Ge}(111)$, *J. Appl. Phys.* 105 (7) (2009) <http://dx.doi.org/10.1063/1.3103336> (URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/105/7/10.1063/1.3103336>).
- [4] C. Zeng, S.C. Erwin, L.C. Feldman, A.P. Li, R. Jin, Y. Song, J.R. Thompson, H.H. Weitering, Epitaxial ferromagnetic Mn_5Ge_3 on $\text{Ge}(111)$, *Appl. Phys. Lett.* 83 (24) (2003) 5002–5004, <http://dx.doi.org/10.1063/1.1633684> (URL <http://link.aip.org/link/APL/83/5002/1>).
- [5] S.F. Olive-Mendez, A. Spiesser, L.A. Michez, V. Le Thanh, A. Glachant, J. Derrien, T. Devillers, A. Barski, M. Jamet, Epitaxial growth of $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}(111)$ heterostructures for spin injection, *Thin Solid Films* 517 (1) (2008) 191–196, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2008.08.090> (URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609008009176>).
- [6] I. Slipukhina, E. Arras, P. Mavropoulos, P. Pochet, Simulation of the enhanced Curie temperature in $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ compounds, *Appl. Phys. Lett.* 94 (19) (2009) 192505, <http://dx.doi.org/10.1063/1.3134482> (URL <http://link.aip.org/link/APPLAB/v94/i19/p192505/s1Agg=doi> <http://link.aip.org/link/APL/94/192505/1>).
- [7] J. Tang, C.-Y. Wang, M.-H. Hung, X. Jiang, L.-T. Chang, L. He, P.-H. Liu, H.-J. Yang, H.-Y. Tuan, L.-J. Chen, K.L. Wang, Ferromagnetic germanide in Ge nanowire transistors for spintronics application, *ACS Nano* 6 (6) (2012) 5710–5717, <http://dx.doi.org/10.1021/nn301956m> (URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22658951>).
- [8] J. Tang, C.-Y. Wang, L.-T. Chang, Y. Fan, T. Nie, M. Chan, W. Jiang, Y.-T. Chen, H.-J. Yang, H.-Y. Tuan, L.-J. Chen, K.L. Wang, Electrical spin injection and detection in $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}/\text{Mn}_5\text{Ge}_3$ nanowire transistors, *Nano Lett.* 13 (9) (2013) 4036–4043, <http://dx.doi.org/10.1021/nl401238p> (URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23937588>).
- [9] A. Spiesser, S. Watanabe, H. Saito, S. Yuasa, K. Ando, Effective creation of spin polarization in p-type Ge from a Fe/GeO_2 tunnel contact, *Jpn. J. Appl. Phys.* 52 (4S) (2013) 04CM01, <http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.52.04CM01> (URL <http://stacks.iop.org/1347-4065/52/i=4S/a=04CM01>).
- [10] T. Nishimura, O. Nakatsuka, S. Akimoto, W. Takeuchi, S. Zaima, Crystal line orientation dependence of electrical properties of Mn germanide/Ge(111) and (001) Schottky contacts, *Microelectron. Eng.* 88 (5) (2011) 605–609, <http://dx.doi.org/10.1016/j.mee.2010.08.014> (URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S016793171000300X>).
- [11] A. Sellai, A. Mesli, M. Petit, V. Le Thanh, D. Taylor, M. Henini, Barrier height and interface characteristics of $\text{Au}/\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}(111)$ Schottky contacts for spin injection, *Semicond. Sci. Technol.* 27 (3) (2012) 035014, <http://dx.doi.org/10.1088/0268-1242/27/3/035014> (URL <http://stacks.iop.org/0268-1242/27/i=3/a=035014?key=crossref.472100e2753596f2fa58479fdab6460f>).
- [12] G. Scappucci, G. Capellini, W.C.T. Lee, M.Y. Simmons, Ultradense phosphorus in germanium delta-doped layers, *Appl. Phys. Lett.* 94 (16) (2009) 162106, <http://dx.doi.org/10.1063/1.3123391> (URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/94/16/10.1063/1.3123391>).
- [13] G. Scappucci, G. Capellini, W.M. Klesse, M.Y. Simmons, Phosphorus atomic layer doping of germanium by the stacking of multiple δ layers, *Nanotechnology* 22 (37) (2011) 375203, <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/22/37/375203> (URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21857100>).
- [14] A. Spiesser, H. Saito, R. Jansen, S. Yuasa, K. Ando, Large spin accumulation voltages in epitaxial Mn_5Ge_3 contacts on Ge without an oxide tunnel barrier, *Phys. Rev. B* 90 (20) (2014) 205213, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.90.205213>.
- [15] H.R. Lazar, V. Misra, R.S. Johnson, G. Lucovsky, Characteristics of metalorganic remote plasma chemical vapor deposited Al_2O_3 gate stacks on SiC metal-oxide-semiconductor devices, *Appl. Phys. Lett.* 79 (7) (2001) 973, <http://dx.doi.org/10.1063/1.1392973> (URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/79/7/10.1063/1.1392973>).
- [16] E. Kasper, S. Heim, Challenges of high Ge content silicon germanium structures, *Appl. Surf. Sci.* 224 (1–4) (2004) 3–8, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2003.08.022> (URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S016943320301047X>).
- [17] M. Sakuraba, D. Muto, M. Mori, K. Sugawara, J. Murota, Very low-temperature epitaxial growth of silicon and germanium using plasma-assisted cvd, *Thin Solid*

- Films 517 (1) (2008) 10–13, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2008.08.028> (URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609008008341>).
- [18] R. Ito, M. Sakuraba, J. Murota, Hole tunnelling properties in resonant tunnelling diodes with Si/strained Si_{0.8}Ge_{0.2} heterostructures grown on Si(100) by low-temperature ultraclean LPCVD, *Semicond. Sci. Technol.* 22 (1) (2007) S38–S41, <http://dx.doi.org/10.1088/0268-1242/22/1/S09> (URL <http://stacks.iop.org/0268-1242/22/i=1/a=S09?key=crossref.0d2afee8703ff1338bcd6c2a5f4b8cd2>).
- [19] M. Yoshimoto, R. Yamauchi, D. Shiojiri, G. Tan, S. Kaneko, A. Matsuda, Room-temperature synthesis of epitaxial oxide thin films for development of unequilibrium structure and novel electronic functionalization, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 121 (1409) (2013) 1–9, <http://dx.doi.org/10.2109/jcersj2.121.1> (URL <http://japanlinkcenter.org/DN/JST.JSTAGE/jcersj2/121.1?lang=enfrom=CrossReftype=abstract>).
- [20] T. Luong, A. Ghrib, M. Dau, M. Zrir, M. Stoffel, V.L. Thanh, R. Daineche, T. Le, V. Heresanu, O. Abbes, M. Petit, M.E. Kurdi, P. Boucaud, H.R.J. Murota, Molecular-beam epitaxial growth of tensile-strained and n-doped Ge/Si(001) films using a gap decomposition source, *Thin Solid Films* 557 (2014) 70–75, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.11.027>.
- [21] C. Zeng, W. Zhu, S.C. Erwin, Z. Zhang, H.H. Weitering, Initial stages of Mn adsorption on Ge(111), *Phys. Rev. B* 70 (205340) (2004) 205340, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.70.205340>.
- [22] A. Nikiforov, B. Kanter, O. Pchelyakov, RHEED investigation of limiting thickness epitaxy during low-temperature Si-MBE on (100) surface, *Thin Solid Films* 336 (1–2) (1998) 179–182, [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)01234-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(98)01234-6) (URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609098012346>).
- [23] A. Spiesser, F. Viot, L.-A. Michez, R. Hayn, S. Bertaina, L. Favre, M. Petit, V. Le Thanh, Magnetic anisotropy in epitaxial Mn₅Ge₃ films, *Phys. Rev. B* 86 (3) (2012) 035211, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.86.035211>.
- [24] M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys, Metallurgy and Metallurgical Engineering Series*, McGraw-Hill Book Company, Inc., 1958.
- [25] O. Abbes, A. Portavoce, V. Le Thanh, C. Girardeaux, L. Michez, Phase formation during Mn thin film reaction with Ge: self-aligned germanide process for spintronics, *Appl. Phys. Lett.* 103 (17) (2013) 172405, <http://dx.doi.org/10.1063/1.4827100> (URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/103/17/10.1063/1.4827100>).
- [26] V. Myagkov, V. Zhigalov, a.a. Matsynin, L. Bykova, Y. Mikhlin, G. Bondarenko, G. Patrin, G. Yurkin, Formation of ferromagnetic germanides by solid-state reactions in 20Ge/80Mn films, *Thin Solid Films* 552 (2014) 86–91, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.12.029> (URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609013020920>).
- [27] M. Gajdzik, C. Sürgers, M.T. Kelemen, H.v. Löhneysen, Strongly enhanced curie temperature in carbon-doped Mn₅Ge₃ films, *J. Magn. Magn. Mater.* 221 (3) (2000) 248–254, [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)00494-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853(00)00494-7) (URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885300004947>).
- [28] G. Kappel, G. Fischer, A. Jaegle, On the saturation magnetization of Mn₅Ge₃, *Phys. Lett.* 45 (3) (1973) 267–268, [http://dx.doi.org/10.1016/0375-9601\(73\)90199-0](http://dx.doi.org/10.1016/0375-9601(73)90199-0).
- [29] A. Spiesser, I. Slipukhina, M.-T. Dau, E. Arras, V. Le Thanh, L. Michez, P. Pochet, H. Saito, S. Yuasa, M. Jamet, J. Derrien, Control of magnetic properties of epitaxial Mn₅Ge₃ films induced by carbon doping, *Phys. Rev. B* 84 (2011) 165203, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.84.165203>.
- [30] M. Terada, M. Sakata, H. Nosé, Ferromagnetic resonance in thin films of Mn₅Ge₃, *J. Phys. Soc. Jpn.* 34 (3) (1973) 619–622, <http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.34.619>.

4 Le contact Schottky $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}(111)$

4.1 Généralités

4.1.1 Le contact métal/Ge :

Le contact métal/Ge a fait l'objet assez récemment (2006) d'un regain d'intérêt, suite à celui sur le Ge pour la technologie CMOS (mobilité des porteurs importante à champ électrique faible). Le contact métal/Ge est caractérisé par un ancrage du niveau de Fermi (Fermi level pinning FLP) important comme on peut le voir figure 4.1 : la hauteur de barrière SBH dépend peu du travail de sortie des métaux [92, 93]. L'équipe de Nishimura a montré que des états induits par le métal (MIGS métal induced gap states : des états des fonctions d'onde du métal sont présents dans le gap du semiconducteur) étaient responsables de cet ancrage du niveau Fermi près de la bande de valence du Ge à l'interface.

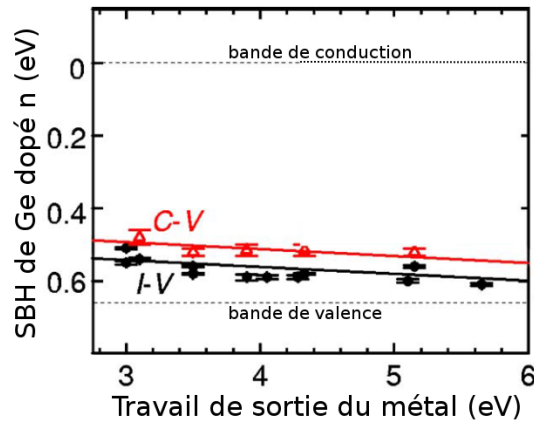


FIGURE 4.1 – Hauteur de barrière du Ge (SBH) en fonction du travail de sortie de divers métaux. Les SBH sont calculées via des mesures I-V et C-V. Quelle que soit la méthode de mesure, le niveau de Fermi est ancré vers la bande de valence. D'après [93].

Cette démonstration a été étayée par des expériences où l'intercalation d'une fine couche d'isolant (2 nm de GeO_x) entre le Ge et des métaux (Au et Al) modifie de façon importante les caractéristiques des contacts Schottky correspondants [94]. L'ingénierie du contact Schottky métal/Ge est donc bien possible via l'utilisation de couches minces interfaciales.

4.1.2 Caractère métallique de Mn_5Ge_3 :

Tout d'abord, le caractère métallique des films minces de Mn_5Ge_3 sur Ge(111) a été vérifié lors de travaux antérieurs de l'équipe [88]. Ces mesures, reportées figure 4.2, ont été réalisées par la méthode quatre pointes sur des couches de Mn_5Ge_3 de 40 nm d'épaisseur, de 10 à 350 K.

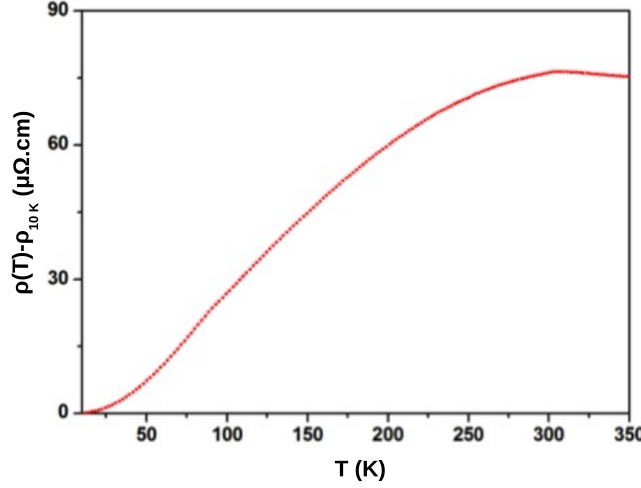


FIGURE 4.2 – Évolution de la résistivité de films minces de Mn_5Ge_3 sur $\text{Ge}(111)$ de 40 nm d'épaisseur en fonction de la température. D'après [88].

L'augmentation de la résistivité avec la température est bien caractéristique d'un composé métallique. La résistivité est de l'ordre de $\rho_{10\text{ K}} = 25\ \mu\Omega.\text{cm}$ à 10 K. Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature [51, 95]. Un changement de pente apparaît vers 295 – 300 K au niveau de T_C .

4.2 Contact Schottky $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}(111)$ formé par croissance SPE (article joint 9, page ci-contre)

4.2.1 Nature du contact $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}(111)$ formé par croissance SPE :

La nature du contact $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}(111)$ a en premier lieu été déterminé sur les échantillons fabriqués par SPE. Il était en effet crucial de savoir rapidement si ce contact était bien de type Schottky, dans l'optique de réaliser une injection électrique de spin. Nous avons donc effectué des mesures électriques I-V et C-V en fonction de la température sur des structures schématisées dans la figure 4.3. La couche de Mn_5Ge_3 fait environ 60 nm d'épaisseur.

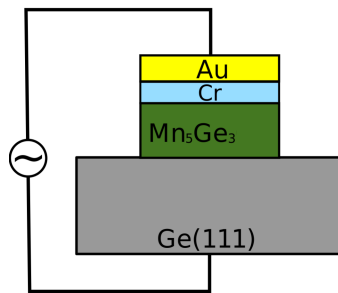


FIGURE 4.3 – Schéma des structures utilisées pour les mesures électriques I-V et C-V. La couche de chrome, de faible épaisseur (3 nm), est une couche d'accroche de la couche d'or servant pour la prise de contact.

Les résultats des mesures électriques confirment la nature Schottky du contact $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}(111)$. La hauteur de barrière est 0,55 eV à 300 K et 0,2 eV à 60 K. Cette hauteur de barrière est assez élevée pour l'injection électrique de spin selon les recommandations d'Albrecht & al [69, 70]. Le facteur d'idéalité est proche de l'unité à 300 K. Il présente une dépendance forte avec la température, ce qui constitue un écart au comportement d'une diode Schottky idéale classiquement observé pour les contacts réels. Cette dépendance indique que le contact Schottky peut présenter une distribution spatiale latérale de la valeur de la barrière, c'est-à-dire présenter

des zones locales où la valeur de la barrière varie ou que le comportement de la diode n'est pas strictement régi par l'émission thermoionique. Comme nous l'avions déjà mentionné (page 72), les caractéristiques $1/C^2 - V$ ne sont pas linéaires, ce qui est révélateur d'un profil de dopage dans le Ge non uniforme, ce point constituant un handicap pour l'injection de spin. Enfin la densité d'états d'interface pour ce type de contact est de l'ordre de $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$.

4.2.2 Article 9 : « Barrier height and interface characteristics of $\text{Au}/\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}(111)$ Schottky contacts for spin injection » (Semicond. Sci. Technol. 27 (2012) 035014)

Barrier height and interface characteristics of Au/Mn₅Ge₃/Ge (1 1 1) Schottky contacts for spin injection

A Sellai^{1,5}, A Mesli², M Petit³, V Le Thanh³, D Taylor⁴ and M Henini⁴

¹ Department of Physics, Sultan Qaboos University 123, P O Box 36, Sultanate of Oman

² IM2NP, UMR 6242 CNRS, Aix-Marseille University, Av Normandie-Niemen, 13397 Marseille Cedex 20, France

³ Interdisciplinary Center of Nanoscience of Marseille (CINaM-CNRS), Aix-Marseille University, Campus of Luminy, Case 913, 13288 Marseille Cedex 9, France

⁴ School of Physics & Astronomy, University of Nottingham, Nottingham NG7 2RD, UK

E-mail: asellai@squ.edu.om

Received 15 November 2011, in final form 22 December 2011

Published 31 January 2012

Online at stacks.iop.org/SST/27/035014

Abstract

The interface states in Au/Mn₅Ge₃/Ge Schottky barrier diodes prepared for spintronic applications are investigated using dc I-V-T as well as ac admittance measurements. The latter were performed under forward and reverse biases over a wide range of frequencies (1 kHz–3 MHz) while varying the temperature from 50 to 300 K. Variations of the ideality factor with temperature are related to the density of interface states, the presence of which is also evidenced as an excess capacitance in the capacitance–frequency characteristics as well as a peak in the conductance versus frequency. The temperature dependence of these interface state densities, determined to be of the range 10^{13} – 10^{14} eV^{−1} cm^{−2}, and their energy distribution with respect to the bottom of the conduction band are examined.

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

1. Introduction

There is an increased activity of research and development in the field of spin transport in semiconductors that is motivated by the general need for the integration of spin-electronic devices into semiconductor technology [1]. It is no surprise that particular emphasis is on a class of materials and processes that are compatible with the existing and very much mature silicon (Si)-based integration platform. The current revived interest in germanium (Ge), after it has been abandoned for decades, is due mainly to the recent demonstration of the possibility of growing high-*k* dielectric insulators on Ge, the higher mobility of this material in low electric fields compared to Silicon and also to the fact that Ge is compatible with the Si platform. The two main issues that dominated the recent research in the field of semiconductor spintronics are: methods of spin injection into the semiconductor and schemes to detect

spin-polarized currents. Spin injection and control in group IV semiconductors such as Si and Ge are obviously of paramount importance from a technological perspective.

The discovery of room temperature ferromagnetism in Mn-doped Ge [2, 3] has stimulated a wide research activity in the field of Mn-doped Ge for spintronic applications. In particular, there is a genuine interest in the Mn₅Ge₃ compound for making spintronic devices that stems from its promising properties of phase stability, and intermetallic and ferromagnetic behaviors that persist at room temperature, in addition to the possibility of growing epitaxially Mn₅Ge₃ layers on Ge (1 1 1) substrates [4] which allows, in principle, for the injection of spin-polarized current from the Mn₅Ge₃ layer directly into the Ge semiconductor. It is relevant to mention here that intermetallic phases are characterized by their own work functions and possess properties, which are generally different from their respective components. It is known, however, that they are sufficiently conductive, so they can act as metal electrodes.

⁵ Author to whom any correspondence should be addressed.

One of the schemes proposed to inject spin-polarized carriers from a ferromagnetic metal into a semiconductor is by tunneling through an insulator or a Schottky barrier.

Moreover, there are few reports in the literature concerning metal/Ge contacts and even fewer reports relating to metal–germanide formation and interface characteristics with Ge. Also, there is no consensus with regard to these reported results and the issue of electrical properties of these contacts is still controversial. This is particularly true when it comes to the question of whether there is a strong Fermi level pinning close to the valence band of Ge and/or whether there is a strong inhomogeneity of the Schottky barrier height. Early reports [5] have shown that the Schottky barrier height in Ge is dependent on the metal work function. However, it has been reported lately that there is indeed a strong Fermi level pinning in metal/Ge contacts [6, 7], i.e. the Schottky barrier height in the metal/Ge systems does not depend on the metal used. This unfavorable effect, if lower barriers are desired, was mainly attributed to metal-induced gap states at the metal/Ge interface and the interface states density and, hence, the extent of the charge distribution at the interface. It has been possible, however, as reported by some researchers to alleviate this Fermi level pinning by inserting passivating or insulating thin layers between the metal and the semiconductor [8, 9].

All these reports and studies concur for the fact that investigating the electronic properties at the metal/Ge interface and a reliable estimation of the level of these interface states are desirable and are of primordial importance from both the perspectives of fundamental physics and device applications. It is in this perspective that the present investigation of the Schottky barrier electronic properties of the metal/ Mn_5Ge_3 /Ge system was carried out. We report the barrier and interface characteristics of Au/ Mn_5Ge_3 /Ge (1 1 1) Schottky contacts as determined from I-V-T and admittance measurements. Although the procedures used are standard and well established, the structure under study is non-conventional and, in this respect, it is of interest to probe how different or how similar are the electrical properties of such a structure in comparison with results pertinent to Schottky structures published in the literature.

2. Device fabrication and measurements

The Mn_5Ge_3 thin films were grown using solid-phase epitaxy in an MBE chamber, which consists of room temperature Mn deposition, followed by annealing at appropriate temperatures as detailed in [4, 10]. The Schottky diodes under investigation consist, as figure 1 illustrates, of a 60 nm Mn_5Ge_3 layer grown on a Ge buffer layer (100 nm) which was not intentionally doped, but a four-probe measurement method gave a residual doping that is of the order of 10^{15} – 10^{16} cm^{-3} . The n-type Ge (1 1 1) single-crystal substrates are from UMICORE. They are antimony (Sb) doped with a resistivity of the order of 10–20 $\Omega \text{ cm}$ corresponding to a doping concentration of the order of 10^{15} cm^{-3} . The top contact consists of a 3 nm Cr layer followed by a 40 nm Au layer patterned into 300 μm diameter circular dots with spaces of 600 μm between the dots. Note that

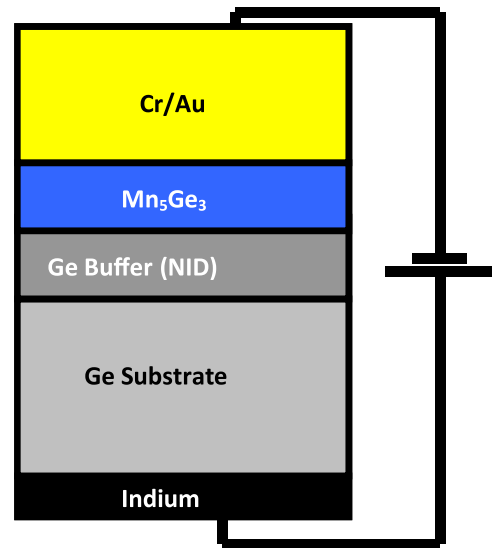


Figure 1. Layer structure of the Schottky diode under investigation.

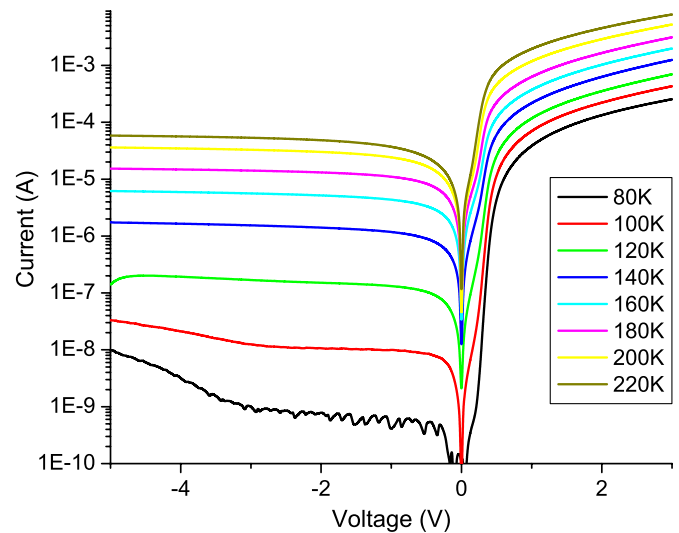


Figure 2. Typical measured current–voltage characteristics at several temperatures.

the thin Cr layer serves to get a good adherence between the Au and Mn_5Ge_3 layers. Indium was used as a back Ohmic contact. The samples were mounted on TO5 headers using conductive silver epoxy inside a cryostat, the temperature of which is varied through a helium-based closed cycle refrigeration system and a wire heater under the control of a Lakeshore temperature controller. The temperature can be measured to accuracies better than 0.5 K. The capacitance–voltage (C - V) and conductance–voltage (G - V) were measured using an HP4192 Impedance Analyzer over the temperature range 50–300 K at several frequencies between 1 kHz and 3 MHz with an ac test signal of 15 mV, while the I - V measurements were collected using a Keithley 2400 Source Meter. All equipment and measurements were under computer control.

3. Results and discussion

A sample of the measured I-V-T characteristics is shown in figure 2. The current shows, to some extent, thermal activation

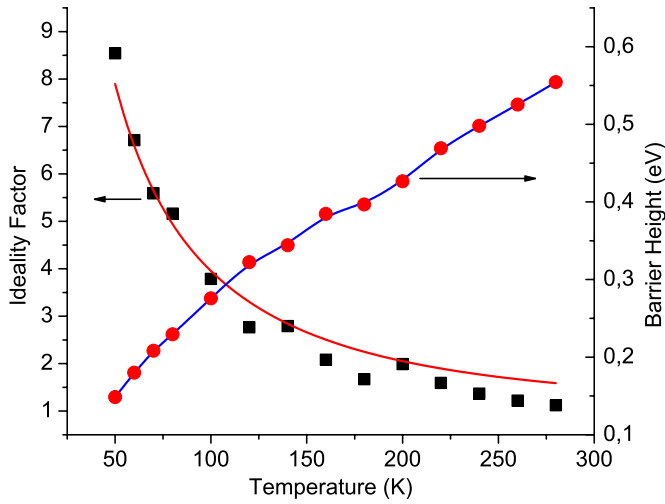


Figure 3. Derived ideality factor and barrier height, and their variations with temperature, assuming thermionic emission theory.

(temperature dependence) both in its reverse and forward bias regions. The characteristics are portrayed by a softer breakdown around room temperature and are slightly noisy in their reverse part at temperatures below 80 K due likely to the limitations of the measuring device.

It is very clear that the series resistance has a significant effect on the forward characteristics for voltages above 0.3 V and has to be accounted for in subsequent analyses.

As a starting point in our analyses, a conduction mechanism is assumed by thermionic emission (TE) in which the current I - V relation is given by

$$I_{TE} = I_0 e^{q(V-R_S I)/nkT} (1 - e^{-q(V-R_S I)/kT}), \quad (1)$$

with

$$I_0 = SA^* T^2 \exp(-q\phi_{b0}/kT), \quad (2)$$

where S is the contact area and A^* is the modified Richardson constant. The obtained ideality factors (n) and barrier heights at the zero bias (ϕ_{b0}) from the measured I - V - T data assuming a TE conduction mechanism, and taking into account the series resistance (R_S) associated with the bulk semiconductor material and the back Ohmic contact, are given in figure 3 as a function of temperature. R_S was estimated to be around 90 Ω at room temperature and increases to over 15 k Ω at 50 K.

The determination with good accuracy of these parameters was based on a procedure [11] that uses least-squares fittings of the experimental I - V data. The method has proved to work even in the absence of a linear part in the I - V curve and in situations where other currents such as leakage, thermionic field emission and generation-recombination currents are present at a low forward and/or reverse bias.

The ideality factor is slightly above unity at room temperature and shows the usual increase with decreasing temperature. The barrier height is about 0.55 eV at room temperature and decreases with decreasing temperature to about 0.2 eV at 60 K.

The barrier height ϕ_{b0} is expected to correlate linearly with the ideality factor with an extrapolated ϕ_{b0} at $n = 1$ that

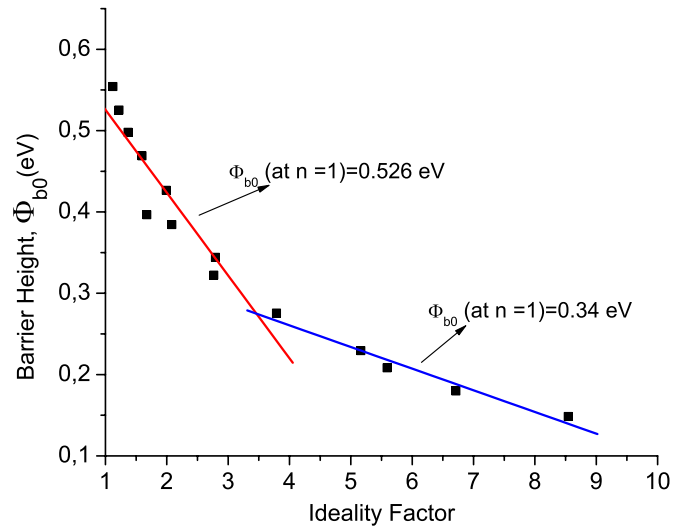


Figure 4. Barrier height versus ideality factor. This plot should be linear in an ideal Schottky diode with the actual barrier height corresponding to $n = 1$.

would correspond to the value of the laterally homogeneous barrier height and for which pure TE applies as the sole mechanism through which conduction takes place. This plot (figure 4) in our case shows, however, two linear regions over two temperature ranges with two extrapolated barrier heights at $n = 1$ of 0.52 and 0.34 eV, respectively. It has to be noted that such plots should be extrapolated to the ideality factor determined by the image-force-lowering effect. However, the maximum potential energy lowering in the barrier ($\Delta\phi_{if}$) and the ideality factor (n_{if}) due to the image-force were estimated (equations (1.26) and (3.14) of [12]) to be, respectively, <13 mV and <1.01 for voltages <0.5 V and for a doping density of 10^{15} cm^{-3} . As such, the barrier height obtained by extrapolation to $n = 1$ may be taken as a reasonably good estimate for the homogeneous barrier height. Ideality factors well in excess of that of the image-force effect, a feature that has been constantly reported in non-ideal Schottky barrier structures, indicate that the contacts might be patchy [13, 14] and are characterized by lateral inhomogeneities of the barrier height. The TE model would still be valid in the case of patchy contacts with lateral dimensions smaller than the depletion width. The potential fluctuations need, however, to be included in the model by considering the total junction current as the sum of currents flowing through all individual areas of spatial regions of different barrier heights [13].

The usual plot of $\log(I_0/T^2)$ versus $1/T$ is depicted in figure 5 and exhibits a linear region only over a certain temperature range with an activation energy, derived from the slope of the line, that is less than 0.13 eV, well below the average barrier height. It has to be mentioned that this plot would be useful only if the barrier height is independent of temperature and will lead, otherwise, to erroneous and non-physically meaningful derived parameters.

These observations suggest that pure TE may not be the actual prevailing conduction mechanism and, hence, the related equations are not suitable for adequately describing the measured I - V - T data. Alternative analyses that take

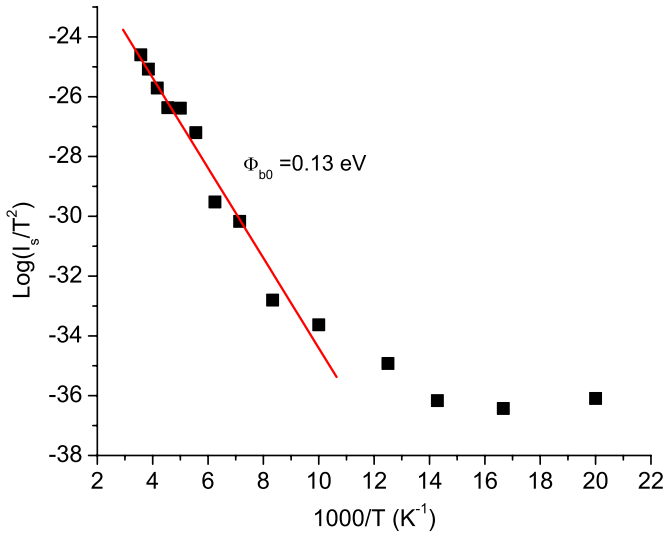


Figure 5. Standard Arrhenius plot to obtain the barrier height based on a pure thermionic emission model. The determined activation energy here is too low compared to the average barrier height.

into account other contributions such as thermally assisted tunneling, recombination and especially the eventual non-homogeneity and/or potential barrier distributions [13, 15] should be considered.

Deviations of the ideality factor from unity have first been linked to the interface state density (N_{ss}) by Card and Rhoderick [16]. Much later, Werner and Guttler [15] explicitly related the variations in the ideality factor with temperature to the inhomogeneity of the barrier potential and to the degree of its deformation under a given applied bias. The ideality factor in this case is given by [16, 17]

$$n(V, T) = 1 + \frac{\delta}{\varepsilon_i} \left[\frac{\varepsilon_s}{W} + qN_{ss}(V, T) \right]. \quad (3)$$

This relation allows the determination of N_{ss} dependence both on bias and temperature knowing the ideality factor, the depletion width W , the relative permittivity of the interfacial layer ε_i of thickness δ and the relative permittivity of the semiconductor (Ge) ε_s . Moreover, for an n-type semiconductor, the energy distribution of interface states with respect to the bottom of the conduction band, E_C , can be obtained using the relation [18]

$$E_C - E_{ss} = q(\Phi_e - V), \quad (4)$$

with Φ_e being the effective barrier height that is given by $\Phi_e = \Phi_{b0} + (1 - 1/n)(V - R_S I)$.

For an interfacial layer of $\varepsilon_i = 4\varepsilon_0$ and $\delta = 1$ nm, and for the values of R_S , n , I and Φ_{b0} derived from the I-V-T data above, the computed energy distribution profile of N_{ss} below E_C at a given temperature as well as the variations of N_{ss} with temperature at zero bias is shown in figures 6(a) and (b). The density is practically constant over the temperature range 300–120 K, while it tends to significantly increase to higher values when the temperature drops below 100 K. These apparent variations of N_{ss} with temperature are contained in the variations of n , which is routinely explained by the presence of lateral inhomogeneities of the barrier height at the interface. This behavior may also be attributed by the

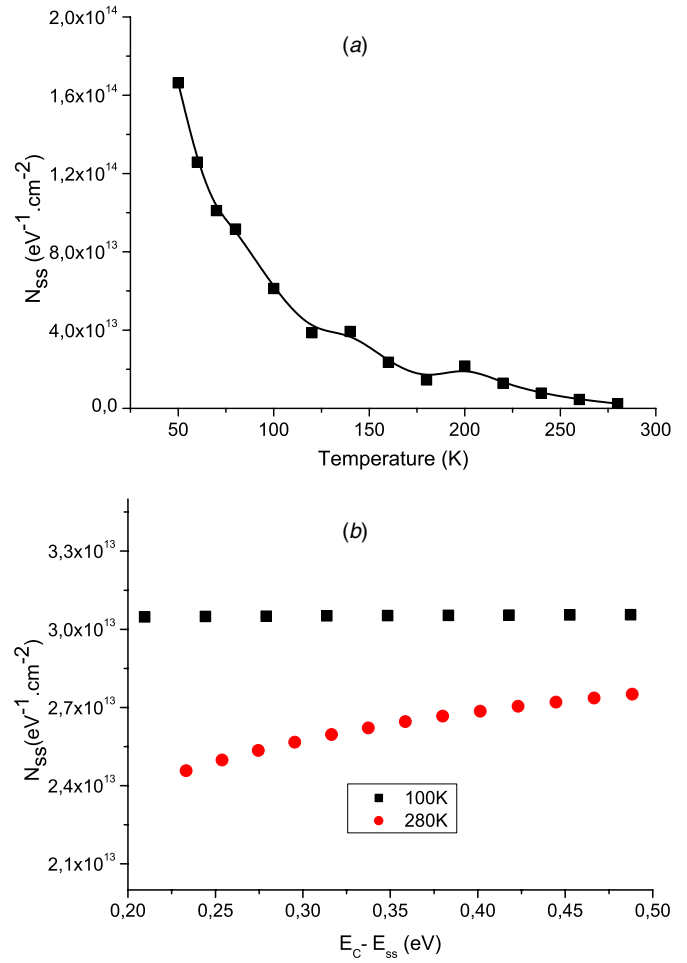


Figure 6. (a) Interface state density variations with temperature and (b) their energy distribution with respect to the conduction band.

fact that the measured values stem from the average density of states in the presence of a thermally activated exchange process (capture and emission of carriers between the interface states and the conduction band) and that, at much lower temperatures, the exchange rate slows down leading possibly to some sort of freezing of carriers affecting, hence, the level of measured densities. At a given temperature, variations of N_{ss} with energies up to 0.2 eV below the conduction band have been observed to be notably weak. It has to be noted, here, that the thickness and the relative permittivity of the interfacial layer were selected so as to obtain an interface state density that is broadly in line with those obtained from both the C-V and conductance measurements below. In fact, magnetic measurements (not shown here) on the same samples seem to indicate the existence of an interfacial layer that is a few nanometers thick.

It is of relevance to mention here that I-V and C-V measurements on similar epitaxial Mn₅Ge₃/Ge (1 1 1) contacts were done by Nishimura *et al* [19] to reveal a barrier height as low as 0.43 and 0.3 eV from the I-V data while, in the same study, barrier heights for polycrystalline Mn₅Ge₃/Ge (1 0 0) were estimated to be identical to ours (0.56 eV) at room temperature. However, the barrier heights obtained from the C-V data at room temperature were all in the vicinity of

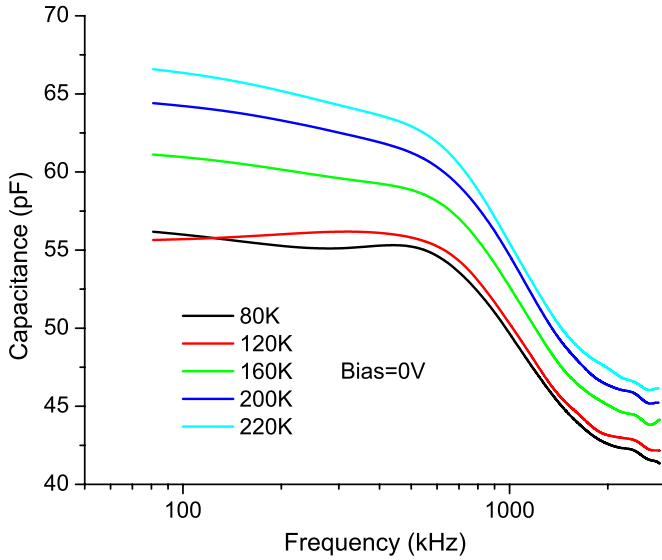


Figure 7. Measured capacitance versus frequency showing excess capacitance at low frequencies.

0.6 eV. The flat-band barrier heights obtained from Nishimura *et al*'s C - V characteristics should correspond to the laterally homogeneous barrier heights and, as such, are expected to be consistent with the values reported here. On the other hand, the barrier heights from their I - V data at room temperature may not be compared to the barrier heights of the laterally homogeneous contacts of this study for the reason that their ideality factors are much larger than the value determined by the image-force effect. Nonetheless, they explained the discrepancies between their different values by invoking the existence of interface states and Fermi level pinning [19].

The C - V characteristics (not shown here) show the standard trend with an increase in the capacitance as the reverse voltage tends to zero. However, both the $1/C^2$ - V and the $1/C^3$ - V characteristics are not linear indicating that the doping (concentration of carriers versus depletion width) is neither uniform nor linearly graded [17]. These findings could, again, indicate non-uniformity in the carrier distribution both at the interface and away from it and which, in turn, could result in a non-homogeneous or a spatially distributed barrier potential at the interface.

At any given temperature, the capacitance versus frequency (figure 7) is almost constant (C_{LF}) up to a frequency of about 500 kHz where it starts to drop to a lower constant value (C_{HF}) at about 1 MHz and beyond. The 12 pF excess capacitance, the difference between C_{LF} and C_{HF} , is due to the contribution of interface states. The estimated interface state density from this excess capacitance (see for example [20–22] for the details of the calculation procedure) is in the upper range of 10^{13} eV $^{-1}$ cm $^{-2}$.

It was observed, in relation to these measurements, that at low frequencies the measurements were relatively noisy compared to the rest of the frequency spectrum, which is possibly due to stray capacitances associated with the measurement setup. Also, in the low temperature range, the capacitance does not vary too much (due to a possible freeze-out of carriers) making the separation between the C - f curves

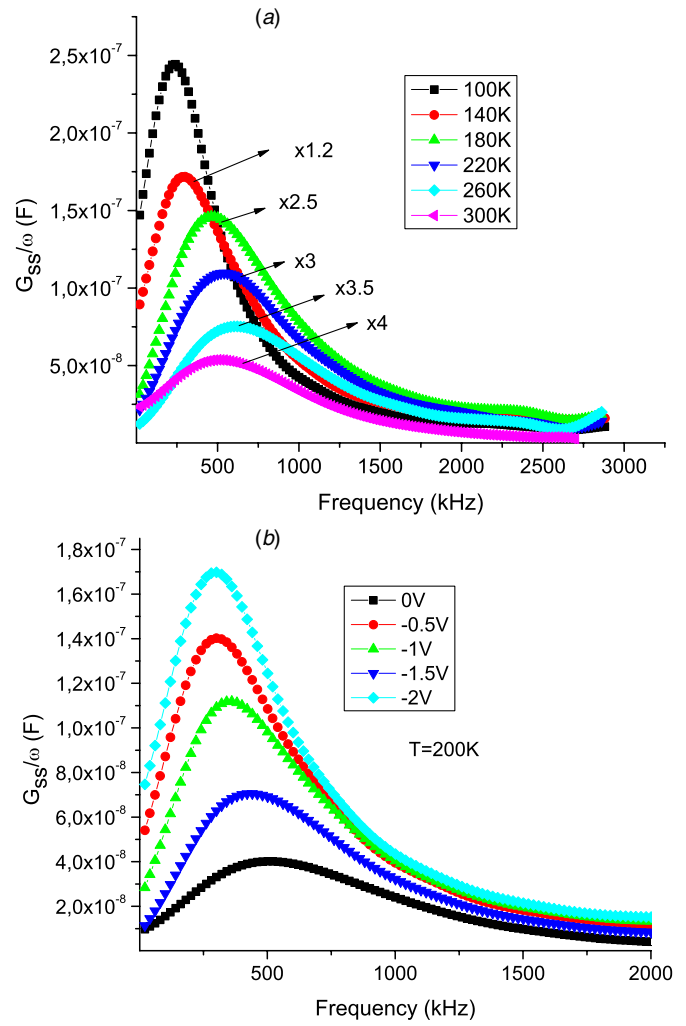


Figure 8. Normalized conductance versus frequency (a) at various temperatures and (b) at various bias voltages.

not very discernable and, hence, the apparent crossover in the C - f characteristics at these temperatures and frequencies could be explained by the small fluctuations in capacitance (the case, for example, of characteristics at 80 and 120 K of figure 7).

Alternatively, one could obtain the conductance associated with interface states (G_{ss}) following the procedure of Nicollian and Goetzberger [23] which was re-adapted by Werner *et al* [24] to the case of Schottky structures with interface states. G_{ss} is obtained from the measured conductance (G_m) and capacitance (C_m) using [23, 25]:

$$G_{ss}/\omega = \frac{\omega C_m G_m (C_m - C_{hf})}{G_m^2 + (C_m - C_{hf})^2 \omega^2}. \quad (5)$$

The obtained G_{ss}/ω curves, displayed in figures 8(a) and (b), exhibit at all temperatures and bias voltages a peak, the magnitude of which is directly proportional to the density of interface states (N_{ss}) and the frequency position of which is related to the relaxation times (emission/capture rates of carriers hopping between the energy levels of these states and the Fermi level). For traps located within a few kT energy range from the Fermi level and with the assumption that the density of interface traps and their capture cross sections do not

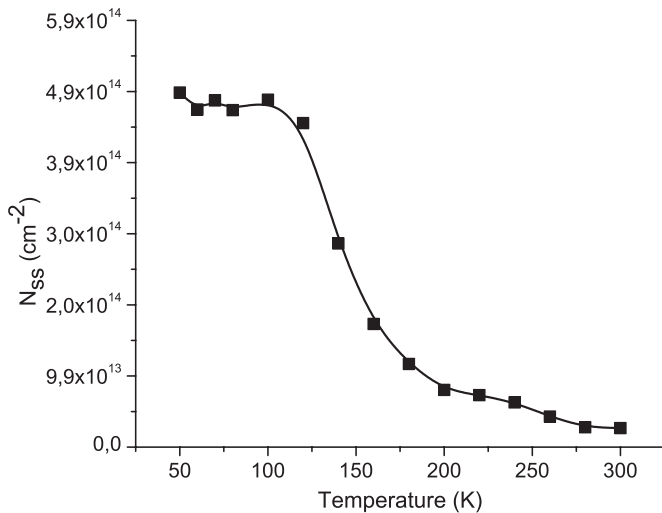


Figure 9. Temperature dependence of the density of interface states as obtained from the conductance data.

vary with energy, it has been shown that analytical equations relating G_{ss} directly to the density of these interface traps and their lifetimes can be obtained as [23]

$$G_{ss} = \frac{q^2 N_{ss}}{2\tau} \ln(1 + \omega^2 \tau^2). \quad (6)$$

For a given temperature and/or voltage bias, N_{ss} and the relaxation time τ can be derived from the magnitudes and frequency positions of the peaks of the G_{ss}/ω plots above. These are given by $N_{ss} = (G_{ss}/\omega)_{\text{peak}}/0.4029qS$ and $\tau = 1.98/\omega_{\text{peak}}$, where q is the electron charge and S is the diode's contact area. The temperature dependence of the frequency positions of the G_{ss}/ω peaks could be explained by the temperature dependence of the carriers' emission rates and their cross sections. This would require further and elaborate analyses that we are in the process of performing. Additional data and results from DLTS measurements are being gathered and analyzed at present to shed more light on this matter and results will be reported in due course.

In line with the results obtained from the dc I-V-T data, the derived N_{ss} (figure 9) from the peaks of (G_{ss}/ω) plots shows temperature dependence with an increase as temperature decreases. Also, the peak of G_{ss}/ω decreases as the applied reverse bias is increased toward zero, which is an indication that the density of interface states becomes lower closer to the interface.

The magnitudes of the determined densities from either the ac admittance or from the I-V-T data are very much comparable and small differences in these magnitudes can be further reduced by adjusting the parameter δ in equation (3) above. There is, in fact, no experimental evidence or indication on the exact extent (thickness) of the existing interfacial layer; it is only a rule of thumb that this layer is usually considered to be of the order of a few nanometers.

4. Conclusion

In conclusion, three methods were used to determine concordant densities of interface states in a metal/ $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}$

structure at different temperatures. Owing to their formation process, through interdiffusion and reaction, epitaxial germanide/Ge interfaces are likely to be cleaner and smoother than metal/Ge interfaces and should result, as such, in Schottky barrier heights that are more homogeneous. The results presented here, pertaining to $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}$ (1 0 0), do not seem, however, to fully support such a picture. Apart from the fact that the level of the interface densities is relatively high, these Schottky structures show no particular behavior that might be seen as notably different from standard non-ideal metal/semiconductor interfaces. Also, since carbon seems to play a significant role in modifying the nature of the $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}$ interface properties [26, 27] and carbon-doped Mn_5Ge_3 thin films are known to exhibit a strongly enhanced Curie temperature, it will be of interest to investigate the effect of carbon introduction on the Schottky barrier properties.

Acknowledgments

AS would like to thank Sultan Qaboos University for financial support under the project IG/SCI/PHYS/09/02 and Ms Hadjer Al-Hamrashdi for assisting with the conductance measurements.

References

- [1] Ziese M 2001 *Spin Electronics* ed M Ziese and M J Thornton (Berlin: Springer) pp 396–415
- [2] Ozer M M, Zeng C and Weitering H H 2009 *Handbook of Spintronic Semiconductors* ed M W Chen and I A Buyanova (Singapore: Pan Stanford Publishing) pp 193–223
- [3] Park Y D, Hanbicki A T, Erwin S C, Hellberg C S, Sullivan J M, Mattson J E, Ambrose T F, Wilson A, Spanos G and Jonker B T 2002 A group-IV ferromagnetic semiconductor: MnxGe_{1-x} *Science* **295** 651–4
- [4] Olive-Mendez S, Spiesser A, Michez L A, Le Thanh V, Glachant A, Derrien J, Devillers T, Barski A and Jamet M 2008 Epitaxial growth of $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}$ (1 1 1) heterostructures for spin injection *Thin Solid Films* **517** 191–6
- [5] Thanailakis A and Northrop D C 1973 Metal–germanium Schottky barriers *Solid State Electron.* **16** 1383–9
- [6] Dimoulas A, Tsipas P and Sotiropoulos A 2006 Fermi level pinning and charge neutrality level in germanium *Appl. Phys. Lett.* **89** 252110
- [7] Nishimura T, Kita K and Toriumi A 2007 Evidence for strong Fermi-level pinning due to metal induced gap states at metal/germanium interfaces *Appl. Phys. Lett.* **91** 123123
- [8] Lieten R R, Degroote S, Kujik S M and Borghs G 2008 Ohmic contact formation on n-type Ge *Appl. Phys. Lett.* **92** 022106
- [9] Zhou Y, Ogawa M, Han X and Wang K L 2008 Alleviation of Fermi-level pinning effect on metal/germanium interface by insertion of an ultra thin aluminum oxide *Appl. Phys. Lett.* **93** 202105
- [10] Spiesser A, Olive-Mendez S F, Dau M T, Michez L A, Watanabe A, Le Thanh V, Glachant A, Derrien J, Barski A and Jamet M 2010 Effect of thickness on structural and magnetic properties of Mn_5Ge_3 films grown on Ge(1 1 1) by solid phase epitaxy *Thin Solid Films* **518** S113–S117
- [11] Osvald J and Dobrocka E 1996 Generalized approach to the parameter extraction from I–V characteristics of Schottky diodes *Semicond. Sci. Technol.* **11** 1198–202

- [12] Rhoderick E H and Williams E R H 1988 *Metal Semiconductor Contacts* 2nd edn (Oxford: Clarendon) p36 and p100
- [13] Tung R T 1992 Electron transport at metal-semiconductor interfaces: general theory *Phys. Rev. B* **45** 13509–23
- [14] Monch W 2007 Some comments on the determination and interpretation of barrier heights of metal-semiconductor contacts *Appl. Phys. A* **87** 359–66
- [15] Werner J H and Guttler H H 1991 Barrier inhomogeneities at Schottky contacts *J. Appl. Phys.* **69** 1522–33
- [16] Card H C and Rhoderick E H 1971 Studies of tunnel MOS diodes: I. Interface effects in silicon Schottky diodes *J. Phys. D: Appl. Phys.* **4** 1589–601
- [17] Sellai A and Mamor M 2007 Potential barrier inhomogeneities in irradiated Pd/n-SiGe Schottky diodes *Appl. Phys. A* **89** 503–8
- [18] Mamor M and Sellai A 2008 Characterization of plasma etching induced interface states at Tip-SiGe Schottky contacts *J. Vac. Sci. Technol. A* **26** 705–9
- [19] Nishimura T, Nakatsuka O, Akimoto S, Takeuchi W and Zaima S 2011 Crystalline orientation dependence of electrical properties of Mn Germanide/Ge (1 1 1) and (0 0 1) Schottky contacts *Microelectron. Eng.* **88** 605–9
- [20] Hudait M K and Kruppanidhi S B 2000 Effects of thin oxide in metal-semiconductor and metal-insulator-semiconductor epi-GaAs Schottky diodes *Solid-State Electron.* **44** 1089–97
- [21] Pandey S and Kal S 1998 A simple approach to the capacitance technique for determination of interface state density of a metal-semiconductor contact *Solid-State Electron.* **42** 943–9
- [22] Sellai A, Mamor M and Al-Harthi S 2007 Density of surface states in Pd/SiGe/Si interface from capacitance measurements *Surf. Rev. Lett.* **14** 765–8
- [23] Nicollian E H and Goetzberger A 1967 The Si-SiO₂ interface - electrical properties as determined by the metal-insulator-silicon conductance technique *Bell Syst. Tech. J.* **46** 1055–133
- [24] Werner J, Ploog K and Queisser H J 1986 Interface-state measurements at Schottky contacts: a new admittance technique *Phys. Rev. Lett.* **57** 1080–3
- [25] Sellai A and Ouennoughi Z 2008 Analysis of frequency- and temperature-dependent interface states in PtSi/p-Si Schottky diodes *Mater. Sci. Eng. B* **154–5** 179–82
- [26] Dau M-T, Le Thanh V, Le T G, Spiesser A, Petit M, Michez L A and Daineche R 2011 Mn segregation in Ge/Mn₅Ge₃ heterostructures: the role of surface carbon adsorption *App. Phys. Lett.* **99** 151908
- [27] Spiesser A *et al* 2011 Control of magnetic properties of epitaxial Mn₅Ge₃Cx films induced by carbon doping *Phys. Rev. B* **84** 165203

4.3 Contact Schottky $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}(111)$ formé par croissance RDE

Les résultats de la caractérisation du contact Schottky $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}(111)$ formé par croissance SPE nous ont donc conduit à mettre au point la croissance par co-dépôt à froid. Nous avons choisi de caractériser en priorité des films minces de $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.6}$. En effet, cette concentration de carbone permet d'obtenir la T_C la plus élevée d'après nos mesures. C'est donc ce composé qui serait le plus à même d'être utilisé pour un composant électronique. Par ailleurs, nous avons également décidé de tester les effets de l'introduction d'une couche très mince de Ge fortement dopée n à l'interface $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.6}/\text{Ge}(111)$. En effet, comme nous l'avons décrit page 67, les caractéristiques d'une barrière Schottky dépendent fortement du profil de dopage dans le semi-conducteur. Ainsi l'introduction d'une couche fine fortement dopée juste au niveau du contact métal / semiconducteur peut permettre de jouer sur la hauteur de barrière et la largeur de la ZCE par exemple, afin d'améliorer l'injection de spin.

Nous avons un atout concernant le fort dopage du Ge, puisque lors de nos travaux sur la croissance et le dopage de films de Ge contraint en tension sur Si(001) pour des applications optiques (laser à base de semiconducteur de la colonne IV, ANR GRAAL), nous avons optimisé les paramètres de croissance en MBE de films minces de Ge dopé type n .

4.3.1 Le fort dopage du germanium : (article joint 10, page suivante)

Dans le cadre d'étude sur la croissance de films minces de Ge contraint en tension et dopés n sur substrat Si(001), nous avons optimisé le fort dopage du Ge par MBE. La MBE permet d'utiliser un type de source de dopage basé sur l'évaporation préférentielle du phosphore P de l'alliage GaP (phosphure de gallium) [96]. Cette source permet d'évaporer des molécules de P_2 qui ont un coefficient de collage environ dix fois supérieur aux molécules P_4 (phosphore « blanc » tétraédrique) utilisée en CVD (Chemical Vapor Deposition) et fournies par des gaz précurseurs type phosphine PH_3 . Les problèmes bien connus du dopage des semiconducteurs de la colonne IV sont la faible solubilité des dopants, les phénomènes de ségrégation et des coefficients de diffusion élevés. Les valeurs de ces paramètres pour le phosphore sont contenues dans le tableau 4.1.

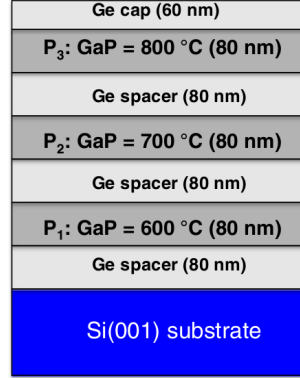
Mais ces inconvénients sont contournables par l'utilisation de températures de croissance faibles ($<400^\circ\text{C}$), sans que la qualité cristalline des films n'en pâtisse [99, 100].

L'optimisation de la croissance des couches dopées de Ge a porté sur le couple de paramètres expérimentaux de croissance température du substrat T_{sub} / température de la cellule T_{cell} (donc flux du P). Il y a effectivement un équilibre à trouver entre :

- ❑ la solubilité du phosphore dans le Ge qui augmente si T_{sub} augmente,
- ❑ le coefficient de collage de P_2 qui augmente si T_{sub} décroît.

Afin de réaliser cette optimisation, des structures de couches empilées de Ge dopées dans différentes conditions expérimentales, séparées par des couches de Ge non dopées (spacer), ont été fabriquées et analysées en SIMS (cf. fig.4.4).

Paramètres	Valeurs	Gamme de température	Références
solubilité maximale (chimique)	$2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	600°C	[97]
Énergie d'activation de la diffusion	[2, 07 ; 2, 69] eV	600-750°C	[98]
coefficient de diffusion $D_{\text{P} \rightarrow \text{Ge}}$	$\sim 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	600-750°C	[98]

TABLE 4.1 – Solubilité et diffusion du phosphore dans le germanium.**FIGURE 4.4** – Schéma des structures empilées employées pour déterminer la concentration de phosphore en fonction des conditions expérimentales de croissance.

Des mesures SIMS, électriques et de photoluminescence ont permis l'accès aux concentrations de phosphore réelles et électriquement actives au sein des couches de Ge. La concentration maximale, obtenue par SIMS, de phosphore incorporé dans les films de Ge a été de $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ pour $T_{\text{sub}} = 300^\circ\text{C}$ et $T_{\text{cell}} = 800^\circ\text{C}$. L'incorporation de phosphore est plus grande pour des T_{sub} basses, ce qui indique que c'est le coefficient de collage des molécules P_2 qui est le paramètre dominant plutôt que la solubilité. Les mesures électriques et de photoluminescence ont permis d'affiner ces paramètres, reportés dans le tableau 4.2.

T_{sub}	T_{cell}	$[\text{P}]_{\text{SIMS}} (\text{cm}^{-3})$	$[\text{P}]_{\text{actifs}} (\text{cm}^{-3})$
300°C	725°C	4×10^{20}	2×10^{19}

TABLE 4.2 – Jeu des paramètres de conditions de croissance/dopage des films de Ge dopées P.

Le niveau de dopage ainsi atteint se situe dans les valeurs utilisées par Albrecht & al. dans leur modèle sur l'injection électrique de spin via un contact Schottky [70].

4.3.2 article 10 : « Molecular-beam epitaxial growth of tensile-strained and n-doped Ge/Si(001) films using a GaP decomposition source » (Thin Solid Films 557 (2014) 70–75)



Molecular-beam epitaxial growth of tensile-strained and *n*-doped Ge/Si(001) films using a GaP decomposition source

T.K.P. Luong^a, A. Ghrib^b, M.T. Dau^a, M.A. Zrir^a, M. Stoffel^c, V. Le Thanh^a, R. Daineche^d, T.G. Le^a, V. Heresanu^a, O. Abbes^a, M. Petit^a, M. El Kurdi^b, P. Boucaud^b, H. Rinnert^c, J. Murota^e

^a Aix-Marseille Université, CNRS CINaM-UMR 7325, F-13288 Marseille Cedex 09, France

^b Institut d'Electronique Fondamentale, CNRS UMR 8622, Université Paris-Sud, Bât. 220, F-91405 Orsay, France

^c Université de Lorraine, Institut Jean Lamour, UMR CNRS 7198, Nancy-Université, BP 70239, F-54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France

^d Aix-Marseille Université, CNRS IM2NP-UMR 6242, F-13397 Marseille Cedex 20, France

^e Res. Inst. Elec. Comm., Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan

ARTICLE INFO

Available online 20 November 2013

Keywords:

Tensile strain Ge
n-Doping
MBE growth
Optoelectronics

ABSTRACT

We have combined numerous characterization techniques to investigate the growth of tensile-strained and *n*-doped Ge films on Si(001) substrates by means of solid-source molecular-beam epitaxy. The Ge growth was carried out using a two-step growth method: a low-temperature growth to produce strain relaxed and smooth buffer layers, followed by a high-temperature growth to get high crystalline quality Ge layers. It is shown that the Ge/Si Stranski–Krastanov growth mode can be completely suppressed when the growth is performed at substrate temperatures ranging between 260 °C and 300 °C. X-ray diffraction measurements indicate that the Ge films grown at temperatures of 700–770 °C are tensile-strained with typical values lying in the range of 0.22–0.24%. Cyclic annealing allows further increase in the tensile strain up to 0.30%, which represents the highest value ever reported in the Ge/Si system. *n*-Doping of Ge was carried out using a GaP decomposition source. It is shown that heavy *n*-doping levels are obtained at low substrate temperatures (210–250 °C). For a GaP source temperature of 725 °C and a substrate temperature of 210 °C, a phosphorus concentration of about 10^{19} cm^{-3} can be obtained. Photoluminescence measurements reveal an intensity enhancement of about 16 times of the direct band gap emission and display a redshift of 25 meV that can be attributed to band gap narrowing due to a high *n*-doping level. Finally, we discuss about growth strategies allowing optimizing the Ge growth/doping process for optoelectronic applications.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In recent years, research on tensile-strained and *n*-doped Ge epilayers has been the subject of numerous investigations [1–13], work in this direction being driven by the hope to use Ge as an active layer in optoelectronic devices. Indeed, it has been shown that when a tensile strain is applied to Ge, the energy position of the conduction Γ valley decreases faster than the one of the band-edge L valley [14] and a transition from indirect to direct band gap can occur for an in-plane tensile strain of ~1.9% [15]. On the other hand, *n*-type doping of Ge leads to a more efficient population of the zone center Γ valley and thus enhances optical recombination at the Brillouin zone center [16,17].

In the Ge/Si system, tensile strain can be thermally generated from the difference in the thermal expansion coefficients between Ge and Si. There are in fact two kinds of strain that can be induced in a Ge film when growing on Si: compressive strain and tensile strain. In the early growth stage, since the Ge lattice parameter is 4.2% larger than

that of Si, the Ge film will be laterally compressed to accommodate its in-plane lattice parameter to that of Si. Such a growth regime, called pseudomorphic, can be maintained up to the so-called critical thickness, beyond which strain relaxation takes place. It is now well recognized that the strain relaxation proceeds via two steps when increasing the film thickness: the first is a partial elastic strain relaxation, which is often accompanied by a growth mode transition from two-dimensional (2D) growth to islanding (3D) growth [18]; the second is a plastic relaxation process along which both misfit and threading dislocations are generated. Tensile strain can be induced in Ge when growing at high temperatures and subsequent cooling down because Ge has a thermal expansion coefficient twice larger than that of Si. Thus, when a Ge film with a thickness higher than the critical thickness of a few nanometers (nm) is deposited on a Si substrate at a temperature higher than 400 °C and then is cooled down to room temperature, the Ge film is tensile-strained but exhibits a high density of threading and misfit dislocations. At the same time, the film surface becomes very rough due to a transition from 2D to 3D growth. In general, the surface roughness and the density of threading dislocations depend on the film thickness, the substrate temperature and also on the growth technique. For a film of a few hundreds nm thick that is grown at a substrate

E-mail address: lethanh@cinam.univ.mrs.fr (V. Le Thanh).

temperature lying in the range of 600–700 °C, the density of threading dislocations can reach a value as high as 10^7 – 10^8 cm $^{-2}$. To improve the crystalline quality of Ge films, a two-step growth method has been proposed [19,20], which consists of a low-temperature growth to form strain relaxed and smooth buffer layers, followed by a growth at higher temperatures to produce thicker films of high crystalline quality. However, up to now most of the above-mentioned investigations have been mainly carried out using chemical vapor deposition (CVD) and only a few of them have concerned molecular-beam epitaxial (MBE) growth [5–7]. It is now recognized that the low-temperature growth step is crucial to control the final state of the film crystalline quality. The degree of freedom regarding the choice of the substrate temperature is rather limited within the CVD technique. Indeed, in a standard CVD process, the thermal energy should be high enough to dissociate the gas precursor molecules. For this reason, in previous works the low-temperature step has been indeed carried out at an intermediate temperature often higher than 350 °C [1–4,12,13]. As a consequence of this temperature, Ge films grown by CVD display a high density of stacking faults and defects [12,13,21].

In this work, we report results of the growth and *n*-doping of Ge/Si(001) films using solid-source MBE. We have focused on the control of both the crystalline quality and the surface roughness during the low-temperature growth step. The Ge growth was investigated within a wide temperature range, going from room temperature to 550 °C. We have evidenced the existence of a narrow substrate temperature window, from 260 to 300 °C, in which the Stranski–Krastanov growth of Ge on Si can be completely suppressed. The resulting Ge epilayers are shown to be almost free of threading dislocations and display a relatively smooth surface. Concerning *n*-type doping of Ge, since tetrahedral white phosphorus (P_4 molecules) is not stable and highly volatile, we have used a specific doping cell based on the decomposition of GaP to produce diphosphorus (P_2 molecules). It is shown that a phosphorus doping level higher than 10^{19} cm $^{-3}$ can be obtained.

2. Experimental details

Ge growth was performed in a standard MBE system with a base pressure better than 5×10^{-8} Pa. The growth chamber is equipped with a 30-keV reflection high-energy electron diffraction (RHEED) apparatus, which allows us to monitor in *real time* the Ge growth mode. An Auger electron spectrometer is used to control the cleanliness of the substrate surface prior to growth and the efficiency of Ga trapping of the GaP source. Ge was evaporated from a two-zone heated Knudsen effusion cell and the Ge deposition rate, measured using RHEED intensity oscillations during Ge homoepitaxy on a Ge(111) substrate, was in the range between 1.5 and 5 nm/min.

The substrates were flat, *p*-type Si(001) wafers. Cleaning of the substrate surface followed the hydrogen-terminated Si(001) method, which consists of two steps: the first was a wet chemical treatment in NH_4F solution to prepare an ideally SiH_2 -terminated Si(001) surface [22]. The second step is heating in ultrahigh vacuum to desorb the passivating hydrogen layer at a temperature of about 500 °C. After this step, the Si surface exhibits a well-developed (2×1) reconstruction and AES measurements do not reveal any presence of oxygen or carbon. The substrate temperature was measured using a thermocouple in contact with the backside of the Si wafers. The accuracy of the temperature measurement is estimated to be about ± 20 °C.

The structural properties of the as-grown films were investigated by means of high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) using a JEOL 3010 microscope operating at 300 kV with a spatial resolution of 0.17 nm. The strain level in the Ge epilayer was deduced from X-ray diffraction (XRD) measurements performed using a diffractometer (Philips X'pert MPD) equipped with a copper target for $Cu-K\alpha_1$ radiation ($\lambda = 1.54059$ Å). The angular resolution is $\sim 0.01^\circ$. To quantify the density of threading dislocations in Ge films, we used selective defect-etching in a chromium-based

chemical solution for the revelation of threading dislocations. The density of threading dislocations was measured by a JEOL Scanning Electron Microscope.

The phosphorus concentration profiles in doped samples were measured by secondary ion mass spectrometry (SIMS), using Cs^+ primary ion beams at 1 kV impact energy and with an incidence angle of about 68.4° from the normal of the sample surface. The phosphorus profiles were calibrated using P ion implanted Ge samples with various P concentrations; the depth calibration was performed using crater Alpha-step depth measurement. The detection limit of our SIMS measurements is below 10^{14} a·cm $^{-3}$.

The photoluminescence is measured with a 532 nm laser focused on the sample surface; the incident power density is typically in the tens of kW cm $^{-2}$. The photoluminescence signal is measured with a PbS detector, thus, allowing covering a large spectral range without detector cutoff. Photoluminescence spectra were recorded at room temperature.

3. Results and discussion

As compared to material growth in a CVD reactor, the MBE growth chamber is equipped with RHEED, which is a powerful technique allowing us to monitor in *real-time* the change of both the surface morphology and the surface structure of the growing film. By means of RHEED, we have investigated the Ge growth in a large temperature range, from room temperature to 550 °C, and we have evidenced the existence of a narrow temperature window from 260 °C to 300 °C in which the Stranski–Krastanov Ge/Si growth can be completely suppressed [23]. In this temperature window, two-dimensional streaky RHEED patterns of the Ge growing surface are continuously observed from the first layer up to a film thickness of a few hundreds of nm. Fig. 1a shows a typical cross-sectional TEM image of a 300 nm thick Ge layer, which has been grown following the two-step growth method: 50 nm thick Ge layer deposited at 300 °C followed by a 250 nm thick Ge film grown at 730 °C. First, we emphasize that during Ge growth in the low- and high-temperature regimes, RHEED patterns remain two-dimensional, characteristic of a smooth surface. The image clearly reveals that misfit dislocations have not spread out as in the case of CVD growth [12,13,21] but are mainly confined near the Ge/Si interface. This can be better seen in a HRTEM image taken near the interface region (Fig. 1b) in which an atomically resolved Ge/Si interface is observed. Some threading dislocations (indicated by white arrows) are visible but interestingly SEM measurements performed after defect etching using a Cr-based solution (not shown here) show that threading dislocations have gathered together to form defected regions having a circular or square shape. The size of these defected regions varies from sub- μ m to larger than a hundred μ m and if we assume that a defected region corresponds to a *threading dislocation unit*, we can obtain a density of threading dislocations below 10^4 cm $^{-2}$ [23].

The high-temperature growth step has been investigated at various temperatures: 400, 500, 600, 650, 700, 750 and 770 °C. Fig. 2a displays some representative Ω -2 θ XRD scans taken around the Ge(004) reflection. For comparison, we report in dotted green lines an XRD scan of a sample grown at 300 °C. The fact that the Ge(004) reflection of the sample grown at 300 °C is located at $2\theta \sim 66^\circ$, a value close to that measured on a Ge substrate, indicates that the corresponding Ge layer is almost fully relaxed. When the growth temperature increases from 300 to 700 °C, the 2θ angle value of the Ge(004) reflection is found to monotonously increase and then remains almost constant for further increase of the growth temperature up to 770 °C. To determine the value of the in-plane tensile strain $\varepsilon_{//}$, we first deduce the out-of-plane strain ($\varepsilon_{\perp}$) from the θ -2 θ XRD curves and then determine the value of $\varepsilon_{//}$ using the following relationship:

$$\varepsilon_{//}(\varepsilon_{//} + \varepsilon_{\perp}) = c_{11}/(c_{11} + 2c_{12})$$

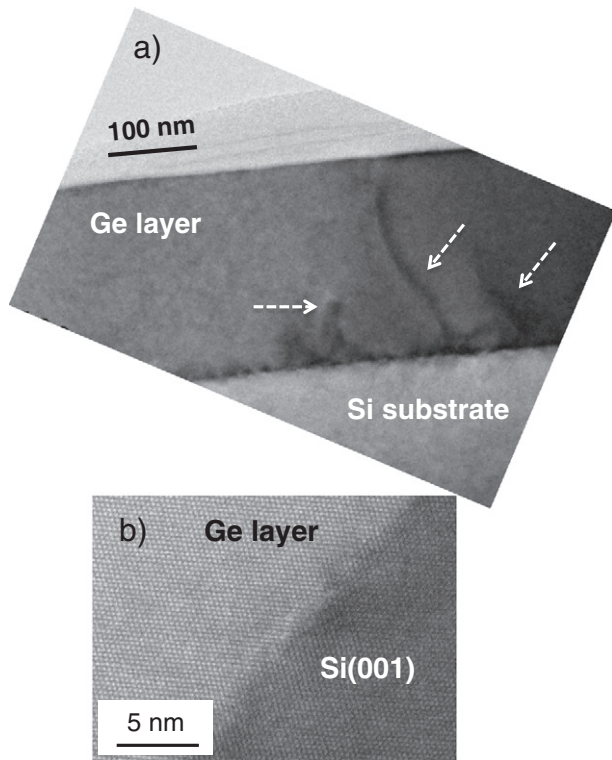


Fig. 1. a) Typical cross-sectional TEM image of a ~300 nm thick Ge layer grown on Si(001) following the two-step growth at 300/730 °C. White arrows indicate some threading dislocations that may be generated during the increase of the substrate temperature to the high-temperature growth step; b) A zoom taken near the interface region, illustrating the flatness at the atomic scale of the interface.

with elastic constants $c_{11} = 12.85 \times 10^{10}$ Pa and $c_{12} = 4.83 \times 10^{10}$ Pa for pure Ge [24]. The highest value of the in-plane tensile strain $\epsilon_{//}$ obtained in the growth temperature range of 700–770 °C is 0.24%, which is in good agreement with previous results reported using CVD in which the highest tensile strain was in the range of 0.22–0.25% at similar growth temperatures [1–3,12,13]. This confirms that a value of the tensile strain of about 0.25% probably represents the highest value that can be obtained by using the high-temperature growth step. Shown in Fig. 2b is a summary of the evolution of the in-plane tensile strain versus growth temperature. It is worth noting that for a Ge growth at a temperature higher than 800 °C, long-range Ge/Si interdiffusion occurs, which can deteriorate both the optical and transport properties of the Ge layer.

To understand the above evolution of the tensile strain, in particular the saturation of the tensile strain when the growth temperature is higher than 700 °C, we recall that as the tensile strain in the Ge epilayer arises from the difference of thermal expansion coefficients between Ge and Si, it may expect that the tensile strain continuously increases when increasing the growth temperature beyond 700 °C. However, as the Ge lattice parameter is 4.2% larger than that of Si, the Ge epilayer is linked to the Si substrate via a high density of misfit dislocations that are located near the interface region. The presence of such interface dislocations may prevent the Ge epilayer to be freely distorted at high growth temperatures, thus limiting the value of the tensile strain in the Ge epilayer.

After growth, the samples were subjected to the thermal annealings not only to reduce the density of threading dislocations but also to increase the tensile strain. Indeed, once the Ge epilayer has a certain tensile strain, upon annealing it will not behave as a perfect elastic material in which the stress–strain characteristic is ideally linear and the strain variation curve is perfectly superimposed over the stress variation curve. The Ge epilayer will behave visco-elastically and nonlinear behavior of stress–strain curve appears. Two methods of thermal

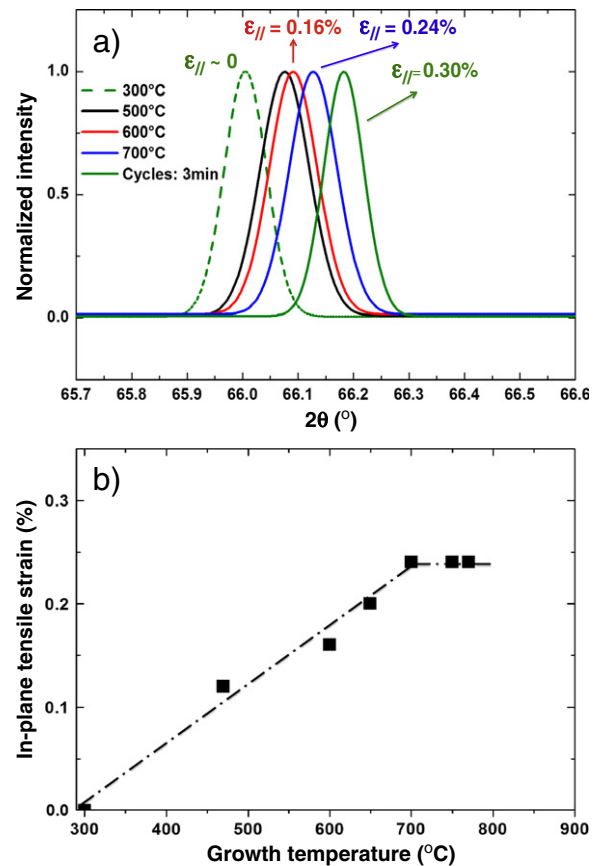


Fig. 2. a) Evolution of θ – 2θ XRD scans around the Ge(004) reflection with the growth temperature and cyclic annealing. The dotted XRD scan corresponding to a sample grown at 300 °C is shown for comparison. The solid green curve corresponds to 10 annealing cycles from 780 to 900 °C with an annealing time of 3 min at each temperature; b) Evolution of the tensile strain versus growth temperature.

annealing have been used, a long anneal at 900 °C and cyclic annealings from 780 to 900 °C. It has been found that cyclic annealings are more efficient regarding the introduction of additional strain in the Ge films. The XRD curve measured after ten annealing cycles from 780 to 900 °C with an annealing time of 3 min at each temperature is shown in Fig. 2 (green solid curve). The as-grown sample was deposited at 600 °C and its corresponding in-plane tensile strain is 0.16%. As can be seen, after cyclic annealings, the tensile strain in the layer has increased up to 0.30%. The above result indicates that an adequate combination of the two-step growth method, in particular the control of the low-temperature growth step, with cyclic annealing allows getting Ge epilayers having a high crystalline quality, a smooth surface and also a high level of tensile strain. It is worth noting that the tensile-strain determination from asymmetric (224) and $(-2-24)$ is in good agreement with the above value deduced from the symmetric (004) reflection. In addition, we have also proceeded cyclic annealings for samples grown at 650 and 700 °C and a similar value of tensile strain was obtained. These results clearly confirm the effectiveness of the cyclic annealings to further increase the tensile strain in the Ge epilayers. However, we have found out that the increase in the tensile strain and Ge/Si interdiffusion are competing processes, so that for a sample that has been grown at a high temperature, for example at 700 °C, the number of annealing cycles and the annealing time should be optimized to control the degree of Ge/Si interdiffusion.

The above maximum strain value is, however, significantly lower than that required for the transition from an indirect to a direct band gap Ge (i.e. ~1.9%). To achieve direct band gap conditions, alternative

strategies such as *n*-doping have to be explored. To evaluate the efficiency of *n*-doping from the decomposition of GaP, one of the first parameters that needs to be controlled is the temperature range of the GaP cell in which only phosphorus can evaporate. Indeed, GaP is decomposed into Ga and P₂ and at an intermediate temperature range it is expected that only P₂ can escape from the cell while Ga will be trapped by a cap placed on top of the cell [25]. We have then grown a stacked structure, consisting of three P-doped Ge layers, which are separated by a 80 nm thick Ge spacer layer. A scheme of the stacked structure is shown in Fig. 3a. For the P-doped Ge layers, the temperature of the GaP cell was set at 600, 700 and 800 °C. The substrate temperature is chosen to be 300 °C since during Ge growth; it has been observed that the Ge growth is two-dimensional and threading dislocations are almost absent at this temperature. Thus, at 300 °C it is expected that the Ge layer will be uniformly doped with phosphorus. Fig. 3b displays SIMS measurements of the P concentration (blue curve) and Ge concentration (red curve) profiles across the stacked structure. Three values of the P concentration are obtained: 3×10^{17} , 6×10^{18} and $\sim 4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, which correspond to three temperatures of the GaP cell of 600, 700 and 800 °C, respectively. Thus, SIMS measurements seem to indicate that phosphorus sublimation is the most efficient at a GaP source temperature of 800 °C. However, electrical measurements (not shown here) show that the lowest resistivity is obtained for a GaP source temperature of 725 °C. We thus expect that at temperatures higher than 725 °C, a tiny amount of Ga, whose concentration is below the SIMS detection limit, can escape from the cell, leading to a deterioration of the transport properties.

We have therefore kept the GaP source at a constant temperature of 725 °C and investigated the effect of the doping level versus the substrate temperature. Fig. 4a shows room-temperature current–voltage curves measured at various substrate temperatures. We note that all samples investigated here have a total thickness of 100 nm (30 nm

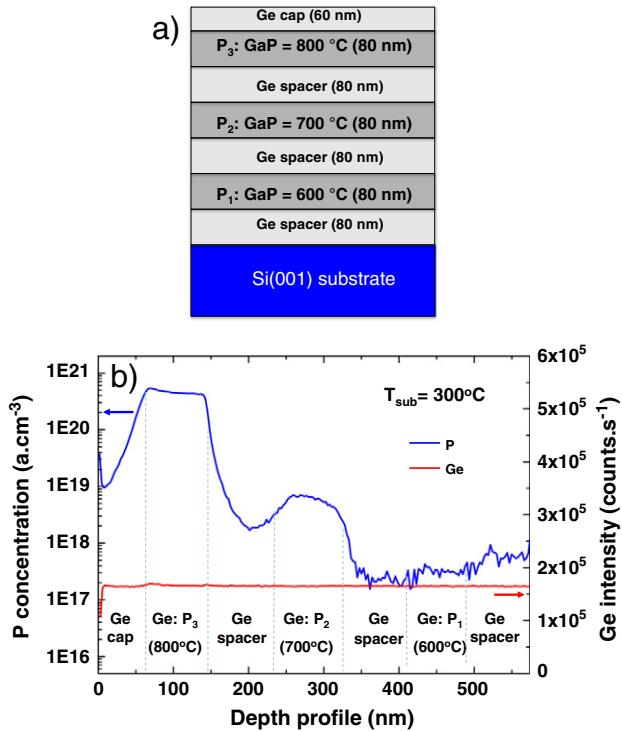


Fig. 3. a) Schema representing a stacked structure that has been used to determine the phosphorus concentration at different temperatures of the GaP cell. The substrate temperature is 300 °C; b) SIMS measurements of phosphorus (blue curve) and Ge (red curve) concentration profiles. The phosphorus concentrations of 3×10^{17} , 6×10^{18} and up to $\sim 4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ are obtained for the GaP cell temperatures of 600, 700 and 800 °C, respectively.

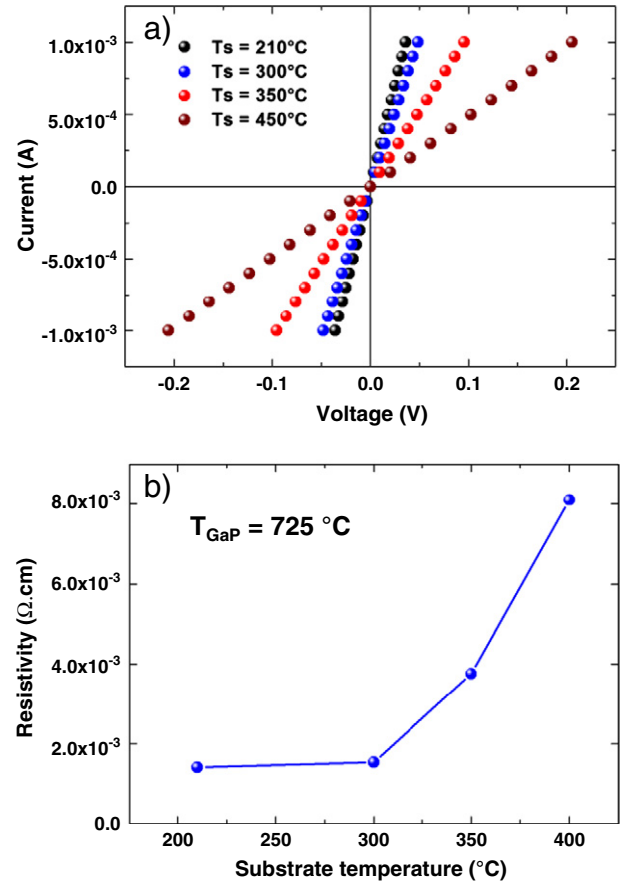


Fig. 4. a) Room-temperature current–voltage curves measured for samples grown at various substrate temperatures; b) Evolution of the layer resistivity versus substrate temperature. The temperature of the GaP cell is 725 °C.

thick undoped Ge layer deposited at 300 °C to form a smooth and strain relaxed buffer layer, followed by a 70 nm P-doped Ge film deposited at various substrate temperatures). It can be clearly seen that the resistivity decreases when decreasing the substrate temperature and the lowest resistivity is obtained at a temperature of 210 °C. The evolution of the resistivity versus substrate temperature is summarized in Fig. 4b. To explain this behavior, it is worth noting that the efficiency of phosphorus doping may depend on two main parameters: the solubility of phosphorus in the Ge lattice and the sticking coefficient of P₂ molecules on the Ge surface. For the first parameter, it has been shown in the case of Si that the phosphorus solubility increases with increasing the substrate temperature and the highest value of the solubility is obtained at a temperature above 1300 °C [26]. On the other hand, the sticking coefficient of a molecule on a substrate surface should increase with decreasing the substrate temperature. Since our results reveal that P doping is more favorable at low substrate temperatures, it appears that the sticking coefficient of P₂ is the dominant parameter determining the phosphorus doping level in Ge. We also note that the above behavior of P doping is similar to the case of Sb doping in Ge in which high doping levels were observed in the temperature range of 160–250 °C [27].

Fig. 5 shows the evolution of the photoluminescence spectrum with the substrate temperature, the temperature of the GaP source being fixed at 725 °C. The samples are similar to those used for the above electrical characterizations. The reference sample is a 100 nm thick undoped Ge layer deposited at a substrate temperature of 300 °C. The spectrum of the reference sample exhibits a very weak intensity and direct band gap emission is not clearly observed, as expected. The PL intensity, which is very weak for the sample deposited at 500 °C, is found to increase with decreasing the substrate temperature and the highest

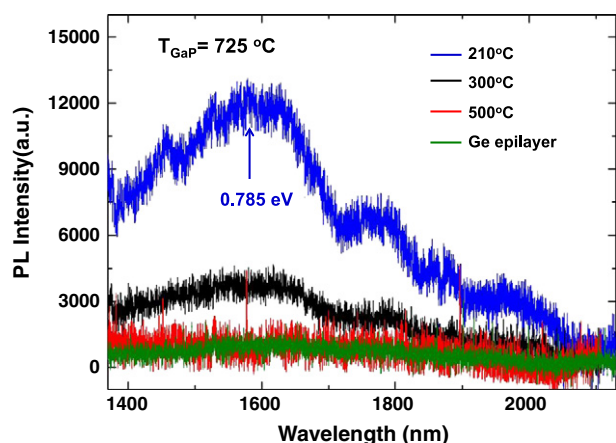


Fig. 5. Evolution of the photoluminescence spectrum versus the growth temperature. All photoluminescence spectra were recorded at room temperature.

PL intensity is obtained for a substrate temperature of 210 °C. We note that this evolution follows almost the same trend already observed for the electrical measurements (Fig. 4) and thus confirms the efficiency of P doping at low substrate temperatures. At 210 °C, the PL spectrum peaks at around 1580 nm (i.e. the corresponding energy is 0.785 eV). This transition can be attributed to arise from the direct band gap radiative recombinations in the *n*-doped Ge layer. As compared to the energy maximum around 0.810 eV, arising from the direct band gap emission of unstrained and undoped Ge, we observe here a redshift of 25 meV, which can be attributed to band gap narrowing at high *n*-doping levels. Indeed, as shown in Fig. 2, a low-temperature growth at 210 °C does not induce tensile strain in the Ge film and the optical redshift can thus directly be correlated to the effect of *n*-doping. It is worth noting that according to ref., a redshift of 25 meV corresponds to a doping level of $\sim 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, which is in agreement with our SIMS measurements. Indeed, in Fig. 3 SIMS measurements indicate a phosphorus concentration of $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ at a GaP cell temperature of 700 °C and other SIMS measurements at 725 °C (not shown here) provide a phosphorus concentration of about 10^{19} cm^{-3} . Another noteworthy point is that if we compare the photoluminescence intensity of the sample doped at 210 °C (blue curve) with that of the undoped sample (green curve), an optical enhancement of about 16 times is obtained. Finally, we note that multi-shoulders/cuttings, which are observed in the wavelength range of 1750–2000 nm of the PL spectrum of the sample doped at 210 °C, can be attributed to arise from humidity absorption in ambient air. In fact, due to a relatively weak photoluminescence intensity, the photoluminescence signal was collected with a low resolution spectrometer. When the spectrometer resolution is increased, multiple and separate absorption peaks appear in this wavelength range.

The separate investigation of the effect of the substrate temperature on the tensile strain and *n*-doping of the Ge layer brings fruitful information. The substrate temperature is shown to produce an opposite effect on these two properties of the Ge film. Higher growth temperatures (up to 770 °C) induce larger tensile strain while low temperatures favor *n*-doping. It is noteworthy that an *n*-doping level higher than 10^{19} cm^{-3} can be obtained at a growth temperature of 210 °C. However, it should be pointed out that at this substrate temperature, the Ge/Si growth does proceed via the Stranski–Krastanov mode but the corresponding 3D growth is, in some ways, much less pronounced as compared with the growth at temperatures higher than 300 °C. To adopt an adequate strategy to produce Ge epilayers for optoelectronic applications, first it is important to emphasize that the thermal-induced tensile strain is limited to a value lying in the range of 0.25–0.30%, which is far from the expected value to get direct bandgap conditions for Ge. Thus, it would be preferable to set up growth conditions, which favor *n*-

doping. In other words, heavy *n*-doping appears to be the parameter that is more important than the value of the tensile strain. This implies that an adequate strategy would be to grow and to *n*-dope Ge films at low temperatures followed by post-growth thermal annealing. However, Ge films grown and *n*-doped at low temperatures usually contain a high density of point defects (vacancies and interstitials). Therefore, thermal annealing should be optimized not only to restore the crystalline quality of the layer but also to activate dopants to occupy substitutional sites. Co-doping of P with other elements, such as As and Sb, can be also envisaged in order to overcome the solubility limit of a doping element in the Ge lattice.

4. Conclusion

In summary, we have separately investigated the effect of the substrate temperature on the tensile strain and *n*-doping of Ge films grown on Si(001) substrates using a two-step growth method by solid-source MBE. We have evidenced the existence of a narrow substrate temperature window from 260 to 300 °C in which it is possible to completely suppress the Ge/Si Stranski–Krastanov growth. The tensile strain is found to linearly increase with the growth temperature, reaching maximum values in the range of 0.22–0.24%. Similar values have been reported for CVD grown films. Post-growth annealing can further increase the tensile strain in Ge films up to 0.30%, which is one of the highest values ever reported for the Ge/Si system. We have also presented primary results of P-doping using the decomposition of GaP. It is found that high *n*-doping levels are obtained at low substrate temperatures (210–250 °C). Compared to the undoped sample, photoluminescence measurements of a highly doped sample reveal a photoluminescence enhancement of about 16 times and display a redshift around 25 meV due to band gap narrowing at a doping level of $\sim 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

The substrate temperature is found to produce an opposite effect to the tensile strain and *n*-doping. Since thermal-induced tensile strain in the Ge/Si is limited to 0.25–0.30%, optimizing the growth condition to favor heavy *n*-doping in Ge plays an important role for the development of Ge-based optoelectronics. It appears that Ge growth and doping at a low temperature (200–250 °C) followed by thermal annealing would be an efficient approach.

Acknowledgments

This work was supported by the French ANR Program via the GRAAL project (Blanc 2011 BS03 004 01) and partially supported by the JSPS Core-to-Core Program, Advanced Research Networks “International Collaborative Research Center on Atomically Controlled Processing for Ultralarge Scale Integration”.

References

- [1] J. Liu, X. Sun, D. Pan, X. Wang, L.C. Kimerling, T.L. Koch, J. Michel, *Opt. Express* 15 (2007) 11272.
- [2] J. Liu, X. Sun, R. Camacho-Aguilera, L.C. Kimerling, J. Michel, *Opt. Lett.* 35 (2010) 679.
- [3] J. Liu, R. Camacho-Aguilera, J.T. Bessette, X. Sun, X. Wang, Y. Cai, L.C. Kimerling, J. Michel, *Thin Solid Films* 520 (2012) 3354.
- [4] Y. Ishikawa, K. Wada, *Thin Solid Films* 518 (2010) S83.
- [5] E. Kasper, M. Oehme, J. Werner, T. Aguirov, M. Kittler, *Front. Optoelectron.* 5 (2012) 256.
- [6] J. Werner, M. Oehme, M. Schmid, M. Kaschel, A. Schirmer, E. Kasper, J. Schulze, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 061108.
- [7] M. Oehme, M. Gollhofer, D. Widmann, M. Schmid, M. Kaschel, E. Kasper, J. Schulze, *Opt. Express* 21 (2013) 2206.
- [8] Y. Bai, K.E. Lee, C. Cheng, M.L. Lee, E.A. Fitzgerald, *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 084518.
- [9] M. El Kurdi, H. Bertin, E. Martincic, M. de Kersauson, G. Fishman, S. Sauvage, A. Bosseboeuf, P. Boucaud, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 041909.
- [10] R. Jakomin, M. de Kersauson, M. El Kurdi, L. Largeau, O. Mauguin, G. Beaudoin, S. Sauvage, R. Ossikovski, G. Ndong, M. Chaigneau, I. Sagnes, P. Boucaud, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 091901.
- [11] A. Ghrib, M. de Kersauson, M. El Kurdi, R. Jakomin, G. Beaudoin, S. Sauvage, G. Fishman, G. Ndong, M. Chaigneau, R. Ossikovski, I. Sagnes, P. Boucaud, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 201104.

- [12] J.-M. Hartmann, A. Abbadie, A.M. Papon, P. Holliger, G. Rolland, T. Billon, J.M. Fédéli, M. Rouvière, L. Vivien, S. Laval, J. Appl. Phys. 95 (2004) 5905.
- [13] J.-M. Hartmann, A.M. Papon, V. Destefanis, T. Billon, J. Cryst. Growth 310 (2008) 5287.
- [14] R. Soref, J. Kouvetakis, J. Menendez, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 958 (2007) 13.
- [15] M. El Kurdi, G. Fishman, S. Sauvage, P. Boucaud, J. Appl. Phys. 107 (2010) 013710.
- [16] X. Sun, J.F. Liu, L.C. Kimerling, J. Michel, Appl. Phys. Lett. 95 (2009) 011911.
- [17] M. El Kurdi, T. Kociniewski, T.-P. Ngo, J. Boulmer, D. Débarre, P. Boucaud, J.F. Damlencourt, O. Kermarrec, D. Bensahel, Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 191107.
- [18] V. Le Thanh, Surf. Sci. 492 (2001) 255 (and references therein).
- [19] L. Colace, G. Masini, F. Galluzzi, G. Assanto, G. Capellini, L. Di Gaspare, E. Pelange, F. Evangelisti, Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 3175.
- [20] H.-C. Luan, D.R. Lim, K.K. Lee, K.M. Chen, J.G. Sandland, K. Wada, L.C. Kimerling, Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 2909.
- [21] M. Halbwax, D. Bouchier, V. Yam, D. Débarre, Lam H. Nguyen, Y. Zheng, P. Rosner, M. Benamara, H.P. Strunk, C. Clerc, J. Appl. Phys. 97 (2005) 064907.
- [22] V. Le Thanh, D. Bouchier, G. Hincelin, J. Appl. Phys. 87 (2000) 3700.
- [23] T.K.P. Luong, M.T. Dau, M.A. Zrir, M. Stoffel, V. Le Thanh, M. Petit, A. Ghrib, M. El Kurdi, P. Boucaud, H. Rinnert, J. Murota, J. Appl. Phys. 114 (2013) 083504.
- [24] H.J. McSkimin, P. Andreatch Jr., J. Appl. Phys. 34 (1963) 651.
- [25] G. Lippert, H.J. Osten, D. Krüger, P. Gaworzewski, K. Eberl, Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 3197.
- [26] R.W. Olesinski, N. Kanani, G.J. Abbaschian, Bull. Alloy Phase Diagr. 6 (1985) 130.
- [27] M. Oehme, J. Werner, E. Kasper, J. Cryst. Growth 310 (2008) 4531.

4.3.3 Modification du contact Schottky $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.6}/\text{Ge}(111)$ par introduction d'une couche mince très fortement dopée de Ge à l'interface.

Principe : Le contrôle des caractéristiques d'un contact Schottky par l'emploi d'une couche interfaciale fortement dopée a été proposée tôt dans l'histoire des semiconducteurs [101]. Dans un contact métal / semiconducteur idéal, la hauteur de la barrière Schottky ne dépend que de la fonction de travail du métal et de l'affinité électronique du semiconducteur. En pratique, la présence d'états interfaciaux ou de couches minces interfaciales peut influencer la barrière Schottky, comme, par exemple, réduire ou augmenter la hauteur de celle-ci (ancrage du niveau de Fermi, cf. page 91). L'introduction d'une couche interfaciale, au dopage contrôlé, peut donc permettre de jouer sur la barrière Schottky en modifiant la valeur du champ électrique local. Il est néanmoins nécessaire que cette couche soit suffisamment fine, inférieure à la dizaine de nanomètres, pour être comprise dans la zone de déplétion w qui se forme entre le métal et le semiconducteur à l'équilibre thermique, sous peine de perdre les caractéristiques électriques propres à un contact Schottky. La figure 4.5 résume le comportement de la bande de conduction d'un semiconducteur à l'interface avec le métal lorsqu'une couche interfaciale est présente.

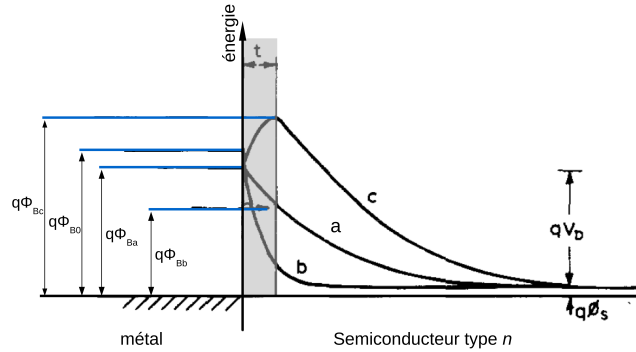


FIGURE 4.5 – Schéma de la bande de conduction d'un semiconducteur type n à un contact Schottky, en fonction de la nature de la couche interfaciale (zone grise, épaisseur $t < w$) : a) sans couche (semiconducteur uniformément dopé, b) couche très fortement dopée n , c) couche très fortement dopée p . D'après [101].

Sans couche interfaciale (cas a, fig. 4.5), la barrière Schottky est ancrée à une valeur $q\Phi_{Ba}$ inférieure à la valeur théorique $q\Phi_{B0}$ d'un contact idéal, à cause des effets d'interface mentionnés ci-dessus. Lorsqu'une couche interfaciale, d'épaisseur t , fortement dopée n est présente (cas b), la hauteur de barrière $q\Phi_{Bb}$ est réduite et la courbure de la bande de conduction est plus abrupte. Au contraire, lorsqu'une couche fortement dopée p est introduite, la barrière $q\Phi_{Bc}$ augmente. Dans le cas b, le fait que la courbure de bande soit plus abrupte et que la barrière soit abaissée peut favoriser le transport tunnel à travers la barrière, voire l'émission de champ directement entre le semiconducteur et le métal. Remarquons que t étant petite, le champ électrique $E_i = \phi_{Bb}/t$ créé dans la zone fortement dopée peut devenir très important, de l'ordre du champ de claquage dans le matériau. Mais comme t est justement petite, les porteurs n'ont pas la possibilité d'acquérir assez d'énergie pour déclencher un phénomène d'avalanche au niveau du contact.

$\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.6}/\text{Ge}(111)$ et $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.6}/n$ δ -doped Ge/Ge(111) (article joint 11, page 111) :

Nous avons fabriqué deux séries d'échantillons (fig. 4.6) : une série A où le film de $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.6}$ est déposé directement sur le substrat de Ge(111) (dopage type n 10^{15} cm^{-3}) et une série B où le film de $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.6}$ est déposé sur une couche très fine (5 nm) de Ge fortement dopé n avec des atomes de P à $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, elle-même élaborée en surface du substrat de Ge.

Les caractérisations électriques I-V et C-V en fonction de la température de ces diodes nous ont permis d'extraire les paramètres des contacts Schottky correspondants. Dans les deux cas,

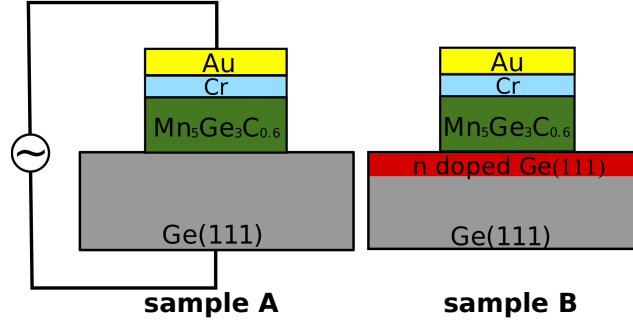


FIGURE 4.6 – Schéma des structures des diodes Schottky sans (diodes A) et avec (diodes B) couche interfaciale fortement dopée.

les hauteurs de barrière et les facteurs d'idéalité varient avec la température. Grâce à la couche intercalaire fortement dopée, nous avons réussi à abaisser la hauteur de barrière et à diminuer la largeur de la ZCE, points très intéressants pour l'injection de spin électrique (cf. page 67). Cependant ces effets s'amenuisent lorsque la température augmente. Notons également que nous vérifions le fait que l'épaisseur de la couche fortement dopée est bien inférieure à la largeur w de la ZCE, puisque w varie de 0,6 à 1 μm selon la température.

Les deux contacts présentent des distributions spatiales inhomogènes des barrières Schottky. Nous avons modélisé ces dernières par des répartitions gaussiennes :

$$\Phi_{IV} = \bar{\Phi}_{IV} - \frac{q\sigma^2}{2k_B T} \quad (4.1)$$

$\bar{\Phi}_{IV}$ est la barrière moyenne déterminée par les mesures I-V et σ la déviation standard. L'ajustement des données expérimentales reportées sur un graphe de Richardson $\ln(I_s/T^2) = f(1/T)$, avec I_s courant de saturation des diodes, permet de remonter aux paramètres des distributions gaussiennes. Nous avons ainsi trouvé que les diodes A étaient décrites par une unique distribution gaussienne alors que les diodes B nécessitaient deux distributions selon la température : une distribution pour $T < 120$ K et une pour $T > 120$ K.

L'analyse plus approfondie des données a permis de cerner un peu mieux les mécanismes de conduction impliqués dans les diodes. Nous nous sommes intéressés à la variation du facteur d'idéalité en fonction de la température. Dans le cas des diodes sans couche fortement dopée, le mécanisme de conduction dominant est l'émission thermoionique (TE) : la diode est plutôt bien décrite par le modèle classique de « l'effet T_0 ». En ce qui concerne les diodes avec la couche fortement dopée, il a été nécessaire de faire appel au modèle d'émission de champ thermoionique (TFE). Ce modèle est caractérisé par un paramètre E_{00} , le paramètre « tunnel » ou énergie caractéristique de la probabilité de transmission par effet tunnel, qui définit les mécanismes d'émission dominant selon les domaines de température. Dans notre cas, E_{00} vaut $(12,6 \pm 0,8)$ meV. En reportant cette valeur sur le graphe de la figure 4.7 montrant l'énergie thermique $k_B T$ en fonction de la température, notre valeur de E_{00} correspond à une température légèrement inférieure à 150 K.

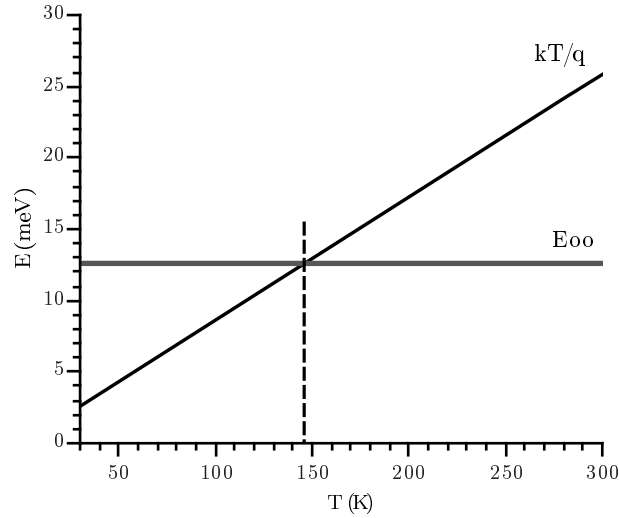


FIGURE 4.7 – Position du paramètre « tunnel » E_{00} selon l'énergie thermique $k_B T$.

Ceci signifie qu'en dessous de 150 K, le mécanisme de transport prépondérant des diodes est le TFE, et qu'au dessus, le mécanisme TE se retrouve. Cette valeur de température est cohérente avec la température séparant le domaine de validité des deux distributions gaussiennes fourni par le graphe de Richardson. D'ailleurs, la valeur $\bar{\Phi}_{IV}$ trouvé pour la gaussienne à $T < 120$ K est inférieure à celle pour $T > 120$ K, ce qui est là encore cohérent avec le fait qu'un effet tunnel vienne « abaisser » la hauteur effective de la barrière Schottky.

La valeur expérimentale de E_{00} est cependant supérieure à la valeur théorique de 7,6 meV, calculée par la formule $E_{00}^{th} = h/4\pi\sqrt{N_D/m^*\epsilon_s}$, où N_D est la concentration de porteurs libres et ϵ_s la permittivité du semiconducteur. Cette valeur théorique équivaldrait à une température seuil de 88 K. Cette anomalie, déjà discutée dans la littérature [102], est attribuée à des mécanismes augmentant le champ électrique local à l'interface ou bien la densité d'états : inhomogénéités cristallines tels des défauts cristallins, rugosité d'interface, variation de concentration locale des dopants, effet de bord du dispositif ou encore effet tunnel à plusieurs étapes via des niveaux profonds. Concernant la densité d'états d'interface, nous avons en effet calculé une légère augmentation de celle-ci entre les diodes sans et avec une couche fortement dopée, de 3×10^{12} à $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$.

Toutefois, les nombreux phénomènes et leur complexité intervenant dans le fonctionnement du contact Schottky rendent délicat l'affirmation selon laquelle le mécanisme TFE décrit complètement le transport dans les diodes avec la couche fortement dopée, ce qu'a souligné Tung [103].

4.3.4 article 11 : $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.6}/\text{Ge}(111)$ Schottky contacts tuned by an n -type ultra-shallow doping layer » (J. Phys. D : Appl. Phys. 49 355101 (2016))

Mn₅Ge₃C_{0.6}/Ge(1 1 1) Schottky contacts tuned by an n-type ultra-shallow doping layer

Matthieu Petit¹, Ryoma Hayakawa², Yutaka Wakayama², Vinh Le Thanh¹ and Lisa Michez¹

¹ Aix-Marseille Université, CNRS, CINaM UMR 7325, 13288, Marseille, France

² International Center for Materials Nanoarchitectonics (WPI-MANA), National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba 305-0044, Japan

E-mail: matthieu.petit@univ-amu.fr

Received 3 March 2016, revised 29 June 2016

Accepted for publication 7 July 2016

Published 4 August 2016



Abstract

Mn₅Ge₃C_x compound is of great interest for spintronics applications. The various parameters of Au/Mn₅Ge₃C_{0.6}/Ge(1 1 1) and Au/Mn₅Ge₃C_{0.6}/δ-doped Ge(1 1 1) Schottky diodes were measured in the temperature range of 30–300 K by using current–voltage and capacitance–voltage techniques. The Schottky barrier heights and ideality factors were found to be temperature dependent. These anomalous behaviours were explained by Schottky barrier inhomogeneities and interpreted by means of a Gaussian distribution model of the Schottky barrier heights. Following this approach we show that the Mn₅Ge₃C_{0.6}/Ge contact is described with a single Gaussian distribution and a conduction mechanism mainly based on the thermoionic emission. On the other hand the Mn₅Ge₃C_{0.6}/δ-doped Ge contact is depicted with two Gaussian distributions according to the temperature and a thermionic-field emission process. The differences between the two types of contacts are discussed according to the distinctive features of the growth of heavily doped germanium thin films.

Keywords: Mn₅Ge₃, Mn₅Ge₃C, δ-doping, Schottky diodes, spin injection, Schottky barrier anomalies, molecular beam epitaxy

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

1. Introduction

The rapid evolution of electronics results partly in scaling down the device size. But as device miniaturization reaches technological limits, alternative technologies need to be developed and electronics based on the control and the manipulation of spin degree of freedom of charge carriers in semiconductors holds great promise. This new kind of electronics requires efficient electrical injection of spin-polarized electrons from a ferromagnet into the conduction band of a semiconductor, as well as subsequent spin-polarized detection. Therefore developing suitable materials for electrical spin injection in group-IV semiconductors is a key step toward the full integration of spintronic devices into semiconductor technology as pinpointed by the International Technology Roadmap for

semiconductors in ‘Emerging Research Materials Difficult Challenges 2013–2020’ [1].

Two main ways have been explored in order to inject spin-polarized current into silicon or germanium. Firstly, ferromagnetic metals (FM) such as Co, Fe or Ni have been considered. Spin-polarized carriers tunnel from the metal to the semiconductor through an insulator or a Schottky barrier [2]. However most ferromagnetic metals react with Si and Ge to form non-ferromagnetic interfacial silicides or germanides. It is also not trivial to obtain epitaxial growth of an oxide between Ge (or Si) and a ferromagnetic metal. The other possibility is to use heterostructures of semiconductors and ferromagnetic semiconductors. But to date no semiconductor showing a ferromagnetic order up to room temperature can be obtained in a reproducible manner.

In this context, Mn_5Ge_3 and Ge are potentially interesting. First of all, Ge is gaining strong interest in the spintronics field due to its large spin diffusion length and its high carrier mobility. Despite a strong Fermi level pinning (FLP) in metal/Ge contacts [3], electrical spin injection has been demonstrated in Ge with the use of a metal electrode and an oxide tunnel barrier [4–7]. Moreover, Yamane *et al* recently demonstrated in the $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Ge}(111)$ system that the FLP effect can be reduced thanks to a high quality structure with an atomically flat interface, and they attributed the magnitude of the FLP effect to the presence of disorder at the metal/Ge interface [8]. This underlines the need for a very well controlled and clean interface. Then Mn_5Ge_3 is an intermetallic compound that can be grown epitaxially on $\text{Ge}(111)$ [9, 10]. Its Curie temperature is about 296 K and can be enhanced by carbon doping up to 430 K [11, 12] for $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.6}$. Recently, there have been studies from several teams on the $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}(111)$ contact [13–16] and in particular a report has been published on a large spin accumulation voltage in $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}(111)$ without an oxide tunnel barrier [17].

Generally speaking, Schottky contacts can be tailored using interfacial layers engineering [18–20]. More specifically, the Schottky contacts between a ferromagnet electrode and a semiconductor can be tuned by playing with the doping profile at the interface [21]. According to Albrecht *et al*, the spin injection is deteriorated by the depletion region but can be tailored by a heavily doped layer such as a δ -doped layer [22]. The Schottky barrier parameters i.e. barrier height, depletion region width and contact resistance, are then reduced. Sawano *et al* have shown that the contact resistance in a $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Ge}(111)$ structure can be substantially reduced when a control Sb δ -doping is introduced in Ge very close to the interface [23] and the combination of high quality Schottky tunnel barrier contact and surface doped layer has led to successful spin accumulation in $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Ge}(111)$ [24].

In this framework, we have studied the features of the $\text{Au}/\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.6}/\text{Ge}(111)$ Schottky contacts by intensity–voltage–temperature (I–V–T) and capacitance–voltage–temperature (C–V–T) electrical measurements, $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.6}$ presenting the highest Curie temperature of the $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ alloys. The $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.6}$ thin films were grown by an uncommon growth process (low temperature reactive deposition epitaxy—so-called RDE) we recently developed to improve the quality of the $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x/\text{Ge}(111)$ interfaces [25]. Furthermore, we concurrently investigated the effect of a heavily n-type δ -doped layer on the interfacial characteristics of $\text{Au}/\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.6}/\text{Ge}(111)$ Schottky contacts, since such a very thin layer can be a tool to modify these key characteristics regarding the spin injection.

2. Experimental details, devices fabrication and characterisation

Two types of samples were prepared with the following structures (figure 1) from top to bottom: the top contacts are made of a 3 nm Cr bond coat followed by a 100 nm Au layer patterned in $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ squares by optical lithography. The contacts size was chosen to avoid edge effects.

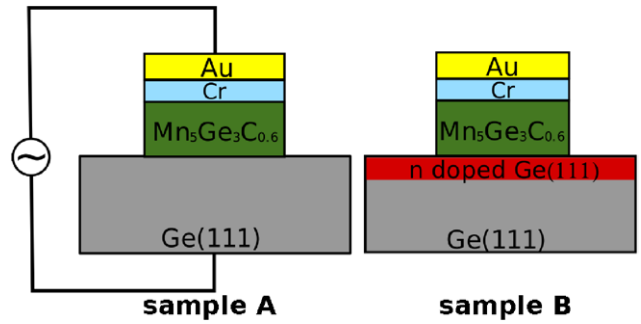


Figure 1. Drawings of the investigated Schottky diodes with the P δ -doped layer on the right and without on the left.

The $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.6}$ thin films growth on $\text{Ge}(111)$ was performed using the RDE method at room temperature. This method has been described and characterised elsewhere and involves the co-deposition of Ge, Mn and C atoms on $\text{Ge}(111)$ surface at room temperature [25, 26]. It ensures a very high crystalline quality of the $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ thin films and a sharp interface between these films and the $\text{Ge}(111)$ substrates. The n-type $\text{Ge}(111)$ substrates are from UMICORE with a resistivity of $1.5 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ (doping concentration in the order of 10^{15} cm^{-3}). On one sample a heavily n-type δ -doped layer was inserted at the top of the $\text{Ge}(111)$ substrates prior to the deposition of the $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.6}$ thin films (sample B). The target doping concentration of this δ -doped layer is $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. The layer is grown by a co-deposition of Ge evaporated from a two-zone heated Knudsen effusion cell and phosphorous atoms produced by a GaP decomposition source (DECO fom Dr Eberl MBE-Komponenten GmbH). The growth parameters required to reach the high doping concentration were optimized in a previous work [27]. The Schottky diodes properties were measured with a semiconductor device analyser (Agilent B1500A) in a vacuum chamber at 10^{-2} Pa over a temperature range of 30–300 K through a helium-based closed cycle refrigeration system.

3. Results and discussion

3.1. Extraction of Schottky diodes parameters

The forward I–V characteristics displayed on figures 2(a) and (b) show typical examples of experimental measurements obtained on the $\text{Au}/\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.6}$ diodes respectively without and with the presence of a n-type δ doped layer.

A gradual shift of the I–V curves towards higher voltages is observed with the decrease of the temperature for both samples. This indicates that the transport mechanism is thermally assisted and not pure tunnelling. This thermally assisted transport was observed in previous studies of $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}(111)$ Schottky contacts without carbon doping [15, 17, 28]. On figure 2(b) two behaviours can be clearly seen through the two linear regions with different slopes of the semi-logarithmic curves. This point will be discussed later. An example of C–V measurements from both samples is given in figure 2(c) at one temperature for clarity. From these measurements we extracted numerically the C–V profiles N_{CV} (equation (1)) so

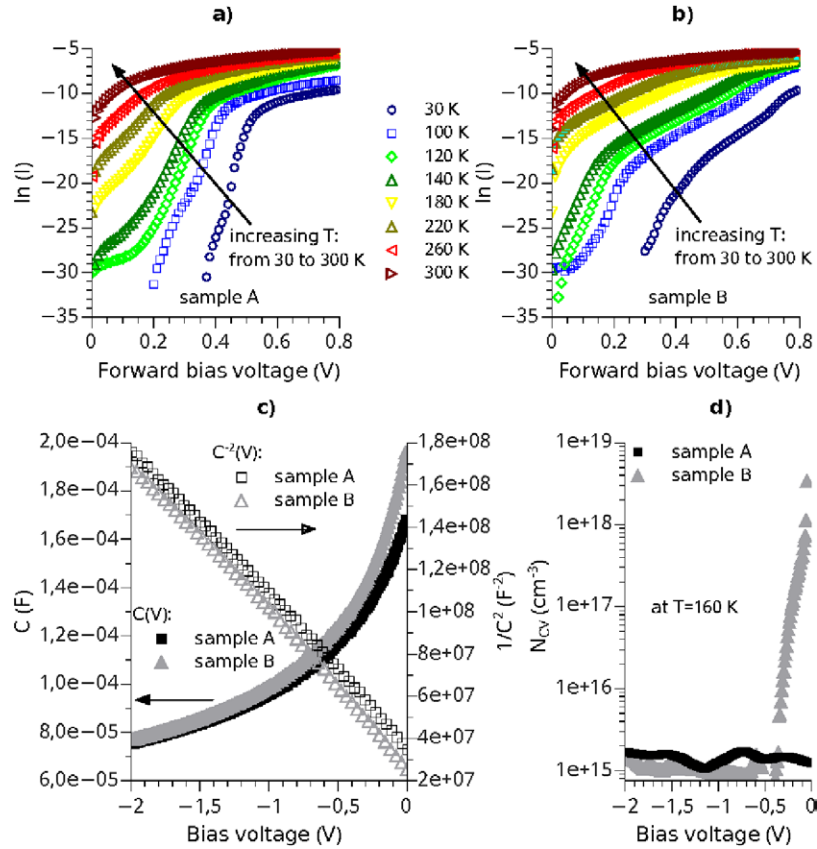


Figure 2. (a) and (b) typical forward current–voltage characteristics for Schottky diodes without (sample A) and with (sample B) a δ -doped layer, (c) C–V and $1/C^2$ -V typical plots at 160 K and 1 MHz and (d) corresponding numerically extracted capacitance-voltage profiles N_{CV} .

as to get a confirmation on an electrical level of the effect of the δ doped layer [29, 30]:

$$N_{CV} = \frac{C^3}{q\epsilon_s} \frac{dV}{dC} \quad (1)$$

where q is the electron charge and ϵ_s the permittivity of the semiconductor. The sample without the δ -layer presents a rather flat profile with an mean value of about $1.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ consistent with the manufacturer specifications of the Ge wafer and the sample with the δ doped layer exhibits the same flat profile except near the interface where the doping concentration increases to about $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. This is in agreement with our previous results and the consideration on the difference between dopant concentrations evaluated by chemical or electrical measurements [27, 31].

To begin our analyses on the Schottky contacts we assumed a thermoionic emission (TE) conduction mechanism expressed by the following equation [32]:

$$I = I_s \left\{ \exp \left[\frac{q(V - IR_s)}{nk_B T} \right] - 1 \right\} \quad (2)$$

where k_B the Boltzmann constant, n the ideality factor, R_s is the series resistance and I_s the saturation current which is given by:

$$I_s = AA^* T^2 \exp \left(-\frac{q\Phi_{IV}}{k_B T} \right) \quad (3)$$

where A is the diode area, A^* is the effective Richardson constant and Φ_{IV} is the zero bias Schottky barrier height (SBH). Several methods can be used to determine the Schottky diode parameters. Based on the review written by Olikh *et al*, our choice fell on the Gromov method [33, 34]. This method allows finding the parameters by a fitting procedure of the I–V curves. According to this one, R_s varied from 3500 Ω at 30 K to 98 Ω at 300 K for the sample without the δ doped layer and from 330 Ω at 30 K to 125 Ω at 300 K for the sample with the δ -doped layer which is in agreement with the low-resistivity Ohmic contacts obtained by δ -doping technique in [23]. The evolution of Φ_{IV} and the ideality factor n versus temperature is plotted on figure 3 for both sets of sample: without (a) sample (A) and with (b) sample (B) a δ -doped layer.

These figures show a dependence of Φ_{IV} and n on the temperature, especially below 120 K: n decreases with temperature whereas Φ_{IV} increases. The δ -doped layer seems to reduce the value of Φ_{IV} over the whole temperature range and to strongly affect the value of the ideality factor. We have also determined the SBH from the C–V data (Φ_{CV}) by using the $1/C^2$ versus bias voltage graph [32, 35]. Typical examples of such graphs are presented in figure 2(c) and show a linear relationship between $1/C^2$ and the applied voltage. The C–V characteristics do not depend on frequency between 10 kHz and 1 MHz (not shown here) and hysteresis is not observed with forward and reverse bias voltage. Thus there is no significant amount of deep levels within the space charge region [36, 37] and no trapped charge. The values of Φ_{CV} are

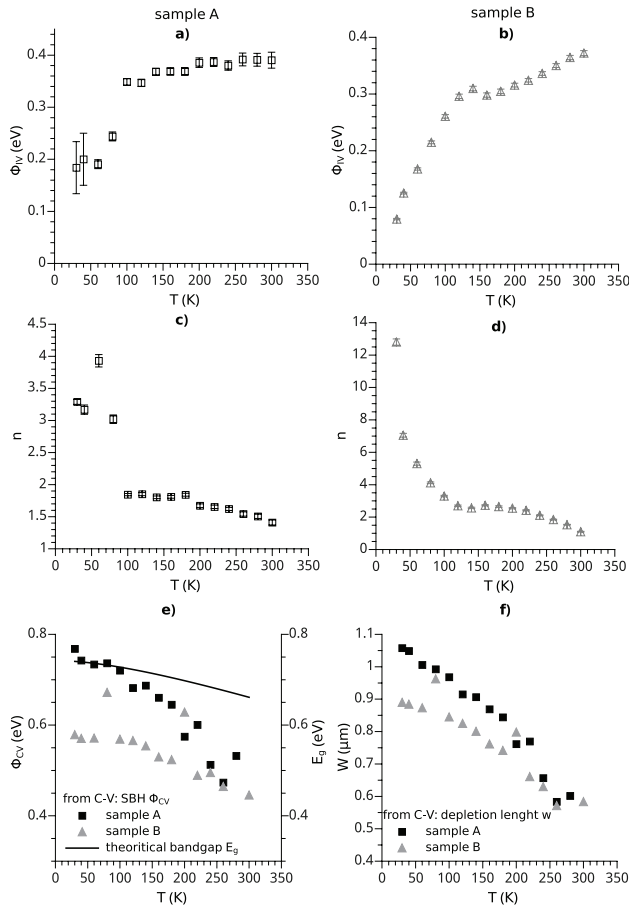


Figure 3. (a) and (b) Schottky barrier heights Φ_{IV} of the samples without (A) and with (B) a δ -doped layer respectively, (c) and (d) ideality factors n from the I–V measurements. (e) Schottky barrier heights Φ_{CV} from the C–V measurements and (f) depletion length W in micrometer calculated from the C–V curves on samples without and with a δ -doped layer.

displayed in figure 3(c). We observed a decrease of the SBH with the increase of the temperature in a similar trend of the bandgap (continuous black line on figure 3(c) calculated from [38, 39]) unlike Φ_{IV} versus T . Moreover Φ_{CV} of the sample with a δ -doped layer is lower than that of the sample without and consequently the depletion lengths W inferred from Φ_{CV} in figure 3(d) are shorter with the presence of a δ -doped layer, in agreement with previous works [22, 23]. This last point is particularly interesting in the context of spin injection since the depletion region is basically a region of rather high resistivity which has been proved to be detrimental to spin polarization [22]. The SBH values from this work and literature coming from I–V and C–V are summarized in table 1. Regarding the conflicting behaviour issuing from the evolution of Φ_{IV} and Φ_{CV} versus the temperature, this has already been reported for other metal-semiconductor junctions. The SBH of an ideal metal-semiconductor junction is expected to decrease with the increase of the temperature. The discrepancy comes from spatially inhomogeneous barriers which can be described by Gaussian or multiple Gaussian distributions of the SBH (as discussed in the next part). These inhomogeneities mainly affect the I–V data that probe local electrical

properties, since the current is impacted by local patches of low and high resistivity—whereas the capacitances of the Schottky contacts depend only on the mean value of the barrier distribution [37, 40, 41].

3.2. Schottky contacts inhomogeneities: temperature dependence of the Schottky diodes parameters

The reliance on temperature of the SBH and ideality factor n is a common ‘abnormality’—the so-called T_0 anomaly—of the Schottky contacts behaviours which is not described by the TE theory. Many forms of temperature dependence exist and have been reported in literature [37, 40, 42]. These phenomena are explained by SBH inhomogeneities: the contacts between metal and semiconductor are not ideal, which means that there are some unavoidable fluctuations of the SBH on the whole area of the electric contact [43, 44]. The fluctuations can be modelled by several sub-areas having each a barrier height. Thus to go deeper in the analysis of our I–V results, we will consider a multiple Gaussian distribution of the SBH values to describe the spatial inhomogeneities of the Schottky contacts according to the temperature range. The temperature dependence of the barrier height of such contacts is thus written as follow [44–47]:

$$\Phi_{IV-i} = \bar{\Phi}_{IV-i} - \frac{q \sigma_i^2}{2k_B T_i}. \quad (4)$$

Here $\bar{\Phi}_{IV-i}$ and σ_i stand for the mean barrier height and standard deviation of each barrier distribution i . The estimations of σ_i are calculated by fitting linearly the plots of Φ_{IV} versus $\frac{q}{2k_B T}$ (not shown here) for the samples with and without the δ -doped layer. The plot of Φ_{IV} versus $\frac{q}{2k_B T}$ of the sample without the δ -doped layer exhibits only one linear region which means that the Schottky contact can be described with only one Gaussian distribution. In contrast, in the case of the sample with the δ -doped layer the Φ_{IV} versus $\frac{q}{2k_B T}$ plot shows two linear regions transitioning around 120 K. This means that the contact of this sample is characterised with two Gaussian distributions: Φ_{IV} and σ present different values according to the temperature range. The results are displayed in table 2.

To check the results of the multi-Gaussian distribution model of the SBH, we look at the Richardson plot (figure 4): the plot $\ln(I_s/T^2) = f(1/T)$ coming from equation (3) should be linear in the case of an homogeneous Schottky contact. In the case of the Gaussian distributions of the SBH, the linearisation of the Richardson plot is obtained by subtracting $\frac{q^2}{2k_B^2 T_i^2} \sigma_i^2$ to $\ln\left(\frac{I_s}{T_i}\right)$ according to the temperature ranges T_i . It gives the following equation:

$$\ln\left(\frac{I_s}{T_i^2}\right) = \ln A^* - \frac{q}{k_B T_i} \bar{\Phi}_{IV-i} + \frac{q^2}{2k_B^2 T_i^2} \sigma_i^2. \quad (5)$$

The good correlation coefficients of the linear fits confirm the validity of the chosen model. To explain the presence of inhomogeneities at the metal-semiconductor interface, we can look in more detail into the growth process of the

Table 1. Summary of Schottky barrier parameters extracted from I–V and C–V measurements.

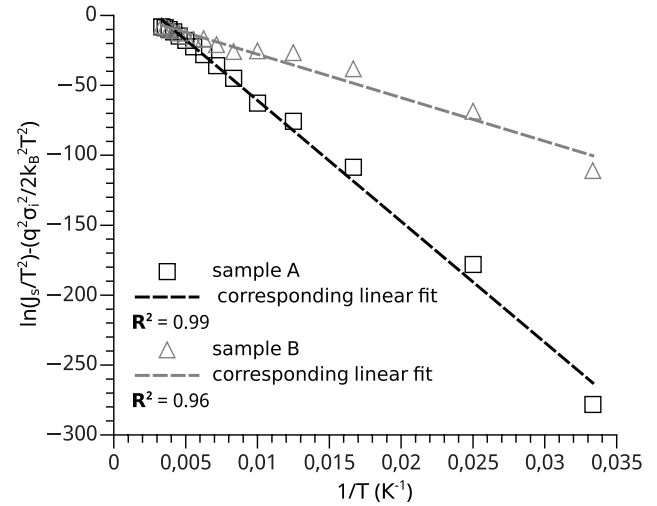
Nature of Schottky contacts	Growth methods									
	SPE					RDE				
	Φ_{IV} (eV)		Φ_{CV} (eV)		R_s (Ω)	Φ_{IV} (eV)		Φ_{CV} (eV)		R_s (Ω)
	100 K	RT	100 K	RT	RT	100 K	RT	100 K	RT	RT
Mn ₅ Ge ₃ /n-Ge(1 1 1) [13]		0.30	0.67							
Mn ₅ Ge ₃ /n-Ge(1 1 1) [15]	0.27	0.55			90					
Mn ₅ Ge ₃ C _{0.6} /n-Ge(1 1 1)						0.35	0.39	0.72	0.73	98
Mn ₅ Ge ₃ C _{0.6} /n- δ -doped layer/n-Ge(1 1 1)						0.26	0.37	0.57	0.45	125

Table 2. Results of the linear fits of Φ_{IV} versus $\frac{q}{2k_B T}$ for the samples with and without the δ -doped layer assuming a multi-Gaussian distributions of the SBH.

δ -doped layer	Without	With
Gaussian distribution 1	Whole T range	Above 120 K
Φ_{IV-1} (eV)	0.45	0.45
σ_1 (V)	0.050	0.067
R_1^2	0.91	0.94
Gaussian distribution 2		Below 120 K
Φ_{IV-2} (eV)	—	0.31
σ_2 (V)	—	0.036
R_2^2		0.95

Note: R_i^2 are the correlation coefficients of the fits.

Mn₅Ge₃C_{0.6} thin films. We have shown that there is an interfacial layer about 2–3 nm thick between the Ge(1 1 1) substrate and the Mn₅Ge₃C_{0.6} films involved in the stress relaxation of the latter (lattice mismatch between Ge(1 1 1) and Mn₅Ge₃ around 3.7%) [25]. From a magnetic point of view, this interfacial layer could be related to the ferromagnetic dead layer highlighted in [48]. The properties of this layer are still under investigation and seem to be strongly influenced by the growth conditions [49]. Moreover the difference between the two samples in terms of Gaussian distributions (especially below 120 K) may arise from the heavily doped phosphorous δ -layer. As we mentioned earlier, this layer is grown by a co-deposition of Ge and P at low substrate temperature (523 K) according to our previous work where we demonstrated that the sticking coefficient of P_2 is the determining parameter to reach a high doping level in Germanium [27]. No thermal annealing was performed right after the growth of the δ -doped layer. Post growth annealing is indeed not compulsory to achieve high activation of dopants [50]. Moreover it allows avoiding any further segregation of phosphorous atoms, which may induce additional inhomogeneities at the interface. However P doped Ge films grown at low temperature usually contain a rather high density of point defects such as vacancies and interstitials [51, 52]. The surface segregation of P atoms has been reported in the case of δ -doping with a significant impact on the electrical activation of dopants [31, 50]. So it might be possible that the δ -doped layer presents some amount of these point defects entailing the observed modification in the SBH distributions compared to the sample without this δ -doped layer.

**Figure 4.** Richardson modified plots and corresponding linear fits for Mn₅Ge₃C_{0.6}/Ge(1 1 1) Schottky contacts with and without a δ -doped layer according to a multi-Gaussian distributions model of the SBH.

3.3. Temperature dependences and conduction mechanisms

The field emission and thermoionic-field emission are generally considered as the conduction mechanisms ruling the excess current through the Schottky contacts in the highly doped semiconductors. In the present case of a very thin high n-doped layer, the tunnelling conduction has been proved to be dominant in the Fe₃Si/Ge Schottky contact [23]. In order to get an insight in the type of conduction taking place in our devices, we have analysed the T_0 anomaly by drawing the $\frac{nk_B T}{q}$ versus $\frac{k_B T}{q}$ plots for the sample with and without the δ -doped layer (see figure 5).

According to these graphs, we have decided to fit the results from the sample without a δ -doped layer with a simple linear relationship as described in the so-called T_0 effect, meaning that the conduction mechanism is mainly supported by TE [42, 53]. The SBH inhomogeneities consisting of low and high-SBH contact regions as brought out by the Gaussian distribution explain this behaviour [40]. We should notice that in our case the slope of our fit is slightly higher than unity, in contrast to a pure T_0 effect. This is in agreement with the evolution of the ideality factor of this sample: n depends on the temperature from 30 to 120 K and then is almost constant with a value around 3.8 (see figure 3(a)). This sample presents a mixed trend between a temperature independent and greater than unity ideality factor and the T_0 effect behaviours.

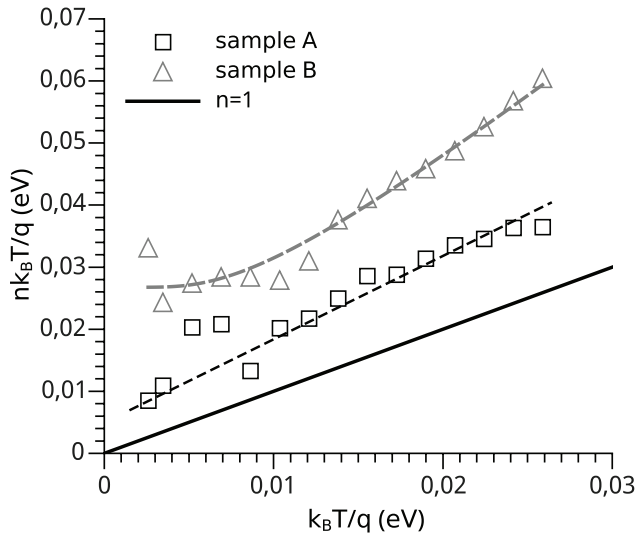


Figure 5. Plots of $\frac{nk_B T}{q}$ versus $\frac{k_B T}{q}$ for the sample with and without the δ -doped layer. The plain dark line corresponds to an ideal Schottky barrier following the TE theory with an ideality factor $n = 1$. The dotted lines correspond to the fits of the experimental data according to the appropriate models (see table 3).

Regarding the sample with a δ -doped layer, the data were fitted using the TFE model [54, 55]:

$$n \frac{k_B T}{q} = \frac{E_{00}}{1 - \beta} \coth\left(\frac{qE_{00}}{k_B T}\right). \quad (6)$$

In this expression, E_{00} is a characteristic energy of the semiconductor relative to the tunnel effect transmission probability and β is the bias dependence of the barrier height. The theoretical value of E_{00} is given by:

$$E_{00} = \frac{h}{4\pi} \sqrt{\frac{N_D}{m^* \epsilon_s}} \quad (7)$$

where N_D is the free carriers concentration and m^* the effective mass of the free carriers. In our case, this theoretical value is equal to about 7.6 meV. The results of the fit of the experimental data of figure 5 with equation (6) are given in table 3. The experimental value of E_{00} is higher than the theoretical one. Such an observation was already reported in [55]. A proposed explanation is an increase of the density of states at the metal-semiconductor interface. This is the case in the sample with the δ -doped layer where the interfacial states density N_{ss} is around $5 \times 10^{13} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ compared to the sample without the doped layer where $N_{ss} = 3 \times 10^{12} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. These comments and the nuances on the relationships between the observed temperature dependence and the TFE mechanism detailed in [40] do not allow us to conclude that the TFE theory fully describes the sample with the δ -doped layer. However they are consistent with the presence of low-SBH patches as determined by the Gaussian distributions model of the SBH.

4. Conclusion

The $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.6}/\text{Ge}$ and n - δ -doped $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.6}/\text{Ge}$ Schottky contacts have been studied as a function of temperature in the

Table 3. Results of the fits of the $\frac{nk_B T}{q}$ versus $\frac{k_B T}{q}$ plots of figure 5.

Without δ -doped layer	Key fitting parameters
Without δ -doped layer	Linear fit
Slope	1.29 ± 0.05
R^2	0.98
With δ -doped layer	$n \frac{k_B T}{q} = \frac{E_{00}}{1 - \beta} \coth\left(\frac{qE_{00}}{k_B T}\right)$
E_{00}	$12.6 \pm 0.8 \text{ meV}$
R^2	0.96

range of 30 to 300 K. The $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.6}$ thin films were grown by a method based on reactive deposition epitaxy recently developed to improve the quality of the interface between $\text{Ge}(111)$ and $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ in the context of the electrical spin injection from $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ into Ge. The effect of a heavy P δ -doped layer at the interface on the Schottky contact parameters has also been analysed since the use of a δ -doped layer may allow to tune the characteristics of the Schottky contacts. We have shown that the depletion length W is decreased by the added δ -doped layer. This point is interesting for the spin injection. The barrier heights and ideality factors of these $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.6}/\text{Ge}$ and δ -doped $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.6}/\text{Ge}$ Schottky contacts were found to be temperature dependent. Assuming spatially inhomogeneous contacts, we used a model based on Gaussian distributions of the barrier heights to interpret the experimental data. A deeper analysis of the T_0 anomalies revealed that the $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.6}/\text{Ge}$ Schottky contact is mainly controlled by TE conduction and that the δ -doped $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.6}/\text{Ge}$ contact may be rather governed by TFE mechanism. These differences between the contacts with and without the δ -doped layer were explained in the light of the growth of this heavy phosphorous doped Ge layer: phosphorous atoms are known to segregate at the surface of the Ge film even at low temperature and then deteriorate the electrical properties of the interface between the metal and the semiconductor. This drawback could be easily overcome by the growth of ultra thin silicon overlayer on top of the δ -doped germanium layer as recently demonstrated in [56] while checking the effect of this extra layer on the spin injection.

Acknowledgments

Parts of this work have been carried out thanks to the support of the A*MIDEX project (ANR-11-IDEX-0001-02) funded by the ‘Investissements d’Avenir’ French Government program, managed by the French National Research Agency (ANR).

References

- [1] International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS) 2013 Emerging research materials summary *Technical Report* (ITRS) www.itrs2.net/itrs-reports.html
- [2] Erve O M J V T, Kioseoglou G, Hanbicki A T, Li C H, Jonker B T, Mallory R, Yasar M and Petrou A 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 4334
- [3] Dimoulas A, Tsipas P, Sotiropoulos A and Evangelou E K 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 252110

- [4] Liu E S, Nah J, Varahramyan K M and Tutuc E 2010 *Nano Lett.* **10** 3297–301
- [5] Zhou Y, Han W, Chang L T, Xiu F, Wang M, Oehme M, Fischer I, Schulze J, Kawakami R and Wang K 2011 *Phys. Rev. B* **84** 125323
- [6] Saito H, Watanabe S, Mineno Y, Sharma S, Jansen R, Yuasa S and Ando K 2011 *Solid State Commun.* **151** 1159–61
- [7] Jain A et al 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 162102
- [8] Yamane K, Hamaya K, Ando Y, Enomoto Y, Yamamoto K, Sadoh T and Miyao M 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 162104
- [9] Zeng C, Erwin S C, Feldman L C, Li A P, Jin R, Song Y, Thompson J R and Weitering H H 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 5002–4
- [10] Olive-Mendez S F, Spiesser A, Michez L A, Le Thanh V, Glachant A, Derrien J, Devillers T, Barski A and Jamet M 2008 *Thin Solid Films* **517** 191–6
- [11] Gajdzik M, Sürgers C, Kelemen M T and Löhneysen V 2000 *J. Magn. Magn. Mater.* **221** 248–54
- [12] Spiesser A, Dau M T, Michez L A, Petit M, Coudreau C, Glachant A and Le Thanh V 2012 *Int. J. Nanotechnol.* **9** 428–38
- [13] Nishimura T, Nakatsuka O, Akimoto S, Takeuchi W and Zaima S 2011 *Microelectron. Eng.* **88** 605–9
- [14] Tang J, Wang C Y, Hung M H, Jiang X, Chang L T, He L, Liu P H, Yang H J, Tuan H Y, Chen L J and Wang K L 2012 *ACS Nano* **6** 5710–7
- [15] Sellai A, Mesli A, Petit M, Le Thanh V, Taylor D and Henini M 2012 *Semicond. Sci. Technol.* **27** 35014
- [16] Fischer I A, Chang L T, Sürgers C, Rolseth E, Reiter S, Stefanov S, Chiussi S, Tang J, Wang K L and Schulze J 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 3–8
- [17] Spiesser A, Saito H, Jansen R, Yuasa S and Ando K 2014 *Phys. Rev. B* **90** 1–9
- [18] Ozerden E, Ocak Y S, Tombak A, Kilicoglu T and Turut A 2015 *Thin Solid Films* **597** 14–8
- [19] Tanrikulu E E, Yıldız D E, Günen A and Altındal Ş 2015 *Phys. Scr.* **90** 095801
- [20] Tecimer H, Vural Ö, Kaya A and Altındal Ş 2015 *Int. J. Mod. Phys. B* **29** 1550076
- [21] Pearton S J, Ren F, Abernathy C R, Hobson W S, Chu S N G and Kovalchick J 1989 *Appl. Phys. Lett.* **55** 1342
- [22] Albrecht J D and Smith D L 2003 *Phys. Rev. B* **68** 35340
- [23] Sawano K, Hoshi Y, Kasahara K, Yamane K, Hamaya K, Miyao M and Shiraki Y 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 162108
- [24] Kasahara K, Baba Y, Yamane K and Ando Y 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 07C503
- [25] Petit M, Michez L, Dutoit C E, Bertaina S, Dolocan V O, Heresanu V, Stoffel M and Le Thanh V 2015 *Thin Solid Films* **589** 427–32
- [26] Dutoit C E, Dolocan V O, Kuzmin M, Michez L, Petit M, Le Thanh V, Pigeau B and Bertaina S 2016 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49** 45001
- [27] Luong T K P et al 2014 *Thin Solid Films* **557** 70–5
- [28] Nishimura T, Kita K and Toriumi A 2008 *Appl. Phys. Express* **1** 51406
- [29] Schubert E F 1990 *J. Vac. Sci. Technol. A* **8** 2980
- [30] Gossmann H J and Schubert E F 1993 *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **18** 1–67
- [31] Goh K E J, Oberbeck L, Simmons M Y, Hamilton A R and Butcher M J 2006 *Phys. Rev. B* **73** 1–6
- [32] Sze S M 1981 *Physics of Semiconductor Devices* (New York: Wiley)
- [33] Olikh O Y 2015 *J. Appl. Phys.* **118** 24502
- [34] Gromov D and Pugachevich V 1994 *Appl. Phys. A* **59** 331–3
- [35] Mead C A 1966 *Solid-State Electron.* **9** 1023–33
- [36] Card H C and Rhoderick E H 1971 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **4** 1589
- [37] Werner J H and Gijttler H H 1991 *J. Appl. Phys.* **69** 1522
- [38] Allen P B and Cardona M 1983 *Phys. Rev. B* **27** 4760–9
- [39] Lautenschlager P, Allen P B and Cardona M 1985 *Phys. Rev. B* **31** 2163–71
- [40] Tung R T 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13509
- [41] Tung R T, Sullivan J P and Schrey E 1992 *Mater. Sci. Eng. B* **14** 266–80
- [42] Saxena A N 1969 *Surface Sci.* **13** 151–71
- [43] Johnson V A, Smith R N and Yearian H J 1950 *J. Appl. Phys.* **21** 283–9
- [44] Song Y P, Van Meirhaeghe R L and Laflère W H 1986 *Solid-State Electron.* **29** 633–8
- [45] Chand S and Kumar J 1996 *Semiconductor Sci. Technol.* **11** 1203
- [46] Mamor M 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 335802
- [47] Gülnahar M and Efeolu H 2009 *Solid-State Electron.* **53** 972–8
- [48] Spiesser A, Virot F, Michez L A, Hayn R, Bertaina S, Favre L, Petit M and Le Thanh V 2012 *Phys. Rev. B* **86** 035211
- [49] Truong A, Watanabe A O, Mortemousque P A, Ando K, Sato T, Taniyama T and Itoh K M 2015 *Phys. Rev. B* **91** 214425
- [50] Scappucci G, Capellini G, Lee W C T and Simmons M Y 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 162106
- [51] Chronos A, Bracht H, Grimes R W and Uberuaga B P 2008 *Mater. Sci. Eng. B* **154–5** 72–5
- [52] Hartmann J M, Barnes J P, Veillerot M, Fédéli J M, Benoit A La Guillaume Q and Calvo V 2012 *J. Cryst. Growth* **347** 37–44
- [53] Padovani F A and Sumner G G 1965 *J. Appl. Phys.* **36** 3744–7
- [54] Padovani F A and Stratton R 1966 *Solid-State Electron.* **9** 695–707
- [55] Horváth Z, Bosacchi A, Franchi S, Gombia E, Mosca R and Motta A 1994 *Mater. Sci. Eng. B* **28** 429–32
- [56] Yamada M, Sawano K, Uematsu M and Itoh K M 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 132101

5 Conclusion « croissance et interface du système $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x/\text{Ge}(111)$ »

Les travaux exposés dans cette deuxième partie ont principalement porté sur le développement d'une méthode de croissance de $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ sur $\text{Ge}(111)$, le co-dépôt « à froid », permettant de s'affranchir d'un inconvénient intrinsèque majeur de la croissance par épitaxie en phase solide : le recours à une étape de recuit thermique, nécessaire à l'obtention de la phase $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$. Notre méthode de RDE à température ambiante permet de minimiser l'interdiffusion à l'interface $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x/\text{Ge}(111)$ tout en :

- ❑ préservant la qualité cristalline du film mince de $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$, comme l'ont montré les caractérisations XRD et TEM
- ❑ améliorant les propriétés magnétiques des films, le co-dépôt engendrant une meilleur homogénéité de la distribution de carbone dans le film.

Le dépôt du film de $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ étant la dernière étape du processus de croissance des films sur substrats $\text{Ge}(111)$, il est intéressant que cette étape ne comporte pas de recuit thermique. Cela permet d'envisager de l'ingénierie de croissance et d'interface, comme par exemple des modifications du profil de dopage du Ge dans les étapes préalables. En effet, dans le cadre de l'injection électrique de spin du $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ dans $\text{Ge}(111)$, il est important de pouvoir ajuster les caractéristiques du contact Schottky $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x/\text{Ge}(111)$. Ces ajustements passent par la possibilité d'intercaler des couches fines fortement dopées de Ge à l'interface entre les deux matériaux. C'est ce que nous avons montré dans nos expériences sur $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.6}/\text{Ge}(111)$ où nous avons comparé les barrières Schottky de deux types de diodes : $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.6}/\text{Ge}(111)$ et $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.6}/n$ δ -doped $\text{Ge}/\text{Ge}(111)$. L'ajout de cette fine couche fortement dopée permet d'abaisser la barrière Schottky et de diminuer la largeur de la zone de déplétion. Cependant ces effets s'estompent lorsque la température se rapproche de l'ambiante.

La poursuite de ces travaux devra s'orienter vers une optimisation de la couche fortement dopée en terme d'épaisseur, concentration de dopants, position à l'interface. Il est possible d'envisager :

- ❑ une succession de couches fines dopées,
- ❑ une couche fine contenant un gradient de concentration en dopants,
- ❑ l'utilisation d'un co-dopage antimoine/phosphore puisque nous disposons d'une cellule d'évaporation d'antimoine dans la chambre MBE,
- ❑ l'ajout d'une couche d'oxyde ultramince ou un traitement chimique à base de soufre ($(\text{NH}_4)_2\text{S}$, [104]) pour s'affranchir des MIGS et supprimer l'ancrage du niveau de Fermi.

Bien entendu il faudra s'assurer que la présence de ces couches minces dopées n'obère pas l'injection de spin : des collaborations avec des équipes disposant du savoir-faire sur l'injection seront nécessaires.

Conclusion générale

LES travaux présentés dans ce mémoire regroupent mes deux grandes thématiques de recherche portant toutes les deux sur la synthèse de films minces sur divers substrats et l'étude des surfaces et interfaces associées. La première thématique est celle des semiconducteurs organiques pour les transistors à effets de champ, qui s'oriente maintenant, dans le cadre d'une ANR internationale France-Japon, vers des applications capteurs de molécules ou atomes en très faibles concentrations. L'aspect surface et interface demeure prépondérant car outre les interfaces au sein du dispositif, la captation a lieu évidemment via une surface.

Le deuxième thème de recherche s'inscrit dans le développement de la spintronique, avec l'étude de la croissance des films de $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ sur $\text{Ge}(111)$, de la nature et des propriétés du contact $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x/\text{Ge}(111)$, dans le but d'arriver à l'injection de spin de $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ dans le Ge. La croissance des films étant maintenant maîtrisée, nous allons nous focaliser sur l'amélioration de ce contact pour le but fixé : cette amélioration passera par de l'ingénierie d'interface assez poussée impliquant la mise en œuvre de profils de dopage spécifiques et de couches très minces fortement dopées ou d'oxyde.

Je terminerai ce manuscrit en rappelant que cette activité de recherche ne constitue qu'une des deux facettes de notre métier d'enseignant-chercheur, l'autre étant l'enseignement. Le monde dans lequel nous évoluons, requiert de plus en plus de connaissances techniques, de capacité et rapidité d'adaptation. L'enseignement, au sens large, a donc un rôle clé pour éviter de (re-)tomber dans un monde gouverné par la magie. Nous pouvons y contribuer modestement.

Références

- [1] Jianguo Mei, Ying Diao, Anthony L. Appleton, Lei Fang, and Zhenan Bao. Integrated materials design of organic semiconductors for field-effect transistors. *Journal of the American Chemical Society*, 135(18) :6724–6746, 2013. [9](#), [6](#)
- [2] Constanza Ruiz, Eva M. García-Frutos, Gunther Hennrich, and Berta Gómez-Lor. Organic Semiconductors toward Electronic Devices : High Mobility and Easy Processability. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(11) :1428–1436, June 2012. [9](#), [6](#)
- [3] Veaceslav Coropceanu, A Demetrio, Silva Filho, Yoann Olivier, Robert Silbey, and Jean-luc Bre. Charge Transport in Organic Semiconductors. *Chemical Reviews*, 107 :926–952, 2007. [9](#), [8](#)
- [4] Christopher R Newman, C Daniel Frisbie, A Demetrio, Silva Filho, and Jean-luc Bre. Introduction to Organic Thin Film Transistors and Design of n-Channel Organic Semiconductors. *Chemistry of Materials*, 16(23) :4436–4451, 2004. [9](#), [7](#), [8](#), [11](#)
- [5] Gilles Horowitz. Organic field-effect transistors. *Advanced Materials*, 10(5) :365–377, 1998. [9](#), [8](#)
- [6] F J Meyer zu Heringdorf, M.C. Reuter, and R.M. Tromp. Growth dynamics of pentacene thin films. *Nature*, 412(6846) :517–20, 2001. [9](#), [15](#)
- [7] Stijn Verlaak, Soeren Steudel, Paul Heremans, Dimitri Janssen, and Michael Deleuze. Nucleation of organic semiconductors on inert substrates. *Physical Review B*, 68(19) :1–11, 2003. [9](#), [15](#)
- [8] Sirapat Pratontep, Martin Brinkmann, Frank Nuesch, and Libero Zuppiroli. Correlated growth in ultrathin pentacene films on silicon oxide : Effect of deposition rate. *Physical Review B*, 69 :165201, 2004. [9](#), [15](#), [16](#)
- [9] Ajay A. Virkar, Stefan Mannsfeld, Zhenan Bao, and Natalie Stingelin. Organic semiconductor growth and morphology considerations for organic thin-film transistors. *Advanced Materials*, 22(34) :3857–3875, 2010. [9](#), [15](#)
- [10] Yongli Gao. Surface analytical studies of interfaces in organic semiconductor devices. *Materials Science and Engineering R : Reports*, 68(3) :39–87, 2010. [10](#), [32](#), [43](#)
- [11] David Beljonne, Jerome Cornil, Luca Muccioli, Claudio Zannoni, Jean Luc Bredas, and Frederic Castet. Electronic processes at organic-organic interfaces : Insight from modeling and implications for opto-electronic devices. *Chemistry of Materials*, 23(3) :591–609, 2011. [10](#), [43](#)
- [12] Alan Heeger, Alan G. MacDiarmid, and Hideki Shirakawa. The Nobel Prize in Chemistry 2000, 2000. [6](#)
- [13] Jean Attias. Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques. *Techniques de l'Ingénieur*, E1862(0), 2002. [6](#)
- [14] T Holstein. Studies of polaron motion : Part II. The "small" polaron. *Annals of Physics*, 389(3) :343–389, 1959. [9](#)
- [15] R A Marcus. Chemical and Electrochemical Electron-Transfer Theory. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 15(1) :155, 1964. [9](#)
- [16] Rudolph a. Marcus. Electron Transfer Reactions in Chemistry : Theory and Experiment (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, 32(8) :1111–1121, 1993. [9](#)
- [17] C D Dimitrakopoulos and D J Masearo. Organic thin-film transistors : A review of recent advances. *IBM Journal of Research and Development*, 45(1) :11–27, 2001. [10](#)

-
- [18] M. Madru, G. Guillaud, M. Al Sadoun, M. Maitrot, C. Clarisse, M. Le Contellec, J.-J. André, and J. Simon. The first field effect transistor based on an intrinsic molecular semiconductor. *Chemical Physics Letters*, 142(I) :103–105, 1987. [9](#)
 - [19] A. Tsumura, H. Koezuka, and T. Ando. Macromolecular electronic device : Field-effect transistor with a polythiophene thin film. *Applied Physics Letters*, 49(18) :1210–1212, 1986. [9](#)
 - [20] P. G. Le Comber and W. E. Spear. Electronic transport in amorphous silicon films. *Physical Review Letters*, 25(8) :509–511, 1970. [13](#)
 - [21] Hoichang Yang, Tae Joo Shin, Mang Mang Ling, Kilwon Cho, Chang Y. Ryu, and Zhenan Bao. Conducting AFM and 2D GIXD studies on pentacene thin films. *Journal of the American Chemical Society*, 127(33) :11542–11543, 2005. [15](#)
 - [22] P. Mulheran and J. Blackman. Capture zones and scaling in homogeneous thin-film growth. *Physical Review B*, 53(15) :10261–10267, 1996. [16](#)
 - [23] Devashish Choudhary, Paulette Clancy, Ritesh Shetty, and Fernando Escobedo. A computational study of the sub-monolayer growth of pentacene. *Advanced Functional Materials*, 16(13) :1768–1775, 2006. [17](#)
 - [24] N. J. Watkins and Y. Gao. Interface formation and energy level alignment of pentacene on SiO₂. *Journal of Applied Physics*, 94(2) :5782–5786, 2003. [17](#)
 - [25] Lay-lay Chua, Jana Zaumseil, Jui-fen Chang, Eric C-W Ou, Peter K-H Ho, Henning Sirringhaus, and Richard H Friend. General observation of n-type field-effect behaviour in organic semiconductors. *Nature*, 434(7030) :194–9, 2005. [18](#)
 - [26] Ryoma Hayakawa, Matthieu Petit, Yutaka Wakayama, and Toyohiro Chikyow. Evolution of Quaterylene Thin Films on a Silicon Dioxide Surface Using an Ultraslow Deposition Technique. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(50) :18703–18707, 2007. [19](#)
 - [27] G. Horowitz and M.E. Hajlaoui. Grain size dependent mobility in polycrystalline organic field-effect transistors. *Synthetic Metals*, 122(1) :185–189, 2001. [19](#), [20](#)
 - [28] Ryoma Hayakawa, Matthieu Petit, Toyohiro Chikyow, and Yutaka Wakayama. Analysis of carrier transport in quaterylene thin film transistors formed by ultraslow vacuum deposition. *Journal of Applied Physics*, 104(2) :1–5, 2008. [20](#)
 - [29] Pramod Kumar, Ruchi Agrawal, and Subhasis Ghosh. Interface dipole responsible for fermi level pinning in metal/3,4,9,10 perylenetetracarboxylic dianhydride interfaces. *Proceedings of the 14th International Workshop on the Physics of Semiconductor Devices, IWPSD*, (March) :578–581, 2007. [31](#)
 - [30] S. Duhm, A. Gerlach, I. Salzmann, B. Broker, R. L. Johnson, F. Schreiber, and N. Koch. PTCDA on Au(111), Ag(111) and Cu(111) : Correlation of interface charge transfer to bonding distance. *Organic Electronics*, 9(1) :111–118, 2008. [31](#)
 - [31] N. Koch, A. Kahn, J. Ghijsen, J. J. Pireaux, J. Schwartz, R. L. Johnson, and A. Elschner. Conjugated organic molecules on metal versus polymer electrodes : Demonstration of a key energy level alignment mechanism. *Applied Physics Letters*, 82(1) :70–72, 2003. [31](#)
 - [32] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin. *Physique des solides*. EDP Sciences, edp scienc edition, 2002. [31](#)
 - [33] K. Wandelt. The local work function : Concept and implications. *Applied Surface Science*, 111 :1–10, 1997. [31](#)

-
- [34] G. Koller, S. Berkebile, M. Oehzelt, P. Puschnig, C. Ambrosch-Draxl, F. P. Netzer, and M. G. Ramsey. Intra- and Intermolecular Band Dispersion in an Organic Crystal. *Science*, 317(5836) :351–355, 2007. [31](#)
 - [35] Huanjun Ding, Colin Reese, Antti J. Makinen, Zhenan Bao, and Yongli Gao. Band structure measurement of organic single crystal with angle-resolved photoemission. *Applied Physics Letters*, 96(22) :2–4, 2010. [31](#)
 - [36] Hisao Ishii, Kiyoshi Sugiyama, Eisuke Ito, and Seki Kazuhiko. Energy level alignment and interfacial electronic structures at organic metal and organic organic interfaces. *Advanced Materials*, 11(8) :605, 1999. [32](#)
 - [37] Megumi Ohishi, Masashi Shiraishi, Ryo Nouchi, Takayuki Nozaki, Teruya Shinjo, and Yoshishige Suzuki. Spin Injection into a Graphene Thin Film at Room Temperature. *Japanese Journal of Applied Physics*, 46 :L605, 2007. [43](#)
 - [38] Seiji Sakai, Kay Yakushiji, Seiji Mitani, Koki Takanashi, Hiroshi Naramoto, Pavel V. Avramov, Yoshihito Maeda, Kazumasa Narumi, and Vasily Lavrentiev. Tunnel magnetoresistance in Co nanoparticle/Co – C 60 compound hybrid system. *Applied Physics Letters*, 89 :113118, 2006. [43](#)
 - [39] F Sawano, I Terasaki, H Mori, T Mori, M Watanabe, N Ikeda, Y Nogami, and Y Noda. An organic thyristor. *Nature*, 437(7058) :522–524, 2005. [43](#)
 - [40] Yongli Gao, Huanjun Ding, Haibo Wang, and Donghang Yan. Electronic structure of interfaces between copper-hexadecafluoro-phthalocyanine and 2,5-bis(4-biphenyl) bithiophene. *Applied Physics Letters*, 91(14) :142112, 2007. [43](#)
 - [41] N Hiroshiba, R Hayakawa, T Chikyow, Y Yamashita, H Yoshikawa, K Kobayashi, K Morimoto, K Matsuishi, and Y Wakayama. Energy-level alignments and photo-induced carrier processes at the heteromolecular interface of quaterylene and N,N'-dioctyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 13(13) :6280–6285, 2011. [44](#)
 - [42] Nobuya Hiroshiba, Ryoma Hayakawa, Toyohiro Chikyow, Kiyoto Matsuishi, and Yutaka Wakayama. Ambipolar carrier transport in hetero-layered organic transistors consisting of quaterylene and N,N'-dioctyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide. *Organic Electronics*, 12(8) :1336–1340, August 2011. [44](#)
 - [43] Hans Pfeiderer and Wilhelm Kusan. Ambipolar field-effect transistor. *Solid State Electronics*, 29(3) :317–319, 1986. [44](#)
 - [44] Nobuya Hiroshiba, Ryoma Hayakawa, M Petit, Toyohiro Chikyow, Kiyoto Matsuishi, and Yutaka Wakayama. Structural analysis and transistor properties of hetero-molecular bilayers. *Thin Solid Films*, 518(2) :441–443, 2009. [44](#)
 - [45] Maria Melanie Russew and Stefan Hecht. Photoswitches : From molecules to materials. *Advanced Materials*, 22(31) :3348–3360, 2010. [45](#)
 - [46] Petro Lutsyk, Krzysztof Janus, Juliusz Sworakowski, Gianluca Generali, Raffaella Capelli, and Michele Muccini. Photoswitching of an n-Type Organic Field Effect Transistor by a Reversible Photochromic Reaction in the Dielectric Film. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(7) :3106–3114, February 2011. [45](#)
 - [47] Ryoma Hayakawa, Kenji Higashiguchi, Kenji Matsuda, Toyohiro Chikyow, and Yutaka Wakayama. Optically and electrically driven organic thin film transistors with diarylethene photochromic channel layers. *ACS applied materials & interfaces*, 5(9) :3625–30, May 2013. [45](#)

-
- [48] Rose Haddoub, Mounia Touil, Jean-Manuel Raimundo, and Olivier Siri. Unprecedented Tunable Tetraazamacrocycles. *Organic Letters*, 12(12) :2722–2725, June 2010. [61](#)
 - [49] Y D Park, A T Hanbicki, S C Erwin, C S Hellberg, J M Sullivan, J E Mattson, and G Spanos. A Group-IV Ferromagnetic Semiconductor : $\text{Mn}_x\text{Ge}_{1-x}$. *Science*, 295 :651–655, 2002. [64](#), [69](#)
 - [50] Y. Tawara and K. Sato. On the magnetic anisotropy of single crystal of Mn_5Ge_3 . *Journal of the Physical Society of Japan*, 18(6) :773–777, 1963. [64](#)
 - [51] Changgan Zeng, S C Erwin, L C Feldman, A P Li, R Jin, Y Song, J R Thompson, and H H Weitering. Epitaxial ferromagnetic Mn_5Ge_3 on Ge(111). *Applied Physics Letters*, 83(24) :5002–5004, 2003. [64](#), [70](#), [92](#)
 - [52] O. Fruchart, A. Fert, B. Dieny, A. Barthélémy, M. Bowen, J. Cibert, C. Fermon, M. Pannetier-Lecoeur, and J.P. Nozières. Dossier Spintronique. *Reflets de la Physique*, 2012. [65](#)
 - [53] S A Wolf, D D Awschalom, R A Buhrman, J M Daughton, S von Molnár, M L Roukes, A Y Chtchelkanova, and D M Treger. Spintronics : a spin-based electronics vision for the future. *Science (New York, N.Y.)*, 294(5546) :1488–95, November 2001. [65](#)
 - [54] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. *Physical Review Letters*, 61(21) :2472–2475, 1988. [65](#)
 - [55] Ron Jansen. Silicon spintronics. *Nature Materials*, 11(5) :400–408, 2012. [65](#)
 - [56] ITRS. International technology roadmap for semiconductors : emerging research materials summary. Technical report, ITRS, 2013. [65](#)
 - [57] Santos F. Alvarado and Philippe Renaud. Observation of spin-polarized-electron tunneling from a ferromagnet into GaAs. *Physical Review Letters*, 68(9) :1387–1390, 1992. [65](#)
 - [58] Ian Appelbaum, Biqin Huang, and Douwe Monsma. Electronic measurement and control of spin transport in silicon . *Nature*, 447(May) :295–298, 2007. [65](#)
 - [59] Michael E. Flatté. Spintronics. *IEEE Transactions on electron devices*, 54(5) :907–920, 2007. [66](#)
 - [60] P. C. Van Son, H. Van Kempen, and P. Wyder. Boundary resistance of the ferromagnetic-nonferromagnetic metal interface. *Physical Review Letters*, 58(21) :2271–2273, 1987. [66](#)
 - [61] G. Schmidt, L. W. Molenkamp, a. T. Filip, and B. J. van Wees. Basic obstacle for electrical spin-injection from a ferromagnetic metal into a diffusive semiconductor. *Phys. Rev. B*, 62(8) :4, 1999. [66](#)
 - [62] E. I. Rashba. Theory of electrical spin injection : Tunnel contacts as a solution of the conductivity mismatch problem. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 62(24) :267–270, 2000. [66](#)
 - [63] D. L. Smith and R. N. Silver. Electrical spin injection into semiconductors. *Physical Review B*, 64 :045323, 2001. [66](#), [67](#)
 - [64] A. Fert and H. Jaffrès. Conditions for efficient spin injection from a ferromagnetic metal into a semiconductor. *Physical Review B*, 64 :184420, October 2001. [66](#)
 - [65] H J Zhu, M Ramsteiner, H Kostial, M Wassermeier, H P Schönherr, and K H Ploog. Room-temperature spin injection from Fe into GaAs. *Physical review letters*, 87(1) :016601, 2001. [67](#)

-
- [66] A. T. Hanbicki, B. T. Jonker, G. Itskos, G. Kioseoglou, and A. Petrou. Efficient electrical spin injection from a magnetic metal/tunnel barrier contact into a semiconductor. *Applied Physics Letters*, 80(7) :1240–1242, 2002. [67](#)
 - [67] S. M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley-Interscience, New York, 2nd edition, 1981. [67](#)
 - [68] G Schmidt and L W Molenkamp. Spin injection into semiconductors, physics and experiments. *Semiconductor Science and Technology*, 17 :310–321, 2002. [68](#)
 - [69] J. D. Albrecht and D. L. Smith. Electron Spin Injection at a Schottky Contact. *Physical Review B*, 66 :113303, 2002. [68](#), [92](#)
 - [70] J D Albrecht and D L Smith. Spin-polarized electron transport at ferromagnet-semiconductor Schottky contacts. *Physical Review B*, 68 :035340, 2003. [69](#), [92](#), [102](#)
 - [71] H. Baker, editor. *ASM Handbook, volume 3 : Alloy phase diagrams*. ASM International, 1992. [70](#)
 - [72] Forsyth, J.B., and P.J Brown. The spatial distribution of magnetisation density in Mn₅Ge₃. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 2(11) :2713, 1990. [69](#)
 - [73] S F Olive-Mendez, A Spiesser, L A Michez, V Le Thanh, A Glachant, J Derrien, T Devillers, A Barski, and M Jamet. Epitaxial growth of Mn₅Ge₃/Ge(111) heterostructures for spin injection. *Thin Solid Films*, 517(1) :191–196, 2008. [71](#)
 - [74] M.-T. Dau, A Spiesser, T LeGiang, L A Michez, S F Olive-Mendez, V Le Thanh, M Petit, J.-M. Raimundo, A Glachant, and J Derrien. Long range Mn segregation and intermixing during subsequent deposition of Ge capping layers on Mn₅Ge₃/Ge(111) heterostructures. *Thin Solid Films*, 518 :S266–S269, 2010. [71](#)
 - [75] Minh-Tuan Dau, Vinh Le Thanh, Lisa a Michez, Matthieu Petit, Thi-Giang Le, Omar Abbes, Aurélie Spiesser, and Alain Ranguis. An unusual phenomenon of surface reaction observed during Ge overgrowth on Mn₅Ge₃/Ge(111) heterostructures. *New Journal of Physics*, 14(10) :103020, October 2012. [71](#)
 - [76] A Verdini, A Cossaro, L Floreano, A Morgante, A Goldoni, D Ghidoni, A Sepe, S Pagliara, and L Sangaletti. Local coordination of Mn atoms at the Mn :Ge(111) interface from photoelectron diffraction experiments. *Phys. Rev. B*, 77(7) :75405, 2008. [71](#)
 - [77] Wenguang Zhu, H H Weitering, E. Wang, Efthimios Kaxiras, and Zhenyu Zhang. Contrasting Growth Modes of Mn on Ge(100) and Ge(111) Surfaces : Subsurface Segregation versus Intermixing. *Physical Review Letters*, 93(12) :91–94, September 2004. [71](#)
 - [78] G. Profeta, S. Picozzi, A. Continenza, and C. Franchini. First-stage Mn adsorption on clean Ge(111). *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 70(15) :155307, 2004. [71](#)
 - [79] J. Hirvonen Grytzeli, H. M. Zhang, and L. S O Johansson. Mn₅Ge₃ film formation on Ge(111)c(2x8). *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 86(12) :125313, 2012. [72](#), [75](#)
 - [80] A. Spiesser, F. Viro, L.-A. Michez, R. Hayn, S. Bertaina, L. Favre, M. Petit, and V. Le Thanh. Magnetic anisotropy in epitaxial Mn₅Ge₃ films. *Physical Review B*, 86(3) :035211, July 2012. [72](#)
 - [81] M Gajdzik, C Sürgers, M T Kelemen, and H v. Löhneysen. Strongly enhanced Curie temperature in carbon-doped Mn₅Ge₃ films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 221(3) :248–254, 2000. [73](#)

-
- [82] I. Slipukhina, E. Arras, Ph. Mavropoulos, and P. Pochet. Simulation of the enhanced Curie temperature in Mn₅Ge₃C_x compounds. *Applied Physics Letters*, 94(19) :192505, 2009. [73](#), [74](#), [83](#)
 - [83] A Spiesser, I Slipukhina, E Arras, V Le Thanh, L Michez, P Pochet, H Saito, S Yuasa, M Jamet, and J Derrien. Control of magnetic properties of epitaxial Mn₅Ge₃C_x films induced by carbon doping. *Phys. Rev. B*, 165203 :1–7, 2011. [73](#), [74](#), [83](#)
 - [84] Emmanuel Arras. *Étude théorique de la structure et de la stabilité des alliages GeMn dans le cadre de la spintronique*. PhD thesis, Université de Grenoble - Joseph Fourier, 2010. [74](#)
 - [85] Minh-Tuan Dau. *Synthèse de multicouches Ge/GeMn en vue d'applications en spintronique et capteurs bio-chimiques*. PhD thesis, Aix-Marseille Université, 2011. [74](#)
 - [86] D Schmeisser, R.D. Schnell, A Bogen, F.J. Himpsel, D Rieger, G Landgren, and J.F. Morar. Surface oxidation states of germanium. *Surface Science*, 172(2) :455–465, 1986. [75](#)
 - [87] P. De Padova, J. M. Mariot, L. Favre, I. Berbezier, B. Olivieri, P. Perfetti, C. Quaresima, C. Ottaviani, a. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fèvre, F. Bertran, O. Heckmann, M. C. Richter, W. Ndiaye, F. D'Orazio, F. Lucari, C. M. Cacho, and K. Hricovini. Mn₅Ge₃ films grown on Ge(1 1 1)-c(2 × 8). *Surface Science*, 605(5-6) :638–643, 2011. [75](#)
 - [88] Aurélie Spiesser. *Croissance épitaxiale et propriétés magnétiques d'hétérostructures de Mn₅Ge₃ sur Ge pour des applications en électronique de spin*. PhD thesis, Aix-Marseille Université, 2011. [82](#), [91](#), [92](#)
 - [89] C-E Dutoit, V O Dolocan, M Kuzmin, L Michez, M Petit, V Le Thanh, B Pigeau, and S Bertaina. Ferromagnetic resonance and magnetic damping in C-doped Mn₅Ge₃. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 49 :045001, 2016. [82](#), [84](#)
 - [90] MBE Komponenten. SUKO-D : Carbon Doping Source. [82](#)
 - [91] Jean Philibert. *Atom movements : diffusion and mass transport in solids*. Les éditio edition, 1991. [83](#)
 - [92] A Dimoulas, P Tsipas, A Sotiropoulos, and E K Evangelou. Fermi-level pinning and charge neutrality level in germanium. *Applied Physics Letters*, 89 :252110, 2006. [91](#)
 - [93] Tomonori Nishimura, Koji Kita, and Akira Toriumi. Evidence for strong Fermi-level pinning due to metal-induced gap states at metal/germanium interface. *Applied Physics Letters*, 91(12) :91–94, 2007. [91](#)
 - [94] Tomonori Nishimura, Koji Kita, and Akira Toriumi. A Significant Shift of Schottky Barrier Heights at Strongly Pinned Metal/Germanium Interface by Inserting an Ultra-Thin Insulating Film. *Applied Physics Express*, 1 :51406, 2008. [91](#)
 - [95] C. Sürgers, K. Potzger, T. Strache, W. Möller, G. Fischer, N. Joshi, and H. V. Löhneysen. Magnetic order by C-ion implantation into Mn₅Si₃ and Mn₅Ge₃ and its lateral modification. *Applied Physics Letters*, 93(6) :2006–2009, 2008. [92](#)
 - [96] MBE Komponenten. DECO-D : Phosphorus Doping Source, 2016. [101](#)
 - [97] A. Satta, E. Simoen, T. Janssens, T. Clarysse, B. De Jaeger, A. Benedetti, I. Hoflijk, B. Brijs, M. Meuris, and W. Vandervorst. Shallow Junction Ion Implantation in Ge and Associated Defect Control. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(3) :G229, 2006. [102](#)
 - [98] P. Tsouroutas, D. Tsoukalas, I. Zergioti, N. Cherkashin, and A. Claverie. Modeling and experiments on diffusion and activation of phosphorus in germanium. *Journal of Applied Physics*, 105 :094910, 2009. [102](#)

-
- [99] H. J. Gossmann, E. F. Schubert, D. J. Eaglesham, and M. Cerullo. Low-temperature Si molecular beam epitaxy : Solution to the doping problem. *Applied Physics Letters*, 57(23) :2440–2442, 1990. [101](#)
- [100] G Lippert, H J Osten, P Gaworzewski, and K Eberl. Heavy phosphorus doping in molecular beam epitaxial grown silicon with a GaP decomposition source. *Applied Physics Letters*, 66 :3197, 1995. [101](#)
- [101] J.M. Shannon. Control of Schottky barrier height using highly doped surface layers. *Solid-State Electronics*, 19(6) :537–543, 1976. [109](#)
- [102] Zs.J. Horváth, A Bosacchi, S Franchi, E Gombia, R Mosca, and A Motta. Anomalous thermionic-field emission in epitaxial Al/n-AlGaAs junctions. *Materials Science & Engineering B*, 28 :429–432, 1994. [111](#)
- [103] R T Tung. Electron transport at metal-semiconductor interfaces : General theory. *Physical Review B*, 45(23) :13509, 1992. [111](#)
- [104] K. Kasahara, S. Yamada, T. Sakurai, K. Sawano, H. Nohira, M. Miyao, and K. Hamaya. Reliable reduction of Fermi-level pinning at atomically matched metal/Ge interfaces by sulfur treatment. *Applied Physics Letters*, 104(17) :172109, 2014. [119](#)

Curriculum Vitae

Matthieu PETIT

Maître de conférence à Aix-Marseille Université

❑ Composante de rattachement : Polytech Marseille

❑ Laboratoire de rattachement : CINaM UMR7325 CNRS

Plus de détails disponibles en ligne sur :

Linked In : <https://www.linkedin.com/in/petitmatthieu>

Research Gate : https://www.researchgate.net/profile/Matthieu_Petit

ResearcherID : E-5462-2010

Expérience professionnelle :

depuis septembre 2008 : Maître de conférence à Aix-Marseille Université

depuis 2011 : Chargé de cours à l'USTH (Université des Sciences et Techniques de Hanoï), Hanoï, Vietnam dans le Master 2 « nanomatériaux et nanotechnologies ».

Septembre 2012 - novembre 2012 : chercheur invité au NIMS (National Institute for Materials Science), Tsukuba, Japon

Mars 2008 - juillet 2008 : chercheur contractuel à l'Institut Néel, CNRS, Grenoble sur le design et la fabrication de nanotransistors pour la détection de signaux neuronaux in-vitro. (ANR NEUROFET)

Septembre 2006 - Février 2008 : chercheur post-doctorant au NIMS, sur les semiconducteurs organiques pour les transistors à effet de champ.

Septembre 2005 - août 2006 : ATER à l'université François Rabelais / LEMA UMR 6157 CNRS (maintenant GREMAN UMR 7347) sur YMnO₃, oxyde multiferroïque.

Novembre 2004 - août 2005 : enseignant contractuel recruté pour le management du projet « moteur Stirling » de Polytech'Clermont.

Formation :

Septembre 2015 : formation continue lithographie électronique, RAITH, Dortmund, Allemagne.

Octobre 2001 - octobre 2004 : doctorat de physique des solides, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand

Septembre 2000 - juin 2001 : DEA de physique, option physique des solides, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand

Septembre 1998 - juin 2001 : diplôme d'Ingénieur C/U/S/T (maintenant Polytech Clermont), Génie Physique

Activités d'enseignement :

❑ Polytech Marseille :

— CM/TD diffusion dans la matière

— CM/TD photocatalyse

— CM/TD couches minces

— TP caractérisations des matériaux : intervenant, responsable pédagogique et technique. Gestion et maintenance du parc de machines (microscope électronique à balayage, spectroscope IR, machines d'essai mécanique, chambre ultra-vide, etc)

- tuteur de projets (« tuteur école »)
- tuteur de stages (« tuteur école »)
- ❑ Aix-Marseille Université, Master « Métiers de la mode »
 - CM/TD M2 résistance des matériaux
- ❑ USTH, master « nanomatériaux et nanotechnologies »
 - CM/TD M2 photocatalyse (Responsable du module)

Encadrements Polytech Marseille

Chaque année, les enseignants du département « Matériaux » de Polytech Marseille encadrent entre 10 et 15 étudiants des 4^{ème} et 5^{ème} année du cycle Ingénieur, sur des sujets à problématique industrielle. Ceci implique une grande adaptabilité et une ouverture d'esprit à des domaines éloignés de notre expertise initiale. Ces encadrements d'étudiants vont du simple suivi du déroulement du projet/stage à la réalisation d'études expérimentales.

Je ne citerai ici que les sujets que j'ai proposés en propre.

- ❑ encadrements de projets :
 - encadrement de groupes d'étudiants du cycle préparatoire intégré PEIP
 - C GIROU : 2015 « *Mise au point de l'extrusion de polypropylène recyclé pour l'impression 3D* »
 - D CAMPION, S TORRECILAS : 2015 « *Propriétés mécaniques d'éprouvettes de traction normalisées imprimées en PLA* »
 - T KULIK, C RAGOIN : 2015 « *Vieillesse physico-chimique des fils de PLA pour l'impression 3D* »
 - Q SIYUAN : 2016 « *Mise en place d'un réacteur de dépôt par méthode sol-gel* »
 - S BODO : 2016 « *Mesures d'angle de contact sur des élastomères* »
- ❑ encadrements de stages :
 - P BRASILEIRO ROCHA BRITO (étudiant en échange avec Univ. Fédérale de Rio de Janeiro, [Dpt. Ingénierie Métallurgique](#)) : 2016 « *Effet de l'adjonction de fibres naturelles et synthétiques dans les fils polymères pour l'impression 3D sur la résistance mécanique d'éprouvettes normalisées imprimées.* »

Encadrements hors Polytech Marseille

- ❑ post-doctorat :
 - Marta KLEBER SCHÜTZ : 2014 « *Thiol-functionalization of Mn₅Ge₃/Ge(111) heterostructures* »
- ❑ thèses :
 - Minh Tuan DAU : 2008-2011 « *Synthèse de multicouches Ge/GeMn en vue d'applications en spintronique et capteurs bio-chimiques* », Aix-Marseille Université
 - Mohammad Al ZRIR : 2011-2014 « *Tensile-strained and highly n-doped Germanium for optoelectronic applications* », Aix-Marseille Université
- ❑ stages de M2 :
 - Zhenning DONG : 2013 « *Synthèse par CVD de diodes p-i-n à base de Si et Ge pour des applications en optoélectronique* »
 - Xavier BARRE : 2013 « *Qualification d'une calorimétrie différentielle (DSC)* »
 - Thanh-My NGUYEN : 2014 « *Development of OFETs for sensing endocrine disruptors* » (stagiaire USTH)
 - Hamza ICHOU : 2017 « *Étude du transport dans les diodes Schottky Mn₅Ge₃/Ge(111)* »
- ❑ stages de M1 :

-
- Pierre-Yves ROIG : 2010 « *Croissance par MBE de structures à base de Ge et Mn.* »
 - Xavier BARRE : 2012 « *Diffusion du carbone dans Mn_5Ge_3* »
 - Yann LEMARQUANT : 2013 « *Réflectivité sur des couches de Ge contraint sur substrat $Si(001)$* »
 - ❑ encadrements d'étudiants de CPGE du Lycée Thiers de Marseille dans le cadre de leur TIPE.

Jurys de thèse

- ❑ Minh Tuan DAU : 23/11/2011 « *Synthèse de multicouches Ge/GeMn en vue d'applications en spintronique et capteurs bio-chimiques* », Aix-Marseille Université
- ❑ Mohamed Aymen MAHJOUB : 19/01/2016 « *Contribution aux études quantitatives par spectroscopies électroniques (EPES et XPS) : applications aux surfaces nanostructurées* », Clermont Universités, Université Blaise Pascal

Rapporteur :

- ❑ Journaux :
 - Applied Surface Science (Elsevier)
 - Chinese Journal of Physics (Elsevier)
 - Journal of Alloys and Compounds (Elsevier)
 - Nanotechnology (IOP Publishing)
 - Semiconductor Science and Technology (IOP Publishing)
- ❑ Projet :
 - ANR, appel à projet générique 2017 « défis de tous les savoirs »

Organisation de manifestations :

- ❑ organisateur et membre du comité scientifique du symposium : « *Low Dimensional Nano-material Architectonics : a collaboration between NIMS-MANA / Laboratories of AMU-CNRS* », Marseille 2013.
- ❑ co-organisateur et membre du comité scientifique du JSPS (Japanese Society for the Promotion of Science) International Core-to-Core Program Workshop : « *Atomically Controlled Processing for Ultra-large Scale Integration* », Marseille 2015.
- ❑ co-organisateur et membre du comité scientifique du forum du département « Matériaux » de Polytech Marseille en 2010 et 2011.

Implication dans des contrats :

- ❑ ANR :
 - MnGe-SPIN, programme PNANO 2008, « *Synthesis of Mn_5Ge_3 /Ge heterostructures for spintronic application* »
 - GRAAL, programme blanc 2011, « *Group IV laser based on n-type and tensile-strained germanium* »
 - SenCei, France-Japan joint call on Molecular Technology 2016, « *Versatile ultra-sensitive FET sensor : Application to the detection of Cesium in natural waters* »
- ❑ JSPS Core-to-Core Program FY2012
- ❑ POLONIUM 2013, « *Origin of ferromagnetism on structures based on Ge and Mn : a NMR study* » avec Institute of Physics Polish Academy of Sciences

Diffusion scientifique et interaction avec le public :

- ❑ fêtes de la science : accueil régulier de groupes de lycéens lors de visite du laboratoire
- ❑ année mondiale de la cristallographie 2014 :
 - co-animation du stand de l'ACAM ([Association de Cristallographie d'Aix Marseille](#)) au village des sciences de Marseille (parc Longchamps)
 - intervention auprès des femmes de quartiers dit défavorisés sur le thème « les cristaux dans la vie de tous les jours »
- ❑ année mondiale de la lumière 2015 : co-animation du stand de l'association « [éclat de lumière](#) » au village des sciences de Marseille (Villa Méditerranée)
- ❑ participation (montage et animation d'ateliers) au programme « cordée de la réussite », visant à favoriser l'accès à l'enseignement supérieur à des jeunes de tous milieux socio-culturels et notamment à des lycéens de bon niveau, de lycées techniques.
- ❑ participations aux rencontres enseignants du secondaire / enseignants et chercheurs du supérieur (2009, 2010, 2017)
- ❑ montage et animation annuelle du stand du département Matériaux de Polytech Marseille lors de la journée d'accueil des futurs bacheliers
- ❑ tenue annuelle des stands Polytech Marseille aux salons Studyrama de Marseille et Aix-en-Provence

Publications :

Recherche :

1. Petit M, Ould-Metidji Y, Robert-Goumet C, Bideux L, Gruzza B and Matolin V **2003** « *First stages of the InP(1 0 0) surfaces nitridation studied by AES, EELS and EPES* » Appl. Surf. Sci. 212–213 601–6
[DOI : 10.1016/S0169-4332\(03\)00399-4](#)
2. Krawczyk M, Zommer L, Sobczak J W, Jablonski A, Petit M, Robert-Goumet C and Gruzza B **2004** « *IMFP measurements near Au-Ni alloy surfaces by EPES : indirect evidence of submonolayer Au surface enrichment* » Surf. Sci. 566–568 856–61
[DOI : 10.1016/j.susc.2004.06.021](#)
3. Petit M, Robert-Goumet C, Bideux L, Gruzza B, Benamara Z, Bouiadjra N B and Matolin V **2004** « *Auger electronic spectroscopy and electrical characterisation of InP(100) surfaces passivated by N₂ plasma* » Appl. Surf. Sci. 234 451–6
[DOI : 10.1016/j.apsusc.2004.05.029](#)
4. Petit M, Robert-Goumet C, Bideux L, Gruzza B, Matolin V, Arabasz S, Adamowicz B, Wawer D and Bugajski M **2005** « *Passivation of InP(100) substrates : first stages of nitridation by thin InN surface overlayers studied by electron spectroscopies* » Surf. Interface Anal. 37 615–20
[DOI : 10.1002/sia.2045](#)
5. Petit M, Baca D, Arabasz S, Bideux L, Tsud N, Fabik S, Gruzza B, Chab V, Matolin V and Prince K C **2005** « *Nitridation of InP(1 0 0) surface studied by synchrotron radiation* » Surf. Sci. 583 205–12
[DOI : 10.1016/j.susc.2005.03.040](#)
6. Arabasz S, Adamowicz B, Petit M, Gruzza B, Robert-Goumet C, Piwonski T, Bugajski M and Hasegawa H **2006** « *Room temperature photoluminescence studies of nitrided InP(100) surfaces* » Mater. Sci. Eng. C 26 378–82
[DOI : 10.1016/j.msec.2005.10.032](#)

7. Hayakawa R, Petit M, Wakayama Y and Chikyow T **2007** « *Evolution of Quaterrylene Thin Films on a Silicon Dioxide Surface Using an Ultraslow Deposition Technique* » J. Phys. Chem. C 111 18703–7
DOI : [10.1021/jp076308v](https://doi.org/10.1021/jp076308v)
8. Robert-Goumet C, Petit M, Bideux L, Gruzza B, Monier G, Matolin V, Skála T, Tsud N, Prince K C and Skala T **2007** « *Combined EELS, LEED and SR-XPS study of ultra-thin crystalline layers of indium nitride on InP(100)—Effect of annealing at 450°C* » Appl. Surf. Sci. 253 4445–9
DOI : [10.1016/j.apsusc.2006.09.067](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.09.067)
9. Hayakawa R, Petit M, Wakayama Y and Chikyow T **2007** « *Growth of quaterrylene thin films on a silicon dioxide surface using vacuum deposition* » Org. Electron. 8 631–4
DOI : [10.1016/j.orgel.2007.07.007](https://doi.org/10.1016/j.orgel.2007.07.007)
10. Petit M, Hayakawa R, Wakayama Y and Chikyow T **2007** « *Early Stage of Growth of a Perylene Diimide Derivative Thin Film Growth on Various Si(001) » Substrates* J. Phys. Chem. C 111 12747–51
DOI : [10.1021/jp071876w](https://doi.org/10.1021/jp071876w)
11. Petit M, Hayakawa R, Shirai Y, Wakayama Y, Hill J P, Ariga K and Chikyow T **2008** « *Growth and electrical properties of N,N[^{sup}']-bis(n-pentyl)terrylene-3,4 :11,12-tetracarboximide thin films* » Appl. Phys. Lett. 92 163301
DOI : [10.1063/1.2907689](https://doi.org/10.1063/1.2907689)
12. Hayakawa R, Petit M, Chikyow T and Wakayama Y **2008** « *Interface engineering for molecular alignment and device performance of quaterrylene thin films* » Appl. Phys. Lett. 93 153301
DOI : [10.1063/1.2998404](https://doi.org/10.1063/1.2998404)
13. Hayakawa R, Petit M, Chikyow T and Wakayama Y **2008** « *Analysis of carrier transport in quaterrylene thin film transistors formed by ultraslow vacuum deposition* » J. Appl. Phys. 104 24506
DOI : [10.1063/1.2956696](https://doi.org/10.1063/1.2956696)
14. Hiroshiba N, Hayakawa R, Petit M, Chikyow T, Matsuishi K and Wakayama Y **2009** « *Structural analysis and transistor properties of hetero-molecular bilayers* » Thin Solid Films 518 441–3
DOI : [10.1016/j.tsf.2009.07.050](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.07.050)
15. Hiroshiba N, Hayakawa R, Petit M, Chikyow T, Matsuishi K and Wakayama Y **2009** « *Growth and structural characterization of molecular superlattice of quaterrylene and N,N'-dioctyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide* » Org. Electron. 10 1032–6
DOI : [10.1016/j.orgel.2009.05.010](https://doi.org/10.1016/j.orgel.2009.05.010)
16. Petit M, Hayakawa R, Chikyow T, Hill J P, Ariga K and Wakayama Y **2009** « *Variable temperature characterization of N,N'-Bis(n-pentyl)terrylene-3,4 :11,12-tetracarboxylic diimide thin film transistor* » Org. Electron. 10 1187–90
DOI : [10.1016/j.orgel.2009.05.026](https://doi.org/10.1016/j.orgel.2009.05.026)
17. Abad L, Petit M, Bugnicourt G, Crozes T, Fournier T and Villard C **2010** « *NeuroFETs : Field Effect Nano-Transistors Fabrication for Neural Recording* » Proc. MEA Meet. 342–3
18. Dau M-T, Spiesser A, LeGiang T, Michez L A, Olive-Mendez S F, Le Thanh V, Petit M, Raimundo J-M, Glachant A and Derrien J **2010** « *Long range Mn segregation and intermixing during subsequent deposition of Ge capping layers on Mn₅Ge₃/Ge(111) hete-*

19. Dau M-T, Le Thanh V, Le T-G, Spiesser A, Petit M, Michez L A and Daineche R **2011** « *Mn segregation in Ge/Mn₅Ge₃ heterostructures : The role of surface carbon adsorption* » Appl. Phys. Lett. 99 151908
DOI : [10.1063/1.3651488](https://doi.org/10.1063/1.3651488)
20. Dau M-T, Petit M, A.Watanabe, Michez L A, Olive-Mendez S F, Baghdad R, Le Thanh V and Coudreau C **2011** « *Growth of Germanium Nanowires on Silicon(111) Substrates by Molecular Beam Epitaxy* » J. Nanosci. Nanotechnol. 11 9292–5
DOI : [10.1166/jnn.2011.4288](https://doi.org/10.1166/jnn.2011.4288)
21. Hajjar S, Garreau G, Josien L, Bubendorff J L, Berling D, Mehdaoui A, Pirri C, Maroutian T, Renard C, Bouchier D, Petit M, Spiesser A, Dau M-T, Michez L A, Le Thanh V, Montes T O, Nino M A and Locatelli A **2011** « *Morphology and composition of Au catalysts on Ge(111) obtained by thermal dewetting* » Phys. Rev. B 84 125325
DOI : [10.1103/PhysRevB.84.125325](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.125325)
22. Spiesser A, Dau M-T, Michez L A A, Petit M, Coudreau C, Glachant A and Le Thanh V **2012** « *Boosting the Curie temperature in carbon-doped Mn₅Ge₃/Ge heterostructures* » Int. J. Nanotechnol. 9 428–38
DOI : [10.1504/IJNT.2012.045346](https://doi.org/10.1504/IJNT.2012.045346)
23. Le T-G, Dau M-T, Le Thanh V, Nam D N H, Petit M, Michez L A, Nguyen V-K and Nguyen M-A **2012** « *Growth competition between semiconducting Ge_{1-x}Mn_x nanocolumns and metallic Mn₅Ge₃ clusters* » Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol. 3 25007,
DOI : [10.1088/2043-6262/3/2/025007](https://doi.org/10.1088/2043-6262/3/2/025007)
24. Dau M-T, Le Thanh V, Le T-G, Spiesser A, Petit M, Michez L a., Ngo T-H, Vu D L, Nguyen Q L and Sebban P **2012** « *Suppression of Mn segregation in Ge/Mn₅Ge₃ heterostructures induced by interstitial carbon* » Thin Solid Films 520 3410–4
DOI : [10.1016/j.tsf.2011.10.167](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.10.167)
25. Spiesser A, Virot F, Michez L-A, Hayn R, Bertaina S, Favre L, Petit M and Le Thanh V **2012** « *Magnetic anisotropy in epitaxial Mn₅Ge₃ films* » Phys. Rev. B 86 35211
DOI : [10.1103/PhysRevB.86.035211](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.035211)
26. Monier G, Bideux L, Robert-Goumet C, Gruzza B, Petit M, Lábár J L and Menyhárd M **2012** « *Passivation of GaAs(001) surface by the growth of high quality c-GaN ultra-thin film using low power glow discharge nitrogen plasma source* » Surf. Sci. 606 1093–9
DOI : [10.1016/j.susc.2012.03.006](https://doi.org/10.1016/j.susc.2012.03.006)
27. Dau M-T, Le Thanh V, Michez L a, Petit M, Le T-G, Abbes O, Spiesser A and Ranguis A **2012** « *An unusual phenomenon of surface reaction observed during Ge overgrowth on Mn₅Ge₃/Ge(111) heterostructures* » New J. Phys. 14 103020
DOI : [10.1088/1367-2630/14/10/103020](https://doi.org/10.1088/1367-2630/14/10/103020)
28. Sellai A, Mesli A, Petit M, Le Thanh V, Taylor D and Henini M **2012** « *Barrier height and interface characteristics of Au/Mn₅Ge₃/Ge (1 1 1) Schottky contacts for spin injection* » Semicond. Sci. Technol. 27 35014
DOI : [10.1088/0268-1242/27/3/035014](https://doi.org/10.1088/0268-1242/27/3/035014)
29. Petit M, Dau M-T, Monier G, Michez L A, Barre X, Spiesser A, Le Thanh V, Glachant A, Coudreau C and Robert-Goumet C **2012** « *Carbon diffusion and reactivity in Mn₅Ge₃ thin films* » Phys. Status Solidi 9 1374–7
DOI : [10.1002/pssc.201100448](https://doi.org/10.1002/pssc.201100448)

-
30. Spiesser A, Dau M-T, Michez L A, Petit M and Le Thanh V **2013** (Invited) « *The Effect of Carbon Doping on Structural and Magnetic Properties of Mn_5Ge_3/Ge Heterostructures* » ECS Trans. 58 157–65
DOI : [10.1149/05809.0157ecst](https://doi.org/10.1149/05809.0157ecst)
 31. Luong T K P, Dau M T, Zrir M a., Stoffel M, Le Thanh V, Petit M, Ghrib a., El Kurdi M, Boucaud P, Rinnert H and Murota J **2013** « *Control of tensile strain and interdiffusion in $Ge/Si(001)$ epilayers grown by molecular-beam epitaxy* » J. Appl. Phys. 114 83504, DOI : [10.1063/1.4818945](https://doi.org/10.1063/1.4818945)
 32. Fischer I A, Sürgers C, Petit M, Le Thanh V and Schulze J **2013** (Invited) « *$Mn_5Ge_3Co_{0.8}$ Contacts for Spin Injection Into Ge* » ECS Trans. 58 29–36
DOI : [10.1149/05809.0029ecst](https://doi.org/10.1149/05809.0029ecst)
 33. Robert-Goumet C, Mahjoub M a., Monier G, Bideux L, Chelda S, Dupuis R, Petit M, Hoggan P and Gruzza B **2013** « *Development of Monte-Carlo simulations for nano-patterning surfaces associated with MM-EPES analysis : Application to different $Si(111)$ nanoporous surfaces* » Surf. Sci. 618 72–7
DOI : [10.1016/j.susc.2013.07.016](https://doi.org/10.1016/j.susc.2013.07.016)
 34. Thanh V Le, Spiesser A, Dau M-T, F Olive-Mendez S, A Michez L and Petit M **2013** « *Epitaxial growth and magnetic properties of Mn_5Ge_3/Ge and $Mn_5Ge_3C_x/Ge$ heterostructures for spintronic applications* » Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol. 4 43002
DOI : [10.1088/2043-6262/4/4/043002](https://doi.org/10.1088/2043-6262/4/4/043002)
 35. Luong T K P, Ghrib A, Dau M T, Zrir M A, Stoffel M, Thanh V Le, Daineche R, Le T G, Heresanu V, Abbes O, Petit M, Kurdi M El, Boucaud P, Murota J and Rinnert H **2014** « *Molecular-beam epitaxial growth of tensile-strained and n-doped $Ge/Si(001)$ films using a GaP decomposition source* » Thin Solid Films 557 70–5
DOI : [10.1016/j.tsf.2013.11.027](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.11.027)
 36. Assaud L, Monyoncho E, Pitzschel K, Allagui A, Petit M, Hanbücken M, Baranova E a and Santinacci L **2014** « *3D-nanoarchitected Pd/Ni catalysts prepared by atomic layer deposition for the electrooxidation of formic acid* » Beilstein J. Nanotechnol. 5 162–72
DOI : [10.3762/bjnano.5.16](https://doi.org/10.3762/bjnano.5.16)
 37. Petit M, Michez L, Dutoit C-E, Bertaina S, Dolocan V O, Heresanu V, Stoffel M and Le Thanh V **2015** « *Very low-temperature epitaxial growth of Mn_5Ge_3 and $Mn_5Ge_3Co_{0.2}$ films on $Ge(111)$ using molecular beam epitaxy* » Thin Solid Films 589 427–32
DOI : [10.1016/j.tsf.2015.05.068](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.05.068)
 38. Michez L, Spiesser A, Petit M, Bertaina S, Jacquot J, Dufeu D, Coudreau C, Jamet M and Thanh V Le **2015** « *Magnetic reversal in Mn_5Ge_3 thin films : an extensive study* » J. Phys. Condens. Matter 27 266001
DOI : [10.1088/0953-8984/27/26/266001](https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/26/266001)
 39. Hayakawa R, Petit M, Higashiguchi K, Matsuda K, Chikyow T and Wakayama Y **2015** « *Interface engineering for improving optical switching in a diarylethene-channel transistor* » Org. Electron. 21 149–54
DOI : [10.1016/j.orgel.2015.03.011](https://doi.org/10.1016/j.orgel.2015.03.011)
 40. Michez L-A, Virot F, Petit M, Hayn R, Notin L, Fruchart O, Heresanu V, Jamet M and Thanh V Le **2015** « *Magnetic anisotropy and magnetic domain structure in C-doped Mn_5Ge_3* » J. Appl. Phys. 118 43906
DOI : [10.1063/1.4927423](https://doi.org/10.1063/1.4927423)

-
41. Petit M, Hayakawa R, Wakayama Y, Le Thanh V and Michez L **2016** « *Mn₅Ge₃C_{0.6}/Ge(111) Schottky contacts tuned by an n-type ultra-shallow doping layer* » J. Phys. D. Appl. Phys. 49 355101
DOI : [10.1088/0022-3727/49/35/355101](https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/35/355101)
 42. Dutoit C, Dolocan V O, Kuzmin M, Michez L, Petit M, Thanh V Le, Pigeau B and Bertaina S **2016** « *Ferromagnetic resonance and magnetic damping in C-doped Mn₅Ge₃* » J. Phys. D. Appl. Phys. 49 4500
DOI : [10.1088/0022-3727/49/4/045001](https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/4/045001)
 43. Mahjoub M A, Monier G, Robert-Goumet C, Echabaane M, Reveret F, Chaudanson D, Petit M, Bideux L and Gruzza B **2016** « *Synthesis and Study of Stable and Size-Controlled ZnO-SiO₂ Quantum Dots : Application as Humidity Sensor* » J. Phys. Chem. C 120 11652–11662
DOI : [10.1021/acs.jpcc.6b00135](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b00135)

Enseignement :

1. Petit M, Michez L, Raimundo J-M, Dumas P **2016** « *Electrical and optical measurements of the bandgap energy of a light-emitting diode* » Physics Education 51 2 025003
DOI : [10.1088/0031-9120/51/2/025003](https://doi.org/10.1088/0031-9120/51/2/025003)
2. Petit M, Michez L, Raimundo J-M, Malinowski T, Dumas P **2016** « *An introduction to photocatalysis through methylene blue photodegradation* » Eur. J. Phys. 37 6 065808
DOI : [10.1088/0143-0807/37/6/065808](https://doi.org/10.1088/0143-0807/37/6/065808)

Résumé :

Ce mémoire en vue de l'obtention de l'Habilitation à Diriger des Recherches (HDR) expose une partie de mes travaux de recherche depuis 2006. Il est axé sur les surfaces et interfaces dans les matériaux pour la microélectronique. Ce thème, en guise de fil rouge, rassemble ainsi des études sur les semiconducteurs organiques de type n utilisés pour les transistors à effet de champ à base de films minces et sur un matériau possédant des atouts certains pour la spintronique : l'alliage Mn_5Ge_3 .

La première partie de ce manuscrit est dédiée aux semiconducteurs organiques. La croissance de films minces organiques des molécules PTCDI-8C et quaterrylène sur substrat SiO_2 est examinée en fonction de la fonctionnalisation ou non de la surface de SiO_2 par des molécules d'OTS. L'influence du choix du métal de contact drain-source sur les propriétés électriques des transistors à base de TTCDI-5C est analysée dans un chapitre sur l'interface métal/semiconducteurs organiques. Cette première partie se termine par l'interface semiconducteur/semiconducteur dans le cadre de dispositifs à fonctionnalités innovantes comme des FET pilotés par la lumière.

La deuxième partie du manuscrit est dévolue aux films minces de Mn_5Ge_3 sur $\text{Ge}(111)$. Mn_5Ge_3 est un alliage ferromagnétique à température ambiante dont la température de Curie peut être augmentée par ajout de carbone en position interstitielle octaédrique dans la maille. Une nouvelle méthode de croissance dite de co-dépôt à froid, par opposition au processus de croissance habituelle par épitaxie en phase solide, est décrite. Les propriétés structurales et magnétiques sont détaillées et valident cette nouvelle méthode, en montrant une amélioration de la qualité de l'interface $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}(111)$ en terme de profil d'interdiffusion, ainsi que des propriétés magnétiques, via une distribution plus homogène du carbone dans les films minces. Enfin dans le cadre d'une injection électrique de spin, les caractéristiques du contact Schottky $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x/\text{Ge}(111)$ font l'objet d'une analyse approfondie.

Abstract :

THIS dissertation for the « Habilitation à Diriger des Recherches (HDR) » presents some of my research activities since 2006. It is based on the surfaces and interfaces in the materials for microelectronics. This common theme gathers studies on organic type n semiconductors for organic thin film field effect transistors and on a manganese/germanium alloy for spintronics : Mn_5Ge_3 .

The first part of this manuscript deals with the organic semiconductors. The growth of thin films of PTCDI-8C and quaterrylene on SiO_2 substrates is studied as a function of the functionalization of the SiO_2 surface with OTS molecules. Regarding the metal/semiconductor interfaces, the influence of the metal for the drain and source contacts is discussed in the case of FET made of TTCDI-5C molecules. Then the interface engineering for improving optical switching in a diarylethene-channel transistor is analysed.

The second part of the manuscript is focused on the Mn_5Ge_3 thin films on $\text{Ge}(111)$ substrates for spintronic applications. Mn_5Ge_3 is a ferromagnetic compound with a close to room temperature transition. This Curie Temperature can be increased by incorporation of carbon atoms in the interstitial sites of the Mn_5Ge_3 lattice. We described a new growth process called low-temperature reactive deposition epitaxy. The structural and magnetic properties of the thin films grown with this method exhibit a better quality than the films grown by the commonly used solid phase epitaxy. The interdiffusion phenomenon is reduced at the $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}(111)$ interface and the magnetic properties are enhanced thanks to a better carbon homogeneity. Eventually the $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x/\text{Ge}(111)$ Schottky contact is characterised with the view to the electrical spin injection from Mn_5Ge_3 to Ge.