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

Matthieu PETIT

Habilitation à diriger des recherches

22/09/2017





Thèse LASMEA (IP)/UBP Nitruration InP		Post-doc NIMS, Tsukut \rightarrow s.c. organiqu	Post-docMCF $VIMS, Tsukuba$ $CINaM/Pol$ s.c. organiques \rightarrow Mn_Ge		cherch ech NIMS	Chercheur invité $NIMS$ (3mois)	
\rightarrow s.c. III	-V			5 3´ I		ı	
0		0		0		C	Signature MoU ZINaM/NIMS
2004	2005-2006	2006-2008	2008	2008-	2011-	2012	2013
			Post-do	C	Lecturer		
U F Rabelais Tours			ANR NEUR	OFET	USTH, Hand	bi	
YMnO ₃			Inst. Néel, Grenoble \rightarrow photocatalyse				
→ oxydes à propriétés remarquable, sol-gel		\rightarrow techno du Si, neurones et Si !					

Activités de recherche depuis sept. 2008

Croiss	ance et	proprié	tés de (N	/In,Ge)						
Mn_5Ge_3	par SPE									
						M	n Ge par I	RDE		
							5 3 par 1			
Nanofils	s de Co									
Gewin/	Ge						1.			
						FC	onctionnali	isation si	$\operatorname{urface} \operatorname{Mn}_{5} \operatorname{G}$	e_3
			Ge	contrai	$\mathbf{nt} \ / \ \mathbf{dop}$	é				
Semiconducteurs organiques										
OFET										
				OF	${ m ET}$ piloté	s par				
				lum	ière	1				
									OFET et	
									« lipides »	
2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	



HDR M PETIT, p 5

Principales collaborations, contrats associés



Équipe Y Wakayama ANR Sencei

Im2np

Équipe S Bertaina A*midex Spin-Ge







Équipe P Boucaud ANR GRAAL



Équipe M Jamet

I. Contexte

II. En bref : les interfaces dans les OFET

III.Surfaces et interfaces du système $Mn_5Ge_3/Ge(111)$: 1.l'interface $Mn_5Ge_3/Ge(111)$: élaboration et caractéristiques 2.les premières étapes vers la fonctionnalisation de la surface du film Mn_5Ge_3

Les 5 grandes tendances du marché de l'électronique (selon FEM*, 2015)



* www.weforum.org/agenda/2015/08/5-next-trends-in-electronics/

Électronique organique et spintronique

Deux évolutions parallèles jusqu'en 1999



Électronique organique et spintronique

Des problématiques générales communes



I. Contexte

II. En bref : les interfaces dans les OFET

III.Surfaces et interfaces du système $Mn_5Ge_3/Ge(111)$: 1.l'interface $Mn_5Ge_3/Ge(111)$: élaboration et caractéristiques 2.les premières étapes vers la fonctionnalisation de la surface du film Mn_5Ge_3

- Élaboration sous vide par cellule Knudsen « hot wall » et technique de masques
- Configuration grille en bas / contacts en haut (Bottom gate/top contacts)



Interface diélectrique / film semiconducteur organique : cruciale





Les premières MC conditionnent le transport des charges

Influence de la température du substrat sur la croissance des films minces PTCDI-8C (taille et forme des grains) \rightarrow donc sur la mobilité des porteurs



Influence de la nature du substrat : SiO₂ ou SAM OTS \rightarrow interaction film-substrat

- \succ sur le mode de croissance du film mince
- sur la qualité cristalline du film mince

${\bf Interface\ m\acute{e}tal\ /\ film\ semiconducteur\ organique\ :\ une\ interface\ complexe}$



- Choix métal : important pour injection porteurs \rightarrow film s.c.
- 1^{ere} approximation : $\Phi_{\rm m}$ et HOMO/LUMO suffisant pour prédiction

MAIS nombreux phénomènes en jeu :

- réactions chimiques métal/molécules organiques
- \succ diffusion métal \rightarrow film organique => séquence de fabrication
- dipôles interfaciaux
- > etc



Interface semiconducteur organique / matériaux organiques : vers des fonctionnalités innovantes



Conclusion concernant les OFET



Perspectives concernant les OFET

Orientation vers les capteurs, entrée de la biologie



ANR France-Japon A Charrier (CINaM) / Y Wakayama (NIMS)

- Une nouvelle interface !
- Une étape de fabrication originale (phase liquide) insérée dans le processus de fabrication de l'OFET

I. Contexte

II. En bref : les interfaces dans les OFET

III. Surfaces et interfaces du système $Mn_5Ge_3/Ge(111)$: 1.*l'interface* $Mn_5Ge_3/Ge(111)$: élaboration et caractéristiques 2.les premières étapes vers la fonctionnalisation de la surface du film Mn_5Ge_3 Travaux de recherche

Surfaces et interfaces du système $Mn_{_5}Ge_{_3}/Ge(111)$

Contexte : vers l'injection de spin dans Ge via une barrière Schottky

Injection via une barrière Schottky* :

- favoriser le courant tunnel
- résistance de contact pas trop élevée

Hauteur de la barrière Schottky (SBH) modérée

Largeur (w) de la zone de déplétion faible

Matériaux	Techniques de croissance	Ref.
Ni/Ge/ <i>n</i> -AlGaAs	Ge/AlGaAs par MBE Ni/Ge par électrodépôt	Appl. Phys. Lett. 97 162104 (2010)
${\rm Fe}_{_3}{ m Si/implantée}$ P $n^+-{ m Ge}$	MBE	TSF 557 382-385 (2014)
$\mathrm{Mn}_{_{5}}\mathrm{Ge}_{_{3}}/\mathrm{As}\ n$ doped Ge	MBE (SPE)	Phys Rev B 90 205213 (2014)
CoFeAl/P n doped Ge	MBE	Appl. Phys. Exp. 10 093001 (2017)

Le couple $Mn_{_5}Ge_{_3}(0001)/Ge(111)$

Ge?

- compatible avec Si
- mobilité des porteurs de charge importante
- longueur de diffusion des spins > Si ($\lambda_{Ge} \approx 400\text{-}600 \text{ nm}, \lambda_{Si} \approx 200 \text{ nm} @ RT$

$Mn_5Ge_3?$

- épitaxie sur Ge(111)
- comportement métallique
- ferromagnétique : $T_{_{\rm C}}=296$ K, jusqu'à 425 K dans $\rm Mn_{_5}Ge_{_3}C_{_{0.6}}$

Objectif?

démontrer l'injection de spin de Mn_5Ge_3 dans Ge(111) à travers la barrière Schottky





Mn_Ge_C

Méthodes de croissance et qualité de l'interface $Mn_{_5}Ge_{_3}C_{_x}(0001)/Ge(111)$

Méthode développée au CINaM : épitaxie par dépôt réactif (RDE), à froid $(RT)^{Ge(111)}$



- Objectifs : supprimer la dernière étape de recuit de formation de $Mn_5Ge_3C_x$
- pour éviter la diffusion
- > pour pouvoir envisager, dans les étapes précédentes, l'ingénierie d'interface Mn₅Ge₃C_x/Ge → optimisation de la barrière Schottky



Travaux de recherche

Surfaces et interfaces du système $Mn_{_5}Ge_{_3}/Ge(111)$

Méthodes de croissance et qualité de l'interface $Mn_{_5}Ge_{_3}C_{_v}(0001)/Ge(111)$

Méthode développée au CINaM : les premiers stades de la croissance



Aspect structural de l'interface

Suivi RHEED pendant la croissance du film Mn₅Ge₃







Cette fine couche ne sera pas ultérieurement perturbée par le dépôt de ${\rm Mn}_5{\rm Ge}_3{\rm C}_{\rm x},$ grâce à la RDE @RT

 \rightarrow Dopage n par le phosphore.

En MBE, utilisation d'une cellule d'évaporation de GaP



$$\label{eq:P2} \begin{split} \mathbf{P}_{_2} / \mathbf{P}_{_4} &= 150 \\ \text{Faible flux parasite de Ga} : \mathbf{P} / \text{Ga} > 10^5 \end{split}$$

 \rightarrow Apport des travaux antérieurs de l'équipe : l'ANR GRAAL Laser de la colonne IV basé sur le germanium dopé n contraint en tension

Surfaces et interfaces du système $Mn_{_5}Ge_{_3}/Ge(111)$

Digression : le GRAAL en un transparent

Démontrer la faisabilité d'un laser à base de germanium

 \rightarrow la structure de bande du Ge s'y prête... presque... Qu'est-il possible de faire ?









```
HDR M PETIT, p 26
```

Surfaces et interfaces du système $Mn_{_5}Ge_{_3}/Ge(111)$

Méthode RDE : modification du contact Schottky $Mn_5Ge_3C_{0.6}/Ge$

Étude plus approfondie du contact Schottky : mécanismes de conduction ?



Mécanisme TE dominant

* Tung, PRB 45 13509 (1992)



I. Contexte

II. En bref : les interfaces dans les OFET

III. Surfaces et interfaces du système $Mn_5Ge_3/Ge(111)$: 1.l'interface $Mn_5Ge_3/Ge(111)$: élaboration et caractéristiques 2.les premières étapes vers la fonctionnalisation de la surface du film Mn_5Ge_3 Surfaces et interfaces du système $Mn_{_5}Ge_{_3}/Ge(111)$

Mn_Ge_C

Ge(111)

Les premières étapes vers la fonctionnalisation de la surface du film Mn₅Ge₃

Rapprocher les matériaux organiques et Mn₅Ge₃

\rightarrow Travaux exploratoires sur Mn₅Ge₃

- $\,$ > stabilité de la surface de $\rm Mn_5Ge_3$ à l'air et sous quelques solvants communs
- $\,>\,$ démonstration de la possibilité de greffage de molécules sur la surface de ${\rm Mn}_{_5}{\rm Ge}_{_3}$ (applications capteurs potentielles, passivation de surface, etc)







HDR M PETIT, p 30

*Schmeisser & al, Surf. Sc. 172, 455-465 (1986)

Mn_Ge_C

Ge(111)

Surfaces et interfaces du système $Mn_{_5}Ge_{_3}/Ge(111)$

Stabilité de la surface de $Mn_{_5}Ge_{_3}$ aux solvants « communs » : étude XPS

Lavage à l'éthanol et l'acétone

 $Ge_{_{3d}}$: solvants et état d'oxydation de la surface de $Mn_{_5}Ge_{_3}$





Travaux de rechercheSurfaces et interfaces du système $Mn_5Ge_3/Ge(111)$

Greffage de la surface de $Mn_{_5}Ge_{_3}$ avec des SAM de thiols*

Dépôt d'une SAM d'octanethiol (OT) à partir d'une solution d'OT dans l'éthanol. \rightarrow Effet de la concentration d'OT et du temps d'immersion de Mn₅Ge₃ dans la solution



 $\frac{Mn_5Ge_3C_x}{Ge(111)}$

Conclusion concernant les surfaces et interfaces dans $Mn_{_5}Ge_{_3}/Ge(111)$



Objectif : maîtriser l'interface en vue de démontrer l'injection de spin via la barrière Schottky $Mn_5Ge_3/Ge(111)$

 \rightarrow mise au point d'une méthode de croissance propre à l'équipe : le dépôt réactif à froid de Mn, Ge et C

- bonne qualité cristalline
- > profil SIMS de diffusion de Mn dans Ge plus abrupte à l'interface
- corroboré par les mesures électriques des diodes Scottky

 \rightarrow essais d'optimisation de la barrière Schottky par l'emploi de couches interfaciales de Ge fortement dopées et fines

- SBH diminue
- * w diminue
- > distribution spatiale gaussienne des SBH
- > à première vue, mécanisme de conduction TFE favorisé



Objectif : travaux exploratoires en vue d'une fonctionnalisation de la surface de Mn_5Ge_3

- \rightarrow « vieillissement » de la surface de Mn_5Ge_3 exposée à l'air libre/solvants
- \rightarrow première démonstration de la fonctionnalisation de la surface par des monocouches auto-assemblées d'octanethiol.

Surfaces et interfaces du système $Mn_{_5}Ge_{_3}/Ge(111)$

Perspectives concernant les surfaces et interfaces dans $Mn_5Ge_3/Ge(111)$



Poursuivre l'optimisation de la barrière Schottky :

- \succ Traitement soufre de Ge \rightarrow stage de H Ichou mars-juillet 2017
- > augmenter la valeur du dopage actif de la couche fine fortement dopée
- viilisation d'une superposition de couches fines fortement dopées
- > emploi d'un gradient de concentration de dopants
- \succ utilisation d'un co-dopage P et Sb



Approfondir l'étude du comportement de la surface de Mn_5Ge_3 sous les solvants et la fonctionnalisation par SAM Dépôt sous vide de matériaux organiques sur la surface de Mn_5Ge_3 , notamment des semiconducteurs...

 \rightarrow développement d'un bâtit UHV dédié, si possible connecté à la MBE existante.

 \rightarrow « fusionner » les deux thé matiques !



S'extraire du « tout » ultra-vide **et** réduire le grand écart enseignement-recherche : \rightarrow orientation vers les dépôts par voie sol-gel (réacteur à Polytech)

 \rightarrow augmenter la valorisation des TPs et projets du Dpt « Matériaux » de Polytech Marseille en terme « recherche »

Processus dors et déjà enclenché : 2 publications relatives aux TP parues

- → Petit & al, Phys. Ed. 51, 025003 (2016)
- → Petit & al, Eur. J. Phys. 37, 065808 (2016)

Lisa Michez

Fred Bedu, Damien Chaudanson, Cyril Coudreau, Minh Tuan Dau, Vasile Heresanu, Sébastien Lavandier, Serge Nitsche, Igor Ozerov, Alain Ranguis, Mohammad El Zrir (CINaM-CNRS, Marseille)

 \rightarrow formation, TEM, AFM, lithographie, support technique, etc

Matthieu Jamet (CEA, Grenoble, France) \rightarrow SQUID

Guillaume Monier, Christine Robert-Goumet (Institut Pascal, Clermont Auvergne Université) $\rightarrow \mathrm{XPS}$

Sylvain Bertaina, Charles-Emmanuel Dutoit, Voicu Dolocan (IM2NP, Marseille)

 \rightarrow caractérisations magnétiques et leurs analyses

Rachid Daineche (IM2NP, Marseille) \rightarrow SIMS

Ryoma Hayakawa, Yutaka Wakayama (NIMS, Tsukuba)

 \rightarrow mesures électriques en températures

Merci pour votre attention !