



HAL
open science

Croissance et caractérisation de nanostructures de Ge et Si déposées sur des substrats d'oxyde cristallin à forte permittivité LaA1O3

Hussein Mortada

► **To cite this version:**

Hussein Mortada. Croissance et caractérisation de nanostructures de Ge et Si déposées sur des substrats d'oxyde cristallin à forte permittivité LaA1O3. Autre [cond-mat.other]. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2009. Français. NNT : 2009MULH3180 . tel-00584121

HAL Id: tel-00584121

<https://theses.hal.science/tel-00584121>

Submitted on 7 Apr 2011

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.

Université de Haute Alsace

Thèse

Présentée par

Hussein MORTADA

en vue d'obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Haute Alsace

Discipline : *Physique*

Croissance et caractérisation de nanostructures de Ge et Si déposées sur des substrats d'oxyde cristallin à forte permittivité LaAlO_3

Thèse soutenue le 29 octobre 2009 devant la commission d'examen composée de :

Thierry Angot	Professeur (UP Marseille)	<i>rapporteur</i>
André Barski	Chercheur au CEA (Grenoble)	<i>rapporteur</i>
Aziz Dinia	Professeur (UDS Strasbourg)	<i>examineur</i>
Tayssir Hamieh	Professeur (UL Liban)	<i>Président du jury</i>
Jean-Luc Bischoff	Professeur (UHA Mulhouse)	<i>directeur de thèse</i>
Mickael Derivaz	MCF (UHA Mulhouse)	<i>co-directeur</i>

*A mes Parents
A Sandrine*

*« Quel que soit le chemin où va l'homme, ses pas ne
sont
jamais qu'à la dimension de ses pieds »
Al-Moutanabbi (Jean-Jacques Schmidt Maxi
proverbes
arabes Edition Marabout)*

Remerciement

Ce travail a été effectué dans le cadre de l'école doctorale Jean-Henri LAMBERT au Laboratoire de Physique et de Spectroscopie Electronique (LPSE, UMR CNRS 7014) qui fait partie de l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, (LRC CNRS 7228 UHA) depuis sa création le 1^{er} janvier 2009. Mes remerciements s'adressent à Monsieur Carmelo Pirri, directeur du laboratoire (LPSE) de m'avoir permis de réaliser ce travail.

Avant tout, je tiens à remercier les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse. Je tiens à exprimer ma sincère reconnaissance à Messieurs Thierry Angot, professeur à l'université de Provence à Marseille et à André Barski, chercheur au CEA Grenoble pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse et pour leurs remarques pertinentes vis à vis du manuscrit. J'adresse également tous mes remerciements à Monsieur Tayssir Hamieh, doyen de la faculté d'agronomie à l'université libanaise de Beyrouth, pour avoir présidé le Jury de thèse. Je remercie vivement Monsieur Aziz Dinia, professeur à l'université de Strasbourg, et Monsieur Mickaël Derivaz, maître de conférence à l'université de Haute Alsace, pour leur participation au jury de thèse.

Toute ma reconnaissance va en premier lieu à Jean-Luc Bischoff, directeur de thèse et responsable du groupe "MBE semi-conducteur isolant" dans lequel j'ai réalisé ce travail. Je le remercie sincèrement pour tout ce qu'il m'a apporté, tant sur le plan humain que scientifique, et pour m'avoir encouragé lors de la réalisation de ce travail. La confiance et le respect qu'il porte envers ses thésards font de lui un directeur de thèse hors pair. Je tiens également à exprimer ma profonde reconnaissance aux membres de l'équipe Didier Dentel et Mickaël Derivaz, pour leur optimisme encourageant lors des discussions des résultats, mais aussi pour leur aide et leur soutien. Ils ont toujours su ménager une ambiance de travail dynamique mais décontractée, m'accordant une grande autonomie de gestion des travaux réalisés tout en étant très présents pour m'aider ou me corriger.

J'ai une pensée toute particulière pour Mickaël avec qui j'ai partagé mon bureau et qui m'a encadré au cours de mon monitorat. Au delà du travail, j'ai découvert plus qu'un collègue de travail, un véritable ami. Pour tout cela, je lui suis très reconnaissant.

Je remercie également l'ensemble des personnes avec qui j'ai eu l'occasion de collaborer au cours de cette thèse. Je pense notamment à Corinne Ulhaq-Bouillet et Reda Moubah de l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg pour les caractérisations TEM de mes échantillons mais également à Didier Sebilleau de l'Institut de Physique de Rennes pour les simulations des spectres XPD.

J'adresse mes remerciements à Messieurs Frédéric Simon, Alan Le-Floch et Alban Florentin, qui ont su assurer le bon fonctionnement de mon ordinateur à coups de nombreuses réinstallations ; je les remercie pour le temps et l'engagement qu'ils ont pu me consacrer. Je n'oublierai pas Emmanuelle Denys, notre maître es-soudure et chef du Brb-Q. Qu'il trouve ici une marque sincère de l'affection que j'éprouve pour lui.

Il serait trop long de remercier individuellement toutes les personnes du laboratoire, sans en oublier, je vous remercie donc tous de façon collective pour la bonne ambiance que vous avez assuré durant ces années.

Je ne pourrais finir ces remerciements sans avoir une pensée pour Sandrine qui a cru en moi et m'a encouragé tout au long de ce travail. Pour la motivation et le soutien que tu m'as apportés pendant toute cette période et plus particulièrement lors de la rédaction, je t'adresse mes sincères remerciements. Je dois bien reconnaître que la tâche n'a pas été facile tous les jours, j'espère que tu es maintenant prête pour me supporter de longues années !!!

Finalement, je remercie affectueusement mes parents de m'avoir permis de réaliser ma scolarité dans les meilleures conditions malgré les difficultés. Je tiens à vous témoigner toute ma reconnaissance et mon amour en vous dédiant ce manuscrit qui n'aurait pu voir le jour sans l'espoir et la confiance que vous m'avez toujours accordés. Que Dieu soit toujours à vos côtés. Mes remerciements vont également à mes sœurs, à mes frères et à mes amis qui ont été présents durant ces trois années malgré la distance.

Sommaire

Sommaire

Introduction générale

Chapitre I : Contexte et motivation	6
Introduction	8
I.1. Les structures MOS et la miniaturisation	9
I.1.1. Le transistor MOSFET	9
I.1.2. La loi de Moore & l'ITRS	11
I.2. Vers l'intégration de nouveaux matériaux	12
I.2.1. La problématique liée à l'oxyde de grille SiO ₂	12
I.2.2. Les oxydes high-K : la solution	13
I.2.3. Critères de sélection de LaAlO ₃	15
I.2.4. Mémoires non volatiles - Motivation du travail	16
I.3. Etat de l'art des systèmes Si ou Ge/LaAlO ₃	19
I.3.1. Les interfaces Si/LaAlO ₃ (001) et LaAlO ₃ /Si(001)	19
I.3.2. Croissance de Ge sur l'oxyde LaAlO ₃ (001)	20
Conclusion	21
Chapitre II : Généralités sur les techniques expérimentales et d'analyse	22
Introduction	24
II.1. Les substrats utilisés - Problème d'effet de charge	25
II.2. Quelques aspects de la croissance des couches minces	25
II.2.1. Les différents modes de croissance	25
II.2.2. Epitaxie, reconstruction et relaxation	27
II.3. Le dispositif expérimental	27
II.3.1. Description du bâti ultravide	27
II.3.2. Pourquoi l'ultravide ?	29
II.3.3. Obtention de l'ultravide	30
II.3.4. Porte-échantillon et manipulateur	31
II.4. Les techniques de dépôt et de contrôle	33
II.4.1. L'épitaxie par jets moléculaires	33
II.4.2. Les moyens d'évaporation	33
II.4.2.a. Les canons à évaporation de Si et de Ge	34
II.4.2.b. Les cellules d'évaporation à bombardement électronique	35
II.4.3. La microbalance à quartz	36
II.5. Les techniques d'analyse in-situ	38
II.5.1. La diffraction d'électrons	38
II.5.1.a. Rappel sur les réseaux réel et réciproque	38
II.5.1.b. Les théories géométrique de diffraction - Conditions de Bragg et de Laue	39
II.5.2. La diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante	42
II.5.2.a. Principe et intérêt	42
II.5.2.b. Obtention d'un cliché de diffraction RHEED	44
II.5.2.c. Informations obtenues par la technique RHEED	46
II.5.3. Diffraction d'électrons lents	47
II.5.3.a. Principe	47
II.5.3.b. Obtention d'un cliché de diffraction LEED	48
II.5.3.c. Informations obtenues par la technique LEED	50
II.5.4. Les techniques d'analyses par photoémission X	50
II.5.4.1. Spectroscopie de photoélectrons X	50
II.5.4.1.a. Principe et intérêt	50
II.5.4.1.b. Aspects énergétiques	53

Sommaire

II.5.4.1.c. Informations obtenues par XPS	55
II.5.4.2. Diffraction de photoélectrons X	55
II.5.4.2.a. Principes et éléments de base	55
II.5.4.2.b. Modèle de diffusion simple par un groupe d'atomes	58
II.5.4.2.c. Applications de l'XPD	60
II.6. Les techniques d'analyse ex-situ	61
II.6.1. Le microscope à force atomique (AFM)	61
II.6.1.a. Principe	62
II.6.1.b. Différents modes de fonctionnement	63
II.6.2. La microscope électronique à transmission (TEM)	64
Conclusion	66
Chapitre III : Préparation et caractérisation des substrats LaAlO₃(001) et LaAlO₃(110)	68
Introduction	70
III.1. Rappel cristallographique de LaAlO ₃	71
III.2. Analyse par XPS des substrats massifs LaAlO ₃	72
III.3. Nettoyage de la surface du substrat LaAlO ₃	74
III.4. Caractérisation du substrat LaAlO ₃ (001) par RHEED, LEED et AFM	78
III.4.1. Diagrammes de diffraction d'électrons RHEED et LEED	78
III.4.2. Terminaison et reconstruction de la surface LaAlO ₃ (001)-c(2x2)	81
III.4.3. Etude de la morphologie de surface par AFM	84
III.5. Caractérisation du substrat LaAlO ₃ (001) par XPD	86
III.5.1. Informations préliminaires	86
III.5.2. Calcul des facteurs de diffusion	86
III.6. Etude structurale par XPD de LaAlO ₃ (001)	87
III.6.1. Analyse XPD des plans (100) du substrat LaAlO ₃ (001)	87
III.6.1.a. Représentation théoriques des plans (100)	87
III.6.1.b. Courbes XPD expérimentales des plans (100)	90
III.6.2. Analyse XPD des plans (1-10) du substrat LaAlO ₃ (001)	92
III.6.2.a. Représentation théoriques des plans (1-10)	92
III.6.2.b. Courbes expérimentales XPD dans le plan (1-10)	94
III.7. Caractérisation du substrat LaAlO ₃ (110) par RHEED, LEED et AFM	96
III.7.1. Caractérisation par RHEED et LEED du substrat LaAlO ₃ (110)	97
III.7.2. Etude de la morphologie de la surface LaAlO ₃ (110) par AFM	100
III.8. Caractérisation du substrat LaAlO ₃ (110) par XPD	101
III.8.1. Analyse XPD des plans (001) du substrat LaAlO ₃ (110)	101
III.8.1.a. Représentation théorique des plans (001)	101
III.8.1.b. Courbes XPD expérimentales dans le plan (001)	104
III.8.2. Analyse XPD des plans (1-10) du substrat LaAlO ₃ (110)	105
III.8.2.a. Représentation théoriques des plans (1-10)	105
III.8.2.b. Courbes XPD expérimentales des plans (1-10)	107
III.8.3. Analyse XPD des plans (1-12) du substrat LaAlO ₃ (110)	109
III.8.3.a. Représentation théorique des plans (1-12)	109
III.8.3.b. Courbes XPD expérimentales des plans (1-12)	111
Conclusion	113

<u>Chapitre IV : Croissance de silicium sur des substrats de LaAlO₃(001)</u>	116
Introduction	118
IV.1. Misfit entre Si(001) et LaAlO ₃ (001)	119
IV.2. Dépôt de silicium à température ambiante	121
IV.2.1. Analyse par RHEED et AFM	121
IV.2.2. Analyse par XPS	124
IV.2.2.a. Informations préliminaires	124
IV.2.2.b. Problème de l'effet de charge en XPS	126
IV.2.2.c. Oxydation native du Si	130
IV.2.3. Conclusion	131
IV.3. Croissance de silicium sur LaAlO ₃ (001) à haute température	132
IV.3.1. Croissance à 700°C en fonction de l'épaisseur de Si	133
IV.3.1.a. Mode de croissance de type Volmer-Weber	133
IV.3.1.b. Composition chimique des îlots	136
IV.3.2. Détermination de la relation d'épitaxie par RHEED, XPD et TEM	139
IV.3.2.a. Détermination de la relation d'épitaxie par RHEED	139
IV.3.2.b. Détermination de la relation d'épitaxie et du mode de croissance du Si par XPD	141
IV.3.2.c. Les îlots de Si visualisés par TEM à haute résolution	144
III.3.2.d. Recuit d'un dépôt de Si réalisé à 700°C	146
IV.3.3. Conclusion silicium déposé sur LaAlO ₃ (001) à haute température	146
IV.4. Recuit de cristallisation d'une couche de Si déposé à TA	147
IV.4.1. Analyse de la morphologie par RHEED et AFM	147
IV.4.2. Analyse par XPS	151
IV.4.2.a. Evolution de l'intensité des pics en fonction du recuit	151
IV.4.2.b. Analyse XPS d'un recuit à 550°C	152
IV.4.2.c. Analyse XPS d'un recuit à 800°C	156
IV.4.3. Relation d'épitaxie du Si par RHEED et XPD	158
IV.4.4. Conclusion	160
Conclusion	161
<u>Chapitre V : Croissance de germanium sur LaAlO₃(001)</u>	164
Introduction	166
V.1. Dépôt de Ge sur LaAlO ₃ (001) à température ambiante	167
V.1.1. Analyses par RHEED et AFM	167
V.1.2. Analyses par XPS de la couche amorphe de Ge	169
V.2. Recuit du dépôt de 10 mc de Ge déposé à TA	173
V.2.1. Analyses par RHEED et AFM	173
V.2.2. Analyses par XPS du recuit de la couche amorphe de Ge	177
V.3 : Dépôt de germanium sur LaAlO ₃ (001) à haute température	183
V.3.1. Etude par RHEED et AFM	183
V.3.2. Analyse par photoémission X du Ge déposé sur LaAlO ₃ (001) à 600°C	186
Conclusion	189
<u>Conclusion générale</u>	190
<u>Références bibliographiques</u>	198
<u>Annexe</u>	212

Introduction générale

Introduction générale

Les composants utilisés en microélectronique sont basés sur l'empilement de différents matériaux. La tendance à la miniaturisation entraîne une réduction de la dimension des couches à l'échelle du nanomètre dont les applications ont donné naissance à la nanoélectronique, un des domaines des nanotechnologies actuellement en pleine expansion. L'intérêt scientifique est doublé d'un impact économique énorme. Les propriétés de ces composants sont souvent liées à la qualité des interfaces dont l'importance est de plus en plus grande au fur et à mesure que la taille des objets diminue.

Les mémoires flash non volatiles, qui ont motivé ce travail, répondent à un besoin croissant de capacité de stockage d'information. Ce besoin est dicté par les attentes technologiques d'un vaste public utilisateur d'ordinateurs, de téléphones portables, de clés USB ... Les mémoires sont constituées de nanocristaux semiconducteurs insérés dans une matrice isolante. Leur fabrication nécessite la croissance d'hétérostructures de type "isolant/semiconducteur/isolant/Si(001)" pour les intégrer à la technologie silicium.

La silice SiO_2 , traditionnellement utilisée comme isolant, est progressivement remplacée par des diélectriques à forte permittivité, dits high k, pour éviter des courants de fuite. L'aluminate de lanthane LaAlO_3 (LAO) est apparu comme un candidat potentiel. Comme il existe à l'état cristallin, il peut être intégré dans des hétérostructures monolithiques cristallines. En couche mince sur SrTiO_3 , un gaz d'électrons 2D est localisé à l'interface qui possède des propriétés supraconductrices à basse température [Ohtomo 04][Thiel 06][Reyren 07]. La croissance de LAO sur Si(001) a été étudiée dans le but de remplacer la silice comme isolant de grille dans les transistors MOS [Park 03][Lu 04][Xiang 04][Sivasubramani 05][Gaillard 05][Xiang 06][El-Kazzi 07][Mi 07][Suzuki 09]. Le silicium et le germanium sont des matériaux semiconducteurs (SC) dont les décrochements de bandes d'énergie (band offsets) supérieurs à 2 eV par rapport au LAO sont compatibles avec le stockage de charges dans les mémoires flash non volatiles. Les différentes étapes pour la réalisation d'hétérostructures "LAO/Si (ou Ge)/LAO/Si(001)" nécessaires à la fabrication des mémoires sont loin d'être connues.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié la croissance de Si et de Ge sur des substrats massifs LAO(001) pour déterminer les conditions d'épitaxie. Le travail a été réalisé dans le groupe "MBE semiconducteur isolant" au Laboratoire de Physique et de Spectroscopie Electronique (UMR CNRS 7014) qui a intégré l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M, LRC CNRS UHA 7228) lors de sa création le 1 janvier 2009. Les dépôts ont été réalisés par épitaxie par jets moléculaires, plus souvent appelée par

son acronyme anglais MBE (Molecular Beam Epitaxy). C'est une technique particulièrement adaptée au contrôle des croissances dans le domaine de la monocouche. Le groupe a une solide expérience dans la croissance par MBE de nanostructures construites à partir d'éléments de la colonne IV : C, Si et Ge. Plusieurs thèses ont été soutenues durant la dernière décennie sur la croissance de boîtes quantiques de Ge sur des substrats de Si(001) (Didier Dentel, 1999), de Si(001) modifié (Mathieu Stoffel, 2001) et de SiC(0001) (Kamel Aït-Mansour, 2004). Quelques années auparavant, le groupe avait étudié l'oxydation, la nitruration et l'oxynitruration du Si(001) par l'interaction de divers gaz (O_2 , NH_3 , NO_2 , ...). Ces études ont montré l'importance des phénomènes de surface (rôle de la contrainte, diffusions de surface, ...) sur la croissance des hétérostructures.

En 2006, dans le cadre d'une conversion thématique le groupe a décidé de réorienter sa thématique de recherche vers la croissance par MBE d'hétérostructures à partir de Si et de Ge mais en incluant les oxydes cristallins et plus particulièrement LAO. Nous avons donc étudié les possibilités d'épitaxie du Si et du Ge, de structure diamant, sur des substrats LAO(001) dont la structure cristallographique est de type pérovskite (quasi cubique). Elles sont très mal connues, surtout concernant le Ge. Le groupe dispose d'un bâti ultravide doté, outre les techniques de préparation par MBE, d'un ensemble de techniques d'analyse de surface *in-situ* telles que le RHEED (Reflection High-Energy Electron Diffraction), le LEED (Low Energy Electron Diffraction), l'XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) et l'XPD (X-ray Photoelectron Diffraction). Elles sont complétées par deux techniques d'analyse *ex-situ*, la microscopie AFM (Atomic Force Microscopy) qui est aussi une technique de surface, et la microscopie TEM (Transmission Electron Microscopy) à haute résolution. Ce panel de techniques complémentaires permet l'examen des propriétés physico-chimique et structurale des dépôts.

Des simulations des pouvoirs de diffusion du La, de l'Al et de l'O, utiles pour l'interprétation des diagrammes XPD, ont été réalisées par Didier Sébilleau de l'Institut de Physique de Rennes (UMR UR-CNRS 6251) alors que l'analyse par TEM a été réalisée à l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg (UMR UDS-CNRS 7504) dans le cadre d'une collaboration avec Jacques Werckmann et Corinne Uhlaq-Bouillet.

La thèse est organisée en cinq chapitres. Le **chapitre I** présente les motivations qui ont guidées ce sujet, notamment la justification d'intégrer des matériaux high k dans la

filrière silicium, l'intérêt du LAO et finalement l'état de l'art sur les interfaces Si (ou Ge)/LAO et LAO/Si(ou Ge).

Le **chapitre II** présente des généralités sur le système étudié puis une description de l'ensemble des moyens nécessaires à la réalisation puis à l'analyse des structures. Il concerne tout d'abord le bâti ultravide dans lequel sont intégrées les techniques de dépôt des couches par MBE et d'analyse in-situ (RHEED, LEED, XPS, XPD) puis ex-situ (TEM). Le principe de fonctionnement et les informations essentielles apportées par chaque technique d'analyse sont présentés.

Le **chapitre III** contient des informations sur la structure pérovskite du LAO et sa caractérisation par photoémission. Ensuite, nous indiquons le mode de nettoyage des substrats qui conduit à des reconstructions de surface reproductibles pour les surfaces LAO(001) et (110). Chacune des 2 surfaces sera caractérisée par diffraction de photoélectrons X pour les plans de faibles indices. Les diagrammes XPD seront analysés en relation avec l'environnement cristallographique propre à chaque atome émetteur.

Le **chapitre IV** présente les résultats obtenus sur la croissance du Si sur LAO(001). Tout d'abord nous sensibilisons le lecteur au problème de l'effet de charge auquel nous avons été confrontés lors de l'analyse par XPS de substrats LAO isolants. Deux types de croissance du Si ont été abordés. Tout d'abord le dépôt à haute température puis le dépôt à température ambiante suivie d'une série de recuits.

Le **chapitre V** est consacré à la croissance du Ge sur LAO(001). Comme pour le Si, des dépôts de Ge ont été réalisés à température ambiante suivis de recuits, d'autres ont été effectués à haute température

Les résultats obtenus sont résumés dans la conclusion générale. Finalement, le document se termine par une partie annexe contenant des données numériques sur la cristallographie des différents plans LAO analysés par XPD.

Introduction générale

Chapitre I

Contexte et motivation

Chapitre 1 : Contexte et motivations

Introduction

Actuellement, il existe un besoin croissant de produits à base de mémoires dans les marchés mondiaux tirés par des applications (clé USB, appareils photo, caméscopes numériques, mémoire informatique, ...) qui nécessitent des capacités de stockage de plus en plus importantes. Ce besoin exige une miniaturisation de la taille des composants vers l'échelle nanométrique qui elle-même exige de reconsidérer les stratégies de développement actuelles. Si les performances des composants ont été nettement améliorées grâce à la miniaturisation, c'est aussi dues à l'utilisation de nouveaux matériaux. C'est le cas pour les diélectriques high k dans les transistors à effet de champ MOSFET (Metal-Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) qui se substituent à la silice, oxyde de grille traditionnellement utilisé. Ces améliorations technologiques ont permis de développer de nouveaux composants comme les mémoires flash non volatiles basés sur la technologie MOS.

Dans ce chapitre, nous allons inscrire le sujet de la thèse dans un cadre plus général lié à la miniaturisation des composants en microélectronique et à la recherche de nouveaux matériaux qui en découlent. Parmi eux, les oxydes high k ont connu un vif intérêt au début des années 2000 avec la nécessité de remplacer la silice (SiO_2) dans les transistors MOSFET qui est le composant électronique actif fondamental dans les circuits intégrés. Dans un premier temps, nous rappellerons le principe du transistor MOSFET, son mode de fonctionnement, et les impératifs imposés par la miniaturisation notamment pour la substitution de la silice par un diélectrique high k. Puis, nous parlerons de l'aluminate de lanthane LaAlO_3 (LAO), oxyde à forte permittivité, et de sa potentialité pour remplacer la silice. Enfin, nous fixerons l'objectif de cette thèse qui concerne plus particulièrement la croissance de nanostructures de Si et de Ge sur un substrat cristallin de LAO(001). Les connaissances fondamentales de cette étude pourront être utilisées pour la croissance ultérieure de semiconducteurs (Si ou Ge) sur des couches minces de LAO/Si(001) susceptibles d'être utilisées en aval dans les mémoires flash non volatiles.

I.1. Les structures MOS et la miniaturisation

I.1.1. Le transistor MOSFET

Le transistor MOSFET est utilisé pour stabiliser une tension, moduler un signal ainsi que pour de nombreuses autres utilisations dans le monde de la microélectronique. Il est représenté schématiquement sur la figure I.1 ci-dessous [Sungauer 09].

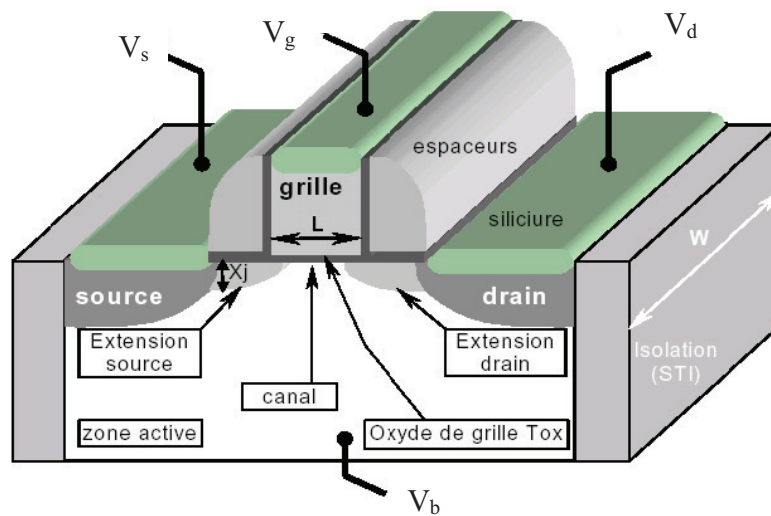


Figure I.1 : Schéma d'un transistor MOSFET.

Le transistor est constitué de l'assemblage de 3 modules.

- la *grille*, dont l'électrode commande le transistor, de largeur L
- le *canal*, constitué de la zone du substrat (couche semiconductrice monocristalline) située sous la grille dans laquelle va se faire la conduction
- la *source* et le *drain* qui constituent le module de jonction.

La grille est isolée du canal de conduction (silicium monocristallin) par la silice dont l'épaisseur est notée T_{ox} qui est donnée par la formule (I.1).

$$T_{ox} = \frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_0}{C_{ox}} \quad (I.1)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide ($8.85 \cdot 10^{-12}$ F. m⁻¹).

ϵ_r est la constante diélectrique relative de la silice.

C_{ox} est la capacité surfacique du transistor MOS.

Le principe de fonctionnement d'un transistor MOSFET repose sur la modulation d'une façon électrostatique de la densité de charges mobiles dans le canal de conduction (couche semi-conductrice) par le biais d'un champ électrique qui lui est appliqué perpendiculairement. La création des porteurs de charge par effet de champ est régie par la polarisation (V_g) de la grille à travers la couche isolante (diélectrique de grille).

Le développement actuel de l'industrie fabriquant des dispositifs à base de semi-conducteurs dépend de sa capacité à miniaturiser les transistors comme cela est représenté par le cycle de la figure I.2. En effet, la miniaturisation conduit à une augmentation de la densité de transistors permettant simultanément de réduire les couts de fabrications et d'améliorer leurs performances. Parmi ces performances, on peut mentionner :

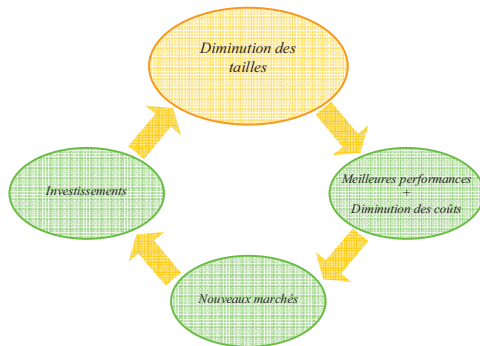


Figure. 1.2 : Cycle de croissance des industries fabricants des dispositifs à base des semi-conducteurs.

- le temps de passage de l'état "off" à l'état "on" qui est proportionnel à la longueur du canal (dans l'hypothèse où la mobilité des porteurs est constante). La rapidité de transmission de l'information dans un circuit intégré étant limitée par la vitesse de l'impulsion électrique, elle sera donc accrue par la réduction les distances géométriques.

- la réduction de la consommation de puissance électrique ce qui permettra d'augmenter l'autonomie des appareils

électroniques les utilisant (téléphone et ordinateur mobile par exemple) mais également leur fiabilité et leur longévité. Ces améliorations ont ainsi ouvert la voie à de nouveaux marchés, notamment dans le secteur des appareils électroniques portables, dont les bénéfices servent en grande partie à accroître les capacités de production (300 mm) mais également aux départements de R&D pour le développement des futures générations de transistors.

1.1.2. La loi de Moore & l'ITRS

En 1965, Gordon Moore, ingénieur de Fairchild Semiconductor, a proposé une loi empirique qui prévoit les progrès technologiques au cours des années pour la fabrication des circuits intégrés [Moore 65]. Cette loi, appelée "loi de Moore", prédit le doublement de la densité des transistors tous les 18 mois, figure I.3. Cette croissance "ultra-rapide" a permis une réduction rapide des coûts de fabrication et a ainsi permis de démocratiser les produits électroniques dans la vie de tous les jours (figure I.2).

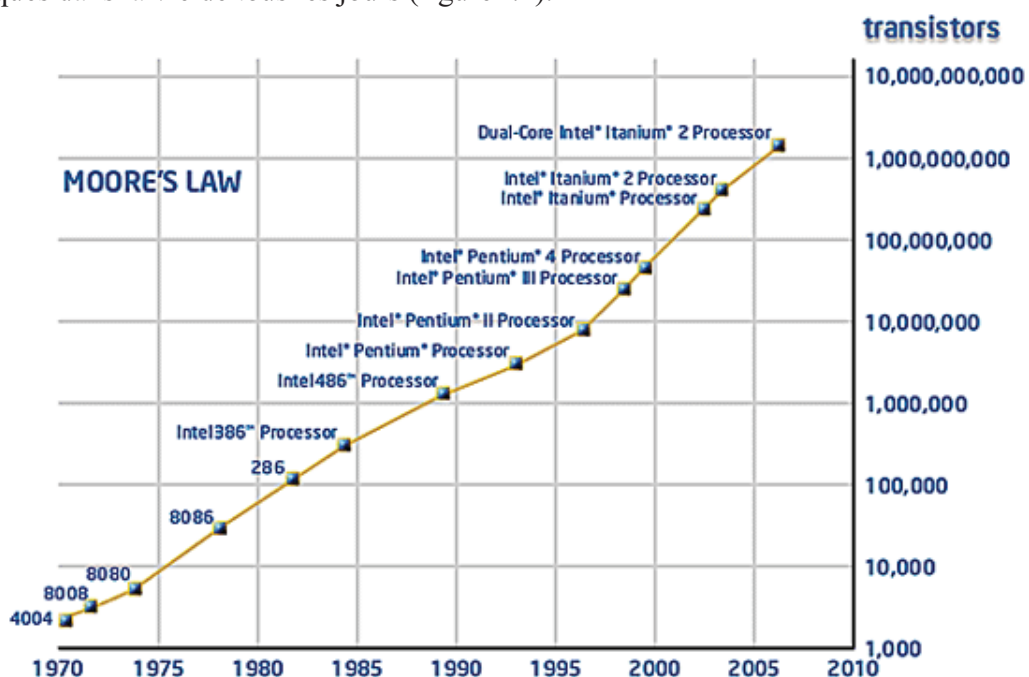


Figure I.3 : Evolution du nombre de transistors par puce depuis 1970 : "Loi de Moore"

On estime aujourd'hui que cette loi devrait pouvoir se vérifier jusqu'en 2017, date à laquelle, l'accroissement de la densité des microprocesseurs risque d'atteindre une limite physique. De nombreux progrès technologiques mais également scientifiques seront cependant nécessaires pour suivre cette loi jusqu'en 2017 comme résumés dans le tableau I.1 publié en 2007 par l'International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS). On constate surtout la persistance de difficulté au nœud technologique 32 nm. La longueur physique de la grille de 18 nm en 2010 devra être diminuée d'un facteur 2 pour atteindre 9 nm en 2016. Comme toutes les dimensions du transistor sont proportionnelles, l'épaisseur du diélectrique ne devra pas excéder 0.5 nm, épaisseur pour laquelle le courant de fuite sera bien trop important. De fait, il

est impératif de mettre en œuvre de nouvelles solutions technologiques afin de surmonter ces obstacles. Actuellement de nombreux efforts sont consacrés au développement d'une solution persistante pour diminuer le courant de fuite à travers le diélectrique de grille, mais également pour améliorer les courants de fonctionnement I_{on} et I_{off} . Au delà de 2017, les composants basés sur la structure MOS auront atteint leur limite et de nouvelles architectures de composants devront être développées.

Année de production	2007	2008	2010	2013	2016
Nœud technologique (nm)	68	59	45	32	22
Longueur physique de la grille (nm)	25	22	18	13	9
Épaisseur de l'électrode de grille (nm)	50	46	36	26	20
Épaisseur d'oxyde de grille équivalente (Å)	11	9	6.5		
Courant de fuite maximum à travers le diélectrique de grille (A/cm^2)	8E+2	1.0E+3	1.11E+3		
Tension de seuil V_{th} (V)	134	94	151		
I_{off} ($\mu A/\mu m$)	0.34	0.71	0.64		
I_{on} ($\mu A/\mu m$)	1.2E+3	1.5E+3	1.8E+3		

- Solution technologique connue et opérationnelle pour obtenir cette spécification
- Solution technologique connue en développement
- Pas de solution technologique encore connue

Tableau I.1 : Prévisions de l'ITRS 2007

1.2. Vers l'intégration de nouveaux matériaux

1.2.1. La problématique liée à l'oxyde de grille SiO_2

Grâce à ses caractéristiques, la silice (SiO_2) présente de nombreux avantages pour son utilisation en tant qu'oxyde de grille. Elle présente une permittivité de 3.9 et une largeur de bande interdite de 8.9 eV [Dabertrand 06][El-Kareh 95]. De plus, elle est thermodynamiquement et chimiquement stable vis-à-vis du silicium ce qui lui permet de résister aux procédés haute température ($\sim 1000^\circ C$) de fabrication des transistors. La silice est l'oxyde naturel du silicium ce qui permet de former une interface "idéale" avec le Si présentant une très faible densité de défauts à l'interface ($< 10^{11} cm^{-2}$) et dans le volume ($< 10^{16} cm^{-3}$). Toutefois, l'oxyde SiO_2 commence à montrer ses limites lorsqu'on atteint des épaisseurs inférieures à 1 nm

(dès 2008 [ITRS07]) donnant lieu à l'apparition de courants de fuite par effet tunnel comme le montre l'illustration de la figure I.4 [Muller 99].

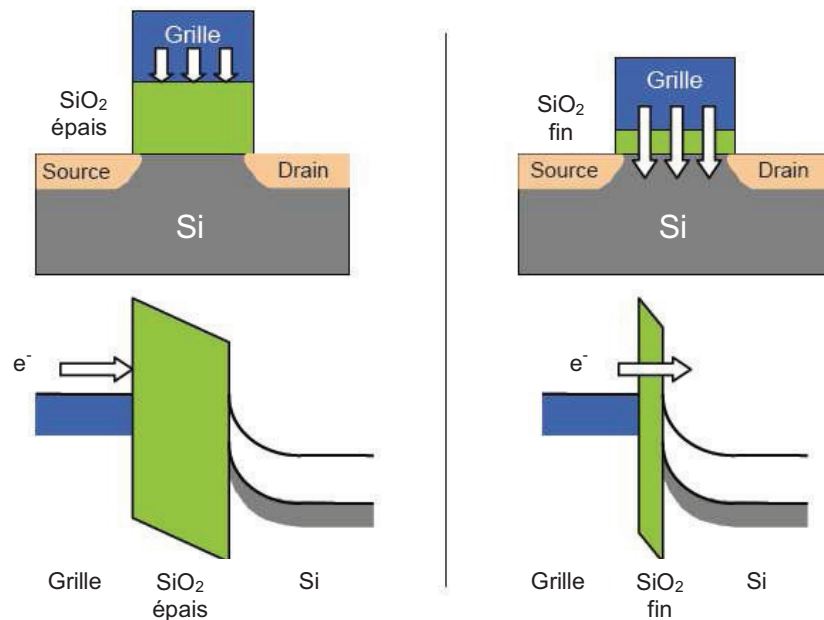


Figure I.4 : Schéma illustrant la fuite de courant par effet tunnel en fonction de l'épaisseur de la couche de grille.

1.2.2. Les oxydes high-k : la solution

L'épaisseur d'oxyde de grille est un verrou technologique dans les transistors MOS comme le montre le tableau I.1. De nombreuses pistes sont actuellement explorées afin de diminuer l'épaisseur physique de l'oxyde de grille sans toutefois altérer ses performances. La solution privilégiée dans les laboratoires en amont de la microélectronique ainsi que dans les équipes de R&D des fabricants consiste à substituer la silice par des oxydes à forte permittivité, dits *high-k*. Ces matériaux possèdent une constante diélectrique ($\epsilon_r^{\text{high-K}} > 16$) nettement supérieure à celle du SiO_2 , permettant d'avoir une meilleure flexibilité sur l'épaisseur physique de l'oxyde déposé ($T_{\text{high-K}}$) en maintenant les mêmes propriétés capacitives. On introduit alors la notion d'épaisseur d'oxyde équivalente (EOT ou Equivalent Oxide Thickness) d'un oxyde high- κ qui représente l'épaisseur équivalente de silice qui conduirait à la même valeur de capacité surfacique permettant ainsi de réduire considérablement les courants de fuite

Chapitre 1 : Contexte et motivations

tunnel. L'épaisseur équivalente de SiO₂ (EOT) lie l'épaisseur physique de high-k déposée et le rapport des constantes diélectriques suivant l'équation (I.2) ci-dessous :

$$T_{\text{éq}} = \text{EOT} = T_{\text{SiO}_2} = \frac{\epsilon_r^{\text{SiO}_2}}{\epsilon_r^{\text{high-K}}} T_{\text{high-K}} \quad (\text{I.2})$$

où $\epsilon_{\text{high-k}}$ est la permittivité diélectrique de l'oxyde " high-κ"

ϵ_{SiO_2} est la permittivité diélectrique de SiO₂ (3.9)

$t_{\text{high-k}}$ est l'épaisseur déposée d'oxyde "high-κ"

t_{SiO_2} est l'épaisseur équivalente de silice

De nombreux oxydes sont actuellement étudiés afin de remplacer le SiO₂ comme oxyde de grille, parmi lesquels Y₂O₃, Al₂O₃, HfO₂, TiO₂, Ta₂O₅, ZrO₂, Si₃N₄, ZrSiO₄, BaSrTiO₃, HfSiO₄, SrTiO₃ [Gusev 01][Sungauer 09][Stemmer 04], LaAlO₃ ou La₂O₃ [El-Kazzi 06]. Les constantes diélectriques de ces matériaux sont répertoriées dans le Tableau I-2.

Elément	ϵ_r	Elément	ϵ_r
vide	1	Al ₂ O ₃	10
SiO ₂	3.9	HfSiO ₄	12
ZrSiO ₄	12	HfO ₂	20 - 25
Y ₂ O ₃	14	TiO ₂	31
ZrO ₂	20 - 25	Nb ₂ O ₅	96
Ta ₂ O ₅	40	BaSrTiO ₃	<150
SrTiO ₃	<150	La ₂ O ₃	25
LaAlO₃	25		

Tableau I.2 Constantes diélectriques de différents matériaux utilisables comme diélectrique de grille

La permittivité n'est pas le seul critère à prendre en compte pour remplacer le SiO₂. Dans le cas des couches ultrafines de diélectriques, l'interface avec le Si est le lieu de réactions de diffusion qui peuvent altérer leurs propriétés comme l'ont reporté Almeida et Baumevol [Almeida 03]. De nombreuses études ont donc été menées, pour tester la stabilité thermodynamique des différents matériaux en contact direct avec le silicium [Gutowski 02][Hubbard 96][Robertson 04][Stemmer 04][Pelloquin 09]. A titre d'exemple, le Y₂O₃ est

envisageable mais le gain de constante diélectrique par rapport à SiO_2 est faible. En revanche les matériaux SrTiO_3 , BaSrTiO_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 et TiO_2 ont une constante diélectrique élevée mais présentent une instabilité thermodynamique à l'interface avec le silicium. De plus, ils conduisent à des caractéristiques électriques décevantes notamment à cause de leur bande interdite qui n'est pas suffisamment large pour limiter le courant de fuite [Sungauer 09][Cheng 99][McPherson 02]. Les oxydes ZrO_2 et HfO_2 répondent à l'exigence de la constante diélectrique (supérieure à celle du SiO_2), mais seul le HfO_2 présente une stabilité thermodynamique en contact direct avec le silicium satisfaisante [Gutowski 02][Stemmer 04]. Elle n'est cependant pas suffisante pour l'industrie (IBM) qui propose l'utilisation d'une bi-couche SiO_2 - HfO_2 afin d'éviter les réactions de diffusion difficilement contrôlables à l'interface HfO_2/Si (formation de silicate HfSiO_x). Cette solution semble cependant aujourd'hui atteindre ces limites pour des épaisseurs inférieures d'EOT.

1.2.3. Critères de sélection de LaAlO_3

L'importance de l'interface a redonné un intérêt pour les oxydes cristallins qui avait été écartés jusqu'alors au profit de son pendant amorphe préféré par l'industrie [Norton 04]. Ces études ont donc principalement intéressé les laboratoires de recherche fondamentale, comme le notre. On peut ici mentionner les travaux de Schroeder et al. sur la croissance d'oxyde de praseodymium Pr_2O_3 sur $\text{Si}(111)$ [Schroeder 06], de Dimoulas et al. sur la croissance de Y_2O_3 sur $\text{Si}(001)$ [Dimoulas 01] ou encore de Mc Kee et al. sur la croissance de SrTiO_3 ou BaTiO_3 sur $\text{Si}(001)$. Pour réaliser l'épitaxie, il est nécessaire d'ajouter un nouveau critère pour le choix du high-k, la structure cristalline. Même avec ce critère, la liste des matériaux compatibles reste importante. Nous avons porté notre choix sur l'aluminate de Lanthane (LaAlO_3 ou LAO). Cet alliage ternaire de la famille ABO_3 ($A=\text{La}$, $B=\text{Al}$) a une structure cristallographique de type pérovskite (quasi cubique) qui sera décrite dans le chapitre III. Il possède un désaccord de paramètre de maille très faible (1.36 %) avec le $\text{Si}(001)$ si les mailles sont tournées de 45° l'une par rapport à l'autre. Cette propriété permet d'envisager la réalisation d'hétérostructures par alternance de couches X/LAO/X/.../LAO (avec $\text{X} = \text{Si}$ ou Ge dans le cadre de cette thèse). Par ailleurs, le LAO présente également l'avantage (rare) d'être disponible en substrat massif. De plus, il combine les propriétés chimiques et électriques du La_2O_3 et de l' Al_2O_3 sans en avoir les

inconvenients [Shao 05]. Le Al_2O_3 présente un large gap et une très bonne stabilité thermodynamique avec le Si, mais une faible constante diélectrique (~ 10). Par contre, le La_2O_3 présente une grande constante diélectrique (~ 30) mais est instable à l'air [Edon 06]. La combinaison de ces propriétés procure au LAO toutes les propriétés nécessaires pour remplacer la silice :

- il est thermodynamiquement stable à haute température ($\sim 1000^\circ\text{C}$) vis-à-vis du Si, mais également à l'air [Lu 04][Klenov 05].
- il présente une forte permittivité diélectrique ~ 25 (6 fois plus grande que celle de la silice).
- il possède un minimum de défauts structuraux et donc électriques en volume pour éviter les décalages de tensions de bandes plates ou de tensions de seuil [El-Kazzi 07].
- il présente un large gap (compris entre 5.7 et 6.2 eV) [Edge 04], avec des discontinuités de bandes (offsets) supérieures à 2 eV tant avec le Si (gap de 1.1 eV) qu'avec le Ge (gap de 0.67 eV) [Mi 06][Afanas'ev 04][Devos 07][Lu 06]. Ceci garantit le caractère isolant de la jonction oxyde substrat en assurant une hauteur de barrière suffisante pour les électrons et les trous.

Pour une épaisseur de 10 nm, cet oxyde est équivalent du point de vue capacitif à 1.56 nm de silice comme le montre la figure I.5.

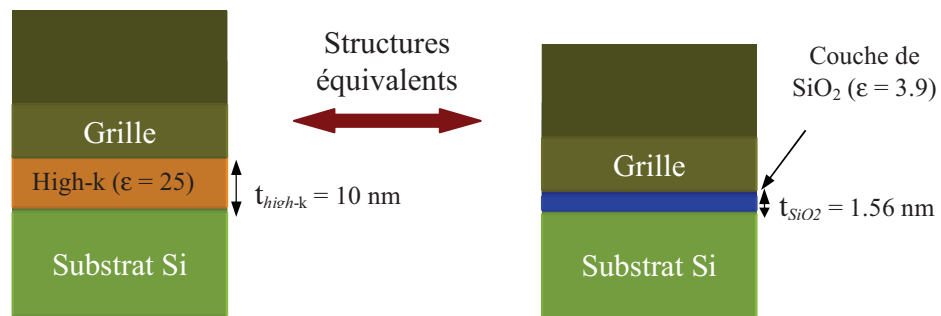


Figure I.5 : Schéma représentative de l'épaisseur d'oxyde équivalent (EOT)

1.2.4. Mémoires non volatiles - Motivation du travail

Les mémoires flash non volatiles de nouvelle génération au même titre que les transistors sont basés sur une structure de type MOS. Dans ce type de structures, des nanocristaux semiconducteurs sont insérés dans la matrice isolante entre la grille de contrôle et la couche tunnel comme représenté dans la figure I.6. Chaque nanocristal agit comme une boîte quantique,

à même de stocker une charge. Ce sont des composants prometteurs qui ont vocation à remplacer les mémoires flash conventionnelles avec des grilles flottantes continues. Avec des nanocristaux, les problèmes de pertes de charges rencontrés dans les mémoires traditionnelles sont réduits. Les injections sont plus fines et nécessitent par conséquent de plus faibles tensions. Les vitesses d'écriture et d'effacement sont plus rapides [Lu 05]. Pour toutes ces raisons, ils connaissent un intérêt croissant, suscitant actuellement d'intenses recherches.

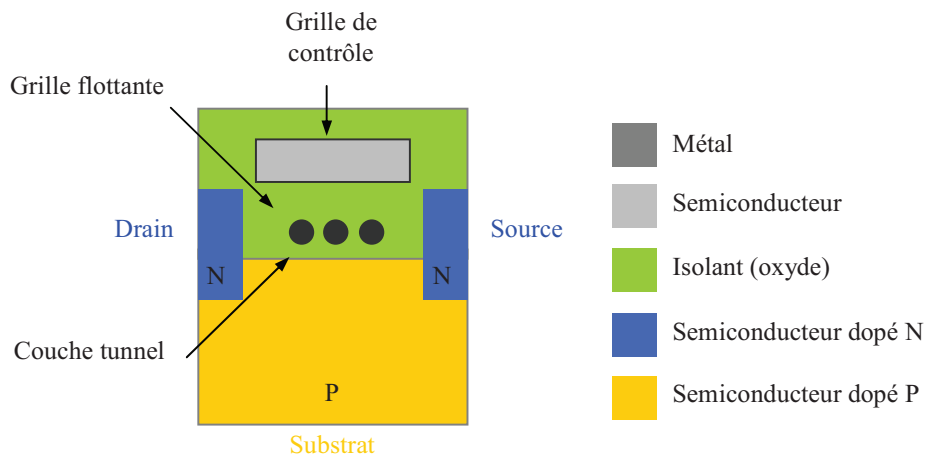


Figure I.6 : Principe d'un mémoire flash non volatile.

Les premières mémoires flash non volatiles ont utilisé la silice SiO_2 comme matrice isolante pour héberger des nanocristaux de Si. La faible constante diélectrique de la silice et la réduction de dimensionnalité des couches conduisent, comme pour les MOSFETS traditionnels, à des courants de fuites à travers l'oxyde. Sa substitution par un isolant high-k apparait comme une solution envisagée. Le LAO a été rarement utilisé comme oxyde tunnel dans les mémoires à grille flottante [Lu 06][Onishi 03][Nieh 03]. En lui associant comme semiconducteurs le Si et le Ge, les hétérostructures de type "LAO/Si (ou Ge)/LAO/Si(001)" devraient conduire à la réalisation des mémoires flash. En effet, ces 2 éléments (Si ou Ge) répondent aux impératifs requis du point de vue des structures électroniques, avec des décrochements de bandes supérieurs à 2 eV. Les propriétés attendues des mémoires avec des nanocristaux de Ge sont supérieures à celles du Si. Leur faible gap 0.67 eV permet d'avoir une très bonne conservation de charges dans les mémoires flash non volatiles [Lu 05][Lu 06][Choi 08]. Ce faible gap permet d'augmenter la barrière de confinement - on parle ici de mode conservation

(mémorisation de données) - et de diminuer la barrière pour les modes programmation et effacement [Lu 05]. Toutefois, la réalisation de telles hétérostructures soulève une autre problématique qui est celle de la croissance qui nécessite la maîtrise des différentes interfaces. Alors que l'interface LAO/Si(001) a été très largement étudiée, les données sont très rares dans la littérature concernant l'interface inverse semiconducteur/LAO. On peut cependant prévoir quelques comportements. Le Ge étant moins réactif vis à vis de l'O que le Si, ce paramètre est en faveur de la formation d'une interface abrupte. Par contre, la différence de paramètres de maille avec le substrat LAO, paramètre critique pour l'épitaxie, est favorable à l'épitaxie du Si puisqu'elle n'est que de +1.3% alors qu'elle est supérieure à +5% avec le Ge. Pour aller plus loin, il est nécessaire de mener une étude complète de ces interfaces.

La motivation de ce travail réside donc dans la réalisation de ce type d'hétérostructures LAO/Si (ou Ge)/LAO/Si(001) monolithiques, susceptibles d'être utilisées comme mémoires non volatiles. La réalisation de telles structures complexes nécessite la maîtrise préalable de différentes étapes de croissance : LAO/Si(001), SC (Si ou Ge)/LAO et enfin l'encapsulation du SC dans une matrice de LAO. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes focalisés sur l'interface SC/LAO. Pour ce faire nous avons donc entrepris une étude fondamentale sur les mécanismes de croissance initiaux du Si et du Ge sur des substrats massifs monocristallins de LAO. La croissance des 2 types de SC a été réalisée par MBE qui est une technique moderne de dépôt, particulièrement bien adaptée à la croissance de fine couche ainsi qu'au contrôle des interfaces. Alors que les travaux existants ne sont que parcellaires, nous avons mené une étude plus systématique en fonction de la température de dépôt d'une part, et de la température de recuit d'une couche amorphe d'autre part. L'interface a pu être caractérisée in-situ du point de vue chimique et structural grâce aux techniques RHEED, LEED, XPS et XPD. La morphologie de surface a, quant à elle, été caractérisée ex-situ par microscopie à force atomique (AFM). L'interface Si/LAO a été visualisée par microscopie TEM à haute résolution. L'idée à terme est de transférer les connaissances obtenues vers la croissance de ces mêmes matériaux sur de fines couches de LAO pré-déposées sur des substrats de Si(001) afin de réaliser une structure monolithique complète intégrée à la technologie silicium.

I.3. Etat de l'art des systèmes Si ou Ge/LaAlO₃

I.3.1. Les interfaces Si/LaAlO₃(001) et LaAlO₃/Si(001)

Le dépôt de Si sur des substrats de LAO a été très peu étudié. A notre connaissance, une seule lettre existe dans la littérature dans laquelle D.O. Klenov et al. ont examiné une couche épaisse de Si (~170 nm) déposée par MBE sur substrat LAO(001) à haute température (entre 800 et 950°C) [Klenov 05]. Les techniques TEM à haute résolution et HAADF (High-Angle Annular Dark-Field) ont été utilisées pour montrer l'abrupticité de l'interface Si/LAO et la relation d'épitaxie existant. L'objectif de leur papier est plutôt dédié aux propriétés électriques existant à l'interface. C.J. Först et al. s'appuient sur les résultats expérimentaux de D.O. Klenov et de ses collaborateurs pour étudier les propriétés électroniques et structurales de l'interface du point de vue théorique [Först 05].

En comparaison, l'interface inverse, à savoir la croissance de LAO sur Si(001), a été d'avantage abordée, motivée par des intérêts technologiques développés précédemment [Park 03][Lu 04][Xiang 04][Sivasubramani 05][Gaillard 05][Xiang 06][El-Kazzi 07][Mi 07][Reiner 07][Suzuki 09]. Citons les remarquables travaux de l'équipe de G. Hollinger à l'INL de Lyon notamment présentés dans les thèses de S. Gaillard et M. El-Kazzi [Gaillard 05][El-Kazzi 07]. Toutes les équipes s'accordent à dire que la croissance directe de LAO sur un substrat de Si(001) est difficile à réaliser. Elles n'ont pas trouvé de fenêtre cinétique et thermodynamique favorable à la croissance directe [Sivasubramani 05][Gaillard 05][Xiang 06]. Aux basses températures, les limitations cinétiques conduisent à des films amorphes, l'interface étant abrupte. Pour des températures supérieures à 500°C, la croissance est possible mais au prix de la formation de silicates de La à l'interface. Pour y pallier, une solution consiste à intercaler une fine couche tampon de SrO ou de SrTiO₃ entre le substrat et le LAO [Yu 03][Xiang 04][Mi 07][El-Kazzi 07][Reiner 09].

Les résultats obtenus sur la croissance de LAO sur Si ne peuvent évidemment pas être directement transposés au système Si sur LAO puisque les misfits sont inversés ainsi que les différences d'énergies de surface qui gouvernent les modes de croissance. Il n'empêche qu'ils constitueront tout de même une bonne base de discussion.

I.3.2. Croissance de Ge sur l'oxyde LaAlO₃(001)

Aucune étude n'existe, à notre connaissance, concernant la croissance cristalline de Ge sur LAO. Choi et al. ont réalisé des mesures électriques sur des nanocristaux de Ge insérés dans une matrice isolante en combinant les oxydes amorphes de LAO et SiO₂ [Choi 08]. Pour cela, ils ont élaboré des hétérostructures de type "LAO/Ge/SiO₂/Si(001)" et "LAO/Ge/LAO/SiO₂/Si(001)". La présence de la couche amorphe de LAO (1 nm) entre le Ge et le SiO₂ a permis de réduire les pertes de charge et par conséquent d'en améliorer la conservation des données. La couche de SiO₂ permet de s'affranchir des réactions interfaciales qui ont lieu lors du dépôt de LAO directement sur Si(001). Les premiers résultats concernant l'utilisation de LAO pour des applications de mémoires non volatiles sont très encourageants et nous confortent dans notre objectif qui est la réalisation de structures monolithiques à base de LAO.

Conclusion

Dans le cadre de la miniaturisation, nous avons montré l'intérêt des oxydes high-k et plus particulièrement le LAO. L'utilisation de ce diélectrique pour fabriquer des mémoires flash non volatiles, à partir de structures monolithiques du type "LAO/Si (ou Ge)/LAO/Si(001)", est la motivation de ce travail. Dans ce contexte, nous proposons de mener une étude de l'interface semiconducteur/LAO dont la connaissance des mécanismes de croissance est indispensable avant d'envisager la réalisation de l'hétérostructure complexe.

Préalablement à la croissance proprement dite, nous avons caractérisé les surfaces (001) et (110) du substrat LAO par photoémission X (XPS, XPD), par diffraction d'électrons (RHEED, LEED) et par microscopie AFM. Par la suite nous avons étudié, avec les mêmes technique d'analyse la croissance du Si (en rajoutant le TEM) et du Ge sur des substrats massifs LAO(001) selon 2 procédés : soit par dépôt à haute température, soit par recuit d'une couche amorphe déposée à température ambiante. Les propriétés structurales et chimiques des dépôt sont discutées.

Chapitre II

Généralités sur les techniques expérimentales et d'analyse

Chapitre II : Généralités sur les techniques expérimentales et d'analyse

Introduction

Les échantillons sont préparés dans un bâti ultra-vide installé à l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse. Dans ce chapitre, nous présentons une description de l'ensemble de l'appareillage et des différentes techniques de préparation et d'analyse. Tout d'abord, nous exposons les problèmes de l'effet de charge liés à l'analyse par photoémission des échantillons isolants de LAO. Ensuite, nous apportons des généralités sur les différents modes de croissance prévus par les critères thermodynamiques et sur l'épitaxie.

Une autre partie sera consacrée à la description du dispositif ultravide : la nécessité de l'ultravide, le manipulateur, les moyens de dépôt par MBE (notamment les canons à évaporation) et de contrôle (balances à quartz).

Une dernière partie sera dédiée à la description des techniques d'analyse *in-situ* (RHEED, LEED, XPS et XPD) et *ex-situ* (AFM, TEM). Après des rappels de cristallographie (réseaux direct et réciproque, notions de diffraction), nous indiquerons le principe de fonctionnement et quelques fondements théoriques de chaque technique d'analyse ainsi que les informations essentielles qu'elles apportent.

II.1. Les substrats utilisés - Problème d'effet de charge

Nous avons utilisé des substrats massifs LAO(001) et LAO(110) commercialisés par la société Crystec GmbH. Avec une épaisseur de 0.5 mm, ils sont prédécoupés aux dimensions de 10 mm x 10 mm.

Les substrats de LAO étant isolants, nous avons été confrontés au problème traditionnel de l'effet de charge pour l'analyse de surface. Notamment en XPS, où au cours du processus de photoémission, l'éjection d'électrons n'est pas compensée par un écoulement des charges. Il en résulte alors un potentiel positif à la surface qui a tendance à "retenir" les électrons. L'énergie cinétique de l'ensemble des pics XPS est ainsi réduite d'une dizaine d'eV pour les substrats propres. Comme nous le verrons dans la suite de ce manuscrit, le dépôt de semiconducteur (Si, Ge) compense partiellement ce décalage énergétique. Pour éviter ce phénomène, certains appareils sont équipés de canons à électrons pour compenser les charges, dont nous ne disposons pas. De la même manière, l'effet de charge peut également perturber l'analyse en diffraction d'électrons (LEED et RHEED). Pour l'analyse par LEED, seules des mesures avec des électrons d'énergie supérieure à une centaine d'eV ont été possibles alors qu'en RHEED les diagrammes sont perturbés pour les angles d'incidences très rasants.

II.2. Quelques aspects de la croissance des couches minces

Les propriétés structurales de couches minces, à l'échelle nanométrique, déposées sur un substrat donné, sont liées à la morphologie, l'interdiffusion aux interfaces, la structure cristallographique et aux contraintes dues à l'épitaxie. Elles découlent fortement des modes de croissance. Nous allons présenter très succinctement quelques aspects sur les mécanismes de croissance.

II.2.1. Les différents modes de croissance

A partir d'une théorie microscopique [Gautier 91] ou d'un modèle phénoménologique macroscopique [Bauer 86] il a été montré qu'à l'équilibre thermodynamique la croissance d'un adsorbat A sur un substrat S résulte essentiellement de la compétition entre les énergies libres de

surface de l'adsorbat (γ_A), du substrat (γ_S) et d'interface entre l'adsorbat et le substrat (γ_{A-S}). On peut alors distinguer les 3 principaux modes de croissance suivants :

- le mode de croissance couche par couche ou Frank-Van der Merwe : une couche atomique ne commence à croître que lorsque la précédente est complètement remplie. Ce mouillage complet du film déposé se produit lorsque :

$$\gamma_A + \gamma_{A-S} < \gamma_S \quad (\text{II. 1})$$

- le mode de croissance par îlots tridimensionnels ou Volmer-Weber : le film déposé ne mouille que partiellement le substrat c'est-à-dire que les atomes de l'adsorbat forment des îlots de plusieurs monocouches d'épaisseur sans que le substrat ne soit complètement recouvert. La relation suivante doit alors être vérifiée :

$$\gamma_A + \gamma_{A-S} > \gamma_S \quad (\text{II. 2})$$

- le mode de croissance Stranski-Krastanov : le début de la croissance se fait couche par couche sur un certain nombre de plans atomiques puis des îlots tridimensionnels se forment. En fait, cela peut s'expliquer qualitativement ainsi : jusqu'à l'épaisseur critique la relation (II.1) est vérifiée. Mais comme l'énergie d'interface augmente avec l'épaisseur de la couche déposée alors la relation (II.2) s'applique au-dessus de l'épaisseur critique.

Dans le cas de la croissance de Si (chapitre IV) et de Ge (chapitre V) sur des substrats LAO(001), l'énergie de surface γ_A de chacun de ces 2 semiconducteurs est supérieure à celle du substrat γ_S . Par conséquent, selon le critère décrit ci-dessus la croissance est de type Volmer Weber.

Il faut toutefois remarquer que les relations précédentes ne sont valables que lorsque le système est en équilibre thermodynamique. Or la croissance de films minces est un phénomène hors équilibre thermodynamique et par suite, la morphologie du film dépend fortement de la cinétique de croissance. Cette dernière présente différents facteurs (température de dépôt, coefficient de diffusion, flux incident,...) qui influent sur la diffusion des adatoms à la surface mais également sur les éventuels échanges de matière entre les plans atomiques. Il se peut également que l'adsorbat diffuse dans le substrat ce qui conduit à la formation d'une zone interfaciale d'alliage présentant généralement un gradient de concentration.

II.2.2. Epitaxie, reconstruction et relaxation

Outre l'élaboration de couches minces bien cristallisées, l'épitaxie offre la possibilité de faire croître une phase cristalline dont la symétrie et les paramètres de réseau diffèrent des phases présentes dans le diagramme de phase volumique. Lorsque le substrat S impose sa symétrie et ses paramètres de réseau (dans le plan) à la couche déposée A, on parle de croissance cohérente. Le désaccord de paramètres de maille $\Delta a = (a_A - a_S)/a_S$ entre les paramètres de réseau dans le plan de l'adsorbat (a_A) et du substrat (a_S) permet de définir l'état des contraintes dans le plan à l'intérieur du dépôt cohérent. Si $\Delta a < 0$ alors le film est étiré dans le plan (contrainte tensile) et il est comprimé si $\Delta a > 0$ (contrainte compressive). L'énergie élastique emmagasinée dans le dépôt est proportionnelle au volume contraint. Elle augmente donc avec l'épaisseur de la couche si bien que, au-dessus d'une épaisseur limite, l'énergie du système est minimale si les contraintes dans la couche déposée se relâchent par la formation de dislocations : la croissance est dite incohérente. Les paramètres de réseau dans le plan tendent progressivement vers ceux du massif pour les épaisseurs croissantes (supérieures à l'épaisseur limite).

Enfin, dans la présentation des résultats nous évoquerons les termes de reconstruction et de relaxation. Ces 2 phénomènes résultent de la rupture de la périodicité suivant la direction normale à la surface et se produisent à la surface du cristal afin de minimiser l'énergie des plans atomiques les plus externes. Dans le cas d'une reconstruction de surface, les atomes situés dans le plan atomique le plus externe (voire parfois dans les 2 à 3 plans les plus externes) se réarrangent pour former des surstructures : la périodicité de surface est différente de celle des plans du volume. Dans le chapitre III, nous étudierons les reconstructions de surface observées sur les faces (001) et (110) du substrat de LAO.

II.3. Le dispositif expérimental

II.3.1. Description du bâti ultravide

Les échantillons ont été préparés et analysés dans un dispositif expérimental ultravide, ou UHV (Ultra High Vacuum), dans lequel la pression de base est inférieure à 10^{-10} mbar. Il est

représenté schématiquement dans la figure II.1 et en photo dans la figure II.2. Cet équipement est constitué de 4 chambres (A), (B) et (C) connectées, l'une pour la préparation (A), l'autre pour l'analyse des échantillons (B) et 2 sas d'introduction rapide d'échantillons (C). Elles sont séparées par des vannes d'isolation. Elles ont été conçues au laboratoire et fabriquées par la société MECA 2000.

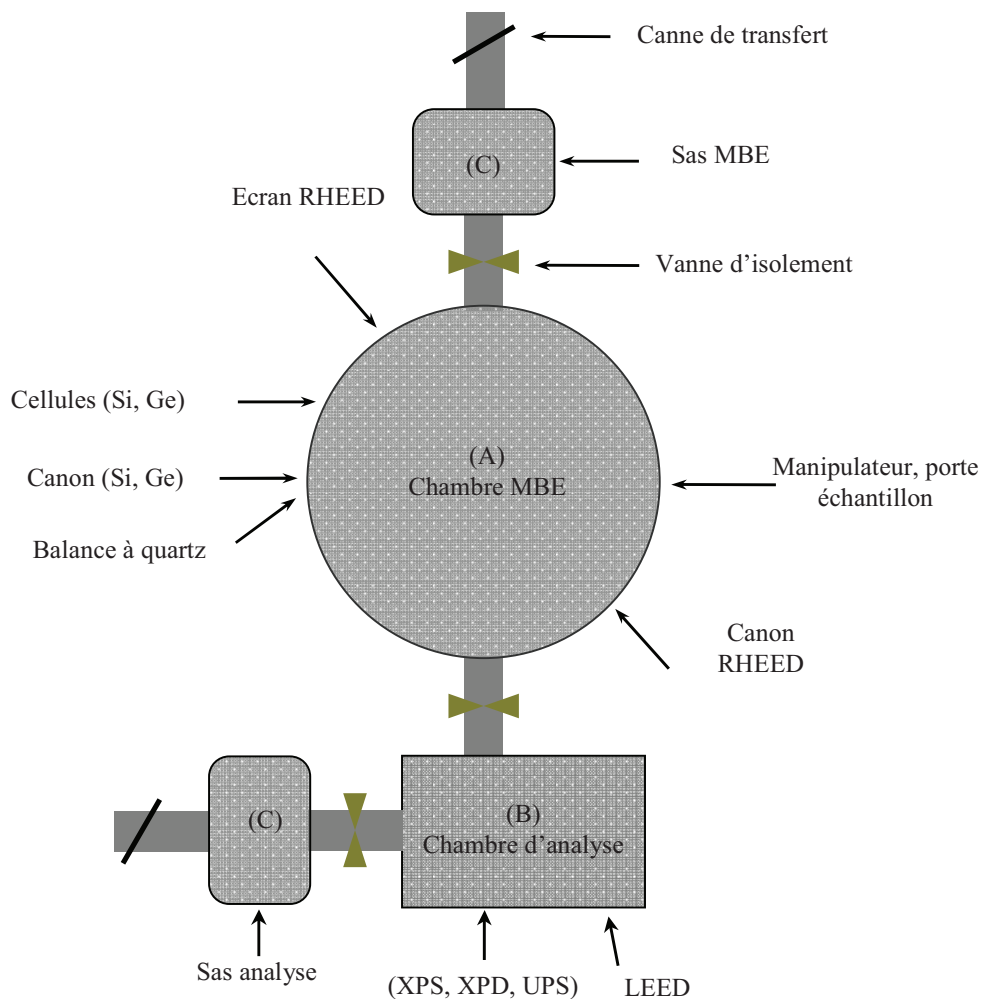


Figure II.1 : Plan du dispositif expérimental

La chambre de préparation des échantillons (A) est équipée de diverses techniques pour la préparation des échantillons et le dépôt de couches minces par MBE : manipulateur d'échantillons, canons à électrons, cellules à évaporation, balance à quartz et spectromètre de

Chapitre II : Généralités sur les techniques expérimentales et d'analyse

masse. La technique RHEED est installée sur cette enceinte qui est aussi appelée chambre MBE. La chambre d'analyse (B) est équipée des techniques d'analyse par photoémission (XPS, UPS, XPD) et par diffraction d'électrons lents (LEED). Les échantillons sont introduits par l'un des 2 sas (C) et peuvent être transférées vers les chambres de préparation et d'analyse à l'aide de cannes.

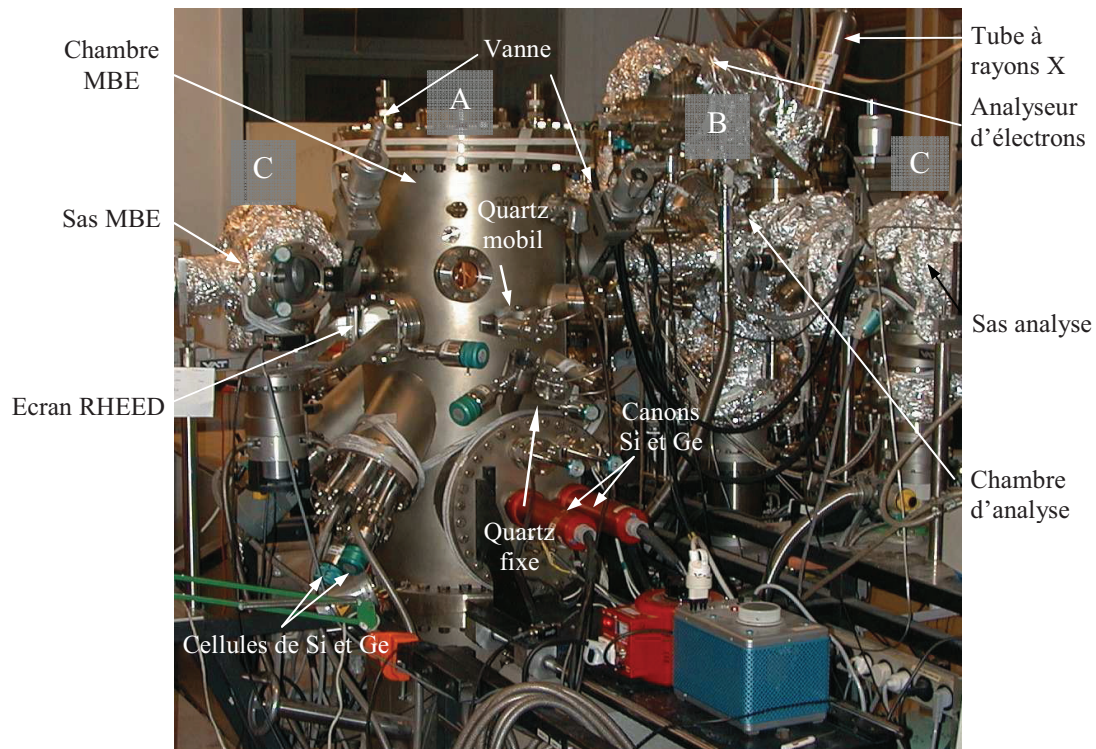


Figure II.2 : Vue d'ensemble du dispositif expérimental.

II.3.2. Pourquoi l'ultravide ?

L'exposition d'un échantillon à la pression atmosphérique entraîne l'adsorption d'atomes et de molécules qui contaminent la surface. La théorie cinétique des gaz (II.3) permet d'estimer le temps nécessaire pour l'adsorption d'une monocouche (mc) de gaz, ayant une masse m , à une température T sous une pression P [Zangwill 98]. Dans le cas d'une surface de Si(001), dont la densité atomique de surface est de 6.78×10^{14} atomes/cm², le temps nécessaire à l'adsorption

d'une mc d'oxygène, à température de $\sim 20^\circ\text{C}$ est de 1.2 seconde pour une pression de 10^{-6} mbar (en admettant un coefficient de collage maximal de 1). Pour une pression de 10^{-10} mbar, cette durée est de plusieurs heures (~ 4 heures). Si la surface est moins réactive, le temps de contamination peut être supérieur.

$$N_{\text{gaz}} = \frac{P}{\sqrt{2\pi mk_B T}} \quad (\text{II-3})$$

avec : N_{gaz} : nombre de molécules de gaz réactif frappant la surface/($\text{m}^2.\text{s}$)

k_B : constante de Boltzmann (= 1.38×10^{-23} J/K)

m : masse d'une molécule de gaz (kg)

T : température (K).

P : pression (Pa)

Les conditions d'ultravide sont également imposées par les techniques d'analyse qui utilisent des électrons comme source d'information. Cette information est complètement dépendante du libre parcours moyen des électrons dans le vide, grand devant les dimensions des enceintes, qui nécessite un environnement dont la pression est inférieure à 10^{-7} mbar.

Les conditions d'ultravide sont par conséquent surtout nécessaires pour maintenir des surfaces propres ainsi que pour l'élaboration des couches minces de grande pureté.

II.3.3. Obtention de l'ultravide

Plusieurs étapes sont nécessaires pour atteindre l'ultravide. Le système de pompage est constitué d'un ensemble de pompes primaires à palettes associées à des pompes turbomoléculaires. La chambre de préparation est en outre équipée d'une pompe ionique. Dès que le vide est suffisamment bas ($P < 10^{-8}$ mbar), les enceintes subissent un étuvage à 200°C , grâce à des cordons chauffants, dont la durée varie de plusieurs heures pour les sas à plusieurs jours pour les 2 autres enceintes. Le but de l'étuvage est d'extraire la plus grande partie des gaz résiduels, en particulier les vapeurs d'eau absorbées essentiellement sur les parois. Les 2 chambres principales sont aussi équipées d'un sublimateur de titane, couplé à 2 pièges à azote liquide à double parois dans l'enceinte de préparation à même de piéger certaines molécules

résiduelles. Le principe de fonctionnement de ces différentes pompes est présenté dans la référence [Ammou 89]. Une ultime étape consiste à dégazer, en les chauffant, tous les dispositifs et matériaux, susceptibles de l'être, contenus dans l'enceinte (canons, cellules, filament du RHEED, four, etc...). Dans ces conditions, la pression limite dans la chambre de préparation est de l'ordre de 4×10^{-11} mbar, celle dans la chambre d'analyse est d'environ 10^{-10} mbar tandis que dans les sas elle est dans la gamme des 10^{-10} mbar. La pression dans le domaine de l'ultravide est mesurée par une jauge ionique (de type Bayard-Alpert) dont le principe de fonctionnement est également expliqué dans la référence [Ammou 89]. Le spectromètre de masse de type Transpector placé dans la chambre de préparation, commercialisé par la société Leybold [Leybold 95], permet de contrôler les gaz résiduels. Cet appareil permet aussi de localiser une fuite éventuelle. Son principe de fonctionnement est expliqué dans les références [Ammou 89][Dentel 99].

II.3.4. Porte-échantillon et manipulateur

Le substrat est maintenu sur un porte-échantillon en molybdène (Mo) à l'aide de pattes et est serré au moyen de 4 vis en Mo (figure II.3.(a)). Ce mode de fixation assure un parfait contact thermique et garantit un chauffage très homogène de l'échantillon.

L'ensemble porte-échantillon/substrat est monté sur un manipulateur, représenté sur la figure II.3.(b), à l'aide d'un système à baïonnette. Le manipulateur, intégré dans la chambre de préparation, dispose de 5 degrés de libertés : 3 translations (x, y et z) et 2 rotations (θ et φ). La rotation θ permet le transfert du porte-échantillon vers la canne de transfert tandis que la rotation φ (motorisée) offre la possibilité de changer l'azimut d'observation en RHEED, même en cours de croissance. Il est équipé d'un système de chauffage associant un dispositif classique par rayonnement (qui permet d'atteindre des températures de l'ordre de 500°C) à l'aide d'un filament en tungstène, avec un bombardement électronique venant chauffer le porte échantillon en Mo par l'arrière (figure II.3.(a)). Une température de substrat de l'ordre de 1300°C peut être atteinte. Cette dernière est contrôlée par un pyromètre optique infrarouge numérique IRCON fonctionnant dans la gamme $500\text{-}1500^\circ\text{C}$ ($\lambda \approx 0.9\text{-}1.08 \mu\text{m}$) [Ircon 98]. Comme le coefficient d'émission du LAO n'est pas connu, nous l'avons déterminé par rapport au Si. Pour cela, nous nous sommes

placés dans des conditions de courant et de polarisation identiques à celles du Si pour atteindre une température donnée.

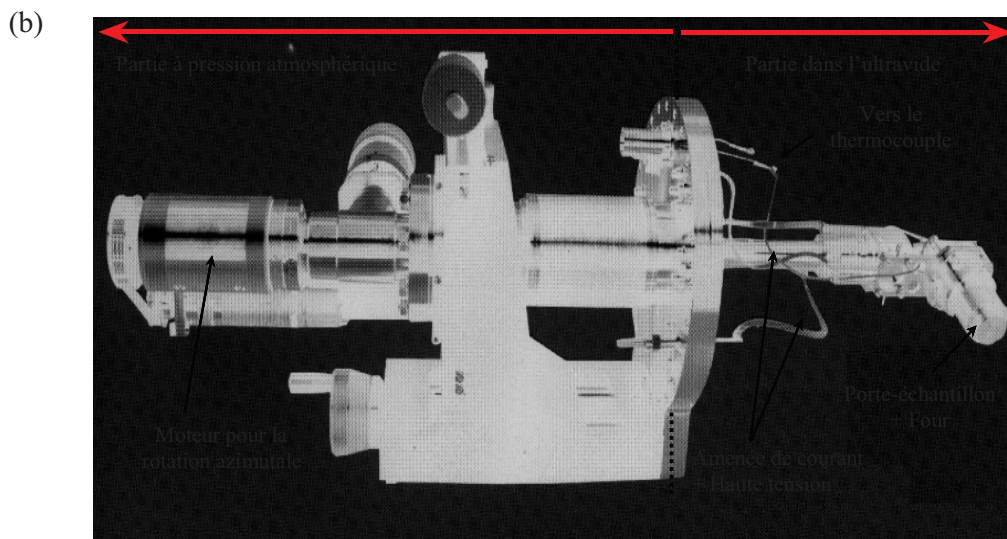
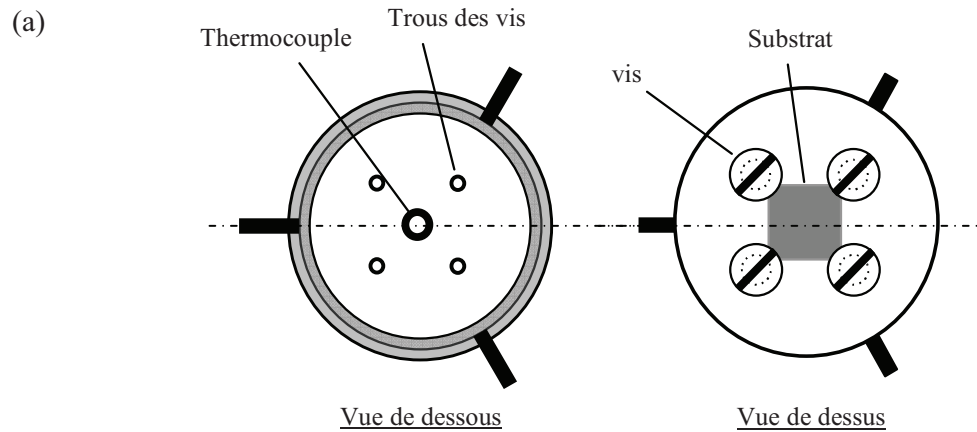


Figure II.3 : (a) schéma du porte échantillon en molybdène vue de dessous (à gauche) et de dessus (à droite), et (b) vue d'ensemble du manipulateur.

Le coefficient d'émission du LAO ainsi estimé est proche de celui du Si (0.68). La température est également mesurée à l'aide d'un thermocouple (type C) se situant à l'arrière du porte échantillon (figure II.3.(a)) qui permet d'assurer une régulation en température à 1°C près

par un asservissement. Le thermocouple permet aussi de mesurer la température, après étalonnage, notamment dans la gamme non accessible au pyromètre (< 500°C).

II.4. Les techniques de dépôt et de contrôle

II.4.1. L'épitaxie par jets moléculaires

L'épitaxie est une technique de croissance de 2 cristaux, possédant un certain nombre d'éléments de symétrie communs dans leurs réseaux cristallins orientée, l'un par rapport à l'autre. Les lois de l'épitaxie ont été énoncées en 1928 par L. Royer. Étymologiquement, "épi" signifie "sur" et "taxis", "arrangement". L'épitaxie par jets moléculaires ou MBE est une technique consistant à envoyer un ou plusieurs jets moléculaires (adsorbat) vers un substrat préalablement choisi, pour réaliser une croissance épitaxiale. On distingue 2 genres d'épitaxie :

- l'*homoépitaxie* qui consiste à faire croître un cristal sur un cristal de nature chimique identique.
- l'*hétéroépitaxie* auquel cas, les 2 cristaux sont de natures chimiques différentes.

L'épitaxie par jets moléculaires, dans notre cas à sources solides (canons à électrons, cellules d'évaporation), consiste à créer une vapeur du semiconducteur que l'on veut déposer (Si ou Ge) sur le substrat LAO(001). La vapeur créée par le matériau évaporé se propage à l'intérieur d'un cône d'émission dont une partie est dirigée vers le substrat. Le libre parcours moyen (lpm) des atomes peut être estimé grâce à la théorie cinétique des gaz parfaits qui conduit, à température ambiante [Lévy 95][E.T.L. 99], à la formule numérique suivante :

$$lpm(m) = \frac{5 \times 10^{-3}}{P(Pa)} \quad (II-4)$$

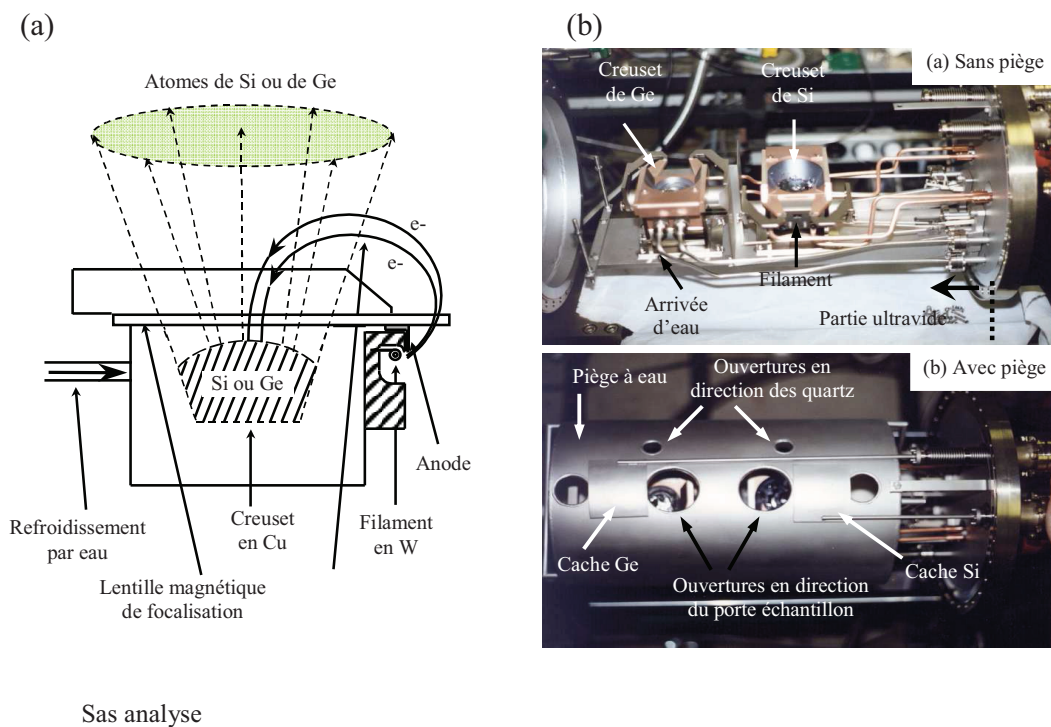
Pour une pression typique d'évaporation de l'ordre de 10^{-10} mbar, il est d'environ 10^4 m, valeur clairement supérieure aux dimensions de l'enceinte MBE qui n'excède pas ~ 0.5 m. Les atomes évaporés (Si ou Ge) ne subissent donc aucune collision avant d'atteindre la surface du substrat.

II.4.2. Les moyens d'évaporation

La chambre MBE est équipée de 2 types de sources solides pour déposer le Si et le Ge : 2 canons à évaporation et 2 cellules à bombardement électronique.

II.4.2.a. Les canons à évaporation de Si et de Ge

Les canons à évaporation ont été commercialisés par la société Advanced Products and Technologies (AP&T), devenue depuis lors Fluidics Products (D). La figure II.4 représente leur principe de fonctionnement (a) et la photo des 2 canons à évaporation, l'un de Si, l'autre de Ge (b).



Le principe de fonctionnement est basé sur l'évaporation du matériau par bombardement électronique. Pour cela, les électrons émis par un filament en W sont accélérés par une haute tension (8 kV) et focalisés sur un creuset contenant du Si ou de Ge figure II.4.(a). Le bombardement électronique permet une fusion locale du matériau (introduit sous forme de gros grains polycristallins de pureté électronique) et évite ainsi le chauffage du creuset refroidi à l'eau. Par ailleurs, un système de balayage en X et Y du faisceau électronique permet une couverture totale de la surface du creuset rendant possible une fusion complète du matériau.

Un cache en inox, également refroidi à l'eau, permet de limiter l'augmentation de la pression pendant le fonctionnement. Il est muni d'ouvertures réduisant l'angle d'évaporation afin de ne pas déposer sur les parois et autres équipements. Les canons à évaporation couvrent une large gamme de vitesse de croissance allant de la fraction de mc/min. à plusieurs mc/sec.

Dans notre étude, le Si et le Ge ont été déposés à l'aide de ces canons. Le taux de dépôt est systématiquement contrôlé par une microbalance à quartz avant chaque dépôt. Au cours du dépôt, la pression dans la chambre MBE n'excédait pas 4×10^{-10} mbar. Les couches de Si et de Ge ont été déposées avec une vitesse de dépôt de $3.4 \text{ \AA}/\text{min}$ (ce qui correspond à $1.2 \text{ mc}/\text{min}$ pour le Si et $1.08 \text{ mc}/\text{min}$ pour le Ge).

II.4.2.b. Les cellules d'évaporation à bombardement électronique

La chambre MBE est également équipée de 2 cellules à évaporation (Si et Ge) à bombardement électronique (figure II.5).

Elles sont équipées d'un creuset en carbone graphite et combine un système de chauffage classique par rayonnement avec un bombardement électronique où les électrons sont accélérés au moyen d'une différence de potentiel existant entre les filaments émetteurs et le creuset. Une régulation, identique à celle mise en œuvre pour le chauffage de l'échantillon, est assurée par un asservissement en température. Les cellules sont surtout utilisées pour des vitesses de dépôt très lentes ($0.5 \text{ \AA}/\text{min} - 5 \text{ \AA}/\text{min}$).

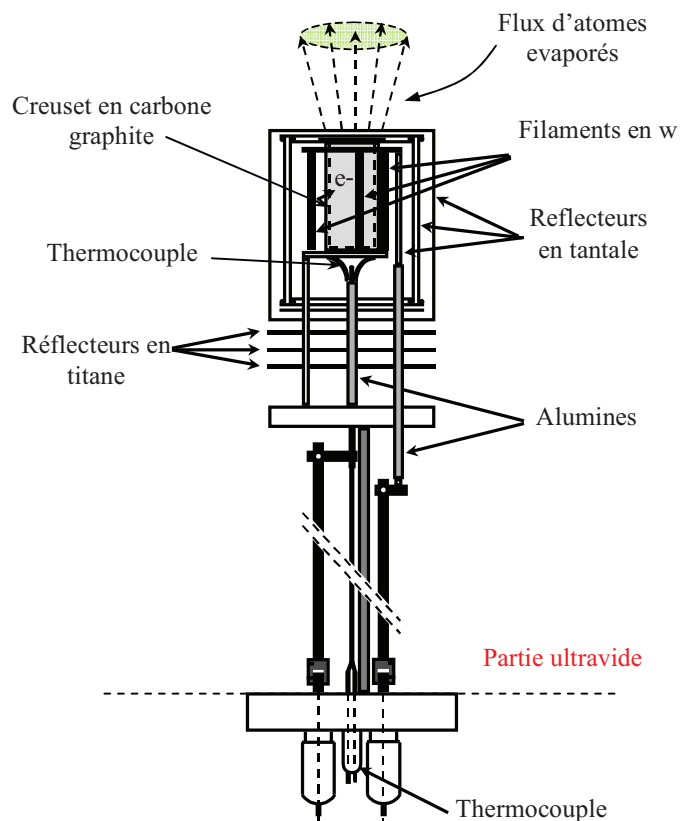


Figure II.5 : Schéma d'une cellule d'évaporation à bombardement électronique

II.4.3. La microbalance à quartz

La mesure de la vitesse, ou taux, de dépôt (de Si ou de Ge) sur un substrat donné est l'un des paramètres essentiels à contrôler. Le taux est le nombre d'atomes incidents par unité de surface et de temps. Il est contrôlé expérimentalement par une microbalance à quartz conçue et réalisée au laboratoire. Cette technique de mesure est couramment utilisée en MBE à sources solides [Lu 84]. Notre chambre de croissance est équipée de 3 balances à quartz, l'une mobile et les 2 autres sont fixes. La balance *mobile* se met rigoureusement à la place de l'échantillon, ce qui permet d'étalonner les flux d'évaporation en mesurant le taux réellement reçu par l'échantillon. Avant le dépôt, elle est retirée. La balance *fixe* mesure un taux relatif. Pour avoir le taux réel, nous avons appliqué un coefficient correctif, établi au préalable. Chacun des 2 canons à évaporation est doté d'une balance à quartz fixe.

La balance est constituée d'une pastille circulaire en quartz montée dans un support (figure II.6) et est alimentée par un oscillateur. Elle est découpée avec une orientation dite AT (Transverse Acoustique), correspondant à un angle de coupe de 35° par rapport à l'axe C d'un cristal de quartz hexagonal. Cette orientation particulière permet la sélection du mode de cisaillement fondamental lors d'une résonance acoustique produite par effet piézo-électrique. Cette fréquence de résonance s'écrit de la manière suivante :

$$f_q = \frac{v_q}{2d_q} = \frac{N}{d_q} \quad (\text{II.5})$$

Où d_q représente l'épaisseur du quartz et v_q la célérité de l'onde élastique de cisaillement se propageant dans la direction de l'épaisseur ($v_q = 3340 \text{ m.s}^{-1}$). Dans notre cas le quartz utilisé fonctionne initialement à une fréquence de 6MHz.

Il apparaît donc qu'une variation de la masse et donc de l'épaisseur du quartz entraîne une modification de la fréquence de résonance de ce dernier.

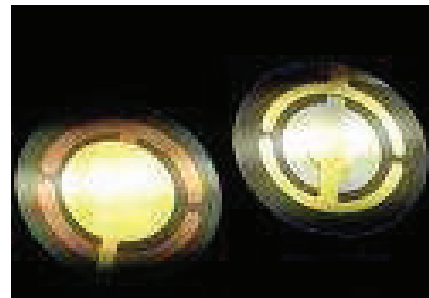


Figure II.6 : Pastille de quartz utilisée dans la microbalance.

$$\frac{d(f_q)}{f_q} = -\frac{d(d_q)}{d_q} = -\frac{d(M_q)}{M_q} \quad (\text{II.6})$$

On obtient alors la relation de Stockbridge, valable dans la limite des petites variations de masse ΔM , entre la masse du matériau déposée et la variation de la fréquence de résonance en supposant que la pastille a une surface unité :

$$\Delta f_q = -\frac{2 f_q^2 \Delta M}{v_q \rho_q} \quad (\text{II.7})$$

Si le dépôt du matériau est homogène sur une épaisseur d_m et sachant que :

$$\Delta M = \rho_m d_m \quad (\text{II.8})$$

L'équation (I.6) devient :

$$d_m = \frac{v_q \rho_q \Delta f_q}{2 \rho_m f_q^2} \quad (\text{II.9})$$

avec ρ_q = masse volumique du quartz = 2.65 g.cm^{-3}

ρ_m = masse volumique du matériau à déposer

A partir de la variation de fréquence, la relation (II-9) permet de déduire l'épaisseur du matériau déposé d_m pendant un temps donné et donc la vitesse de dépôt, les autres paramètres de cette équation étant connus. Les balances à quartz sont pilotées par un ordinateur. Les fréquences sont relevées par un fréquencemètre. Le programme utilisé permet ainsi de déterminer aisément l'épaisseur du dépôt ainsi que son taux, compte tenu de la masse volumique du matériau déposé (Si ou Ge dans notre cas).

Les épaisseurs des couches de Si et Ge sont exprimées en mc. Nous avons pris comme référence la densité surfacique du substrat LAO(001) qui est de $1.39 \times 10^{15} \text{ at./cm}^2$. La densité surfacique du Si(001) est de $6.78 \times 10^{14} \text{ at./cm}^2$ alors que celle du Ge(001) est de $6.24 \times 10^{14} \text{ at./cm}^2$. Autrement dit, 1 mc de Si sur LAO(001) est équivalente à 2.05 mc sur Si(001) tandis que 1 mc de Ge est équivalente 2.22 mc sur Ge(001).

La balance à quartz indique la vitesse de dépôt en Å/min. On peut aisément la convertir en mc/min. à l'aide de la relation suivante :

$$v^{\text{Si(Ge)}}(\text{mc/min}) = \frac{v^{\text{Si(Ge)}}(\text{Å/min})}{e^{\text{Si(Ge)}}(\text{Å})} \frac{d_{\text{Si(Ge)}}}{d_{\text{LAO}}} \quad (\text{II-10})$$

où d_{LAO} , d_{Si} et d_{Ge} représentent respectivement la densité surfacique de la surface (001) du substrat LAO, du Si et du Ge. $e^{\text{Si}}(\text{Å})$ et $e^{\text{Ge}}(\text{Å})$ sont respectivement l'épaisseur de 1 mc de Si ($a_{\text{Si}}/4 = 1.357\text{Å}$) et de 1 mc de Ge ($a_{\text{Ge}}/4 = 1.415\text{Å}$).

II.5. Les techniques d'analyse in-situ

II.5.1. La diffraction d'électrons

II.5.1.a. Rappel sur les réseaux réel et réciproque

Avant d'interpréter les diagrammes de diffraction d'électrons RHEED ou LEED, nous allons faire un rappel sur les réseaux réel et réciproque d'une structure cristalline. En effet, dans le cas d'un cristal, on peut définir dans un repère orthonormé, les 3 vecteurs de base \vec{a}_1 , \vec{a}_2 et \vec{a}_3 associés au *réseau réel* qui déterminent la maille élémentaire ou la structure cristalline. Dans le réseau cristallin, le nœud correspondant à la position d'un atome est repéré par un vecteur \vec{s} tel que :

$$\vec{s} = u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + w\vec{a}_3 \quad (\text{II-11})$$

où les paramètres u , v et w sont des entiers.

Le *réseau réciproque* associé, n'est autre que la transformée de Fourier du réseau direct. A partir des vecteurs de base de l'espace réel, on peut définir ceux de l'espace réciproque comme suit :

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi \cdot (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)} \quad (\text{II-12})$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi \cdot (\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1)}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1)} \quad (\text{II-13})$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi \cdot (\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2)}{\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2)} \quad (\text{II-14})$$

La dimension des normes des vecteurs du réseau réciproque \vec{b}_1 , \vec{b}_2 et \vec{b}_3 sont l'inverse de longueur (L^{-1}). Les analyses RHEED et LEED sont sensibles essentiellement au dernier plan atomique, défini par un réseau bidimensionnel de surface et caractérisé par les vecteurs \vec{a}_1 et \vec{a}_2 . Il est donc clair que le vecteur \vec{a}_3 du réseau direct tend vers l'infini, par suite celui \vec{b}_3 du réseau réciproque tend vers zéro. Les nœuds du réseau réciproque vont donc se rapprocher les uns des autres dans la direction \vec{b}_3 (ou \vec{a}_3) pour constituer des segments (ou tiges). Le réseau réciproque d'une surface, est donc l'assemblage de tiges perpendiculaires à cette surface et passant par les nœuds du réseau réciproque.

II.5.1.b. Les théories géométrique de diffraction - Conditions de Bragg et de Laue

Pour obtenir la diffraction d'une onde dans une direction donnée, il est nécessaire que toutes les mailles du cristal diffusent un rayonnement en phase selon cette direction. Cette condition de diffraction est exprimée dans l'espace réciproque avec la construction de la sphère d'Ewald. Cette construction sera détaillée dans la suite de cette partie (II.5.2.(b)).

- Dans l'espace direct, l'illustration de cette condition de diffraction se fera avec la condition de Bragg. Si on suppose que chaque plan agit comme un miroir, les réflexions, associées à une famille de plans parallèles, n'interfèrent de façon constructive pour donner un faisceau réfléchi intense que pour quelques valeurs de θ . On parle, dans ce cas de la réflexion sélective. La différence de marche optique δ des rayons réfléchis (figure II.7.(a)) issus de 2 plans consécutifs est donnée par la formule :

$$\delta = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{II.15})$$

où θ est l'angle de Bragg c'est-à-dire le demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur).

d_{hkl} est la distance entre 2 plans réticulaires (hkl) parallèles.

Pour les rayons qui interfèrent de manière constructive, cette différence de marche doit être égale à un nombre entier de longueurs d'onde, ce qui nous mène à la célèbre condition de Bragg :

$$\delta = 2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II.16})$$

où n est l'ordre de diffraction (n est entier).

λ est la longueur d'onde associée aux électrons.

- Dans l'espace réciproque, l'approche de Laue diffère de celle de Bragg en ceci qu'aucune décomposition particulière du cristal en plans réticulaires n'est choisie, et qu'aucune hypothèse sur la réflexion n'est imposée. Au contraire, on considère le cristal comme composé d'objets microscopiques identiques chacun pouvant réémettre le rayonnement incident dans toutes les directions. Pour trouver la condition d'interférences constructive, considérons tout d'abord 2 centres de diffusion, séparés par un vecteur déplacement d (figure II.7.(b)). Prenons un rayon X incident, suivant la direction \vec{k} , de longueur d'onde λ , et de vecteur d'onde $\vec{k} = 2\pi/\lambda \cdot \vec{k}$. On observe un rayon diffusé dans une direction κ' avec une longueur d'onde λ , et d'un vecteur d'onde $\vec{k}' = 2\pi/\lambda \cdot \vec{k}'$, si la différence de marche entre les rayons diffusés est égale à un nombre entier de longueurs d'onde. La différence d'interférence constructive s'écrit comme suit :

$$\vec{d} \times (\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi \cdot m, \text{ où } m \text{ est un entier}$$

Pour un ensemble de centres de diffuseurs, nous arrivons à la condition de Laue selon laquelle une interférence constructive se produit si la variation du vecteur d'onde, $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}'$, est un vecteur du réseau réciproque. La condition de Laue est satisfaite si la somme de \vec{k} et de $-\vec{k}'$, est un vecteur \vec{K} et si \vec{k} et \vec{k}' ont même longueur, alors l'extrémité du vecteur \vec{k} est équidistante de l'origine O et de l'extrémité du vecteur \vec{K} , et elle appartient donc au plan médiateur du segment joignant l'origine à l'extrémité de \vec{K} (figure II.7.(c)).

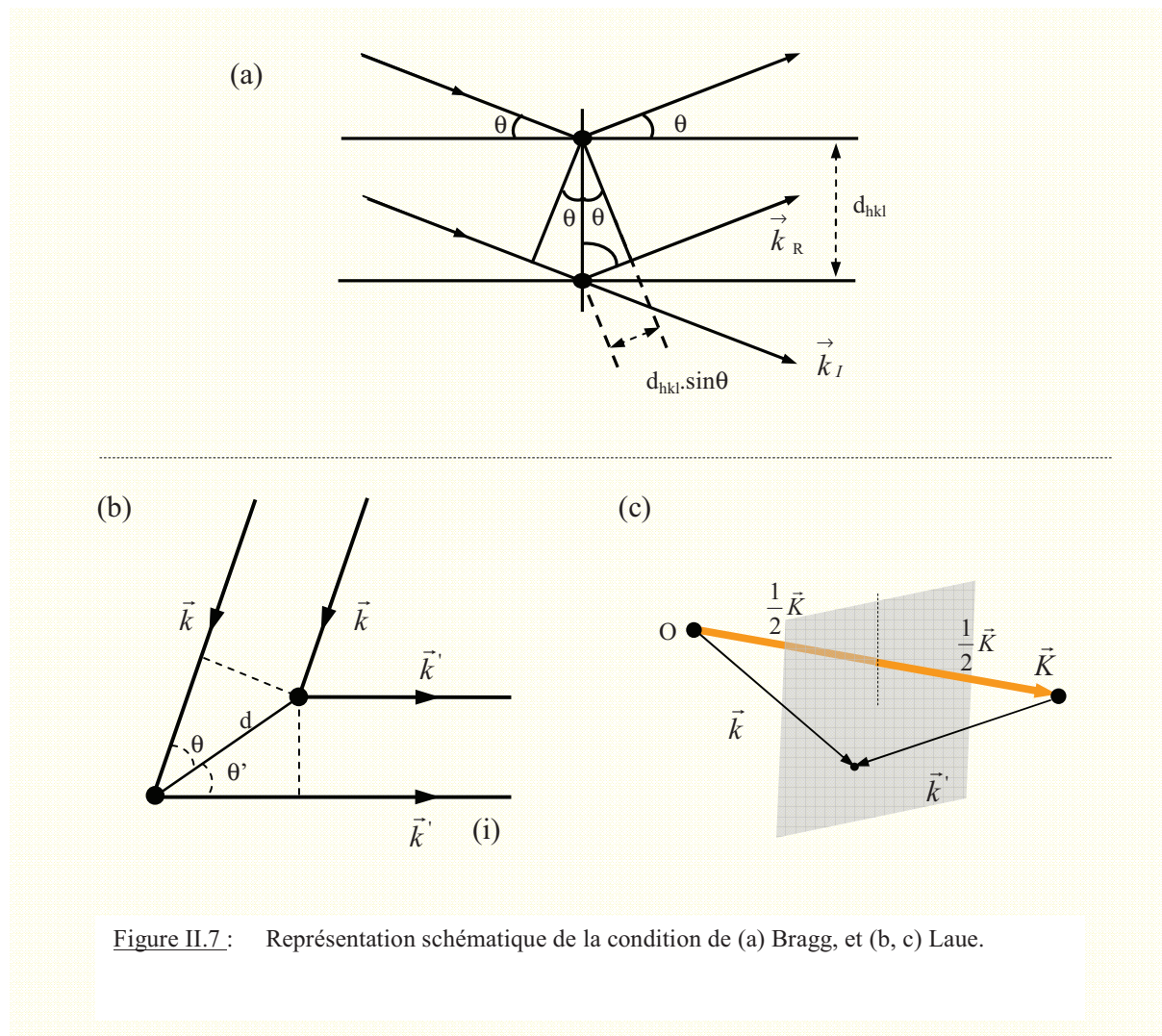


Figure II.7 : Représentation schématique de la condition de (a) Bragg, et (b, c) Laue.

Il est souvent pratique d'avoir une formulation alternative de la condition de Laue, exprimée entièrement en termes du vecteur d'onde incident \vec{K} . Notons que, si $\vec{k} - \vec{k}'$ est un vecteur du réseau réciproque alors $\vec{k}' - \vec{k}$ l'est aussi.

En élevant les 2 membres au carré $(\vec{k}')^2 = (\vec{k} + \vec{K})^2$, on obtient finalement la condition de diffraction menée par Laue :

$$K^2 = 2 \cdot \vec{k} \cdot \vec{K} \tag{II-17}$$

II.5.2. La diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante

II.5.2.a. Principe et intérêt

La technique RHEED (ou diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante) a longtemps été jugée comme une technique sans importance, bien que son utilité dans l'étude des surfaces soit connue depuis une soixantaine d'années [Uyeda 40]. Il n'en est évidemment plus de même de nos jours. Son principe consiste à diffuser élastiquement un faisceau d'électrons monocinétiques de haute énergie (10 - 35 keV) sur un cristal. Les électrons (produits par un canon à électrons) sont accélérés par une différence de potentiel V et arrivent à la surface de l'échantillon avec une incidence très faible (typiquement inférieur à 3°) (figure II.8) ce qui permet une réduction de la zone d'interaction électron-matière à une couche de quelques plans atomiques sous la surface (la profondeur de pénétration est limitée à quelques Å). Ainsi diffractés, les électrons vont frapper un écran fluorescent placé perpendiculairement à la direction du faisceau incident.

La géométrie d'implantation (figure II.8) et les distances échantillon-émetteur et échantillon-récepteur (~ 30 cm), permettent le suivi en temps réel, par la technique RHEED, de l'évolution d'une surface lors d'un dépôt. C'est l'un des énormes avantages de cette technique.

A partir de la tension d'accélération V appliquée aux électrons, on peut déduire la longueur d'onde de l'onde de Broglie λ associée grâce à la formule :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE_c}} \quad (\text{II-18})$$

avec : h : constante de Planck ($= 6.63 \times 10^{-34}$ J.s)

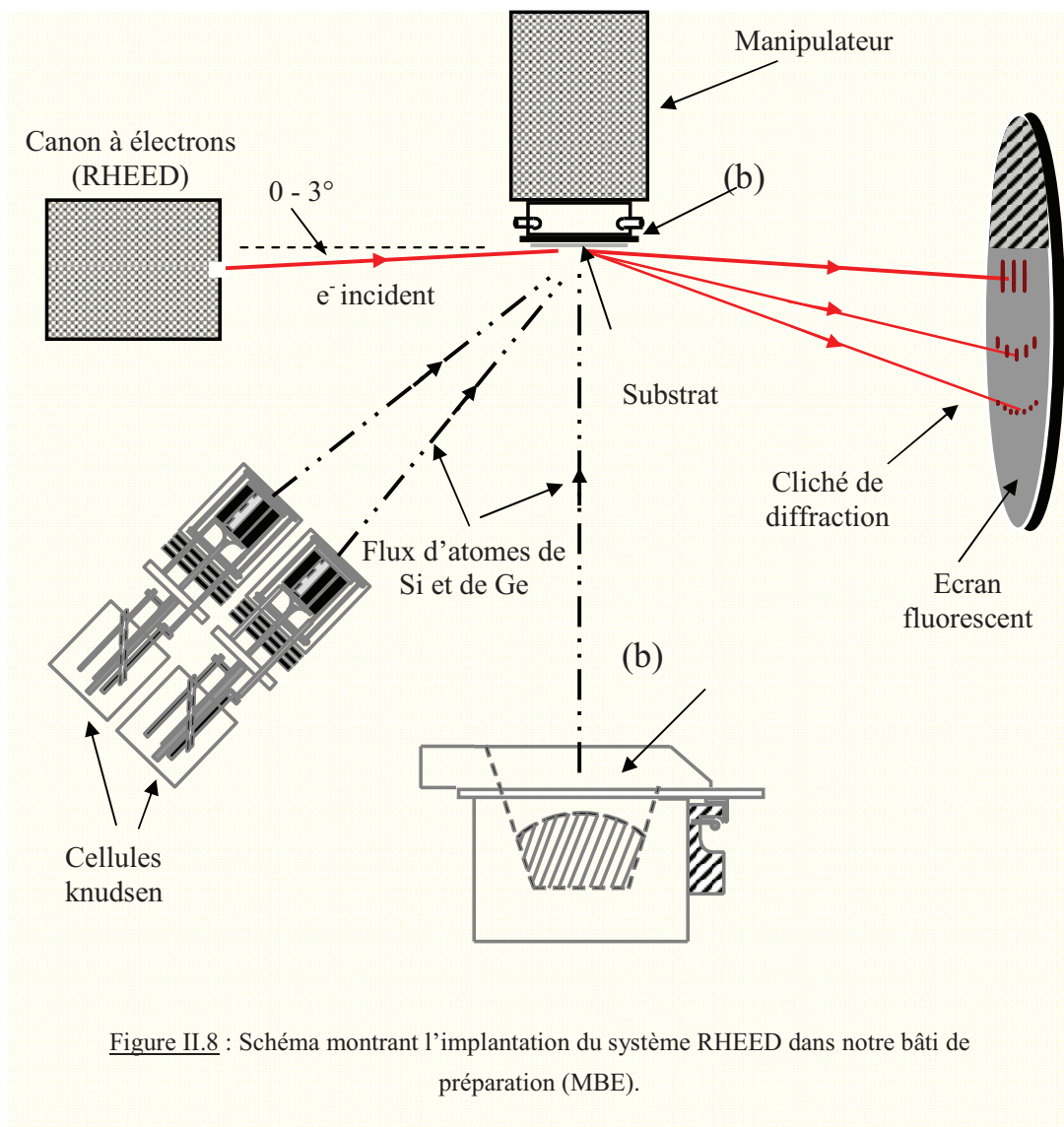
m : masse de l'électron ($= 9.11 \times 10^{-31}$ kg)

E_c : énergie cinétique des électrons ($= qV$) ($q = 1.602 \times 10^{-19}$ C).

La longueur d'onde λ est souvent écrite sous la forme numérique classique suivante :

$$\lambda(\text{Å}) = \sqrt{\frac{150.6}{E_c(\text{eV})}} \quad (\text{II-19})$$

Pour une valeur de 35 kV, tension d'accélération maximale de notre instrumentation RHEED, la correction relativiste n'est que de 1.7 %. Le calcul classique (II-18) reste donc valide pour notre dispositif. La longueur d'onde associée aux électrons ainsi calculée pour une tension d'accélération de 25 kV est de 0.078Å.



II.5.2.b. Obtention d'un cliché de diffraction RHEED

L'interprétation d'un diagramme de diffraction RHEED nécessite l'introduction de la notion de la sphère d'Ewald. Le principe de la construction d'Ewald pour une mesure RHEED est représenté sur la figure II.9 en vue de coté (a) et de dessus (b). La longueur d'onde associée aux électrons étant de l'ordre de 10^{-1} Å, la courbure de la sphère d'Ewald de rayon $2\pi/\lambda$ est très faible. Il apparaît clairement que l'intersection des domaines de diffraction avec cette sphère, du fait de sa quasi-planéité, va donner lieu, dans la zone de Laue d'ordre 0, à des segments allongés (tiges) et perpendiculaires au plan de la surface analysée. Sur la figure II.9, on présente également les autres zones de Laue. Une surface idéale (ou non reconstruite) donne lieu à des zones de Laue entières (ordres 0, 1, 2, ...) tandis que les reconstructions de surface génèrent des tiges additionnelles dans la zone de Laue d'ordre 0 ainsi que des zones de Laue fractionnaires. Des exemples de reconstructions de surface seront donnés pour les substrats de LAO(001) et LAO(110) dans le chapitre III.

Afin de déterminer la condition de diffraction dans le réseau réciproque, considérons le vecteur de diffusion \vec{Q} tel que :

$$\vec{Q} = \vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \quad (\text{II-20})$$

où \vec{b}_1 , \vec{b}_2 et \vec{b}_3 sont les vecteurs de base du réseau réciproque.

\vec{G} est un vecteur du réseau réciproque

h , k et l sont des entiers.

Il est clair que le vecteur de diffusion \vec{Q} est un vecteur du réseau réciproque. La condition de diffraction (II-20) sera définie par la relation simplifiée :

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad \text{où } i = 1, 2 \text{ ou } 3 \text{ et } j = 1, 2 \text{ ou } 3 \quad (\text{II-21})$$

δ_{ij} est le symbole de Kronecker ($\delta_{ij} = 1$ si $i = j$ et $\delta_{ij} = 0$ si $i \neq j$)

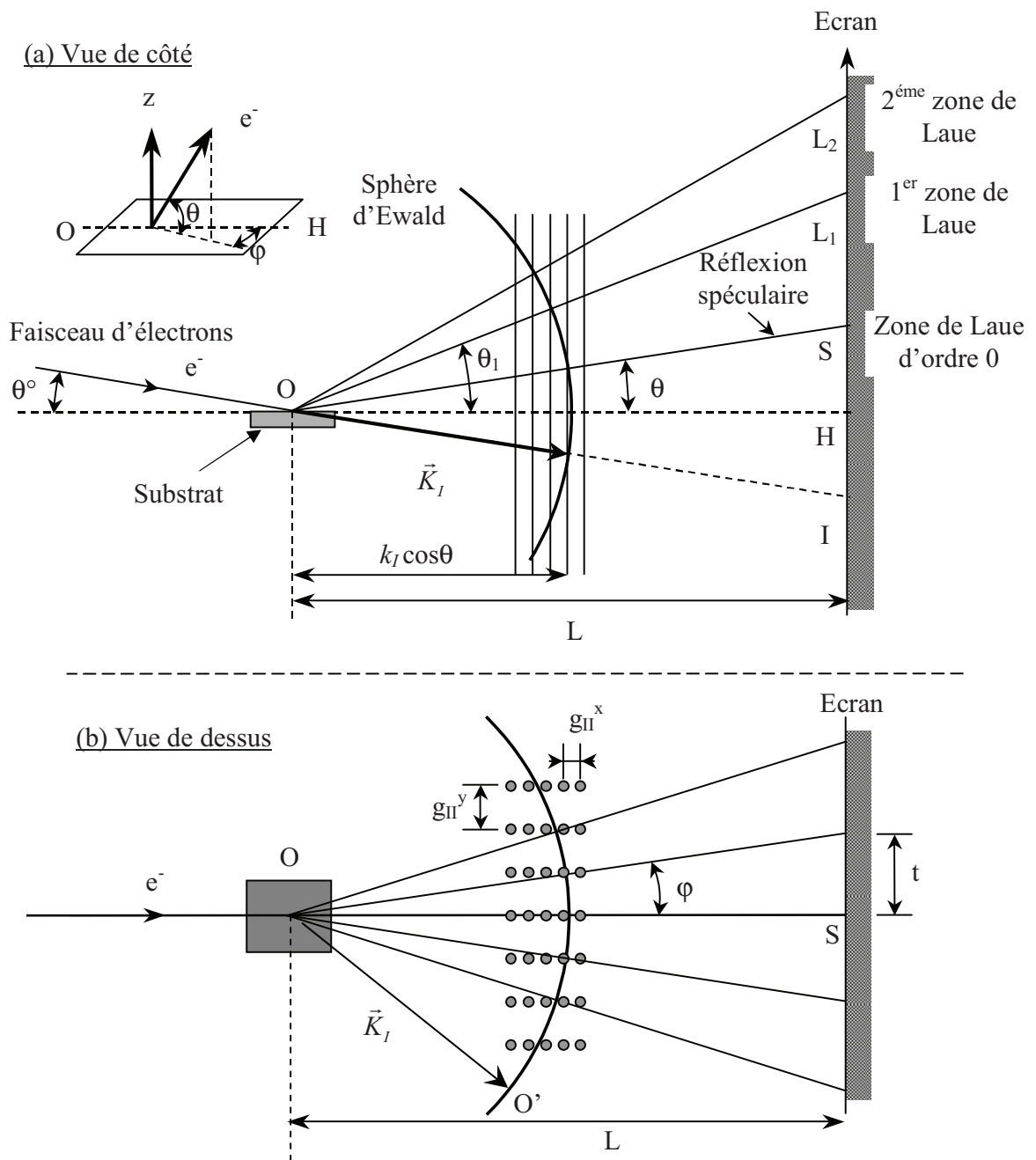


Figure II.9 : Construction d'Ewald pour un diagramme de diffraction RHEED.

Les 3 relations (II - 12, 13 et 14) sont donc équivalentes à la relation (II-21). La condition de diffraction est représentée sous une forme géométrique sur la figure II.9. En effet, le vecteur \vec{K}_I est pointu sur la sphère de centre O, de même pour son symétrique \vec{K}'_I par rapport à la direction du faisceau incident (non présenté). Le phénomène de diffraction a donc lieu lorsque cette sphère intercepte un autre nœud du réseau réciproque, relié à O' par un vecteur de diffusion \vec{Q} . O' est l'origine du réseau réciproque (intersection du vecteur \vec{K}_I avec la sphère de centre O).

II.5.2.c. Informations obtenues par la technique RHEED

Dans cette thèse nous ne présentons que la zone de Laue d'ordre 0 des diagrammes RHEED qui contient de multiples informations. Plus particulièrement, elle permet de définir l'évolution de la morphologie de surface lors d'une croissance :

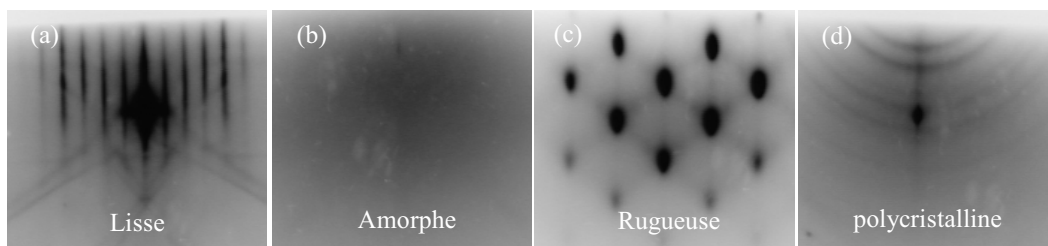


Figure II.10 : Clichés de diffraction RHEED enregistrés sur différents types de surface : (a) lisse, (b) amorphe, (c) tridimensionnelle et (d) polycristalline.

- une surface plane cristalline sera constituée de tiges fines, avec des tiges additionnelles dans le cas de la formation d'une reconstruction de surface (figure II.10.(a)). La mesure de la distance entre les tiges permet la détermination des paramètres du réseau cristallin (parallèlement à la surface) et d'estimer la contrainte éventuelle dans la couche.
- si la surface est amorphe, le cliché de diffraction sera constitué d'un fond continu uniforme (figure II.10.(b)).
- la présence de taches et non plus de tiges, est synonyme d'un cliché de diffraction en transmission à travers des objets tridimensionnels (figure II.10.(c)), autrement dit elles révèlent une rugosité de surface. L'analyse de la distribution des taches permet de déterminer les plans

cristallographiques sondés, perpendiculaires à la surface. Nous avons ainsi identifié la relation d'épitaxie du Si (chapitre IV) et du Ge (chapitre V) sur LAO(001).

- la présence d'anneaux traduit la formation d'une phase polycristalline (figure II.10.(d)).

D'autres informations sont obtenues avec cette technique, telles que la mesure de la vitesse de croissance (par les oscillations de la tache spéculaire) [Amstatt 08][Dentel 99]. Les croissances de Si et de Ge sur LAO ne génèrent pas d'oscillation (en relation avec le mode de croissance).

Nous disposons d'un système RHEED commercialisé par la société *Staub Instrument*. Les diagrammes de diffraction présentés dans ce mémoire ont été obtenus avec une tension d'accélération des électrons de 25 kV. Ils sont enregistrés par une caméra CCD et traités par le logiciel fourni par cette même société. Le suivi par RHEED du cliché de diffraction (dans la zone de Laue d'ordre 0) permet de visualiser en temps réel l'évolution morphologique, cristallographique et l'état de contrainte dans la couche.

II.5.3. La diffraction d'électrons lents

II.5.3.a. Principe

La première utilisation des électrons de faible énergie pour l'analyse des matériaux a été effectuée en 1927 par Davisson et Germer. La diffraction d'électrons lents, communément appelée LEED est une technique d'analyse de la structure de la surface. Cette technique consiste à envoyer en incidence normale sur une surface, c'est-à-dire parallèlement aux tiges du réseau réciproque, des électrons de faible énergie allant de 10 à quelques centaines d'eV ($\lambda = 3.9 - 0.9$ Å), puis à détecter les électrons diffractés sur un écran fluorescent. Le libre parcours moyen des électrons dans la matière étant très réduit à ces faibles énergies (quelques Å), leur diffraction n'affecte donc que quelques couches atomiques de surface. La caractéristique principale de cette technique est sa grande sensibilité à la surface de l'échantillon.

La figure II.11 représente le dispositif expérimental. Les différentes parties du diffracteur sont :

- un canon à électrons porté à un potentiel d'accélération négatif ($-V_0$), l'échantillon étant relié à la masse.

- 2 grilles concentriques : l'une est reliée à la masse, l'autre portée à un potentiel négatif retardateur ($-V_r$), légèrement inférieur en valeur absolue à $-V_0$, permettant de filtrer les électrons diffusés élastiquement.
- un écran fluorescent dont le potentiel positif de l'ordre de 5 kV, permet de créer un champ accélérateur qui fournit aux électrons diffractés une énergie suffisante pour exciter la fluorescence. La forme sphérique de l'écran assure à la technique LEED un rendement élevé en électrons collectés et une déformation angulaire minimale de l'image du réseau réciproque. Le cliché de diffraction est ensuite enregistré à l'aide d'une caméra CCD reliée à un ordinateur.

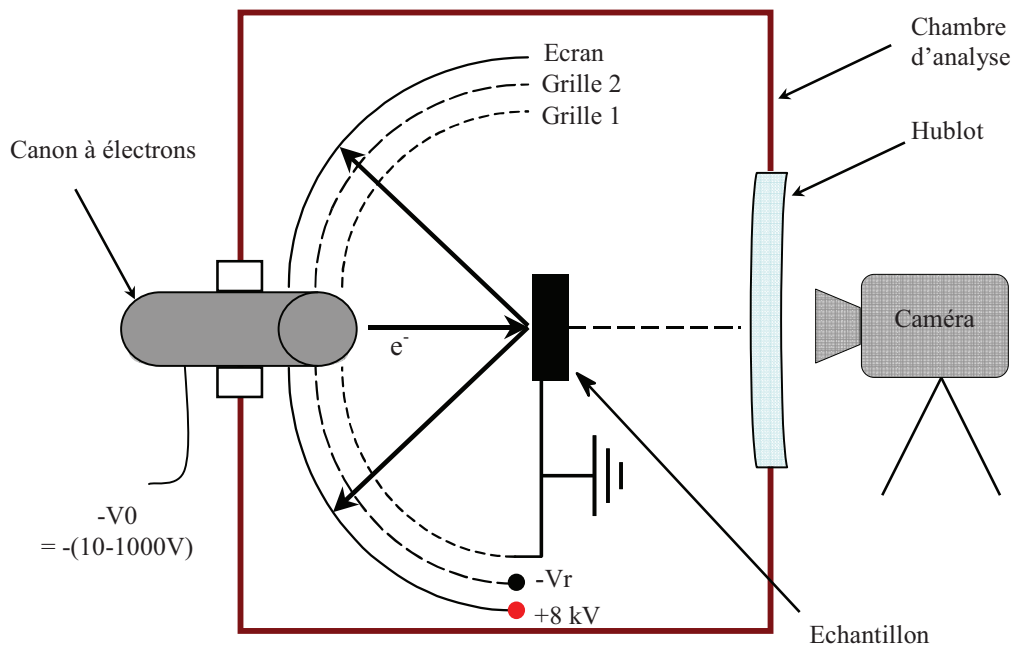


Figure II.11 : Schéma de principe de la technique LEED.

II.5.3.b. Obtention d'un cliché de diffraction LEED

L'interprétation géométrique d'un diagramme LEED, comme pour la technique RHEED, est basée sur la construction de la sphère d'Ewald de rayon $2\pi/\lambda$, dont la valeur est du même ordre de grandeur que la distance entre les tiges du réseau réciproque. L'intersection de la sphère avec les tiges du réseau réciproque détermine, ici aussi, le diagramme de diffraction (figure II.12). Sur les

clichés LEED, il est constitué de taches et non plus de tiges, compte tenu du fait que les tiges sont désormais perpendiculaires à la sphère d'Ewald.

La conservation de l'énergie, imposée par la théorie de la diffusion élastique par un réseau périodique, prend la forme :

$$\|\vec{k}_I\|^2 = \|\vec{k}_R\|^2 \quad (\text{III-22})$$

où \vec{k}_I est le vecteur d'onde des électrons incidents

\vec{k}_R est le vecteur d'onde des électrons rétrodiffusés

$\Delta\vec{k} = \vec{k}_R - \vec{k}_I$ est le vecteur de diffusion

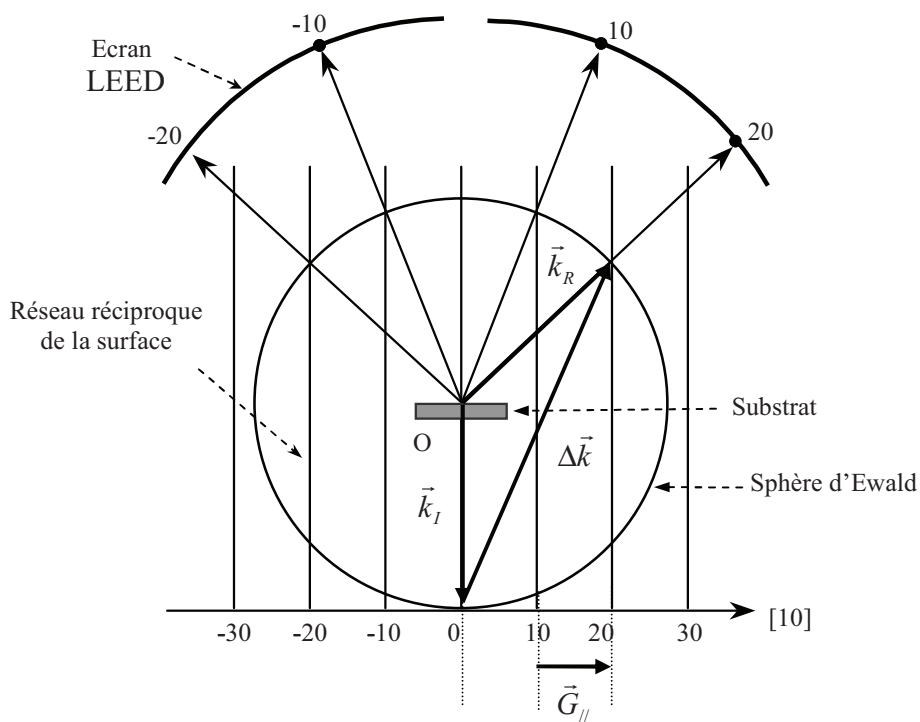


Figure II.12 : Construction d'Ewald pour un diagramme LEED

La condition de diffraction (ou condition de Laue) exprimée dans le réseau réciproque se traduit par le fait que le vecteur de diffusion \vec{G} doit être égal à un vecteur du réseau réciproque \vec{G}_{II} .

$$\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 = \vec{G}_{II} + l\vec{C} = \vec{G}_{II} + cte \quad (\text{III-23})$$

II.5.3.c. Informations obtenues par la technique LEED

La technique LEED permet d'obtenir 2 types d'informations :

- les positions des taches dans le modèle de diffraction donnent des informations sur la symétrie de la surface du cristal et sur la taille de la cellule d'unité. Elles permettent de déterminer des reconstructions de surface.
- l'intensité des taches peut être analysée pour déterminer la structure de surface complète.

II.5.4. Les techniques d'analyse par photoémission X

II.5.4.1. Spectroscopie de photoélectrons X

II.5.4.1.a. Principe et intérêt

La spectroscopie de photoélectrons a été développée à partir des années 1950 par l'équipe du Professeur K. Siegbahn [Siegbahn 67]. Le prix Nobel lui fut décerné en 1981. Lors de leur irradiation par des photons X, les atomes d'un solide émettent par effet photoélectrique, des électrons appelés photoélectrons. Ceux qui, après diffusion, parviennent à vaincre la barrière de potentiel que constitue la surface et à s'échapper dans le vide seront détectés par un analyseur selon leur l'énergie cinétique. Les photons émis par la source X permettent d'arracher les électrons des niveaux de cœur et de valence.

Le processus de photoémission peut être décrit en 3 étapes [Spicer 58] : la photoémission proprement dite, le transport dans le solide et l'extraction.

Après leur photoémission, les électrons parcourent une certaine distance, notée λ , dans la matière avant d'atteindre la surface. Cette distance, également appelée "libre parcours moyen", dépend de nombreux paramètres dont les principaux sont l'énergie cinétique de l'électron et la

nature du milieu que cet électron traverse. Pour les énergies cinétiques supérieures à 100 eV, ce libre parcours moyen s'écrit comme la racine carré de l'énergie cinétique : $\lambda \approx (E_c)^{1/2}$. La variation du libre parcours moyen en fonction de l'énergie cinétique des électrons dans le substrat isolant LAO est représentée sur la figure II.13. On constate que dans la gamme d'énergie jusqu'à ~1keV, la technique est essentiellement sensible à la surface.

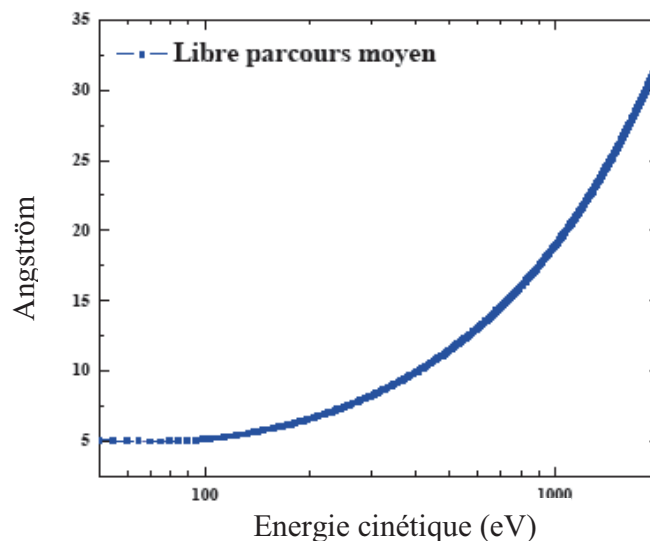


Figure II.13 : Libre parcours moyen des électrons dans le LaAlO₃ [El Kazzi 07].

Notre dispositif de photoémission se compose essentiellement d'une source de photons X et d'un spectromètre de type CLAM (Combined Lens Analyser Modul) VG 100. Une double anode magnésium-aluminium permet d'avoir accès à 2 radiations MgK_α ($h\nu = 1253.6$ eV) et AlK_α ($h\nu = 1486.6$ eV). Le spectromètre est un analyseur à potentiel retard. Un condensateur hémisphérique (rayon = 10 cm) joue le rôle de monochromateur imparfait en ne laissant passer vers le détecteur (Channeltron) que les électrons d'énergie E_A à ΔE près. Le choix de la différence de potentiel appliquée entre les 2 hémisphères permet de fixer l'énergie d'analyse E_A entre 5 et 100 eV. La résolution énergétique d'analyse est d'autant meilleure que E_A est faible mais au détriment de l'intensité du signal. Les valeurs de E_A utilisées durant cette thèse sont de 100 eV pour les spectres généraux et de 20 eV pour les autres. Plus d'explications sur l'analyseur ont été données dans les références [Peruchetti 77][Kubler 87]. Davantage d'informations sur le principe de la spectroscopie de photoémission X et sur le dispositif

expérimental se trouvent dans les thèses de D. Dentel [Dentel 99] et M. Stoffel [Stoffel 01]. Les déconvolutions de spectres XPS dans ce mémoire ont été effectuées avec le logiciel CasaXPS.

L'analyse XPS permet d'estimer la quantité d'un élément X, présent dans un matériau ou sur une surface. Un modèle d'analyse semi-quantitative a été développé par Fadley [Fadley 75]. Considérant la géométrie de la mesure XPS (figure II.14) on peut établir la contribution de la densité de photoélectrons, créés à la profondeur Z par une tranche d'épaisseur dZ, et émis avec un angle θ , à l'intensité d'un pic élastique donné d'un élément X :

$$dI = K(\theta) N_X T_X(E_c) \alpha_X \exp[-Z/(\lambda \cos\theta)] dZ \quad (\text{II-24})$$

où θ est l'angle polaire défini entre la direction normale à la surface à l'échantillon et l'axe de l'analyseur

$K(\theta)$ est le facteur constant dans les mesures à θ constant (flux de photons, surface analysée).

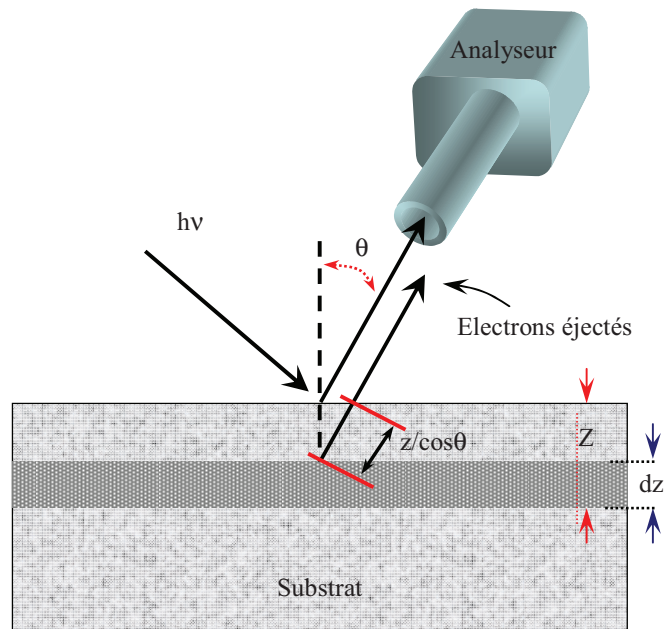
N_X est la densité atomique partielle de l'élément X dans le matériau à la profondeur z.

$T_X(E_c)$ est le facteur de transmission de l'analyseur pour les électrons d'énergie cinétique E_c .

α_X est la section efficace de photoionisation des électrons d'un niveau donné de l'élément X.

$\lambda(E_c)$ est la profondeur d'échappement dépendant de l'énergie cinétique E_c .

Figure II.14 : Géométrie de la mesure de photoémission X.



L'analyse est semi-quantitative puisqu'elle est basée sur le rapport d'intensité entre 2 pics. L'équation (II-24) permet d'estimer le recouvrement (inférieur à 1 monocouche), des dépôts de faible épaisseur ainsi que la concentration atomique d'un élément donné dans un complexe. Des exemples sont donnés dans les thèses d'état de L. Kubler [Kubler 87] et d'université de J.L. Bischoff [Bischoff 89].

Le tableau II.1 ci-dessous résume, pour les différentes sources d'excitation, les principales énergies $h\nu$ avec l'ordre de grandeur des flux de photons sur l'échantillon, ainsi que les largeurs intrinsèques de ces raies [Diani 95].

Source	MgK _{α1,2}	AlK _{α1,2}
Energie $h\nu$ (eV)	1253,6	1486,6
Intensité (photons/sec.)	10^{12}	10^{12}
Largeur (meV)	680	830

Tableau II.1 : Différentes sources d'excitation, énergies $h\nu$, ordre de grandeur des flux de photons sur l'échantillon et largeurs intrinsèques de ces raies.

II.5.4.1.b. Aspects énergétiques

Après irradiation du solide, les électrons photoémis sont ensuite détectés en fonction de leur énergie cinétique E_C . Le bilan énergétique d'une expérience de photoémission (figure II.15), d'après la conservation de l'énergie $h\nu$ du photon incident, permet de décrire l'énergie cinétique E_C sous la forme :

$$E_C = h\nu - E_L - \Phi_e \quad (\text{II-25})$$

où E_C est l'énergie cinétique de l'électron photoémis mesurée par le spectromètre par rapport au niveau du vide.

E_L est l'énergie de liaison de l'électron dans le solide, repérée par rapport au niveau de Fermi du photoélectron. Elle est définie comme suit :

$$E_L = E^f(N-1) - E^i(N) \quad (\text{II-26})$$

où $E^i(N)$ et $E^f(N-1)$ représentent respectivement les énergies de l'atome à l'état initial (à N électrons) et à l'état final (à $(N-1)$ électrons).

Φ_{sp} est le travail de sortie (ou d'extraction) du spectromètre.

Lors de la détection du photoélectron, l'échantillon analysé et le spectromètre électronique se trouvent en contact (mise à la masse commune) avec comme conséquence un alignement des niveaux de Fermi des 2 systèmes. L'analyseur ayant son propre travail d'extraction Φ_{sp} , l'énergie cinétique mesurée E'_c est alors:

$$E'_c = E_c + \Phi_e - \Phi_{sp} \quad (II.27)$$

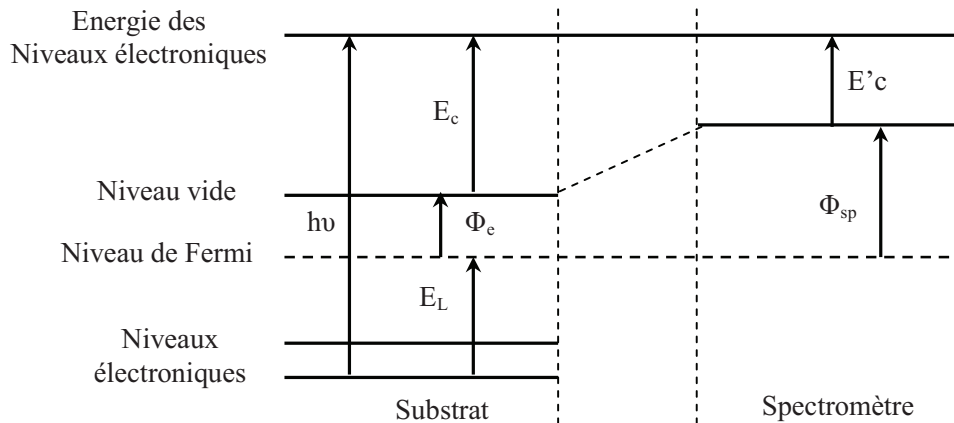


Figure II. 15 : Diagramme énergétique du principe de photoémission X

En combinant les équations (II.25) et (II.27) le bilan énergétique devient alors :

$$E'_c = h\nu - E_L - \Phi_{sp} \quad (II.28)$$

Connaissant l'énergie des photons, la mesure de l'énergie cinétique des électrons photoémis donne ainsi accès à l'énergie de liaison des électrons. L'évaluation du travail d'extraction du spectromètre se fait, quant à lui, par le repérage de la position exacte du niveau de

Fermi à l'aide d'un échantillon métallique présentant une forte densité électronique au niveau de Fermi.

II.5.4.1.c. Informations obtenues par XPS

Quelques informations qui justifient l'attrait de la spectroscopie de photoélectrons X :

- la caractérisation des éléments en présence, à partir de la position énergétique des raies, ainsi que leurs environnements chimiques grâce au déplacement chimique. Ce dernier représente la variation d'énergie de liaison de l'électron de cœur d'un même atome dans différents environnements chimiques. En effet, bien que les électrons de cœur ne participent pas aux mécanismes de la liaison chimique, ils voient néanmoins leurs niveaux d'énergie perturbés par les transferts interatomiques des électrons de valence impliqués dans la liaison chimique. Le potentiel moyen vu par l'électron de cœur d'un atome donné, ainsi que l'énergie de relaxation dépendent de la nature chimique des atomes environnants. En XPS, ces déplacements peuvent atteindre plusieurs eV et permettent de déterminer l'environnement chimique local.
- l'analyse semi-quantitative, dans le sens où elle est basée sur le rapport d'intensité entre 2 pics, donnant accès au recouvrement de surface, à l'épaisseur de couches déposées et aux compositions chimiques d'alliages.

II.5.4.2. Diffraction de photoélectrons X

II.5.4.2.a. Principe et éléments de base

La diffraction de photoélectrons X peut être considérée comme un produit dérivé de la photoémission X. Elle consiste à mesurer l'intensité de photoémission d'un niveau de cœur donné en fonction de l'angle polaire θ dans un plan d'azimut donné (défini par l'angle azimutal φ) (figure II.16). La direction normale à la surface et l'axe de l'analyseur définissent le plan d'analyse qui est perpendiculaire à l'axe du porte-échantillon (et à la surface de l'échantillon). θ peut varier par une rotation autour de cet axe.

Dans un cristal en première approximation du processus d'interférence de l'onde émise par l'émetteur et de celles diffusées par les proches voisins, un électron photoémis à partir d'un niveau de cœur atomique avec une énergie cinétique de quelques centaines d'eV (>500eV) est fortement focalisé ou diffusé "vers l'avant" par les atomes environnants. Il en résulte une

augmentation de l'intensité des électrons photoémis dans certaines directions correspondant à des axes interatomiques principaux d'un monocristal comme le montre la figure II.17 pour l'exemple du Si(001).

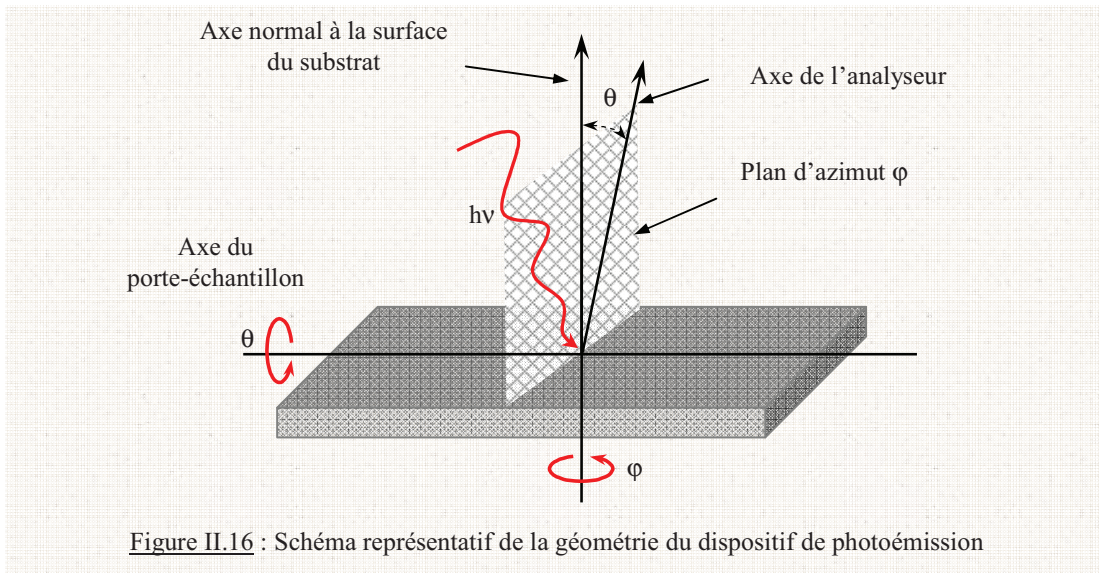


Figure II.16 : Schéma représentatif de la géométrie du dispositif de photoémission

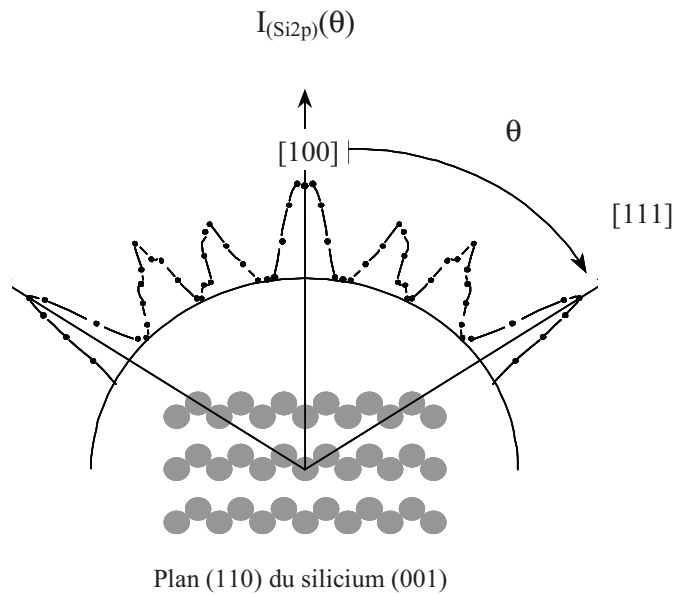


Figure II.17 : Principe d'enregistrement d'un spectre mesuré en XPD

Bien que le phénomène d'XPD ait été observé pour la première fois en 1970 par Siegbahn et al. sur un monocristal de NaCl [Siegbahn 70], la compréhension de son origine n'est survenue qu'en milieu des années 1980, avec les travaux de Chambers [Chambers 83] et Egelhoff [Egelhoff 84] et un peu plus tard par Tong et al. [Tong 86][Tong 85][Poon 84]. Ces derniers ont été les premiers à employer le terme de diffusion "vers l'avant" (forward focusing ou scattering) et à en apporter une explication satisfaisante. La figure II.18 illustre le concept de diffusion "vers l'avant". En effet, cette interprétation, dite d'ordre zéro, montre que le potentiel fortement attractif de l'atome diffuseur est à l'origine de l'augmentation de l'intensité du signal des électrons photoémis dans la direction allant de l'atome émetteur à l'atome diffuseur. Cet effet est d'autant plus important que l'énergie cinétique des photoélectrons est élevée et que la distance entre l'atome émetteur et l'atome diffuseur est faible. Il dépend aussi de la nature chimique de l'atome diffuseur. Plus il est lourd (numéro atomique élevé), plus son pouvoir de diffusion sera fort.

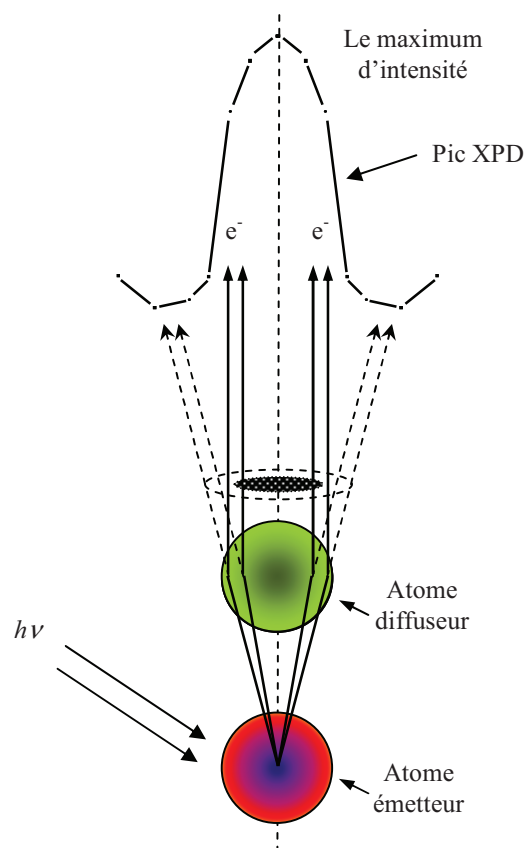


Figure II.18 : Schéma illustrant le principe de focalisation par un atome diffuseur de l'intensité de photoélectrons émise par un atome émetteur.

Cependant, certaines modulations XPD observées expérimentalement ne correspondent pas à des directions cristallographiques particulières du cristal analysé. Elles résultent d'un jeu d'interférences constructives et destructives entre les ondes associées aux électrons photoémis et celles diffusées par les atomes environnants.

II.5.4.2.b. Modèle de diffusion simple par un groupe d'atomes

La compréhension des résultats XPD expérimentaux s'appuie sur une modélisation. Plusieurs modèles théoriques, plus ou moins sophistiqués, ont été développés ces dernières années [Fadley 84][Barton 85][Rehr 90][Egelhoff 90]. Parmi les modèles les plus simples et les plus couramment utilisés, il y a celui de la diffusion simple par un groupe d'atomes, dénommé SSC (Single Scattering Cluster) et établi par Kono et al. [Kono 80]. De nombreuses études ont montré que pour des photoélectrons de haute énergie (supérieure à quelques centaines d'eV), la diffusion simple "vers l'avant" reste une approximation largement suffisante pour reproduire les résultats XPD expérimentaux [Fadley 85][Sagurton 87][Naumovic 92][Gewinner 94][Agliz 95]. Le succès de cette approximation se justifie, d'une part par les faibles valeurs de l'amplitude de diffusion au-delà d'un angle de diffusion de 30°, et d'autre part par le faible déphasage entre l'onde directe et l'onde diffusée enregistré pour les faibles angles de diffusion.

Quantitativement, l'amplitude de la fonction d'onde du photoélectron émis dans une direction \vec{k} donnée, s'écrit :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{k}) = \varphi_o(\vec{r}, \vec{k}) + \sum_j \varphi_j(\vec{r}, \vec{r}_j \rightarrow \vec{k}) \quad (\text{II} - 29)$$

où $\varphi_o(\vec{r}, \vec{k})$ représente la fonction d'onde du photoélectron émis directement dans la direction \vec{k}

$\varphi_j(\vec{r}, \vec{r}_j \rightarrow \vec{k})$ représente la fonction d'onde du photoélectron émis dans la direction \vec{k} après avoir été diffusé par l'atome j du "cluster" situé à \vec{r}_j .

L'intensité des photoélectrons émis dans la direction \vec{k} est donnée par :

$$I(\vec{k}) \propto \left| \varphi_o(\vec{r}, \vec{k}) + \sum_j \varphi_j(\vec{r}, \vec{r}_j \rightarrow \vec{k}) \right|^2 \quad (\text{II} - 30)$$

Les fonctions d'ondes φ_0 et φ_j peuvent être traitées comme des ondes sphériques :

$$\varphi_0(\vec{r}, \vec{k}) \propto \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}}{r} \quad \text{et} \quad \varphi_j(\vec{r}, \vec{r}_j \rightarrow \vec{k}) \propto \frac{e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{r}_j)}}{|\vec{r} - \vec{r}_j|}$$

L'amplitude de l'onde diffusée φ_j sera modulée par un facteur de diffusion complexe décrivant la diffusion du photoélectron par l'atome diffuseur j . Ce facteur complexe est donné par :

$$f_j(\theta_j) = |f_j(\theta_j)| e^{i\phi_j(\theta_j)} \quad (\text{II - 31})$$

où $\phi_j(\theta_j)$ est le déphasage associé à la diffusion

θ_j est l'angle de diffusion

Le déphasage total entre l'onde directe φ_0 et l'onde diffusée φ_j est dû à la fois à la différence de marche entre ces deux ondes et à la diffusion. Il est égal à

$$k \cdot r_j [(1 - \cos \theta_j) + \phi_j(\theta_j)] \quad (\text{II - 32})$$

Finalement, en tenant compte à la fois de la section efficace de photoionisation, de l'atténuation du signal par la diffusion inélastique des photoélectrons (atténuation isotrope) et des effets de vibration du réseau, l'expression de l'intensité des photoélectrons mesurée dans la direction \vec{k} devient [Agostino 94] :

$$I(\vec{k}) = \int \left| \vec{\varepsilon} \cdot \vec{k} e^{-L/2\lambda + \sum_j (\vec{\varepsilon} \cdot \vec{r}_j) \frac{|f_j(\theta_j)|}{r_j} W_j} e^{-L_j/2\lambda} e^{i\{k r_j (1 - \cos \theta_j) + \phi_j(\theta_j)\}} \right|^2 d\varepsilon$$

$$+ \sum_j \int (\vec{\varepsilon} \cdot \vec{r}_j)^2 \frac{|f_j(\theta_j)|^2}{r_j^2} (1 - W_j)^2 e^{-L_j/\lambda} d\varepsilon \quad (\text{II - 33})$$

où les intégrations sur ε s'étendent sur toutes les directions possibles du vecteur de polarisation $\vec{\varepsilon}$ (rayons X non polarisés). $\vec{\varepsilon} \cdot \vec{k}$ et $\vec{\varepsilon} \cdot \vec{r}_j$ représentent les modulations de l'élément de matrice de photoémission le long des vecteurs unitaires \vec{k} et \vec{r}_j . Les termes $\exp(-L/2\lambda)$ et $\exp(-L_j/2\lambda)$ traduisent respectivement l'atténuation des amplitudes de l'onde directe φ_0 et de l'onde diffusée

φ_j , par diffusion inélastique des photoélectrons. λ est le libre parcours moyen de la diffusion inélastique tandis que L et L_j représentent la distance totale séparant respectivement l'atome émetteur et l'atome diffuseur de la surface du solide. L'atténuation de l'amplitude de l'onde diffusée φ_j par les vibrations thermiques du réseau est décrite par le facteur de Debye-Waller W_j .

En résumé, dans l'expression de $I(\vec{k})$, les 2 premiers termes de la première sommation représentent les amplitudes respectivement de l'onde directe émise dans la direction \vec{k} , et de l'onde diffusée par les différents atomes j constituant le "cluster". Le dernier terme dénommé TDS (Thermal Diffuse Scattering), traduit les effets de la diffusion thermique incohérente.

II.5.4.2.c. Applications de l'XPD

La technique d'analyse XPD représente une sonde d'ordre local. Mieux encore, elle est spécifique à un élément chimique donné. En effet, elle permet de déterminer l'ordre cristallographique local d'un atome quelconque contenu dans le volume analysé (sauf l'hydrogène non détectable en photoémission X). Pour cela, il suffit de faire une analyse angulaire de l'un des niveaux électroniques de l'atome considéré. Ainsi la technique XPD apporte un complément d'informations à celles données par d'autres sondes locales telle que l'EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure). Les premières applications de la diffusion "vers l'avant" remontent à la fin des années 1970 avec des études d'adsorption moléculaire [Pettersson 79]. Depuis, cette technique a été largement utilisée pour élucider d'autres phénomènes de la physique des surfaces tels que le mode de croissance [Steigerwald 88][Chambers 89][Herman 91][Diani 93][Dentel 03], la ségrégation de surface [Egelhoff 89][Aubel 96][Aubel 96*], l'interdiffusion [de Gronckel 89], la terminaison de surface [Chambers 90], l'effet surfactant [Steigerwald 88] et des adsorbats moléculaires [Woodruff 07].

Le groupe dans lequel j'ai préparé ma thèse a utilisé la technique XPD dès les années 1990 pour caractériser les substrats massifs de Si(001) et (111) [Kubler 91][Bischoff 92] puis des substrats binaires de SiC [Juillaguet 95][Bischoff 98][Simon 99][Diani 03]. Dans ce travail nous l'appliquons à un alliage ternaire, des substrats $\text{LaAlO}_3(001)$ et (110) et présentons une analyse

détaillée des diagrammes (chapitre III). Expérimentalement, l'enregistrement d'un diagramme XPD consiste en la mesure de l'intensité d'un niveau de cœur donné en fonction de l'angle polaire θ , par pas de 2° . Le diagramme apporte une vision de la structure atomique dans l'espace réel, autour de l'atome émetteur, dans le plan d'analyse qui est perpendiculaire à la surface. La sélection du plan azimutal se fait lors du montage du substrat sur le porte-échantillon. Comme la technique XPD est chimiquement sélective, les diagrammes enregistrés à partir des niveaux La4d (ou La3d ou La4p), O1s et Al2p (ou Al2s) caractérisent l'ordre local autour du La, de l'O et de l'Al respectivement. Leur comparaison avec les diagrammes issus d'un dépôt de Si nous ont permis de déterminer la relation d'épitaxie ainsi que le mode de croissance (chapitre IV).

Les simulations des pouvoirs de diffusion des 3 éléments (La, Al et O) ont été effectuées par Didier Sébilleau (Institut de Physique de Rennes).

II.6. Les techniques d'analyse ex-situ

II.6.1. Le microscope à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique a été introduite en 1986 par G. Binnig et al [Binnig 86], et constitue en fait une évolution du microscope à effet tunnel, pour l'observation à l'échelle nanoscopique des matériaux isolants (notre étude), métalliques, semi-conducteurs et même organiques ou biologiques. L'imagerie AFM est basée sur la mesure des forces d'interaction entre la pointe et la surface contrairement au STM qui mesure un courant tunnel. A l'air, l'AFM permet d'obtenir une résolution latérale de 1 nm et verticale inférieure à 0.1 nm. Les images présentées dans cette thèse ont été obtenues avec un AFM "Nanoscope V" commercialisé par la société Veeco Instruments, acheté en 2007 par le laboratoire (figure II.19). Cet AFM à l'air fonctionne à température ambiante et permet l'analyse d'échantillons dont la taille doit être inférieure à 2 cm².



Figure II.19 : Microscope à force atomique "Nanoscope V" de Veeco instruments®.

II.6.1.a. Principe

Le principe de l'AFM (figure.20.(a)) est basé sur la mesure des différentes forces d'interaction entre une pointe (figure.20.(b)), idéalement atomique fixée à l'extrémité d'un levier souple, appelé "microlevier" (figure.20.(c)), et les atomes de la surface d'un matériau (forces de répulsion ionique, forces de van der Waals, forces électrostatiques, forces de friction, forces magnétiques ...) [Narladkar 08]. La pointe balaie la surface et l'on agit sur sa hauteur selon un paramètre de rétroaction.

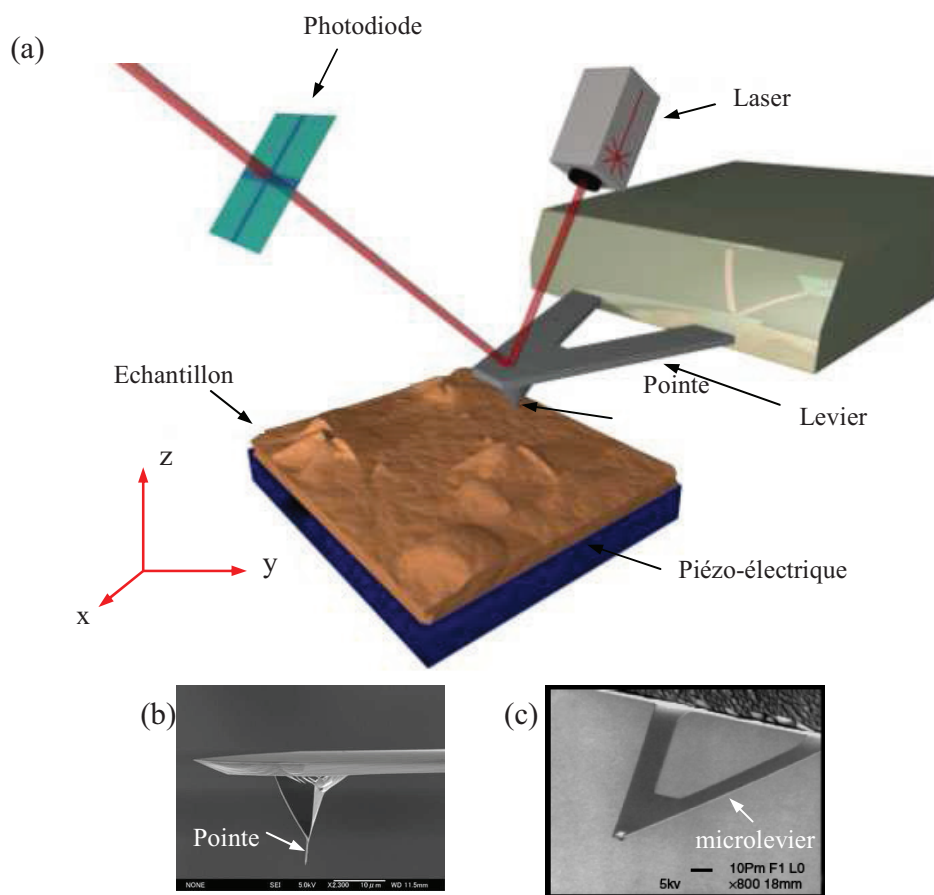


Figure 20 : Principe de fonctionnement d'un Microscope à Force Atomique (AFM): (a) représentation schématisée des composants importants, (b) une pointe AFM pyramidale, (c) un microlevier AFM.

Dans le cas des forces d'interaction répulsives pointe-surface, la déflexion verticale du "microlevier" révèle la topographique de la surface. Ces déflexions sont enregistrées optiquement grâce à la réflexion d'un faisceau laser sur le microlevier (figure II.20.(a)). Le faisceau est réfléchi

sur un miroir puis tombe sur des photodétecteurs (photodiode) qui captent le signal lumineux. Un ordinateur enregistre ce changement de hauteur et peut ainsi reconstituer une image de la surface. L'image, ainsi recueillie, va nous donner accès à la rugosité et plus généralement à la morphologie de la surface étudiée. La dimension des images (x et y) peut aller de quelques nanomètres à une centaine de micromètres. Elle dépend de la céramique piézzo-électrique (Tuner) assurant le déplacement (x,y et z) de la pointe.

En fonction de la nature de la force sondée, cette technique permet aussi d'obtenir des informations sur les propriétés du matériau telles que les forces viscoélastiques, les forces d'adhésion ou de friction, les forces magnétiques (Magnetic Force Microscopy) ou électriques (Electric Force Microscopy).

II.6.1.b. Différents modes de fonctionnement

Il existe en fait 3 modes d'utilisation de l'AFM : le mode contact, le mode tapping et le mode non-contact. Sur la figure.21, on représente ces 3 modes de fonctionnement, généralement utilisés :

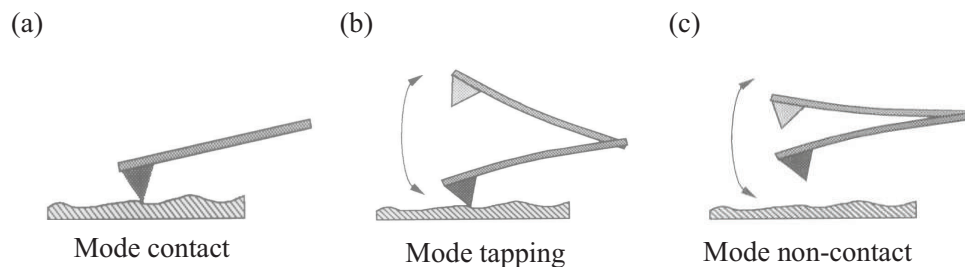


Figure.21 : Schéma de fonctionnement d'un AFM en mode : (a) contact, (b) tapping et (c) non-contact.

- En mode contact (figure 21.(a)), la pointe est en contact physique permanent à la surface de l'échantillon. L'altitude z de la pointe est asservie pour maintenir la déflexion de la pointe constante ce qui correspond à une force constante F_0 fixée par l'utilisateur. L'asservissement est assuré par une boucle de régulation commandant les variations de position (ΔZ) du tube piézoélectrique. L'enregistrement de ces variations permet l'obtention d'une image à force constante de l'échantillon. Si celui-ci est homogène, constitué d'un seul matériau, alors les variations (Δz) peuvent être assimilées à la topographie de surface.

- Le mode tapping (TMAFM) a été développé par Digital Instruments (devenu Veeco Instruments). Il consiste à faire vibrer le levier près de sa fréquence de résonance (de l'ordre de la centaine de kHz), à une amplitude suffisamment élevée (typiquement supérieure à 20 nm) de façon à ce que la pointe traverse la couche de contamination habituellement présente sur toute surface analysée figure 21.(b). La pointe interagit avec la surface, essentiellement de façon répulsive, son amplitude décroît avec le changement de la fréquence de résonance. La réaction se fait alors sur l'amplitude d'oscillation du levier et l'image hauteur représente la topographie de la surface. La variation de l'amplitude d'oscillation est utilisée comme signal d'asservissement afin de corriger le déplacement en z, pour conserver l'amplitude constante et ainsi suivre la morphologie de surface. L'image amplitude représente la variation de la racine carrée de l'amplitude (RMS ou Root Mean Square). Il fonctionne également en milieu liquide. Toutes les images AFM présentées dans cette thèse ont été enregistrées en mode tapping.

- Dans le mode non-contact figure 21.(c) le levier AFM est forcé de vibrer près de sa fréquence de résonance à une distance très courte au-dessus de la surface. Ce mode compte sur un principe de fonctionnement semblable à celui du mode tapping, mais il est basé sur les forces attractives. Il est difficile à gérer et très peu utilisé en pratique, parce que ces forces sont faibles, et nécessitent un environnement à faible bruit. La couche d'adsorbats (couche de contamination) vient largement affecter les mesures, raison pour laquelle le vide est plus que conseillé pour obtenir une résolution suffisante en pratique.

II.6.2. La microscope électronique en transmission (TEM)

Les mesures en microscopie électronique en transmission sur les échantillons préparés au laboratoire ont été réalisées à l'IPCMS de Strasbourg en collaboration avec J. Werckmann & Corinne Ulhaq-Bouillet. Dans ce paragraphe, nous allons donner une brève description de cette technique.

L'étude par microscopie électronique en transmission est localisée sur une petite zone de l'échantillon et permet de visualiser des défauts ponctuels. Cet outil nous renseigne sur la rugosité des différentes interfaces, la composition chimique de l'échantillon, la nature cristalline des couches et sur les épaisseurs déposées. Cependant la préparation des échantillons est longue et difficile à réaliser. Le microscope utilisé pour ce travail est un TOPCON EM-002B (figure

II.22). Nous n'entreprendrons pas ici de décrire la théorie et la technique de la microscopie électronique en transmission car il existe de nombreux ouvrages les traitant en détail. L'intérêt principal de ce microscope est de pouvoir combiner cette grande résolution avec les informations de l'espace de Fourier, c'est-à-dire la diffraction. Il est aussi possible d'étudier le rayonnement X provoqué par le faisceau électronique. Contrairement aux microscopes optiques, la résolution n'est pas limitée par la longueur d'onde des électrons, mais par les aberrations dues aux lentilles magnétiques.

Le principe du microscope électronique en transmission a été mis au point en 1931 par Max Knoll et Ernst Ruska, ce dernier a d'ailleurs reçu le prix Nobel de physique en 1986 pour cette invention. Elle consiste à placer un échantillon suffisamment mince sous un faisceau d'électrons et d'utiliser un système de lentilles magnétiques pour projeter l'image de l'échantillon sur un écran fluorescent qui transforme l'image électronique en image optique.

Les effets d'interaction entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une image, dont la résolution peut atteindre 0.8\AA . Pour les échantillons cristallins (notre cas), un autre mode d'utilisation consiste à visualiser le cliché de diffraction de l'échantillon. Les applications de la microscopie électronique couvrent un très vaste domaine d'échantillons : semi-conducteurs, biologique...

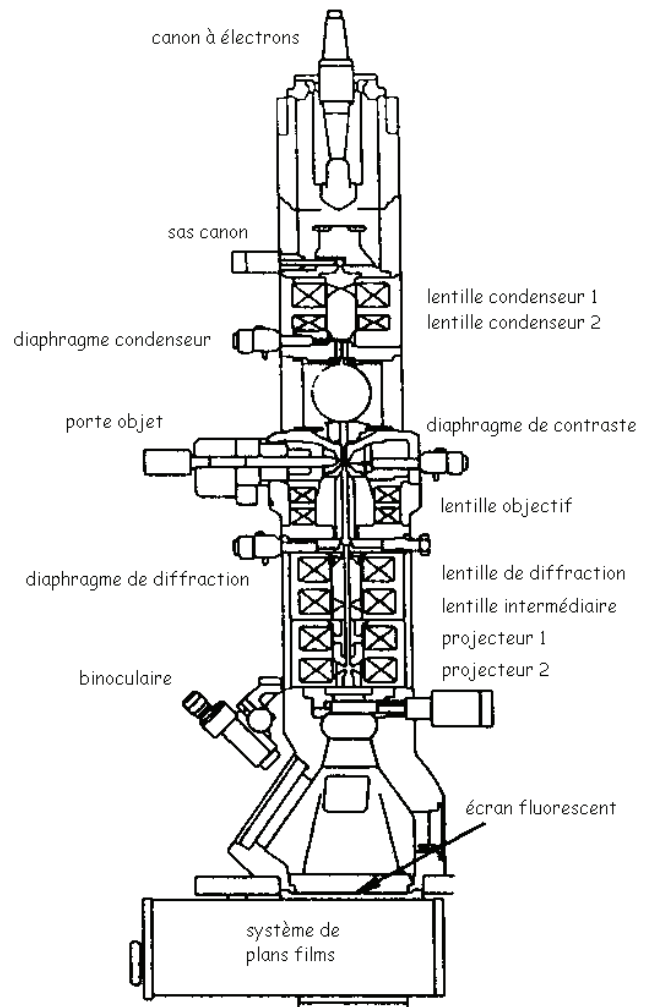


Figure II.22 : Coupe d'une colonne d'un microscope électronique à transmission.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons résumé les informations sur les techniques de préparation et d'analyse des échantillons qui nous semblent nécessaires à la compréhension du manuscrit. Au préalable, des généralités sur les mécanismes de croissance prévues par la thermodynamique et des notions sur l'épitaxie sont présentées. Le bâti ultravide est ensuite décrit, sur lequel sont intégrées des moyens de préparation, à savoir des canons à évaporation pour les dépôts par MBE à sources solides associés à des balances à quartz pour le contrôle des taux de dépôt. Ce dispositif ultravide est aussi doté de techniques de caractérisation d'échantillon dites de surface, comme le RHEED, le LEED et la photoémission (XPS et sa technique dérivée l'XPD), le RHEED présentant l'avantage de pouvoir suivre l'évolution d'une surface en temps réel. Elles sont complétées par des moyens d'analyse ex-situ, à savoir les microscopies AFM et TEM. Le principe de fonctionnement de chacune de ces techniques et les informations principales qu'on en déduit sont présentés. Nous disposons ainsi d'un ensemble de techniques d'analyse cristallographique, chimique et structurale complémentaires, particulièrement adapté à l'examen de structures dans le domaine nanométrique.

Chapitre II : Généralités sur les techniques expérimentales et d'analyse

Chapitre III

Préparation et caractérisation des substrats $\text{LaAlO}_3(001)$ et $\text{LaAlO}_3(110)$

Introduction

Les substrats massifs de l'aluminate de lanthane, LAO(001) et LAO(110), sont assez largement utilisés comme supports de divers matériaux, déposés à l'aide de différentes techniques, tels que SrO [Maksimov 06], WO_3 [Li 03], FeSe [Nie 09], Eu_2O_3 [Lin 04], Gd_2O_3 [Chang 08], LaMnSrO_3 [Younsheng 06], Pt [Asthagiri 06], GaN [Lee 00] ou TiO_2 [Gao 05]. Pourtant, les surfaces de ces substrats ne sont pas bien connues. Les reconstructions de surface sont mal maîtrisées malgré leur importance pour l'épitaxie. En tout cas, l'état de connaissance est loin de celui du Si(001), par exemple.

Il nous a donc semblé indispensable de fournir une caractérisation aussi complète que possible des substrats LAO(001) et LAO(110) avec nos différentes techniques de surface avant de réaliser des dépôts de Si et de Ge.

Ce chapitre est organisé de la façon suivante. Après un rappel sur la cristallographie de la structure pérovskite, nous donnons une description détaillée des différents niveaux de cœur XPS. Ensuite, nous indiquons le mode de nettoyage des substrats qui conduit à des reconstructions de surface reproductibles pour les surfaces LAO(001) tout d'abord et (110) ensuite. Chacune des 2 surfaces sera caractérisée par diffraction de photoélectrons X dont les diagrammes seront analysés en relation avec la cristallographie du plan sondé.

III.1. Rappels cristallographique de LaAlO_3

Le LAO est un alliage ternaire de la famille ABO_3 ($A=\text{La}$, $B=\text{Al}$) dont la structure cristallographique est de type pérovskite. A température ambiante, le LAO présente une structure rhomboédrique (groupe d'espace $R3C$) [Howard 00][Bueble 98][Wang 95][Rango 66]. Le paramètre de maille est $a = b = c = 3.788 \text{ \AA}$ et $\alpha = 90.096^\circ$ [Kawanowa 02] (figure III.1(a)). Cette structure se transforme en structure cubique de groupe $\text{Pm}3\text{m}$ à 544°C [Gaillard 07]), avec un paramètre de maille $a_{\text{LAO}} = 3.788 \text{ \AA}$ [Kawanowa 02][Yao 98]. De fait, cette transformation implique une légère distorsion de l'ordre d'un dixième de degré [Wang 95][Geller 56][Yao 98] qui s'accompagne de la formation de macles en volume [Howard 00][Wang 96][El-Kazzi 07]. Bueble et al. mentionnent la formation de macles avec des chevrons en surface avec des plans $\{100\}$ et $\{110\}$ lors du refroidissement lorsque le monocristal $\text{LAO}(001)$ est fabriqué à haute température [Bueble 98]. Une description assez détaillée figure dans la thèse de S. Gaillard [Gaillard 07]. Néanmoins, ces défauts ne présentent pas de structure particulière sur les clichés de diffraction LEED et RHEED, ni sur les diagrammes de diffraction de photoélectrons X présentés par la suite de ce chapitre. Nous ne les avons pas observés non plus sur les images de microscopie TEM à haute résolution (chapitre IV.4, figure IV.20).

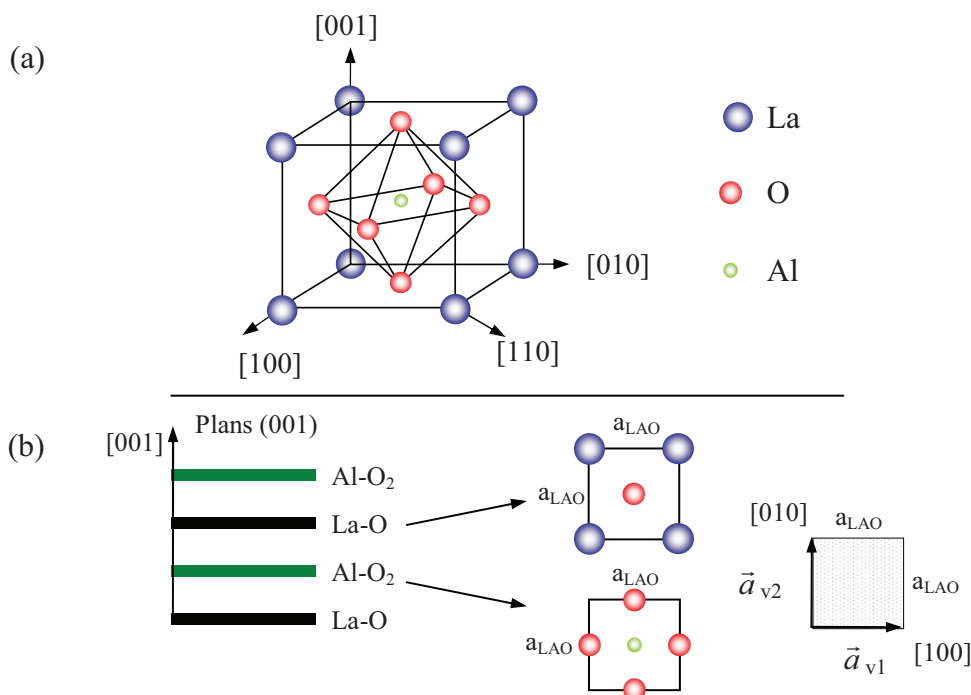


Figure III.1 : (a) Structure pérovskite du substrat LaAlO_3 , (b) représentation schématique de l'empilement alternatif de plans La-O et Al-O_2 dans la direction $[001]$.

Comme le montre la figure III.1.(b), la structure pérovskite est construite par l'empilement alternatif de plans La-O et Al-O₂ dans la direction [001]. Sur cette figure, la maille élémentaire de surface (1x1) est représentée (carré noir), le motif étant constitué de la paire d'atomes La-O pour un plan terminé LaO (ou 3 atomes Al-2O pour un plan terminé AlO₂). Les vecteurs de base \vec{a}_{v1} et \vec{a}_{v2} formant la cellule (1x1) ont la même norme $\|\vec{a}_{v1}\| = \|\vec{a}_{v2}\| = a_{\text{LAO}}$ où a_{LAO} correspond au paramètre de maille du LAO.

III.2 Analyse par XPS des substrats massifs LaAlO_3

Si les données de photoémission ne sont pas très nombreuses dans la littérature, citons tout de même les travaux précurseurs de Vasquez [Vazquez 93] et ceux plus récents de M. El Kazzi [El-Kazzi 07]. La figure III.2, montre un spectre général XPS enregistré en analyse normale ($\theta = 0^\circ$) sur un échantillon LAO(001) avant nettoyage. Il convient de noter que la surface LAO(110) présente des spectres similaires.

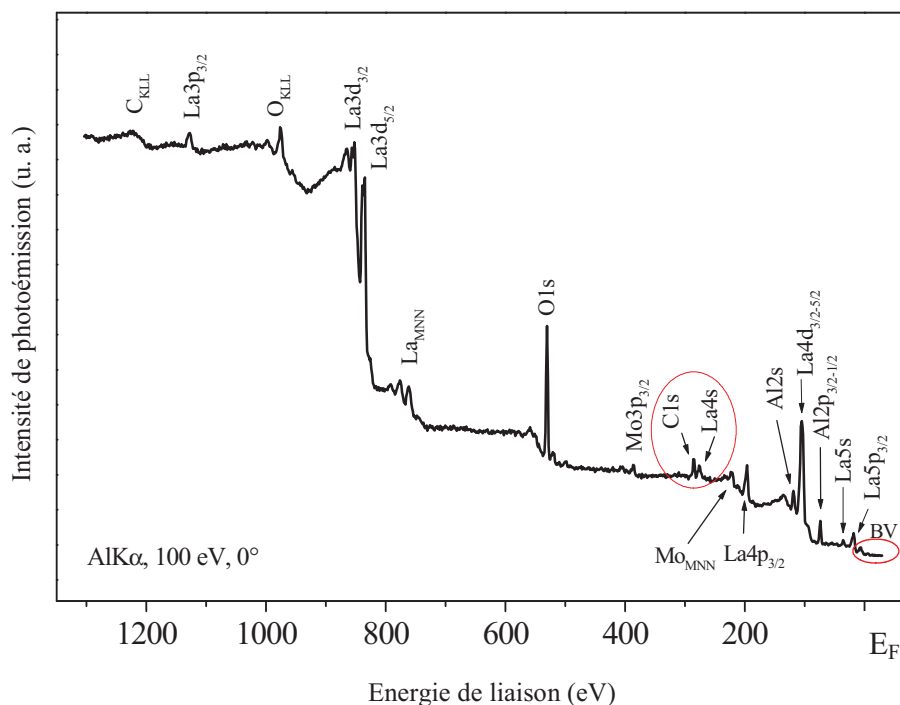


Figure III.2 : Spectre général XPS, enregistré en incidence normale ($\theta = 0^\circ$), sur un substrat $\text{LaAlO}_3(001)$ sans nettoyage.

Les différents pics permettent d'identifier les éléments chimiques présents dans le substrat. On observe notamment les raies XPS propres au La ($\text{La}3p_{3/2}$, $\text{La}3d_{3/2}$, $\text{La}3d_{5/2}$, $\text{La}4s$,

La4p_{3/2}, La4d_{3/2-5/2}, La5s, La5p_{3/2}), à l'O (O1s) et à l'Al (Al2s et Al2p). Le pic C1s est dû à de la contamination superficielle au C. La surface irradiée par le flux de rayons X étant supérieure à la taille des substrats de LAO, des pics de faible intensité liés au porte-échantillon en Mo (Mo3p_{3/2-1/2}) apparaissent également sur le spectre général. La position du substrat par rapport à la source de RX a été systématiquement optimisée de façon à minimiser les raies liées au Mo, sans pour autant pouvoir les éliminer complètement. Les structures plus larges, notées C_{KLL}, La_{MNN} et Mo_{MNN} correspondent à des raies Auger liées à un processus de désexcitation non radiative. On les distingue aisément des raies de photoélectrons en changeant la source d'excitation photonique. En effet, les raies Auger ne se déplacent pas en énergie cinétique car le processus est indépendant de la source qui amène la perturbation initiale.

La figure III.3 représente un agrandissement des spectres La3d_{3/2} et La3d_{5/2} (a), La4d_{3/2-5/2} (b), O1s (c) et Al2p_{1/2-3/2} (d). Les pics La3d_{5/2} et La3d_{3/2}, d'intensités sensiblement égales, représentés en figure III.3.(a) sont séparés de ~ 16.7 eV. Chacun de ces 2 pics est dédoublé (écart énergétique de 3.9 eV) suite à un effet appelé "multiplet splitting". Ce dédoublement est dû à une interaction entre la sous-couche 4d du métal avec les niveaux de sa bande de valence incomplète [Fadley 70][Signorelli 73][Suzuki 98][Ogasawara 91][Park 93][Suzuki 00][El-Kazzi 07]. Les 2 autres structures d'intensités plus faibles et plus larges sont dues aux plasmons associés aux pics élastiques en accord avec les observations de Teterin et al. [Teterin 04].

Le même effet est à l'origine du dédoublement des raies La4d_{5/2} et La4d_{3/2} figure III.3.(b). Cependant, l'écart La4d_{5/2}-La4d_{3/2} n'est que de 2.8 eV, l'intensité du pic La4d_{5/2} étant de surcroît plus importante que celle du pic La4d_{3/2}. L'écart dû à l'effet "multiplet-splitting" est de 3.7 eV. On peut donc interpréter le spectre La4d de la figure III.3.(b) en sommant les 2 raies splittées et séparées de 2.8 eV. L'épaulement du côté des énergies de liaison élevées est par conséquent dû à la raie dédoublée La4d_{3/2}.

La raie O1s de la figure III.3.(c) présente une composante majoritaire centrée vers 531.3 eV. La composante à l'origine de l'épaulement du côté des grandes énergies de liaison est due à de la contamination de surface (voir paragraphe suivant). La largeur à mi-hauteur (1.6 eV) de la composante majoritaire est caractéristique d'un pic simple. Cette valeur est néanmoins plus importante que celle enregistrée sur un substrat plus conducteur comme le Si pour lequel la largeur typique est ~1.1 eV pour le niveau Si2s. Les raies enregistrées sur le substrat isolant LAO sont systématiquement plus larges en raison d'un effet

multiélectronique, phénomène classiquement observés dans les matériaux isolants. Le spectre $\text{Al}2p_{1/2-3/2}$ figure III.3.(d) résulte de la superposition des raies $\text{Al}2p_{3/2}$ et $\text{Al}2p_{1/2}$ séparées de 0.4 eV. La résolution avec une source X non monochromatisée ne permet pas de les résoudre, à l'instar du niveau $\text{Si}2p_{1/2-3/2}$ enregistré sur un substrat de Si.

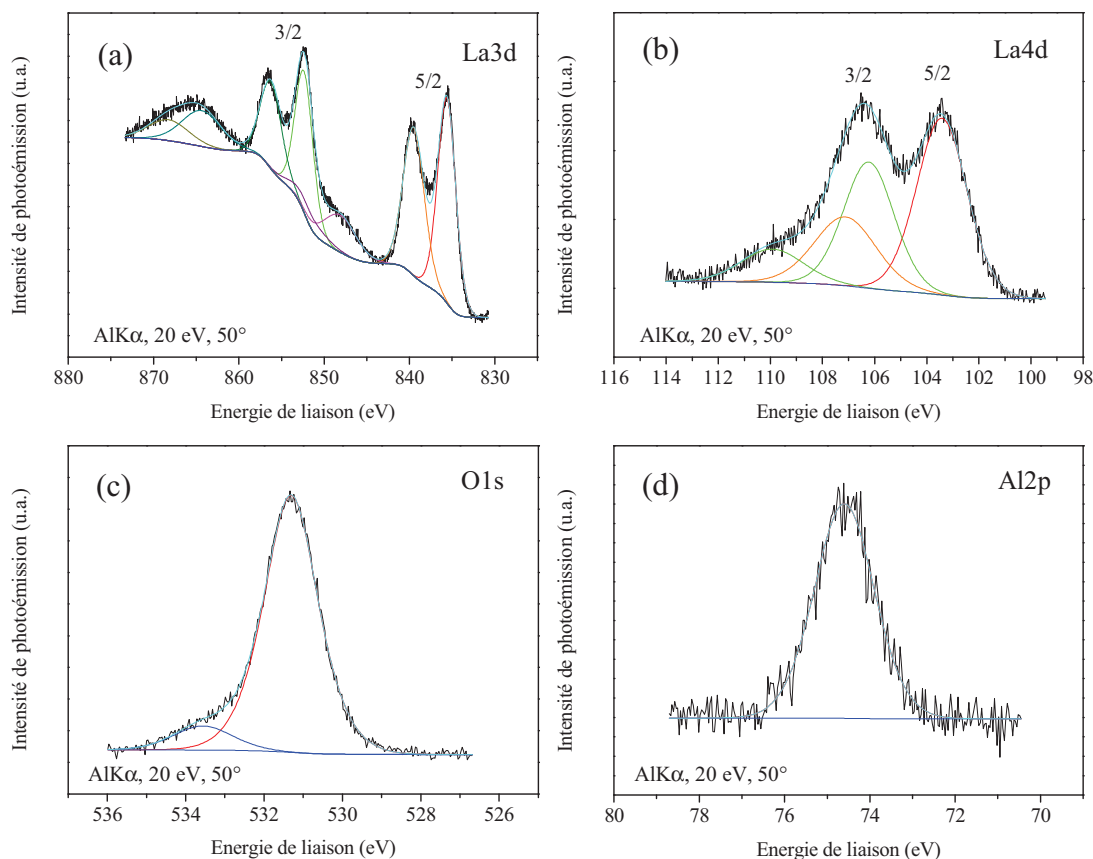


Figure III.3 : Spectres XPS des niveaux de cœur : (a) La3d, (b) La4d, (c) O1s et (d) Al2p, enregistrés en incidence rasante ($\theta = 50^\circ$), avant traitement thermique du substrat $\text{LaAlO}_3(001)$.

Dans la suite de ce document, nous adopterons une écriture raccourcie pour les sous-niveaux non résolus en énergie, à savoir La4d, Al2p et par extension Si2p (chapitre IV) et Ge3d (chapitre V).

III.3 Nettoyage de la surface du substrat LaAlO_3

Bien que les substrats massifs de LAO aient été utilisés assez fréquemment, les informations concernant leur nettoyage sous *ultra-vide* sont assez rares dans la littérature. L'équipe de G. Hollinger (INL, Lyon) a choisi un traitement thermique à température modérée (500°C) sous atmosphère de O_2 pendant 30 min. dans un bâti PECVD-ECR [El-

Kazzi 07] [Merckling 07*]. Si ce procédé s'avère efficace pour éliminer le C superficiel, il conduit néanmoins aussi à la contamination de la surface par le fluor. D'autres auteurs proposent, après traitement chimique ex-situ, un recuit à 670°C sous atmosphère de O₂ (P(O₂) = 5x10⁻⁵ torr) pendant 25 min [Schmidt 06], un recuit à 750°C sous flux d'ozone pendant 60 minutes [Maksimov 06], des recuits sous ultraviolette à 800°C pendant 16 heures [Van der Heide 98] ainsi que des traitements thermiques à des températures plus élevées (jusqu'à 950°C), tous à même d'éliminer le C de contamination superficiel. Ainsi, chaque équipe a son propre mode de préparation des échantillons.

Nous avons donc mis au point notre propre procédé de nettoyage. Le substrat subit tout d'abord un traitement ex-situ qui consiste en un dégraissage à l'acétone puis à l'éthanol pendant environ 10 minutes dans un bain à ultrasons. Après séchage à l'azote gazeux (N₂), il est fixé sur le porte-échantillon en molybdène (chapitre II). L'ensemble est ensuite introduit dans la chambre de préparation MBE, via le sas d'introduction, pour un traitement thermique *in-situ*. Un recuit à 700°C durant environ 7 heures s'avère nécessaire (et suffisant) pour éliminer le carbone de contamination superficiel comme le montre la disparition du niveau C1s lors de l'analyse XPS après recuit dans ces conditions (figure III.4.(a, b)). Durant tout le processus, la pression dans la chambre MBE est maintenue en dessous de 5x10⁻¹⁰ mbar. Nous avons utilisé le même processus de nettoyage pour les surfaces LAO(001) et (110).

Les niveaux de cœur La3d (a), La4d (b), O1s (c), Al2p (d), Al2s (e) et La4p_{3/2} (f) de la figure III.5 sont enregistrés en incidences normale (courbes noires) et rasante (courbes rouges) sur un substrat LAO(001) ayant subi la procédure de nettoyage. Ces courbes sont très semblables à celles obtenues avant le nettoyage (figure III.3), exceptée pour la composante de surface du côté des grandes énergies de liaison sur le niveau O1s attribuée à de la contamination de surface qui disparaît suite au recuit. Pour être plus complets, nous avons rajouté dans la figure III.5 les spectres Al2s (e) et La4p_{3/2} (f). Le pic Al2s présente une asymétrie du côté des faibles énergies de liaison induite par les plasmons associés au niveau de cœur La4d. L'épaule du côté des grandes énergies du niveau La4p_{3/2} trouve son origine, comme pour les raies La3d et La4d, dans l'effet "multiplet splitting" lié à la structure électronique du matériau [Signorelli 73]. La position énergétique (énergie cinétique et de liaison) ainsi que la largeur à mi-hauteur des pics XPS de la figure III.5 et relatifs au substrat LAO, sont récapitulées dans le tableau II.1. Les positions du pic O1s trouvées dans la littérature varient entre 529 et 530.9 eV : 529 eV [Vazquez 93], 530.34 eV [Ling 05], 530.6 [Van der Heide 98] et 530.9 eV [El-Kazzi 07]. Cette dispersion des valeurs n'est pas

étonnante (substrat isolant). Nous attacherons d'avantage d'importance aux positions relatives.

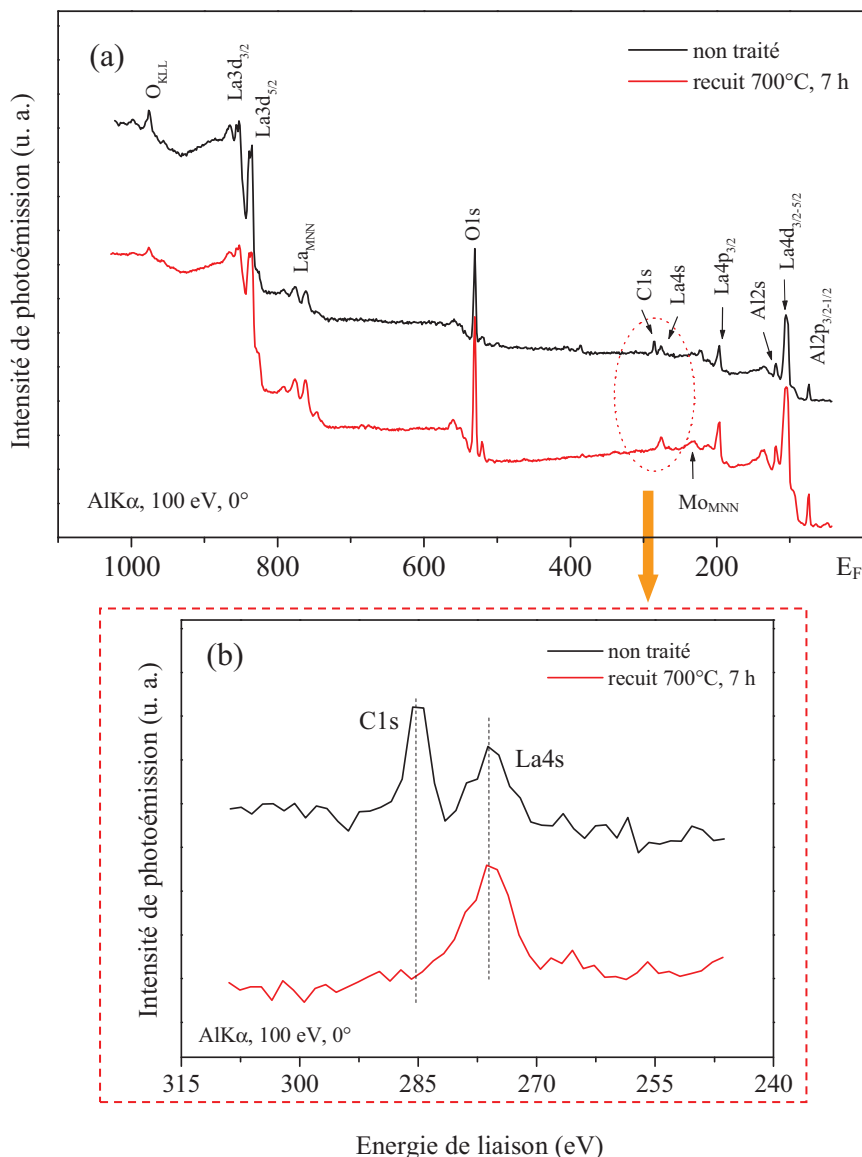


Figure III.4 : (a) Spectres généraux XPS enregistrés en incidence normale ($\theta = 0^\circ$) avant (courbe noire) et après (courbe rouge) nettoyage par recuit à 700°C pendant 7 heures, (b) un zoom sur les pics des niveaux de cœur $\text{La}4s$ et $\text{C}1s$.

L'observation des rapports angulaires des pics dans la figure III.5 est assez instructive. En effet, il s'avère que le rapport d'intensité $I(50^\circ)/I(0^\circ)$ des niveaux du La ($\text{La}3d$, $\text{La}4d$ et $\text{La}4p_{3/2}$) est plus important que celui associé aux autres éléments. En faisant abstraction des effets de diffraction de photoélectrons qui peuvent aussi modifier ces rapports d'intensité, il semblerait donc que la surface $\text{LAO}(001)$ soit riche en La, c'est-à-dire terminée par LaO . Le

rapport d'intensité du niveau O1s plaiderait également pour un appauvrissement de ce plan de terminaison en O.

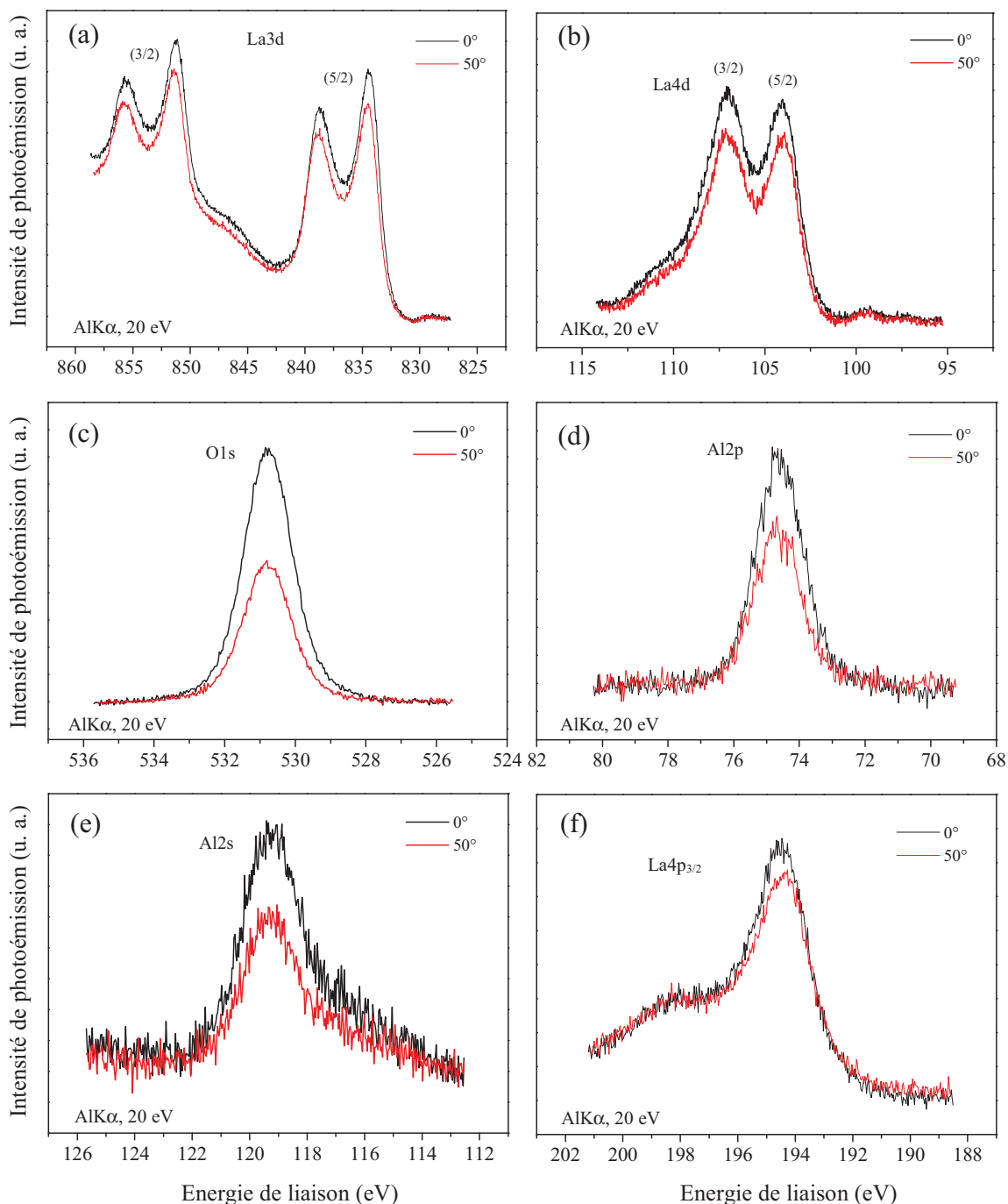


Figure III.5 : Spectres XPS enregistrés en incidences normale ($\theta = 0^\circ$) (en noir) et rasante ($\theta = 50^\circ$) (en rouge) après nettoyage du substrat LaAlO_3 par recuit à 700°C , pendant 7 heures pour les photoélectrons : (a) La3d, (b) La4d, (c) O1s, (d) Al2p, (e) Al2s (e) et La4p_{3/2} (f).

Niveaux de cœur	Energie cinétique (eV)	Energie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)
O1s	955.3	531.3	1.62
La4d _(3/2-5/2)	1380 - 1383.2	106,5 - 103,4	2.23 – 2.2
La3d _{5/2+multiplet}	648 - 651	838.5 - 835,6	2.9 – 2.4
Al2p _(1/2-3/2)	1412	74,6	1.7
Al2s	1367.4	119.2	2.23
La4p _{3/2}	1292	194.7	2.3

Tableau III.1 : Récapitulatif concernant les pics photoélectriques caractéristiques des niveaux O1s_(1/2), La4d_(3/2-5/2), La3d_{5/2+multiplet}, Al2p, Al2s et La4p_{3/2}.

Toutes les informations de photoémission ainsi que les diagrammes XPD, concernant le substrat, présentés dans cette thèse sont issus des niveaux tels que ceux présentés dans la figure III.5.

III.4 Caractérisation du substrat $\text{LaAlO}_3(001)$ par RHEED, LEED et AFM

III.4.1 Diagrammes de diffraction d'électrons RHEED et LEED

L'évolution de la surface du substrat LAO(001) a été suivie pendant l'étape de nettoyage en temps réel par la technique RHEED puis par LEED. La figure III.6 représente les diagrammes RHEED avant (a-c) et après nettoyage (d-f) dans les azimuts $\langle 100 \rangle$ (a, d), $\langle 110 \rangle$ (b, e) et $\langle 210 \rangle$ (c, f).

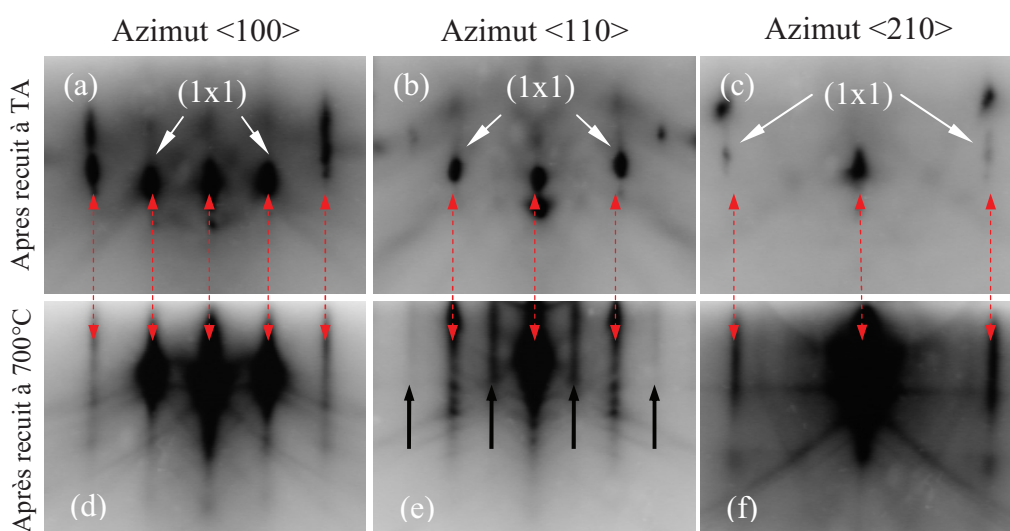


Figure III.6 : Diagrammes RHEED d'une surface LAO(001) (a, b, c) avant et (d, e, f) après recuit dans les azimuts : (a, d) $\langle 100 \rangle$, (b, e) $\langle 110 \rangle$ et (c, f) $\langle 210 \rangle$.

Après introduction dans le bâti ultravide, seules les tiges entières (1x1) marquées par des flèches rouges sont visibles sur les clichés de diffraction (figure III.6.(a-c)). La contamination de surface explique l'absence de reconstruction de surface. Après recuit du substrat LAO(001) à 700°C pendant 7 heures, on observe que l'intensité de l'ensemble des tiges devient plus marquée. La présence de tiges atteste de la planéité de la surface (ce qui va être confirmé par les images AFM) tandis que les lignes de Kikuchi reflètent la bonne qualité cristalline du substrat. Suivant l'azimut $\langle 110 \rangle$ figure III.6.(e), on observe des tiges additionnelles indiquées par des flèches noires, à mi-distance entre les tiges entières traduisant l'apparition d'une reconstruction de surface.

A partir des clichés RHEED dans les 3 azimuts $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 210 \rangle$ de la figure III.5.(d-f), nous avons reconstitué le diagramme de diffraction en vue de dessus dans le réseau réciproque (figure III.7.(a)). Les nœuds du réseau de la surface idéale sont représentés par des taches rouges tandis que ceux liés à la reconstruction de surface sont représentés par des croix noires. Les cellules unités de la surface idéale (1x1) et de la reconstruction sont définies respectivement à partir des vecteurs $(\vec{b}_{v1}, \vec{b}_{v2})$ et $(\vec{b}_{s1}, \vec{b}_{s2})$.

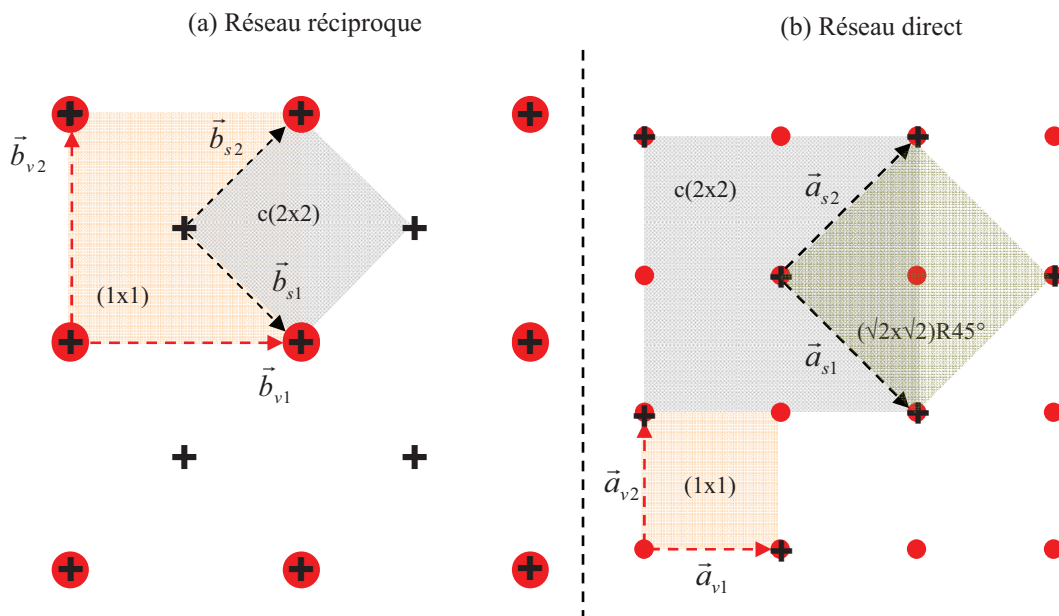


Figure III.7 : Représentation schématique dans les réseaux réciproque (a) et direct (b), de la cellule unité (1x1) "●" et de la reconstruction c(2x2) "⊕", d'une surface LAO(001).

On constate que les vecteurs de la cellule de la reconstruction de surface sont tournés de 45° par rapport à ceux de la surface idéale et que :

$$\|\vec{b}_{s1}\| = \|\vec{b}_{s2}\| = \frac{\sqrt{2}}{2} \|\vec{b}_{v1}\| \quad (\text{III.1})$$

Où : $\|\vec{b}_{v1}\| = \|\vec{b}_{v2}\| = 2\pi/a_{\text{LAO}}$ où a_{LAO} est le paramètre de maille du LAO (figure III.1).

On peut exprimer, dans le réseau réciproque, les vecteurs de base de la reconstruction de surface en fonction des vecteurs de la cellule (1x1) :

$$\begin{pmatrix} \vec{b}_{s1} \\ \vec{b}_{s2} \end{pmatrix} = \mathbf{N} \begin{pmatrix} \vec{b}_{v1} \\ \vec{b}_{v2} \end{pmatrix} \quad \text{où } \mathbf{N} = \begin{pmatrix} 1/2 & -1/2 \\ 1/2 & 1/2 \end{pmatrix} \text{ est la matrice de passage.} \quad (\text{III.2})$$

$(\vec{a}_{v1}, \vec{a}_{v2})$ et $(\vec{a}_{s1}, \vec{a}_{s2})$ sont respectivement les vecteurs correspondant à la cellule (1x1) et à la reconstruction dans le réseau direct.

La norme des vecteurs \vec{a}_{v1} et \vec{a}_{v2} est :

$$\|\vec{a}_{v1}\| = \|\vec{a}_{v2}\| = a_{\text{LAO}}$$

La matrice de passage M dans le réseau direct entre $(\vec{a}_{v1}, \vec{a}_{v2})$ et $(\vec{a}_{s1}, \vec{a}_{s2})$, déduite de N, est la suivante :

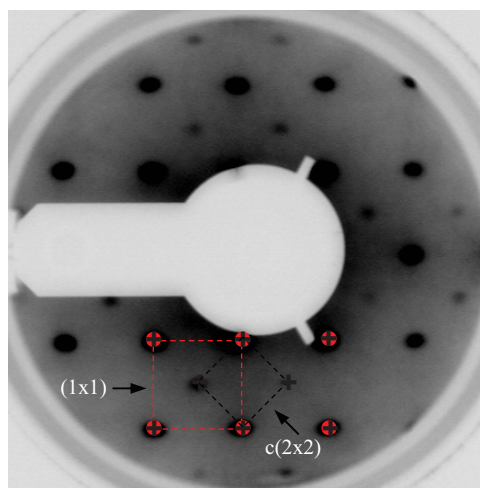
$$\begin{pmatrix} \vec{a}_{s1} \\ \vec{a}_{s2} \end{pmatrix} = \mathbf{M} \begin{pmatrix} \vec{a}_{v1} \\ \vec{a}_{v2} \end{pmatrix} \quad \text{où } \mathbf{M} = \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{III.3})$$

Le système de vecteurs $(\vec{b}_{s1}, \vec{b}_{s2})$ étant tourné de 45° par rapport au système $(\vec{b}_{v1}, \vec{b}_{v2})$ dans l'espace réciproque, on constate qu'il en est de même pour les vecteurs $(\vec{a}_{s1}, \vec{a}_{s2})$ par rapport au système $(\vec{a}_{v1}, \vec{a}_{v2})$ dans l'espace réel (figure III.7.(b)). Cette représentation schématique permet surtout de déterminer la reconstruction de surface qui est de type $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ ou plus couramment noté $c(2 \times 2)$.

Sur la figure III.8, nous représentons le cliché de diffraction obtenu avec la technique LEED, l'énergie du faisceau d'électrons incidents étant de 150eV. Il convient de préciser qu'aucun diagramme n'a pu être observé pour des énergies inférieures à ~120eV sur ce type

de substrat LAO isolant (problème d'effet de charge). Nous avons rajouté sur le diagramme de la figure III.8 la cellule unité de la surface idéale (1x1) (carré rouge) ainsi que celle liée à la reconstruction (carré noir). Ce diagramme devrait être identique au schéma de la figure III.7.(a). En réalité, si on observe bien toutes les taches liées à la surface idéale (1x1), toutes celles de la reconstruction c(2x2) n'apparaissent pas en LEED. On peut invoquer 2 raisons pour l'expliquer. Tout d'abord, le phénomène d'effet de charge d'une surface isolante nous oblige à augmenter l'énergie des électrons incidents. A ces énergies, la technique LEED est moins sensible à la surface. Ensuite, comme la longueur de cohérence du LEED est supérieure à celle de la technique RHEED, si l'extension du domaine de surface reconstruit c(2x2) est petit, on peut ne pas l'observer correctement en LEED.

Figure III.8 : Diagramme LEED, enregistré à 150 eV, sur substrat LAO(001) propre : la cellule unité (1x1) est représentée par "●" et la reconstruction c(2x2) par "⊕".



III.4.2 Terminaison et reconstruction de la surface LAO(001)-c(2x2)

L'importance des reconstructions de surface en relation avec la terminaison de surface sur les mécanismes de croissance ultérieure a été soulignée par plusieurs auteurs. A titre d'exemple, notre groupe avait montré dans une étude antérieure que la croissance du Si et du Ge dépendait fortement de la terminaison de surface (Si ou C) du carbure de silicium $\text{SiC}(0001)$, ces terminaisons étant associées à des reconstructions spécifiques : (3×3) ou $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ pour les surfaces riches en Si et $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}) R30^\circ$ pour les surfaces riches en C [Aït-Mansour 03][Aït-Mansour 07]. La relation entre reconstruction de surface et croissance a aussi été pointée par J. Cheng et al., pour le dépôt de InP sur $\text{SrTiO}_3(001)$ [Cheng 09] ainsi que par D.A. Schmidt et al., pour celui de TiO_2 sur LAO(001) [Schmidt 06].

La terminaison de surface du substrat LAO(001), soit par un plan LaO ou un plan AlO_2 , a fait l'objet de nombreuses discussions et semble dépendre des conditions de préparation de la surface, ce qui n'est pas bien étonnant. Z.L. Wang et A.J. Shapiro [Wang 95] ont affirmé par la technique REM (reflection electron microscopy) que le plan de surface peut aussi bien être LaO que AlO_2 , mais en aucun cas un mélange des 2. Rabalais et ses collaborateurs [Yao 98][Van der Heide 98], à partir de diverses techniques de surface (AFM, XPS, AES, LEED et TOF-SARS (Time-of-flight scattering and recoiling spectrometry) proposent, quant à eux, une terminaison de surface AlO_2 pour des températures inférieures à 150°C et LaO pour des températures supérieures à 250°C . Pour les températures intermédiaires, la coexistence des 2 est proposée. H. Kawanowa et al. [Kawanowa 02] avec la technique LENS (Low Energy Neutral Scattering Spectroscopy) suggèrent un "mixing" des 2 terminaisons à température ambiante tandis que pour un recuit à 730°C pendant plusieurs heures (de 8 à 15 heures) la terminaison est LaO, sans préciser ce qui se passe pour les températures intermédiaires. R.J. Francis et al. [Francis 01] procèdent à des recuits successifs. Tout d'abord ex-situ à 1200°C sous flux d'oxygène puis in-situ à 630°C pendant plusieurs heures. Ils observent que la surface est riche en Al avec une réorganisation affectant les 4 plans de surface lors de recuit à 630°C . Plus récemment, D.A. Schmidt et al. [Schmidt 06], ont étudié la surface après nettoyage par recuit à 670°C sous atmosphère de O_2 ($P(\text{O}_2) = 5 \times 10^{-5}$ torr) pendant 25 minutes, par la combinaison de plusieurs techniques (XPS, ISS, LEED et STM). Leurs images STM enregistrées à 400°C révèlent la présence de marches de hauteur a_{LAO} , terminées soit par LaO ou par AlO_2 . Par contre, sur chaque terrasse des îlots de hauteur $a_{\text{LAO}}/2$ révèlent la présence des terminaisons LaO et AlO_2 à proportions égales. S. Gaillard [Gaillard 07] a conclu à une terminaison LaO à haute température (650°C) en se basant sur le maintien de l'intensité de la tache spéculaire lors du dépôt de LaO alors qu'elle diminue lors du dépôt de AlO_2 sur un substrat LAO(001). Nos propres mesures par photoémission sont favorables à la terminaison LaO.

Les calculs montrent que la terminaison LaO est la plus favorable [Lanier 07][Tang 07][Jacobs 97][Knizhnik 05]. Ceci est également valable pour des couches minces de LAO sur Si(001) [Knizhnik 05]. J.P. Jacobs et al. [Jacobs 97] ont calculé l'énergie de surface du LAO(001) pour les 2 types de terminaison de surface par la méthode de dynamique moléculaire. D'après leur travail, la terminaison LaO avec une énergie de surface de 1.37 J.m^{-2} est plus favorable que la terminaison AlO_2 dont l'énergie est de 1.79 J.m^{-2} .

On constate que tant du point de vue expérimental que théorique la tendance est à la terminaison LaO à haute température, mais elle est plus controversée pour les plus basses températures. Des divergences peuvent aussi s'expliquer par les méthodes de préparation expérimentales, propres à chaque groupe. Il convient de préciser que la reconstruction $c(2 \times 2)$ que nous avons observée après le recuit à 700°C , persiste lors du refroidissement. Si une permutation de la terminaison de surface devait se produire, elle ne s'accompagne pas d'un changement de reconstruction de surface.

La reconstruction $c(2 \times 2)$ que nous observons sur une surface propre de LAO(001) n'a jamais été évoquée dans la littérature. S. Gaillard observe des tiges additionnelles de très faibles intensités dans la direction $\langle 110 \rangle$ sur les diagrammes RHEED, attribuées à une surstructure (2×2) [Gaillard 07]. En réalité, il semblerait qu'il s'agisse bien de la $c(2 \times 2)$. Pour des échantillons préparés sous ultravide, des surfaces idéales (1×1) ont été mentionnées [Yao 98][Van der Heide 98][Kawanowa 02][Maksimov 06].

Les reconstructions (5×5) et $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R26.6^\circ$ ont été observées expérimentalement suite à des conditions de préparation particulières [Wang 96][Jacobs 97*][Tang 08] et non sous ultravide. Ainsi, C.H. Lanier et al. ont observé une surstructure $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R26.6^\circ$ après recuit entre 1100 et 1500°C sous atmosphère contrôlée (20% de O_2 / 80% de N_2) [Lanier 07]. Leur modèle, obtenu par les méthodes des fonctionnelles de la densité (DFT), est basé sur une surface terminée par plan LaO mais contenant une lacune de La par cellule unité. La reconstruction (5×5) obtenue après recuit à 1500°C pendant 20 heures à pression atmosphérique est attribuée à des défauts volumiques (macles $\{100\}$) induits par la transition de phase lors du recuit et à des réarrangements de marches [Wang 96][Jacobs 97*]. J. Jacobs et al. bien qu'ayant démontré que l'énergie de surface du plan LaO était inférieure à celle de AlO_2 [Jacobs 97], proposent un modèle pour cette reconstruction (5×5) basé sur des clusters de AlO_2 liés par des atomes de La, en se référant au modèle DAS (Dimer Adatom Stacking fault) [Jacobs 97*]. Ce modèle bien connu pour la surface Si(111)- (7×7) nous semble peu applicable sur une surface (001). La reconstruction (2×1) a été suggérée par l'étude théorique (DFT) de J.L. Tang et al. [Tang 08]. Ils l'attribuent à des lacunes d'O dans le plan de surface LaO suite à la désorption d'O lors du recuit.

Nous avons exposé la surface LAO(001)- $c(2 \times 2)$ à de l'oxygène moléculaire. Si l'exposition est faite à des températures inférieures à 500°C , même à des pressions assez élevées (1 mbar), elle n'a aucune influence sur la reconstruction. Par contre, une exposition

effectuée à 700°C sous une pression de 2×10^{-5} mbar pendant 10 minutes conduit à la disparition des tiges fractionnaires liées à la reconstruction $c(2 \times 2)$ sur le diagramme de diffraction RHEED dans l'azimut $\langle 110 \rangle$ (figure III.9.(b)).

Ceci nous enclenche à penser que les lacunes d'O puissent être comblées et accréditent l'hypothèse du modèle lacunaire en O en surface pour la reconstruction $c(2 \times 2)$. Ce modèle est conforté par le fait que le rapport d'intensité $I(50^\circ)/I(0^\circ)$ observé sur le niveau O1s en XPS est plus faible après recuit (figure III.5.(c)). Néanmoins, aucune composante de surface (décalée par rapport à la composante volumique) sur les niveaux O1s ou ceux relatifs au La (La4d, La3d ou La4p) n'a pu être mise en évidence. Dès lors, il n'est pas étonnant que S. Gaillard n'observe que des tiges additionnelles de faible intensité en RHEED puisque la surface est nettoyée sous atmosphère d' O_2 [Gaillard 07].

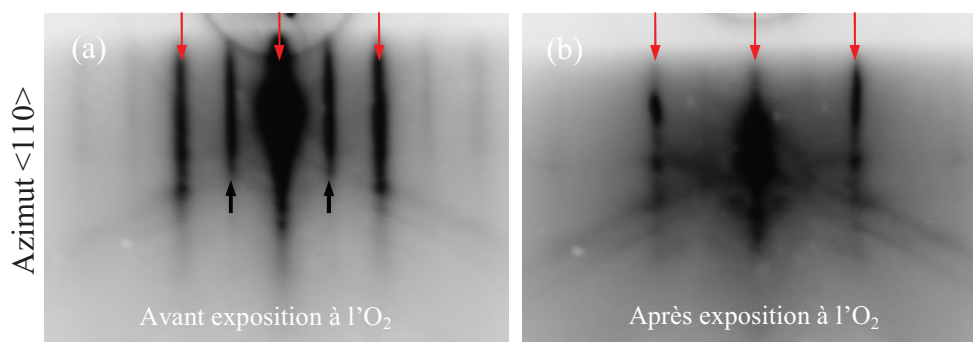


Figure III.9 : Diagrammes RHEED suivant l'azimut $\langle 110 \rangle$ d'une surface $\text{LAO}(001)\text{-}c(2 \times 2)$ (a) avant et (b) après exposition à l' O_2 à 700°C .

En résumé de toute cette discussion, nous attribuons la reconstruction $c(2 \times 2)$ à une surface terminée LaO mais présentant des lacunes d'O (LaO_x avec $x < 1$). D'autres modèles peuvent évidemment rendre compte de cette reconstruction. Si bien même nous ne connaissons pas son modèle atomique exact, tous les dépôts ultérieurs de Si et Ge ont été réalisés sur cette surface. La présence de la reconstruction $c(2 \times 2)$ nous garantit de déposer sur la même surface de départ.

III.4.3 Etude de la morphologie de surface par AFM

Le substrat $\text{LAO}(001)\text{-}c(2 \times 2)$, après nettoyage par recuit sous ultravide, a aussi été analysé ex-situ par AFM. L'image de la figure III.10.(a) révèle la présence de terrasses régulières, orientées suivant la direction $[110]$. La différence de hauteur moyenne entre 2

marches (profil inséré dans la figure III.10.(b)) est d'environ 0.4 nm, ce qui correspond sensiblement au paramètre de maille de la structure pérovskite du LAO (0.379 nm), tandis que la largeur moyenne des terrasses est d'environ 90 nm. Suivant les échantillons, des terrasses plus larges peuvent être observées (jusqu'à 120 nm) dépendant probablement de l'angle de vicinalité résiduel. Ces valeurs sont en accord avec celles obtenues par J. Yao et al. [Yao 98]. Il convient de noter que des fines couches de LAO épitaxiées sur $\text{SrTiO}_3(001)$ génèrent des marches dont la différence de hauteur correspond également au paramètre de maille [El-Kazzi 07][Merckling 07*][El-Kazzi 06].

En rappelant que la structure pérovskite est constituée d'un empilement alternatif de plans LaO et AlO_2 , séparés de $a_{\text{LAO}}/2$, le fait que la hauteur des terrasses corresponde à un multiple entier n du paramètre de maille a_{LAO} du LAO, indique une terminaison de surface unique. Elle semble exclure la coexistence des 2 types de terminaisons qui généreraient des marches de hauteur " $n \pm 1/2$ " comme observé par D.A. Schmidt et al [Schmidt 06] par STM, technique certes plus sensible que l'AFM à l'air.

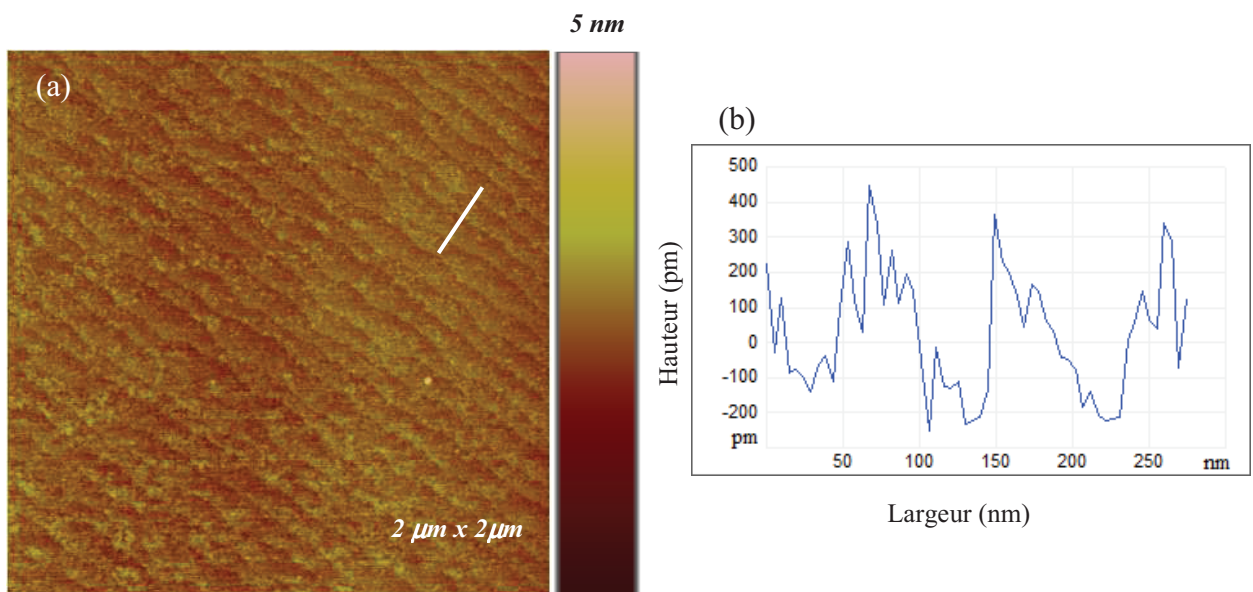


Figure III.10 : (a) Image AFM ($2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$) d'une surface de $\text{LaAlO}_3(001)$ -c(2x2)
(b) Profil de la surface étudiée.

Pour la surface $\text{LAO}(001)$, la rugosité moyenne RMS (Root Mean Square) a été évaluée à 0.18 nm. La planéité de la surface est en accord avec les clichés RHEED constitués de tiges (Figure III.6.(e)).

III.5. Caractérisation du substrat $\text{LaAlO}_3(001)$ par XPD

III.5.1. Informations préliminaires

Dans cette partie, nous allons présenter une caractérisation des propriétés cristallographiques du substrat LAO(001) par XPD. A notre connaissance, seul M. El Kazzi a présenté les diagrammes XPD polaires dans sa thèse pour la surface LAO(001) [El-Kazzi 07] qu'il a ensuite utilisés pour suivre la croissance de LAO sur $\text{SrTiO}_3(001)$ [El-Kazzi 06]. Plusieurs auteurs ont déjà appliqué cette technique à d'autres oxydes pour l'étude de la croissance de HfO_2 sur Si(001) [Weier 06], de PbTiO_3 sur SrTiO_3 [Despont 06], de l'adsorption de glycine sur $\text{TiO}_2(110)$ [Lerotholi 09] ou encore de la position d'impuretés de Ta dans KNbO_3 [Schneider 98].

Tous les diagrammes XPD sont enregistrés à partir des composantes dites volumiques dont l'intensité est prépondérante en comparaison de celle d'éventuelles composantes de surface, qui si elles existent, ne se traduisent que par de faibles épaulements (O1s). Ainsi, les diagrammes sont caractéristiques de la cristallographie en volume et ne sont pas influencés par les composantes de surface. Ceci avait été observé lors de la caractérisation de substrats de Si(001)-2x1 [Kubler 92][Diani 92][Gewinner 94] ou de SiC (surfaces (001) ou (0001) [Juillaguet 95][Bischoff 98][Simon 99].

Les diagrammes XPD du La peuvent être donnés par les niveaux La3d, La4d et La4p_{3/2} (figure III.5.(a, b et f) tandis que pour l'Al ils peuvent être issues des pics Al2p ou Al2s (figure III.5.(d, e)). Excités par la raie d'excitation Alk_α , les énergies cinétiques des photoélectrons sont de plusieurs centaines d'eV : 955.3 eV pour O1s, 1383.2 eV pour La4d_{5/2}, 651eV pour La3d_{5/2}, 1292 eV pour La4p_{3/2}, 1367.4 eV pour Al2s et 1412 eV pour Al2p (tableau III.1). Dans cette gamme d'énergie, la diffusion vers l'avant est prépondérante. Les diagrammes XPD sont sensiblement identiques qu'ils soient enregistrés avec les raies Alk_α ou Mgk_α . De même, les diagrammes enregistrés à partir des niveaux La4d, La3d ou La4p_{3/2} sont semblables (même remarque pour Al2s et Al2p).

III.5.2. Calcul des facteurs de diffusion

Dans la figure III.11, nous représentons les calculs [modèle SSC (Single Scattering Cluster)] effectués en coordonnées polaires de l'amplitude de l'onde d'un photoélectron du niveau La4d, dont l'énergie cinétique est de 1150eV (raie d'excitation MgK_α), diffusé par un atome de La, d'Al et d'O. Ils montrent que cette amplitude croît lorsque le numéro atomique

augmente, en accord avec la littérature [Chambers 92]. Celle du La (numéro atomique 57) est respectivement 3 et 4.5 fois plus importante que celles de l'Al (13) et de l'O (8). Ces valeurs suivent la tendance des facteurs de diffusion donnés par Jablonski et al. [Jablonski 03]. Dès lors, il faut s'attendre à ce que la position des atomes de La dans la structure cristallographique impose plus de maxima sur les diagrammes XPD expérimentaux que les 2 autres éléments (O et Al).

Les simulations de tous les diagrammes XPD sont en cours. Les premiers calculs ont été réalisés par l'équipe de D. Sébilleau à Rennes (IPR) avec des clusters de 32 atomes en diffusion simple. Hormis le niveau O1s dans le plan (100), ils ne sont pas en accord avec l'expérience. Des calculs avec des amas plus gros sont programmés mais nécessitent au préalable l'acquisition par l'équipe de D. Sébilleau d'ordinateurs plus performants.

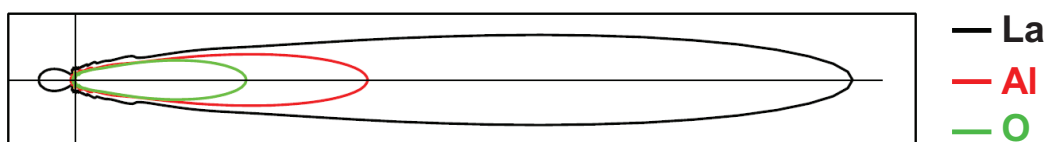


Figure III.11 : Représentation polaire de l'amplitude de l'onde d'un photoélectron du niveau La4d (énergie cinétique = 1150eV) diffusé par des atomes de La (courbe noire), Al (courbe rouge) et O (courbe verte).

III.6. Etude structurale par XPD de $\text{LaAlO}_3(001)$

Nous avons caractérisé par diffraction de photoélectrons X les 2 plans (100) et (110) de haute symétrie et perpendiculaires à la surface LAO(001). Chacune de ces 2 directions est en réalité constituée de l'empilement alternatif de 2 types de plans dont les diagrammes XPD seront la convolution.

III.6.1. Analyse XPD des plans (100) du substrat $\text{LaAlO}_3(001)$

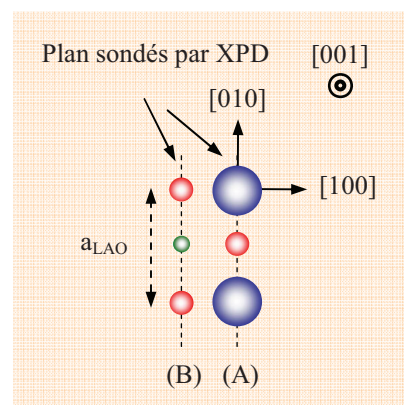
III.6.1.a. Représentation théoriques des plans (100)

Deux types de plans (100), appelés A et B et séparés de 0.189 nm ($= a_{\text{LAO}}/2$), sont empilés alternativement comme le montre la figure III.12 en vue de dessus.

Les distributions théoriques des atomes sont données dans la figure III.13 pour le plan A (a, b) ne contenant que des atomes de La et d'O et pour le plan B (c-e) contenant des

atomes d'Al et d'O. Des atomes d'O sont présents dans les 2 plans avec des sites émetteurs inéquivalents, que nous avons appelés O_1 dans le plan A et O_2 et O_3 dans le plan B. Sur la figure III.13 sont également indiquées les directions principales liant les atomes émetteurs aux atomes diffuseurs plus proches voisins pour le La (a) et O_1 (b) émetteurs dans le plan A, pour Al (c), O_2 (d) et O_3 (e) émetteurs pour le plan B. Les principales directions émetteur/diffuseur ainsi que les distances interatomiques correspondantes, sont récapitulées, pour les 2 plans A et B, dans l'annexe à la fin de ce manuscrit. Cette annexe contient ces données pour les 5 azimuts analysés par XPD dont 2 pour la surface $\text{LAO}(001)$ et 3 pour la surface $\text{LAO}(110)$.

Figure III.12 : Représentation en coupe des plans (100) (vue de dessus), perpendiculaires à la surface (001) du LAO : (A) plan LaO et (B) plan AlO_2 .



Ainsi, l'attribution des pics liés à la diffusion vers l'avant sur les diagrammes XPD de l'Al et du La, avec un site émetteur unique, sera plus aisée que ceux de l'O où il faudra tenir compte de la superposition des contributions dues à des sites inéquivalents. La même remarque vaut aussi pour les autres azimuts, des surfaces $\text{LAO}(001)$ et (110), pour lesquels les atomes d'O figurent systématiquement dans plusieurs plans parallèles.

Dans la structure pérovskite, pour les 2 plans parallèles A et B du $\text{LAO}(100)$ les directions communes sont $[001]$ à 0° et $[011]$ à 45° . Ces 2 directions sont aussi des axes de symétrie dans le plan A ainsi que pour Al émetteur dans le plan B, et ce non seulement du point de vue cristallographique mais aussi chimique. Le premier voisin de l'atome émetteur correspond à l'atome diffuseur le plus proche dans une direction cristallographique donnée. De façon plus détaillée, dans le plan A, le plus proche voisin de l'atome émetteur de La (figure III.13.(a)), est un diffuseur d'O qui se trouve à la distance 0.268 nm, dans la direction $[011]$ située à 45° . Le 2^{ème} plus proche voisin est un diffuseur La suivant la direction $[001]$ (0°) situé à la distance de 0.379 nm, la chaîne atomique ne contenant que du La, fort diffuseur. La direction $[011]$ étant un axe de symétrie, les directions $[013]$ à 18.4° et $[031]$ à 71.5° correspondent au 3^{èmes} voisins d'O à égale distance (0.599 nm) tandis que les

directions $[012]$ à 26.6° et $[021]$ à 63.4° ont des diffuseurs La en 4^{èmes} voisins (0.847 nm). Toujours dans le plan A, pour l'émetteur d'O (O_1) il suffit de permuter les atomes de La et d'O (figure III.13.(b)), les directions et distances émetteur/diffuseur restant les mêmes.

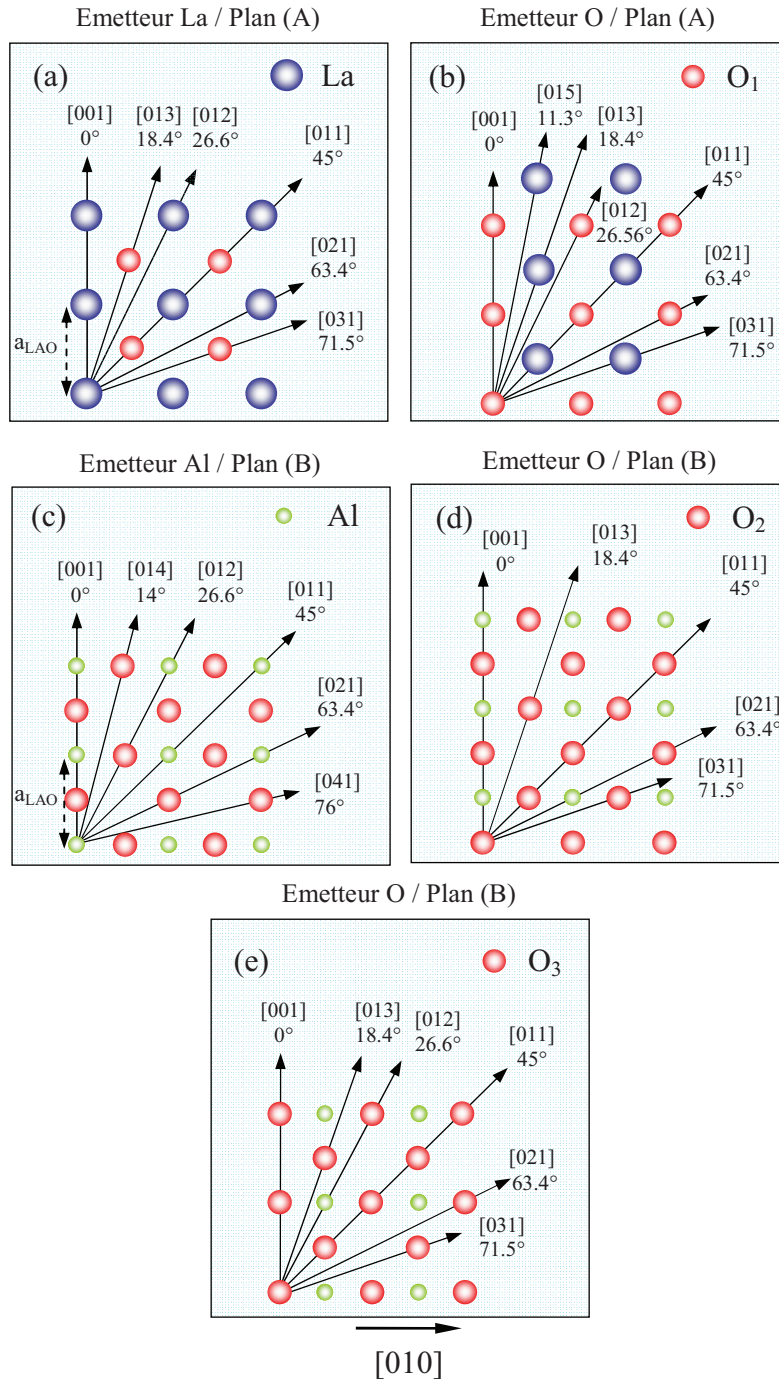


Figure III.13 : Représentation théorique de l'arrangement atomique ainsi que des directions cristallographiques liant l'atome émetteur aux atomes diffuseurs les plus proches dans les plans (100) : dans le plan (A) pour un atome émetteur de (a) La et (b) O_1 , et dans le plan (B) pour un atome émetteur de (c) Al, (d) O_2 et (e) O_3 .

Dans le plan B, la densité atomique étant 1.5 fois plus importante que dans le plan A, les distances émetteur/diffuseur sont plus courtes. Le plus proche voisin (O) de l'atome émetteur Al se situe dans la direction [001] à 0° à la distance 0.189 nm (figure III.13.(c)). La direction [011] étant toujours axe de symétrie, les 2^{èmes} plus proches voisins à 0.423 nm sont des atomes d'O dans les directions [012] à 26.6° et [021] à 63.4° . Les 3^{ème} plus proches voisins (chaîne d'Al) à 0.536 nm sont dans la direction [011] à 45° . Par contre, la direction [011] n'est plus axe de symétrie pour les émetteurs O₂ et O₃. Le plus proche voisin pour O₂ se trouve dans la direction [001] à 0° à la distance 0.189 nm (Al), les suivants se trouvant respectivement dans les directions [011] à 45° à 0.268 nm (O) et [021] à 63.4° à 0.423 nm (Al) (figure III.13(d)). Pour O₃ (figure III.13(e)), les plus proches voisins sont dans l'ordre l'O dans la direction [011] à 45° à 0.268 nm puis [001] à 0° à 0.378 nm (O) et [012] à 26.6° à 0.423 nm (Al). Ceci illustre bien l'inéquivalence des 2 sites d'O dans ce plan.

Si on doit logiquement s'attendre à retrouver la symétrie cristalline dans les directions [001] (0°) et [011] (45°) sur les diagrammes XPD expérimentaux de part et d'autre de 0 et 45° , l'attribution des pics doit néanmoins aussi tenir compte des phénomènes d'interférence et de diffusion multiple. En effet, des simulations en diffusion simple effectuées sur l'alliage binaire MgO par l'équipe de D. Sébilleau (IPR, Rennes) ont montré l'apparition d'une structure aux alentours de 20° due à un effet d'interférence entre les chaînes atomiques [001] et [011] qui vient s'ajouter aux pics de diffusion vers l'avant [Agliz 95]. D'après les mêmes auteurs, cet effet existe aussi pour la structure diamant du silicium [Sébilleau]. Seules des simulations permettront de confirmer les pics attribués à de la diffusion multiple.

III.6.1.b. Courbes XPD expérimentales des plans (100)

Les courbes polaires expérimentales mesurées en XPD dans les plans (100), sont représentées sur la figure III.14 pour les trois niveaux de cœur La4p_{3/2} (a), Al2p (b) et O1s (c). Ces 3 diagrammes présentent des modulations d'intensité bien marquées. La majorité des maxima d'intensité peut être directement reliée à des directions cristallographiques émetteur/diffuseur conformément à la diffusion vers l'avant :

Pour le niveau La4p (figure III.14.(a)), les renforcements d'intensité à 0 et 45° correspondent aux 2 plus proches voisins dans les directions [001] et [011]. On constate aussi des pics de faible intensité à 26.6 et 63.4° qui peuvent être attribués au La (fort diffuseur) dans les directions [012] et [021], symétriques à l'axe [011]. La faible intensité peut s'expliquer par une distance émetteur/diffuseur assez importante (0.847 nm). L'O,

faible diffuseur, dans la direction [031] bien qu'étant situé à distance plus faible (0.599 nm) ne donne lieu qu'à un petit épaulement vers 72° . Par conséquent, par raison de symétrie autour de la direction [011], la structure large vers 20° n'est probablement pas due au diffuseur d'O dans la direction [013] (18.4°), mais essentiellement à un effet d'interférence. Ainsi, le sous-réseau de La impose la position de certains pics même pour des distances interatomiques assez importantes.

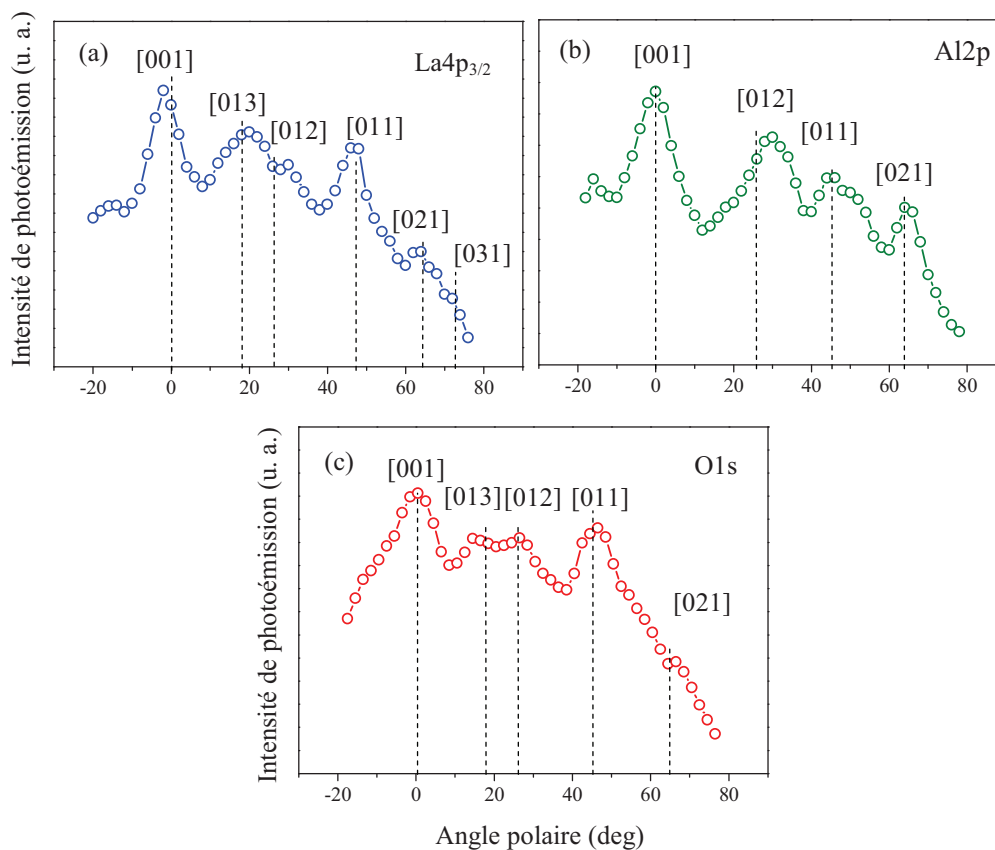


Figure III.14 : Courbes polaires mesurées dans les plans (100) d'un substrat $\text{LaAlO}_3(001)$ sur les composantes du substrat : (a) $\text{La}4p_{3/2}$, (b) $\text{O}1s$ et (c) $\text{Al}2s$.

- lorsque l'Al est émetteur (figure III.14.(b)) les 4 maxima à 0, 26, 45 et 63° peuvent être respectivement attribués aux directions [001], [012], [011] et [021] de la figure III.13.(c). Ainsi, la symétrie de part et d'autre de 45° est respectée pour les directions [012] et [021]. Néanmoins, le pic aux alentours de 20° ne peut être interprété sans tenir compte des effets d'interférences. Les contrastes sont plus marqués sur ce diagramme que sur les autres, en accord avec le fait que les atomes diffuseurs sont plus proches de l'Al émetteur puisque le

plan est plus dense. Ceci est notamment le cas pour les pics à 26 et 63° induits par l'O pourtant faible diffuseur. Le pic à 45° est aussi intense que les 2 précédents, l'augmentation de la distance interatomique étant compensée par le fait que l'Al est un plus fort diffuseur.

- l'interprétation du diagramme XPD O1s (figure III.14.(c)) est plus délicate en raison de l'existence de 3 sites d'O émetteurs inéquivalents (O_1 , O_2 et O_3) dans les 2 plans A et B. Le diagramme XPD résulte de la convolution de la contribution de chacun des 3 sites d'O émetteur. Seuls 2 maxima sont clairement observables à 0 et 45°, correspondant aux plus proches voisins dans les directions [001] et [011]. La structure large aux alentours de 20° peut à nouveau être attribuée aux effets d'interférences auxquels on peut rajouter la contribution de la diffusion vers l'avant, notamment dans les directions [013] à 18.4° et [012] à 26.6°.

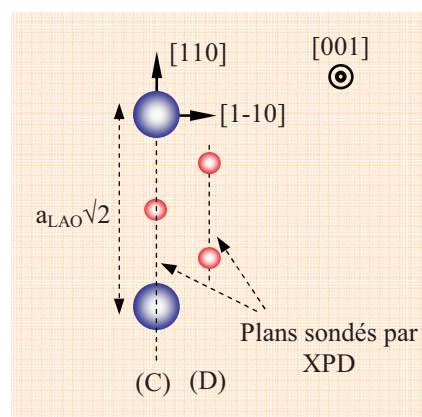
La symétrie autour de la direction [011] est bien respectée pour les diagrammes XPD des niveaux Al2s et La4p, même si les interférences autour de 20° la perturbent fortement. Le contraste le plus important est relevé dans la direction [001], normale à la surface. Dans la direction [001], il est presque aussi important pour les photoélectrons La4p_{3/2} diffusés par le La situé à 0.379 nm (figure III.14.(a)) que celui des photoélectrons Al2s diffusés par l'O mais situé à une distance 2 fois plus petite (figure III.14.(b)). C'est une confirmation expérimentale que le La a le pouvoir de diffusion le plus important et explique par conséquent le fait que le sous-réseau de La impose la position de nombreux pics de diffusion vers l'avant sur les diagrammes XPD.

III.6.2. Analyse XPD des plans (1-10) du substrat $\text{LaAlO}_3(001)$

III.6.2.a. Représentation théoriques des plans (1-10)

La caractérisation XPD de la surface LAO(001) est complétée par l'analyse des plans (1-10). Comme pour les plans (100), 2 types de plans C et D séparés de 0.133 nm ($= a_{\text{LAO}}\sqrt{2}/4$) sont empilés alternativement suivant la direction [1-10]. Cette alternance est représentée en vue de dessus dans la figure III.15. La distribution atomique est reproduite dans la figure III.16 pour le plan C (a-c) ainsi que pour le plan D (d). Le plan C contient les atomes de La, d'Al et d'O tandis que le plan D n'est constitué que d'atomes d'O. Les mesures XPD du niveau O1s seront donc dues à la contribution de ces 2 plans.

Figure III.15 : Représentation en coupe des plans (1-10) (vue de dessus), perpendiculaires aux plans (001) du LAO : (C) plan contenant les atomes La, Al et O et (D) plan ne contenant que des atomes d'O.



Dans la figure III.16, les directions liant les atomes émetteurs de La (a), d'Al (b) et d'O (c) dans le plan C et d'O (d) dans le plan D, aux plus proches voisins diffuseurs sont également indiquées. On observe à nouveau 2 sites inéquivalents pour l'O, appelés O_1 dans le plan C et O_2 dans le plan D. Les directions émetteur/diffuseur communes à cette famille de plans sont les suivantes : $[001]$ à 0° , $[112]$ à 35° et $[111]$ à 54.7° .

Dans le plan C, le plus proche diffuseur du La émetteur (figure III.16.(a)), dans la direction $[110]$ à 90° n'est pas observable expérimentalement par XPD. Les suivants sont dans l'ordre l'Al dans la direction $[111]$ à 54.7° (à 0.328 nm) puis le La dans la direction $[001]$ à 0° (0.379 nm) et l'O dans la direction $[112]$ à 35° (0.464 nm). Pour l'Al émetteur (figure III.16.(b)), les plus proches voisins sont dans l'ordre l'O dans la direction $[001]$ à 0° situé à 0.189 nm et le La dans les directions $[111]$ à 54.7° situé à 0.328 nm et $[113]$ à 25.2° à 0.628 nm. L'O émetteur (O_1) dans le plan C (figure III.17.(c)) a des diffuseurs très proches d'Al dans les directions $[001]$ à 0° (0.189 nm), de La dans la direction $[112]$ à 35° (0.464 nm) et d'O dans la direction $[111]$ à 54.7° (0.656 nm).

Pour le plan D, il faut enlever le sous-réseau d'Al dans le plan C et substituer les atomes de La par des atomes d'O. Comme il est peu dense, l'émetteur O_2 a des diffuseurs d'O assez distants dans les mêmes directions $[001]$ à 0° (à 0.379 nm, au lieu de 0.189 nm dans le plan C), $[112]$ à 35° (0.464 nm) et $[111]$ à 54.7° (0.656 nm). On peut s'attendre à ce que la contribution du plan D aux mesures XPD du niveau de cœur O_1 s soit moindre due à la faible densité de ce plan constitué uniquement d'oxygène ayant le pouvoir diffuseur le moins élevé.

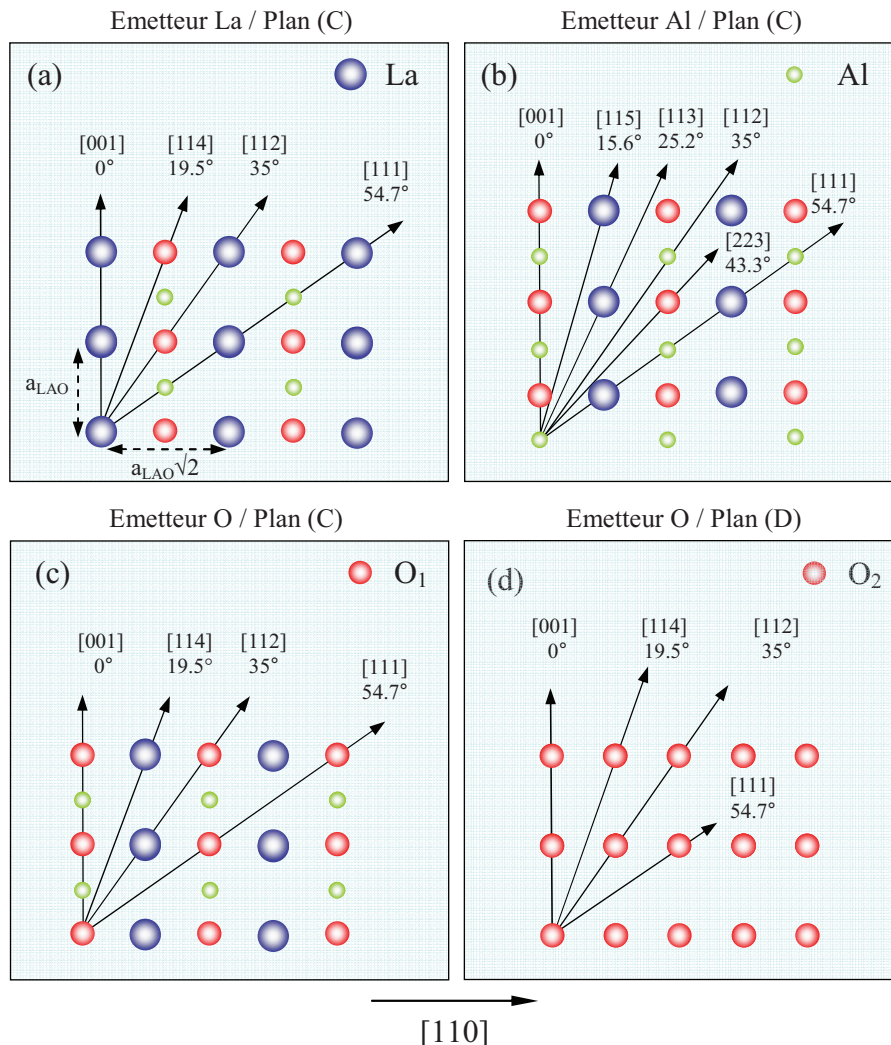


Figure III.16 : Représentation théorique, dans les plans (1-10) perpendiculaires à la face LAO(001), de l'arrangement atomique et des directions cristallographiques liant les atomes émetteurs : La, Al et O₁ respectivement les figures (a), (b) et (c) du plan (C) et O₂ sur la figure (d) du plan (D).

III.6.2.b. Courbes expérimentales XPD dans le plan (1-10)

Les courbes polaires reportées dans la figure III.17 correspondent aux photoélectrons des niveaux La4d (a), Al2s (b) et O1s (c).

- les renforcements d'intensité bien marqués sur la courbe du niveau La4d (fig. III17.(a)) à 0 , 35 et 55° correspondent aux rangées atomiques théoriques $[001]$, $[112]$ et $[111]$ des plus proches voisins avec de faibles distances émetteur/diffuseur (< 0.5 nm). Le pic à 20° pourrait coïncider avec la direction $[114]$, mais la distance de 0.803 nm nous semble trop importante

d'autant plus que le l'O est faible diffuseur. Il convient d'invoquer des interférences entre les rangées [001] et [112] comme le montrent les calculs [Agliz 95].

- la courbe Al2s (b) fait apparaître des maxima d'intensité à 0 et 55° ainsi qu'une structure dédoublée vers 30°. Les 2 maxima coïncident avec les directions cristallographiques [001] et [111] théoriques correspondant aux 2 plus proches voisins (O et La, figure III.16.(b)). Le pic à 25° pourrait coïncider avec le La, fort diffuseur, dans la direction [113] même s'il se trouve à 0.628 nm. L'autre structure à 35° n'est probablement pas due à de la diffusion vers l'avant puisque l'atome d'Al, faible diffuseur, dans la direction [112] se trouve à une distance trop importante (0.928 nm).

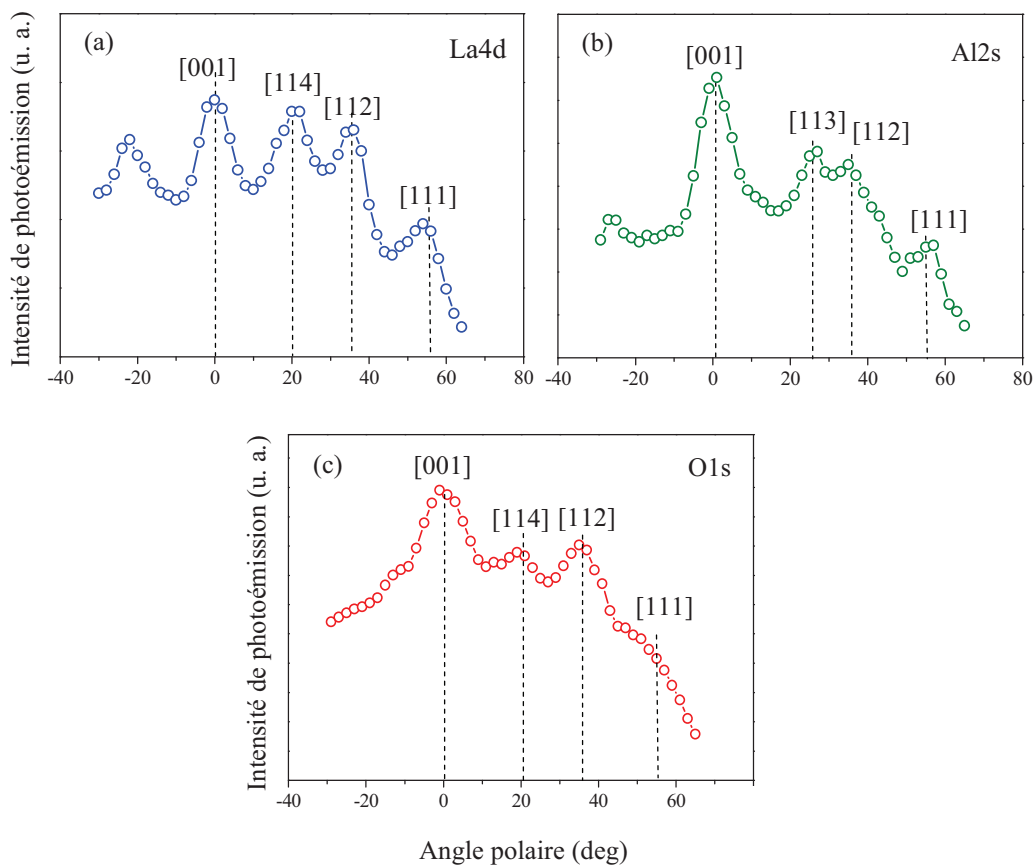


Figure III. 17 : Courbes polaires enregistrées dans les plans (1-10) perpendiculaires à la face d'un substrat $\text{LaAlO}_3(001)$ sur les composantes du substrat : (a) Al2s, (b) La4d et (c) O1s.

Comme précédemment, il faut aussi faire intervenir des effets d'interférence entre rangées atomiques (voire de la diffusion multiple) pour interpréter ce doublet. Là encore le sous-réseau de La est à l'origine de pics, même si certains atomes sont relativement distants.

Néanmoins, lorsque l'O (faible diffuseur) est proche de l'émetteur, il génère aussi des pics intenses. C'est le cas à 0° pour Al2s émetteur, où la distance diffuseur/émetteur est la plus faible dans la structure.

Les structures sur le diagramme XPD du niveau O1s (fig. III.17.(c)) résultent des 2 sites inéquivalents (O_1 et O_2). Elles sont globalement moins marquées. Les 2 maxima les plus intenses sont corrélés aux émetteurs les plus proches dans les directions $[001]$ à 0° et $[112]$ à 35° . La structure aux alentours de 20° est due à des interférences auxquelles on pourrait rajouter de la diffusion vers l'avant dans la direction $[114]$ à 19.5° due au fort diffuseur de La (pour O_1) même s'ils sont situés à 0.803 nm de l'émetteur. Par contre, il est étonnant de ne détecter qu'un faible épaulement à 54.7° . Ceci pourrait s'expliquer à la fois par la distance émetteur/diffuseur qui est assez importante (0.656 nm) des atomes d'O, faibles diffuseurs, dans cette direction, mais également par la nature chimique des atomes diffuseurs (O) qui ont le plus faibles pouvoir diffuseurs.

Dans cet azimut, on constate que le La impose encore bon nombre de pics de diffusion vers l'avant. Les courbes XPD polaires que nous venons de présenter pour les 2 plans d'azimuts (100) et (110) perpendiculaires à la surface LAO(001) sont très ressemblantes à celles obtenues par le groupe de G. Hollinger [El-Kazzi 06][El-Kazzi 07]. Les attributions des pics principaux sont évidemment les mêmes.

III.7. Caractérisation du substrat $\text{LaAlO}_3(110)$ par RHEED, LEED et AFM

Les mêmes caractérisations que pour la surface (001) ont été menées sur la surface LAO(110), schématisée sur la figure III.18.(a) par un rectangle bleu. La structure pérovskite du LAO est constituée, dans la direction $[110]$, de l'empilement alternatif de plans LaAlO et O dont la représentation atomique schématique est indiquée dans la figure III.18.(b). Ces plans sont séparés de la distance $(a_{\text{LAO}}\sqrt{2})/4 = 0.133$ nm.

Le motif de base est constitué d'un ensemble de 3 atomes (La-O-Al) pour la surface terminée LaAlO. La maille élémentaire (1x1) de surface est représentée par un rectangle avec les vecteurs de base \vec{a}_{v3} et \vec{a}_{v4} dont les normes sont les suivantes :

$$\|\vec{a}_{v4}\| = \sqrt{2} \times \|\vec{a}_{v3}\| \quad \text{et} \quad \|\vec{a}_{v3}\| = a_{\text{LAO}} = \|\vec{a}_{v1}\| \quad (\text{III.4})$$

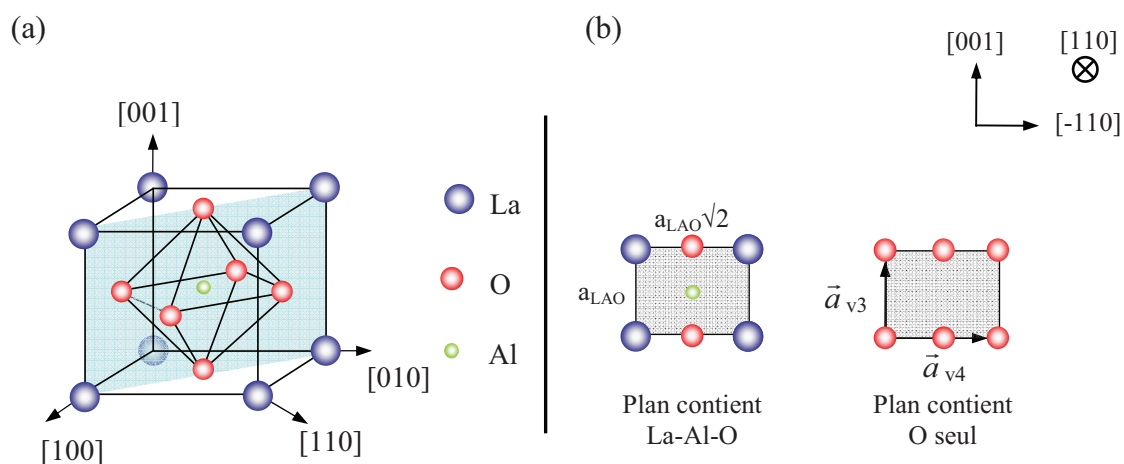


Figure III.18 : (a) plan (110) de la structure cubique pérovskite LAO (zone bleu clair) ; (b) les 2 plans empilés selon la direction [110].

III.7.1. Caractérisation par RHEED et LEED du substrat $\text{LaAlO}_3(110)$

Nous présentons sur la figure III.19, les diagrammes RHEED de la surface $\text{LAO}(110)$, après nettoyage par recuit in-situ à 700°C pendant 7 heures (même procédure que pour la surface (001)), enregistrés selon les directions azimutales $\langle -110 \rangle$ (a), $\langle 001 \rangle$ (b) et $\langle -112 \rangle$ (c). La présence de raies de diffraction fines et intenses sur les 3 clichés atteste de la planéité de la surface (confirmée par AFM) alors que les lignes de Kikuchi confirment la qualité cristalline du substrat. Les tiges entières sont représentées par des flèches rouges tandis que les tiges additionnelles sont repérées par des flèches noires. On observe une tige additionnelle selon l'azimut $\langle -110 \rangle$ (a) et 3 tiges fractionnaires selon la direction $\langle -112 \rangle$ (c).

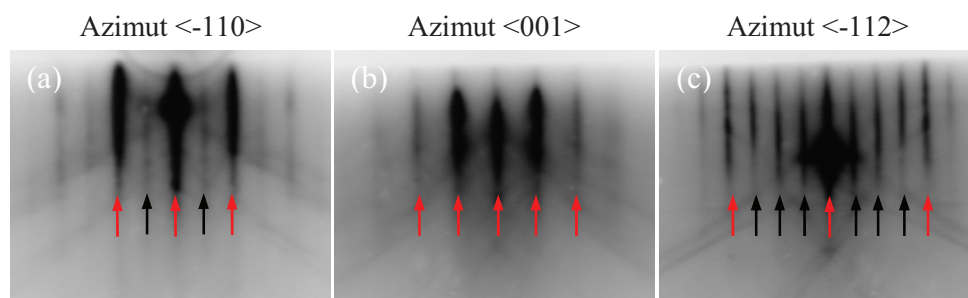


Figure III.19 : Diagrammes de diffraction d'un échantillon $\text{LAO}(110)$ propre suivant les azimuts : (a) $\langle -110 \rangle$, (b) $\langle 001 \rangle$, (c) $\langle -112 \rangle$.

Nous avons reconstitué le diagramme de diffraction en vue de dessus sur la figure III.20.(a) afin de définir la reconstruction de surface. Les taches rouges correspondent aux

nœuds de la surface idéale tandis que les croix noires sont dues aux structures additionnelles de la reconstruction de surface. La cellule élémentaire de la surface idéale (1x1) est définie à partir des vecteurs $(\vec{b}_{v3}, \vec{b}_{v4})$ dont le rapport des normes est :

$$\|\vec{b}_{v4}\| = \frac{1}{\sqrt{2}} \times \|\vec{b}_{v3}\| \quad (\text{III.5})$$

Les vecteurs $(\vec{b}_{s3}, \vec{b}_{s4})$ définissent la cellule élémentaire de la reconstruction. On peut de nouveau exprimer, dans le réseau réciproque, les vecteurs de base de la reconstruction de surface en fonction des vecteurs de la cellule (1x1) :

$$\begin{pmatrix} \vec{b}_{s3} \\ \vec{b}_{s4} \end{pmatrix} = \mathbf{N} \begin{pmatrix} \vec{b}_{v3} \\ \vec{b}_{v4} \end{pmatrix} \quad \text{où } \mathbf{N} = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 1/4 & 1/2 \end{pmatrix} \text{ est la matrice de passage} \quad (\text{III.6})$$

La matrice de passage M dans le réseau direct entre $(\vec{a}_{v3}, \vec{a}_{v4})$ et $(\vec{a}_{s3}, \vec{a}_{s4})$, déduite de N, est la suivante :

$$\begin{pmatrix} \vec{a}_{s3} \\ \vec{a}_{s4} \end{pmatrix} = \mathbf{M} \begin{pmatrix} \vec{a}_{v3} \\ \vec{a}_{v4} \end{pmatrix} \quad \text{où } \mathbf{M} = \begin{pmatrix} 2 & -1 \\ 0 & 2 \end{pmatrix} \quad (\text{III.7})$$

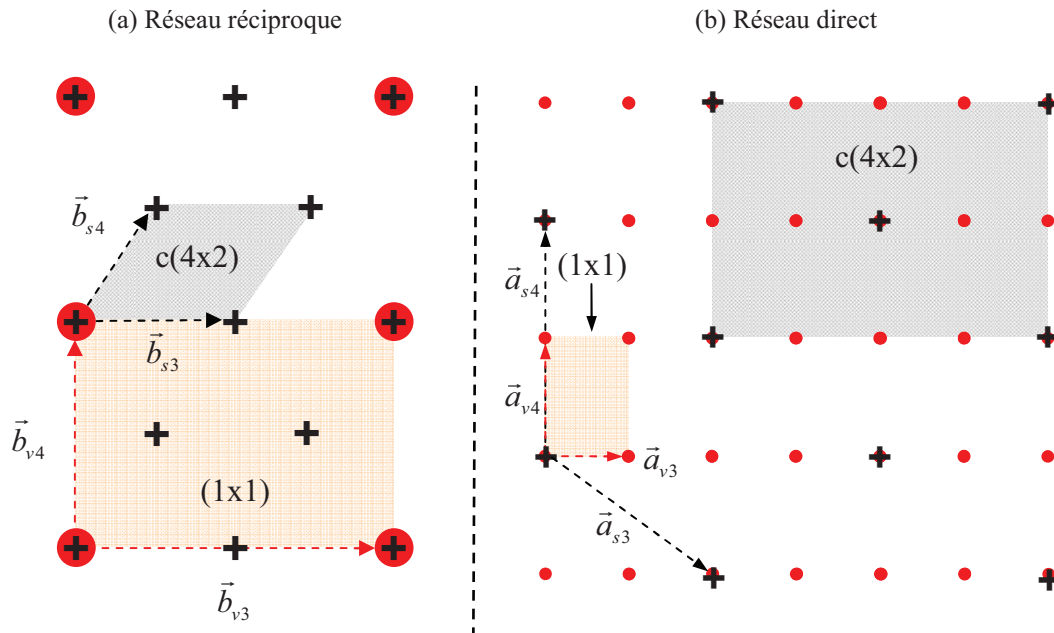


Figure III.20 : Représentation schématique dans les réseaux réciproque (a) et direct (b), de la cellule unité (1x1) : "●" et de la reconstruction c(4x2) : "⊕", d'une surface LAO(001).

On peut déduire de la représentation schématique dans le réseau direct (figure III.20.(b)) que la reconstruction de la surface LAO(110) propre est de type c(4x2).

Sur la figure III.21 nous reportons le diagramme de diffraction enregistré en LEED avec une énergie d'électrons incidents de 150 eV. Aucun diagramme n'a pu être observé pour des énergies inférieures à $\sim 120\text{eV}$ en raison de l'effet de charge existant à la surface du substrat $\text{LAO}(110)$ isolant (comme c'était déjà le cas pour la surface $\text{LAO}(001)$). Nous avons reporté sur le cliché LEED la cellule unité de la surface idéale (1x1) ainsi que celle due à la reconstruction c(4x2). Contrairement à la surface $\text{LAO}(001)$ -c(2x2), le diagramme LEED est en accord avec le schéma de la figure III.20 déduit des diagrammes RHEED, l'extension des domaines reconstruits étant peut-être plus grande.

Si peu d'études ont été consacrées à la surface $\text{LAO}(001)$, il en existe encore nettement moins pour la surface $\text{LAO}(110)$. Nous n'en avons trouvé que 2 :

- Z.L. Wang et al. [Wang 96], procèdent dans un premier temps à un polissage mécanique, suivi d'un recuit à 1500°C pendant plusieurs heures (entre 10 à 20 heures). Dans ces conditions, ils obtiennent une surface rugueuse avec des terrasses de 5 nm de hauteur présentant des facettes (100) et (010). Aucune reconstruction de surface n'est mentionnée.

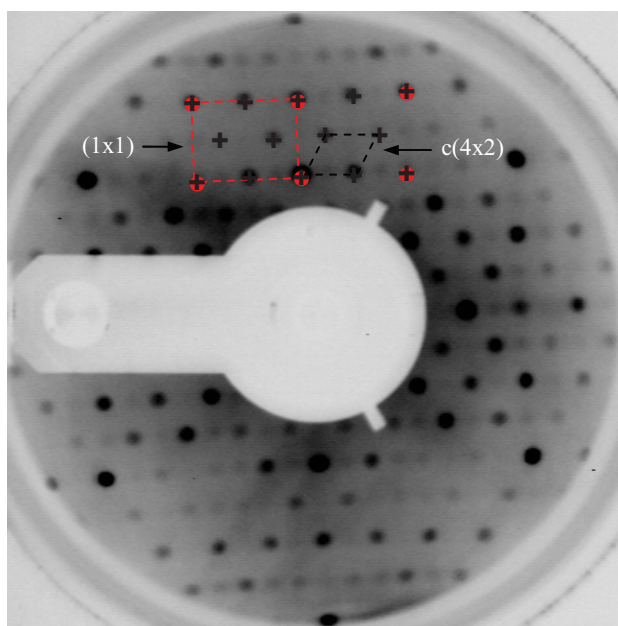


Figure III.21 : Diagramme LEED enregistré à 150 eV d'un substrat $\text{LAO}(110)$ propre reconstruit c(4x2).

- Gao et al. ont étudié des surfaces $\text{LAO}(110)$ non vicinales et vicinales (1.2°). Le nettoyage ex-situ par un chauffage à 1000°C sous pression d' O_2 à pression atmosphérique

pendant plusieurs heures est suivi d'un recuit in-situ à 630°C sous plasma d' O_2 ($P(\text{O}_2) = 3 \times 10^{-5}$ torr) pendant 20 minutes. Pour la surface non vicinale, ils observent des taches additionnelles sur le diagramme LEED : x3 dans la direction $\langle -110 \rangle$ et x4 dans la direction $\langle 001 \rangle$, tandis que la surface vicinale présente une reconstruction (4x1). Par contre, les diagrammes RHEED publiés par ces mêmes auteurs ne présentent étonnamment que les tiges entières dues à la surface idéale (1x1) [Gao 05][Gao 06].

Les reconstructions observées par Gao et al. en LEED sont différentes de la c(4x2) puisque nous n'observons qu'une x2 et une x1, respectivement selon les azimuts $\langle -110 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$. La reconstruction semble encore une fois liée au mode de préparation de la surface qui est bien différent dans les 2 études.

Il reste à proposer un modèle correspondant à la surface $\text{LAO}(110)$ -c(4x2). La même reconstruction c(4x2) avait été observée sur la surface $\text{SrTiO}_3(001)$ [Jiang 99]. Elle a été attribuée à des lacunes d'O dans le plan de terminaison de surface TiO_2 [Jiang 99] ainsi qu'à un réarrangement atomique plus complexe, tant dans la couche superficielle de TiO_2 , qu'en subsurface.

Compte tenu du fait que nous utilisons le même procédé pour préparer les surfaces $\text{LAO}(001)$ et (110), nous sommes enclins à penser que la reconstruction c(4x2) est aussi due à des lacunes en O suite à la désorption d'O lors du recuit prolongé à haute température. En tout état de cause, comme pour la surface $\text{LAO}(001)$ -c(2x2), la présence de la reconstruction c(4x2) à la surface du $\text{LAO}(110)$ permet de déposer ultérieurement sur la même surface de départ, même si on ne connaît pas le modèle exact correspondant à cette surstructure.

III.7.2. Etude de la morphologie de la surface $\text{LaAlO}_3(110)$ par AFM

La morphologie de la surface $\text{LAO}(110)$, après nettoyage in-situ, a été étudiée par AFM. L'image de microscopie ($1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$) de la figure III.22 est caractérisée par l'absence de terrasses qui avaient été observées sur la surface (001) (figure III.10). La planéité de la surface (110) est attestée par la rugosité moyenne RMS de l'ordre de 0.11 nm alors qu'elle était de 0.18 nm pour la surface (001) en raison des marches. Cette rugosité plus faible explique peut-être que les domaines reconstruits c(4x2) sont plus grands avec comme conséquence l'observation d'un diagramme LEED complet et des clichés RHEED plus contrastés que ceux obtenus sur la surface $\text{LAO}(001)$.

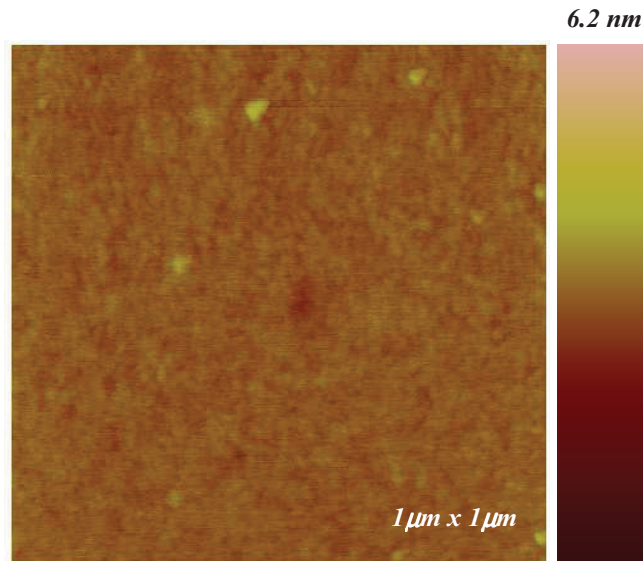
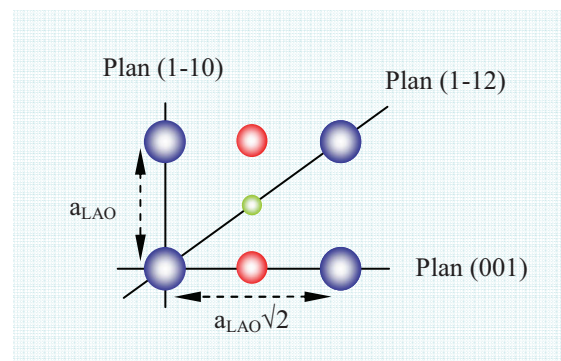


Figure III.22 : Image AFM ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$) d'un substrat $\text{LaAlO}_3(110)$.

III.8. Caractérisation du substrat $\text{LaAlO}_3(110)$ par XPD

Dans cette partie, nous présentons une caractérisation par la technique XPD des 3 plans (001), (1-10) et (1-12) de haute symétrie, et perpendiculaires à la surface $\text{LaO}(110)$ (figure III.23). Si des diagrammes XPD polaires pour la surface $\text{LaO}(001)$ ont déjà été présentés [El-Kazzi 07], à notre connaissance notre étude est totalement originale pour la surface $\text{LaO}(110)$.

Figure III.23 : Représentation en vue de dessus des 3 plans sondés par XPD et perpendiculaires à la surface $\text{LaAlO}_3(110)$.

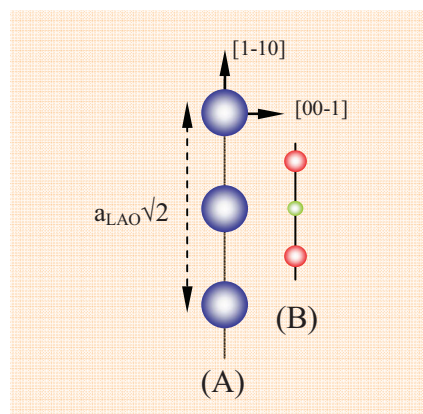


III.8.1. Analyse XPD des plans (001) du substrat $\text{LaAlO}_3(110)$

III.8.1.a. Représentation théorique des plans (001)

Lors de l'examen par XPD, on analyse 2 types de plans (001), A et B, séparés de 0.189 nm ($= a_{\text{LaO}}/2$) comme le montre la vue de dessus de la figure III.24.

Figure III.24 : Représentation en coupe des plans (001) (vue de dessus) perpendiculaires à la surface (110) du LAO : (A) plan LaO et (B) plan AlO_2 .



La distribution atomique théorique de chacun de ces 2 plans est représentée dans la figure III.25 ainsi que les directions cristallographiques liant les émetteurs aux diffuseurs. Par raison de symétrie, elle est évidemment identique à celle dans les plans (100) présentée dans la figure III.13 si ce n'est qu'elle est tournée de 45° autour de l'axe [001].

Les directions principales communes sont [110] (0°) et [100] (45°). Le plan A (figure III.25.(a), (b)) ne contient que des atomes de La et d'O tandis que le plan B (figure III.25.(c), (d)) est constitué d'atomes d'Al et d'O. Par conséquent, nous aurons de nouveau 3 sites émetteurs inéquivalents pour l'O émetteur (O_1 , O_2 et O_3) et un seul pour le La et Al. L'axe [100] (45°) est un axe de symétrie pour tous les émetteurs alors que l'axe [110] (0°) l'est aussi sauf pour le site O_3 .

Dans le plan A, le plus proche voisin de l'atome émetteur de La (figure III.25.(a)), est un diffuseur d'O dans la direction [110] (0°) se trouvant à la distance 0.268 nm. Le 2^{ème} plus proche voisin est un diffuseur La suivant la direction [100] (45°) situé à la distance 0.379 nm, la chaîne atomique ne contenant que du La, fort diffuseur. Par raison de symétrie autour de l'axe [100], les 3^{èmes} voisins d'O sont dans les directions [310] (26.56°) et [3-10] (63.4°) à 0.599 nm alors que les atomes de La se trouvent en 4^{ème} voisin à 0.847 nm le long des directions [210] (18.4°) et [2-10] (71.5°).

Pour l'émetteur d'O (O_1) dans le plan A, il suffit de permuter les atomes de La et d'O (figure III.25.(b)), les directions et distances émetteur/diffuseur restant les mêmes.

Dans le plan B, le plus proche voisin d'O de l'atome émetteur de l'Al se situe dans la direction [100] à 45° à la distance 0.189 nm (figure III.25.(c)). Par symétrie autour de l'axe [100], les 2^{èmes} plus proches voisins d'O à 0.423 nm sont dans les directions [210] à 18.4° et [2-10] à 71.5° . Les 3^{èmes} plus proches voisins d'Al sont des atomes d'Al dans la direction [110], normale à la surface, à 0.536 nm.

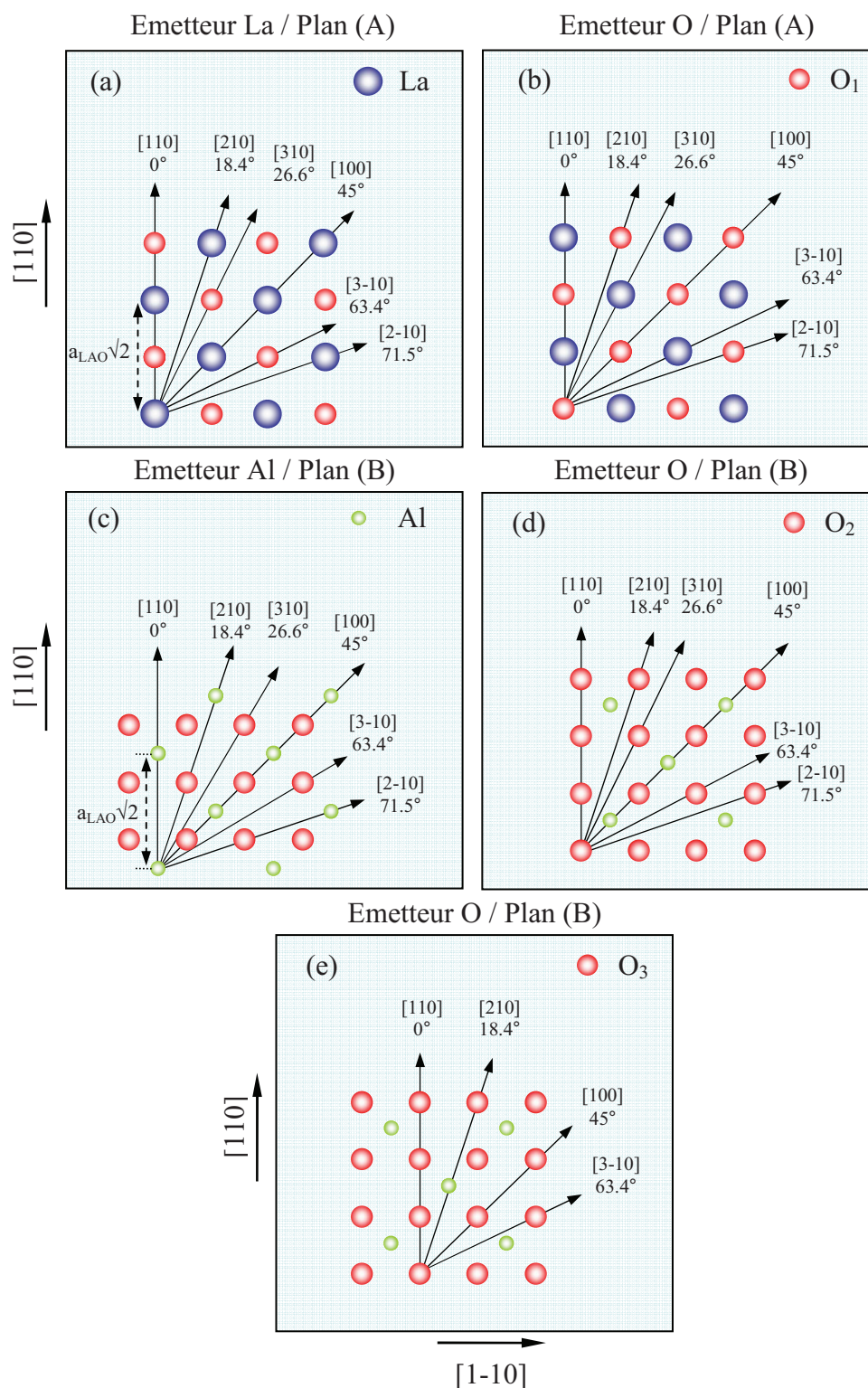


Figure III.25 : Représentation de l'arrangement atomique théorique ainsi que des directions cristallographiques liant l'atome émetteur aux atomes diffuseurs les plus proches dans les plans (001) d'une structure pérovskite $\text{LAO}(110)$: dans le plan (A) pour un atome émetteur de (a) La et (b) O₁, et dans le plan (B) pour un atome émetteur de (c) Al, (d) O₂ et (e) O₃.

Le plus proche voisin (Al) pour l'émetteur O_2 se trouve dans la direction [100] à 45° à la distance 0.189 nm (figure III.25.(d)), les suivants (O) se trouvant respectivement dans les directions [110] à 0° (0.268 nm) et [310] 26.6° et [3-10] à 63.4° (0.599 nm). Pour O_3 , les plus proches voisins sont dans l'ordre dans les directions [010] à -45° (Al) à 0.189 nm (non observable expérimentalement par XPD), [110] à 0° à 0.268 nm (O), [100] à 45° à 0.189 nm (O) puis [210] à 18.4° à 0.423 nm (Al).

III.8.1.b. Courbes expérimentales XPD dans le plan (001)

Les courbes XPD polaires des photoélectrons sont représentées dans la figure III.26 pour Al2s (a), La3d_{5/2} (b) et O1s (c). Ces courbes sont très structurées et très similaires à celles de la figure III.14 enregistrées pour le plan (100) équivalent. La symétrie par rapport à la normale à l'échantillon est vérifiée. Sur les 3 diagrammes XPD, on retrouve des maxima à 0 et 45° correspondant aux premiers voisins à l'exception du pic à 0° pour Al2s. En effet, dans cette direction l'atome diffuseur d'Al se trouve à une distance de 0.536 nm assez importante ce qui explique certainement un contraste plus faible. En plus des pics à 0 et 45° , on aperçoit :

- sur le diagramme Al2s (figure III.26.(a)), un renforcement à 63° correspondant à la direction [3-10] dont l'intensité est assez faible en raison de l'éloignement (0.781 nm) de l'atome d'O. La structure la plus intense centrée vers 20° est due essentiellement à des effets d'interférence combinée à d'éventuels faibles renforcements liés à la diffusion vers l'avant ([210] à 18.4°).
- un faible épaulement vers 63° sur le diagramme XPD du La3d_{5/2} (figure III.26.(b)) qui pourrait être lié à l'O dans la direction [3-10] mais situé assez loin (0.599 nm). La structure large vers 25° pourrait être la conjonction de l'interférence et de la diffusion vers l'avant dans la direction [310] à 26.6° . Excepté à 45° , aucun pic ne semble dû à un diffuseur de La.
- un épaulement vers 63° sur la courbe O1s (figure III.26.(c)) qui est un peu plus marqué que sur le spectre XPD du La3d en raison d'un diffuseur La dans la direction [3-10] pour O_1 , situé à la même distance mais plus fort diffuseur. Le pic symétrique [310] par rapport à 45° doit contribuer au renforcement de la structure large autour de 20° ainsi que la diffusion vers l'avant de l'émetteur O_3 suivant la direction [210].

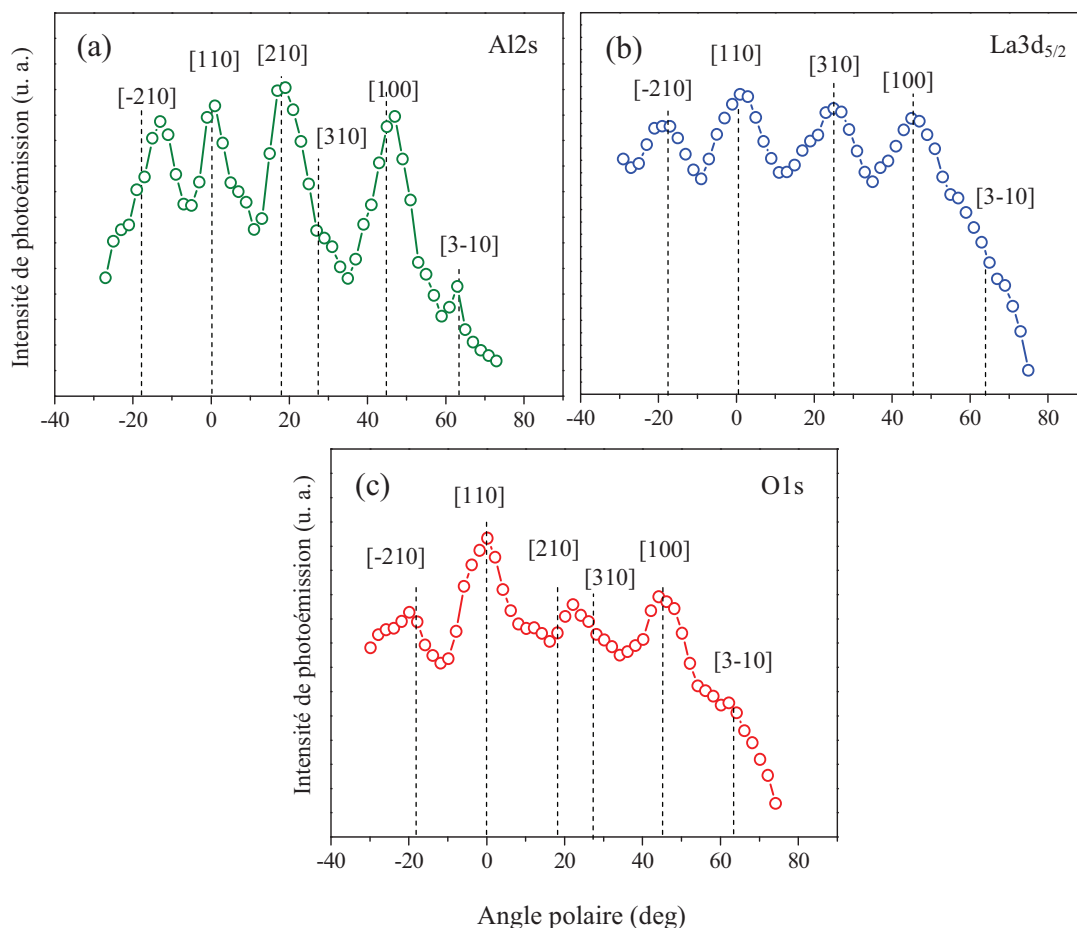


Figure III.26 : Courbes polaires enregistrées dans les plans (001) perpendiculaires à la surface $\text{LaAlO}_3(110)$ pour les composantes du substrat : (a) $\text{Al}2s$, (b) $\text{La}3d_{5/2}$ et (c) $\text{O}1s$.

III.8.2. Analyse XPD des plans (1-10) du substrat $\text{LaAlO}_3(110)$

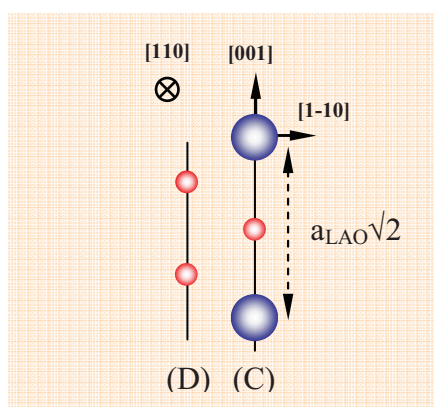
III.8.2.a. Représentation théoriques des plans (1-10)

Dans cet azimut, nous allons évidemment sonder les mêmes plans (1-10), avec alternance de plans C et D, que ceux analysés pour la surface $\text{LAO}(001)$ (figure III.16). Néanmoins, ils sont tournés de 90° autour de l'axe $[1-10]$. Ces plans séparés de 0.134 nm ($= a_{\text{LAO}}\sqrt{2}/4$) nm sont représentés en vue de dessus dans la figure III.27. Le plan C contenant

des atomes de La, Al et O est représenté dans la figure III 28.(a-c), tandis que le plan D avec uniquement des atomes d'O est indiqué en (d) sur cette même figure.

Nous rappelons que pour construire le plan D, il faut enlever le sous-réseau d'Al du plan C et substituer les atomes de La par des atomes d'O. Les plans analysés n'ayant qu'une symétrie de rotation d'ordre 2, les angles entre les axes émetteur/diffuseurs et la normale à la surface sont modifiés par rapport à ceux analysés avec la surface $\text{LAO}(001)$ dans les mêmes plans, même si les directions communes aux 2 plans restent à 0, 35 et 54.7°.

Figure III.27 : Représentation en coupe des plans (1-10) (vue de dessus), perpendiculaires à la surface (110) du LAO : (C) plan contenant les atomes La, Al et O et (D) plan ne contenant que des atomes d'O.



Dans le plan C, l'atome émetteur d'Al a comme plus proches voisins, dans l'ordre le La (0.328 nm), Al (0.536 nm) et O (0.568 nm) dans les directions [111] (35.2°), [110] (0°) et [221] (19.4°), respectivement. L'atome émetteur de La a comme plus proches voisins, dans l'ordre l'O (0.268 nm), Al (0.328 nm) et O (0.464 nm) dans les directions [110] (0°), [111] (35.2°) et [112] (54.7°), respectivement. On constate de nouveau 2 sites d'O émetteur différents, O_1 et O_2 . L'O émetteur (O_1) dans le plan C (figure III.28.(c)) a des diffuseurs de La dans les directions [110] à 0° (0.268 nm) et [112] à 54.7° (0.464 nm), puis d'Al dans la direction [221] à 19.4° (0.568 nm) et d'O dans la direction [111] à 35.2° (0.656 nm). Dans le plan D, l'émetteur O_2 a les diffuseurs 1^{ers} voisins d'O dans les mêmes directions que O_1 : [110] à 0° (0.268 nm), [112] à 54.7° (0.464 nm) et [111] à 35.2° (0.656 nm).

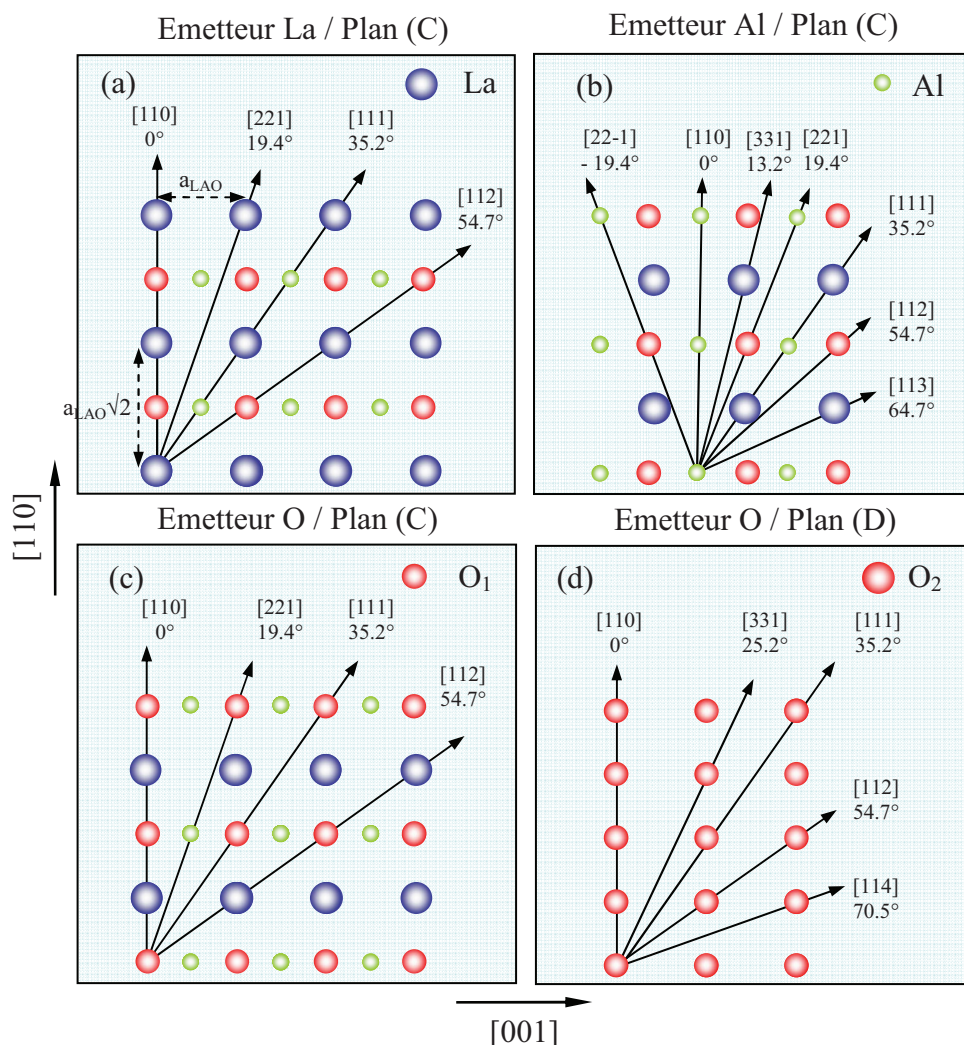


Figure III.28 : Représentation, dans les plans (1-10) perpendiculaires à la surface LAO(110), de l'arrangement atomique théorique et des directions cristallographiques liant les atomes émetteurs aux atomes diffuseurs les plus proches : dans le plan (C) pour un atome émetteur de (a) La, (b) Al et (c) O_1 , et dans le plan (D) pour un atome émetteur de (d) O_2 .

III.8.2.b. Courbes XPD expérimentales des plans (1-10)

Les diagrammes XPD correspondant aux plans (1-10) du LAO(110) sont représentés sur la figure III.29 pour les niveaux O_1s (a), $\text{La}3d_{5/2}$ (b) et $\text{Al}2s$ (c). On observe des structures communes à 0 , 35 et 54° .

- Le diagramme O_1s résulte de la superposition de la contribution de 2 sites différents. Le pic proéminent à 0° est dû à la présence d'un atome de La dans cette direction (figure III.29.(c)). Le second pic le plus intense vers 55° est encore lié à la présence de La en second

voisin dans la direction $[112]$. La structure très large centrée vers 35° coïncide avec la direction $[111]$ à laquelle il faut rajouter les effets d'interférences.

- Trois structures principales caractérisent le diagramme XPD $\text{La}3d_{5/2}$. Comme il n'y a pas d'atome de La en proches voisins, elles sont moins marquées. Le pic à 0° est assez large bien qu'étant du au premier voisin d'O dans cette direction. Le renforcement le plus intense à 35° est relié à l'Al dans la direction $[111]$, situé en 2^{ème} voisin. Il faut certainement y rajouter la contribution des effets d'interférence. Le pic à 55° , lié au 3^{ème} voisin d'O est logiquement moins intense.

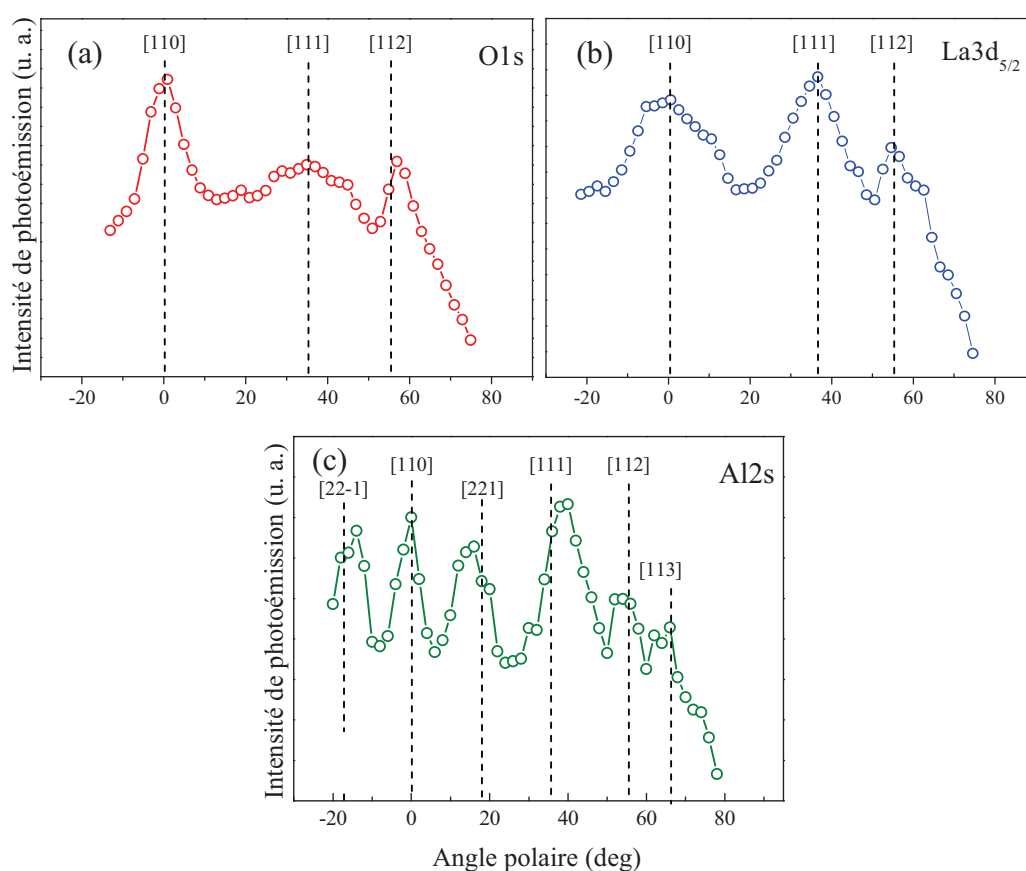


Figure III.29 : Courbes polaires enregistrées dans les plans $(1-10)$ perpendiculaires à la surface $\text{LaAlO}_3(110)$ pour les composantes du substrat : (a) O1s, (b) $\text{La}3d_{5/2}$ et (c) Al2s.

- La courbe Al2s est la plus structurée. Le pic le plus intense à 35° est, comme attendu, lié au diffuseur de La situé en premier voisin dans la direction $[111]$. Le pic à 0° n'est pas trop marqué puisque les diffuseurs d'Al sont assez éloignés (0.536 nm). La structure vers 20° est essentiellement due à des interférences combinées avec la diffusion vers l'avant le

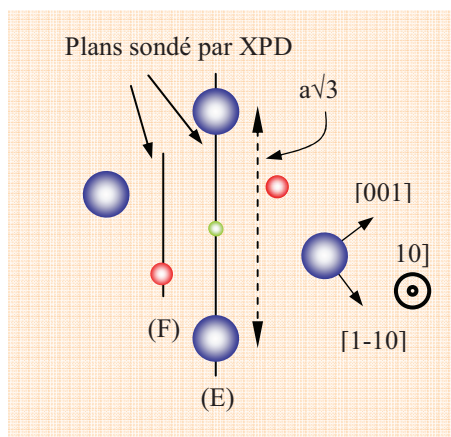
long des directions $[221]$ (O) et $[331]$ (La). Si le pic vers 65° peut être attribué au La dans la direction $[113]$, celui vers 55° peut être plus difficilement accordé à l'O situé à 0.781 nm dans la direction $[112]$.

III.8.3. Analyse XPD des plans (1-12)

III.8.3.a. Représentation théorique des plans (1-12)

Pour compléter l'examen par XPD de la surface LAO(110), nous avons finalement analysé les plans (1-12) dont l'orientation est représentée sur la figure III.30. Cet azimuth est une nouvelle fois caractérisé par l'alternance de 2 plans (E et F) séparés de 0.154 nm. Comme les plans sont moins denses que les précédents, les distances émetteur-diffuseur sont en moyenne plus grandes.

Figure III.30 : Représentation en coupe des plans (1-12) (vue de dessus), perpendiculaires à la surface (110) du LAO : (E) plan contenant les atomes La, Al et O et (D) plan ne contenant que des atomes d'O.



Les distributions théoriques des atomes ainsi que les directions principales émetteur/diffuseur sont schématisées dans la figure III.31 pour ces "nouveaux" plans E (a-c) et F (d). Le plan E est constitué des 3 atomes, Al, La et O tandis que le plan F ne contient que des atomes d'O. Pour construire le plan F, il faut enlever tous les atomes d'Al du plan E et substituer les atomes de La par des atomes d'O. On constate qu'il existe 2 sites inéquivalents pour l'O émetteur, O_1 (plan E) et O_2 (plan F). On observe sur l'ensemble des représentations de la figure III.31 que les directions $[110]$ (0°), $[131]$ (31.4°), $[021]$ (50.8°) et $[-123]$ (67.8°) sont communes.

- Dans le plan E (figure III.31.(a-c)), l'environnement de l'Al émetteur est constitué dans l'ordre de l'O (0.423 nm) dans la direction $[021]$ (50.8°), l'Al (0.536 nm) dans la direction $[110]$ (0°) et le La (0.628 nm) dans la direction $[131]$ (31.4°). Les plus proches voisins du La émetteur sont dans l'ordre l'O (0.268 nm) dans la direction $[110]$ (0°) puis l'Al (0.628nm)

dans la direction $[131]$ 31.4° , l'O (0.709nm) dans la direction $[-132]$ (67.8°) et le La (0.847nm) dans la direction $[021]$ (50.8°). Les 3 plus proches voisins du site émetteur O_1 dans le plan E sont le La (0.268 nm) dans la direction $[110]$ (0°), l'Al (0.423 nm) dans la direction $[021]$ (50.8°) et le La (0.709nm) dans la direction $[-132]$ (67.8°). Dans le plan F constitué uniquement d'atomes d'O, l'émetteur O_2 a ses premiers voisins à 0.268 nm dans la direction $[110]$ (0°), à 0.709 nm dans la direction $[-132]$ (67.8°) et à 0.847 nm dans la direction $[021]$ (50.8°). Les distances entre les diffuseurs et les émetteurs d' O_2 sont globalement plus importantes que pour les atomes émetteurs dans le plan E et ne devraient donc que peu contribuer au signal XPD.

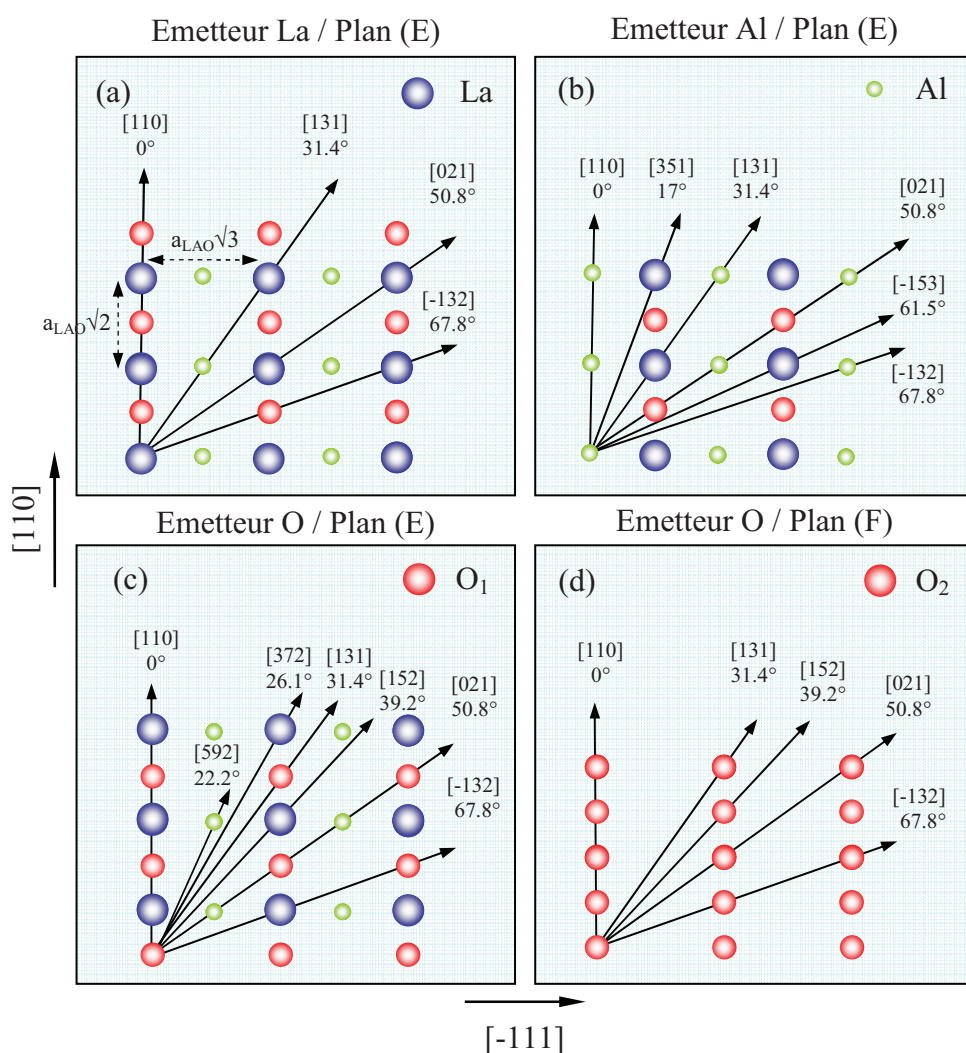


Figure III.31 : Représentation de l'arrangement atomique théorique et des directions cristallographiques liant émetteur/diffuseur dans le plan : (E) pour les atomes émetteurs (a) La, (b) Al et (c) O_1 , et (F) pour les atomes émetteurs (d) O_2 .

III.8.3.b. Courbes XPD expérimentales des plans (1-12)

Les courbes XPD de la Figure III.32 correspondant au niveau $\text{Al}2p$ (a), $\text{La}3d_{5/2}$ (b) et $\text{O}1s$ (c) caractérisent les plans (1-12). Les diagrammes sont plus structurés pour cette structure plus éclatée. On trouve une remarquable correspondance de presque tous les pics avec des directions cristallographiques. Sur l'ensemble de trois courbes (a), (b) et (c), on remarque la présence de 4 pics vers 0, 31, 51 et 68° que l'on peut corréler aux directions [110], [131], [021] et [-132]. Ces valeurs sont en accord avec les prédictions théoriques de la figure III.31.

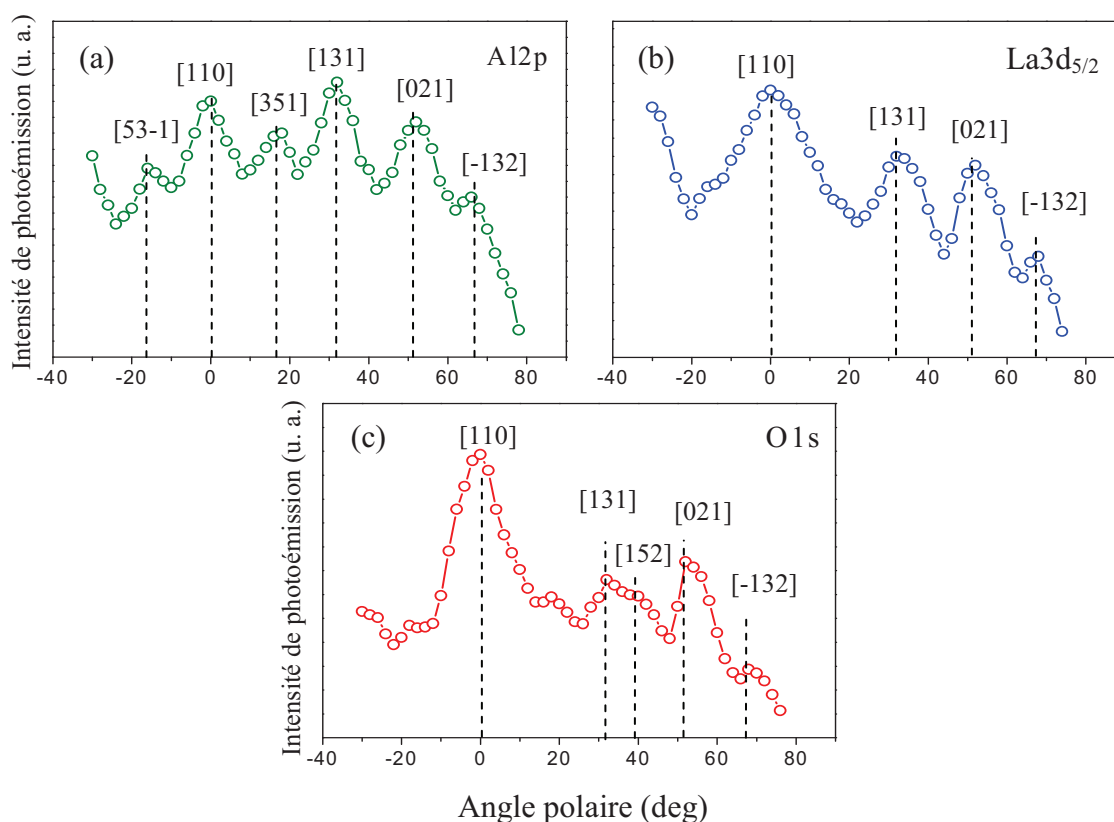


Figure III.32 : Courbes polaires enregistrées dans les plans (1-12) perpendiculaire à la face (110) pour les composantes du substrat : (a) $\text{Al}2p$, (b) $\text{La}3d_{5/2}$ et (c) $\text{O}1s$.

- Comme pour tous les plans analysés, le diagramme $\text{Al}2p$ (a) est le plus structuré. Les pics à 0, 31 et 51° correspondent aux plus proches voisins. Les pics supplémentaires coïncident avec les rangées atomiques [53-1] (-17°), [351] (17°) avec des diffuseurs de La

situés à 1.12 nm. Le pic le plus intense [131] à 31.4° est lié à la présence d'un fort diffuseur du La en plus proche voisin.

- Les 4 renforcements d'intensité sur le diagramme XPD $\text{La}3d_{5/2}$ de la figure III.32.(b) correspondent aux 4 premiers voisins. Le plus intense à 0° est du au plus proche voisin, même s'il s'agit d'un atome d'O le plus faible diffuseur.
- Le cliché XPD du niveau O1s de la figure III.32.(c) résulte de 2 sites émetteurs mais la plupart des pics semblent, comme on pouvait s'y attendre, être imposés par le sous-réseau de La du plan E (figure III.31.(c)). Ainsi, les structures les plus intenses sont logiquement dues à un proche diffuseur de La à 0° et d'Al à 51° (respectivement 1^{er} et 2^{ème} voisins dans le plan E). Les autres renforcements de moindre intensité pourraient être attribués à des diffuseurs de La. Si le pic à 67.8° est attendu (3^{ème} voisin) dans la direction [-132], celui à 39.3° [152] (à 1.312 nm) l'est nettement moins.

Dans les plans (1-12) d'indices élevés, la structure atomique est plus éclatée que dans les autres plans. Les atomes du sous-réseau de La y imposent encore d'avantage les positions des maxima d'intensité sur les diagrammes XPD. Les phénomènes d'interférence et de diffraction multiple sont certainement atténués grâce à des distances interatomiques plus grandes.

Conclusion

Nous avons consacré ce chapitre à la préparation et à la caractérisation par nos différentes techniques d'analyse des substrats massifs LAO(001) et LAO(110), les données étant assez rares (disparates même dans certains cas) dans la littérature en terme de physique des surfaces, surtout pour le substrat LAO(110). Après un descriptif de la structure pérovskite, nous présentons notre procédé de nettoyage des substrats qui consiste, après rinçage *ex-situ*, en un recuit in-situ à 700°C pendant 7 heures. Dans ces conditions, les surfaces propres sont caractérisées par des reconstructions LAO(001)-c(2x2) et LAO(110)-c(4x2), identifiées par RHEED et LEED, jamais mentionnées dans la littérature. Nous les attribuons à des lacunes en O induites par le mode de préparation, la surface (001) étant terminée par un plan LaO appauvri en O. Les images de microscopie AFM attestent de la planéité des surfaces. De larges terrasses, dont la hauteur correspond au paramètre de maille a_{LAO} , apparaissant à la surface du substrat LAO(001). Une caractérisation complète par photoémission est suivie de celle par diffraction de photoélectrons X. Comme la technique XPD traduit l'environnement cristallographique et chimique local de l'atome émetteur, on obtient des diagrammes bien différenciés pour chaque plan analysé, permettant de l'identifier sans ambiguïté. Comme l'énergie cinétique des photoélectrons est supérieure à ~500eV, les pics sont dominés par les phénomènes de diffusion vers l'avant. Néanmoins, il faut aussi tenir compte d'interférences entre rangées atomiques. Des simulations montrent que l'atome le plus lourd (La) a un pouvoir de diffusion plus fort. Les 2 paramètres les plus importants sont la distance émetteur-diffuseur et la nature chimique du diffuseur. Ainsi, si le diffuseur est très proche, on observe systématiquement un pic dans la direction émetteur/diffuseur (même pour l'O, faible diffuseur). A distance égale, les contrastes sont plus marqués s'il s'agit d'un diffuseur de La. De ce fait, le sous-réseau de La impose l'émergence de nombreux pics.

Sur tous les diagrammes XPD on observe systématiquement un renforcement d'intensité à 0°. Des signatures spécifiques à 0 et 45° caractérisent les familles de plans {100}, tandis que des renforcements à 0 et 54.7° (voire 35°) sont propres aux familles {110}. Ces signatures sont très utiles pour définir l'orientation d'une épitaxie ultérieure par rapport au substrat LAO, comme celle du Si dans notre cas (chapitre IV). Elles peuvent aussi servir de référence pour l'épitaxie du matériau lui-même, soit sur LAO (homoépitaxie), soit sur d'autres substrats (hétéroépitaxie). Dans ce cas, l'apparition de pics XPD correspondants à

des distances émetteur-diffuseur importantes (cas des plans moins denses comme (1-12)), en fonction de l'épaisseur de LAO déposée, donne une indication sur l'ordre à plus longue distance. Si le misfit est suffisamment important, une estimation de la contrainte dans la couche sera possible à partir du déplacement angulaire de certains maxima (aux angles rasants). D'ailleurs, l'ensemble des informations obtenues sur les surfaces de substrats massifs peut être utile pour l'examen de couches minces de LAO.

Les fortes variations d'intensité sur les diagrammes XPD, qui peuvent atteindre 25% pour une variation de l'angle polaire aussi faible que 10° , ne présentent néanmoins pas que des avantages. En effet, elles peuvent avoir une implication directe sur les mesures quantitatives effectuées par XPS, basées sur le rapport d'intensité de 2 pics. Ce phénomène est encore accentué dans le cas d'une couche épitaxiée avec des renforcements apparaissant à des angles différents. A titre d'exemple, pour le dépôt de Si sur LAO(001) (chapitre IV) si la mesure quantitative est effectuée pour un angle d'analyse proche de 55° , un maximum d'intensité du niveau Si2s coïncide avec un minimum d'intensité du niveau Al2p (figure IV.18). Par conséquent, il faut être très prudent lors de mesures quantitatives sur des monocristaux à partir des spectres XPS, auxquels cas il convient de prendre des intensités de pics moyennes.

Chapitre IV

Croissance de silicium sur des substrats de LaAlO₃(001)

Introduction

Les composants à mémoires flash sont basés sur l'insertion de nanocristaux semiconducteurs, agissant comme boîtes quantiques, dans une matrice isolante. L'utilisation de matériaux high-k améliore les propriétés de stockage des charges et du coup leurs performances. Comme nous l'avons annoncé dans le chapitre I, l'association du LAO avec le Si possède les propriétés requises (stabilité thermodynamique, des décrochements de bandes supérieurs à 2 eV, épitaxie envisageable). La fabrication de ces mémoires nécessite l'élaboration d'hétérostructures de type "LAO/Si/LAO/Si(001)". Si l'interface LAO/Si(001) est assez bien connue, il n'en est pas de même pour l'interface inverse.

Dans ce chapitre, nous présentons la croissance de Si sur des substrats massifs de LAO(001) reconstruits $c(2 \times 2)$ dans l'optique de pouvoir transférer les connaissances obtenues, à plus long terme, au dépôt de Si sur des couches minces de LAO pré-déposées sur des substrats de Si(001). L'objectif de ce travail est de déterminer les conditions expérimentales nécessaires à l'épitaxie. Dans ce sens, nous avons mené une étude complète de ce système Si/LAO basée sur nos techniques *in-situ* de diffraction d'électrons (RHEED et LEED) et de photoémission (XPS et XPD). Des mesures complémentaires *ex-situ* par AFM et TEM à haute résolution (HRTEM) sont présentées pour certains échantillons.

Ce chapitre s'articule autour de 3 parties. La première reporte quelques informations cristallographiques sur le système Si/LAO ainsi que l'évolution de l'effet de charge en XPS suite à un dépôt par MBE de Si réalisé à TA. La seconde présente les résultats sur le dépôt de Si effectué sur la surface LAO(001)- $c(2 \times 2)$ à différentes températures de substrat et de façon plus détaillée à 700°C. L'évolution des propriétés chimique et cristallographique au cours d'une série de recuits isochrones (30 minutes), par paliers de 100°C jusqu'à 800°C, d'un dépôt de Si réalisé à TA sera présentée dans la dernière partie de ce chapitre.

IV.1. Misfit entre $\text{Si}(001)$ et $\text{LaAlO}_3(001)$

Comme annoncé dans le chapitre III, le LAO possède une structure quasi cubique avec un paramètre de maille de $a_{\text{LAO}} = 3.788\text{\AA}$ [Kawanowa 02][Rabe 07]. Le Si, quant à lui, cristallise dans une structure cubique de type "diamant" avec un paramètre de maille de $a_{\text{Si}} = 5.43\text{\AA}$. Dans le cas d'une croissance de type "cube-sur-cube", le désaccord de paramètre de maille (ou misfit) théorique est de :

$$\Delta a = \frac{a_{\text{Si}} - a_{\text{LAO}}}{a_{\text{LAO}}} = \frac{5.43 - 3.788}{3.788} = 43.2\%$$

Sur la figure IV.1, nous présentons les diagrammes RHEED, enregistrés suivant l'azimut $\langle 100 \rangle$ sur des substrats $\text{LAO}(001)\text{-c}(2 \times 2)$ (a) et $\text{Si}(001)\text{-(}2 \times 1\text{)}$ (b) propres. Dans cet azimut n'apparaissent que les tiges entières. Le misfit expérimental est visualisé par les profils d'intensité RHEED (figure IV.1.(c)).

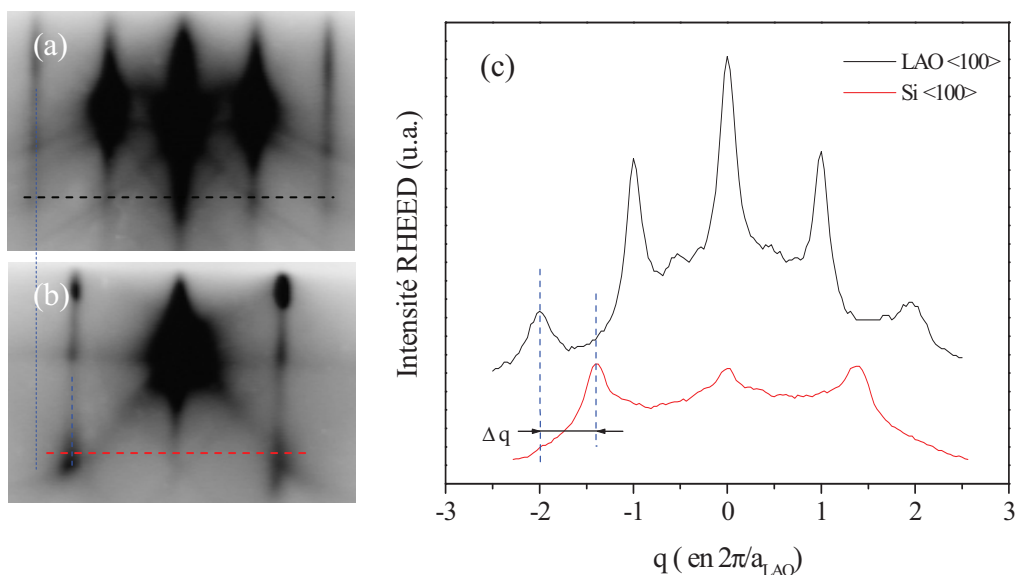


Figure IV.1 : Diagrammes RHEED, enregistrés suivant l'azimut $\langle 100 \rangle$, sur les surfaces propres d'un substrat de : (a) $\text{LAO}(001)$ et (b) $\text{Si}(001)$. (c) Comparaison des profils d'intensité RHEED enregistrés suivant les directions $\text{Si}\langle 100 \rangle$ (en rouge) et $\text{LAO}\langle 100 \rangle$ (en noir).

Un tel misfit (43.2 %) n'est évidemment pas favorable à une croissance en épitaxie entre ces 2 matériaux selon le mode cube sur cube. D'autres configurations sont plus favorables permettant de réduire cette valeur, parmi lesquelles :

- un arrangement de 2 mailles de Si sur 3 mailles de LAO suivant la direction <100>. Dans ce cas, le misfit est réduit à 4.43 %.

- une rotation de 45° de la maille de Si par rapport à celle de LAO, auquel cas la direction <110> du Si est parallèle avec la direction <100> de LAO. Dans cette configuration, le misfit est ramené à une valeur très faible :

$$\Delta a = \frac{a_{Si<110>} - a_{LAO<100>}}{a_{LAO<100>}} = \frac{5.43/\sqrt{2} - 3.788}{3.788} = \frac{3.84 - 3.788}{3.788} = + 1.36 \%$$

La couche de Si sera réalisée sous légère contrainte compressive.

Pour illustrer ce faible misfit, nous comparons dans la figure IV.2 les clichés RHEED du LAO(001)-c(2x2) dans l'azimut <100> (a) à celui du Si(001)-(2x1) dans l'azimut <110> (c) et ceux du LAO(001) dans l'azimut <110> (b) à celui du Si(001) dans l'azimut <100> (d).

Pour les 2 surfaces, des tiges additionnelles marquées par des croix noires apparaissent dans l'azimut <110> dues aux reconstructions de surface (figure IV.2.(b et c)). Nous avons également inséré en figure IV.2.(e) les profils pris sur les diagrammes (a) et (c). Ces profils ont été pris à partir de clichés de diffraction enregistrés sur 2 échantillons différents nécessitant de changer la position du manipulateur. Dans ces conditions, l'incertitude sur la mesure expérimentale du misfit (~2%) est supérieure à l'écart paramétrique théorique. Des mesures plus précises sont possibles pour le suivi d'une croissance sur le même échantillon sans changer sa position par rapport au faisceau d'électrons incidents auquel cas l'incertitude est inférieure à 1%. De telles mesures ont été effectuées lors du dépôt de Si à haute température sur LAO(001) ou du recuit de dépôts réalisés à TA.

Le mode de croissance n'est pas seulement gouverné par le misfit. Les critères thermodynamiques prévoient une mise en îlots immédiate du Si puisque l'énergie de surface du Si (2.13 J.m⁻²) [Jaccodine 63] est supérieure à celle du substrat LAO terminé par un plan LaO (1.37 J.m⁻²) [Jacobs 97]. Par ailleurs, la densité atomique de surface du LAO(001) est environ 2 fois plus importante que celle du Si(001) (chapitre II).

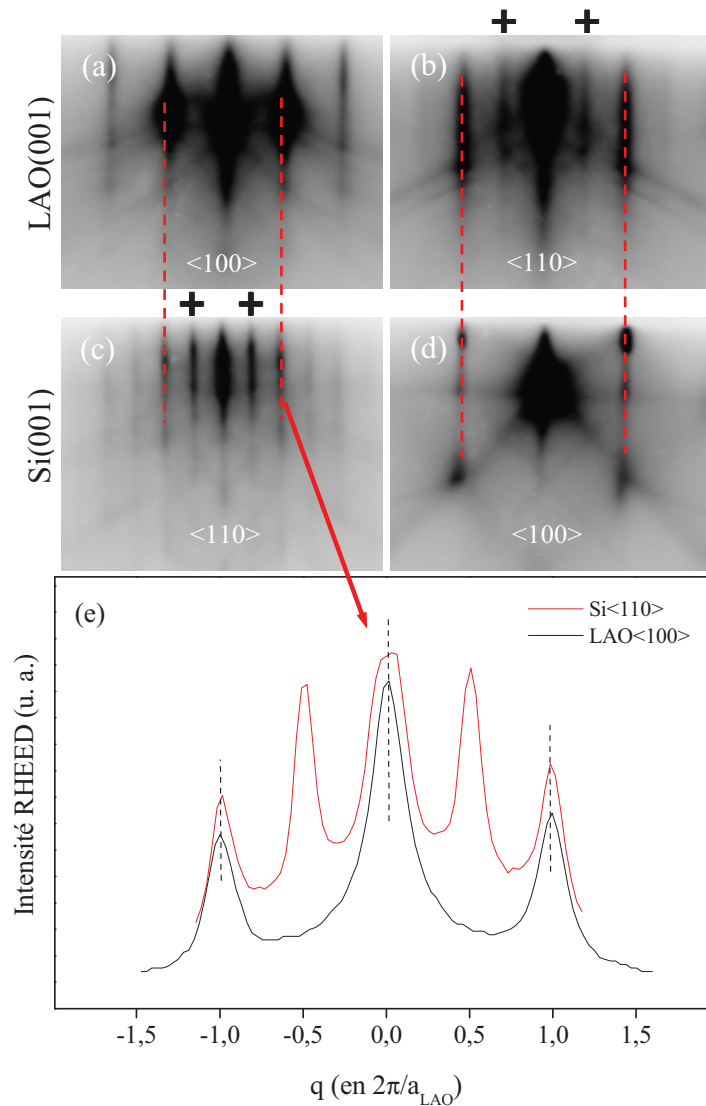


Figure IV.2 : Diagrammes RHEED, enregistrés suivant les azimuts $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$, d'un substrat de $\text{LAO}(001)\text{-}c(2 \times 2)$ (a, b) et de $\text{Si}(001)\text{-}(2 \times 1)$ (c, d). (e) Comparaison des profils d'intensité RHEED enregistrés suivant les directions $\text{Si}\langle 110 \rangle$ (en rouge) et $\text{LAO}\langle 100 \rangle$ (en noir).

IV.2. Dépôt de silicium à température ambiante

IV.2.1. Analyse par RHEED et AFM

Le dépôt du Si à température ambiante sur $\text{LAO}(001)\text{-}c(2 \times 2)$ a été suivi en temps réel par la technique RHEED dont l'évolution des diagrammes de diffraction est représentée sur la figure IV.3, le long de l'azimut $\langle 110 \rangle$, en fonction de l'épaisseur de Si déposée.

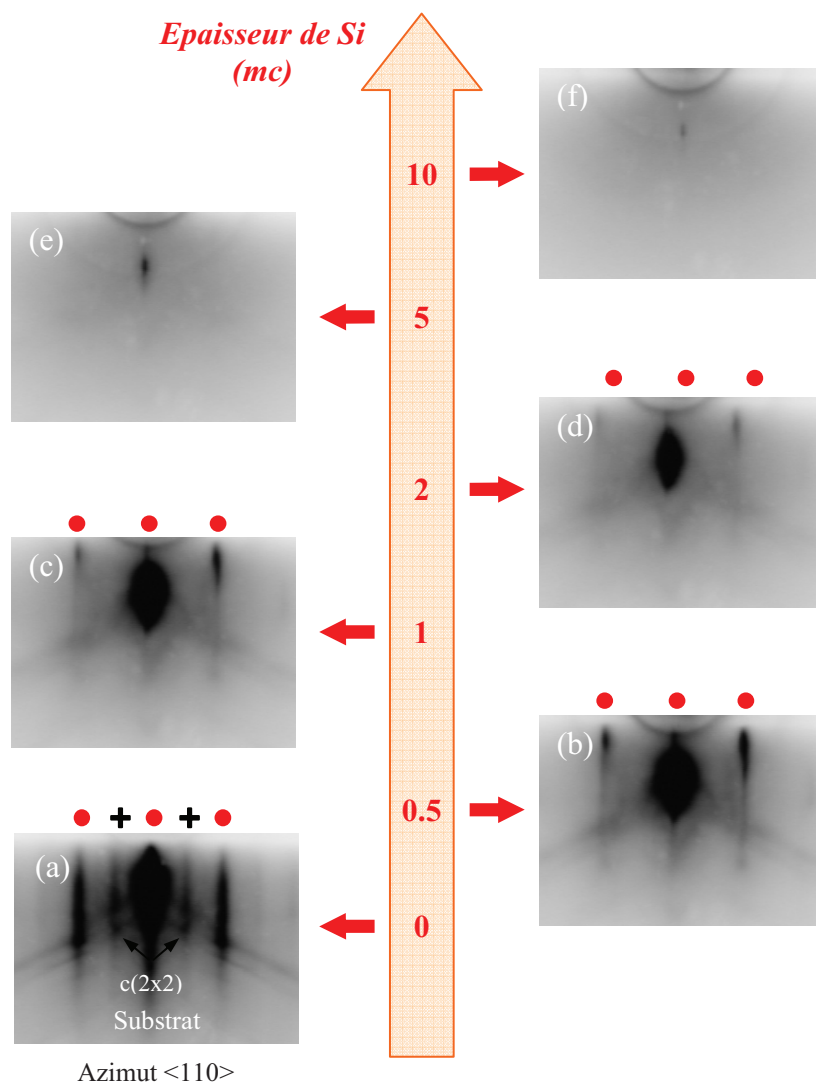


Figure IV.3 : Evolution du diagramme RHEED, suivant l'azimut $\langle 110 \rangle$, en fonction de la quantité de silicium déposée à température ambiante : (a) 0 mc, (b) 0.5 mc, (c) 1 mc, (d) 2 mc, (e) 5 mc et (f) 10 mc.

En partant d'une surface $\text{LAO}(001)\text{-}c(2 \times 2)$ propre (figure IV.3.(a)), on constate que l'intensité des tiges fractionnaires (+) diminue rapidement avec l'épaisseur de Si déposée si bien qu'après le dépôt d'une fraction de monocouche, figure IV.3.(b), seules les tiges entières persistent sur le cliché RHEED. Les tiges entières, dont l'intensité est fortement atténuée après le dépôt de 1 mc de Si (figure IV.3.(c)), disparaissent à leur tour pour des épaisseurs de Si déposées supérieures à 2 mc (figure IV.3.(c-f)). Seul un fond diffus, caractéristique d'une couche amorphe, est présent sur le diagramme RHEED pour des

épaisseurs de Si supérieures (figure IV.3.(e, f)). La disparition de la signature du substrat en RHEED atteste du recouvrement uniforme de la surface du substrat de LAO par le Si alors que les critères thermodynamiques prévoient une mise en îlots immédiate. Le manque de mobilité de surface des adatoms de Si à TA peut expliquer cette morphologie de surface.

La morphologie de la surface a alors été observée en AFM. La figure IV.4 présente les images AFM ($2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$) enregistrées (a) avant et (b) après le dépôt de 10 mc de Si à TA sur une surface LAO(001)-c(2x2). Après le dépôt de 10 mc de Si à température ambiante, l'image AFM de la surface, figure IV.4.(b) montre que les terrasses, dont la largeur moyenne est d'environ 90 nm, sont toujours présentes. La morphologie de la surface après dépôt est donc semblable à celle obtenue sur la surface de LAO(001) initiale (figure IV.4.(a)).

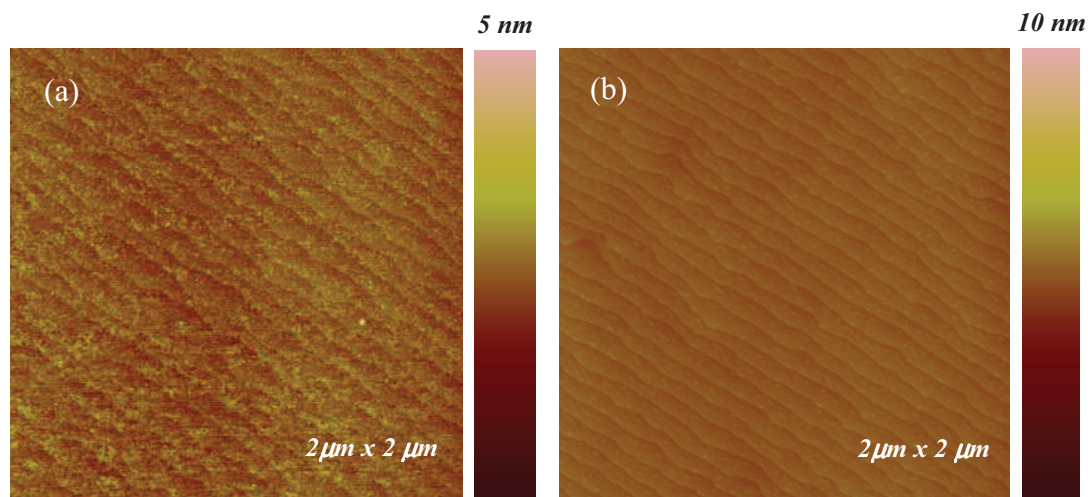


Figure IV.4 : Images AFM ($2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$) (a) avant et (b) après le dépôt de 10 mc de Si à TA sur la surface LAO(001)-c(2x2).

Si la largeur des terrasses est sensiblement la même que sur le substrat de départ, la hauteur des terrasses à la surface du Si est plus faible (~ 0.15 nm) alors qu'elle était de l'ordre de 0.4 nm sur le substrat. Cette valeur est proche de la hauteur d'un plan atomique du Si. De même, la surface du Si est moins rugueuse puisque la rugosité moyenne (RMS) est de 0.105 nm alors qu'elle est de 0.15 nm sur le LAO(001) propre. Les images AFM sont en accord avec les observations RHEED et confirment un recouvrement uniforme du Si à la surface du substrat de LAO(001) lors des dépôts effectués à TA (croissance 2D).

IV.2.2. Analyse par XPS

IV.2.2.a. Informations préliminaires

Dans cette partie, nous allons montrer les difficultés rencontrées lors de l'analyse par XPS du système Si/LAO. Elles sont tout d'abord liées à la multiplicité des pics apparaissant sur le spectre général en XPS et aux risques de recouvrement qui en découlent. Une difficulté supplémentaire provient de l'effet de charge induit par les photoélectrons lors de l'analyse d'échantillons isolants tels que LAO par XPS.

Nous présentons sur la figure IV.5 les spectres généraux enregistrés séparément sur les substrats de Si(001)-2x1 (a) et LAO(001)-c(2x2) (b) propres. Les énergies de liaison sont limitées à la fenêtre allant de 70 à 250 eV puisque la majorité des pics relatifs au substrat de Si(001)-(2x1) se situent dans cette gamme. Les 2 structures les plus intenses de la courbe (a) correspondent aux pics élastiques Si2p ($E_L = 99.3$ eV) et Si2s ($E_L = 150.5$ eV) dont les positions, mesurées sur les spectres agrandis, sont caractéristiques d'un environnement chimique Si-Si₄ dans une matrice de Si pur [Kubler 90][O'Hare 07]. Les structures moins intenses, sont dues aux électrons Si2p et Si2s excités par la raie satellite $\text{AlK}_{\alpha 3,4}$ (S) et aux plasmons (P). Elles apparaissent systématiquement sur les spectres généraux de part et d'autre des pics élastiques.

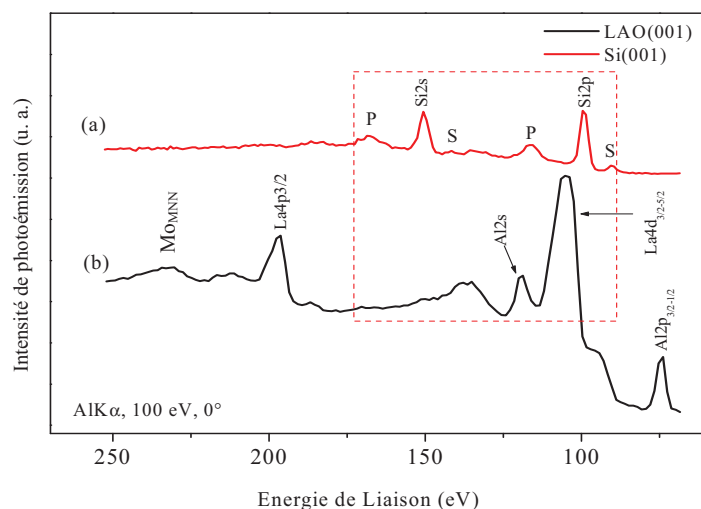


Figure IV.5 : Spectres généraux XPS, enregistrés en incidence normale ($\theta = 0^\circ$), sur des substrats propres : (a) Si(001) et (b) LAO(001).

Le niveau de cœur $\text{La}4d_{5/2}$ sur le spectre (b) de la figure IV.5 relatif au substrat de LAO(001)-c(2x2), se trouve à une énergie de liaison de 103.4 eV, c'est-à-dire à 4.1 eV du

niveau et Si2p. Ce faible écart énergétique ne permet pas d'étudier le système Si/LAO avec le niveau Si2p, d'autant plus que le déplacement chimique de 3.9 eV du pic Si2p dans la silice (environnement chimique de type Si-O₄) le ramène à 103.2 eV, valeur très proche du niveau La4d_{5/2} [Himpsel 88][Contour 87][Kubler 90].

Sur la figure IV.6 nous comparons les spectres généraux enregistrés (a) avant et (b) après le dépôt de 10 mc de Si sur LAO(001)-c(2x2) à TA.

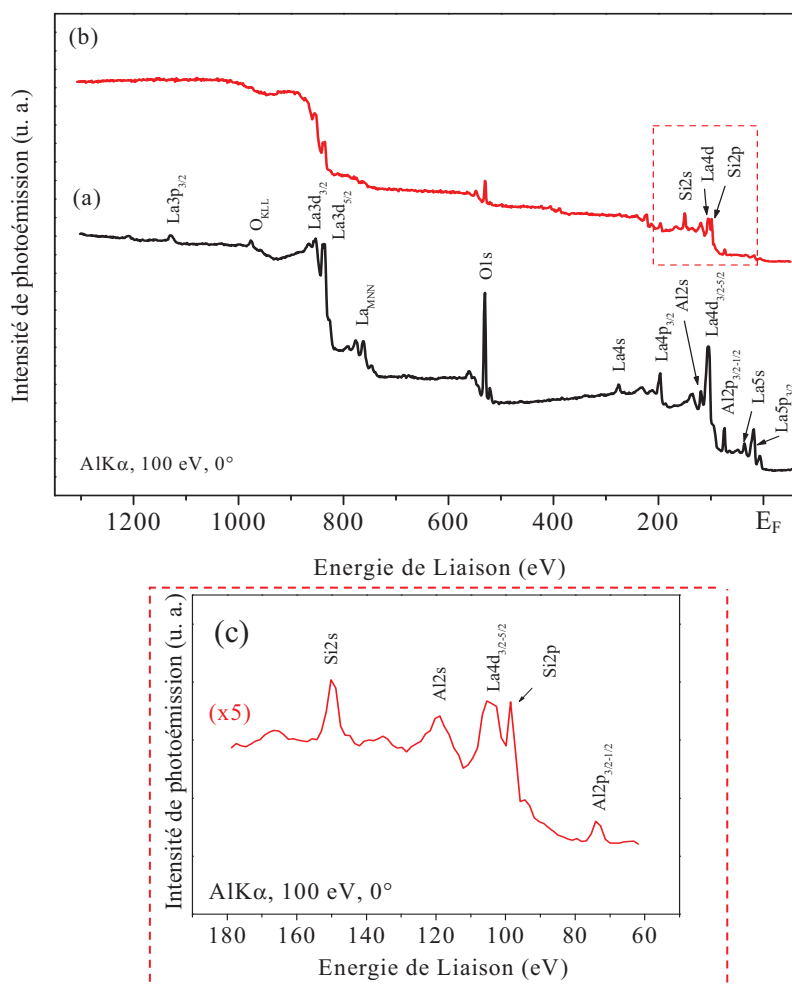


Figure IV.6 : Spectres généraux XPS, enregistrés en incidence normale ($\theta = 0^\circ$), (a) avant et (b) après dépôt de 10 mc de Si à TA. (c) Zoom dans la fenêtre énergétique allant de 60 à 180 eV du spectre général obtenu après dépôt de 10 mc de Si à TA.

Après dépôt (figure IV.6.(b)), on constate l'apparition des 2 pics, Si2s et Si2p, relatifs à la présence de Si ainsi que l'atténuation logique de l'intensité de l'ensemble des pics relatifs aux composantes du substrat de LAO. L'agrandissement de la figure IV.6.(c) confirme la proximité des niveaux Si2p et La4d_{5/2}. Pour cette raison, nous utiliserons essentiellement, dans la suite de ce travail, le niveau Si2s qui présente l'avantage d'être un

pic isolé (figure IV.5) bien qu'il soit légèrement moins intense et que sa largeur à mi-hauteur soit sensiblement plus importante.

IV.2.2.b. Problème de l'effet de charge en XPS

Le problème de l'effet de charge est illustré sur la figure IV.7 représentant le niveau de cœur $\text{Si}2s$, après le dépôt de 10 mc de Si à TA sur $\text{LAO}(001)\text{-c}(2\times 2)$. Ce pic présente un épaulement du côté des faibles énergies de liaison. Sa déconvolution fait apparaître 2 composantes à des énergies de liaison de 150.5 (composante A) et 153.2 eV (composante α). La composante A se situe à la position énergétique des atomes de Si dans l'environnement Si-Si_4 . La composante α , la plus intense et décalée de 2.7 eV, peut correspondre soit à un environnement chimique différent, soit à un déplacement de la composante Si-Si_4 induit par l'effet de charge. Si le Si était lié chimiquement à d'autres éléments par la formation d'un alliage, de nouvelles composantes devraient aussi apparaître sur les niveaux de cœur relatifs aux éléments constituant le substrat ($\text{O}1s$, $\text{Al}2p$, $\text{La}4p_{3/2}$, $\text{La}4d$,...).

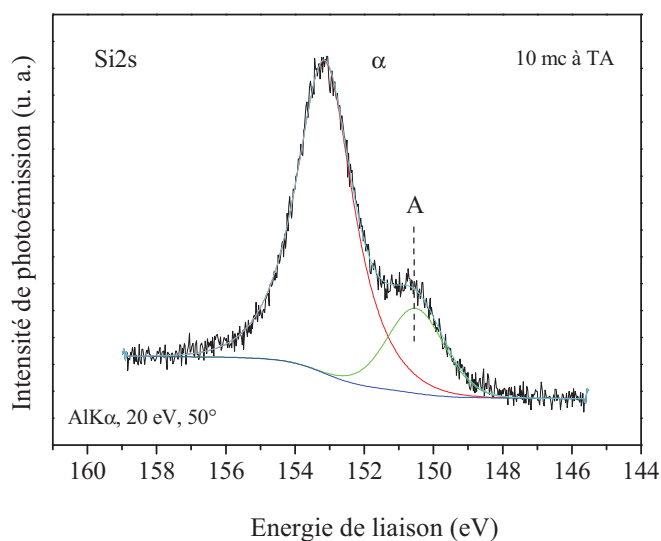


Figure IV.7 : Niveau de cœur XPS $\text{Si}2s$, enregistré en incidence rasante ($\theta = 50^\circ$), après dépôt de 10 mc de Si à TA.

Pour cela, nous présentons sur la figure IV.8 les niveaux de cœur $\text{O}1s$ (a, b), $\text{Al}2p$ (c, d) et $\text{La}4p_{3/2}$ (e, f) avant (courbe noire) et après (courbe verte) le dépôt de 10 mc de Si à TA. Les spectres dans cette figure ont été alignés en énergie pour s'affranchir de l'effet de charge. On constate sur les spectres (a, c et e) que le recouvrement de la surface par le Si entraîne une atténuation de l'ensemble des pics associés au substrat (déjà visible sur le

spectre général). Sur la figure IV.8 (b, d et f), les pics avant et après dépôt ont été normalisés pour qu'ils aient la même intensité. Ceci permet de bien comparer leurs forme et largeur à mi-hauteur. On observe qu'aucun de ces 2 paramètres n'est affecté par le dépôt de Si, excluant la modification de l'environnement chimique des éléments du substrat et, par conséquent, la formation d'un alliage.

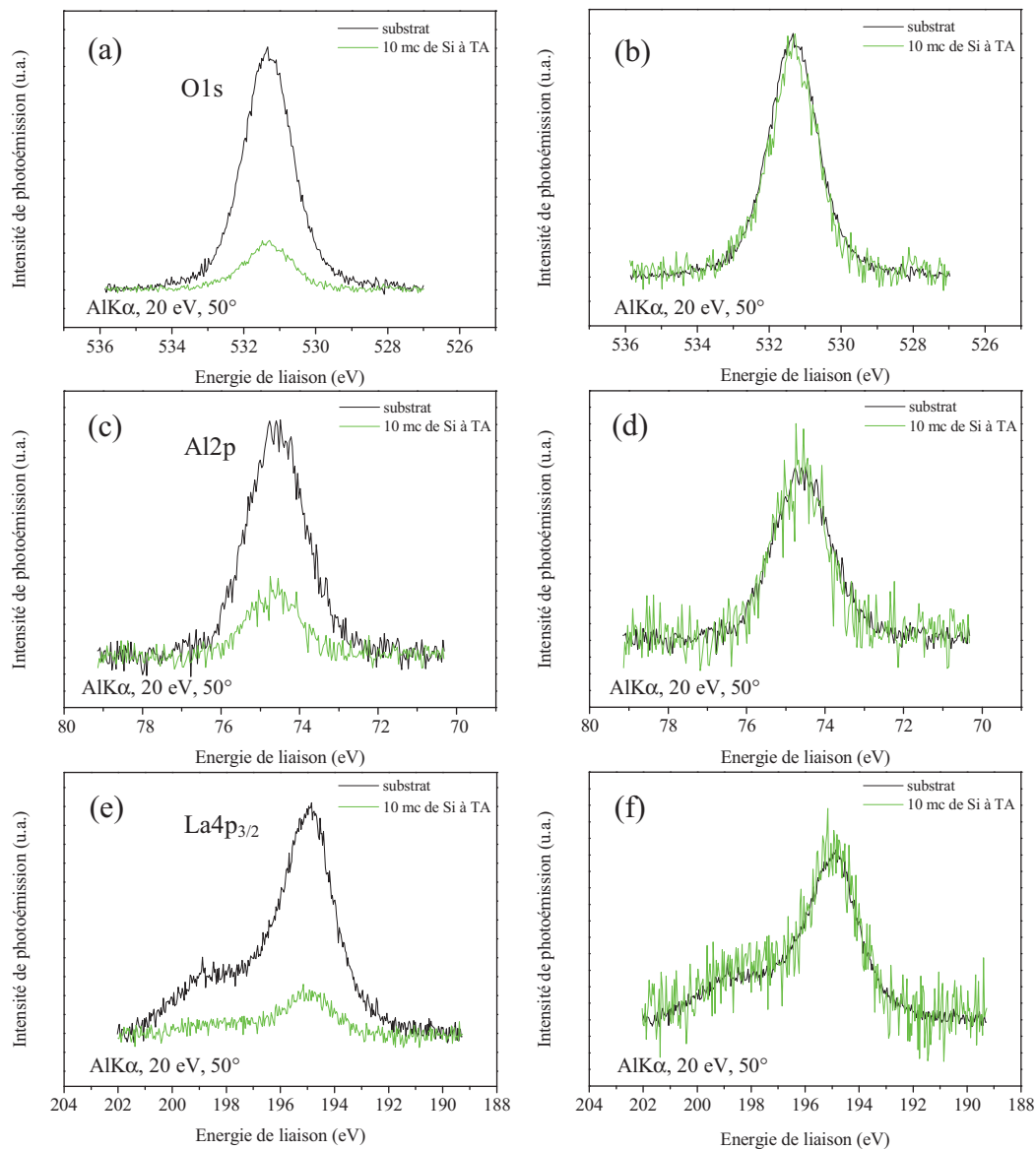


Figure IV.8 : Niveaux de cœur XPS (a) O1s, (b) Al2p et (c) La4p, enregistrés en incidence rasante ($\theta = 50^\circ$), après dépôt de 10 mc de Si à TA (en vert) et sur substrat propre (en noir). Normalisation des spectres XPS obtenus avant et après dépôt de 10 mc à TA pour les niveaux de cœur : (b) O1s, (d) Al2p et (f) La4p_{3/2}

La composante α du spectre Si2s de la figure IV.7 correspond donc aussi à la liaison chimique Si-Si₄, mais elle est déplacée vers les grandes énergies de liaison par effet de charge. Dès lors, les 2 composantes sont attribuées à du Si déposé, d'une part sur le substrat *isolant* LAO(001) (composante α) et d'autre part sur le porte-échantillon *conducteur* en Mo (composante A). L'observation des 2 composantes simultanément est due au fait que la surface analysée en XPS est légèrement supérieure à la taille des substrats de LAO (chapitre III). La composante α subit un déplacement vers les grandes énergies de liaison par effet de charge, contrairement à la composante A dont la position ($E_L = 150.5$ eV) est la même que celle enregistrée sur un substrat de Si(001).

Nous avons aussi observé que la position de la composante α , due à l'effet de charge, dépend de la quantité de Si déposée comme le montre l'évolution du niveau Si2s représentée dans la figure IV.9.(a). Alors que la composante A reste calée à la même énergie (150.5eV), la composante α se rapproche de la composante A lorsque l'épaisseur de Si augmente. La même tendance est suivie par les niveaux La4d et Si2p (figure IV.9.(b)). Outre le fait que l'intensité du niveau Si2p augmente proportionnellement à la quantité de Si tandis que celle du La4d décroît, on observe que le pic Si2p est dédoublé avec une composante B fixe (à 99.3 eV) due au Si déposé sur le porte-échantillon en Mo et une autre composante plus intense (β) située à une énergie de liaison plus élevée due au Si déposé sur le substrat isolant LAO. La composante β se rapproche de la composante B lorsque la quantité de Si croît. Le niveau La4d issu du substrat suit la même évolution énergétique que la composante β du pic Si2p.

Nous avons observé que les niveaux XPS issus du substrat (La4d, composantes α du Si2s et β du Si2p) subissent un déplacement d'ensemble sans que leurs positions relatives ne changent. Ainsi, l'écart entre le niveau La4d_{5/2} et la composante β du niveau Si2p (~3.6eV) ne dépend pas de la quantité de Si. De la même façon, l'écart énergétique entre les composantes α et A du pic Si2s est le même que celui entre les composantes β et B du niveau Si2p pour une quantité de Si donnée. Les niveaux de cœur O1s et Al2p (non représentés) issus du substrat subissent le même déplacement par effet de charge que le niveau La4d sans affecter leurs positions relatives.

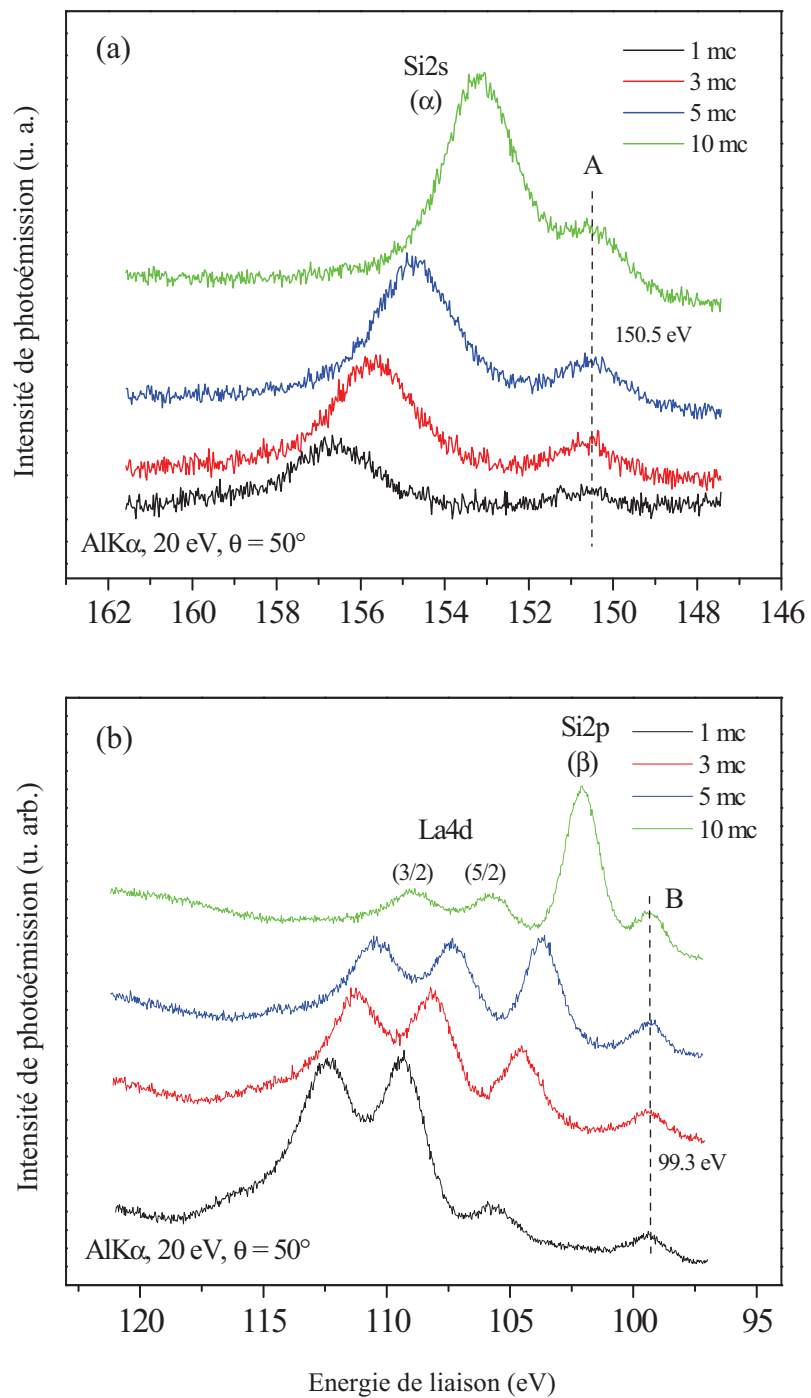


Figure IV.9 : Evolution des spectres XPS de photoélectrons (a) Si2s et (b) La4d et Si2p en fonction de la quantité de Si déposée à TA, enregistrés en incidence rasante ($\theta = 50^\circ$).

Le déplacement des pics XPS issus du substrat vers les faibles énergies de liaison traduisent une compensation de l'effet de charge, proportionnelle à l'épaisseur de Si déposée, mais qui n'est que partielle. Elle est totale pour des couches de Si plus épaisses (>50 mc). Cet effet de charge nous permet néanmoins de distinguer le Si déposé sur le substrat de celui déposé sur le porte-échantillon.

Dans la suite de ce chapitre, tous les pics XPS sont alignés et calés par rapport à la position des composantes volumiques des niveaux issus du substrat (O1s, La4d, Al2p).

IV.2.2.c. Oxydation native du Si

Afin de déterminer la position des pics O1s et Si2s liés à la formation de SiO_2 , nous avons mis à l'air un échantillon après dépôt de 10 mc de Si déposé à TA sur la surface LAO(001)-c(2x2). Alors qu'après dépôt les pics O1s (figure IV. 8.(a)) et Si2s (composante α sur la figure 7) symétriques correspondent à un environnement chimique unique, la mise à l'air fait clairement apparaître de nouvelles composantes sur ces pics O1s et Si2s représentés sur la figure IV.10.

Le spectre O1s (Figure IV.10.(a)) présente une asymétrie du côté des faibles énergies de liaison. La décomposition révèle la présence de 3 composantes à 534.5, 533.1 et 531.3 eV. La composante à 531.3 eV est attribuée à l'O dans le substrat volumique LAO (chapitre III). La composante la plus intense à 533.1 eV correspond à l'oxygène dans la silice SiO_2 , avec un environnement chimique de type O-Si, formée lors de l'exposition à pression atmosphérique. La position de cette composante est en accord avec celle habituellement reportée dans la littérature [Barr 83][Zhdan 79][Miller 85]. La composante de très faible intensité située à 534.5 eV peut être attribuée à de la contamination de surface (radicaux O-H, O-C, ...) survenue lors de l'exposition de l'échantillon à pression atmosphérique.

Le spectre Si2s est constitué de 4 composantes situées à 154.4, 153, 151.5 et 150.5 eV. Notons que la composante A a disparu. La composante la plus intense à 150.5eV est évidemment associée aux atomes de Si non affectés par l'oxydation, caractérisée par des environnements Si-Si₄ (composante α). La composante à 154.4eV (décalée de 3.9 eV vers les grandes énergies de liaisons) correspond à l'oxydation superficielle de la couche de Si. La silice formée est identifiée par des environnements de type Si-O₄ [Seyama 85]. Les 2 autres composantes d'intensités moindres, décalées de 1 et 2.5 eV vers les grandes énergies de liaisons, correspondent quant à elles à des oxydes intermédiaires (de type Si-Si₃O et Si-SiO₃, respectivement) [Himpsel 88].

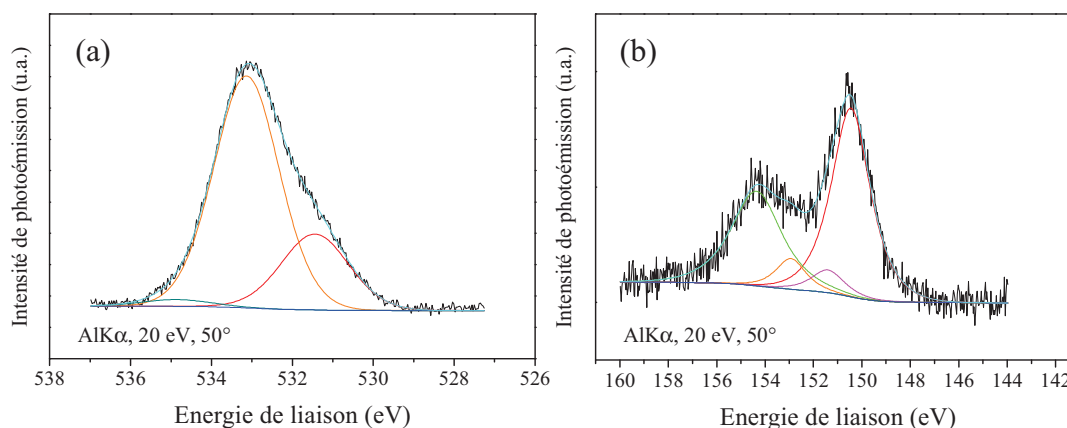


Figure IV.10 : Niveaux de cœur XPS (a) O1s et (b) Si2s obtenus après une exposition à l'air d'un dépôt de 10 mc de Si à TA sur LAO(001)-c(2x2), enregistré en incidence rasante ($\theta = 50^\circ$).

Par la suite, nous prendrons comme référence les composantes des pics O1s et Si2s situées à 533.1eV et 154.4eV respectivement, pour identifier la silice éventuellement formée. Ce résultat prouve aussi que le Si déposé à TA, et caractérisé par des composantes uniques sur les niveaux Si2s (figure IV.7) et O1s (figure IV.8(a)), est bien exempt de contamination à l'oxygène et que l'interface avec le substrat est chimiquement abrupte.

IV.2.3. Conclusion

Le but de cette partie est surtout de montrer l'effet de charge induit par un matériau isolant (LAO) sur les spectres XPS. Le processus de photoémission implique un décalage de l'ensemble des pics vers les grandes énergies de liaison allant jusqu'à ~ 10 eV pour le substrat propre. Cet effet est compensé partiellement suite au dépôt de Si (matériau plus conducteur). La compensation est proportionnelle à la quantité de Si déposée. Néanmoins, le déplacement par effet de charge de l'ensemble des pics XPS ne s'accompagne pas d'un déplacement relatif des raies les unes par rapport aux autres (O1s, Al2p, La4d, ...). Ainsi, si cet effet est gênant pour mesurer la position exacte des pics, il ne l'est pas pour les positions relatives. Le dédoublement du pic Si2s permet de distinguer la part de Si déposé sur le substrat de celle déposé sur le porte-échantillon. Nous avons choisi, dans la suite de ce chapitre, d'aligner les pics XPS par rapport à la position des composantes volumiques. Ainsi, la multiplicité des pics dans le système Si/LAO combiné aux déplacements dus à l'effet de charge a rendu l'attribution de certaines composantes pour le moins délicate.

Le dépôt de 10 mc de Si sur LAO(001)-c(2x2) à TA est logiquement amorphe, la mobilité des atomes en surface étant limitée à cette température. La couche recouvre uniformément le substrat laissant même apparaître les marches initialement présentes à la surface. La couche semble constituée de Si pur avec une interface abrupte avec le substrat (sans formation d'alliage de type silice ou silicate).

Par la suite, nous avons effectué, dans un premier temps, le dépôt du Si sur un substrat LAO(001) porté à une certaine température et, dans un second temps, procédé à des recuits de recristallisation de dépôts réalisés à TA.

IV.3. Croissance de silicium sur LaAlO₃(001) à haute température

Il est bien connu que pour un dépôt sur un substrat porté à une certaine température, l'agitation thermique permet d'augmenter les longueurs de diffusion de surface et par conséquent favorise les croissances cristallines.

Nous avons donc réalisé des dépôts de Si sur LAO(001)-c(2x2) pour différentes températures de substrat (T_S). Les clichés RHEED de la figure IV.11, enregistrés dans l'azimut $\langle 110 \rangle$ (a, c, e) et $\langle 100 \rangle$ (b, d, f) du LAO(001), résument l'évolution en fonction de T_S pour un dépôt de 10 mc de Si. Pour les plus basses températures ($< 400^\circ\text{C}$), la croissance est amorphe comme l'atteste le fond diffus présent sur les clichés RHEED (figure IV.11 (a, b)).

Les clichés RHEED changent radicalement à partir de 550°C (figure IV.11.(c-f)). Ils sont désormais constitués de taches, caractéristiques d'un diagramme de diffraction en transmission à travers des objets tridimensionnels signifiant aussi que la surface est rugueuse. Le fait d'observer un réseau de taches signifie que ces objets sont cristallins. Une analyse plus fine de la disposition de ces taches, que nous présentons plus loin dans cette partie, nous a permis d'identifier la nature (chimique et cristallographique) des plans correspondants. Pour des températures supérieures à 900°C , le diagramme de la surface LAO(001) initiale avec des tiges reste quasiment inchangé (non représenté). A ces températures, le coefficient de collage du Si devient très faible et tend très rapidement vers 0 comme le confirme l'absence de pic XPS relatif au Si. Il est tout de même possible de déposer du Si à ces températures à condition d'augmenter le taux de dépôt.

Le diagramme RHEED à 550°C (figure IV.11.(c)) présentant des taches supplémentaires ("twin spots") relatives à des fautes d'empilements, nous nous sommes focalisés sur la température de 700°C pour la croissance du Si sur LAO(001).

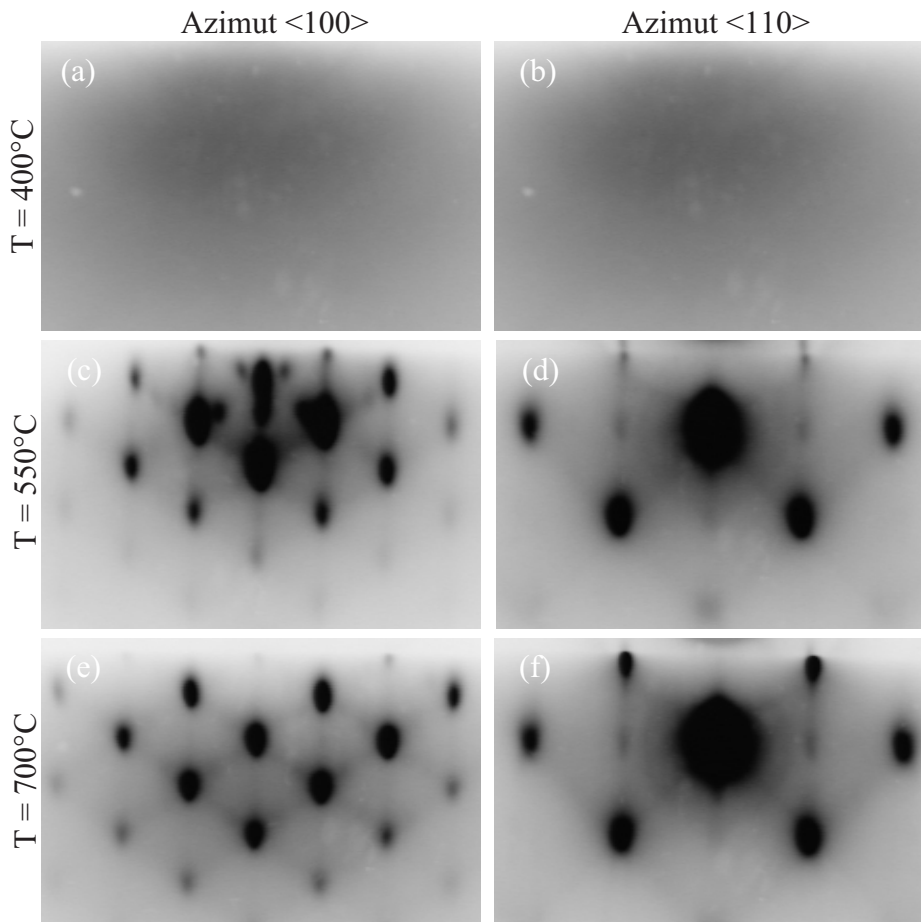


Figure IV.11 : Diagrammes RHEED enregistrés dans les azimuts <100> (a, c, e) et <110> (b, d, f) après dépôt de 10 mc de Si sur LAO(001)-c(2x2) : (a, b) à 400°C, (c, d) à 550°C et (e, f) à 700°C .

IV.3.1. Croissance à 700°C en fonction de l'épaisseur de Si

IV.3.1.a. Mode de croissance de type Volmer-Weber

La figure IV.12 illustre l'évolution des diagrammes de diffraction RHEED obtenus selon l'azimut <110>, en fonction de la quantité de Si déposée à 700°C.

En partant du cliché désormais caractéristique de la surface LAO(001) propre associée à sa reconstruction c(2x2) (figure IV.12.(a)), des taches induites par la diffraction d'électrons en transmission sont déjà clairement visibles après le dépôt de seulement 0.7 mc (figure IV.12.(b)). Le même réseau de taches persiste jusqu'à 10 mc (figure IV.12.(b-f)).

Nous avons poursuivi la croissance en réduisant la température de dépôt à 400°C et en augmentant le taux de dépôt jusqu'à 30 mc/min. en espérant lisser la surface. Le diagramme RHEED après le dépôt cumulé de 100 mc de Si (figure IV.12.(g)) reste caractéristique d'une surface rugueuse, tout en conservant la disposition des taches préalable, les atomes venant s'agglomérer autour des îlot initiaux qui agissent comme germes de croissance.

Le fait de conserver le même réseau de taches sur les clichés RHEED, indépendamment de l'épaisseur de Si, signifie qu'il existe une relation d'épitaxie unique que nous allons déterminer. Nous allons également démontrer dans les parties suivantes qu'il s'agit d'îlots de Si pur.

La persistance des tiges, notamment celles fractionnaires dues à la reconstruction de surface, sur le cliché RHEED après le dépôt de 1 mc en plus des taches (figure IV.12.(c)) indique que toute la surface n'est pas recouverte par les îlots. La morphologie de surface est illustrée dans la figure IV.13 telle qu'elle a été mesurée par AFM. On observe, pour le dépôt de 1 mc de Si (a-c), des îlots dont la densité est de l'ordre de 2.3×10^{11} îlots/cm². Comme le montre le profil inséré dans la figure IV.13.(c'), leur diamètre moyen est de 18 nm et leur hauteur est de l'ordre de 1.7 nm. Nous avons calculé le volume occupé par ces îlots en considérant une calotte sphérique dont le diamètre et la hauteur correspondent à ceux des îlots et l'avons comparé au volume équivalent à une mc de Si relaxé. Le volume déduit des images AFM est 1.3 fois supérieur ce qui constitue un assez bon accord. La différence, dans l'analyse de petits îlots, peut s'expliquer par un effet de convolution entre la pointe et les îlots [Griffith 93]. On distingue également sur les images AFM (figure IV.13.(a-c)) que le substrat est encore partiellement visible en accord avec le cliché RHEED où la reconstruction $c(2 \times 2)$ persiste (figure IV.12.(c)). Par conséquent, la croissance du Si sur LAO(001) suit, conformément aux critères thermodynamiques, le mode de croissance de type Volmer-Weber à haute température, caractérisé par une mise en îlots immédiate. Le fait d'observer des spots après le dépôt de seulement 0.7 mc de Si le confirme.

Ce mode de croissance a déjà été observé dans le cas de la croissance de Si sur d'autres oxydes cristallins, comme Y_2O_3 [Mavrou 04] ou $(\text{La}_x\text{Y}_{1-x})_2\text{O}_3$ [Narayanan 03] ou sur CaF_2 [Sasaki 85]. Il convient de noter que pour le système inverse, c'est-à-dire pour le dépôt de LAO sur des substrats de Si(001), la croissance est logiquement de type Franck Van der Merwe (2D).

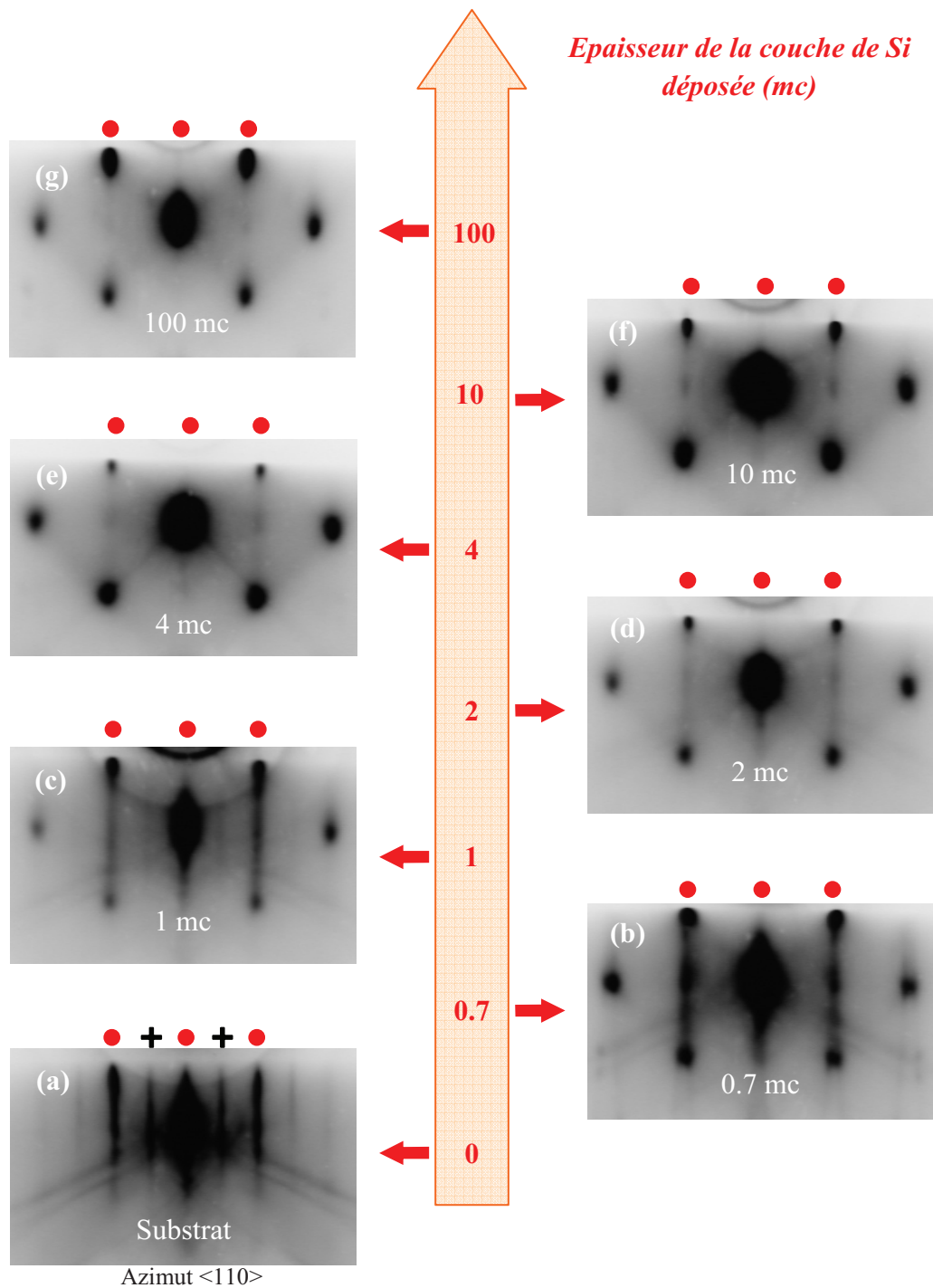


Figure IV.12 : Evolution du diagramme RHHED, suivant l'azimut $\langle 110 \rangle$, en fonction de la quantité de Si déposée à 700°C : (a) 0 mc, (b) 0.7 mc, (c) 1 mc, (d) 2 mc, (e) 4 mc, (f) 10 mc et (g) 10 mc à 700°C suivi d'un dépôt de 90 mc à 400°C .

L'image AFM correspondant au dépôt de 10 mc de Si (figure IV.13.(d-f)) montre que les îlots sont jointifs, en accord avec la disparition des tiges sur les diagrammes RHEED au-

delà de quelques mc (Figure IV.12.(d-g)). Il est par contre étonnant de constater que la densité et la taille des îlots ne semblent que peu évoluer avec la quantité de Si déposé puisqu'elle n'est que de 3.7×10^{11} îlots/cm² pour 10 mc, le diamètre moyen étant de 24 nm et la hauteur de l'ordre de 1.8 nm figure IV.13.(f'). Le volume occupé par ces îlots, déduit de l'image AFM, n'est que 4 fois supérieur à celui occupé par les îlots correspondant à 1mc de Si. A l'inverse, l'augmentation du signal Si2s en XPS est bien en accord avec la quantité de Si déposée. Il semble donc que les îlots coalescent pour former une couche plus ou moins continue mais dont la surface reste rugueuse. Autrement dit, la pointe AFM ne permet pas de les résoudre.

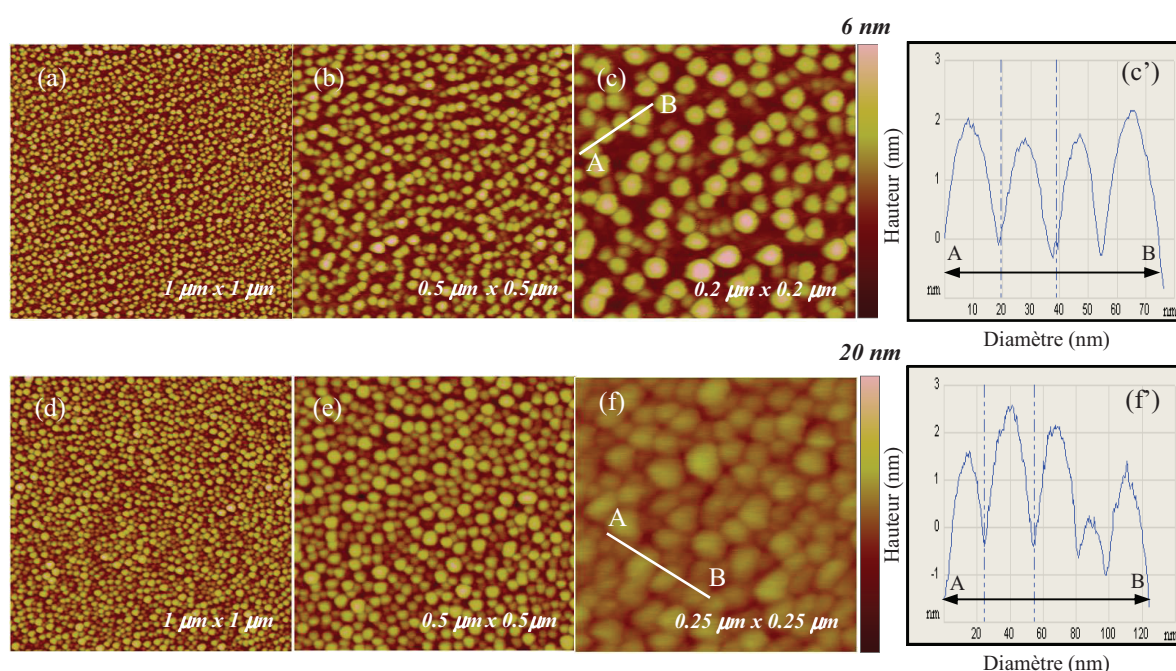


Figure IV.13 : Images AFM, à différentes échelles, enregistrées après le dépôt de 1mc (a, b, c) et 10 mc (d, e, f) de Si/LAO(001) à 700°C. Les profils de hauteur enregistrés le long des lignes (AB) tracés sur les images AFM (c) et (f) sont reportés en (c') et (f'), respectivement.

IV.3.1.b. Composition chimique des îlots

La composition chimique et la qualité de l'interface Si/LAO sont déduites des mesures XPS. La figure IV.14.(a) représente l'évolution des niveaux de cœur Si2s, enregistrés en incidence rasante (50°), en fonction de l'épaisseur de Si déposé sur LAO(001)-c(2x2) à 700°C. La courbe (i) montre qu'aucun signal n'apparaît à cette position énergétique avant dépôt. Le pic Si2s (figure IV.14.(a, iv)) pris sur un substrat propre de Si(001)-2x1 sert de référence pour l'environnement chimique Si-Si₄. Après le dépôt de 1 (ii)

et 10 mc (iii) de Si, le niveau de cœur $\text{Si}2s$ conserve la même position en énergie de liaison que le substrat massif de Si (150.5 eV). Il est normal que la largeur à mi-hauteur des signaux enregistrés après 1 et 10 mc sur le substrat LAO(001) isolant soit légèrement plus grande que celle du Si massif. Les 3 spectres $\text{Si}2s$ (ii-iv) de la figure IV.14.(a) étant symétriques, comme l'atteste la normalisation sur la figure IV.14.(b), nous sommes donc en présence d'un environnement chimique unique, de type Si-Si₄. Remarquons aussi que le collage du Si sur le porte-échantillon en Mo est nul en l'absence de la composante α aux énergies de liaison plus faibles sur le spectre $\text{Si}2s$ (observée après le dépôt à TA).

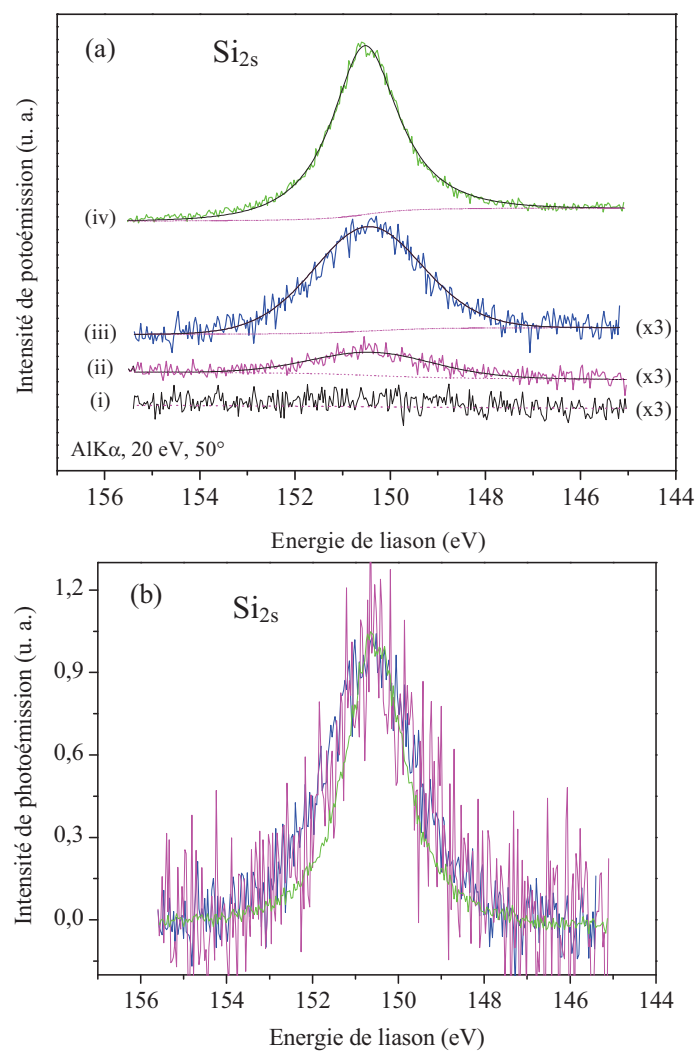


Figure IV.14 : (a) Niveau de cœur XPS $\text{Si}2s$, enregistré en incidence rasante ($\theta = 50^\circ$), après dépôt de (i) 0 mc, (ii) 1 mc, (iii) 10 mc de Si à TA sur LAO(001)-c(2x2) et (iv) sur Si(001)-(2x1). (b) normalisation des spectres de photoélectrons $\text{Si}2s$ obtenus après dépôt de Si à 700°C de 1 mc (en rose), de 10 mc (en bleu) et sur un substrat massif de Si(001)-(2x1) (en vert).

Plusieurs auteurs ont montré que la présence d'oxyde de Si ou de silicates est révélée par des composantes bien distinctes sur le pic Si2s, respectivement à 154.7eV (pour Si-O₄) et 154.3eV [Hollinger 84][Xiang 06][Merckling 07]. De plus, la formation de ces composés devrait également générer des déplacements chimiques sur les niveaux de cœur du substrat. Ce n'est pas le cas, comme le montrent les spectres de La4d (a), Al2p (b) et O1s (c) de la figure IV.15.

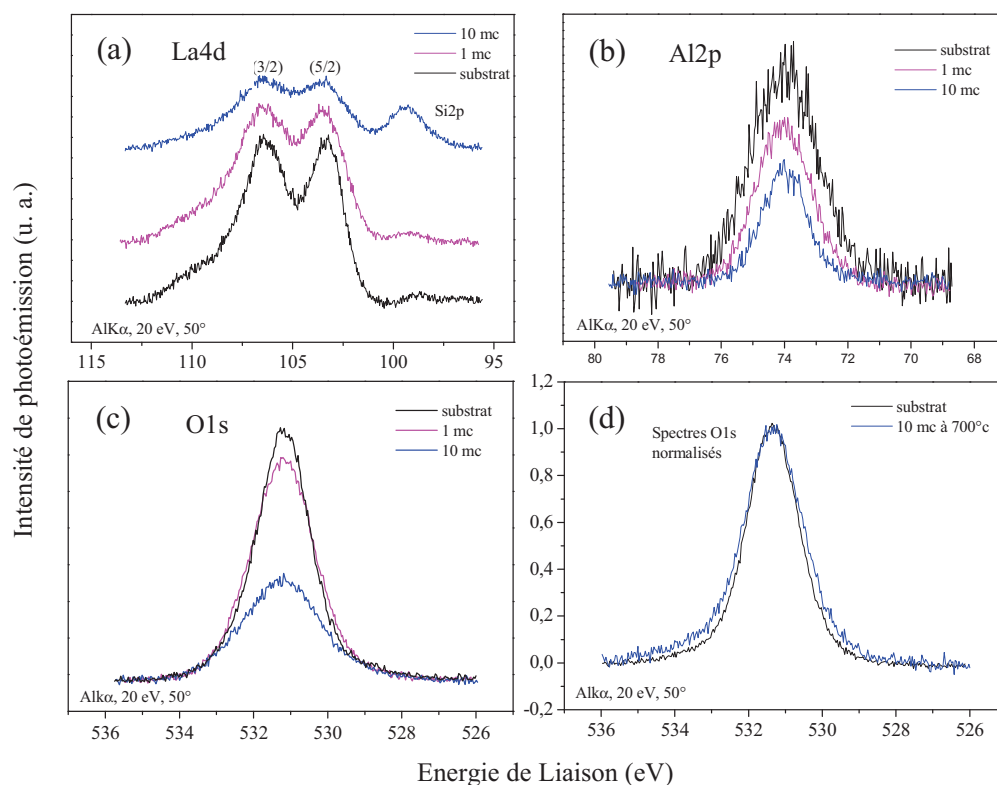


Figure IV.15 : Niveaux de cœur XPS (a) La4d et Si2p, (b) Al2p et (c) O1s, enregistrés en incidence rasante ($\theta = 50^\circ$). (d) normalisation des spectres O1s obtenus avant (en noir) et après dépôt de 10 mc de Si à 700°C (en bleu).

On constate une atténuation, attendue, de leur intensité proportionnellement à la quantité de Si déposée. La normalisation du niveau O1s (figure IV.15.(d)), montre bien que ni la forme ni la largeur à mi-hauteur ne sont réellement affectées par le dépôt de Si. Il en va de même pour les autres niveaux La4d et Al2p (non représentés) du substrat.

Nous pouvons donc conclure que les îlots observés par RHEED et AFM sont constitués de Si pur avec une interface abrupte avec le substrat LAO(001). Klenov *et al.* [Klenov 05] sont arrivés à la même conclusion par TEM. On peut remarquer que l'interface

Si/LAO est plus stable que l'interface LAO/Si(001) inverse qui est le lieu de réactions interfaciales conduisant à la formation de silicate et de silice [Tang 08] [Merckling 07].

IV.3.2. Détermination de la relation d'épitaxie par RHEED, XPD et TEM

Nous venons de démontrer que les îlots sont constitués de Si pur. Nous avons également affirmé précédemment que le Si adoptait une relation d'épitaxie unique puisque le réseau de taches sur les diagrammes RHEED était indépendant de l'épaisseur déposée. La relation d'épitaxie entre ces îlots de Si et le substrat de LAO(001) peut être déterminée par RHEED et XPD. Elle a été confirmée par les images TEM obtenues en haute résolution.

IV.3.2.a. Détermination de la relation d'épitaxie par RHEED

Nous reportons dans la figure IV.16 les diagrammes RHEED relatifs au dépôt de 10 mc de Si sur LAO(001) à 700°C, enregistrés respectivement le long des azimuts $\langle 100 \rangle$ (a) et $\langle 110 \rangle$ (b).

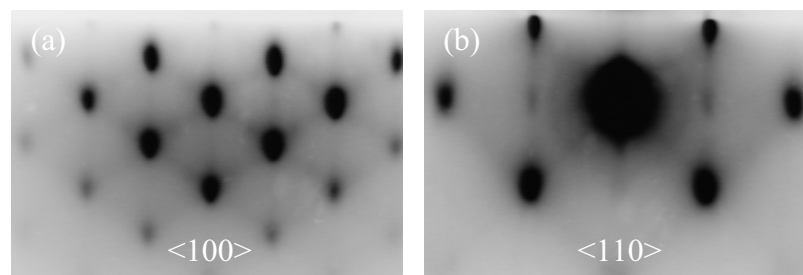


Figure IV.16 : Diagrammes RHEED enregistrés le long des azimuts (a) $\langle 100 \rangle$ et (b) $\langle 110 \rangle$ après dépôt de 10 mc de Si à 700°C.

Nous avons indexé les taches de ces 2 diagrammes dues à la transmission à travers les îlots de Si. A l'issue d'un calcul présenté dans la thèse de D. Dentel [Dentel 99], le réseau de taches de la figure IV.17.(a), enregistré suivant l'azimut $\langle 100 \rangle$ du substrat LAO, correspond au plan (110) du Si. Celui de la figure IV.17.(b) enregistré suivant l'azimut $\langle 110 \rangle$ du substrat LAO peut être associé au plan (100) du Si. Ces réseaux théoriques sont superposés aux clichés de diffraction expérimentaux dans les figures IV.17.(c, d). Par conséquent, le Si adopte sa propre structure diamant. Les plans Si(001) et LAO(001) sont parallèles mais la maille du Si est tournée de 45° autour de l'axe vertical [001], mettant en relation les directions cristallographiques dans le plan $\langle 100 \rangle$ du LAO avec celle $\langle 110 \rangle$ du

Si, d'une part et celle $\langle 110 \rangle$ du LAO avec celle $\langle 100 \rangle$ du Si, d'autre part. La même relation d'épitaxie a été mise en évidence lors de la croissance de LAO sur un substrat de Si(001) [Reiner 08].

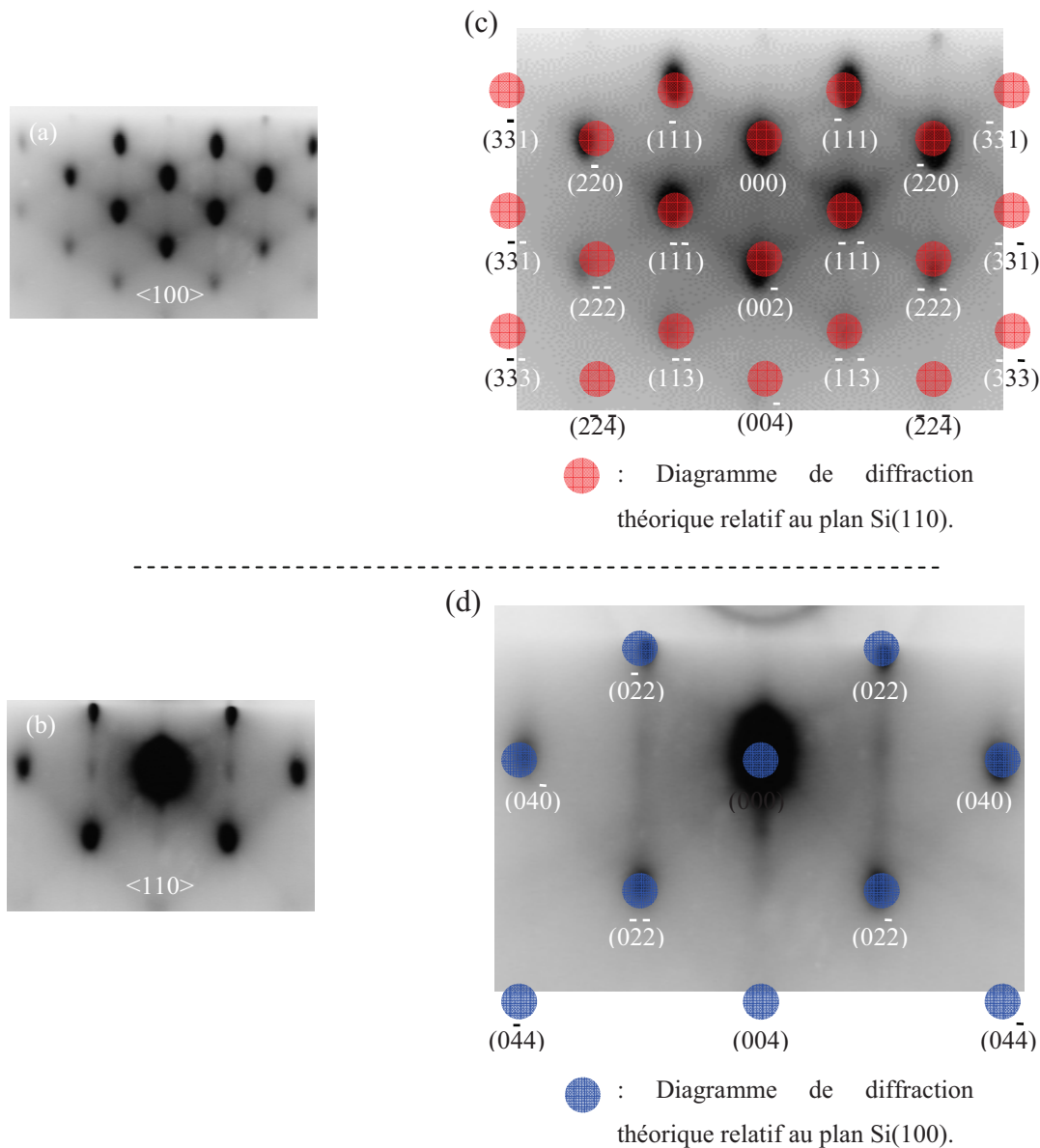


Figure IV.17 : Diagrammes RHEED enregistrés le long de l'azimut (a) $\langle 100 \rangle$ et (b) $\langle 110 \rangle$ après dépôt de 10 mc de Si à 700°C et leur indexation à l'aide des diagrammes de diffraction théoriques du (c) Si(110) (●) dans la direction LAO $\langle 100 \rangle$ et (d) du Si(100) (●) dans la direction LAO $\langle 110 \rangle$.

Nous avons envisagé cette configuration qui permet de minimiser le misfit entre le Si et le LAO. D'après les distances entre différentes taches de diffraction sur le diagramme RHEED correspondant à la maille du Si, l'écart paramétrique mesuré est de 1.1% pour les 2

épaisseurs de Si (1 et 10 mc). Par conséquent, les îlots semblent relaxés. Comme le Si adopte son propre paramètre de maille dès les stades initiaux de croissance, la densité atomique du plan de Si en regard du substrat est celle du Si(001) (6.78×10^{14} at/cm²), c'est-à-dire sensiblement la moitié (0.49) de celle du substrat LAO(001). De ce fait, l'épaisseur de 10 mc de Si (définie par rapport au substrat LAO(001)) déposé correspond à une épaisseur du ~ 2.8 nm (calculée par rapport au Si relaxé). La hauteur de ~ 1.8 nm des îlots mesurée sur l'image AFM (figure IV.13.(f')) après le dépôt de 10 mc à 700°C est sous-évaluée. Dès lors, se pose évidemment aussi la question de l'accommodation de ce plan de Si avec le substrat. En supposant que le LAO(001) soit terminé par un plan LaO, la densité du Si correspond avec celle du sous-réseau d'O ou de La. On peut imaginer que les atomes de Si se lient avec l'un de ces 2 sous-réseaux.

Certains auteurs, D.O. Klenov et al. [Klenov 05] du point de vue expérimental et C.J. Först et al. [Först 05] pour la théorie, proposent que la liaison de la couche de Si avec le substrat LAO se fasse par les atomes d'O. L'étude théorique propose 2 modèles de connexion entre les 2 réseaux, l'un avec des lacunes de La, l'autre avec des dimères de Si. Pour le système inverse, LAO sur des substrats de Si(001) la situation est plus complexe suite à des réactions interfaciales (formation d'oxydes et de silicates)[El-Kazzi 07].

IV.3.2.b. Détermination de la relation d'épitaxie et du mode de croissance du Si par XPD

La diffraction de photoélectrons X que nous avons utilisée dans le chapitre précédent pour identifier les plans cristallographiques du substrat LAO(001), permet non seulement de déterminer la cristallographie et l'orientation des dépôts de Si par rapport au substrat de LAO, mais aussi d'accéder à son mode de croissance à partir de la présence ou non de pics de diffraction sur les diagrammes XPD dans certaines directions, notamment à 0°.

La figure IV.18 présente les diagrammes XPD des niveaux de cœur Al2p (a) et Si2s (b, c) mesurés dans le plan (100) du LAO. La courbe Si2s (d) de cette figure correspond au plan (110) d'un échantillon de Si(001) massif. L'orientation azimutale du substrat de LAO(001) est donnée par le diagramme XPD du niveau Al2p (figure IV.18.(a)) (elle aurait aussi pu être donnée par le niveau O1s ou par l'un des niveaux du La). Comme les diagrammes XPD du substrat ont été longuement commentés dans le chapitre III.8.1, nous nous contenterons de rappeler que les renforcements d'intensité à 0 et surtout à 45°, correspondant aux rangées cristallographiques [001] et [111] respectivement (voir schéma

intégré dans la figure IV.18.(i) vis-à-vis du diagramme XPD Al_{2p}), permettent de d'identifier sans ambiguïté les plans verticaux (100) du LAO.

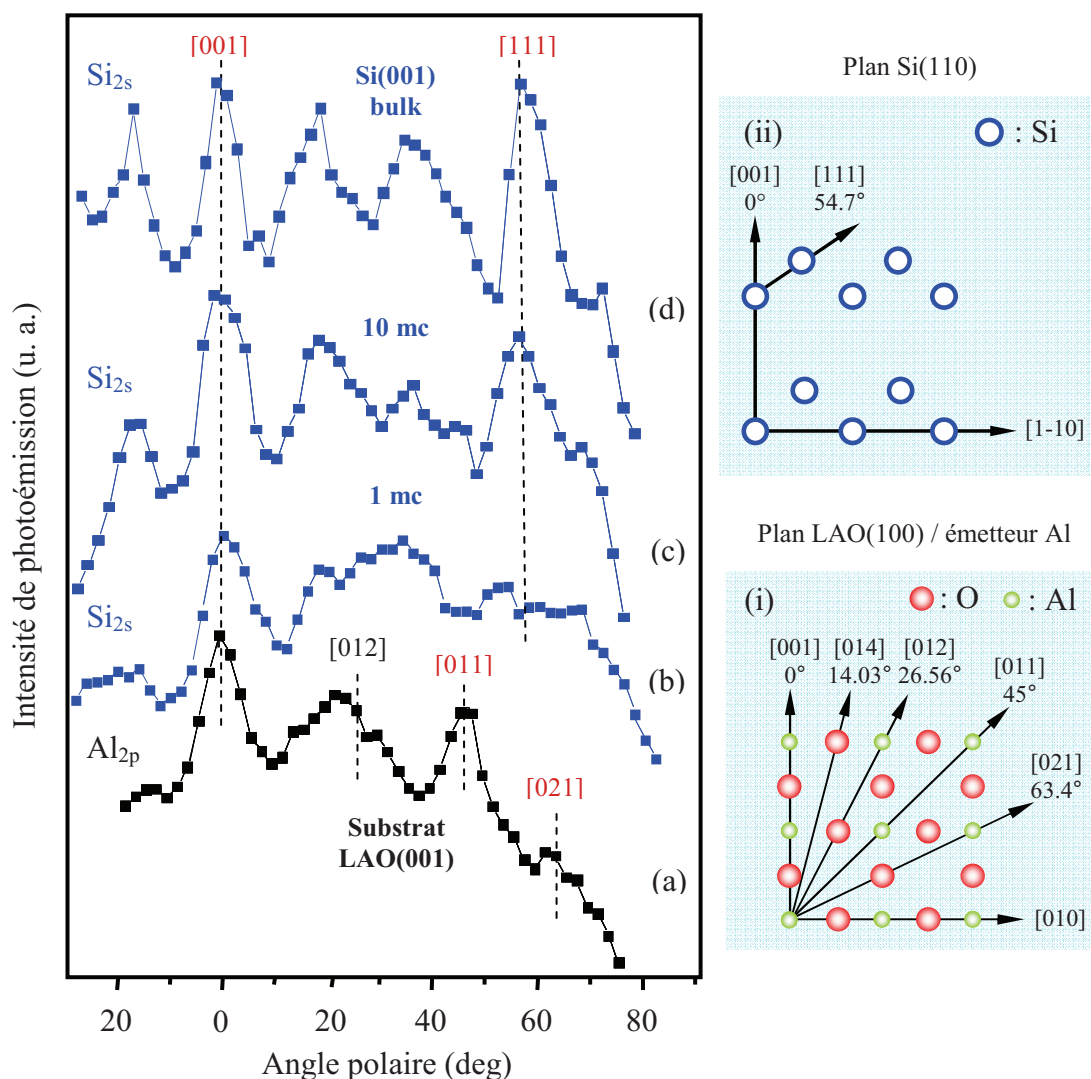


Figure IV.18 : Profils XPD enregistrés dans le plan LAO(100) (a, b, c) : (a) Al_{2p} d'un substrat LAO(001)-c(2x2), (b, c) Si_{2s} après dépôt de Si à 700°C : (b) 1 mc et (c) 10 mc. (d) profil XPD Si_{2s} enregistré dans le plan Si(110) sur un substrat massif de Si(001)-(2x1). Distributions atomiques : (i) d'un plan LAO(100) et (ii) d'un plan Si(110).

Les diagrammes XPD des niveaux Si_{2s} (figure IV.18) après le dépôt de 1 mc (b) et 10 mc (c) de Si à 700°C sont bien structurés et présentent des renforcements d'intensité très marqués. Ils sont néanmoins très différents de la courbe XPD Al_{2p} du substrat parce que, d'une part la nature chimique des diffuseurs n'est pas la même, et d'autre part l'environnement cristallographique est différent. Par contre, ils sont très proches (surtout

pour le dépôt de 10 mc) de la courbe (d) de la figure IV.18 correspondant au plan (110) du substrat Si(001). Ce plan est caractérisé par des pics principaux à 0 et 54.7° dus aux directions cristallographiques [001] et [111] qui sont représentées schématiquement à côté du diagramme XPD (figure 18.(ii)). Les signatures XPD relatives à ce plan ont largement été commentées dans la littérature [Kubler 92*][El-Kazzi 06]. Les fortes similitudes entre les diagrammes XPD Si2s mesurés après dépôt de Si sur LAO et ceux enregistrés sur Si(001) massif montrent indiscutablement que les plans (100) du LAO et (110) du Si sont alignés. Elles confirment la relation d'épitaxie déduite des clichés RHEED, à savoir la rotation de 45° de la maille du Si par rapport à celle du substrat.

L'examen approfondi des diagrammes XPD des couches de Si les plus fines, 0.7 (non représenté) et 1 mc (figure IV.18.(b)), permet de déterminer, en plus de la relation d'épitaxie, le mode de croissance initial du Si sur LAO(001). Si les atomes correspondant au dépôt de 1 mc de Si mouillaient uniformément la surface, aucun pic de diffraction ne devrait apparaître sur les diagrammes XPD puisqu'il n'y aurait aucun atome diffuseur dans le demi-espace supérieur (figure IV.19.(a)).

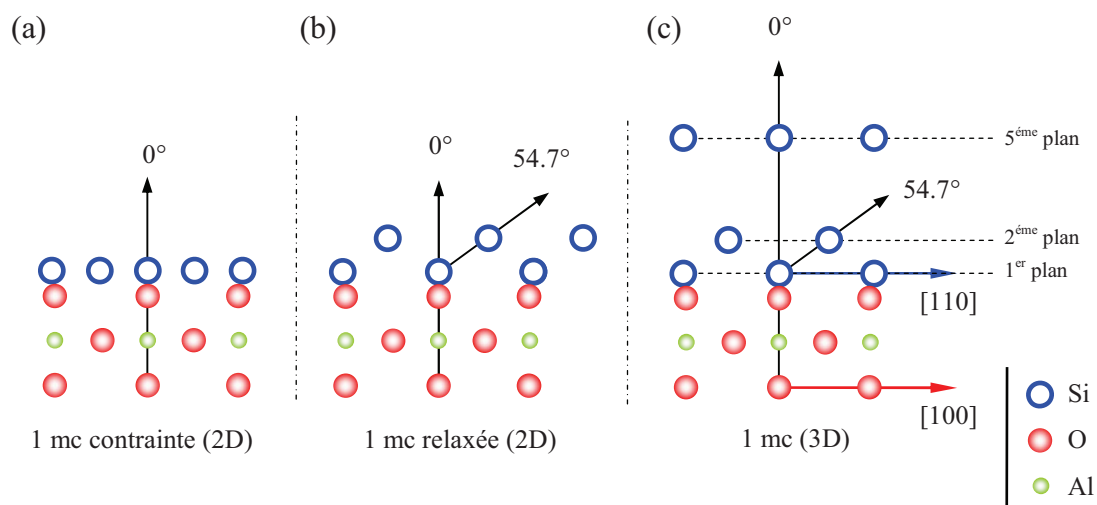


Figure IV.19 : Représentation schématique en vue de côté pour 1 mc de Si : (a) en couche 2D contrainte, (b) en couche 2D relaxée et (c) en îlots (3D) sur un substrat de LAO(001) terminé LaO.

L'évolution du signal XPS en fonction de l'angle d'analyse traduirait la fonction d'instrument, à savoir une augmentation monotone du signal de photoémission pour les angles rasants issu d'atomes localisés en surface. Ceci a été observé par notre groupe à l'IS2M pour le dépôt de 1 mc de Ge mouillant le substrat de Si(001) [Dentel 03]. Nous avons déduit des mesures RHEED que la densité surfacique du Si déposé correspondait celle

du Si massif. De ce fait, 1 mc de Si, définie par rapport au substrat LAO(001), correspond en réalité au dépôt de 2 plans de Si (figure IV.19.(b)). Cette configuration devrait donner lieu à un renforcement du signal XPD dans la direction [111] à 54.7° , mais toujours pas de renforcement XPD dans la direction [001] à 0° , normale à la surface, puisqu'il n'y a toujours pas de diffuseur dans cette direction. Or, dès le dépôt d'une fraction d'une monocouche ~ 0.7 mc (non représenté) et 1 mc (figure IV.18.(b)) de Si sur LAO, les diagrammes XPD du niveau Si2s expérimentaux présentent des pics très marqués. Le renforcement à 0° implique forcément que des atomes diffuseurs se trouvent en 5^{ème} plan (figure IV.19.(c)). Des atomes dans cette position peuvent être la conséquence, soit de l'interdiffusion entre le Si et le substrat de LAO, soit à une mise en îlots du dépôt. Or, nous avons montré précédemment par XPS que les dépôts étaient constitués de Si pur, éliminant ainsi l'hypothèse de l'interdiffusion au profit de celle de la mise en îlots immédiate du Si suivant le mode Volmer Weber, conformément aux observations RHEED. La hauteur des îlots d'environ 1.7 nm après le dépôt de 1 mc, telle qu'elle a été estimée par AFM, est équivalente à environ 3 fois le paramètre de maille du Si ($a_{\text{Si}} = 5.43 \text{ \AA}$). Dans cette configuration, 4 atomes de Si sont alignés dans la direction perpendiculaire à la surface, c'est-à-dire 3 atomes diffuseurs à la verticale de l'atome émetteur. Dès lors, il n'est pas étonnant d'observer un pic XPD dans la direction [001] à 0° .

La technique XPD, en plus de la détermination de l'orientation des îlots cristallins de Si, permet donc aussi de déduire le mode de croissance initiale. Par contre, la contrainte éventuellement générée par le faible misfit (1.36%) entre le Si et LAO(001) n'est pas accessible à partir des mesures XPD. Les shifts espérés sont inférieurs à la résolution angulaire. En effet, si les îlots de Si étaient totalement contraints (contrainte compressive), le pic à 54.7° sur le niveau Si2s serait ramené à 54° , soit un déplacement de -0.7° ce qui est inférieur à la résolution angulaire. Comme les îlots sont relaxés, d'après les mesures RHEED, l'éventuelle contrainte résiduelle se traduirait par un shift angulaire inférieur à cette valeur, indétectable par XPD.

IV.3.2.c. Les îlots de Si visualisés par TEM à haute résolution

Les informations déduites des techniques RHEED et XPD ont été confirmées par les images de microscopie électronique en transmission en coupe transversale. L'image TEM de la figure IV.20.(a), obtenue après le dépôt de 10 mc de Si à 700°C , montre des îlots non jointifs de Si déposés sur la surface (001) de LAO (flèches blanches). Les dimensions des

îlots sont de l'ordre de 15-20 nm de diamètre et de 7-8 nm de hauteur. Par AFM, nous avons mesuré une hauteur moyenne de 1.8 nm et un diamètre moyen de 24 nm. On peut expliquer cette différence par le fait que la pointe AFM ne permet pas de résoudre les îlots très proches. N'oublions pas néanmoins que la sonde HRTEM est très locale tandis que l'examen par AFM est plus étendu, ce qui peut aussi expliquer des différences. L'image en haute résolution de la figure IV.20.(b) le long de l'azimut $\langle 100 \rangle$ du LAO, montre clairement l'état cristallin du substrat LAO d'une part, et d'un îlot de Si épitaxié d'autre part. Elle atteste de la bonne qualité cristalline des structures de Si déposées sur LAO et de l'abrupticité de l'interface. Elle confirme la relation d'épitaxie déterminée par RHEED et XPD, c'est-à-dire $\text{LAO}(100)/\text{Si}(110)$ avec alignement de rangées atomiques $\langle 110 \rangle$ du Si avec celle $\langle 100 \rangle$ du substrat LAO.

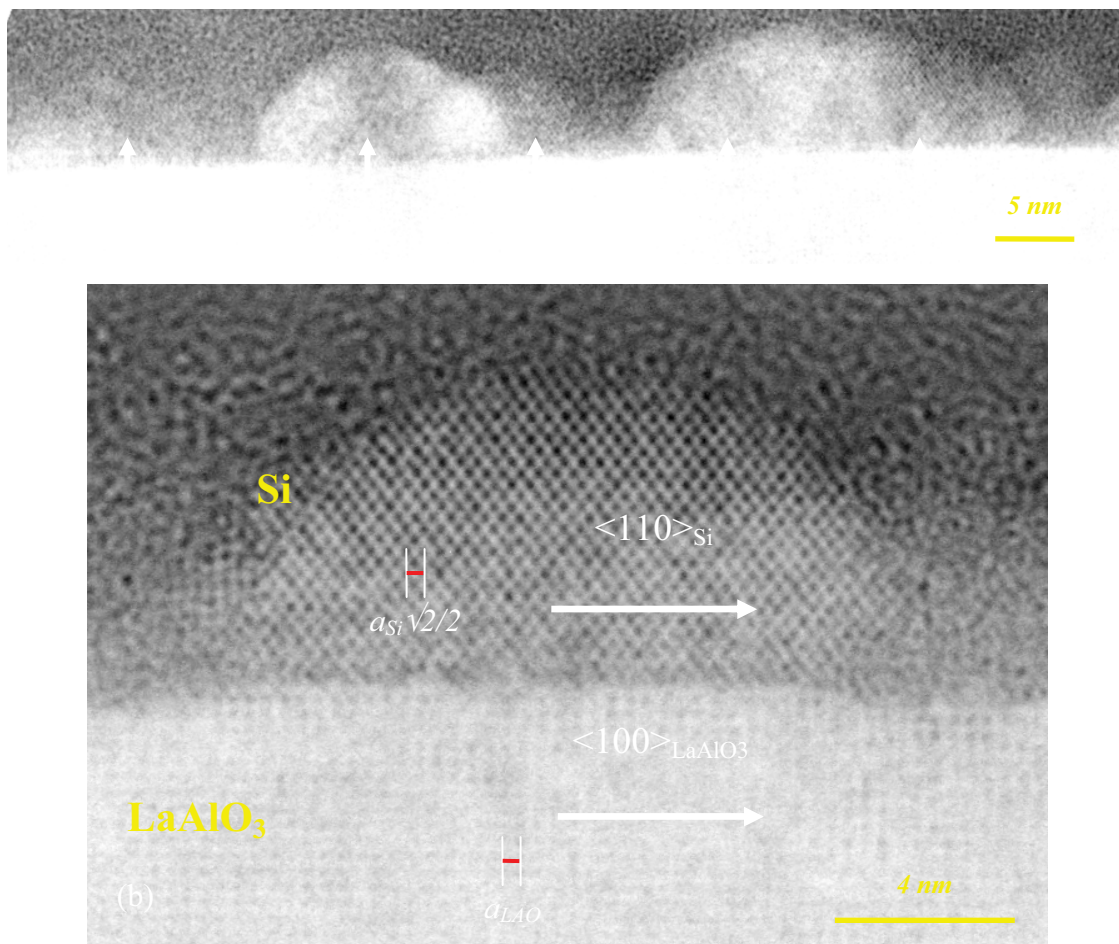


Figure IV.20 : Images TEM en coupe transverse, suivant l'azimut $\langle 100 \rangle_{\text{LAO}}$, (a) d'un dépôt de 10 mc de Si à 700°C à grand champ et (b) d'un îlot de Si en haute résolution.

Les plans cristallins qui forment l'îlot sont clairement visibles et semblent être exempts de défauts. Des résultats similaires ont été obtenus par Klenov et al. [Klenov 05]

sur des images TEM à haute résolution enregistrées sur un dépôt Si réalisé à des températures supérieures à 800°C. Par contre, Mavrou et al. ont observé une très forte densité de défauts cristallins, de type fautes d'empilement et macles, lors de la croissance de Si sur $\text{Y}_2\text{O}_3(110)/\text{Si}(100)$ à 650°C [Mavrou 04].

La comparaison des paramètres de maille du substrat et du dépôt de Si confirme que les îlots de Si sont relaxés. Par conséquent, la densité atomique dans le plan (001) du Si, parallèle à la surface du substrat, est bien celle de la structure diamant.

III.3.2.d. Recuit d'un dépôt de Si réalisé à 700°C

Un recuit à 900°C durant quelques minutes d'un dépôt de 10 mc de Si réalisé à 700°C conduit à la désorption du Si (confirmée par XPS). La restauration d'un diagramme RHEED avec des tiges (figure IV.21), enregistré le long de l'azimut $\langle 100 \rangle$, atteste d'un retour à la planéité de la surface du substrat LAO(001). Les mécanismes de désorption du Si déposé à haute température sont complètement différents de ceux intervenant lors du recuit d'une couche de Si réalisée à TA qui entraîne la déformation du substrat (paragraphe IV.4.).

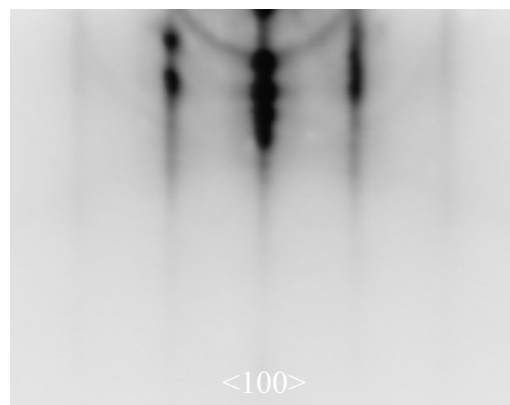


Figure IV.21 : Diagramme RHEED, enregistré suivant l'azimut $\langle 100 \rangle$, après recuit à 900°C d'un dépôt de 10 mc de Si à 700°C.

IV.3.3. Conclusion sur le silicium déposé sur $\text{LaAlO}_3(001)$ à haute température

La croissance du Si sur LAO(001)-c(2x2) à haute température (700°C) suit le mode de croissance de type Volmer Weber caractérisé par la formation immédiate d'îlots, en accord avec les prévisions thermodynamiques. Une relation d'épitaxie unique a été mise en évidence par RHEED, XPD et TEM à haute résolution pour laquelle la maille du Si est tournée de 45° par rapport à celle du substrat LAO(001) mettant en correspondance les axes $\langle 100 \rangle$ du LAO et $\langle 110 \rangle$ du Si. Les îlots, de dimensions nanométriques, sont relaxés. Leur densité augmente très peu avec la quantité de Si et semble peu dépendre du taux de dépôt de

Si signifiant que la thermodynamique l'emporte sur la cinétique. L'interface Si/LAO est abrupte tant chimiquement que du point de vue cristallographique. Notamment, les silicates et oxydes formés à l'interface LAO/Si inverse, ne sont pas observés ce qui prouve sa stabilité thermique. Après désorption du Si pour des recuits à des températures supérieures (900°C), la planéité du substrat LAO(001) est restaurée.

IV.4. Recuit de cristallisation d'une couche de Si déposé à TA

La couche bidimensionnelle amorphe de Si pur obtenue après le dépôt de 10 mc de Si (soit ~28 nm calculé par rapport au Si relaxé) à TA, a été soumise à différents cycles de recuits isochrones (30 minutes) à des températures croissantes allant de la TA à 800°C par palier de 100°C, voire de 50°C si des changements importants se produisent, afin de cristalliser la couche. L'échantillon a été analysé, après chaque recuit, par diffraction d'électrons (RHEED), XPS (niveaux de cœur Si2s, La4d et/ou La4p, O1s, Al2p) et XPD pour suivre l'évolution structurale et chimique de la couche. Des analyses AFM ont été réalisées *ex-situ* pour certaines températures afin d'évaluer de façon plus précise l'évolution de la morphologie de la surface.

IV.4.1. Analyse de la morphologie par RHEED et AFM

L'évolution du digramme RHEED, enregistré au cours du recuit suivant l'azimut <110>, est représentée sur la figure IV.22. Le diagramme de la figure IV.22.(a) correspond à la surface LAO(001) propre caractérisée par sa reconstruction c(2x2). Le diagramme de la figure IV.22.(b) résulte du dépôt de 10 mc de Si à TA, comme nous l'avons vu précédemment. Pour des températures inférieures à 500°C, aucune modification n'est observée sur les clichés RHEED.

A 500°C (figure IV.22.(c)), des taches font leur apparition et se superposent au fond continu du dépôt amorphe traduisant un début de cristallisation. Jusqu'à cette température aucune désorption du Si n'a été observée puisque l'intensité du signal Si2s en XPS reste constante (paragraphe suivant). Entre 500 et 600°C, le diagramme de diffraction change radicalement. En effet, le fond diffus présent jusqu'alors s'atténue fortement pour laisser apparaître un cliché complexe avec un grand nombre de taches de différentes intensités (figure IV.22.(d)). Ce type de diagramme est caractéristique de la diffraction en transmission à travers des objets cristallins tridimensionnels. Il est beaucoup plus complexe que les clichés obtenus après le dépôt de Si sur LAO(001) à haute température (figure IV.12).

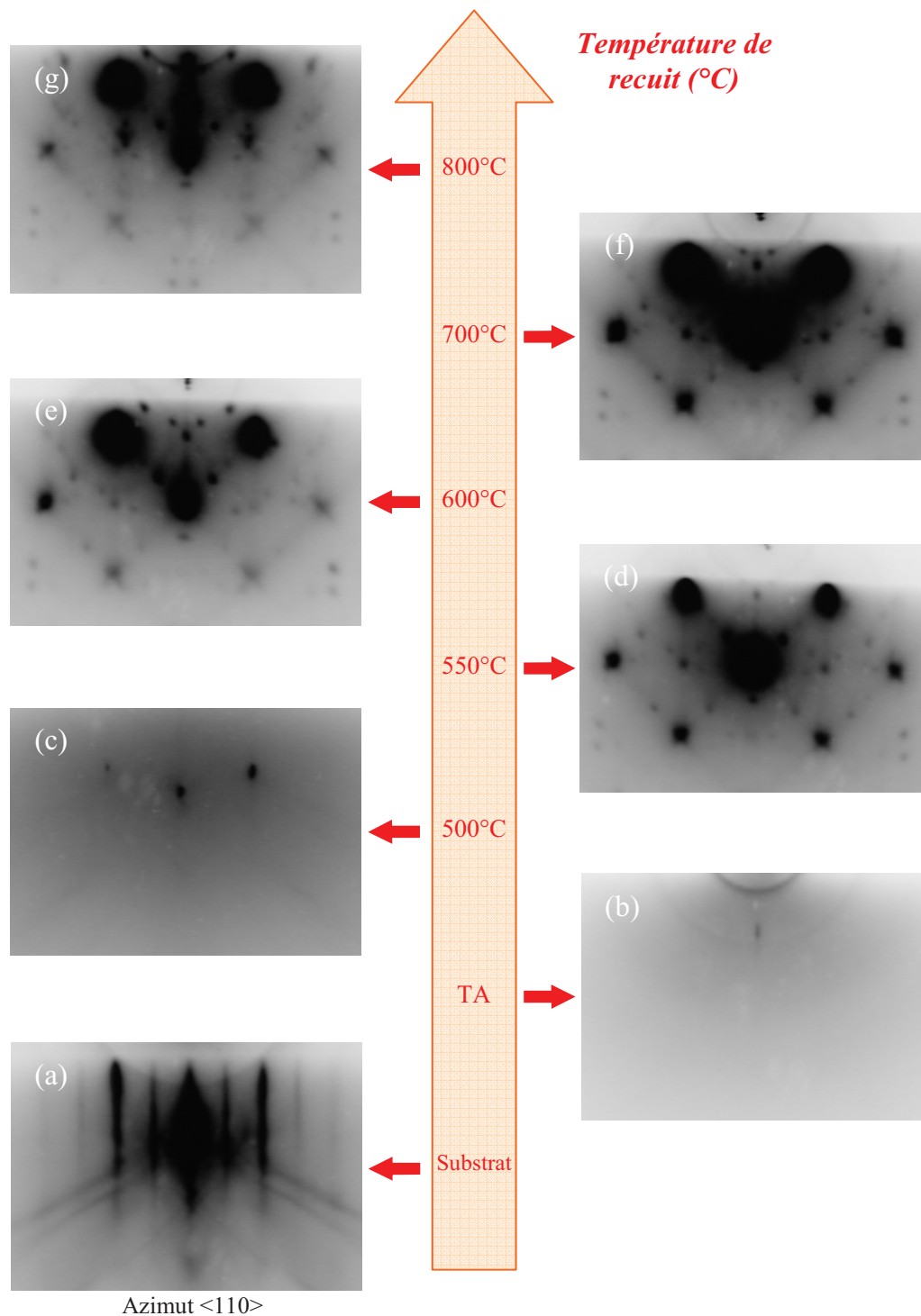
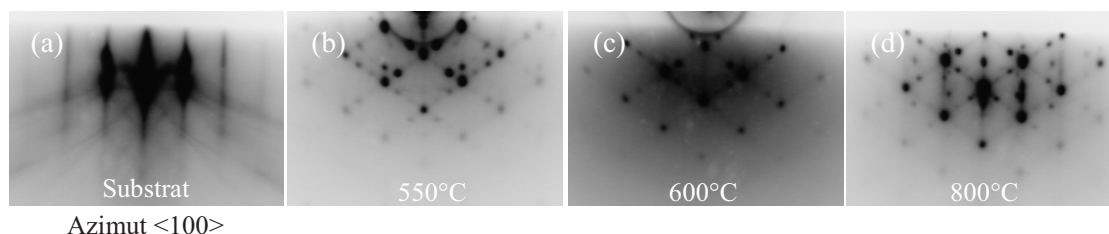


Figure IV.22 : Diagrammes RHEED, suivant l'azimut $\langle 110 \rangle$, (a) d'une surface propre de $\text{LAO}(001)\text{-c}(2 \times 2)$, (b) d'un dépôt de 10 mc de Si à TA et son évolution en fonction de la température de recuit : (c) 500°C, (d) 550°C, (e) 600°C, (f) 700°C et (g) 800°C.

Cette complexité ne peut s'expliquer que par la superposition de plusieurs familles de diagrammes, chaque famille étant associée à un type de plan cristallographique. Elle signifie la coexistence d'îlots de différentes orientations et/ou de compositions chimiques différentes.

Cette évolution est également visible sur les diagrammes de diffraction enregistrés selon l'azimut $\langle 100 \rangle$ (figure IV.23.(b)). Dans le paragraphe IV.4.3. nous allons montrer que l'une des familles de taches correspond au Si avec la même relation d'épitaxie que lors du dépôt à 700°C .



Figures IV.23 : Diagrammes RHEED, suivant l'azimut $\langle 100 \rangle$, (a) d'une surface propre de $\text{LAO}(001)\text{-c}(2 \times 2)$ et son évolution en fonction de la température de recuit : (b) 550°C , (c) 600°C , (d) 800°C .

L'image AFM de la figure IV.24 correspondant au recuit à 550°C montre la présence de gros îlots de faible densité à la surface. Ces îlots sont en accord avec la présence des spots observés sur les diagrammes RHEED représentés sur les figures IV.22.(d) et 23.(b). Le volume occupé par les îlots, étant nettement inférieur à la quantité de Si à la surface, les larges zones planes correspondent à du Si 2D amorphe mouillant la surface. Par conséquent, les diagrammes RHEED (figures IV.22.(d) et 23.(b)) sont dus à la superposition d'un fond diffus relatif au Si amorphe avec des spots générés par les îlots qui cristallisent probablement à partir de l'interface.

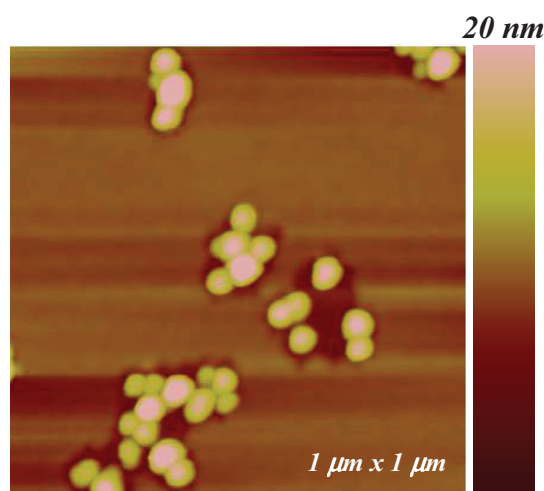


Figure IV.24 : Image AFM ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$) d'un recuit à 550°C de 10 mc de Si déposées à TA sur $\text{LAO}(001)\text{-c}(2 \times 2)$.

Au-delà de 600°C , figures IV.22.(e-g) et 23.(c-d), la disposition des taches de diffraction ne semble plus évoluer sur les diagrammes RHEED sous l'effet de la température. Néanmoins, à 800°C (figure IV.23.(d)) des tiges se superposent aux taches observées indiquant l'apparition de zones planes structurées entre les îlots. La désorption du Si dans cette gamme de température (comme le montre l'analyse XPS) laisse réapparaître le substrat LAO(001) à certains endroits. Toutefois, la persistance des taches indique que la surface présente une forte rugosité confirmée par l'image AFM de la figure IV.25.(a) après recuit à 800°C . Cette image révèle une forte densité d'îlots de l'ordre de 2.3×10^{10} îlots/ cm^2 .

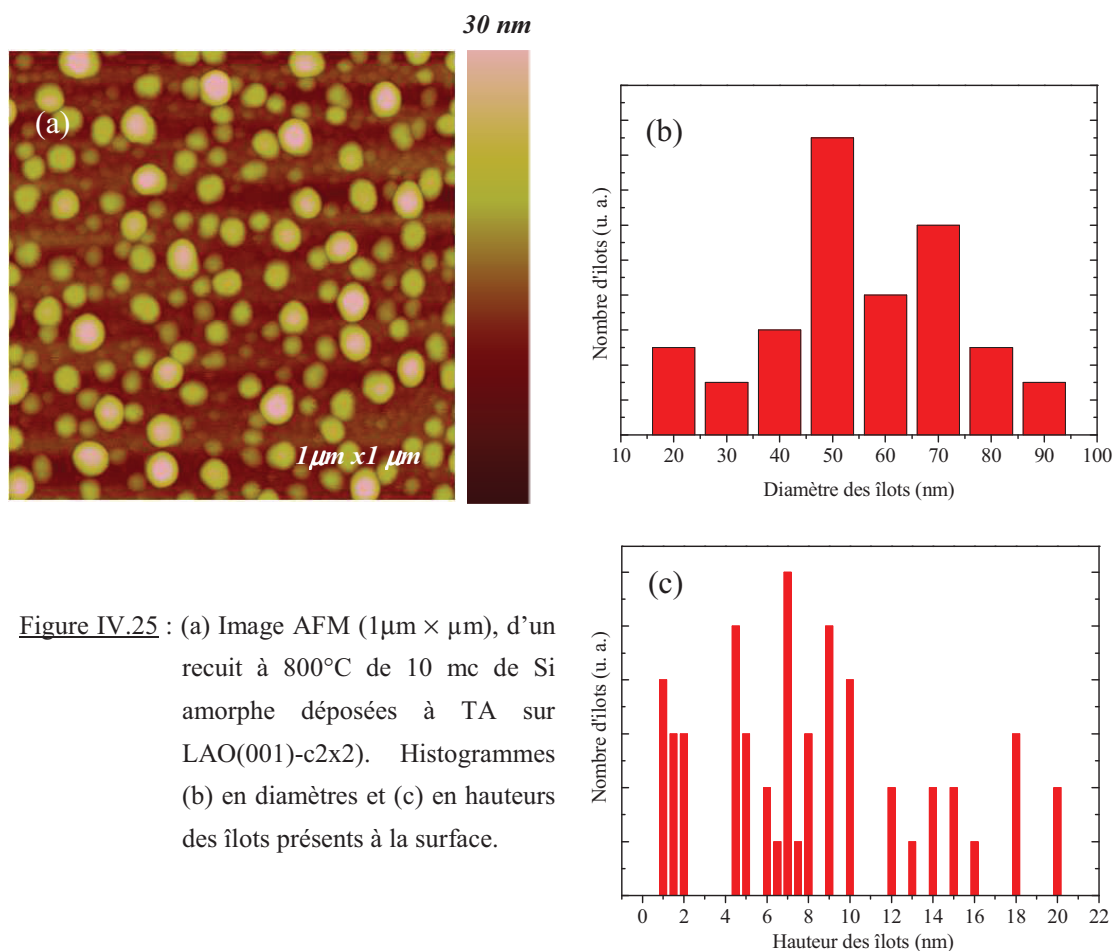


Figure IV.25 : (a) Image AFM ($1\mu\text{m} \times \mu\text{m}$), d'un recuit à 800°C de 10 mc de Si amorphe déposées à TA sur LAO(001)-c2x2). Histogrammes (b) en diamètres et (c) en hauteurs des îlots présents à la surface.

L'histogramme de répartition en diamètres (b) et en hauteurs (c) des îlots est également inséré dans la figure IV.25. La dispersion en taille des îlots fait ressortir des valeurs de diamètres centrées en 22 nm, 47 nm et 68 nm (figure IV.25.(b)), tandis que les hauteurs varient entre 1 et 20 nm (figure IV.25.(c)). La présence de zones planes entre les îlots est en accord avec la réapparition des tiges sur le diagramme RHEED de la figure IV.23.(d). Nous avons calculé le volume occupé par les îlots en assimilant leur forme à une calotte sphérique. Il correspond sensiblement au volume qu'occuperait l'équivalent de 8 mc

de Si réparties uniformément. Néanmoins, l'analyse XPS va montrer qu'à cette température, la quantité de Si présente à la surface est nettement inférieure à cette valeur (paragraphe IV.4.2). Par conséquent, tous les îlots analysés par AFM ne sont pas constitués de Si pur. Dès lors, se pose la question de leur composition chimique. Une réponse sera apportée par l'analyse XPS présentée dans le paragraphe suivant.

IV.4.2. Analyse par XPS

IV.4.2.a. Evolution de l'intensité des pics en fonction du recuit

Sur la figure IV.26, nous comparons l'évolution de l'intensité des pics issus du dépôt ($\text{Si}2s$) et du substrat ($\text{Al}2p$), enregistrés en incidence rasante, en fonction de la température de recuit. Nous avons choisi le niveau $\text{Al}2p$ bien qu'il soit moins intense que d'autres pics du substrat. D'une part, il ne subit aucune modification de forme au cours du recuit contrairement au niveau de cœur $\text{O}1s$ comme nous le verrons par la suite et d'autre part, il est simulé avec une seule composante ce qui facilite la mesure de son intensité contrairement aux spectres $\text{La}4d$ ou $\text{La}4p_{3/2}$ par exemple.

En dessous de 600°C , l'intensité des pics $\text{Si}2s$ et $\text{Al}2p$ n'évolue pas significativement ce qui confirme qu'une partie au moins du Si mouille encore la surface à 550°C en accord avec le fait que la taille des îlots observés par AFM n'intègre pas tous les atomes de Si déposés.

Pour des températures de recuit supérieures à 600°C , la diminution de l'intensité du pic $\text{Si}2s$, associée à l'augmentation de celle du niveau $\text{Al}2p$, est attribuée à la désorption progressive du Si lorsque la température croît.

Après recuit à 800°C , l'intensité du niveau $\text{Si}2s$ a fortement diminué mais la persistance d'un faible signal indique que la désorption du Si n'est pas complète.

Si l'intensité des raies $\text{Al}2p$ (figure IV.26.(a)) et $\text{La}4p_{3/2}$ (non montré) liées au substrat LAO croît pour des températures supérieures à 600°C proportionnellement à la désorption du Si, nous avons constaté que l'intensité de la composante volumique du niveau $\text{O}1s$ à 531.3 eV (issue du substrat) suit une évolution inverse. La diminution de l'intensité du pic $\text{O}1s$ est interprétée par la désorption du Si sous forme Si-O , qui a déjà été souvent observée dans la littérature [Friedrich 88][Walkup 88][Juillaguet 95]. Une telle désorption ne peut résulter que de la diffusion de l'oxygène du substrat LAO vers le Si entraînant, de fait, l'appauvrissement en oxygène du substrat.

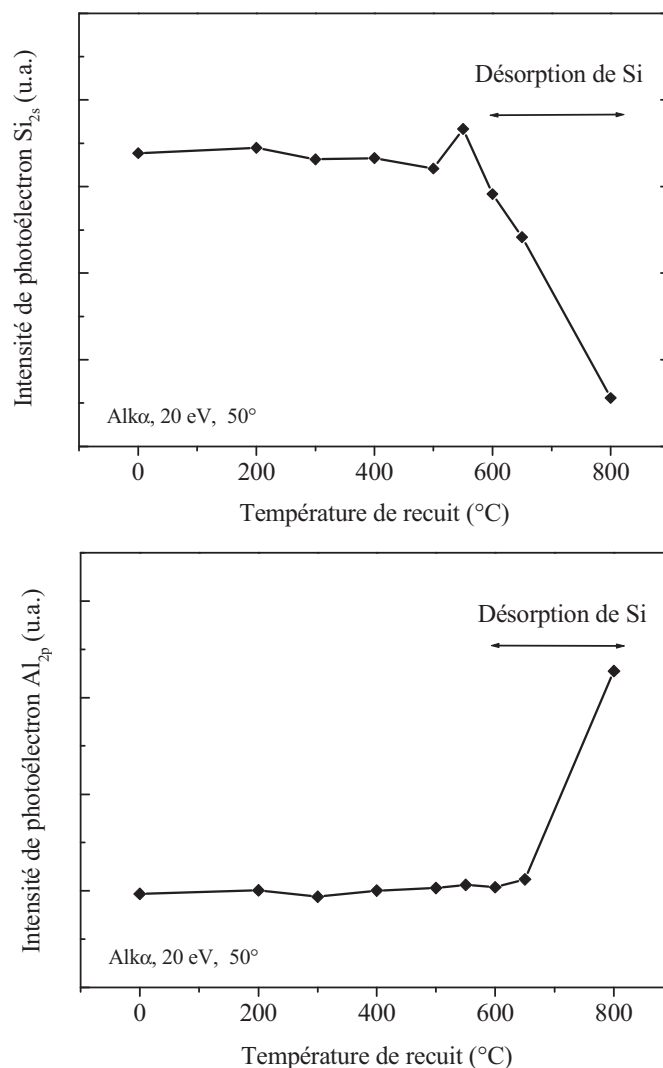


Figure IV.26 : Evolution de l'intensité des niveaux de cœur (a) Si_{2s} et (b) Al_{2p} en fonction de la température de recuit de 10 mc de Si déposées à TA.

IV.4.2.b. Analyse XPS d'un recuit à 550°C

Comme nous l'avons annoncé précédemment, le recuit à 550°C est à l'origine d'importantes modifications structurales à la surface, attestées par les diagrammes RHEED (figures IV.22 et 23) et les images AFM (figure IV.24). Qu'en est-il du point de vue chimique ? La figure IV.27 montre les spectres XPS des niveaux de cœur $\text{La}_{4p_{3/2}}$ (a), Al_{2p} (b), Si_{2s} (c) et O_{1s} (d), enregistrés en incidence rasante après recuit à 550°C du dépôt de 10 mc de Si. Les pics La_{4p} et Al_{2p} du substrat ne semblent pas être altérés par le recuit.

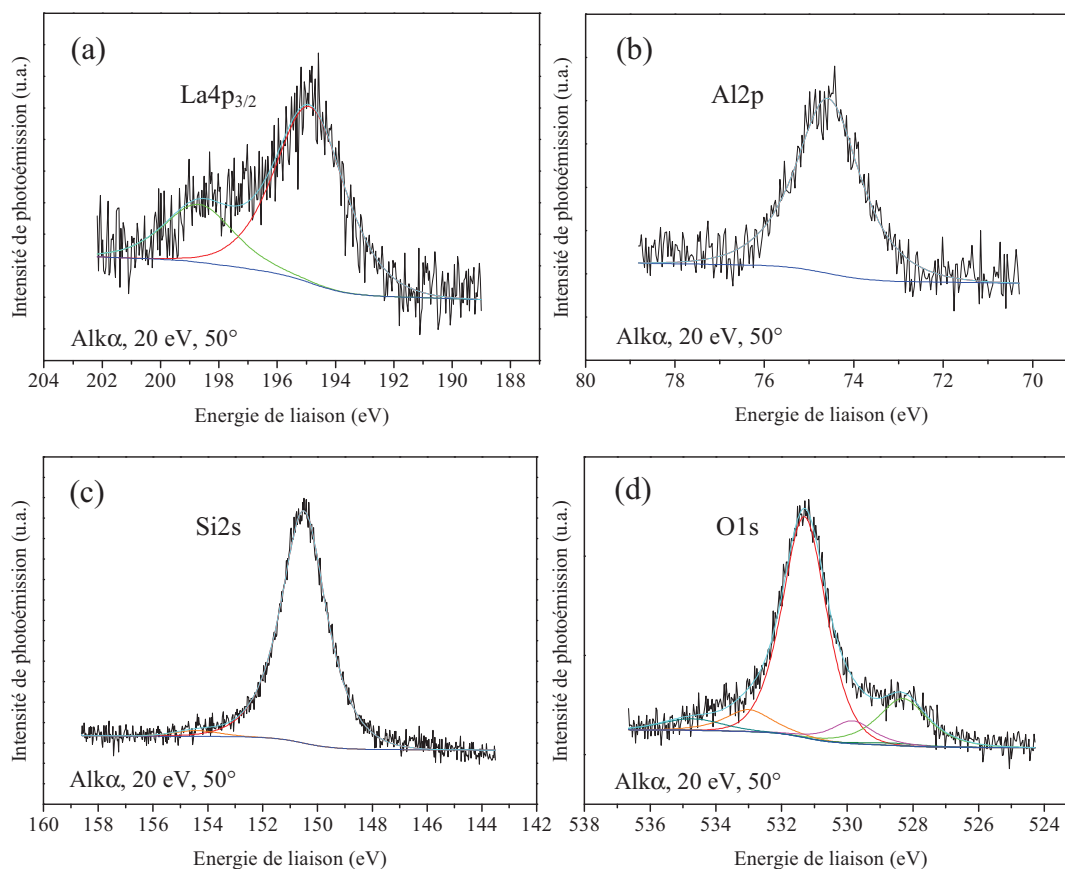


Figure IV.27 : Niveaux de cœur XPS (a) La4p, (b) Al2p, (c) Si2s et (d) O1s, enregistrés en incidence rasante ($\theta = 50^\circ$), après recuit à 550°C de 10 mc de Si déposé à TA.

En effet, aucune composante supplémentaire, par rapport à celles du substrat LAO(001) propre ou après le dépôt de Si à TA (figure IV.8)), n'est nécessaire pour les déconvoluer. La composante liée aux environnements Si-Si₄ est très largement majoritaire sur les spectres Si2s (figure IV.27.(c)), attestant de la pureté de la couche de Si à cette température. Le spectre Si2s laisse tout au plus apparaître une composante de très faible intensité (à la limite de la détection), située à 154.4 eV qui pourrait être attribuée à un oxyde de Si (paragraphe IV.2.2.c., figure IV.10.(b)). Par contre, le niveau O1s est assez fortement modifié. Alors qu'il reste symétrique suite au dépôt de 10 mc de Si à TA (figure IV.8.(a)), après recuit à 550°C la déconvolution fait apparaître 5 composantes situées à 534.5, 533.1, 531.3, 529.8 et 528.3 eV. La composante volumique à 531.3 eV due au substrat de LAO reste la plus intense. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe IV.2.2.c. (figure IV.10.(a)) consacré à l'oxydation de la couche amorphe de Si, les 2 composantes décalées vers les grandes

énergies de liaison sont attribuées respectivement à de la contamination de surface (534.5 eV) et à la formation de silice (533.1 eV). Compte tenu de l'intensité des composantes sur les niveaux Si2s et O1s, la quantité d'oxyde de Si est très faible.

Les composantes situées du côté des faibles énergies de liaison de la composante volumique du niveau O1s pourraient, quant à elles, être attribuées à la formation d'autres oxydes. Ainsi, la composante située à 528.3 eV pourrait correspondre à la position du pic dans l'alumine (Al_2O_3) comme l'ont reporté Turner et al. [Turner 90] alors que celle à 529.8 eV pourrait être attribuée à un composé à base de lanthane, laissé libre lors de la formation d' Al_2O_3 , tel que La_2O_3 . La position du pic O1s donnée par Uwamino et al. pour cet alliage (530.1 eV) est assez proche de celle que nous avons mesurée [Uwamino 84]. Ce type d'oxyde a été mis en évidence pour le système LAO sur Si par Shao et al. [Shao 05]. La formation de ces oxydes devrait aussi générer des composantes sur les niveaux de l'aluminium (Al2p) et du lanthane (La4p). Les déplacements chimiques attendus sur ces pics sont néanmoins assez faibles compte tenu des différences d'électronégativité.

La formation d'oxydes intermédiaires tels que AlO_x ($x < 1.5$), LaO_x ($x < 1.5$) ou plus complexes comme LaAlO_x ($x < 3$) pourraient expliquer l'absence de composantes sur les pics d'Al ou du La. Par conséquent, il n'est pas évident de trancher avec certitude sur la nature exacte des nouvelles composantes situées du côté des faibles énergies de liaison du pic O1s.

Pour déterminer si les alliages associés aux composantes de part et d'autre de la composante volumique du niveau O1s, sont localisés à la surface de la couche de Si ou à l'interface Si/LAO, nous comparons sur la figure IV.28 les spectres O1s enregistrés en incidences rasante et normale.

En incidence normale, alors que la composante due au substrat augmente logiquement (figure III.5.(c)), celles dues à la silice et à la contamination de surface (situées du côté des grandes énergies de liaison) diminuent en accord avec une contamination superficielle du Si suite, probablement, à un séjour prolongé de l'échantillon sous ultravide. Les 2 autres composantes (situées du côté des faibles énergies de liaison) semblent être d'intensités sensiblement égales pour les 2 angles d'analyse, voire même légèrement plus intenses en incidence normale tendant à prouver que les oxydes formés se situent à l'interface entre le substrat LAO et le dépôt de Si.

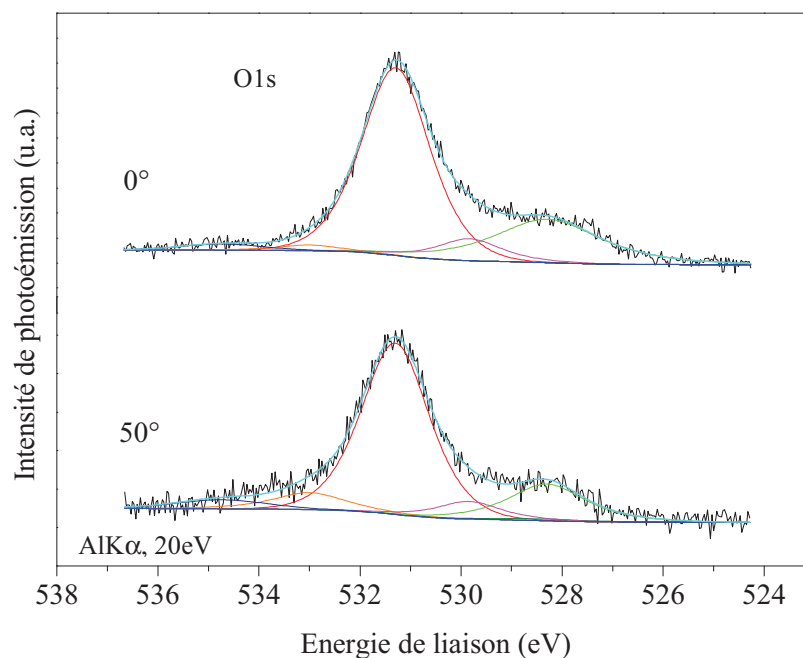


Figure IV.28 : Niveau de cœur XPS O1s enregistré après recuit à 550°C d'un dépôt de 10 nm de Si à TA en incidences normale ($\theta = 0^\circ$) et rasante ($\theta = 50^\circ$).

L'interface inverse de divers oxydes tels que LAO, La_2O_3 ou Al_2O_3 avec des substrats de Si(001) est bien connue pour être le siège de modifications chimiques, entraînant, dans ce cas, la formation de silicates ou d'oxydes [Lu 04*][Maria 01][Klein 99][Merckling 07]. Ces silicates sont identifiés par une composante intense sur les niveaux de cœur XPS du Si, décalée vers les grandes énergies de liaison (entre 2 à 3 eV) [Merckling 07][Shao 05] [Ling 05]. L'absence de cette composante sur nos spectres Si2s exclue donc la formation de ce type d'alliage à base de Si. D'autant plus que le LAO est bien connue pour être thermodynamiquement stable vis-à-vis du Si jusqu'à une température de l'ordre de 1000°C [Sivasubramani 05] [Gaillard 05][Xiang 06][Klenov 05].

Il semble donc que la cristallisation du Si (révélée par les diagrammes RHEED) entraîne la formation de sous-oxydes du type $(\text{La}_2\text{O}_3)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$, le Si ne participant pas à ces alliages. Néanmoins, compte tenu de l'intensité des composantes associées, la quantité d'oxyde est très faible. Ils sont nettement moins importants que ceux observés pour le système inverse, LAO sur Si(001) [Shao 05][Merckling 07].

IV.4.2.c. Analyse XPS d'un recuit à 800°C

Nous présentons sur la figure IV.29 les spectres des niveaux de cœur Si2s (a), O1s (b), La4p (c) et Al2p (d) enregistrés en incidence rasante après recuit à 800°C. Le pic Si2s (a) peut être déconvolué en 2 composantes dont l'intensité totale est légèrement inférieure à celle qui résulte d'un dépôt de 1 mc de Si à TA (figure IV.9.(a)). Ainsi, la quantité de Si résiduelle présente à la surface après recuit à cette température est probablement inférieure à 1 mc. La composante la plus intense est attribuée aux environnements Si-Si₄ tandis que celle décalée d'environ 2 eV vers les grandes énergies de liaison pourrait être attribuée à la formation de silicate qui n'affecte néanmoins qu'une faible quantité d'atomes de Si compte tenu du rapport d'intensité entre les 2 composantes. Le niveau Al2p (figure IV.29.(d)) n'est toujours pas affecté par le recuit (figure IV.29.(d)).

Alors que sur le substrat LAO(001) propre 2 composantes suffisent pour interpréter le spectre La4p (chapitre III, figure III.5), après recuit à 800°C la déconvolution (figure IV.29.(c)) fait apparaître une 3^{ème} composante de faible intensité décalée d'environ 2 eV vers les grandes énergies de liaison par rapport à la composante principale. Elle pourrait confirmer la formation d'un alliage de type silicate à base de La à l'interface en accord avec les résultats reportés par Lu et al. [Lu 04*]. On notera que les composantes attribuées au silicate sur les niveaux La4p et Si2s existaient peut-être déjà à 550°C mais étaient masquées par la prééminence des composantes plus intenses (surtout pour le pic Si2s).

La baisse de l'intensité de la composante volumique du pic O1s à 531.4 eV (figure IV.29.(b)) avait été attribuée à un appauvrissement du substrat en O induit par la désorption du Si sous la forme d'espèces Si-O. La disparition des composantes du côté des énergies de liaison plus élevées est due à la désorption de la contamination superficielle du Si. L'augmentation relative à 800°C de l'intensité des 2 composantes situées du côté des faibles énergies de liaison du niveau O1s attribuées aux oxydes Al₂O₃ (528.3 eV) et La₂O₃ (529.8 eV), ne traduit pas forcément une augmentation de la quantité de ces oxydes. En effet, puisque ces oxydes sont préalablement localisés à l'interface, leur intensité pouvait être atténuée par la couche de Si plus épaisse à 550°C.

Les informations déduites des spectres XPS apporte des éléments d'information sur la nature chimique des îlots observés sur l'image AFM suite au recuit à 800°C (figure IV.25) révélant la présence d'îlots dont le volume total est équivalent 8 mc de Si. Or à cette température la quantité de Si résiduelle est inférieure à 1 mc. Par conséquent, le Si ne

correspond qu'à une partie des îlots qui pourraient être les plus petits d'entre eux sur l'image AFM de la figure IV.25 (22 et 47 nm de diamètre) dont le volume correspond à l'équivalent de 1.6 mc de Si. Les sous-oxydes formés sont en quantité trop faible pour correspondre aux îlots les plus gros qui semblent par conséquent être dus à la déformation locale du substrat de LAO, induite par la désorption du Si. En d'autres endroits des zones planes persistent, déjà identifiées par la réapparition des tiges sur les diagrammes RHEED (figure IV.23.(d)). Une partie des taches sur les clichés RHEED pourrait ainsi rendre compte des îlots formés par la déformation du substrat.

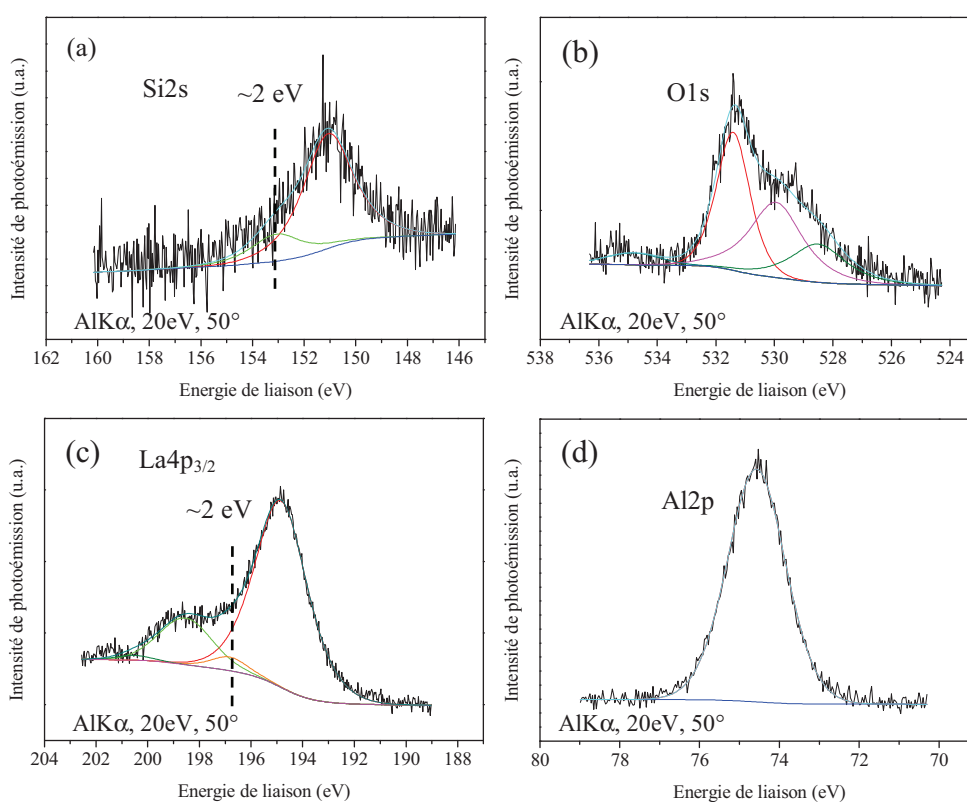


Figure IV.29 : Niveaux de cœur XPS (a) Si2s, (b) O1s, (c) La4p_{3/2} et (d) Al2p, enregistré en incidence rasante ($\theta = 50^\circ$), après recuit à 800°C de 10 mc de Si déposé à TA.

Pour résumer la situation, à 800°C une faible quantité de Si (<1mc) reste à la surface du LAO(001) dont une petite part participe à la formation d'un silicate avec le La. Des sous-oxydes (tels que La_2O_3 et Al_2O_3 ou plus complexes) sont aussi formés. La surface est très rugueuse, une partie des îlots correspond au Si résiduel tandis que la part la plus importante est due à la déformation irréversible du substrat. Ce processus de déformation est initié par la désorption du Si prédéposé à TA lors du recuit. En effet, ni la formation de silicate ou de

sous-oxydes, ni la déstabilisation du substrat n'ont été mis en évidence lors de dépôt de Si à haute température sur LAO(001) auquel cas l'interface est abrupte tant chimiquement que du point de vue cristallographique.

IV.4.3. Relation d'épitaxie du Si par RHEED et XPD

Afin de définir la relation d'épitaxie du Si nous reprenons dans la figure IV.30 les diagrammes RHEED, déjà présentés dans le paragraphe IV.4.1. (figures IV.22.(d) et IV.23.(b)), relatifs au recuit à 550°C de 10 nm de Si déposées sur LAO(001) à TA et enregistrés le long des azimuts $\langle 110 \rangle$ (a) et $\langle 100 \rangle$ (b). Dans ces diagrammes complexes dus à la superposition de plusieurs familles de taches, l'indexation de l'une d'elles permet d'identifier les plans (100) et (110) du Si. Par conséquent, la relation d'épitaxie du Si est la même que celle obtenue pour les dépôts à haute température (paragraphe IV.3.2.a), à savoir une rotation de 45° de la maille du Si par rapport à celle du LAO(001). Elle est encore la même pour le Si résiduel après un recuit à 800°C.

Les diagrammes RHEED sont aussi caractérisés par des taches satellites, surtout le long de l'azimut $\langle 110 \rangle$ (figure IV.30.(a)), absentes sur les clichés des dépôts à haute température. Elles révèlent la formation de nombreux défauts cristallographiques (macles, dislocations, défauts d'empilements, ...) dans la structure du Si. D'autres familles de taches sur les diagrammes à 550°C (figure IV.30.(b)) ou à 800°C (figure IV.23.(b)) sont associées à d'autres plans cristallographiques qui peuvent être reliées à d'autres relations d'épitaxie du Si ou au substrat déformé.

Les défauts cristallographiques pourraient être liés à la formation des sous oxydes, voire de silicate. Ainsi, l'insertion d'atomes plus gros tels que le La dans la structure de Si, même en faible quantité, peut générer des défauts (fautes d'empilement). Lors de la croissance de LAO sur Si(001) une cristallisation induite depuis l'interface par des cristallites de silicate (La-Si-O) a été observée en TEM par Merckling et al. [Merckling 07].

Vers 550°C, la persistance d'un fond diffus sur les clichés RHEED (figure IV.22) pourrait s'expliquer par le fait qu'une partie seulement du Si est cristallisé, une autre partie étant amorphe. La cristallisation ne peut se faire qu'à partir de l'interface.

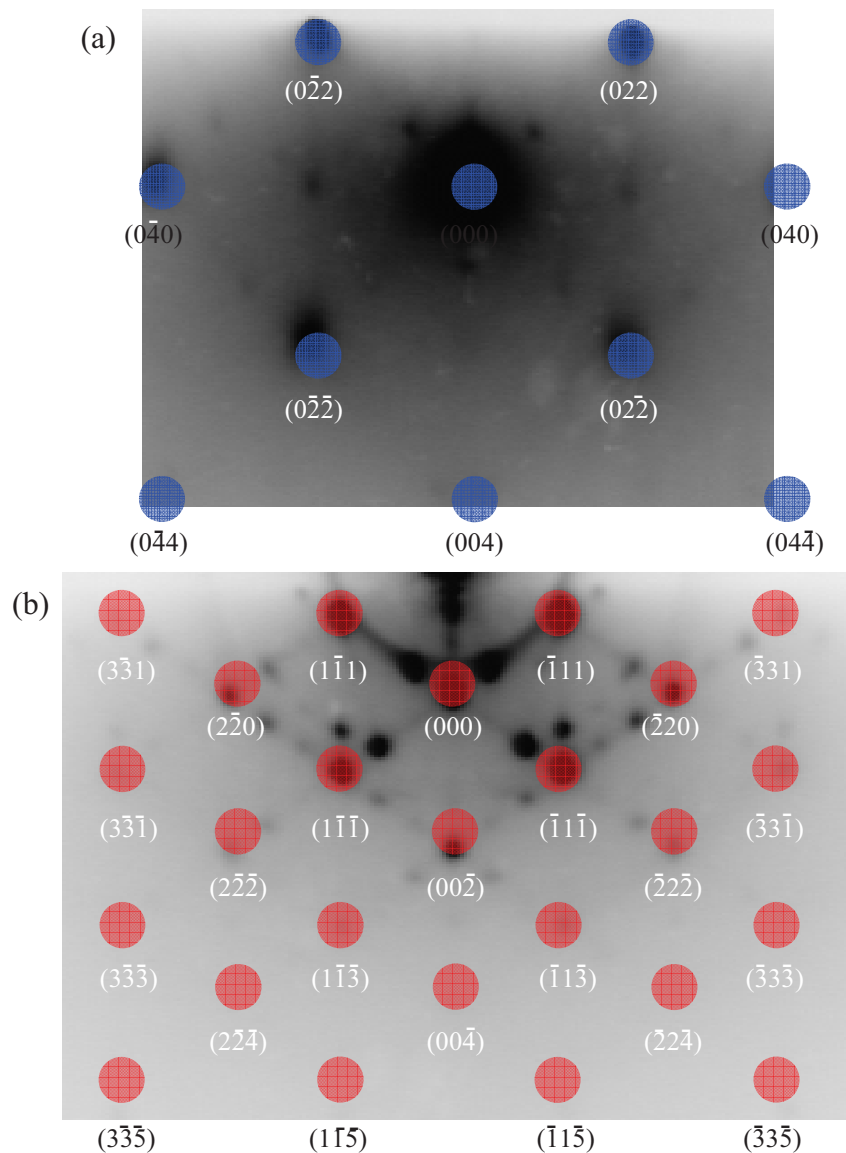


Figure IV.30 : Superposition des diagrammes RHEED enregistrés le long de l'azimut (a) $\langle 110 \rangle$ et (b) $\langle 100 \rangle$ après recuit à 550°C d'un dépôt de 10 mc de Si à TA sur $\text{LAO}(001)\text{-}c(2 \times 2)$ avec les diagrammes de diffraction théoriques du plan (a) $\text{Si}(100)$ (●) et (b) $\text{Si}(110)$ (●).

La figure IV.31 représentent les diagrammes XPD enregistrés à partir du niveau $\text{Si}2s$ après le dépôt de 10 mc de Si à TA (a) suivi d'un recuit à 500°C (b) et 700°C (c). L'absence de modulation sur ces courbes XPD peut être imputée aux nombreux défauts cristallographiques dans les parties cristallines. Le fait qu'une partie du Si reste amorphe à ces températures ou que d'autres relations d'épitaxie du Si coexistent peut aussi l'expliquer.

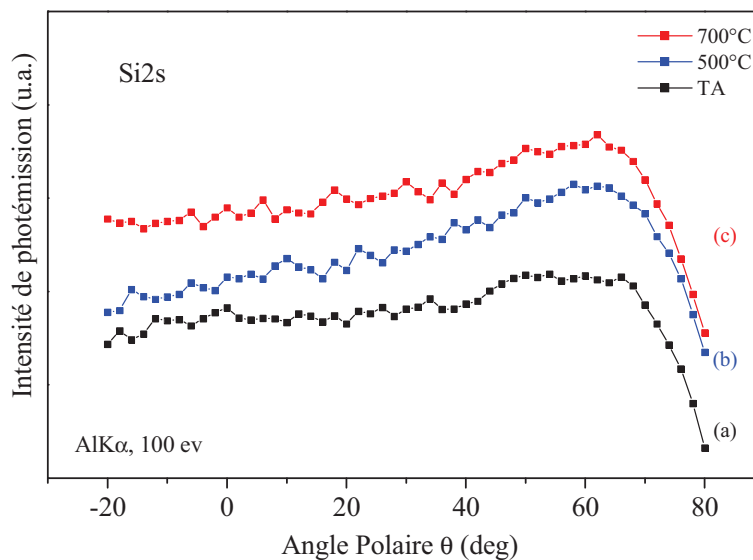


Figure IV.31 : Evolution du profil XPD du niveau de cœur Si2s, enregistré dans le plan LAO(100), en fonction de la température de recuit d'un dépôt de 10 mc de Si à TA : (a) à TA, (b) à 500°C et (c) à 700°C.

IV.4.4. Conclusion

Le recuit d'un dépôt de 10 mc de Si, amorphe et homogène à TA, conduit à des transformations qui s'avèrent néfastes pour le substrat. Un début de cristallisation s'opère vers 550°C accompagné d'un changement de morphologie. Une relation d'épitaxie privilégiée du Si, la même que pour les dépôts à haute température, est identifiée mais les structures contiennent beaucoup de défauts cristallographiques (fautes d'empilement, ...). Des sous-oxydes $((\text{La}_2\text{O}_3)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x})$ ou LaAlO_x sont localisés à l'interface, certes en quantité nettement inférieure à celle à l'interface LAO/Si inverse. La formation de silicates (à la limite de la détection XPS) est aussi envisagée. Le résultat le plus spectaculaire est incontestablement la déformation irréversible du substrat LAO(001) induite par la désorption du Si à 800°C. Ces transformations n'ont pas été observées lors du dépôt de Si à haute température qui, au contraire, préserve la planéité du substrat. Par conséquent, le process pour l'épitaxie du Si sur LAO(001) qui consiste à le déposer à température ambiante et à procéder à des recuits, à priori de recristallisation, est à proscrire compte tenu des effets collatéraux destructeurs pour le substrat.

Conclusion

Ce chapitre est consacré à l'épitaxie du Si par MBE sur des surfaces $\text{LAO}(001)\text{-c}(2\times 2)$. En guise de préambule, nous avons exposé les problèmes "techniques" liés à l'analyse par XPS de ce système, reliés à l'effet de charge se produisant sur des substrats isolants. Ils se traduisent par un déplacement d'ensemble des pics vers les grandes énergies de liaison sans toutefois affecter leur position relative. Ce déplacement est partiellement compensé par un dépôt de Si.

Concernant le dépôt de Si, à température ambiante il recouvre uniformément la surface préservant la morphologie initiale du substrat, mais est forcément amorphe. Le mode de croissance du dépôt de Si à haute température ($>600^\circ\text{C}$) suit le mode de type Volmer Weber, prévu par les critères thermodynamiques, et caractérisé par la formation immédiate d'îlots de dimensions nanométriques. Une étude plus détaillée a été menée à 700°C . Les îlots de Si pur s'adaptent sur le substrat via une relation d'épitaxie unique (identifiée par RHEED, XPD et TEM à haute résolution) caractérisée par une rotation de 45° de la maille autour de l'axe $[001]$, le misfit théorique n'étant que de $+1.36\%$ dans cette configuration. Les îlots isolés semblent relaxés et exempts de défauts. Contrairement à l'interface LAO/Si inverse, l'interface est abrupte tant du point de vue chimique (pas de silicate ou de silice) que cristallographique (interface plane). Le Si désorbe suite à un recuit à plus haute température ($\sim 900^\circ\text{C}$) auquel cas la substrat initial est restauré, notamment sa planéité.

Une solution alternative a été tenté pour épitaxier le Si. Elle consiste à recuire un dépôt amorphe de Si réalisé à TA, en espérant un gain en température de cristallisation ou un changement de morphologie de surface (couche 2D de Si) qui pourrait aussi avoir des applications intéressantes. Un processus de cristallisation s'enclenche à partir de 550°C mais la relation d'épitaxie n'est pas unique, même si l'une d'elle est majoritaire, la même que celle constatée pour les dépôts à haute température. Mais contrairement aux dépôts réalisés directement à 700°C , des réactions chimiques se produisent à l'interface entraînant la formation de sous-oxydes, voire de silicates de La (observés pour le recuit à 800°C), susceptibles d'être à l'origine des nombreux défauts cristallins dans le Si. Le fait le plus marquant est la déformation du substrat LAO vers 800°C , température pour laquelle peu de Si reste à la surface ($< 1 \text{ mc}$). La surface est caractérisée par de nombreux îlots de plusieurs dizaines de nm de hauteur les rendant inutilisables. Cette déformation ne se produit pas pour

des dépôts de Si réalisés à haute température, ni pour un simple recuit du substrat propre dans la même gamme de température.

La seule solution pour avoir une bonne qualité d'épitaxie du Si sur le substrat pérovskite LAO(001) consiste à déposer à haute température. Dans ces conditions, le mode de croissance de type Volmer-Weber engendre des îlots dont les dimensions, dans le domaine nanométrique, dépendent de la quantité de Si. Leur taille est compatible avec une utilisation en aval pour la réalisation de mémoires volatiles, à condition de maîtriser l'encapsulation par du LAO.

Chapitre V

Croissance de germanium sur des substrats de $\text{LaAlO}_3(001)$

Introduction

La réalisation d'hétérostructures de type "Oxyde/SC/Oxyde/Si(001)" est indispensable pour le développement de nouveaux dispositifs tels que des mémoires non volatiles [Fujikota 01][Schroeder 07]. A l'instar du Si, le Ge est un autre semiconducteur pouvant permettre la réalisation de telles hétéro-structures avec la nécessité d'étudier la qualité de chaque interface et le mode de croissance associé.

La structure cristalline du germanium est identique à celle du silicium, c'est-à-dire de type diamant. Son paramètre de maille a_{Ge} est de 5.658 Å. Comme pour le Si, l'épitaxie "cube sur cube" du Ge sur les substrats de LAO(001) ($a_{\text{LAO}} = 3.788$ Å) est défavorable dû à un fort désaccord de paramètres de mailles entre ces 2 matériaux (49.36 %). Cependant, une rotation de 45° de la maille de Ge par rapport à celle du substrat permet de réduire le désaccord paramétrique à +5.6 %. Cette minimisation pourrait offrir la possibilité d'une épitaxie du Ge sur le substrat de LAO(001), sous contrainte compressive.

Dans ce chapitre nous présentons les résultats sur le dépôt de Ge sur LAO(001)-c(2x2). Le dépôt de Ge à été réalisé dans les mêmes conditions expérimentales (vitesse de croissance, pression, température, ...) que celles suivies dans le cas du Si (chapitres II et IV). Très peu d'études existent concernant le dépôt de Ge sur LAO(001). Elles se cantonnent à l'étude de la cristallisation de clusters de Ge dans une matrice amorphe de LAO et à leur influence sur les propriétés électriques [Ho 03][Lu 05][Choi 08] ou évoque la croissance de Ge sur un autre oxyde high-k [Largeau 08]. A notre connaissance, nous réalisons la première sur la croissance de Ge sur ce type de substrat par MBE. Le but est de mettre en évidence une fenêtre thermodynamique favorable à l'épitaxie du Ge/LAO.

Ce chapitre comporte 2 parties. La première est consacrée au dépôt de Ge sur LAO(001)-c(2x2) à température ambiante suivie d'une série de recuits isochrones jusqu'à la désorption complète de Ge (900°C). Dans la deuxième partie, nous allons étudier le dépôt Ge/LAO(001) à haute température (600°C). Cette étude consiste à faire croître en épitaxie le semiconducteur (Ge) sur ce substrat isolant, afin de voir quelle est la relation d'épitaxie du Ge sur ce substrat isolant.

V.1. Dépôt de Ge sur $\text{LaAlO}_3(001)$ à température ambiante

V.1.1. Analyses par RHEED et AFM

Sur la surface propre de $\text{LAO}(001)$ reconstruite $c(2 \times 2)$, nous avons réalisé un dépôt de 10 mc de Ge à température ambiante (TA). La figure V.1 représente l'évolution du diagramme RHEED le long de l'azimut $\langle 110 \rangle$ en fonction de la quantité de Ge déposée. Pour un meilleur suivi de l'évolution de la surface en fonction de la température de recuit, nous avons tout d'abord enregistré le cliché RHEED (figure V.1(a)) caractéristique de la reconstruction $c(2 \times 2)$ de départ. Il est analogue à celui déjà présenté dans le chapitre III (figure III.6.(e)) où la présence de tiges fractionnaires (croix noires) atteste bien de la présence de cette reconstruction de surface.

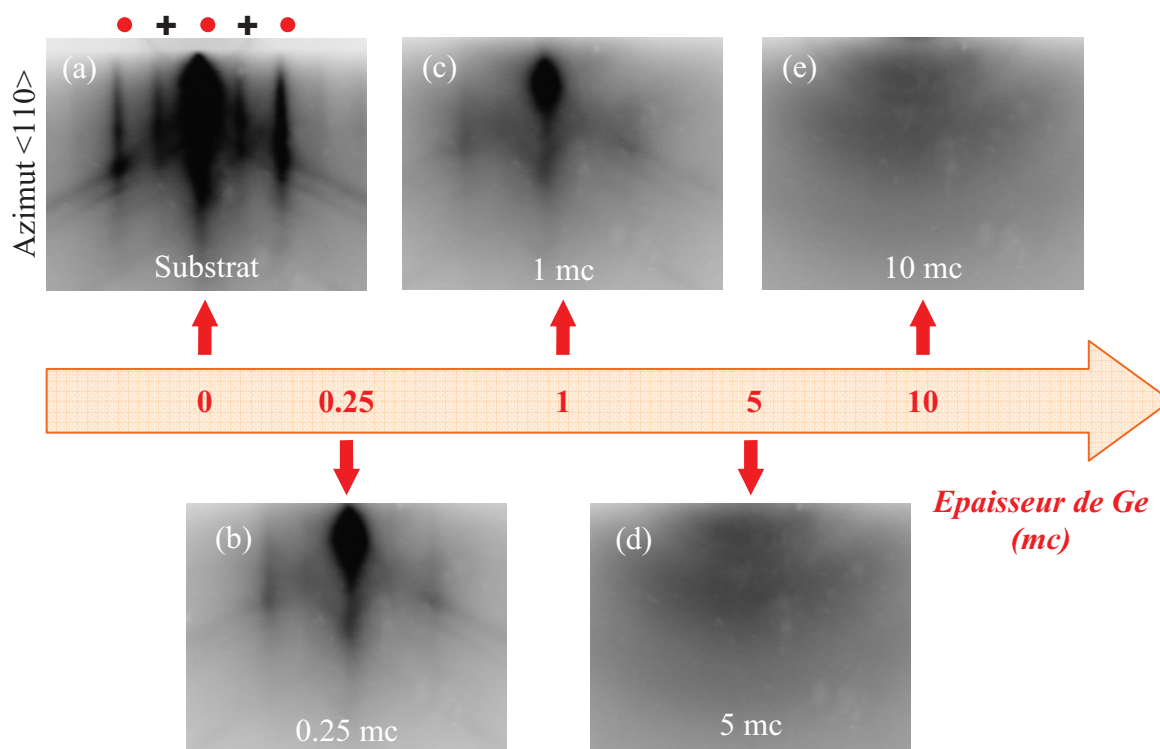


Figure V.1 : Evolution du diagramme RHEED du substrat $\text{LAO}(001)$ le long de l'azimut $\langle 110 \rangle$ en fonction de la quantité de Ge déposée à TA. (a) 0 mc, (b) 0.25 mc, (c) 1mc, (d) 5 mc et (e) 10 mc.

L'intensité des tiges entières (1×1) (cercles rouges) et fractionnaires $c(2 \times 2)$ relatives au substrat (figure V.1.(a)), est fortement atténuée dès le dépôt de 0.25 mc (figure V.1.(b)). Le cliché de diffraction continue à devenir de plus en plus diffus avec l'augmentation de l'épaisseur de Ge déposée. Les tiges correspondant à la reconstruction $c(2 \times 2)$ ne sont déjà plus visibles pour une épaisseur de 1 mc (figure V.1.(c)) et s'accompagne d'une forte

atténuation de l'intensité des tiges entières. Pour des épaisseurs supérieures à 5 mc, seul un fond diffus persiste (figure V.1.d) et (e)), caractéristique d'une couche amorphe. L'absence de tiges liées au substrat pour ces quantités de Ge semble indiquer que la surface du LAO est uniformément recouverte.

Afin de vérifier ce dernier point, nous avons analysé en AFM (figure V.2.(a)) le dépôt de 10 mc de Ge sur LAO(001)-c(2x2) à TA. L'image obtenue révèle la présence de terrasses régulières dont la largeur moyenne, approximativement de 120 nm (figure V.2.(b)), et la hauteur (~ 0.4 nm) sont proches de la surface avant dépôt. La surface du Ge est légèrement moins rugueuse puisque le RMS est de 0.14 nm alors qu'il est de 0.18 nm sur le LAO(001) propre. La couche de Ge semble donc épouser la forme de la surface du LAO initiale à la manière du Si (figure IV.4).

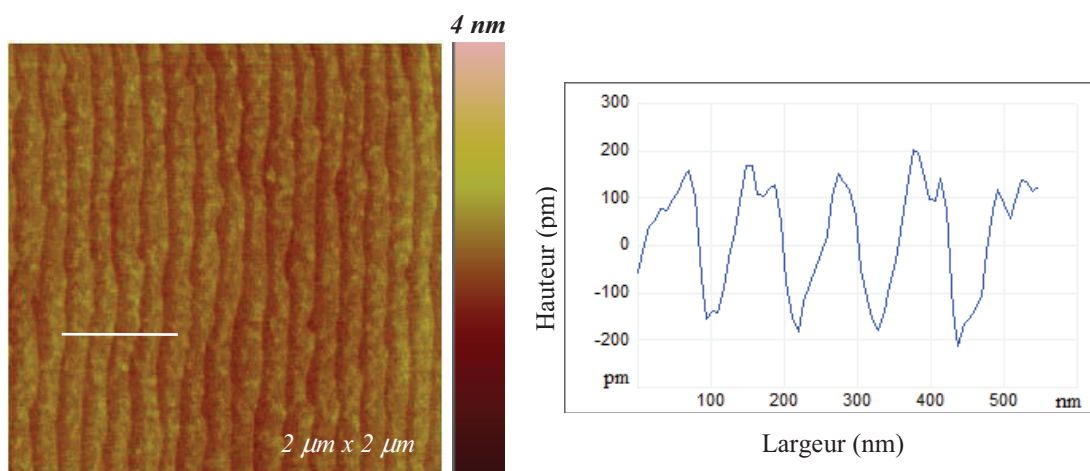


Figure V.2 : (a) Image AFM ($2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$) de la surface de LAO(001) après un dépôt de 10 mc de Ge à TA, (b) profil de hauteur de la surface présentée en (a).

L'image AFM est en accord avec les observations RHEED de la figure V.1 et montre que le Ge recouvre uniformément la surface du LAO à TA, indiquant une croissance 2D. Ce mode, comme pour le Si lorsqu'il est déposé à TA, n'est pas conforme aux prédictions thermodynamiques qui prévoient une mise en îlots immédiate. En effet, l'énergie de surface du Ge(001) (1.83 J.m^{-2}) [Jaccodine 63] est supérieure à celle du substrat LAO(001) terminé par un plan LaO (1.37 J.m^{-2}) [Jacobs 97]. La mobilité de surface des adatoms de Ge, même si elle est supérieure à celle du Si, est trop faible à cette température pour y satisfaire. Elle est néanmoins suffisante pour maintenir l'abrupticité des terrasses et conserver ainsi parfaitement la morphologie du substrat de départ.

V.1.2. Analyses par XPS de la couche amorphe de Ge

Afin de pouvoir caractériser l'environnement chimique du Ge déposé et la qualité de l'interface Ge/LAO, des analyses XPS ont été réalisées. La figure V.3 présente des spectres généraux, enregistrés en incidence normale à la surface, relatifs au substrat LAO(001) propre (a) et au dépôt de 10 mc de Ge réalisé à TA (b).

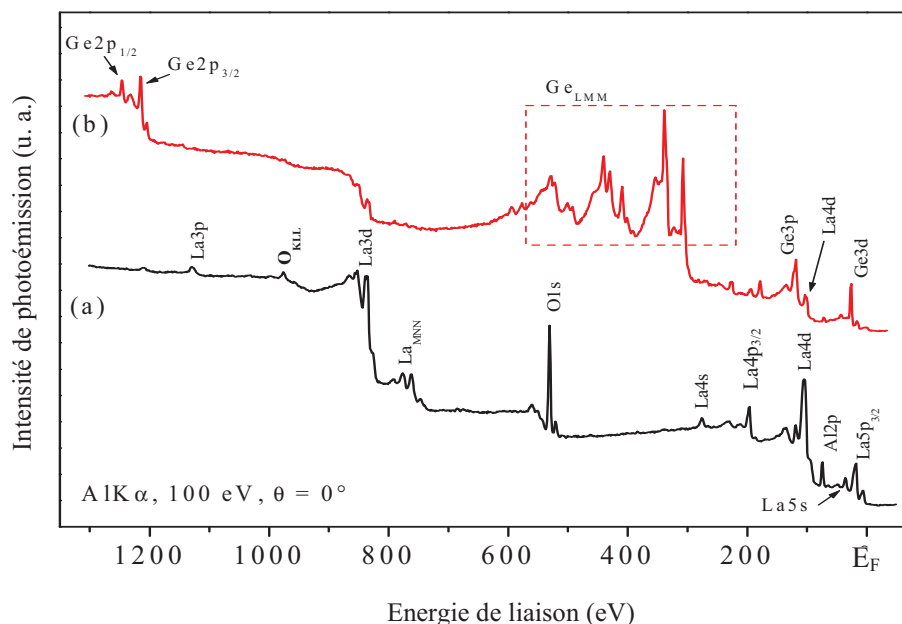


Figure IV.3 : Spectres généraux d'un substrat LAO(001) avant (a) et après (b) dépôt de 10 mc de Ge à TA

Sur le spectre (a) on retrouve les pics caractéristiques des différents éléments constituant le substrat LAO. Sur le spectre (b) on observe, après le dépôt de 10 mc de Ge sur LAO(001) à TA, une atténuation de l'intensité des pics issus du substrat. Cette diminution résulte de la présence d'une couche bidimensionnelle de Ge qui écranterait ainsi les photoélectrons des niveaux de cœur du substrat. En revanche, les niveaux liés à la présence de Ge ($\text{Ge}3d$, $\text{Ge}3p$, $\text{Ge}2p_{3/2}$ et $\text{Ge}2p_{1/2}$) ainsi que les pics Auger (Ge_{LMM}) sont eux clairement visibles. La multiplicité des niveaux de cœur apparaissant sur le spectre général (b) de la figure V.3 accroît encore davantage leurs risques de recouvrement que dans les cas du dépôt de Si sur LAO (chapitre IV). Notamment, le pic $\text{O}1s$ a été systématiquement analysé avec la raie MgK_α puisque avec la raie AlK_α il se superpose avec une structure Auger liée au Ge.

La figure V.4 présente les spectres $\text{Ge}2p_{3/2}$ (a) et $\text{Ge}3d$ (b) enregistrés en incidence normale (courbes noires) et en incidence rasante (courbes rouges).

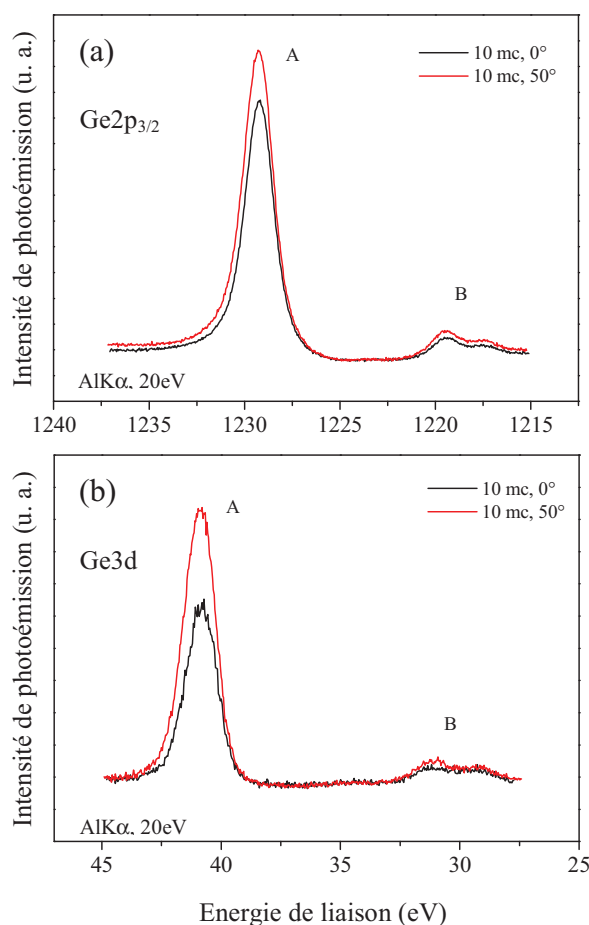


Figure IV.4 : Spectres XPS $\text{Ge}2p_{3/2}$ (a) et $\text{Ge}3d$ (b) enregistrés en incidences normale (courbe noire) et rasante (courbe rouge) après un dépôt de 10 mc de Ge/LAO(001) à TA.

On note, une faible fluctuation de la position des pics entre les 2 angles d'incidence qu'on peut attribuer à une légère modification de l'effet de charge à la surface. Comme ce dernier est sensiblement plus important en incidence rasante, les pics sont décalés vers les grandes énergies de liaison (~ 0.2 eV). Les niveaux $\text{Ge}2p_{3/2}$ et $\text{Ge}3d$ présentent 2 structures séparées d'un peu plus de 10 eV : un pic intense (noté A) et une structure doublet (notée B) du côté des énergies de liaison plus faibles. Le pic A le plus intense est relatif au Ge déposé sur LAO. La forme symétrique et la largeur à mi-hauteur de ce pic sont en accord avec un environnement chimique unique de type Ge-Ge_4 . Il subit un décalage vers les grandes énergies de liaison suite à l'effet de charge (engendré par le processus de photoémission) existant sur la surface isolante de LAO. La structure doublet B située du côté des faibles

énergies de liaison (figure V.4.(a, b)) est une combinaison de 2 pics (notés B_1 et B_2) comme le montre la déconvolution présentée sur la figure V.5 pour le niveau $\text{Ge}2p_{3/2}$.

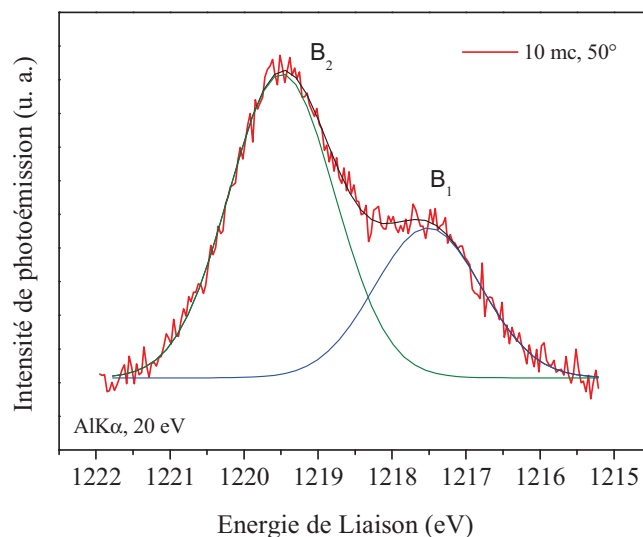


Figure V.5 : Déconvolution des pics relatifs aux niveaux de cœur $\text{Ge}2p_{3/2}$ et à la réplique $\text{AlK}\alpha_{3,4}$ du $\text{Ge}2p_{3/2}$ après un dépôt de 10 mc de $\text{Ge}/\text{LAO}(001)$ à TA.

Le plus intense des 2 (B_2) n'est autre que la réplique du niveau $\text{Ge}2p_{3/2}$ précédent dont les électrons sont excités par la raie satellite $\text{AlK}\alpha_{3,4}$ ayant une énergie cinétique de photons supérieure de 9.5 eV par rapport à ceux de la raie $\text{AlK}\alpha_{1,2}$. Le pic de plus faible intensité (B_1) est relatif aux électrons du niveau $\text{Ge}2p_{3/2}$ provenant du Ge déposé sur le porte échantillon en Mo (conducteur), excités par la raie $\text{AlK}\alpha_{1,2}$. La position de ce pic est fixe, car il ne subit pas l'effet de charge, à une énergie de liaison de 1217.2 eV correspondant aux environnements chimiques Ge-Ge_4 [nist]. Les mêmes observations et conclusions peuvent être tirées sur la structure doublet du côté des faibles énergies du spectre $\text{Ge}3d$ (figure IV.4.(b)).

On constate que l'effet de charge est encore plus important dans le cas du Ge, avec des déplacements de 12 eV, qu'il ne l'était pour le Si (2.7 eV) pour une épaisseur équivalente de 10 mc. Alors que le dépôt de Si compense partiellement l'effet de charge, dans le cas du Ge, cela semble être le contraire.

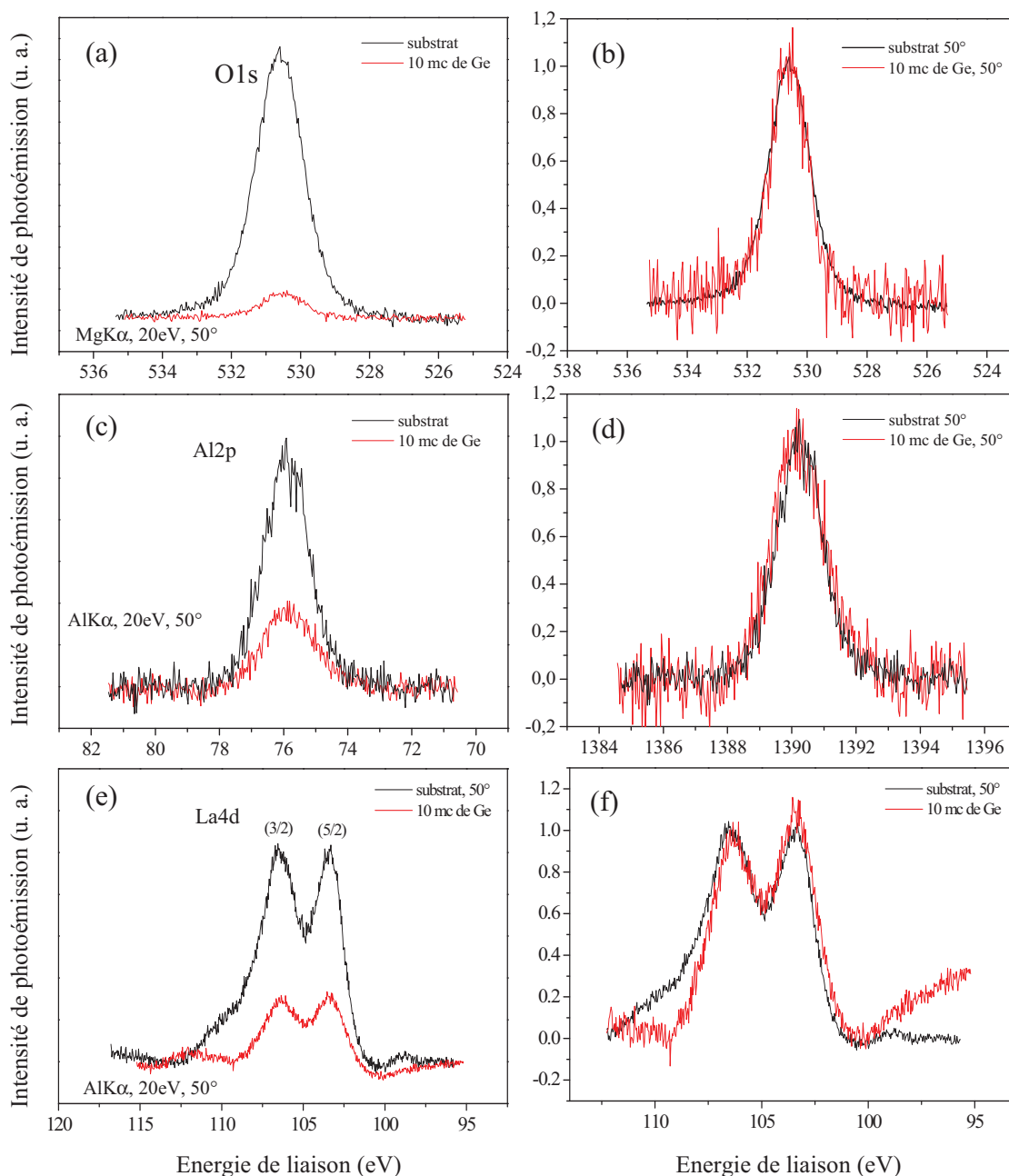


Figure V.6 : Spectres XPS O1s (a), Al2p (c) et La4d (e) mesurés sur un substrat propre (noir) et après dépôt de 10 mc de Ge à TA (rouge). Les mêmes spectres normalisés sont présentés respectivement sur les figures (b), (d) et (f).

Comme le Ge couvre uniformément la surface, l'intensité des pics $\text{Ge}2p_{3/2}$ et $\text{Ge}3d$ (figure V.4) en incidence rasante est plus importante que celle en normale, en accord avec les observations déduites des mesures RHEED (figure V.1) et AFM (figure V.2). Afin de vérifier l'abrupticité chimique de l'interface Ge/LAO (qui est déjà suggérée par les niveaux $\text{Ge}2p_{3/2}$ et $\text{Ge}3d$ caractérisés par un environnement chimique unique), nous examinons l'évolution des composantes volumiques du substrat. La figure V.6 représente les spectres

O1s (a), Al2p (c) et La4d (e) avant (courbes noires) et après (courbes rouges) le dépôt de 10 mc de Ge à TA. Suite au dépôt de Ge, une forte diminution en intensité est observée sur l'ensemble des pics, en accord avec un recouvrement homogène de la surface de LAO. Néanmoins, la normalisation des spectres O1s (b), Al2p (d) et La4d (f) de la figure V.6 montre que leur largeur à mi-hauteur est conservée après le dépôt de Ge. Autrement dit, aucune modification de l'environnement chimique des éléments du substrat n'est à signaler, excluant ainsi la formation d'alliage.

En résumé, pour le dépôt de 10 mc Ge à TA les diagrammes RHEED révèlent que la couche est amorphe, le recouvrement étant homogène (AFM). L'effet de charge est augmenté par rapport à l'analyse du substrat propre lors de l'examen par photoémission. Les spectres XPS confirment que le Ge est pur et que l'interface Ge/LAO est abrupte tant du point de vue chimique que probablement morphologique. Ces informations sont similaires à celles observées dans le cas du Si déposé à TA sur LAO(001) (chapitre IV).

V.2. Recuit du dépôt de 10 mc de Ge déposé à TA

Comme dans le cas du Si (chapitre IV), la couche bidimensionnelle amorphe de Ge, obtenue après le dépôt de 10 mc à TA, a subi différents cycles de recuits isochrones (30 minutes) à des températures croissantes allant de la TA à 900°C afin de tenter de cristalliser la couche. Après chaque recuit, l'échantillon a été analysé, en diffraction d'électrons (RHEED, LEED) et en photoémission (XPS et XPD). Certaines situations ont été examinées par AFM.

V.2.1. Analyses par RHEED et AFM

En partant du cliché RHEED (azimut $\langle 110 \rangle$) structuré et caractéristique de la surface reconstruite LAO(001)-c(2x2) (figure V.7.(a)), le diagramme diffus obtenu pour 10 mc de Ge à TA (figure V.7.(b)) atteste de l'état amorphe du dépôt. Après un recuit à 400°C (figure V.7.(c)), on constate l'apparition d'un diagramme d'anneaux (ou de Debye-Scherrer) correspondant à une cristallisation partielle du Ge sous forme polycristalline ou en îlots aléatoirement orientés. Le recuit à 500°C (figure V.7.(d)) renforce ce diagramme d'anneaux attestant d'une augmentation de la taille (voire du nombre) de ces îlots. Parallèlement apparaissent également des spots sur le cliché RHEED à 500°C montrant une orientation préférentielle d'un certain nombre d'îlots au niveau de la surface. Le diagramme RHEED obtenu pour le recuit à 550°C (figure V.7.(e)) avec davantage de taches visibles nous

renseigne sur cette orientation préférentielle des îlots de Ge. La distribution des spots est caractéristique de plans (100) perpendiculaires à la surface.

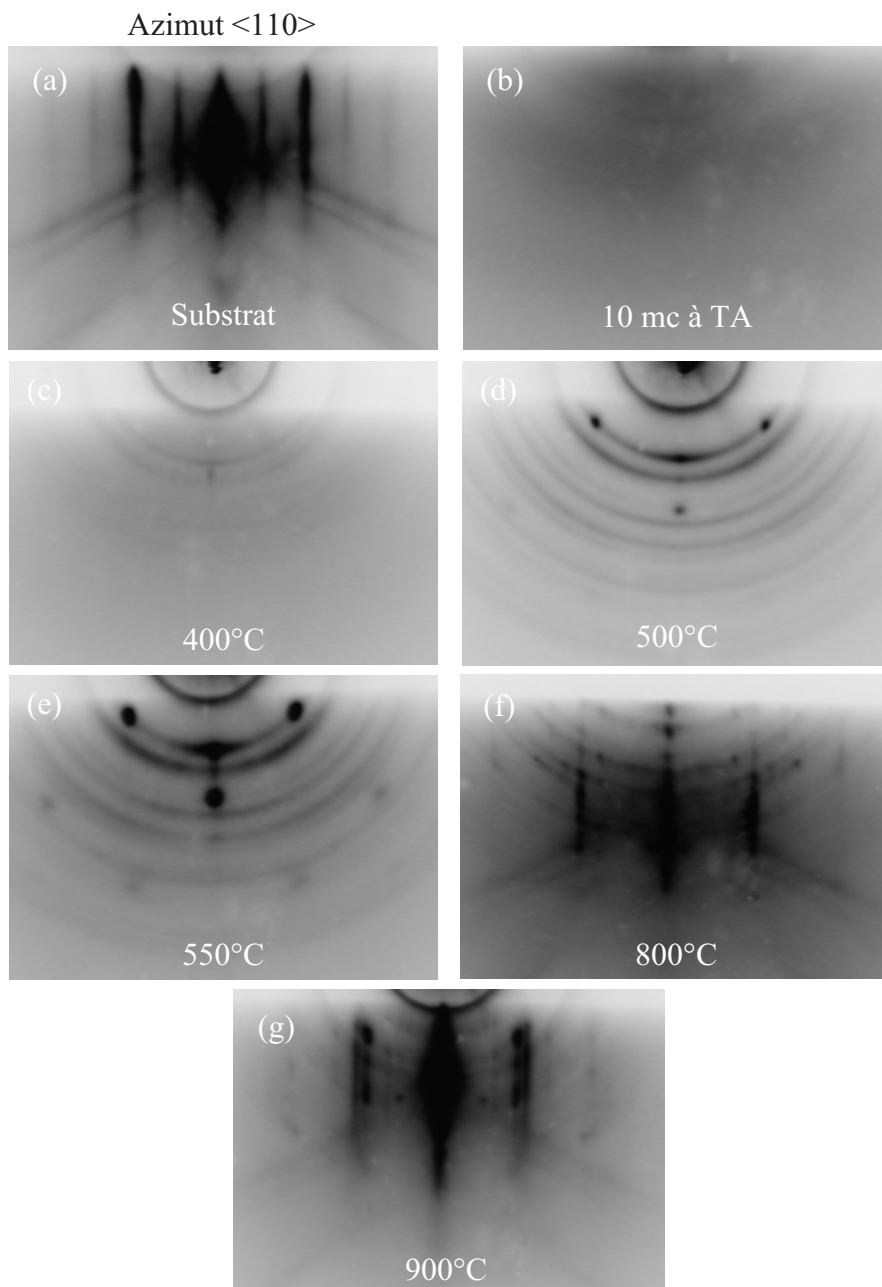


Figure V.7 Evolution du diagramme de diffraction RHEED le long de l'azimut $\langle 110 \rangle$, au cours du recuit de 10 mc de Ge/LAO(001) : en (a) substrat LAO-c(2x2), (b) 10 mc de Ge à TA, (c) 400°C, (d) 500°C, (e) 550°C, (f) 800°C et (g) 900°C.

Comme les clichés RHEED de la figure V.7 ont été enregistrés le long de l'azimut $\langle 110 \rangle$ nous pouvons dire, qu'à l'instar du Si, la maille du Ge est tournée de 45° par rapport

à celle du LAO(001). Comme le Ge adopte sa propre structure cristallographique de type diamant, la densité atomique du plan de Ge en regard du substrat est celle du Ge(001) (6.24×10^{14} at/cm²), c'est-à-dire un peu moins de la moitié (0.45) de celle du substrat LAO(001) qui est de 1.39×10^{15} at/cm². Ainsi, l'épaisseur initiale de 10 mc de Ge calculée par rapport au substrat LAO(001), correspond en réalité à une épaisseur de ~30 nm. Même si l'écart de paramètre de maille est conséquent entre le Ge et le substrat de LAO (~5.6 %), il n'empêche pas nombre d'îlots d'être en épitaxie avec le substrat même si d'autres restent encore orientés aléatoirement au niveau de la surface (persistance d'anneaux). Les îlots semblent relaxés d'après la mesure de la distance entre les taches. Par la suite, pour des températures de recuit supérieures à 800°C (figures V.7.(f,g)) l'intensité des spots et des anneaux de diffraction, relatifs aux îlots présents à la surface, s'estompe progressivement. A ces températures, réapparaissent les tiges entières de diffraction qui traduisent le retour à une morphologie plane. Ces tiges attestent de la désorption de la majeure partie du Ge initialement déposé comme le confirme l'analyse XPS.

Le substrat LAO(001) semble nettement moins affecté par le processus de recuit que dans le cas du Si où nous avons mis en évidence sa déstabilisation (chapitre IV). Néanmoins, la persistance d'anneaux et de taches de très faibles intensités sur les diagrammes RHEED à 900°C (figure V.7.(g)), pourraient traduire la présence de traces de Ge.

Afin d'avoir une vision dans l'espace réel des transformations morphologiques suggérées précédemment dans l'espace réciproque par la technique RHEED, nous avons investigué par AFM (figure V.8) les 2 principales étapes de cette évolution du dépôt de Ge, à savoir pour les températures de recuit à 550 et 900°C.

Après le recuit à 550°C l'image AFM (figure V.8.(a)) confirme l'apparition des spots et des anneaux RHEED de la (figure V.7.(e)). Elle révèle une forte densité d'îlots de l'ordre de 3.3×10^{10} îlots/cm². La figure IV.8 présente les histogrammes de répartition en diamètres (a') et en hauteurs (a'') des îlots. Le premier indique une dispersion des valeurs entre 35 et 100 nm, tandis que le deuxième montre une répartition trimodale (7, 17 et 30 nm).

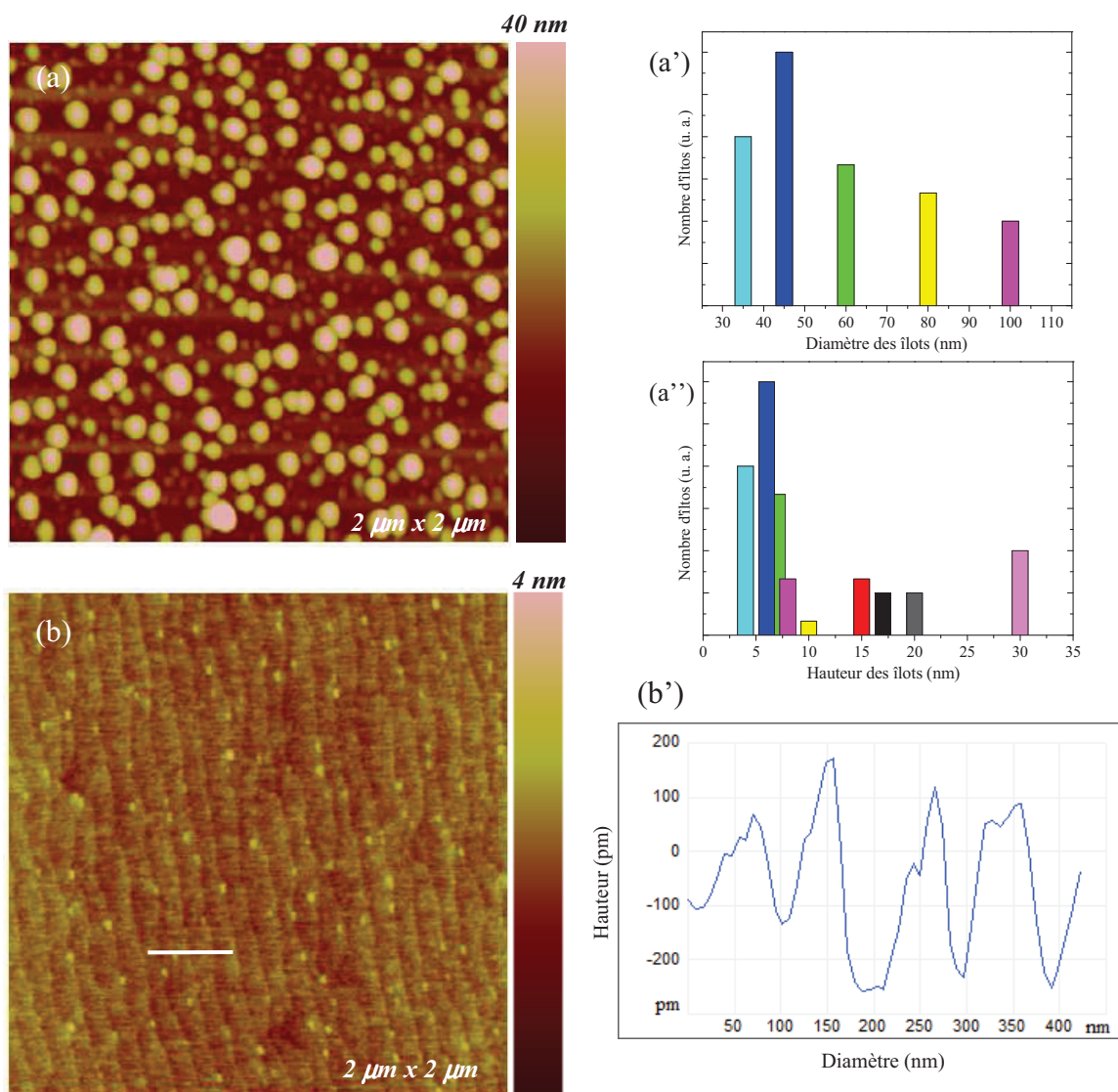


Figure V.8: (a) Image AFM ($2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$) du dépôt de 10 mc de Ge à TA recuit jusqu'à 550°C et son histogramme des diamètres en (a') et des hauteurs en (a''); (b) Image AFM ($2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$) après recuit à 900°C , (b') le profil de la surface correspondante.

L'évolution morphologique de la surface entre 550°C et 900°C (figure V.8.(b)) confirme également les tendances prévues par la diffraction d'électrons, à savoir une disparition des îlots présents à la surface et un retour progressif à une surface plane caractérisée par le diagramme RHEED (1x1) après recuit à 900°C . Seules subsistent de très petites structures de faible densité, essentiellement localisées en bord de marche. Elles pourraient correspondre à des îlots de Ge de faible taille révélés par les anneaux de très faibles intensité sur les diagrammes RHEED (figure V.7.(g)). Les dimensions de ces terrasses sont très voisines de celles existant sur un substrat propre (hauteur $\sim 0.4 \text{ nm}$, largeur

~100 nm) comme l'atteste le profil de la figure V.8.(b'). Le RMS estimé à 0.17 est très proche de celui d'une surface LAO(001) propre. A ce stade, il semble que le Ge ait quasiment complètement désorbé de la surface (confirmation par XPS), laissant le substrat LAO(001) de départ quasiment inchangé. Contrairement au Si, le Ge n'agit pas comme catalyseur d'une déstabilisation de la surface du substrat LAO(001). Malgré la mise en évidence d'une relation d'épitaxie privilégiée ou majoritaire, il semble que le Ge n'interagisse que très faiblement avec la surface du LAO(001), ceci étant probablement lié à l'écart de paramètre de maille.

V.2.2. Analyse par XPS du recuit de la couche amorphe de Ge

Afin de compléter nos investigations morphologiques et structurales, nous avons suivi, au travers de la variation thermique subie par les 10 mc de Ge déposées à TA, l'évolution des niveaux de cœur XPS Ge2p_{3/2} et Ge3d du dépôt, d'une part et O1s, Al2p et La4d du substrat, d'autre part. La figure V.9.(a) présente l'évolution du pic du Ge2p_{3/2} en fonction de la température de recuit. Nous rappelons en (i) le spectre relatif au dépôt de 10 mc de Ge à TA, déjà présenté dans la figure V.4.(a) et constitué de 2 structures (A et B) que nous ne rediscuterons pas ici. Le recuit à 300°C (ii) conduit à une importante atténuation de l'ensemble du signal. Néanmoins, les pics de la structure B (décrits dans la figure V.4.(a)), restent visibles. Cette atténuation peut s'expliquer par le fait que le Ge, faiblement lié au substrat subit dès ces "basses températures" des changements morphologiques et/ou un début de désorption. Comme les premiers anneaux apparaissent sur les diagrammes RHEED autour de cette température, on peut penser que la couche déposée commence à se mettre en îlots. Pour des températures de recuit entre 500 (iii) et 700°C (iv), la composante B a complètement disparu tandis que l'intensité de la composante A du niveau Ge2p_{3/2} située du côté des énergies de liaison les plus élevées (1231 eV) diminue fortement.

En revanche, il apparaît un nouveau pic, noté C, situé à une position énergétique intermédiaire. L'intensité globale, c'est-à-dire la somme des aires des pics A et C, continue de décroître, preuve de la désorption progressive du Ge. A 800°C (v), l'intensité du signal est conforme à la présence de Ge à l'état de trace.

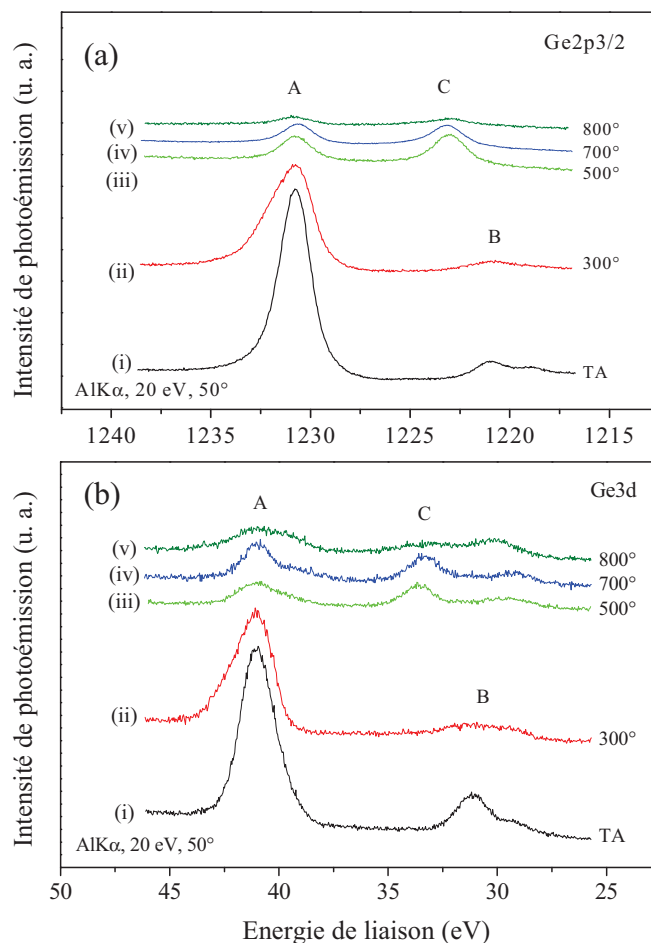


Figure V.9 : Evolution des spectres XPS Ge2p (a) et Ge3d (b) d'un dépôt de 10 mc de Ge à TA, en fonction de la température de recuit.

Les mêmes remarques et commentaires peuvent être faits à propos de l'évolution du pic Ge3d (figure V.9.(b)) en fonction de la température de recuit, notamment l'apparition d'un nouveau pic (C) à 500°C, avec comme seule différence le maintien d'une composante à la même position que B1 qui correspond en réalité au niveau Mo5p. Par conséquent, la structure située aux faibles énergies de liaisons du niveau Ge3d (figures V.9.(b) ou V.4.(b)) est composée de 3 pics. Aux 2 composantes déjà attribuées au signal du Ge3d issu de la raie d'excitation $\text{AlK}\alpha_{3,4}$, et au Ge lié au porte-substrat, il faut rajouter une 3^{ème} composante due au niveau Mo5p du porte-substrat lui-même. Cette dernière était masquée par les 2 premières composantes sur le spectre enregistré après le dépôt de 10 mc de Ge à TA (figures V4.(b) et V9.(b.(i))).

Afin de déterminer l'origine des composantes C apparaissant sur les spectres Ge2p_{3/2} et Ge3d à partir de 500°C (environnement chimique différent ou effet de charge), nous avons également suivi les pics XPS issus du substrat en fonction de la température de recuit.

Néanmoins, l'importance du décalage énergétique (environ 7 eV) semble exclure un déplacement chimique. La figure V.10 présente l'évolution des niveaux O1s (a), Al2p (b) et La4d (c). Un comportement commun à l'ensemble des ces 3 niveaux a été observé au cours du recuit. Comme déjà annoncé précédemment (figure V.6), le dépôt de 10 mc de Ge à TA (courbes (i) de la figure V.10) entraîne une forte diminution de l'intensité des pics relatifs au substrat, le pic La4d étant caractérisé par son doublet habituel.

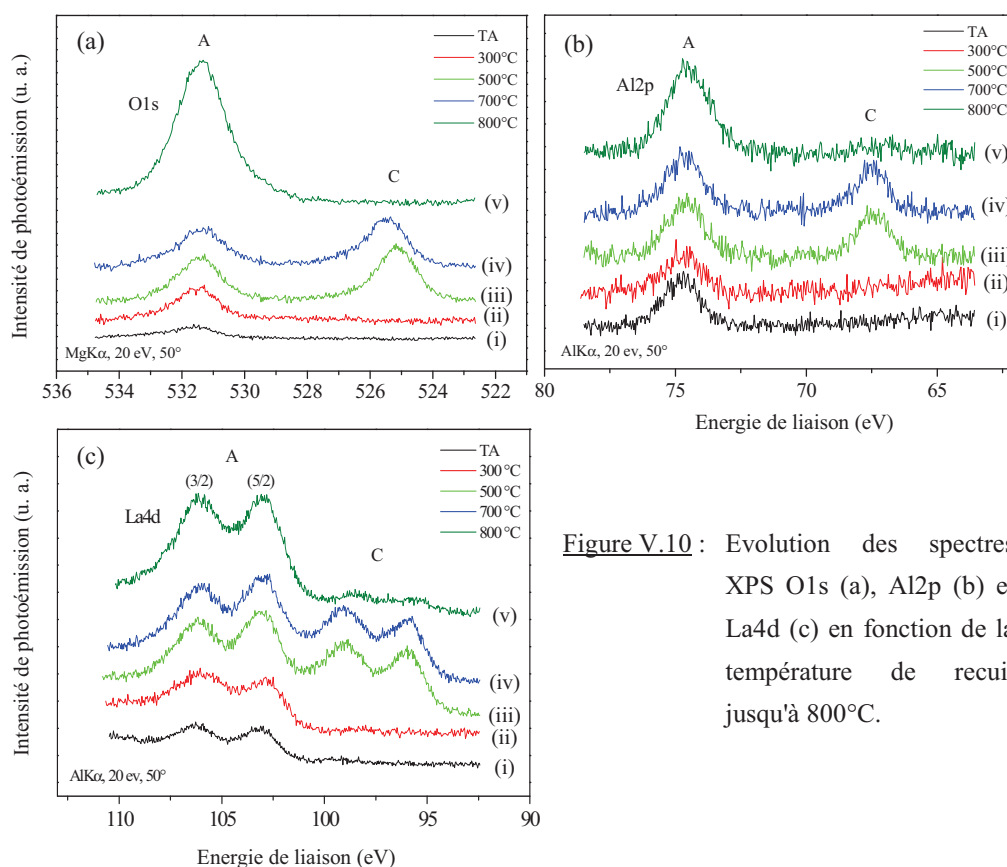


Figure V.10 : Evolution des spectres XPS O1s (a), Al2p (b) et La4d (c) en fonction de la température de recuit jusqu'à 800°C.

- Le recuit à 300°C (courbes (ii)) du dépôt de Ge réalisé à TA conduit à une légère augmentation de l'intensité des niveaux du substrat. Cela peut s'expliquer par un début de désorption ou de mise en îlot de la couche déposée.

- Pour un recuit à 500°C (courbes (iii)) l'augmentation globale de l'intensité du signal se poursuit avec la désorption partielle du Ge et est accompagnée de l'apparition d'une nouvelle composante (C) située du côté des faibles énergies de liaison. Concernant le niveau La4d (courbe (iii) de la figure V.10(c)), elle se traduit par une réplique du doublet. Pour les niveaux O1s et La4d elle décalée de 6 eV alors que pour le pic Al2s le shift est un peu plus

grand (7eV). Ces nouvelles composantes sont corrélées à l'apparition à la même température de recuit des pics C sur les signaux Ge2p_{3/2} et Ge3d décalés eux aussi d'environ 6 eV vers les faibles énergies de liaison. Les nouvelles composantes apparues après un recuit à 500°C persistent (courbes (iv) sur la figure V.10) jusqu'à 700°C. Après un recuit à 800°C (courbes (v) sur la figure V.10) la disparition de la composante C coïncide avec la désorption quasi-totale du Ge. L'intensité globale des signaux du substrat retrouve dans ce cas un niveau comparable à celle relative à un substrat propre.

Ainsi, une nouvelle composante satellite C apparaît sur tous les niveaux XPS non seulement issus du substrat (O1s, Al2p ou La4d) mais aussi de la couche de Ge (Ge2p_{3/2}, Ge3d) lors du recuit à des températures supérieures à 500°C d'un dépôt de 10 mc de Ge à TA. Afin de préciser son origine, nous avons complété nos investigations par des mesures par diffraction de photoélectrons X. Dans ce but la figure IV.11 reporte les profils XPD des spectres O1s (a), Al2p (b) et La4d (c) enregistrés, dans le plan d'analyse LAO(100), à partir de chacune des 2 composantes A (courbe bleue) et C (courbe rouge) des spectres obtenus après recuit à 500°C. Pour chaque niveau (O1s, Al2p et La4d), la courbe XPD enregistrée à partir de la composante A (bleue) est quasi identique à celle enregistrée à partir de la réplique C (rouge). Ces courbes sont aussi très semblables à celles obtenues, dans le même azimut, pour un substrat LAO(001) propre (figure III.14).

On notera tout au plus que, dans la figure V.11, les contrastes sont légèrement moins marqués en raison d'une atténuation normale due à la présence de Ge. Pour la même raison, les signaux sont moins intenses aux angles rasants (fonction d'instrument descendante).

Le fait que les courbes XPD enregistrées à partir des composantes A et C soient identiques, pour les niveaux O1s, Al2p et du La4d, signifie qu'elles correspondent au même environnement cristallographique (et par conséquent chimique), de la structure perovskite en l'occurrence. Ces courbes XPD, qui ont été largement détaillées dans le chapitre III, sont caractéristiques des plans LAO(100). Des profils XPD identiques pour les 2 composantes A et C suffisent amplement à prouver que nous avons affaire aux mêmes atomes émetteurs du substrat dans la même configuration cristallographique. Ceci permet de conclure sans ambiguïté que C est une composante volumique du substrat LAO, au même titre que A et que l'environnement cristallographique des atomes contribuant à C est exactement le même que celui qui contribue à A. En d'autres termes, la composante C ne peut être issue que d'atomes provenant du substrat de LAO, mais pour lesquels les photoélectrons analysés

quittent la surface avec une énergie cinétique plus élevée (ou une énergie de liaison plus faible) par rapport à ceux des photoélectrons A (figure V.10).

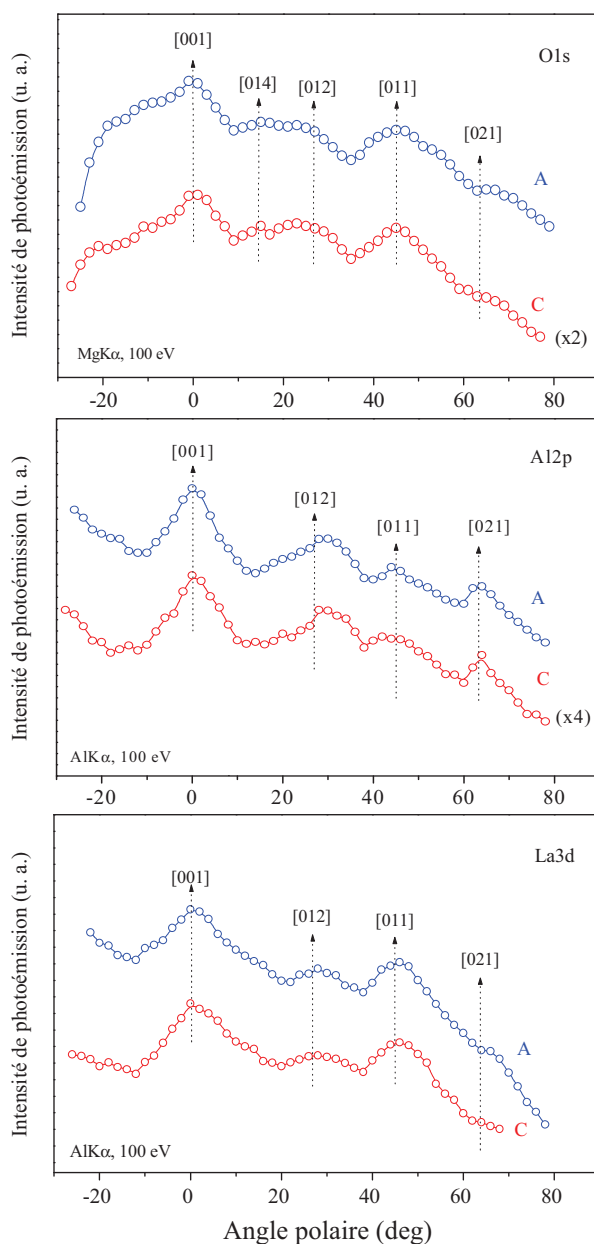


Figure V.11 : Courbes XPD polaires mesurées sur les deux composantes du substrat $\text{LaAlO}_3(001)$ (bulk et nouvelle composante) : (a) O1s, (b) Al2p et (c) La3d.

Les raisons physiques de ces énergies de "sortie" différentes pour des photoélectrons issus d'atomes identiques sont à relier à des inhomogénéités de l'effet de charge à la surface. Les endroits où la surface est plus conductrice, les composantes XPS sont décalées vers les énergies de liaison plus faibles (composantes C). L'origine de cette inhomogénéité n'est pas clairement établie. On peut corréliser les températures pour lesquelles elle se révèle avec le

début de la cristallisation du Ge vers 500°C qui correspond aussi à un changement de morphologie de la surface (RHEED, AFM). En effet, alors qu'à basse température le recouvrement de Ge est homogène, ce n'est plus le cas à 550°C, température à laquelle des îlots sont clairement révélés par AFM. Pour interpréter nos résultats nous envisageons la présence d'une couche de mouillage de Ge (même si aucune preuve expérimentale ne le démontre). Ainsi, les îlots seraient le lieu d'un effet de charge plus important (composante A sur les spectres XPS) que la couche de mouillage entre les îlots pour laquelle l'effet serait atténué (composante C sur les spectres XPS). Nous avons en effet observé que le déplacement des pics XPS par effet de charge était augmenté suite au dépôt de Ge à TA par rapport au substrat LAO propre. Ainsi, les gros îlots, de hauteur comprise entre 20 et 30 nm (figure V.8.(a")) c'est-à-dire équivalente à l'épaisseur de Ge initiale (10 mc), sont à l'origine de la composante A. D'après ce raisonnement, l'effet de charge est moins marqué pour la couche de mouillage dont l'épaisseur est nettement inférieure (voire pour les petits îlots). Les atomes de Ge mouillant la surface génèrent la composante C. Néanmoins, pour interpréter la composante C, d'autres phénomènes pourraient être envisagés tels des effets de contraintes différenciées dans le Ge.

La baisse d'intensité de l'ensemble des 2 composantes (A et C) est due à la désorption progressive du Ge. Notons encore que la désorption quasi complète du Ge est accompagnée par la disparition de la composante C satellite sur les spectres XPS, ce qui prouve une fois de plus que celle-ci est vraiment liée à la présence de Ge. Ainsi, la surface après recuit à 900°C, correspond quasiment à la surface du substrat LAO(001) initiale, non seulement du point de vue de la morphologie mais aussi par le fait que la position et l'intensité des niveaux de cœur XPS sont proches de celles du substrat massif LAO(001) propre.

Pour conclure cette partie, la couche 2D amorphe de Ge déposée à TA transite vers un état polycristallin après recuit à 500°C, caractérisé par la formation d'îlots cristallins désorientés les uns par rapport aux autres. Néanmoins, une relation d'épitaxie est privilégiée pour laquelle la maille du Ge est tournée de 45° par rapport à celle du LAO(001). Dans cette gamme de température un effet spectroscopique très marqué est observé, caractérisé par un dédoublement de tous les pics XPS (du substrat et du dépôt de Ge) que nous avons relié à des inhomogénéités de l'effet de charge à la surface. Il est clair que cet effet spectroscopique est corrélé à la présence de Ge à la surface puisque pour un recuit dans les mêmes conditions du substrat LAO(001) propre ou d'un dépôt de Si réalisé à TA (chapitre IV), il ne se produit

pas. La désorption du Ge est quasiment complète à 900°C auquel cas on retrouve la planéité du substrat initial avec ses terrasses.

Notons encore que dans toute la gamme de température de recuit, la forme des niveaux O1s, La4d, Al2p, Ge2p_{3/2} ou Ge3d (composantes A et C) reste inchangée. Par conséquent, toute formation d'alliage est exclue contrairement à ce qu'on observe pour le recuit dans les mêmes conditions de température d'un dépôt de 10 mc de Si à TA et caractérisé par des fortes modifications du pic O1s, voire La4p (figure IV.28). Après désorption du Ge, la surface plane initiale du substrat LAO(001) est restaurée tandis que la désorption du Si mène à sa déformation irréversible. L'appauvrissement du substrat LAO en O par la désorption du Si ne produit pas lorsque le Ge désorbe puisque l'intensité du pic O1s après désorption du Ge est comparable à celle du substrat de départ.

V.3. Dépôt de germanium sur LaAlO₃(001) à haute température

Après avoir étudié l'influence de la température de recuit sur la morphologie et les caractéristiques physico-chimiques du dépôt de Ge réalisé à TA, nous nous intéressons maintenant à l'étude de la croissance de ce matériau à 600°C sur la surface LAO(001) reconstruite c(2x2) en espérant obtenir, comme pour le Si, une relation d'épitaxie unique. Le dépôt de Ge a été réalisé avec des conditions cinétiques identiques à celles utilisées pour le dépôt de Si (chapitre IV).

V.3.1. Etude par diffraction d'électrons RHEED et AFM

La figure V.12 présente l'évolution du diagramme RHEED, le long de l'azimut $\langle 110 \rangle$, en fonction de la quantité de Ge déposé à 600°C. Dans l'autre azimut ($\langle 100 \rangle$), seules les situations initiale (substrat LAO(001) propre) et finale (10 mc) ont été enregistrées. Le diagramme RHEED de la figure V.12.(a) représente la surface LAO(001)-c(2x2) propre. Les tiges fractionnaires (**+**) relatives à la reconstruction c(2x2) disparaissent dès le dépôt de 1 mc de Ge (flèches noires dans la figure V.12.(b)). Simultanément apparaissent des tâches et des anneaux témoignant de la formation d'îlots à la surface. Par conséquent, le mode de croissance est de type Volmer Weber, conformément aux critères thermodynamiques, la mobilité de surface étant supérieure à celle pour les dépôts réalisés à basse température.

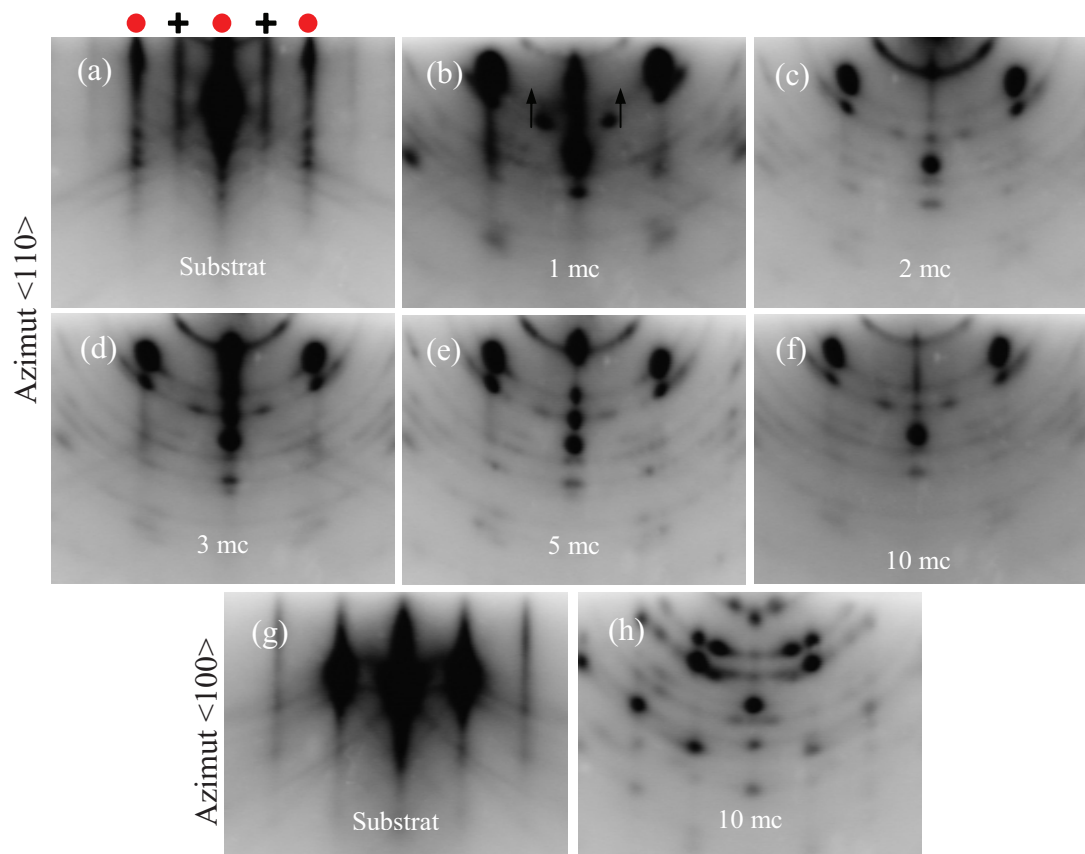


Figure V.12 : Suivi du diagramme RHEED en fonction de la quantité de Ge déposée sur LAO(001) à 600°C suivant les azimuts :
 <110> : (a) 0 mc (substrat propre), (b) 1 mc, (c) 2 mc, (d) 3 mc, (e) 5 mc et (f) 10 mc.
 <100> : (g) 0 mc (substrat propre), (h) 10 mc.

Les anneaux nous renseignent sur le fait que nombre d'îlots ont une orientation cristallographique aléatoire au niveau de la surface. Avec l'augmentation de la quantité de Ge déposée, l'intensité des anneaux se renforce. De plus les spots s'affinent, ce qui montre une augmentation progressive de la taille des îlots (figure IV.12.(c) à (e)). L'observation simultanée de spots et d'anneaux montre bien la présence d'îlots à la surface, orientés aléatoirement mais dont certains possèdent tout de même une orientation cristallographique particulière. La coexistence d'anneaux et de spots sur le cliché RHEED obtenu dans l'azimut <100> après le dépôt de 10 mc (figure IV.12.(h)), confirme les déductions faites à partir des diagrammes enregistrés dans l'autre azimut (<110>). Les clichés dans les 2 azimuts nous permettent d'identifier l'orientation cristallographique privilégiée des îlots de Ge. En effet, la disposition des spots de diffraction étant identique à celle obtenue pour le dépôt de Si, nous pouvons dire que le Ge possède avec LAO(001), la même relation d'épitaxie que le Si. En

d'autres termes, les plans de $\text{Ge}(001)$ sont parallèles à la surface $\text{LAO}(001)$, mais la maille du Ge est tournée de 45° autour de l'axe $[001]$ perpendiculaire à la surface. Cette relation d'épitaxie met en coïncidence les axes $\langle 100 \rangle$ ($\langle 110 \rangle$) du Ge avec les axes $\langle 110 \rangle$ ($\langle 100 \rangle$) du LAO.

La même relation d'épitaxie privilégiée, qui permet de minimiser le misfit, avait déjà été observée suite au recuit d'une couche de Ge déposée à TA et soumise à des recuits. Par contre, contrairement au Si déposé à haute température, elle n'est malheureusement pas unique. Pour expliquer la différence de qualité d'épitaxie entre Si/LAO et Ge/LAO, on peut invoquer le désaccord paramétrique plus important dans le cas du Ge (5.6%) par rapport au Si (1.36%) qui conduit probablement à l'apparition de macles dans les îlots comme le montre la présence de spots satellites autour des spots principaux sur les diagrammes RHEED (figure IV.12.(h)). Nous avons mesuré la contrainte dans les îlots de Ge à partir du profil d'intensité sur les diagrammes RHEED en mesurant la distance entre les taches. Il s'avère que l'écart de paramètre de maille dans le plan, des îlots de Ge répondant à la relation d'épitaxie privilégiée, ainsi mesuré expérimentalement est proche de 5%. Ces îlots semblent presque complètement relaxés. De ce fait, les atomes de Ge sont probablement peu liés avec le substrat expliquant l'observation d'autres orientations aléatoires.

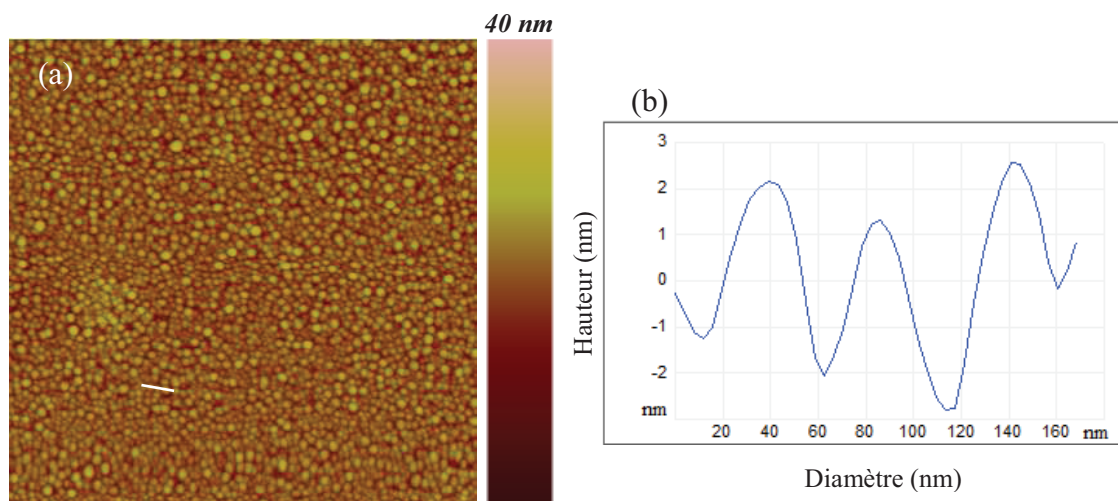


Figure V.13 : Image AFM ($2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$) de la surface $\text{LAO}(001)$ recouverte de 5 mc de Ge déposées à 600°C (a) et profil de hauteur correspondant (b).

La figure V.13.(a) représente l'image AFM effectuée après le dépôt de 5 mc de Ge à 600°C . Nous pouvons noter la présence d'une forte densité d'îlots (8.5×10^{10} îlots/ cm^2) qui recouvrent uniformément la surface. Le profil de hauteur présenté à côté de l'image (figure

V.13.(b)) nous montre les dimensions nanométriques de ces îlots avec des hauteurs se situant entre 4 et 6 nm pour des diamètres variant de 30 à 60 nm. Les dimensions de ces îlots sont très voisines de celles obtenues par Largeau et al. sur BaTiO₃/SrTiO₃/Si [Largeau 08] avec toutefois des hauteurs plus faibles dans notre cas. La forte densité d'îlots empêche vraisemblablement la pointe AFM de sonder la totalité de la hauteur. La forte densité d'îlots peut également expliquer la structuration du cliché de diffraction combinant anneaux et spots de diffraction avec un nombre important d'îlots qui possèdent une même orientation cristallographique (spots) mais aussi de nombreux autres qui sont orientés aléatoirement (anneaux).

Par ailleurs, une estimation, à partir de l'image AFM, de la quantité de Ge à la surface a été réalisée à partir du volume occupé par les îlots en les assimilant à une calotte sphérique. Comme pour le Si, lorsque la densité d'îlots est importante l'épaisseur équivalente de 3 nm ainsi calculée nous semble surévaluée par rapport à celle attendue pour un dépôt de 5 mc de Ge (relaxé).

V.3.2. Analyse par photoémission X du Ge déposé sur LaAlO₃(001) à 600°C

Des analyses de spectroscopie de photoélectrons X ont été réalisées afin de pouvoir caractériser l'environnement chimique du Ge déposé à 600°C et la qualité de l'interface Ge/LAO ainsi obtenu.

La figure IV.14.(a) illustre l'évolution du pic de Ge2p_{3/2} en fonction de l'épaisseur de Ge déposée à 600°C. On constate que l'intensité augmente proportionnellement à la quantité de Ge déposée. La position, la forme symétrique et la largeur à mi-hauteur du pic de ~ 1.5 eV sont constantes au cours du dépôt et suggèrent un environnement chimique unique pour le Ge, de type Ge-Ge₄ qui prouve que la couche est constituée de Ge pur. Notamment, la formation d'alliage à l'interface entre le semiconducteur et l'oxyde, ou de "germanates" semblent exclues.

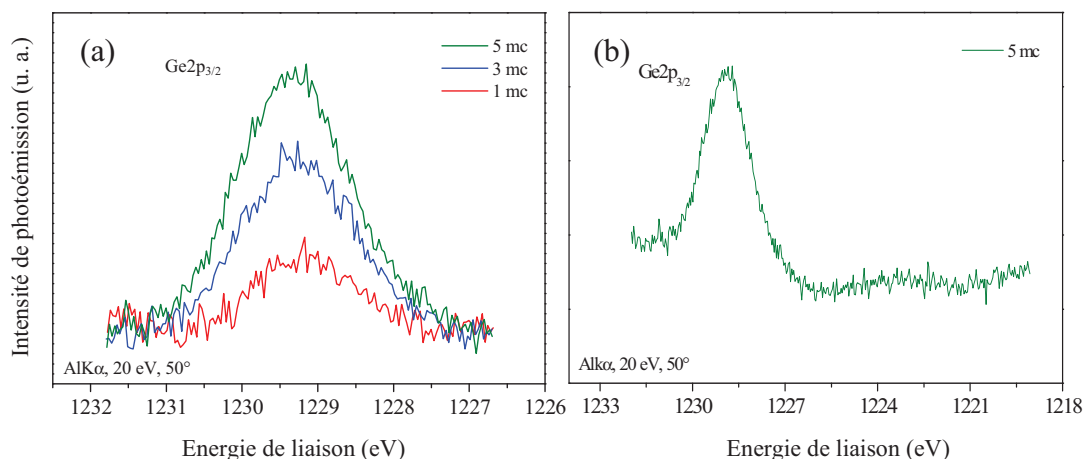


Figure IV.14 : Spectres XPS $\text{Ge}2p_{3/2}$ du dépôt de Ge à 600°C : (a) en fonction de la quantité déposée et (b) après 5 monocouches à 600°C .

Il convient de noter que contrairement à ce qui a été observé pour un dépôt à TA suivi de la série de recuits jusqu'à 900°C , la composante C n'apparaît pas pour des dépôts réalisés à haute température aux positions énergétiques attendues (décalée de 6-7 eV vers les faibles énergies de liaison (figure IV.14.(b)), et ceci quelle que soit l'épaisseur déposée. Le mode de croissance de type Volmer Weber caractérisé par une très forte densité d'îlots (figure IV.13.(a)) sans couche de mouillage semble ainsi confirmer l'hypothèse formulée dans le paragraphe précédent sur l'origine physique de la composante C, à savoir du Ge présent sous forme d'une fine couche 2D et modifiant localement l'effet de charge. Les mêmes comportements ont été observés sur le niveau $\text{Ge}3d$ (non montré ici) ou la composante notée C est toujours absente. D'ailleurs, le fait que cette composante n'apparaisse pour aucun des dépôts à 600°C valide le mode de croissance de type Volmer-Weber.

La figure V.15 représente l'évolution des spectres, enregistrés sous incidence rasante, relatifs aux niveaux de cœur $\text{La}4d$ (a et b), $\text{O}1s$ (c) et $\text{Al}2p$ (d). Le spectre $\text{La}4d$ de la figure V15.(a) a été enregistré sur une fenêtre énergétique élargie afin de mettre en évidence l'absence de la composante C pour le dépôt à chaud comme c'était déjà le cas sur les spectres du Ge. Elle n'apparaît pas non plus sur les autres pics $\text{O}1s$ et $\text{Al}2p$ du substrat (non montrés) confirmant les conclusions précédentes. Au cours du dépôt, seule une diminution de l'intensité du signal est enregistrée pour chaque niveau de cœur. Aucun épaulement ne semble se profiler, attestant d'une interface chimiquement abrupte sans formation d'alliage.

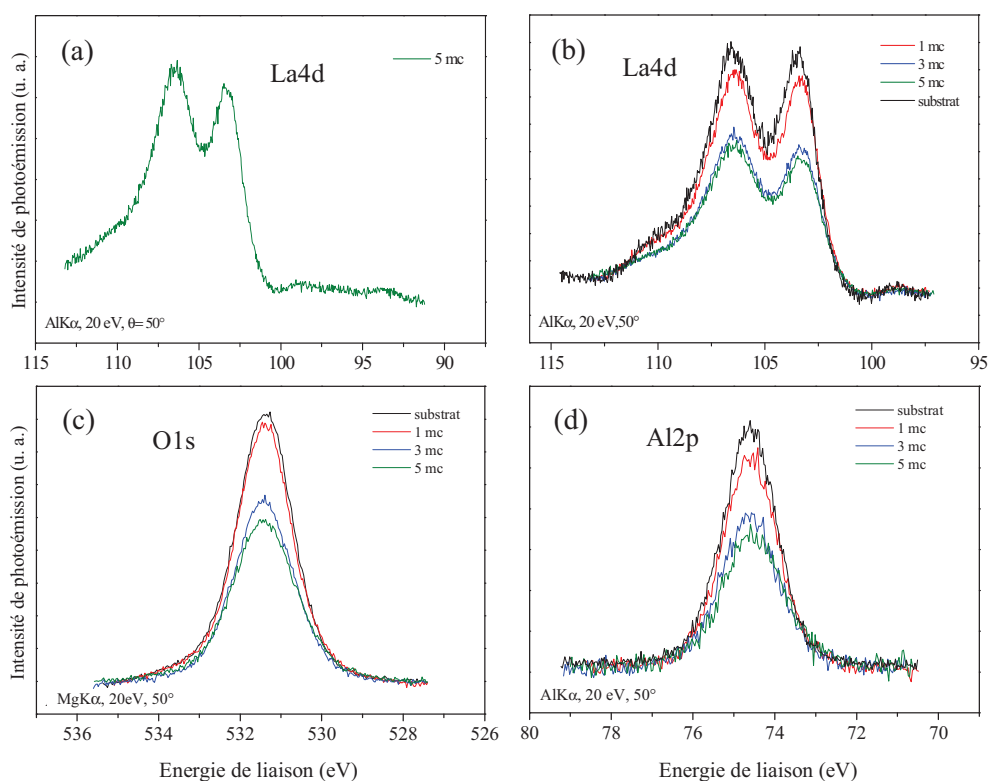


Figure IV.15 : Evolution des spectres XPS La4d (a et b), O1s (c) et Al2p (d), en fonction de la quantité de Ge déposée à 600°C.

En conclusion nous pouvons dire que le scénario d'une croissance réalisée à haute température est quelque peu différent de celui se déroulant lors d'un dépôt à TA suivi de recuits. En effet, ici, une forte densité d'îlots relativement petits et quasiment jointifs sont générés à la surface selon le mode de croissance de type Volmer-Weber conformément aux prédictions thermodynamiques. Contrairement au dépôt de Si à haute température, le Ge présente plusieurs relations d'épitaxie dont l'une d'elles est majoritaire. L'absence de couche de mouillage se traduit par la non apparition de la composante C sur les spectres XPS relatifs du dépôt ainsi que du substrat. De plus, la conservation de la largeur à mi-hauteur de l'ensemble des pics XPS atteste qu'aucune modification de l'environnement chimique, ni du dépôt ni du substrat ne se produit. On peut donc conclure que le dépôt de Ge à haute température est pur et préserve l'abruptivité de l'interface, tant morphologique que chimique.

Conclusion

Pour résumer, utilisant comme principaux moyens d'investigation la technique RHEED, la microscopie AFM et la spectroscopie de photoélectrons X, cette première étude de croissance du Ge sur LAO nous a permis de montrer un mode de croissance tridimensionnel du semiconducteur avec toutefois des mécanismes différents selon que le Ge est déposé à TA ou à haute température (600°C).

Pour le dépôt à TA, après un recouvrement homogène, on observe à partir d'un recuit à 500°C une transition vers un état polycristallin caractérisé par la formation d'îlots ayant des orientations aléatoires les uns par rapport aux autres. Toutefois la présence de spots sur les clichés de diffraction atteste d'une orientation préférentielle pour laquelle la maille du Ge est tournée de 45° par rapport à celle du LAO(001). Cette mise en îlots de la couche perdure au-delà de 700°C mais à partir de 800°C la majeure partie de la couche désorbe pour à nouveau laisser le substrat libre et non affecté à 900°C, contrairement au cas du dépôt de Si puisque l'on retrouve les terrasses du substrat de départ. La mise en évidence, entre 500°C et 700°C, d'un dédoublement de l'ensemble des pics XPS relatifs au substrat et au dépôt et que l'on attribue à une inhomogénéité de l'effet de charge à la surface, témoigne vraisemblablement de la présence de Ge en fine couche (couche de mouillage ou très petits îlots) entre des îlots de Ge de dimensions supérieures.

Pour un dépôt à 600°C au contraire aucun effet spectroscopique n'est observé. C'est donc une croissance Volmer-Weber qui est mise en évidence, en accord avec les prédictions thermodynamiques, comme l'atteste également le suivi des clichés RHEED. Tout comme pour le dépôt à basse température les îlots sont orientés aléatoirement les uns par rapport aux autres avec cependant un certain nombre d'entre eux qui possèdent une orientation préférentielle, la même que celle consécutive au recuit.

Pour les deux types de croissance de Ge (à TA suivi d'un recuit et dépôt à haute température) la conservation de la largeur à mi-hauteur de l'ensemble des pics XPS (dépôt et substrat) nous montre qu'il n'y a aucune modification de l'environnement chimique des éléments en présence. La formation d'alliage à l'interface semble donc être exclue et l'abruticité morphologique et chimique de l'interface est préservée.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

La technologie silicium s'est développée grâce à la miniaturisation des dispositifs utilisés en microélectronique qui a aussi nécessité d'intégrer de nouveaux matériaux, à l'instar des oxydes high-k. Le travail de cette thèse est motivé par la réalisation de mémoires flash non volatiles construites à partir de nanocristaux semiconducteurs (Si ou de Ge) insérés dans du LaAlO_3 (LAO). L'aluminate de lanthane est un diélectrique high-k qui, grâce à ses propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques, s'est imposé comme un candidat prometteur pour remplacer la silice dans les transistors MOS en tant qu'isolant de grille. De plus, cet alliage ternaire existe à l'état cristallin (structure de type pérovskite, quasi-cubique) ouvrant la perspective à la réalisation d'épitaxies incluant ce matériau.

Les mémoires flash nécessitent l'élaboration d'hétérostructures complexes de type "LAO/semiconducteur/LAO/Si(001)" dont il faudra, à terme, maîtriser chaque interface. Dans ce travail, nous présentons une étude fondamentale en amont sur l'interface semiconducteur (Si et Ge)/LAO(001) en combinant différentes techniques d'analyse in-situ (RHEED, LEED, XPS et XPD) et ex-situ (AFM et TEM). Le Si et le Ge ont été déposés par MBE à sources solides sur des substrats massifs LAO(001). La croissance a été étudiée en fonction de la température du substrat d'une part, et de recuit de dépôts réalisés à température ambiante d'autre part. C'est la première concernant le Ge alors que des résultats parcellaires existaient avec le Si.

Nous allons essayer d'illustrer tout ce que l'étude des surfaces aura permis d'apporter à la compréhension de la croissance du Si ou du Ge sur des substrats LAO(001).

Caractérisation des substrats LaAlO_3 (001) et (110)

Préalablement à la croissance, nous avons examiné les substrats massifs de LAO par nos différentes techniques (RHEED, LEED, AFM et XPD). Les procédures de nettoyage n'étant pas bien établies, nous avons mis au point un protocole qui consiste en un recuit à 700°C pendant plusieurs heures. Dans ces conditions, les échantillons propres présentent des reconstructions de surface spécifiques et inédites, LAO(001)-c(2x2) et LAO(110)-c(4x2) mises en évidence par RHEED et LEED, probablement attribuées à des lacunes d'O dans le plan de terminaison de surface LaO pour la surface (001). La caractérisation complète par photoémission est suivie de celle par diffraction de photoélectrons X des plans de faibles indices, perpendiculaires aux surfaces (001) et (110). La sélectivité chimique de la technique XPD nous a permis de sonder l'environnement cristallographique spécifique de cet alliage

Conclusion générale

ternaire autour de l'atome émetteur d'O, de La et d'Al. La plupart des renforcements d'intensité peuvent être interprétés en terme de diffusion vers l'avant. Comme les simulations montrent que l'atome de La a le pouvoir de diffusion le plus fort, il n'est pas étonnant de constater que le sous-réseau de La est l'origine de nombreux pics. Les plans de type {100} et {110} sont clairement différenciés, notamment par des renforcements à 45 et 54.7° respectivement. Les signatures propres à chaque plan permettent de déterminer sans ambiguïté l'orientation du substrat et les relations d'épitaxie de dépôts ultérieurs par comparaison avec les clichés XPD issus du dépôt, de Si en l'occurrence. Le plan (1-12) moins dense présente des renforcements liés à des diffuseurs situés à des distances assez importantes (nm) ce qui peut s'avérer utile pour caractériser la qualité de dépôts de LAO en couche mince sur d'autres substrats. Les fortes variations d'intensité des signaux XPS en fonction de l'angle d'émission doivent être prises en compte pour les estimations quantitatives faites avec cette technique.

Dépôt de Si et de Ge sur LaAlO₃(001) à haute température

Les croissances de Si et de Ge sur LAO(001)-c(2x2) présentent de nombreuses similitudes. Les deux matériaux sont logiquement amorphes après dépôt à température ambiante et recouvrent uniformément le substrat en préservant la morphologie du substrat de départ avec des terrasses visualisées par AFM.

La structuration du dépôt ne se produit que pour des températures de substrat aux alentours de 550-600°C. Le Si adopte une relation d'épitaxie unique - déterminée par RHEED, XPD et TEM à haute résolution - qui met en correspondance les plans (001) du Si avec les plans (001) du substrat, la maille du Si étant tournée de 45° autour de l'axe perpendiculaire à la surface. Cette configuration, pour laquelle les axes <100> du Si et <110> du LAO coïncident, présente un faible misfit (+1.36%). La relation d'épitaxie, déjà visible après le dépôt de seulement une fraction de monocouche de Si, est aussi indépendante de la température de dépôt (dans le domaine d'épitaxie) et du taux d'évaporation de Si. Les îlots de Ge, quant à eux, ont majoritairement des orientations aléatoires avec néanmoins une relation privilégiée, la même que celle du Si, pour laquelle la maille du Ge est aussi tournée de 45° par rapport à celle du LAO(001). Elle est déduite du réseau de spots qui apparaissent concomitamment aux anneaux sur les clichés de diffraction.

Conclusion générale

Les modes de croissance du Si et du Ge sont de type Volmer Weber, caractérisés par la formation immédiate d'îlots en accord avec les prévisions thermodynamiques. La distance entre les taches de diffraction (RHEED) indique que les îlots sont relaxés et ce, dès les stades initiaux. De ce fait, la densité atomique des plans de Si ou de Ge en contact avec le substrat est sensiblement la moitié de celle du LAO(001). Il semblerait que le plan de Si soit lié avec le sous-réseau d'O de la surface LAO(001), comme c'est le cas pour le système inverse LAO/Si. Comme le misfit est de +5.6% entre le Ge et LAO, les îlots de Ge relaxés sont probablement faiblement liés avec le substrat, ce qui explique l'existence de plusieurs orientations. Les interfaces entre les îlots (de Si ou de Ge) et le substrat sont abruptes tant du point de vue chimique que cristallographique. Chimiquement, c'est prouvé par la conservation de la largeur à mi-hauteur de l'ensemble des pics XPS (dépôt et substrat) qui exclue la formation d'alliage de type silicate ou silice. L'image par microscopie TEM révèle que l'interface Si/LAO est abrupte du point de vue cristallographique et que les îlots sont d'excellente qualité cristalline. La relation d'épitaxie du Si a été déterminée de façon très originale par XPD de même que le mode de croissance.

Même si les interfaces Si/LAO(001) et LAO/Si(001) inverses ne sont pas directement comparables, de fortes similitudes existent tout de même. Ainsi, la température de cristallisation est autour de 500-600°C et les relations d'épitaxie sont les mêmes. Par contre, la couche de LAO mouille le substrat Si(001) conformément au mode de type Franck van der Merwe alors que la croissance de Si sur LAO(001) est de type Volmer Weber caractérisée par la formation immédiate d'îlots. En cela, ils suivent tout simplement les prédictions thermodynamiques dictées par les différences d'énergies libres de surface. L'interface LAO/Ge n'ayant fait l'objet d'aucune étude, nous ne pouvons la comparer à l'interface Ge/LAO.

Recuit de dépôts de Si et de Ge réalisés à température ambiante

Le recuit de couches de Ge et de Si (10 mc) déposées à TA conduit à des mécanismes singulièrement différents. Pour le recuit du Si, un processus de cristallisation de la couche, amorphe à TA, est observé à partir de 550°C mais la relation d'épitaxie n'est pas unique, contrairement au dépôt à haute température. L'une de ces relations est majoritaire, celle pour laquelle la maille du Si est tournée de 45° par rapport au substrat LAO d'après le réseau de spots visible sur les clichés de diffraction. C'est la même relation que pour les dépôts à haute

Conclusion générale

température. Par contre, des réactions se produisent à l'interface suite au recuit. La formation de sous-oxydes voire de silicates de La (à 800°C) est mise en évidence par XPS, certes en quantité assez faible. Ces espèces pourraient être à l'origine des nombreux défauts cristallins dans le Si déduits de la présence de spots satellites sur les diagrammes RHEED. Le fait le plus marquant est la déformation du substrat LAO vers 800°C, température pour laquelle peu de Si reste à la surface (inférieur à une monocouche). A ce stade, la surface est caractérisée par de nombreux îlots de plusieurs dizaines de nm de hauteur les rendant inutilisables. Cette déformation est vraiment initiée par le recuit d'une couche de Si déposée à TA, puisqu'on ne l'observe pas pour un simple recuit d'un substrat propre de LAO(001) dans les mêmes conditions, ni pour des dépôts de Si réalisés à haute température (700°C) dont la désorption à des températures supérieures permet de retrouver la planéité du substrat initiale.

Concernant le Ge, la couche de mouillage, amorphe après dépôt à température ambiante, subit une première transformation vers un état polycristallin autour de 500°C caractérisé par l'apparition d'îlots ayant des orientations aléatoires les uns par rapport aux autres. Cependant, une orientation privilégiée, la même que pour les dépôts de Ge à haute température, est mise en évidence. D'après la distance entre les taches des clichés RHEED, les îlots semblent aussi relaxés (expliquant à nouveau la coexistence de plusieurs orientations). Même si la présence d'îlots perdure pour des températures supérieures, le Ge désorbe progressivement. Ainsi, vers 900°C le substrat retrouve sa morphologie plane initiale caractérisée par la présence de terrasses, le Ge ayant quasiment complètement disparu. Durant tout le processus, les interfaces sont abruptes sans formation d'alliage de type "germanate" ou oxyde. Nous n'avons pas non plus observé la déformation du substrat, comme c'est le cas suite au recuit d'une couche de Si déposée à TA. Par contre, parallèlement à la transformation morphologique de la couche de Ge vers 500°C, nous avons observé un fort effet spectroscopique en photoémission qui se traduit par un dédoublement de l'ensemble des raies, non seulement relatives au substrat mais aussi au dépôt de Ge. Nous l'avons attribué à une inhomogénéité de l'effet de charge à la surface induite par la présence de Ge dans 2 configurations différentes, des îlots de Ge d'une part, et du Ge en couche très mince (couche de mouillage ou très petits îlots) d'autre part. Cet effet, qui perdure jusqu'à 700°C puis disparaît en même temps que le Ge désorbe, est donc réellement lié à la présence de Ge puisqu'il n'a pas été observé, ni pour le traitement similaire de la couche de Si, ni pour le recuit d'un substrat LAO propre dans la même gamme de température. Comme il ne se

Conclusion générale

produit pas non plus pour les dépôts de Ge à haute température, l'hypothèse selon laquelle le dédoublement des composantes XPS soit liée à l'existence d'une couche de mouillage est accréditée.

Nous pouvons synthétiser les résultats les plus marquants que nous avons obtenus sur la croissance par MBE du Si et du Ge sur des substrats massifs de LAO(001) :

- la cristallisation du dépôt se fait de pair avec la mise en îlots.
- une seule relation d'épitaxie avec le substrat a été mise en évidence, celle pour laquelle la maille de l'adsorbat est tournée de 45° par rapport à celle du substrat. Pour le Ge (quel que soit son mode de dépôt) et pour le Si déposé à température ambiante et suivi de recuit, des îlots d'orientations différentes coexistent alors que tous les îlots de Si déposés à haute température ont la même relation d'épitaxie.
- les îlots de Si et de Ge semblent relaxés.
- les interfaces sont abruptes entre le substrat et le Si déposé à haute température et le Ge (quel que soit le mode de dépôt). Des traces de sous-oxydes et de silicates ont été mises en évidence pour le Si après recuit.

A partir des mécanismes de croissance du Si et du Ge ainsi déterminés, nous pouvons définir les paramètres expérimentaux pour fabriquer les hétérostructures "LAO/Si (ou Ge)/LAO/Si(001)" à la base des mémoires flash non volatiles. Des dépôts à haute température semblent requis pour obtenir des îlots de Si et de Ge isolés (mode Volmer Weber). Leur densité (dans la gamme des 10^{11} îlots/cm² pour le Si, des 10^{10} îlots/cm² pour le Ge) et leur taille (entre 15 et 20 nm de diamètre et 7 à 8 nm de hauteur pour le Si, entre 30 et 60 nm de diamètre et 4 à 6 nm de hauteur pour le Ge) semblent compatibles avec l'application visée. Les dimensions de ces nanocristaux pourront être affinées en ajustant la température de dépôt et la quantité de matière déposée. Les îlots de Ge obtenus par recuit consécutif au dépôt à température ambiante pourraient convenir à condition que la couche de mouillage suggérée ne court-circuite pas les îlots. La fabrication des hétérostructures "LAO/Si (ou Ge)/LAO/Si(001)" complètes nécessitent désormais le transfert des connaissances obtenues pour les dépôts de Si et de Ge sur des substrats de LAO(001) massifs, vers leur dépôt sur des couches minces de LAO (que l'on sait 2D) prédéposées sur Si(001). A ce stade, les propriétés électriques des hétérostructures pourront être mesurées localement en EFM ou macroscopiquement en I(V). Finalement, l'encapsulation des

Conclusion générale

nanocristaux par du LAO sera l'étape ultime à maîtriser et nécessitera une attention particulière à l'éventuelle modification des propriétés des îlots de semiconducteurs présents à la surface.

Ce type d'étude fondamentale en amont, en terme de physique des surfaces, est indispensable pour la mise au point de process technologiques.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [Afanas'ev 04]** V. V. Afanas'ev, A. Stesmans, C. Zhao, M. Caymax, T. Heeg, J. Schubert, Y. Jia, D. G. Schlom and G. Lucovsky, Applied Physics Letters 85, 24 (2004).
- [Agliz 95]** D. Agliz, A. Quémerais and D. Sébilleau, Surface Science 343, 80 (1995).
- [Agostino 94]** R. G. Agostino, M. Küttel, R. Fasel, J. Osterwalder and L. Schlapbach, Physical Review B 49, 13820 (1994).
- [Aït-Mansour 03]** K. Aït-Mansour, L. Kubler, D. Dentel, J.L. Bischoff, M. Diani and G. Feuillet, Surface Science 546, 1 (2003).
- [Aït-Mansour 07]** K. Aït-Mansour, D. Dentel, L. Kubler, M. Diani, M. Derivaz and J.L. Bischoff, Journal of Applied Physics D : Condensed Matter 40, 1 (2007).
- [Almeida 03]** R. M. C. de Almeida and I. J. R. Baumvol, Surface Science Reports 49, 1 (2003)
- [Ammou 89]** M. Ammou, "Microcaractérisation des solides – Méthodes d'observation et d'analyse", CRAM – LPSES – CNRS, Sophia Antipolis, Valbonne (1989).
- [Amstatt 08]** Thèse présentée par Benoît Amstatt à l'université de Joseph Fourier, Grenoble 1- France (2008).
- [Asthagiri 06]** A. Asthagiri and D.S. Sholl, Physical Review B 73, 125432 (2006).
- [Aubel 96]** D. Aubel, L. Kubler, J.L. Bischoff and D. Bolmont, Surface Science 352, 634 (1996).
- [Aubel 96*]** D. Aubel, L. Kubler, J.L. Bischoff, L. Simon and D. Bolmont, Applied Surface Science 99, 169 (1996).
- [Barr 83]** T.L. Barr, Applied Surface Science 15, 1 (1983).
- [Barton 85]** J.J. Barton, and D. A. Shirley, Physical Review B 32, 1892 (1985).
- [Bauer 86]** E. Bauer and J. Van der Merwe, Physics Review B 33, 3657 (1986).
- [Bischoff 89]** Thèse présentée par J.L. Bischoff à l'Université de Haute Alsace, Mulhouse – France (1989).
- [Bischoff 92]** J.L. Bischoff, L. Kubler, F. Lutz, M. Diani and D. Bolmont, Solid State Communications 83, 823 (1992).

Références bibliographiques

- [Bischoff 98]** J.L. Bischoff, D. Dentel and L. Kubler, Surface Science 415, 392 (1998).
- [Binnig 86]** G. Binnig, C. F. Quate and C. Gerber, Physics Review Letters 56, 930 (1986).
- [Bischoff 98]** J.L. Bischoff, D. Dentel and L. Kubler, Surface Science 415, 392 (1998).
- [Bueble 98]** S. Bueble, K. Knorr, E. Brecht and W. Schmahl, Surface Science, 400, 345 (1998).
- [Chambers 83]** S. A. Chambers and L. W. Swanson, Surface Science 131, 385 (1983).
- [Chambers 89]** S. A. Chambers and V. A. Loeb, Physical Review Letters 63, 640 (1989).
- [Chambers 90]** S. A. Chambers, Physical Review B 42, 10865 (1990).
- [Chambers 92]** S.A. Chambers, Surface Science Report 16, 261 (1992).
- [Chang 08]** K.S. Chang, L.Z. Hsieh, S.K. Huang, C.Y. Lee and Y.S. Chiu, Journal of Crystal Growth 310, 1961 (2008).
- [Cheng 99]** B. Cheng, M. Cao, R. Rao, A. Inani, P.V. Voorde, W. Green, Z. Yu, H. Stork, and J.C.S. Woo, IEEE Transactions on Electron Devices, 46 1537 (1999).
- [Cheng 09]** J. Cheng, P. Regreny, L. Largeau, G. Patriarche, O. Mauguin, K. Naji, G. Hollinger and G. Saint-Girons, Journal of Crystal Growth 311, 1042 (2009).
- [Choi 08]** H. Choi, M. Chang and M. Jo, Electrochemical and Solid-State Letters, 11, 154 (2008).
- [Contour 87]** J.P. Contour, J. Massies and F.A. d'Avitaya, Journal Vacuum Science and Technology B 5, 908 (1987).
- [Dabertrand 06]** Thèse présentée par Karen Dabertrand à l'Université Grenoble I - Joseph Fourier, Grenoble – France (2006).
- [Dentel 03]** D. Dentel, J.L. Bischoff, L. Kubler, M. Stoffel and G. Castelein, Journal of Applied Physics 93, 5069 (2003).
- [Dentel 99]** D. Dentel, thèse de l'Université de Haute Alsace, Mulhouse – France (1999).

Références bibliographiques

- [de Gronckel 89]** X. A. M. de Gronckel, C. H. W. Swüste, K. Kopinga and W. J. M. de Jonge, Applied Physics A 49, 467 (1989).
- [Despont 06]** L. Despont, C. Koitzsch, F. Clerc, M.G. garnier, P. Aebi, C. Lichtensteiger, J.M. triscone, F.J. garcia de Abajo, E. Bousquet and P. Ghosez, Physical Review B 73, 094110 (2006).
- [Devos 07]** I. Devos and P. Boulenc, Applied Physics Letters 90, 072906 (2007).
- [Diani 92]** M. Diani, J.L. Bischoff, L. Kubler and D.Bolmont, Applied Surface Science 62, 67 (1992).
- [Diani 93]** M. Diani, D. Aubel, J. L. Bischoff, L. Kubler, and D. Bolmont, Surface Science 291, 110 (1993).
- [Diani 95]** Mustapha Diani, Thèse présentée l'Université de Haute Alsace, France (1995).
- [Diani 03]** Thèse d'état présentée par M. Diani, Université de Tétouan, Maroc (2003).
- [Dimoulas 01]** A. Dimoulas, A. Travlos, G. Vellianitis, N. Boukos, and K. Argyropoulos, Journal of Applied Physics 90, 4224 (2001).
- [Edge 04]** L. F. Edge, D. G. Schlom, R. T. Brewer, Y. J. Chabal, J. R. Williams, S. A. Chambers, C. Hinkle, G. Lucovsky, Y. Yang, S. Stemmer, M. Copel, B. Holländer and J. Schubert, Applied Physics Letters, 84 (2004).
- [Edon 06]** V. Edon, M.C. Hugon, B. Agius, L. Miotti, C. Radtke, F. Tatsch, J.J. Ganem, I. Trimaille and I.J.R. Baumvol, Applied Physics A 83, 289 (2006).
- [Egelhoff 84]** W.F. Egelhoff, Physics Review B 30, 1052 (1984).
- [Egelhoff 89]** W. F. Egelhoff, Journal of Vacuum Science and Technology A 7, 2060 (1989).
- [Egelhoff 90]** W. F. Egelhoff, Solid State Material Science 16, 213 (1990).
- [El-Kareh 95]** B. El-Kareh, Fundamentals of Semiconductor Processing Technologies, Norwell: Kluwer Academic Publishers, (1995).
- [El-Kazzi 06]** M. El Kazzi, C. Merckling, G. Delhayé, L. Arzel, G. Grenet, E. Bergignat and G. Hollinger, Journal of Material Science Semiconductor Proceeding 9, 954 (2006).
- [El-Kazzi 07]** Thèse présentée par M. El-Kazzi, à l'Ecole Centrale de Lyon, Lyon – France (2007).

Références bibliographiques

- [E.T.L. 99] E. du Trémolet de Lacheisserie, "Magnétisme, II – Matériaux et Applications", Presses Universitaires de Grenoble (1999).
- [Fadley 70] C. S. Fadley and D. A. Shirley, *Physics Review A* 2, 1109 (1970).
- [Fadly 75] C.S. Fadley, "Progress in Solid State Chemistry" 11, Ed. by G. Somorjai and J. Mc Caldin, Pergamon Press 265 (1975).
- [Fadley 84] C. S. Fadley, *Progress Surface Science* 16, 275 (1984)
- [Fadley 85] C. S. Fadley, Review of Angle Resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy in *Prog. in Surf. Sci.* Edited by S. G. Davidson, Pergamon Press, New York (1985).
- [Först 05] C. J. Först, K. Schwarz and P. E. Blöchl, *Physical Review Letters* 95, 137602 (2005).
- [Francis 01] R. J. Francis and S. C. Moss, *Physics Review B* 64, 235425 (2001).
- [Friedrich 88] J. A. Friedrich, and G. W. Nudack, *Applied Physics Letters* 53, 2543 (1988).
- [Fujikota 01] H. Fujikota, J. Ohta, H. Katada, T. Ikeda, Y. Noguchi and M. Oshima, *Journal of Crystal Growth*, 229, 137 (2001).
- [Gaillard 05] S. Gaillard, Y. Rozier, C. Merckling, F. Ducroquet, M. Gendry and G. Hollinger, *Microelectronic Engennering* 80, 146 (2005).
- [Gaillard 07] Thèse présentée par S. Gaillard à l'Ecole Centrale de Lyon, Lyon – France (2007).
- [Gao 05] W. Gao, R. Klie and E.I. Altman, *Thin Solid Films* 485, 115 (2005).
- [Gao 06] W. Gao, M. Li, R. Klie and E.I. Altman, *Journal of Electron Spectroscopies and Related Phenomena* 150, 136 (2006).
- [Gautier 91] F. Gautier and D. Stoeffler, *Surface Science* 249, 265 (1991).
- [Geller 56] S. Geller, V.B. Bala, *Acta Crystallography* 9, 1019 (1956).
- [Gewinner 94] G. Gewinner, U. Kafader, P. Wetzel and C. Pirri, *Journal of Electron Spectroscopies and Related Phenomena* 67, 387 (1994).
- [Griffith 93] J. E. Griffith and D. A. Grigg, *Journal of Applied Physics* 74, 83 (1993).

Références bibliographiques

- [Gusev 01] E.P. Gusev, E. Cartier, D.A. Buchanan, M. Gribelyuk, M. Copel, H. Okorn-Schmidt, and C. D'Emic, *Microelectronic Engennering* 59, 341 (2001).
- [Gutowski 02] M. Gutowski, J.E. Jaffe, C.L. Liu, M. Stocker, R.I. Hegde, R.S. Rai, and P.J. Tobin, *Applied Physics Letters* 80, 1897 (2002).
- [Herman 91] G. H. Herman, A. P. Kaduwela, T. T. Tran, Y. T. Kim, S. Lewis and C. S. Fadley, In *Structure of Surfaces III*, Ed. by S. Y. Tong, M. A. Van Hove, X. Xide and K. Takayanagi, Springer, Berlin, Heidelberg, p. 85 (1991).
- [Himpsel 88] F.J. Himpsel, F.R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J.A. Yarmoff and G. Hollinger, *Physical Review B* 38, 6084 (1988).
- [Ho 03] V. Ho, L. W. Teo, W. K. Choi, W. K. Chim, M. S. Tay, D. A. Antoniadis, E. A. Fitzgerald, A. Y. Du, C. H. Tung, R. Liu and A. T. S. Wee, *Applierd Physics Letters* 83, 3558 (2003).
- [Hollinger 84] G. Hollinger, F.J. Himpsel, *Applied Physics Letters* 44, 93 (1984).
- [Howard 00] C. J. Howard, B. J. Kennedy and B. C. Chakoumakos, *Journal of Physics and Condensed Matter* 12, 349 (2000).
- [Hubbard 96] K.J. Hubbard and D.G Schlom , *Journal of Material Research* 11, 11 (1996).
- [Ircan 98] "Modeline 3TM, Pyromètre infrarouge", Ircan (1998).
- [Itrs 07] [http ://public.itrs.net](http://public.itrs.net) (2007).
- [Jablonski 03] A. Jablonski, F. Salvat and C.J. Powell, "NIST Electron Elastic-Scattering Cross-section database", Version 3.1 Users'Guide (2003).
- [Jaccodine 63] R. J. Jaccodine, *Journal of Electrochemical Society* 110, 524 (1963).
- [Jacobs 97] J.P. Jacobs, M. A. san Miguel, and L. J. Alvarez, *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 390, 193 (1997).
- [Jacobs 97*] J.P. Jacobs, M. A. san Miguel, J.E. sanchez-Sanchez and L.J. Alvarez, *Surface Science* 389, L1147 (1997).
- [Jiang 99] Q.D. Jiang and J. Zegenhagen, *Surface Science* 425, 343 (1999).
- [Juillaguet 95] S. Juillaguet, L. Kubler, M. Diani, J.L. Bischoff, G. Gewinner, p. Wetzl and N. Bécourt, *Surface Science* 339, 363 (1995).
- [Kawanowa 02] H. Kawanowa, H. Ozawa, M. Ohtsuki, Y. Gotoh and R. Souda, *Surface Science* 506, 87 (2002).

Références bibliographiques

- [Klein 99] T.M. Klein, D. Niu, W.S. Epling, W. Li, D.M. Maher, C.C. Hobbs, R.I. Hedge, I.J.R. Baumvol and G.N. Parsons, *Applied Physics Letters* 75, 4001 (1999).
- [Klenov 05] D.O. Klenov, D.G. Schlom, H. Li and S. Stemmer, *Japanese Journal of Applied Physics* 44, L 617 (2005).
- [Knizhnik 05] A.A. Knizhnik, I.M. Iskandarova, A.A. Bagatur'yants, B.V. Potapkin, L.R.C. Fonseca and A. Korkin, *Physics Review B* 72, 235329 (2005).
- [Kono 80] S. Kono, S. M. Golberg, N. F. T. Hall, and C. S. Fadley, *Physical Review B* 22, 6085 (1980).
- [Kubler 87] L. Kubler, Thèse d'Etat présentée à l'Université de Haute Alsace, Mulhouse - France (1987).
- [Kubler 90] L. Kubler, F. Lutz, J.L. Bischoff and D. Bolmont, *Vacuum* 41, 1124 (1990).
- [Kubler 91] L. Kubler, F. Lutz, J.L. Bischoff and D. Bolmont, *Surface Science* 251, 305 (1991).
- [Kubler 92] L. Kubler, F. Lutz, J.L. Bischoff and D. Bolmont, *Surface and Interface Analysis* 19, 336 (1992).
- [Kubler 92*] L. Kubler, F. Lutz, J.L. Bischoff and D. Bolmont, *Surface Science* 305, 251 (1992).
- [Lanier 07] C.H. Lanier, J.M. Rondinelli, B. Deng, R. Killas, K.R. Poeppelmeier and L.D. Marks, *Physical Review Letters* 98, 086102 (2007).
- [Largeau 08] L. Largeau, G. Patriarche, G. Saint-Girons, G. Delhaye, and G. Hollinger, *Applied Physics Letters* 92, 031904 (2008).
- [Lee 00] J.J. Lee, Y.S. Park, C.S. Yang, H.S. Kim, K.H. Kim, K.Y. Kang, T.W. Kang, S.H. Park and J.Y. Lee, *Journal of Crystal Growth* 213, 33 (2000).
- [Lerotholi 09] L.J. Lerotholi, E.A. Kröger, M.J. Knight, W. Unterberger, K. Hogan, D.C. Jackson, C.L.A. Lamont and D.P. Woodruff, *Surface Science* 603, 2305 (2009).
- [Lévy 95] F. Lévy, "Traité des Matériaux, Physique et Technologie des Semiconducteurs", Presses Polytechnique et Universitaires Romandes (1995).
- [Leybold 95] "How the transpector works", Leybold GmbH (1995).

Références bibliographiques

- [Li 03] M. Li, E.I. Altman, A. Posadas and C.H. Ahn, Surface Science 542, 22 (2003).
- [Lin 04] Y. Lin, H. Wang, M.E. Hawley, S.R. Foltyn, Q.X. Jia, G.E. Collis, A.K. Burrell and T.M. McCleskey, Applied Physics Letters 85, 3426 (2004).
- [Ling 05] H. Ling, X. Lu, A. Li, D. Wu, Q. Shao, J. Sheng, Z. Liu, N. Ming, X. Wang, B.-Y. Nguyen and H. Zhou, Applied Physics A 80, 641 (2005).
- [Lu 84] C. Lu and A.W. Czanderna, "Application of Piezoelectrics Quartz Crystal Microbalance, Methods and Phenomena", 7 Elsevier (1984).
- [Lu 04] X. B. Lu, X. Zhang, R. Huang, H. B. Lu, Z. H. Chen, W. F. Xiang, M. He, B. L. Cheng, H. W. Zhou, X. P. Wang, C. Z. Wang and B. Y. Nguyen, Applied Physics Letters 84, 2620 (2004).
- [Lu 04*] X.B. Lu, Z.G. Liu, G-H. Shi, H.Q. Ling, H.W. Zhou, X.P. Wang, B.Y. Nguyen, Applied Physics A 78, 921 (2004).
- [Lu 05] X.B.Lu, P. F. Lee and J. Y. Dai, Applied Physics Letters 86, 203111 (2005).
- [Lu 06] X.B.Lu, P. F. Lee, and J. Y. Dai, Thin Solid Film 513, 182 (2006).
- [Maksimov 06] O. Maksimov, V.D. Heydemann, P. Fischer, M. Skowronski and P.A. Salvador, Applied Physics Letters 89, 262903 (2006).
- [Maria 01] J.-P. Maria, D. Wicaksana, A. I. Kingon, B. Busch, H. Schulte, E. Garfunkel and T. Gustafsson, Journal of Applied Physics 90, 7 (2001).
- [Mavrou 04] G. Mavrou, G. Vellianitis, G. Apostolopoulos, K. Argyropoulos, A. Dimoulas and R. Scholz, Material Science and Engineering B 109, 39 (2004).
- [McPherson 02] J. McPherson, J. Kim, A. Shanware, H. Mogul, and J. Rodriguez, IEDM 2002, 633 (2002).
- [Merckling 07] C. Merckling, G. Delhaye, M. El-Kazzi, S. Gaillard, Y. Rozier, L. Rapenne, B. Chenevier, O. Marty, G. Saint-Girons, M. Gendry, Y. Robach and G. Hollinger, Microelectronics Reliability 47, 540 (2007).
- [Merckling 07*] C. Merckling, M. El-Kazzi, G. Delhaye, V. Favre-Nicolin, Y. Robach, M. Gendry, G. Grenet, G. Saint-Girons and G. Hollinger, Journal of Crystal Growth 306, 47 (2007).
- [Mi 07] Y.Y. Mi, Z. Yu, S.J. Wang, P.C. Lim, Y. L. Foo, A.C.H. Huan and C.K. Ong, Applied Physics Letters 90, 181925 (2007).

Références bibliographiques

- [Miller 85] M.L. Miller and R.W. Linton, *Analysis Chemistry* 57, 2314 (1985).
- [Moore 65] *Electronics* 38, 8 (1965).
- [Muller 99] D. A. Muller, T. Sorsch, S. Moccio, F. H. Baumann, K. Evans-Lutterodt and G.Timp, *Nature* 399, 758 (1999).
- [Narayanan 03] V. Narayanan, S. Guha, N.A. Bojarczuk and F.M. Ross, *Journal of Applied Physics* 93, 251 (2003).
- [Narladkar 08] Thèse présentée par Ashok S. Narladkar à l'université de Bretagne Sud, Bretagne – France (2008).
- [Naumovic 92] D. Naumovic, A. Stuck, T. Greber, J. Osterwalder and L. Schlapbach, *Physical Review B* 47, 7462 (1992).
- [Nie 09] Y.F. Nie, E. Brahimi, J.I. Budnick, W.A. Hines, M. Jain and B.O. Wells, *Applied Physics Letters* 94, 242505 (2009).
- [Nieh 03] R.E. Nieh, C.S. Kang, H.J. Cho, K. Onishi, R. Choi, S. Krishnan, J.H. Han, Y.H. Kim, M.S. Akbar and J.C. Lee, *IEEE Transactions Electron Devices* 50, 333 (2003).
- [nist] <http://srdata.nist.gov>
- [Norton 04] D. Norton, *Materials Science and Engineering B* 43, 139 (2004).
- [Ogasawara 91] H. Ogasawara, A. Kotani, R. Potze, G.A. Sawatzky and B.T. Thole, *Physical Review B* 44, 5465 (1991).
- [Ohtomo 04] A. Ohtomo and H.Y. Hwang, *Nature* 427, 423 (2004).
- [Onishi 03] K. Onishi, C.S. Kang, R. Choi, H.J. Cho, S. Gopalan, R.E. Nieh, S.A. Krishnan and J.C. Lee, *IEEE Transactions Electron Devices* 50, 384 (2003).
- [O'Hare 07] L. A. O'Hare, A. Hynes and M. R. Alexander, *Surface Interface Analysis* 39, 926 (2007).
- [Park 93] K.H. Park and S.J. Oh, *Physical Review B* 48, 14833 (1993).
- [Pelloquin 09] S. Pelloquin, L. Becerra, G. Saint-Girons, C. Plossu, N. Baboux, D. Albertinia, G. Grenet and G. Hollinger, *Microelectronic Engineering* 86, 1686 (2009).
- [Peruchetti 77] Thèse présentée par J.C. Peruchetti à l'Université de Haute Alsace, Mulhouse - France (1977).

Références bibliographiques

- [**Petersson 79**] L. G. Petersson, S. Kono, N. T. F. Hall and C. S. Fadley, *Physical Review Letters* 42, 1545 (1979).
- [**Poon 84**] H. C. Poon and S. Y. Tong, *Physical Review B* 30, 6211 (1984)
- [**Rabe 07**] K. Rabe, C. H. Ahn and J.-M. Triscone, *Topics Applied Physics* 105 (2007).
- [**Rango 66**] C. de Rango, G. Tsoucaris and C. Zelwer, *Acta Crystallography* 20, 590 (1966).
- [**Rehr 90**] J. J. Rehr, and R. C. Albers, *Physical Review B* 41, 8139 (1990).
- [**Reiner 08**] J.W. Reiner, A. Posadas, M. Wang, T.P. Ma and C.H. Ahn, *Microelectronics Engineering* 85, 36 (2008).
- [**Reiner 09**] J. W. Reiner, A. Posadas, M. Wang, M. Sidorov, Z. Krivokapic, F. J. Walker, T. P. Ma and C. H. Ahn, *Journal of Applied Physics* 105, 124501 (2009).
- [**Reyren 07**] N. Reyren, S. Thiel, A.D. Caviglia, L. Fitting Kourkoutis, G. Hammerl, C. Richter, C.W. Schneider, T. Kopp, A.S. Rüetschi, D. Jaccard, M. Gabay, D.A. Muller, J.M. Triscone and J. Mannhart, *Science* 317, 1196 (2007).
- [**Robertson 04**] J. Robertson, *Journal of Applied Physics* 28, 265 (2004).
- [**Sagurton 87**] M. Sagurton, E. L. Bullock and C. S. Fadley, *Physics Review B* 30 (1984) 7332; *Surface Science* 182, 287 (1987).
- [**Sasaki 85**] M. Sasaki, N. Hirashita, H. Onoda and S. Hagiwara, *Journal of Applied Physics* 55, 3566 (1985).
- [**Sébilleau**] D. Sébilleau, discussion privée.
- [**Seyama 85**] H. Seyama and M. Soma, *Journal of Chemical Society Faraday Transactions I* 81, 485 (1985).
- [**Schmidt 06**] D.A. Schmidt, T. Ohta, Q. Yu and M.A. Olmstead, *Journal of Applied Physics* 99, 113521 (2006).
- [**Schneider 98**] B. Schneider, R. Niemann, C. Kuper, H. Hesse and M. Neumann, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 96, 37 (1998).
- [**Schroeder 07**] T. Schroeder, I. Costina, A. Giussani, G. Weidner, O. Seifarth, Ch. Wenger, P. Zaumseil, C. Mocuta, T. H. Metzger, D. Geiger and H. Lichte, *Journal of Applied Physics.*, 102, 034107 (2007).

Références bibliographiques

- [Schroeder 06]** T. Schroeder, P. Zaumseil, G. Weidner, J. Dabrowski, H.-J. Müssig, and P. Storck, *Journal of Applied Physics* 99, 014101 (2006).
- [Shao 05]** Q. Y. Shao, A. D. Li, J. B. Cheng, H. Q. Ling, D. Wu, Z. G. Liu, N. B. Ming, C. Wang, H. W. Zhou and B. Y. Nguyen, *Applied Physics A* 81,1181 (2005).
- [Siegbahn 67]** K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Amrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S. E. Karlsson, I. Lind Gren and B. Lindberg, *NOVA Acta Regiae Society Science Upsa Liensis, Ser. IV*, 20, (1967).
- [Siegbahn 70]** Siegbahn, U. Gelius, H. Siegbahn and E. Olsen, *Physics Letters A* 32, 221 (1970).
- [Signorelli 73]** A.J. Signorelli and R.G. Hayes, *Physical Review B* 8, 81 (1973).
- [Simon 99]** L. Simon, J.L. Bischoff and L. Kubler, *Physics Review B* 60, 15, 11653 (1999).
- [Sivasubramani 05]** P. Sivasubramani, M. J. Kim, B. E. Gnade, R. M. Wallace, L. F. Edge, D. G. Schlom, H. S. Craft and J. P. Maria, *Applied Physics Letters* 86, 201901 (2005).
- [Spicer 58]** W. Spicer, *Physics Review* 112, 114 (1958).
- [Steigerwald 88]** D. A. Steigerwald, I. Jacob and W. F. Egelhoff, *Surface Science* 202, 472 (1988).
- [Stemmer 04]** S. Stemmer, *Journal of Vacuum Science and Technology B* 22, 2 (2004).
- [Stoffel 01]** Thèse présentée par M. Stoffel à l'Université de Haute Alsace, France (2001).
- [Sungauer 09]** Thèse présentée par Elodie SUNGAUER à l'Université Joseph Fourier, Grenoble – France (2009).
- [Suzuki 98]** Suzuki and T. Mukoyama, *Physical Review B* 57, 9507 (1998).
- [Suzuki 00]** C. Suzuki, J. Kawai, M. Takahashi, A.M. Vlaicu, H. Adachi and T. Mukoyama, *Chemical Physics* 253, 27 (2000).
- [Suzuki 09]** M. Suzuki and J. Koyama, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 267, 113 (2009).
- [Teterin 04]** Yu. A. Teterin, A. Yu. Teterin, A.M. Lebedev and K. E. Ivanov, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 137, 607 (2004).

Références bibliographiques

- [Tong 85] S.Y. Tong, H.C. Poon and D.R. Snider, *Physics Review B* 32 (1985) 2096.
- [Tong 86] S. Y. Tong, M. W. Puga, H. C. Poon, and H. L. Xu, *Chemistry and Physics of Solid Surfaces VI*, R. Vanselow and R. Howe, ed. Springer Verlag Berlin, p.509 (1986)
- [Tang 07] J.L. Tang, J. Zhu, W.F. Qin, J. Xiong, Y. Zhang and Y.R. Li, *Physics Letters A* 365, 149 (2007) *Reliability* 47, 709 (2007).
- [Tang 08] J.L. Tang, J. Zhu, W.F. Qin, J. Xiong and Y.R. Li, *Chinese Physics B*, 17, 655 (2008).
- [Thiel 06] S. Thiel, G. Hammerl, A. Schmehl, C.W. Schneider and J. Mannhart, *Science* 313, 1942 (2006).
- [Turner 90] N.H. Turner and A.M. Single, *Surface Interface Analysis* 15, 215 (1990).
- [Uwamino 84] Y. Uwamino, Y. Ishizuka and H. Yamatera, *Journal of Electron Spectroscopies and Related Phenomena* 34, 69 (1984).
- [Uyeda 40] R. Uyeda, *Proc. Physics Math. Society Japan* 22 1023 (1940).
- [Walkup 88] R. E. Walkup and S.I Raider, *Applied Physics Letters* 53, 888 (1988).
- [Wang 95] Z.L. Wang and A.J. Shapiro, *Surface Science* 328, 159 (1995).
- [Wang 96] Z.L. Wang, *Surface Science* 360, 180 (1996).
- [Van der Heide 98] P.A.W. van der Heide and J.W. Rabalais, *Chemical Physics Letters* 297, 350 (1998).
- [Vasquez 93] R. P. Vasquez, *Surface Science Spectra* 1, 361 (1993).
- [Weier 06] D. Weier, C. Flüchter, A. de Siervo, M. Schürmann, S. Dreiner, U. Berges, M.F. Carazzolle, A. Pancotti, R. Landers, G.G. Kleinman and C. Westphal, *Materials Science in Semiconductor Processing* 9, 1055 (2006).
- [Woodruff 07] D.P. Woodruff, *Surface Science Report* 62, 1 (2007).
- [Xiang 04] W.F. Xiang, H.B. Lu, Z.H. Chen, X.B. Lu, M. He, H. Tian, Y.L. Zhou, C.R. Li and X.L. Ma, *Journal Crystal Growth* 271, 165 (2004).
- [Xiang 06] W.F. Xiang, Y.Z. Liu, H.B. Lu, L. Yan, M. He and Z.H. Chen, *Thin Solid Films* 515, 2722 (2006).

Références bibliographiques

- [Yao 98]** J. Yao, P.B. Merril, S.S. Perry, D. Marton and J.W. Rabalais, *Journal of Chemical Physics* 108, 1645 (1998).
- [Yonsheng 06]** Du Yongsheng, Zhang Xuefeng, Yu Dunbo and Yan Hui, *Journal of Rare Earth* 24, 560 (2006).
- [Zangwill 98]** A. Zangwill, "Physics at surfaces", Cambridge University Press 20 (1998).
- [Zhdan 79]** P.A. Zhdan, A.P. Shepelin, Z.G. Osipova and V.D. Sokolovskii, *Journal of Catalysis* 58, 8 (1979).

Annexe

Annexe

Dans cette annexe nous présentons, pour chacun des 5 plans LaAlO_3 analysé par XPD, un tableau récapitulant les données numériques sur la cristallographie. Nous indiquons :

- dans la première colonne, l'atome émetteur
- dans la deuxième colonne, l'atome diffuseur
- dans la troisième colonne, le plan contenant les atomes émetteur et diffuseur
- dans la quatrième colonne, l'angle θ compris entre la normale à la surface de l'échantillon et l'axe émetteur/diffuseur
- dans la cinquième colonne, les directions cristallographiques correspondant aux axes émetteur/diffuseur
- dans la sixième colonne, les distances émetteur/diffuseur calculées en tenant compte du paramètre de maille de la structure pérovskite du LAO ($a_{\text{LAO}} = 0.379 \text{ \AA}$)

Ces données théoriques sont indispensables pour interpréter certains maxima sur les diagrammes XPD présentés dans le chapitre III, dus à la diffusion vers l'avant.

1 - Plans (100) perpendiculaires à la face $\text{LaAlO}_3(001)$

Plan analysé	Plan (100)				
Emetteur	Diffuseur	plan	Angle θ (deg)	Direction	X (nm)
La	1 - La	A	0°	[001]	0.379
	2 - O	A	18.4°	[013]	0.599
	3 - La	A	26.6°	[012]	0.847
	4 - O	A	45°	[011]	0.268
	5 - La	A	63.5°	[021]	0.847
	6 - O	A	71.5°	[031]	0.599
O	1 - O	A	0°	[001]	0.379
	2 - Al	B	0°	[001]	0.379
	3 - O	B	0°	[001]	0.379
	4 - La	A	11.3°	[014]	0.966
	5 - La	A	18.4°	[013]	0.599
	6 - O	B - B	18.4°	[013]	0.599
	7 - Al	B	26.6°	[012]	0.847
	8 - La	A	45°	[011]	0.268
	9 - O	B - B	45°	[011]	0.268
	10 - Al	B	63.4°	[021]	0.423
	11 - O	B	63.4°	[021]	0.847
	12 - La	A	71.5°	[031]	0.599
	13 - O	B - B	71.5°	[031]	0.599
Al	1 - O	B	0°	[001]	0.189
	2 - O	B	14°	[014]	0.781
	3 - O	B	26.6°	[012]	0.423
	4 - Al	B	45°	[011]	0.536
	5 - O	B	63.4°	[021]	0.423
	6 - O	B	75.9°	[041]	0.781

Tableau A.1 : Récapitulatif des paramètres pour la distribution atomique représentée dans la figure III.13.

2 - Plans (1-10) perpendiculaires à la face $\text{LaAlO}_3(001)$

Plan analysé	Plan (1-10)				
Emetteur	Diffuseur	plan	Angle θ (deg)	Direction	X (nm)
La	1 - La	C	0°	[001]	0.379
	2 - O	C	19.5°	[114]	0.803
	3 - O	C	35°	[112]	0.464
	4 - Al	C	54.7°	[111]	0.328
O	1 - Al	C	0°	[001]	0.189
	2 - La	C	19.5°	[114]	0.803
	3 - La	C	35°	[112]	0.464
	4 - O	C - D	54.7°	[111]	0.656
	5 - O	D	0°	[001]	0.379
	6 - O	D	19.5°	[114]	0.803
	7 - O	D	35°	[112]	0.464
Al	1 - O	C	0°	[001]	0.189
	2 - Al	C	15.6°	[115]	0.984
	3 - La	C	25.2°	[113]	0.628
	4 - Al	C	35°	[112]	0.928
	5 - O	C	43.3°	[223]	0.781
	6 - La	C	54.7°	[111]	0.328

Tableau A.2 : Récapitulatif des paramètres pour la distribution atomique représentée dans la figure III.16.

3 - Plans (001) perpendiculaires à la face $\text{LaAlO}_3(110)$

Plan analysé	Plan (001)				
Emetteur	Diffuseur	plan	Angle θ (deg)	Direction	X (nm)
La	1 - O	A	0°	[110]	0.268
	2 - La	A	18.4°	[210]	0.847
	3 - O	A	26.6°	[310]	0.599
	4 - La	A	45°	[100]	0.379
	5 - O	A	63.4°	[3-10]	0.599
	6 - La	A	71.5°	[2-10]	0.847
O	1 - La	A	0°	[110]	0.268
	2 - O	A	18.4°	[210]	0.847
	3 - La	A	26.6°	[310]	0.599
	4 - O	A	45°	[100]	0.379
	5 - La	A	63.4°	[3-10]	0.599
	6 - O	A	71.5°	[2-10]	0.847
	7 - O	B - B	0°	[110]	0.268
	8 - O	B	18.4°	[210]	0.847
	9 - Al	B	18.4°	[210]	0.423
	10 - O	B - B	26.6°	[310]	0.599
	11 - Al	B	45°	[100]	0.189
	12 - Al	B	-45°	[010]	0.189
	13 - O	B	45°	[100]	0.379
	14 - O	B	63.4°	[3-10]	0.599
Al	1 - Al	B	0°	[110]	0.536
	2 - O	B	18.4°	[210]	0.423
	3 - O	B	26.6	[310]	0.781
	4 - O	B	45°	[100]	0.189
	5 - O	B	63.4°	[3-10]	0.781
	6 - O	B	71.5	[2-10]	0.423

Tableau A.3 : Récapitulatif des paramètres pour la distribution atomique représentée dans la figure III.25.

4 - Plans (1-10) perpendiculaires à la face $\text{LaAlO}_3(110)$

Plan analysé	Plan (1-10)				
Emetteur	Diffuseur	plan	Angle θ (deg)	Direction	X (nm)
La	1 - O	C	0°	[110]	0.268
	2 - La	C	19.4°	[221]	1.137
	3 - Al	C	35.2°	[111]	0.328
	4 - O	C	54.7°	[112]	0.464
O	1 - La	C	0°	[110]	0.268
	2 - Al	C	19.4°	[221]	0.568
	3 - O	C	35.2°	[111]	0.656
	4 - La	C	54.7°	[112]	0.464
	5 - O	D	0°	[110]	0.268
	6 - O	D	25.2°	[332]	0.888
	7 - O	D	35.2°	[111]	0.656
	8 - O	D	54.7°	[112]	0.464
	9 - O	D	70.5°	[114]	0.803
Al	1 - Al	C	0°	[110]	0.536
	2 - O	C	19.4°	[221]	0.568
	3 - O	C	-19.4°	[22-1]	0.568
	4 - La	C	35.2°	[111]	0.328
	5 - La	C	54.7°	[112]	0.781
	6 - La	C	64.7°	[113]	0.628

Tableau A.4 : Récapitulatif des paramètres pour la distribution atomique représentée dans la figure III.28.

5 - Plans (1-12) perpendiculaires à la face $\text{LaAlO}_3(110)$

Plan analysé	Plan (1-12)				
Emetteur	Diffuseur	plan	Angle θ (deg)	Direction	X (nm)
La	1 - O	E	0°	[110]	0.268
	2 - Al	E	31.4°	[131]	0.628
	3 - La	E	54.8°	[021]	0.847
	4 - O	E	67.8°	[-132]	0.709
O	1 - La	E	0°	[110]	0.268
	2 - Al	E	22.2°	[592]	0.868
	3 - La	E	26°	[372]	1.492
	4 - O	E - F	31.4°	[131]	1.257
	5 - La	E	39.2°	[152]	1.312
	6 - Al	E	54.8°	[021]	0.423
	7 - La	E	67.8°	[-132]	0.709
	8 - O	F	0°	[110]	0.268
	9 - O	F	54.8°	[021]	0.847
	10 - O	F	67.8°	[-132]	0.709
Al	1 - La	E	-17°	[53-1]	1.121
	2 - Al	E	0°	[110]	0.536
	3 - La	E	17°	[351]	1.121
	4 - La	E	31.4°	[131]	0.628
	5 - O	E	54.8°	[021]	0.423
	6 - La	E	61.5°	[-153]	1.121
	7 - Al	E	67.8°	[-132]	0.733

Tableau A.5 : Récapitulatif des paramètres pour la distribution atomique représentée dans la figure III.31.

Résumé

Les mémoires flash non volatiles - utilisées dans les ordinateurs, téléphones portables ou clés USB - peuvent être constituées de nanocristaux semiconducteurs (SC) insérées dans une matrice isolante. Elles nécessitent l'élaboration d'hétérostructures de type "oxyde/SC/oxyde/Si(001)" et la maîtrise de chaque interface. Dans ce cadre, nous avons étudié les mécanismes de croissance initiale du Si et du Ge (SC) sur des substrats d'oxyde cristallins $\text{LaAlO}_3(001)$ à forte permittivité (*high-k*). Les propriétés chimiques et structurales ont été déterminées *in-situ* par photoémission X (XPS et XPD) et par diffraction d'électrons (RHEED et LEED) puis *ex-situ* par microscopies en champ proche (AFM) et en transmission (HRTEM). Le substrat $\text{LaAlO}_3(001)$ propre présente une reconstruction de surface $c(2 \times 2)$ attribuée à des lacunes d'O en surface. Les croissances de Si et Ge ont été réalisées par épitaxie par jet moléculaire (MBE), soit à température ambiante suivies de recuits, soit à haute température. L'épitaxie requiert des températures de dépôt supérieures à 550°C . Le mode de croissance est de type Volmer Weber caractérisé par la formation d'îlots cristallins de dimensions nanométriques et de forte densité. Ces îlots sont relaxés et présentent une interface abrupte avec le substrat. Quant aux îlots de Ge, ils ont majoritairement des orientations aléatoires avec néanmoins une relation d'épitaxie privilégiée, la même que celle du Si.

Abstract

Non-volatile flash memory used in computers, mobile phones and USB-keys can be made up of nanocrystals (SC) inserted in an insulating matrix. It requires development of "Oxide/SC/oxide/Si (001)" type hetero-structures and the control of each interface. Within this framework, we studied the initial growth mechanisms of Si and Ge (SC) on $\text{LaAlO}_3(001)$ crystal oxide substrates with high permittivity (*high-k*). Chemical and structural properties have been studied *in-situ* by X-Ray photoemission (XPS and XPD) and electron diffraction (RHEED and LEED) technics and *ex-situ* by atomic force microscopy (AFM) and high resolution tunneling electron microscopy (HRTEM). Clean $\text{LaAlO}_3(001)$ substrate contains a $c(2 \times 2)$ surface reconstruction which attributed to gaps of oxygen (O) on the surface. Si and Ge have been deposited by molecular beam epitaxy (MBE), at room temperature followed by series of annealings at high temperatures. Epitaxy requires temperature more than 550°C for the deposition. Volmer Weber growth mode was characterized by the formation of nanometric densely packed islands. Islands of Ge have mostly random orientations with nevertheless epitaxy privileged relationship, same as that of the Si.