

ECOLE CENTRALE DE LYON

THESE

Présentée en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'ECOLE CENTRALE DE LYON

Discipline : Dispositifs de l'Electronique Intégrée

Par

Mario EL KAZZI

ETUDE PAR PHOTOEMISSION (XPS & XPD) D'HETEROSTRUCTURES D'OXYDES FONCTIONNELS EPITAXIES SUR SILICIUM

*Thèse préparée à l'INL - Ecole Centrale de Lyon
Sous la direction de **Guy HOLLINGER***

Soutenue le 11/12/2007 devant la commission d'examen

Membres du jury :

M. P. ALNOT	<i>Prof. de l'Université Henri Poincaré-LPMIA-Nancy</i>	Examineur
M. N. BARRETT	<i>Dir. de recherche, LEPMEN-CEA-Saclay</i>	Examineur
M. J. L. BISCHOFF	<i>Prof. de l'Université Haute Alsace-LPSE-CNRS</i>	Rapporteur
Mme. C. DUBOURDIEU	<i>Dir. de recherche, LMGP- CNRS, Grenoble</i>	Examineur
Mme. G. GRENET	<i>Dir. de recherche, INL-CNRS, Ecully</i>	Co-encadrante
M. G. HOLLINGER	<i>Dir. de recherche, INL-CNRS, Ecully</i>	Directeur
M. F. ROCHET	<i>Prof. de l'Université Paris VI – LCPMR-CNRS</i>	Rapporteur

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Les oxydes fonctionnels cristallins et leur intégration sur silicium	5
I.1) Introduction	7
I.2) Intérêt des oxydes épitaxiés sur silicium	7
I.3) Les oxydes "high-κ" pour CMOS ultime	8
I.3.1) Le cahier des charges	8
I.3.2) Les critères de sélection des oxydes "high- κ "	9
I.3.3) L'épitaxie d'oxydes sur silicium	10
I.3.4) Les oxydes retenus par l'INL	11
I.4) Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation	11
I.5) Etat de l'art des systèmes étudiés dans cette thèse	12
I.5.1) Les oxydes LaAlO_3 et BaTiO_3 épitaxiés sur $\text{SrTiO}_3(001)$	12
I.5.1.a) LAO/STO(001)	13
I.5.1.b) BTO/STO(001) oxydes fonctionnels sur substrat SrTiO_3	13
I.5.2) Les oxydes LaAlO_3 et Gd_2O_3 déposés ou épitaxiés sur silicium	14
I.5.3) Les oxydes SrO , SrTiO_3 et Al_2O_3 épitaxiés sur silicium	15
I.6) Contexte de la thèse	16
Chapitre II : Techniques expérimentales mises en jeu	17
II.1) Introduction	19
II.2) La photoémission	19
II.2.1) Photoémission	20
II.2.1.a) Principe	20
II.2.1.b) Les multiplets	21
II.2.1.c) Les sections efficaces de photoémission	22
II.2.2) Transport vers la surface - libres parcours moyens des électrons	23
II.2.3) Le franchissement de la surface	24
II.2.4) Autres effets multiélectroniques	24
II.2.4.a) Auger	24
II.2.4.b) Plasmons	24
II.2.5) La spectroscopie XPS des niveaux de cœur	24
II.2.5.a) Analyse élémentaire	24
II.2.5.b) Analyse des espèces chimiques par le déplacement XPS	25
II.2.5.c) Echantillon amorphe ou isotrope - analyse quantitative	26
II.2.5.d) Echantillon cristallin – Diffraction des photoélectrons	27
II.2.5.e) Conclusion	29
II.3) La diffraction RHEED	31
II.3.1) Principe du RHEED	31
II.3.2) Informations obtenues par RHEED	32
II.4) Autres techniques de caractérisation	33
II.5) Dispositif expérimental de l'INL	34
II.5.1) Le Spectromètre XPS/XPD	34
II.5.1.a) La source X	34
II.5.1.b) Analyseur d'électrons	34
II.5.1.c) Détection et acquisition des données	35
II.5.1.d) Effet de charge	35

II.5.1.e) Manipulation des échantillons	36
II.5.2) Le réacteur d'oxyde MBE de l'INL	37
Chapitre III : Etudes par XPS et XPD d'oxydes de type pérovskites : LaAlO₃, SrTiO₃ et BaTiO₃	39
III.1) Introduction	41
III.2) Structure cristalline des pérovskites	41
III.2.2) LaAlO ₃	42
III.2.3) SrTiO ₃	42
III.2.4) BaTiO ₃	42
III.3) Analyse XPS des substrats LaAlO₃(001) et SrTiO₃(001)	44
III.3.1) Nettoyage de surface des pérovskites	44
III.3.2) Analyse XPS du substrat LaAlO ₃ (001)	44
III.3.3) Analyse XPS d'un substrat SrTiO ₃ (001)	46
III.4) Analyse XPD des substrats LaAlO₃(001) et SrTiO₃(001)	48
III.4.1) Prédictions théoriques	48
III.4.1.a) Projections polaires théoriques pour ABO ₃	48
III.4.1.b) Projections azimutales théoriques pour ABO ₃	49
III.4.2) Courbes XPD expérimentales sur la base des analyses théoriques décrites précédemment	51
III.4.2.a) Courbes polaires	51
III.4.2.b) Courbes azimutales	53
III.4.3) Conclusion	55
III.5) Hétérostructures LaAlO₃/SrTiO₃(001) : un système en tension	56
III.5.1) Introduction	56
III.5.2) Croissance de LaAlO ₃ sur SrTiO ₃ (001)	57
III.5.2.a) Préparation de la surface du substrat de SrTiO ₃ (001)	57
III.5.2.b) Caractérisation in-situ par RHEED	57
III.5.3) AFM	59
III.5.4) Analyse XPS	60
III.5.5) Analyses XPD	61
III.5.6) Comparaison avec des analyses GIXRD et TEM	64
III.5.6.a) GIXRD (Grazing Incidence X-ray Diffraction)	64
III.5.6.b) TEM	66
III.6) Hétérostructure de BaTiO₃/SrTiO₃ : un système ferroélectrique en compression	67
III.6.1) Introduction	67
III.6.2) Croissance de BaTiO ₃ sur SrTiO ₃ (001)	68
III.6.2.a) Caractérisation par RHEED	68
III.6.2.b) Caractérisation par AFM	69
III.6.2.c) Analyse par Diffraction X	70
III.6.2.d) Caractérisation par XPS	71
III.6.3) Analyse par XPD de BaTiO ₃ contraint sur SrTiO ₃ (001)	75
III.6.3.b) Courbes polaires	78
III.7) Conclusion	83
Chapitre IV : Etude des oxydes SrO, SrTiO₃ et LaAlO₃ épitaxiés sur silicium : cas interfaces réactives	85
IV.1) Introduction	87
IV.2) Préparation et caractérisation des substrats de silicium	87
IV.2.1) Rappels cristallographiques	87
IV.2.2) Préparation de surface Si(001)	88
IV.2.2.b) Etude XPD d'un substrat Si(001)	89
IV.2.2.b.i) Courbes polaires	89
IV.2.2.b.ii) Courbes azimutales	90
IV.2.3) Préparation de surface Si(111)	92
IV.2.3.b) Etude XPD d'un substrat de Si(111)	93
IV.2.3.b.i) Courbes polaires	93
IV.2.3.b.ii) Courbes azimutales	94

IV.2.4) Conclusion	96
IV.3) Croissance épitaxiale de SrO sur Si(001)	97
IV.3.1) Contexte	97
IV.3.2) Passivation de la surface de Si(001)	97
IV.3.3) Croissance épitaxiale de SrO à basse température	98
IV.3.3.b) Caractérisation par XPS des hétérostructures SrO/Si(001)	99
IV.3.4) Croissance épitaxiale de SrO à 500°C	103
IV.3.4.a) Croissance et suivi par RHEED	103
IV.3.4.b) Caractérisation XPS d'hétérostructures "SrO"/Si réalisées à 500°C	105
IV.3.4.c) Stabilité thermique de l'hétérostructure Sr ₂ SiO ₄ /Si(001)	107
IV.3.4.c.ii) Caractérisation XPS des silicates interfaciaux	108
IV.3.5) Conclusion	110
IV.4) Croissance épitaxiale de SrTiO₃ sur Si(001)	111
IV.4.1) Objectifs	111
IV.4.2) Croissance par l'intermédiaire d'une couche tampon recristallisée (type I)	111
IV.4.3) Croissance directe de SrTiO ₃ sur Si(001) (type II)	112
IV.4.4) Caractérisation XPS des hétérostructures SrTiO ₃ /Si(001)	113
IV.4.4.a) SrTiO ₃ préparé avec une couche tampon recristallisée (type I)	113
IV.4.4.b) SrTiO ₃ préparé par oxydation (type II)	115
IV.4.5) Etude par XPD d'hétérostructures de SrTiO ₃ /Si(001)	117
IV.4.5.a) Courbes azimutales	117
IV.4.5.b) Courbes polaires	118
IV.4.6) Conclusion	120
IV.5) Dépôt et Hétéroépitaxie de LaAlO₃ sur Si(001)	121
IV.5.1) Objectifs	121
IV.5.2) LaAlO ₃ déposé directement sur Si(001)	121
IV.5.2.a) Influence de la température de dépôt sur les propriétés structurales et physicochimiques	122
IV.5.3) Etude de l'épitaxie de LaAlO ₃ sur Si(001) à l'aide d'une couche tampon de SrO	125
IV.5.3.a) Contexte	125
IV.5.3.b) Conditions de croissance de LAO/SrO/Si(001)	125
IV.5.3.c) Caractérisation physicochimique par XPS	126
IV.5.4) Etude de la croissance épitaxiale de LaAlO ₃ sur Si réalisée à l'aide d'une couche tampon de SrTiO ₃	130
IV.5.4.a) Condition de croissance de LAO/STO/Si(001)	130
IV.5.4.b) Caractérisation XPS	131
IV.5.5) Bilan	135
Chapitre V : Hétérostructures à base de Gd₂O₃ et d'Al₂O₃ : vers des interfaces oxyde/silicium abruptes 137	
V.1) Introduction	139
V.2) Elaboration et chimie d'interface de Gd₂O₃/Si et Al₂O₃/Si	139
V.2.1) Hétéroépitaxie de Gd ₂ O ₃ sur Si(111) et Si(001)	139
V.2.1.a) Rappels cristallographiques	139
V.2.1.b) Croissance épitaxiale de Gd ₂ O ₃ sur Si *	140
V.2.1.b.i) Croissance sur un substrat Si(111)	140
V.2.1.b.ii) Croissance sur un substrat de Si(001)	142
V.2.1.c) Etude physico-chimique par XPS de l'interface Gd ₂ O ₃ /Si	143
V.2.1.d) Conclusion	146
V.2.2) Hétéroépitaxie d'Al ₂ O ₃ sur Si(111) et Si(100)	147
V.2.2.a) Rappels cristallographiques	147
V.2.2.b) Croissance épitaxiale d'Al ₂ O ₃ sur silicium *	148
V.2.2.b.i) Croissance sur un substrat Si(111)	149
V.2.2.c) Croissance sur un substrat de Si(001)	152
V.2.2.d) Caractérisation XPS de la couche épitaxiée et de l'interface	154
V.2.2.e) Conclusion	157
V.3) Vers des interfaces oxyde/Si stables exploitant une couche tampon de γ-Al₂O₃*	158
V.3.1) Stratégie « amorphe » : LaAlO ₃ /γ-Al ₂ O ₃ /Si	158
V.3.2) Stratégie « cristalline » Gd ₂ O ₃ /(×5) Al ₂ O ₃ /Si	160

V.4) Etude par XPD des propriétés structurales de couches fines épitaxiées de Gd₂O₃ et Al₂O₃	162
V.4.1) Introduction	162
V.4.2) Etude structurale par XPD de Gd ₂ O ₃ épitaxié sur Si(111) et Si(001)	162
V.4.2.a) Gd ₂ O ₃ /Si(111)	162
V.4.2.a.i) Courbes polaires d'une couche épaisse de Gd ₂ O ₃ /Si(111)	162
V.4.2.a.ii) Courbes azimutales d'une couche épaisse de Gd ₂ O ₃ /Si(111)	165
V.4.2.a.iii) Courbes azimutales d'une couche fine de Gd ₂ O ₃ /Si(111)	168
V.4.2.b) Gd ₂ O ₃ /Si(001)	169
V.4.2.b.i) Courbes polaires et azimutales d'une couche épaisse de Gd ₂ O ₃ /Si(001)	169
V.4.2.c) Discussion	173
V.4.3) Etude structurale par XPD de Al ₂ O ₃ épitaxié sur Si(111) et Si(001)	175
V.4.3.a) Al ₂ O ₃ /Si(111)	175
V.4.3.a.i) Courbes polaires d'une couche épaisse d'Al ₂ O ₃ épitaxiée sur Si(111)	175
V.4.3.a.ii) Courbes azimutales d'une couche épaisse d' γ -Al ₂ O ₃ /Si(111)	179
V.4.3.b) γ -Al ₂ O ₃ /Si(001)	182
V.4.3.b.i) Courbes polaires et azimutales d'une couche épaisse d'Al ₂ O ₃ /Si(001).	183
V.4.3.b.ii) Courbes azimutales d'une couche fine de 1 nm d'Al ₂ O ₃ /Si(001)	184
V.4.4) Conclusion	185
Conclusion générale	187
Annexe	191
Liste des communications	235
Références bibliographiques	239

Remerciements

Voici la désormais célèbre page de remerciements. Indispensable pour témoigner ma gratitude à tous ceux qui ont permis l'aboutissement de ce travail, j'espère qu'elle sera complète et que personne ne sera oublié.

Pour commencer, ce travail de thèse s'est déroulé dans le cadre de l'école doctorale (EEA), à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL) sur le site de l'Ecole Centrale. Cet Institut qui est dirigé par Guy Hollinger, regroupait depuis 1^{ère} Janvier 2007 les trois laboratoires, LEOM (Ecole Centrale de Lyon), Le LPM (INSA de Lyon) et le LENaC (Université Claude Bernard).

Cette thèse n'aurait pas vu le jour sans la confiance, la patience et la générosité de mon directeur de recherche, Monsieur Guy Hollinger, à qui je voudrais adresser mes plus sincères remerciements. Je voudrais aussi le remercier pour le temps et la patience qu'il m'a accordé tout au long de ces 3 ans, d'avoir cru en mes capacités et de m'avoir fourni d'excellentes conditions logistiques et financières. De plus, l'aide et les conseils qu'il m'a divulgués tout au long de la rédaction, ont toujours été clairs et nécessaires, me facilitant grandement la tâche et me permettant d'aboutir à la production de cette thèse. Je suis vraiment reconnaissant.

J'adresse mes remerciements à Evelyne Bergignat qui m'a encadré durant ma première année de thèse et qui m'a formé sur l'XPS avec patience et enthousiasme, un grand merci pour tout le temps que tu m'as consacré et je te souhaite un retour rapide au laboratoire et dans le monde de la recherche.

Je tiens à remercier Geneviève Grenet qui m'a encadré par la suite, pour avoir été ma coach. Sans sa présence la partie **XPD** n'avait pas pu voir le jour au laboratoire. Ses importantes qualités humaines et sa grande disponibilité, ses réflexions et toutes ces nombreuses discussions m'ont été d'une aide précieuse tout au long de la réalisation de ce travail.

Je remercie sincèrement Jean-Luc Bischoff et François Rochet de m'avoir fait l'honneur d'accepter la tâche d'être rapporteurs de mon travail de thèse et d'avoir ainsi apporté une lecture critique à ce manuscrit. Merci aussi à Nick Barrett et Catherine Dubourdieu d'avoir accepté d'être examinateurs de ma thèse.

La réalisation de ce travail a demandé la participation des experts dans les domaines de l'ultravide, couche mince, croissance épitaxial, mécanique, électronique, informatique,

gestion, secrétariat, économie, sports Pour cela, je remercie tous les permanents du laboratoire, avec qui j'ai eu le plaisir de travailler d'une manière plus ou moins proche aux différents étages et dans les différentes équipes. Claude Botella (the LabVIEW man, l'informaticien et l'électronicien le plus doué) grâce à toi mon Claudus et grâce à tes idées géniales parfois, cette thèse et surtout l'**XPD** ont avancé ; J.B. Goure (PAPA du R.D.C merci d'être toujours présent et disponible pour des ouvertures FLASH (et parfois avec le marteau), merci de nous avoir appris le savoir vivre avec tous ses règles strictes, à transmettre maintenant aux chinois et surtout à Georges « Gang ») ; Philippe Regreny (notre ingénieur de recherche fun du Barbi-Q), merci pour ta disponibilité pour tous les conseils et les remarques (j'espère qu'un jour tu arriveras à la salle de chimie et tu la trouveras rangée); Michel Gendry (Platini de l'école centrale, sélectionneur et formateur des thésards et fun de l'apéro de 19h, bien sûr que du Patis), merci pour les bons conseils et les bons moments passés durant ces 3 ans ; Guillaume Saint-Girons (le beau sourire « always » et l'obsédé de la science), merci pour toute ta disponibilité, ton sens de l'innovation, ta sympathie, ta motivation et les bonnes remarques ;. Je tiens à remercier également les autres personnes qui ont contribué d'une manière directe ou indirecte à la réussite de ce travail ; Yves Robach, Bertrand Vilquin, Michel Garrigues, Jean-Louis Leclercq, Yann chevot (merci pour les cours de course) ; Pierre Crémilleu et sans oublier l'équipe secrétariat essentiellement Nicole Durant (notre supportrice et ange gardienne) merci pour tous les conseils de la vie qui parfois étaient utiles, je tiens à remercier aussi Bernard (pour les magnifiques pauses à bières), Rozenn, Patricia et Martine pour leurs aides et leurs sympathie.

Je remercie également tous les thésards, les anciens et les nouveaux, pour les moments passés ensemble, pour leur soutien et pour la chaleureuse ambiance. Remi (notre ancien de tous) ; mon premier frère de thèse Sebus (à qui je dois beaucoup, avec qui j'ai partagé le bureau pendant 2 ans avec de très bons souvenirs, j'ai appris plein de choses avec toi broth) ; Gabriel ou Cazimir (le copain de toujours, merci pour tous les belles manips réalisées ensemble, pour ton humour exceptionnel, par contre je n'oublierai jamais tes coups dans les conférences, je ne m'en remet toujours pas) ; Manus the coolest man in the word (merci pour les belles soirées passées ensemble et vive la green peace) ; Loïc le dernier des arrivés à qui je confie mon joli bureau ; Karim notre sénégalais ; Moïra ; Anne Laure ; John de ouff ; Moussen ; Badis ; Salim ; Khalid ; Gung (Georges) et Jun

Je remercie Olivier Marty de m'avoir permis d'assister à des observations TEM passionnantes et intéressantes, je remercie également Isabelle Devos et Pierre Bouling pour tous les calculs ab initio.

Un très grand merci particulier, et exceptionnel va à mon frère de thèse Clément Merckling. Broth, quelle chance de tomber pendant une thèse sur une personnalité comme toi, t'étais plus qu'un collègue de travail, ou qu'un ami, t'étais un vrai frère présent à chaque instant. Raconter notre histoire c'est impossible y a pas de mots ni des phrases pour l'écrire y

a que les murs de l'école et de notre bureau (mon bureau) qui peuvent témoigner et raconter un jour. Te dire merci c'est très peu pour la personne que tu étais, notre aventure ne s'arrête pas ici, toute une vie nous attend avec des histoires de genre différent surtout que t'es un homme marié maintenant et dont je suis ton témoin. Un grand merci pour ta femme Julie pour les belles soirées passé ensemble.

J'adresse mes chaleureux remerciements à tous mes amis au Liban, Lyon, Bourg-en-Bress (la famille Chaib à sa tête mon voisin "cousin" même mon frère Faress) et partout dans le monde, pour leurs soutien à distance, leurs encouragement et les bons moments inoubliables que nous avons passé ensemble ; je remercie plus particulièrement (Solange, Jean, Nancy, Hany, Fadia et Delphine) d'avoir être présents durant la rédaction de ce travail et pendant mes moments les plus difficiles pour rendre la tache agréable et supportable merci du fond du cœur.

Mes pensées vont également à Pascale El Kallassi la personne qui a donné beaucoup et qui a été à la base de la réussite de ce projet, avec qui j'ai partagé les plus durs et les plus beaux moments inoubliables, j'ai beaucoup appris avec elle et sa présence était indispensable pour ma réussite. Je tiens à la remercier du fond de cœur de sa générosité et son soutien, je lui souhaite tout le bonheur, le succès, et la réussite dans ses projets avenir.

Enfin, cette page de remerciements ne serait pas complète sans un GRAND MERCI à ma ville de naissance Okaybé, à la famille (Rai et Azzi) et plus particulièrement à mes parents (Emilio wil set Mona) et bien sure my brother Johnny (abou khachab) pour leurs soutien journalier et pour tous leurs sacrifices depuis mon plus jeune âge, je suis beaucoup touché par leurs démarches je vous dois beaucoup et je demande que du courage et de la force pour être toujours a vos côté.

Introduction générale

Les oxydes sont la classe de matériaux la plus abondante dans la nature. De par la diversité des compositions possibles, ils peuvent posséder des propriétés fonctionnelles très variées telles que, ferroélectriques, ferromagnétiques, piezoélectriques, métalliques, semiconductrices, isolantes, supraconductrices, d'optique non linéaire, acoustiques, etc.... Ces propriétés peuvent être potentiellement exploitées pour divers dispositifs micro ou optoélectroniques, dans des microsystèmes mécaniques (MEMS) et dans des capteurs.

Par ailleurs la similarité de nombreuses structures cristallines (par exemple, les oxydes de type pérovskite ABO_3) permet de les combiner, sous forme d'hétérostructures en couches minces monocristallines, ce qui offre encore plus de potentialités d'obtenir des propriétés physiques originales pour les matériaux artificiels métastables ainsi obtenus. Un exemple est fourni par l'observation d'un gaz d'électrons 2D à l'interface $LaAlO_3/SrTiO_3$, qui possède des propriétés supraconductrices à basse température ^[1].

La possibilité de mener des études fondamentales originales tout en visant la réalisation de nouveaux dispositifs applicatifs compacts a suscité, depuis une quinzaine d'années, le développement de nombreuses recherches sur l'élaboration et l'étude des propriétés de couches minces épitaxiales d'oxydes fonctionnels. Il est ainsi devenu possible de combiner des fonctionnalités différentes, ou d'ajuster des propriétés par ingénierie de contrainte ou effets de taille. Cela a impliqué la mise en œuvre de diverses techniques de dépôts chimiques ou physiques pour réaliser l'épitaxie de ces oxydes. Pour des raisons de compatibilité structurale entre oxydes, le substrat le plus souvent utilisé est $SrTiO_3(001)$. Il est aussi apparu que beaucoup de ces propriétés intéressantes ne pourraient déboucher sur des applications réellement exploitables que si ces oxydes fonctionnels étaient compatibles avec la technologie standard des circuits intégrés silicium et intégrés sur une plateforme silicium, par exemple, pour réaliser de nouveaux types de mémoires non volatiles basés sur des transistors exploitant des propriétés d'oxydes ferroélectriques ou ferromagnétiques.

En fait, ce sont les besoins d'intégrer sur silicium de nouveaux oxydes diélectriques à forte constante diélectrique (ou oxydes "high- κ ") pour remplacer la silice comme oxyde de grille dans les technologies CMOS avancées qui ont dynamisé le développement des recherches sur l'épitaxie d'oxydes sur silicium. Il s'agissait de trouver une alternative aux oxydes de grille amorphes $HfSi_xO_yN_z$ pour pouvoir répondre au cahier des charges de la «Road Map» de l'ITRS concernant les futures filières CMOS «sub 22nm». Le déclic a été la démonstration, en 1998, par l'équipe Mc Kee à Oak Ridge, qu'il était possible d'épitaxier un oxyde de type pérovskite, $SrTiO_3$, sur silicium.

Introduction générale

L'épitaxie d'oxydes, notamment ternaires, sur silicium est beaucoup plus complexe que la réalisation d'hétérostructures à base de semiconducteurs IV-IV ou III-V. Il faut faire croître des oxydes monocristallins avec un minimum de défauts et possédant une interface abrupte et cohérente avec le substrat de silicium (sans couche interfaciale de SiO_2 ou de silicate). La difficulté est alors double : i) trouver un oxyde répondant à la contrainte d'accord de maille sachant que la différence entre les réseaux cristallins des oxydes « high-k » et le silicium peut entraîner des relations d'épitaxie inhabituelles et des situations complexes (croissance multidomaines, orientation de l'oxyde différente de celle du substrat). ii) trouver des oxydes qui soient assez stables vis-à-vis du silicium pour être compatible avec les budgets thermiques nécessaires pour leur intégration en technologie CMOS.

La démarche générale dans les travaux de recherche portant sur ce domaine est alors d'utiliser une technique de croissance adaptée à ces différentes contraintes, en général l'épitaxie par jets moléculaires, et de mettre en œuvre une série de techniques de caractérisation physico-chimiques et structurales pour optimiser les conditions de croissance et les propriétés des couches.

C'est dans ce contexte que se situe cette thèse. En collaboration avec STMicroelectronics, l'INL s'est engagé depuis plusieurs années à développer une technologie de fabrication de films minces d'oxydes monocristallins, à forte constante diélectrique, épitaxiés sur silicium. Ces oxydes pourraient présenter un avantage substantiel comme pour les oxydes de grille, par rapport aux technologies actuelles basés sur les oxydes « high- κ » amorphes.

Notre thèse a été menée en parallèle dans l'ordre avec celles de S. Gaillard (2005), C. Merckling (2007) et G. Delhaye (2006). Il s'agissait principalement d'utiliser la spectroscopie de photoélectrons XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) et de développer la technique de diffraction de photoélectrons XPD (X-ray Photoelectron Diffraction) pour étudier les propriétés des systèmes développés à l'INL et ainsi contribuer à la maîtrise des procédés d'élaboration. Une étude approfondie des propriétés physico-chimiques (interface oxydes/silicium) et structurales (qualité cristalline, mode de croissance) de diverses familles d'oxydes comme les pérovskites (LaAlO_3 , BaTiO_3 et SrTiO_3), bixbyite (Gd_2O_3) et spinelle ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) a été menée.

Tous les films d'oxydes ont été élaborés par Epitaxie par Jets Moléculaires (EJM) et contrôlés in-situ par diffraction sous incidence rasante d'électrons de haute énergie en réflexion (RHEED). Afin d'aboutir à une description microscopique complète des films et de leurs interfaces. Les résultats XPS et XPD ont été confrontés avec ceux obtenus grâce à d'autres techniques de caractérisation (Diffraction de rayons X, microscopie électronique en transmission (TEM) et microscopie à force atomique (AFM).

Notons que la spectroscopie XPS est un outil standard bien connu utilisé par la majorité des groupes travaillant dans le domaine des oxydes déposés sur silicium. Par contre, la diffraction XPD, plus spécifique et plus délicate à mettre en œuvre n'a été, jusqu'à présent, que peu utilisée pour caractériser les couches cristallines d'oxydes. Un de nos objectifs était donc d'évaluer les potentialités de cette technique pour les oxydes épitaxiés et sa complémentarité vis-à-vis des autres techniques de caractérisation plus couramment utilisées.

Ce manuscrit s'articule autour de cinq chapitres et s'ouvre sur un premier chapitre consacré aux motivations ayant conduit à ce travail de thèse. Nous y présenterons l'intérêt des oxydes étudiés et l'importance d'en caractériser finement leurs propriétés structurales et physico-chimiques. Il sera complété par un rapide état de l'art pour chaque système.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les différentes méthodes de caractérisation utilisées pour étudier les systèmes. Dans la première partie nous rappelons les principes de base de l'XPS, de l'XPD et du RHEED. La deuxième partie est consacrée à la description de l'installation utilisée à l'INL : le réacteur d'oxyde d'épitaxie par jets moléculaire (EJM) et le spectromètre de photoémission (XPS, XPD).

Dans le troisième chapitre, nous présentons l'étude physico-chimique et structurale, principalement par XPS et XPD, des oxydes pérovskite type ABO_3 . Les structures étudiées sont sous forme de substrats ou d'hétérostructures oxyde/oxyde. Dans un premier temps, nous avons étudié des substrats de $LaAlO_3$ (LAO) et $SrTiO_3$ (STO) face (001) qui vont servir de référence pour la suite de cette étude. Dans un deuxième temps, nous avons étudié d'une manière fine des couches minces de LAO élaborées sur substrat de STO(001) (système en tension), et des couches minces de $BaTiO_3$ (BTO) élaborées aussi sur STO(001) (système en compression).

Le quatrième chapitre traite de la croissance des oxydes pérovskites sur substrat de silicium. Nous avons étudié la croissance des couches fines d'oxyde de strontium (SrO) sur Si(001). Ces couches de SrO servent comme couche tampon pour la croissance de pérovskites sur silicium. Puis, nous nous sommes intéressés à la croissance de $SrTiO_3$ sur Si(001) suivant deux procédures de croissance conduisant, soit à des couches relaxées, soit à des couches contraintes. Enfin, nous présentons une étude de la croissance de $LaAlO_3$ sur Si(001). Nous concluons sur les limitations de ce système et la nécessité de procéder à une ingénierie d'interface pour réussir la croissance épitaxiale.

Le chapitre cinq concerne la croissance des oxydes binaires Gd_2O_3 et Al_2O_3 sur Si. Dans une première partie, nous étudions et comparons le mode de croissance de Gd_2O_3 et de $\gamma-Al_2O_3$ sur Si(111) et Si(001) ainsi que la stabilité de leurs interfaces vis-à-vis du substrat. Dans une deuxième partie, nous montrons comment l'alumine peut être utilisée comme

Introduction générale

couche tampon lors du dépôt à haute température d'oxydes « high- κ » comme LaAlO_3 , et Gd_2O_3 , afin d'éviter les réactions à l'interface oxyde/Si. Finalement, nous explorons les potentialités de l'XPD pour caractériser les structures épitaxiales complexes réalisées dans les systèmes $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Si}$ et $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$.

Une conclusion dresse le bilan de ce travail et présente quelques perspectives.

Chapitre I : Les oxydes fonctionnels cristallins et leur intégration sur silicium

I.1) Introduction	7
I.2) Intérêt des oxydes épitaxiés sur silicium	7
I.3) Les oxydes "high-κ" pour CMOS ultime	8
I.3.1) Le cahier des charges	8
I.3.2) Les critères de sélection des oxydes "high- κ "	9
I.3.3) L'épitaxie d'oxydes sur silicium	10
I.3.4) Les oxydes retenus par l'INL	11
I.4) Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation	11
I.5) Etat de l'art des systèmes étudiés dans cette thèse	12
I.5.1) Les oxydes LaAlO_3 et BaTiO_3 épitaxiés sur $\text{SrTiO}_3(001)$	12
I.5.1.a) $\text{LAO/STO}(001)$	13
I.5.1.b) $\text{BTO/STO}(001)$ oxydes fonctionnels sur substrat SrTiO_3	13
I.5.2) Les oxydes LaAlO_3 et Gd_2O_3 déposés ou épitaxiés sur silicium	14
I.5.3) Les oxydes SrO , SrTiO_3 et Al_2O_3 épitaxiés sur silicium	15
I.6) Contexte de la thèse	16

I.1) Introduction

Ce chapitre a pour objectif de présenter l'intérêt des oxydes fonctionnels intégrés sur silicium. Après avoir rappelé les principaux domaines d'application, nous insisterons sur leur exploitation comme matériaux à fort constant diélectrique pour les applications CMOS et sur l'intérêt de les préparer sous forme épitaxiale. Nous expliquerons aussi les avantages de l'épitaxie par jets moléculaires comme technique de croissance de ces oxydes et ceux de l'XPS et de l'XPD comme techniques de caractérisation physico-chimique et structurale. Enfin nous présenterons l'état de l'art des connaissances sur les oxydes étudiés dans cette thèse : les oxydes binaires SrO, Gd₂O₃ et Al₂O₃ et les oxydes ternaires BaTiO₃, SrTiO₃ et LaAlO₃.

I.2) Intérêt des oxydes épitaxiés sur silicium

➤ Applications CMOS silicium.

Pendant des décennies, l'évolution vers la miniaturisation de la technologie CMOS a permis d'améliorer la densité d'intégration et la rapidité des circuits intégrés. Cela exige de diminuer la longueur de grille des transistors en réduisant aussi parallèlement les autres paramètres géométriques et notamment l'épaisseur de l'oxyde de grille SiO₂. La réduction des dimensions impose de relever de nouveaux défis technologiques et scientifiques. Ainsi les pertes de courant par effet " tunnel " des électrons circulant dans le canal à travers l'oxyde de grille SiO₂, deviennent de plus en plus importantes, au fur et à mesure que l'épaisseur de SiO₂ diminue et ne permettront plus le fonctionnement des transistors pour des épaisseurs inférieures à 1 nm (technologie "65 nm"). Une des solutions pour résoudre ce problème est de remplacer la silice par un oxyde de constante diélectrique plus élevée (oxyde « high-κ ») permettant de maximiser l'épaisseur physique et donc de minimiser l'effet tunnel. Les oxydes épitaxiés pourraient correspondre à la solution ultime pour répondre au cahier des charges des technologies « sub 22nm ».

➤ Intégration d'oxydes fonctionnels sur silicium

Il a été démontré depuis quelques années que l'on pouvait exploiter les propriétés ferromagnétiques, ferroélectriques, piézoélectriques, supraconductrices, semi-conductrices ou métalliques de différentes familles d'oxydes fonctionnels (souvent de type pérovskite) pour réaliser des dispositifs originaux en combinant ces oxydes dans des hétérostructures épitaxiées. Ces dispositifs ont été fabriqués sur des substrats d'oxydes, généralement SrTiO₃(001).

Disposer de « templates » à base d'oxydes épitaxiés sur silicium, ouvre des perspectives très intéressantes d'intégration sur silicium de nouvelles fonctionnalités : spintronique (spinFET), mémoire ferroélectrique (FeFET), capteurs piezoélectriques, bolomètres, etc. Les perspectives dans ce domaine sont donc de fabriquer des templates à base de SrTiO₃, LaAlO₃/SrTiO₃,

Gd₂O₃ ou γ -Al₂O₃ pour permettre la croissance d'autres oxydes fonctionnels, ferromagnétiques comme (La,Sr)MnO₃ (LSMO) ou (La,Ba)MnO₃ (LBMO), piezoelectriques comme Pb_xZr_xTi_{1-x}O₃ (PZT) ou Pb(Mg,Nb)O₃ -PbTiO₃ (PMN-PT), ou simplement ferroélectriques comme BaTiO₃.

➤ **Intégration de IV-IV ou de III-V sur silicium.**

Une autre possibilité d'utilisation des oxydes épitaxiés sur silicium est l'intégration de semi-conducteurs, à partir de couches « tampons » d'oxydes épitaxiés. Différentes applications microélectroniques ou optoélectroniques, en fonction de la nature des matériaux (IV-IV ou III-V) et du type de confinement (2D ou 3D), peuvent ainsi être envisagées sur silicium. Actuellement, les procédés les plus matures d'intégration de III-V sur Si sont basés sur des techniques de report par collage. Le développement d'une filière monolithique "tout-épitaxie" de fabrication d'hétérostructures III-V sur substrat de Si constituerait une avancée déterminante pour la réalisation, à bas coût, de systèmes ultra performants pour la nanoélectronique et la nanophotonique. Parmi les applications potentielles, on peut citer la fabrication de transistors MOS à grille « high-k » et à canal de haute mobilité en Ge ou en III-V (GaAs voire InP), la réalisation de mémoires à empilement contrôlé de nanocristaux IV-IV ou III-V insérés dans une matrice d'oxyde, ou la conception de diodes "tunnel" résonantes « tout-épitaxiées » à base d'hétérostructures 2D Si/oxyde.

L'épitaxie de semi-conducteurs III-V, de Si ou de Ge sur ces oxydes pose le problème de la compatibilité cristallographique entre les matériaux. Des études préliminaires menées à l'INL ont montré que des relations d'épitaxie indirectes pouvaient être trouvées à l'interface entre un oxyde et un semi-conducteur.^[2]

I.3) Les oxydes "high-κ" pour CMOS ultime

I.3.1) Le cahier des charges

Le cahier des charges auquel doivent répondre les nouveaux diélectriques de grille destinés à remplacer la silice, a été défini par l'«International Road Map for semi-conductors» (ITRS)^[3] (figure I.1). Des technologies à base de films amorphes SiO_xN_y, HfO₂ et HfSi_xO_yN_z sont actuellement développées et évaluées, pour les nœuds technologiques allant de 65 nm à 22 nm, dans de vastes programmes de recherche académiques et industriels. Toutefois, il est souvent impossible d'éviter la présence d'une couche de silice à l'interface, ce qui ne permet pas d'aller au delà de 22nm

Les solutions pour les nœuds au delà de 22 nm (industrialisation en 2016) restent donc à définir. Une des solutions potentielles serait de remplacer les oxydes amorphes par des oxydes cristallins. Un oxyde épitaxié sur silicium devrait permettre a priori d'atteindre des interfaces abruptes sans silice interfaciale et des propriétés de matériaux optimales, ce qui permettrait d'atteindre des épaisseurs équivalentes d'oxyde inférieures à celles dans les systèmes amorphes.

La contrepartie est que l'épitaxie monodomaine d'oxydes « zéro défaut » sur silicium reste un défi en science des matériaux.

C'est dans ce dernier contexte que se situe cette thèse. L'objectif initial pour les équipes de l'INL était de poser les bases d'une nouvelle filière technologique d'oxydes épitaxiés, robuste thermiquement, et pouvant répondre potentiellement aux exigences de l'ITRS.

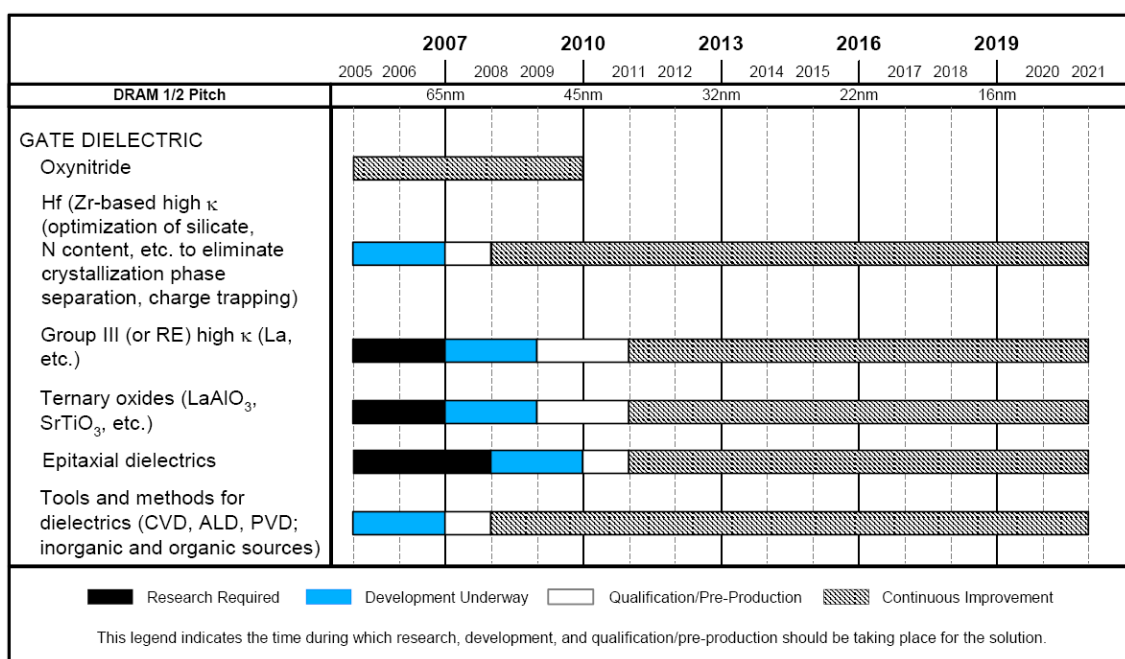


Figure I.1 : Intégration des diélectriques « high- κ » comme oxydes de grille dans les futurs transistors ^[3].

I.3.2) Les critères de sélection des oxydes "high- κ "

Les critères à satisfaire sont de trois ordres : thermodynamiques, structuraux et électroniques. Afin de maintenir une capacité et une épaisseur d'isolant de grilles suffisantes, il convient de choisir un oxyde qui vérifie les conditions suivantes :

A. Sur le plan thermodynamique :

- Etre thermodynamiquement stable vis-à-vis du substrat et de la grille métallique pour supporter des températures dépassant 800°C du fait des procédés technologiques de fabrication des transistors MOS.

Les conditions de croissance peuvent induire dans certains cas des réactions d'interface (silicate ou siliciure) ou oxyder le substrat de silicium ^[4,5] et en conséquence limiter les applications visées.

B. Sur le plan structural :

- Être compatible cristallographiquement avec le silicium en étant aussi proche que possible d'un accord de maille effectif.
- Avoir le minimum de défauts structuraux et donc électriques en volume pour éviter les décalages de tensions de bandes plates ou de tensions de seuil
- Avoir une interface avec le substrat comprenant un minimum de défauts structuraux (et donc électroniques) pour un fonctionnement optimal.

C. Sur le plan électronique :

- Avoir une large bande interdite (gap) avec des discontinuités de bandes (offsets) d'au moins 1 eV avec Si afin de garantir le caractère isolant de la jonction oxyde substrat en assurant une hauteur de barrière suffisante pour les électrons et les trous.
- Avoir une forte constante diélectrique k pour assurer une réduction suffisante des dimensions.

Ces différents aspects sont largement documentés dans la littérature ^[6,7,8].

I.3.3) L'épitaxie d'oxydes sur silicium

L'épitaxie des oxydes sur Si est beaucoup plus complexe que dans le cas des semi-conducteurs III-V ou IV-IV pour lesquels l'épitaxie est simplement du type "cube-sur-cube". Aucun oxyde ne présente la structure cristallographique « diamant » du Si. Les paramètres de maille varient de 3,8 Å pour LaAlO_3 à plus de 11 Å pour le La_2O_3 , alors que celui de Si est 5,431 Å. Cependant des relations d'épitaxie indirectes peuvent exister, comme illustré sur la figure I.2. La connexion entre la maille de l'oxyde et celle du substrat de silicium se fait par les sous réseaux d'oxygène de l'oxyde et de la surface oxydée du silicium. La configuration du sous réseau d'oxygène est le paramètre clé qui conditionne la future orientation de l'oxyde vis-à-vis du silicium, à travers une minimisation du désaccord de maille (et de l'énergie d'interface) dans des directions privilégiées.

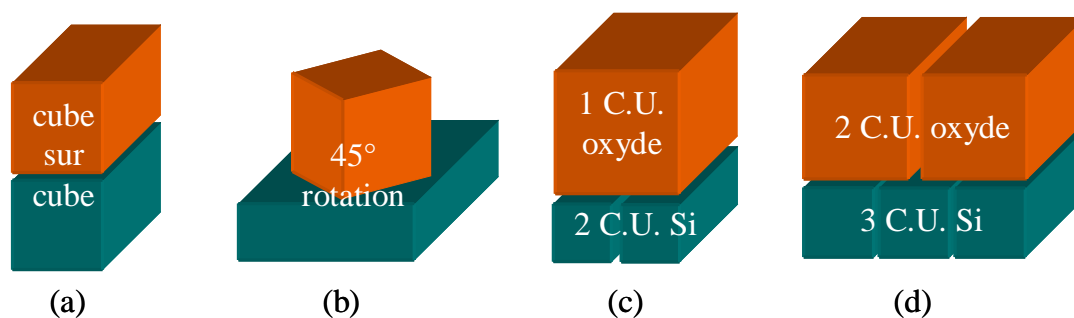


Figure I.2 : Schéma représentant différentes relations d'épitaxie pouvant produire lors de la croissance d'oxydes sur silicium.

I.3.4) Les oxydes retenus par l'INL

Dans ce contexte, nous avons étudié la croissance des oxydes « pérovskite » LaAlO_3 et SrTiO_3 sur substrats de SrTiO_3 et Si et des oxydes binaires SrO , Gd_2O_3 et Al_2O_3 sur substrats de silicium.

I.4) Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

Il existe différentes méthodes pour déposer des oxydes amorphes ou faire croître des monocristaux sur silicium. Pour une évaluation des matériaux et des procédés, toutes les techniques d'élaboration physiques (pulvérisation, évaporation, ablation laser, EJM,...) ou chimiques (MOCVD, ALD, ...) sont utilisables. Par contre pour des travaux de Recherche et de Développement menés avec des équipements industriels sur des lignes pilotes compatibles CMOS, les techniques les plus populaires actuellement sont l'ALD et la MOCVD. Un effort particulier est fait récemment par les industriels pour essayer d'introduire l'EJM dans la filière microélectronique, d'abord comme technique de dépôt physique de couches amorphes mais aussi dans la perspective de réaliser des couches épitaxiées.

La technique de croissance utilisée dans ce travail est l'épitaxie par jets moléculaires (EJM ou MBE pour Molecular Beam Epitaxy). Cette technique a été développée au début des années 1970 par les laboratoires Bell (A.Cho et J.Arthur) pour la croissance de couches monocristallines semi-conductrices. Pour des études prospectives (telles que celles présentées dans ce travail), l'EJM présente l'intérêt de pouvoir préparer la surface du silicium dans l'ultra-vide, d'utiliser la diffraction d'électrons rasants de haute énergie (RHEED) pour suivre en temps réel la qualité de la croissance, de contrôler à la monocouche près l'épaisseur des couches ainsi que leur compositions et d'offrir la possibilité de varier relativement facilement la nature des matériaux déposés.

Pour réaliser l'épitaxie d'un oxyde sur le silicium, il faut non seulement tenir compte des contraintes cristallographiques mais aussi rechercher une fenêtre thermodynamique et

cinétique appropriée. En particulier, il faut que la température de croissance et la pression d'oxygène soient suffisantes pour que le composé envisagé puisse se former.

Hormis la diffraction RHEED utilisée pendant la croissance, une large palette de techniques de caractérisations structurales et physicochimiques sont généralement utilisées pour caractériser les films d'oxydes épitaxiés :

La microscopie à Force Atomique (AFM) qui permet de caractériser les morphologies de surface.

La diffraction des rayons X qui qualifie globalement la qualité cristalline et les contraintes résiduelles.

La microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM) qui permet de visualiser les défauts structuraux étendus.

La spectrométrie d'ions rétrodiffusés (RBS) qui donne accès à la composition atomique des couches minces.

La spectroscopie de photoélectrons (XPS) qui permet d'avoir accès à la composition chimique des couches minces et des interfaces.

Dans ce travail de thèse nous avons essentiellement exploité les potentialités des techniques de photoémission. L'intérêt de la photoémission est double :

- comme spectroscopie (XPS), elle permet une information plus au moins directe sur l'environnement chimique local de l'élément chimique photoionisé.
- comme méthode de diffraction (XPD), elle est sensible à la cristallographie locale autour de l'élément chimique photoionisé. Contrairement aux autres techniques basées sur la diffraction comme le RHEED, le LEED, la source diffusante est interne au matériau et donc reflète le réseau direct et non le réseau réciproque.

La spectroscopie de photoélectrons, lorsqu'elle est résolue angulairement, devient donc un outil très complet, à la fois chimique et structural. De plus, en raison du faible libre parcours moyen des électrons dans la matière, elle permet la caractérisation des toutes premières couches de surface, là où d'autres techniques arrivent à leurs limites de détection.

I.5) Etat de l'art des systèmes étudiés dans cette thèse

I.5.1) Les oxydes LaAlO_3 et BaTiO_3 épitaxiés sur $\text{SrTiO}_3(001)$

La croissance épitaxiale d'un oxyde sur un substrat d'oxyde est généralement plus facile que la croissance d'un oxyde sur un semi-conducteur ou sur un métal. Toutefois, il reste des

difficultés à surmonter qui sont liées à la compatibilité cristallographique et chimique des oxydes entre eux, aux désaccords de maille et aux énergies de surface et d'interface.

Nous avons choisi d'étudier dans un premier temps la croissance d'oxydes du type « pérovskite » LaAlO_3 (LAO) et BaTiO_3 (BTO) sur un substrat du type « pérovskite », $\text{SrTiO}_3(001)$ (STO). L'intérêt d'étudier ces deux systèmes LAO/STO(001) et BTO/STO(001) était double. D'une part, il s'agissait d'une étape préliminaire indispensable avant d'aborder leur croissance sur silicium. Elle a permis de définir les conditions d'épitaxie en fonction de la température de croissance (recherche de la température minimale d'épitaxie), de la vitesse de croissance et de la pression d'oxygène. D'autre part, l'étude du comportement de couches fines et épaisses de ces oxydes en désaccord de maille a permis d'étudier leur mode de croissance et les mécanismes de relaxation des contraintes.

L'intérêt de $\text{SrTiO}_3(001)$ comme substrat était double :

- 1) Le substrat SrTiO_3 fait partie des substrats les plus utilisés et donc il est bien connu structuralement ^[9,10]. Il en va de même pour sa préparation de surface ^[11]. De plus, ce substrat est dépourvu de macles et est stable aux hautes températures.
- 2) SrTiO_3 peut jouer le rôle de couche tampon pour la croissance d'oxydes fonctionnels sur silicium : il fait en effet partie des tous premiers oxydes épitaxiés sur silicium dès 1998 par le groupe de McKee d'Oak Ridge ^[12,13] et plus récemment par INL ^[14,15].

I.5.1.a) LAO/STO(001)

Peu d'études ont, jusqu'à présent, été consacrées à la croissance de LaAlO_3 sur un substrat de $\text{SrTiO}_3(001)$. Les premiers résultats furent obtenus par pulvérisation RF ^[16], MOCVD ^[17], et PLD ^[18].

L'intérêt de ce type d'hétérostructures est lié à la fabrication de pseudo-substrats de $\text{LaAlO}_3(001)$ sans macles (cf chapitre III) mais aussi à la croissance de LaAlO_3 sur Si(100) via une couche tampon de SrTiO_3 (cf chapitre IV).

I.5.1.b) BTO/STO(001) oxydes fonctionnels sur substrat SrTiO_3

Les matériaux ferroélectriques comme BaTiO_3 ont été largement étudiés pour leurs propriétés physiques très particulières. Tout d'abord, ils sont **piézoélectriques** et donc utilisables pour des applications comme les MEMS (MicroElectroMechanical Systems). Ils ont aussi des propriétés **pyroélectriques** pour la détection thermique ou l'imagerie IR. Ils sont également à la base de **dispositifs électro-optiques** tels que les modulateurs rapides (>20 GHz), des dispositifs de filtres couleurs, des écrans, des systèmes de stockage d'images ou des commutateurs optiques ^[19]. Enfin leur permittivité diélectrique élevée en a fait des matériaux de choix pour les mémoires DRAM (Dynamic Random-Access Memories) où l'information est stockée par une capacité ^[20].

BaTiO₃ est l'un des plus importants matériaux « pérovskite » ferroélectriques. Il a été étudié sous forme contrainte dans des superréseaux BaTiO₃/SrTiO₃. Ses propriétés ferroélectriques peuvent être alors modulées en faisant varier les épaisseurs respectives des couches de BaTiO₃ et de SrTiO₃. Les premiers superréseaux BaTiO₃/SrTiO₃ ont été réalisés par Iijima et coll. par évaporation de sources métalliques sur des substrats de SrTiO₃(100) [21]. Des superréseaux ont aussi été réalisés par ablation laser (PLD : Pulsed Laser Deposition) [22,23,24], par épitaxie par jets moléculaires (EJM) [25,26,27], par méthode sol-gel [28,29], par dépôt chimique en phase vapeur de précurseurs organo-métalliques (MOCVD) [30,31,32,33]. Pontes et coll. ont aussi élaboré des superréseaux BTO/STO par centrifugation (spin-coating) [34].

I.5.2) Les oxydes LaAlO₃ et Gd₂O₃ déposés ou épitaxiés sur silicium

Dans le cahier des charges de l'ITRS, les oxydes LaAlO₃ et Gd₂O₃ ont été reconnus comme des candidats potentiellement intéressants pour le remplacement de la silice de grille dans les futures technologies « CMOS sub-22nm ».

L'oxyde LaAlO₃ possède une structure cristalline de type pérovskite, et présente un faible désaccord de maille de -0,8% avec le silicium lorsque sa maille cristalline est tournée de 45° par rapport à celle du substrat. Il présente une bande interdite de 5,7eV, une discontinuité de bande de conduction égale à ~2eV [35] et une permittivité diélectrique de 25 [36]. Il a aussi l'intérêt d'être stable chimiquement vis-à-vis du silicium [37], ainsi qu'avec l'air. Actuellement, aucun groupe n'a réussi la croissance directe de LaAlO₃ sur Si(001). Motorola, Pennstate [38][39], l'INL/ST [40] et quelques groupes chinois [41] et japonais ont essayé mais se sont trouvés confrontés aux problèmes suivants : LaAlO₃ est amorphe aux basses températures ; il y a formation à l'interface oxyde/silicium de silicates de lanthane aux plus hautes températures. Des couches épitaxiées de LaAlO₃ ont été cependant obtenues sur Si mais en intercalant une couche de SrTiO₃ ou de SrO à l'interface [42][43][44], donnant lieu à d'épaisses couches de SiO₂ à l'interface. Notons que Klenov et coll. [45] pour l'expérimentation et le groupe allemand de Forst et coll. [46], pour la partie théorique ont démontré que l'interface « inverse » Si/LaAlO₃ était stable jusqu'à 1000°C.

Le matériau Gd₂O₃, de structure bixbyite (fluorite lacunaire), présente une permittivité diélectrique de 24 [47], une bande interdite de 5,3 eV [48], des discontinuités de bande de conduction et de valence avec le silicium respectivement égales à 1,8eV et 2,4eV [49]. Le paramètre de maille « bixbyite » est de 10,813Å soit sensiblement égal à 2 fois celui de Si [48]. La maille bixbyite est une « super maille » formée de 8 mailles de fluorite lacunaire.

Le groupe d'Osten (Hannover Univ.) qui avait longuement travaillé sur l'oxyde binaire Pr₂O₃ [50] est maintenant en train d'étudier Nd₂O₃ et Gd₂O₃ sur Si(001) et Si(111) [51,52]. Les meilleurs résultats ont été obtenus sur Si(111) avec une croissance monodomaine. La croissance sur Si(001) est multi-domaine en raison d'un alignement des plans (110) de l'oxyde sur les plans (001) du Si. Les hétérostructures ne sont plus stables au dessus de 750°C

et forment des silicates à l'interface oxyde-silicium. Cependant, malgré ces problèmes thermodynamiques et de croissance « bidomaine », ce système est actuellement un des plus prometteurs en terme d'intégration dans les futures technologies CMOS. Le premier transistor à base de Gd_2O_3 épitaxié a récemment été présenté ^[53] et montre des caractéristiques électriques intéressantes.

I.5.3) Les oxydes SrO , $SrTiO_3$ et Al_2O_3 épitaxiés sur silicium

L'utilisation des oxydes SrO , $SrTiO_3$ et Al_2O_3 comme oxydes de grille dans les futures générations de transistors CMOS présentent de sérieuses limitations. Par contre chacun de ces oxydes présentent une spécificité qui peut servir comme couche tampon pour la reprise d'autres oxydes.

L'oxyde de strontium SrO possède une structure cristalline cubique de type NaCl (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$) avec un paramètre de maille de 5,14 Å. Il présente une bande interdite de 5,3eV, une discontinuité de bande de conduction égale à $\sim 2eV$ et une permittivité diélectrique de 15. Malgré son fort désaccord de maille avec le silicium -5.3%, le SrO a été très tôt étudié ^[54]. Les meilleurs résultats ont été obtenus par Lettieri et coll. de l'Université de PennState ^[55] qui ont montré la possibilité de faire croître cet oxyde binaire sur Si, même à température ambiante, sans engendrer de réactions à l'interface. Mais cet oxyde est instable en température et au contact de l'air, c'est pourquoi il sert le plus souvent comme couche tampon pour la reprise d'épitaxie d'autres oxydes high- κ de type pérovskite, comme par exemple $SrTiO_3$ ^[56] ou $BaTiO_3$ ^[57].

L'oxyde $SrTiO_3$ possède une structure cristalline de type pérovskite, et présente un désaccord de maille de +1,7% avec le silicium lorsque sa maille cristalline est tournée de 45° par rapport à celle du substrat. Il présente une bande interdite de 3,3 eV, une discontinuité de bande de conduction égale à $\sim 0,0$ eV ^[58] et une permittivité diélectrique de 300. De nombreux travaux ont été réalisés sur le système $SrTiO_3/Si(001)$ par des groupes de recherche tels que ceux de PennState ^[59], Freescale ^[60,61,62], IBM Zurich ^{[63][64][65]} et l'INL ^[14,15]. Ils ont montré qu'il était possible d'épitaxier des couches monocristallines de $SrTiO_3$ de quelques dizaines de nanomètres sur Si, de très bonne qualité. Comparativement à d'autres pérovskites telles que l'aluminate de lanthane $LaAlO_3$ qui nécessite de hautes températures de croissance ^[66], l'épitaxie de $SrTiO_3$ peut avoir lieu à des températures modérées ($\sim 400^\circ C$), permettant ainsi un meilleur contrôle de l'interface et une minimisation de la formation de la silice interfaciale. Cependant, cet oxyde ne peut pas prétendre à une intégration dans la technologie CMOS car il présente de sérieuses limitations en termes de stabilité thermodynamique vis-à-vis du substrat et une trop faible discontinuité de bande de conduction. Il est toutefois possible de l'utiliser comme couche tampon de faible épaisseur pour la croissance ultérieure de pérovskites mieux adaptées, telles que $LaAlO_3$ ou plus largement, pour l'intégration

monolithique sur Si d'oxydes fonctionnel ayant des propriétés ferroélectriques, magnétiques ou optiques comme BaTiO₃, ou PbTiO₃,

L'oxyde Al₂O₃ fait partie des matériaux stables sur le silicium pour des températures supérieures à 800°C. Il présente une bande interdite de 7 eV, une discontinuité de bande de conduction égale à ~1,8 eV et une permittivité diélectrique moyenne de 10^[67]. Le groupe de Tohohashi University, dirigé par M. Ishida, a travaillé depuis la fin des années 80 sur la croissance d'Al₂O₃^[68]. Ils ont acquis un savoir-faire important sur l'épitaxie par EJM de γ -Al₂O₃, principalement sur Si(111)^[69]. Les études de ce groupe sont dirigées vers des applications visant l'intégration d'oxydes fonctionnels sur Si, plutôt que vers le CMOS (en raison de la constante diélectrique très moyenne de l'alumine). Pour le système γ -Al₂O₃/Si(001), ils ont privilégié la MOCVD mais n'ont pas réussi à égaler la qualité des couches épitaxiées qu'ils avaient obtenues sur Si(111) : Les couches sont polycristallines.

I.6) Contexte de la thèse

Dans cette thèse notre objectif était double. D'une part, il s'agissait de caractériser finement par spectroscopie de niveaux de cœur XPS les hétérostructures oxydes / Si élaborées au sein de l'INL par S. Gaillard, C. Merckling, G. Delhayé et G. Saint Girons. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux phases produites par des réactions interfaciales. D'autre part, nous avons mis en œuvre la technique XPD, d'abord pour évaluer ses potentialités dans le cas d'oxydes complexes puis pour caractériser des systèmes d'intérêt comme BaTiO₃/SrTiO₃, Al₂O₃/Si et Gd₂O₃/Si.

Chapitre II : Techniques expérimentales mises en jeu

II.1) Introduction	19
II.2) La photoémission	19
II.2.1) Photoémission	20
II.2.1.a) Principe	20
II.2.1.b) Les multiplets	21
II.2.1.c) Les sections efficaces de photoémission	22
II.2.2) Transport vers la surface - libres parcours moyens des électrons	23
II.2.3) Le franchissement de la surface	24
II.2.4) Autres effets multiélectroniques	24
II.2.4.a) Auger	24
II.2.4.b) Plasmons	24
II.2.5) La spectroscopie XPS des niveaux de cœur	24
II.2.5.a) Analyse élémentaire	24
II.2.5.b) Analyse des espèces chimiques par le déplacement XPS	25
II.2.5.c) Echantillon amorphe ou isotrope - analyse quantitative	26
II.2.5.d) Echantillon cristallin – Diffraction des photoélectrons	27
II.2.5.e) Conclusion	29
II.3) La diffraction RHEED	31
II.3.1) Principe du RHEED	31
II.3.2) Informations obtenues par RHEED	32
II.4) Autres techniques de caractérisation	33
II.5) Dispositif expérimental de l'INL	34
II.5.1) Le Spectromètre XPS/XPD	34
II.5.1.a) La source X	34
II.5.1.b) Analyseur d'électrons	34
II.5.1.c) Détection et acquisition des données	35
II.5.1.d) Effet de charge	35
II.5.1.e) Manipulation des échantillons	36
II.5.2) Le réacteur d'oxyde MBE de l'INL	37

II.1) Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les principales techniques de caractérisation utilisées dans cette étude. Dans une première partie, nous insisterons plus particulièrement sur le principe de la photoémission dans les solides, et sur les deux techniques de caractérisation qui en sont issues:

- la spectroscopie de photoélectrons XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) ou encore ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) qui permet de décrire les propriétés physico-chimiques des surfaces et interfaces.
- la diffraction de photoélectrons XPD (X-ray Photoelectron Diffraction) qui permet de décrire les propriétés structurales des couches fines épitaxiées.

Nous présentons ensuite le principe de la diffraction en incidence rasante d'électrons de haute énergie ou RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) qui permet d'avoir accès «in-situ» aux propriétés de la surface d'une couche épitaxiée au cours de sa croissance.

Dans une deuxième partie, nous présenterons les éléments essentiels des installations expérimentales à l'INL. Nous décrirons le spectromètre XPS et le bâti d'épitaxie par jets moléculaires EJM dédié à l'élaboration des films minces d'oxydes.

II.2) La photoémission

La spectrométrie de photoélectrons est une technique d'analyse de surface non destructive qui permet de déterminer l'énergie de liaison des électrons dans un matériau. Elle repose sur l'utilisation de l'effet photoélectrique découvert par Frank et Hertz en 1887 et expliqué par Einstein en 1905. Mais, l'intérêt de cette technique repose surtout sur la variation de l'énergie de liaison des électrons photoionisés en fonction de l'environnement chimique de l'atome qui les a émis. Cette technique a été développée à partir des années cinquante par l'équipe du professeur K. Siegbahn. Ces travaux furent récompensés par le prix Nobel de physique en 1981. Depuis deux décennies, cette spectrométrie s'est imposée comme un des outils principaux en analyse de surface.

Dans un solide, le processus de photoémission peut être décrit par un modèle en trois étapes [70].

- la photoémission proprement dite
- le transport dans le solide
- l'extraction et la détection

II.2.1) Photoémission

II.2.1.a) Principe

Lors de leur irradiation par des photons X, les atomes d'un solide émettent par effet photoélectrique, des électrons appelés photoélectrons. L'énergie cinétique des électrons émis est mesurée à l'aide d'un analyseur le plus souvent sphérique.

La spectroscopie XPS consiste à mesurer l'énergie cinétique (E_{cin}) des photoélectrons éjectés par les photons X d'énergie monochromatique ($h\nu$). La relation de base de l'XPS est la conservation de l'énergie dans l'effet photoélectrique exprimée par la relation d'Einstein et schématisée par le diagramme d'énergie de la figure II.1.

$$h\nu = E_{\text{cin}} + E_L \quad (1)$$

E_{cin} est l'énergie de l'état final (libre) du photoélectron émis (énergie cinétique)

E_L est l'énergie de l'état initial (lié) du photoélectron (énergie de liaison).*

Plus précisément, lorsqu'il y a absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ par un système multiélectronique comportant N électrons, un électron est éjecté vers un niveau libre du continuum en laissant un trou. La conservation de l'énergie entre le système initial (soit un atome avec N électrons d'énergie totale $E(N)$ plus un photon $h\nu$) et le système final (soit le même atome mais avec $(N-1)$ électrons d'énergie totale $E^k(N-1, Q)$ plus un électron libre d'énergie cinétique E_{cin}) conduit à la relation suivante :

$$h\nu + E(N) = E_{\text{cin}} + E^k(N-1, Q) \quad (2) \text{ avec}$$

- E_{cin} est l'énergie cinétique de l'électron éjecté.
- L'indice K indique le type du trou créé (caractérisé par la fonction d'onde ϕ^k).
- Q est un paramètre qui représente tous les nombres quantiques caractérisant l'état final.

On définit l'énergie de liaison E_k de l'électron k , comme étant la différence entre les énergies totales du système dans les états final et initial :

$$E_k = E^k(N-1, Q) - E(N) \quad (3)$$

En remplaçant la valeur de l'énergie de liaison E_k dans l'équation (2) on obtient la relation d'Einstein.

$$h\nu = E_c + E_k \quad (4)$$

D'après la relation (4), il est facile de montrer que pour une énergie excitatrice fixée $h\nu$, tout électron avec une énergie de liaison E_L inférieure à $h\nu$ pourra être éjecté. La connaissance de l'énergie cinétique du photoélectron, permet de déterminer son énergie de liaison dans l'atome dont il est issu. Comme cette énergie de liaison (équation 2) dépend des états initiaux

* Il est d'usage en XPS de noter positivement les énergies de liaison des niveaux liés, alors qu'en mécanique quantique les états liés ont une énergie négative d'où le sens de la flèche dans la Figure II.1.

et finaux de l'atome émetteur et donc de son cortège électronique, elle est sensible à l'environnement chimique de l'atome émetteur.

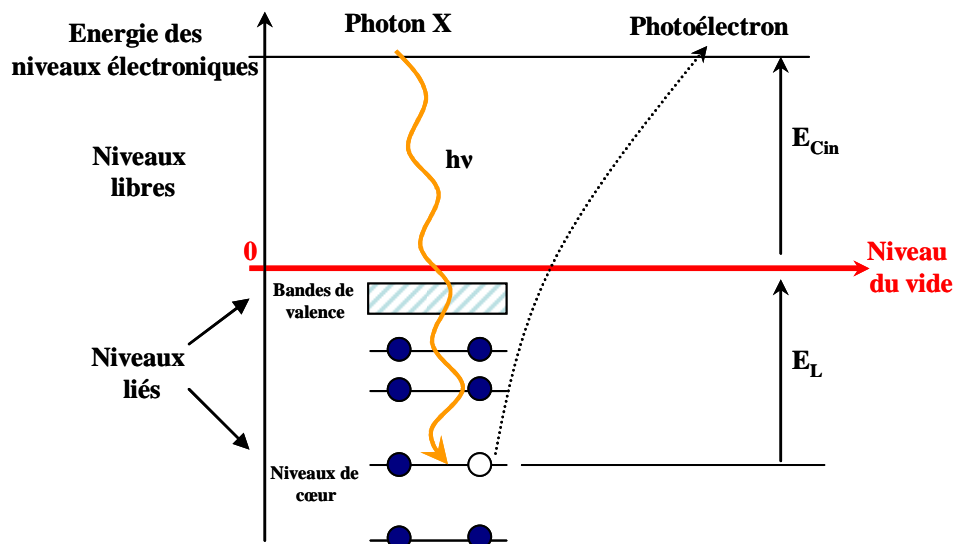


Figure II.1 : Diagramme d'énergie de l'effet photoélectrique

II.2.1.b) Les multiplets

Certains pics XPS apparaissent dédoublés dans le spectre. Ce phénomène est lié à la non-unicité de l'état initial ou final du système électronique. En effet, un système multiélectronique est caractérisé par un moment angulaire total L et un spin total S dont le couplage résultant de l'interaction de spin – orbite donne un moment angulaire total J . Un électron (ou un trou) est lui aussi caractérisé par un moment angulaire ($l = s, p, d, f$) et un spin $s = 1/2$. Plusieurs états d'énergies différentes peuvent donc être obtenus pour l'état final lors de l'éjection d'un électron caractérisé* par des nombres quantiques (q, l, s, j) avec un atome ionisé caractérisé par les nombres quantiques (Q, L, S, J). Le dédoublement lié au couplage de spin orbite de l'électron est généralement plus fort que celui lié à l'atome ionisé. Toutefois, pour des composés à couches ouvertes dont les orbitales correspondantes sont localisées, c'est-à-dire principalement dans les matériaux à couches 3d, 4f et 5f non pleines, les effets liés aux interactions du trou de cœur avec le cortège électronique de valence de l'atome ionisé peuvent être visibles dans les spectres XPS. Ces effets sont dits de « multiplet splitting » et sont particulièrement sensibles pour les composés de terres rares comme La_2O_3 , Ce_2O_3 , Gd_2O_3 , Eu_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 et Sm_2O_3 pour lesquels les niveaux 4d et 3d sont fortement affectés par le couplage électrostatique du niveau non rempli 4f avec les niveaux 4p de l'oxygène [71,72,73]. Pour La_2O_3 et $LaAlO_3$ les pics $La3d_{3/2}$ et $La_{5/2}$ présente une double structure et le pic $La4d_{3/2-5/2}$, un épaulement aux plus hautes énergies de liaison voir figure

* La notation usuelle est ql_j avec $q = 1, 2, 3, 4, 5$; $l = s, p, d, f$ et $j = 1/2, 3/2, 5/2$

III.3.(d).(f). Le comportement de ces deux pics a été expliqué d'une manière détaillée dans les références [74,75]. Il y est montré que le rapport d'intensité entre les composantes de la double structure varie avec l'environnement atomique du lanthane. Cet effet sera utilisé pour identifier la formation de silicates dans les couches de LaAlO_3 élaborées sur silicium (voir chapitre IV).

II.2.1.c) Les sections efficaces de photoémission

La section efficace de photoionisation, $\sigma_{\mathbf{k}}(\mathbf{h\nu})$ est définie comme étant la probabilité d'émission de l'électron \mathbf{k} par unité de flux de photons incidents. Elle a la dimension d'une surface et s'exprime généralement en barns (10^{-24} cm^2). Elle est généralement calculée dans l'approximation dipolaire et dans l'hypothèse des orbitales gelées. Elle est alors proportionnelle au carré du module de l'élément de matrice de transition entre l'état initial $\Psi(N)$ et l'état final $\Psi_{\mathbf{k}}(N, Q)$ soit

$$\sigma_{\mathbf{k}} \propto \left| \langle \Psi_{\mathbf{k}}(N, Q) | \sum_i \vec{p}_i | \Psi(N) \rangle \right|^2 \quad (5)$$

où \vec{p}_i est l'opérateur impulsion agissant sur l'électron \mathbf{i} , Q représente l'ensemble des nombres quantiques permettant de spécifier l'état final. Les fonctions d'onde sont construites à partir des orbitales monoélectroniques $\Phi_{\mathbf{i}}$.

Actuellement, les valeurs les plus utilisées en XPS sont celles calculées par [76] Scofield. Le nombre de photoélectrons détectables dépend fortement de la section efficace de photoionisation pour l'orbitale considérée et pour l'élément chimique considéré.

Dans la pratique, les photoélectrons sont détectés dans un angle solide $d\Omega$ de quelques degrés (typiquement 2 degrés). La section efficace différentielle $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ est reliée à la section efficace totale de photoionisation, $\sigma_{\mathbf{k}}$ de l'orbitale \mathbf{k} , par la relation :

$$\frac{d\sigma_{\mathbf{k}}}{d\Omega} = \frac{\sigma_{\mathbf{k}}}{4\pi} \left[1 + \beta_{\mathbf{k}} \left(\frac{3}{2} \sin^2 \alpha - 1 \right) \right] \quad (6) \text{ avec}$$

- α est l'angle entre la direction de la lumière incidente et celle du détecteur,
- $\beta_{\mathbf{k}}$ le paramètre d'asymétrie qui exprime l'anisotropie de l'émission des photoélectrons ; Il est caractéristique de la sous-couche atomique \mathbf{k} mise en jeu.

Dans notre appareillage, l'angle entre la direction de la lumière et la direction du détecteur est fixe et égal à $\alpha = 54^\circ$ ce qui annule le terme anisotrope dans l'équation 6.*

II.2.2) Transport vers la surface - libres parcours moyens des électrons

Après leur photoémission, ces électrons photoémis parcourent une certaine distance dans la matière avant d'atteindre la surface. On appelle « libre parcours moyen » la distance parcourue (notée λ) par un électron entre deux chocs inélastiques. Cette distance dépend de nombreux paramètres dont les principaux sont l'énergie cinétique de l'électron et la nature du milieu que cet électron traverse. En première approximation, pour les énergies cinétiques supérieures à 100 eV, ce libre parcours moyen de l'électron varie comme la racine carrée de l'énergie cinétique : $\lambda \propto (E_c)^{1/2}$. Nous avons utilisé dans ce travail des valeurs calculées avec le modèle de Powell et Jablonski (NIST) ^[77].

La variation du libre parcours moyen en fonction de l'énergie cinétique des électrons dans LaAlO_3 est représentée sur la figure II.2.

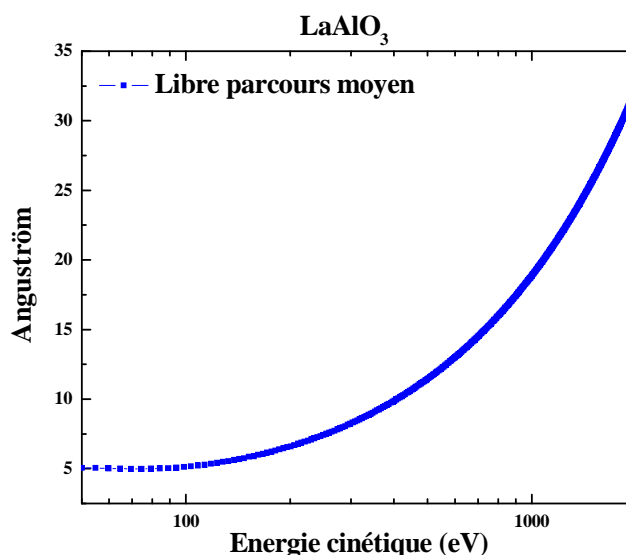


Figure II.2 : Libre parcours moyen des électrons dans le LaAlO_3 .^[77]

Les chocs étant inélastiques, les photoélectrons perdent de l'énergie cinétique, ils sont donc détectés avec une énergie de liaison apparente plus forte que celle des photoélectrons n'ayant pas subi de chocs inélastiques. Comme le nombre de chocs est grand, ces électrons forment (sauf exception) un fond continu.

* L'annulation de ce terme d'anisotropie d'émission est très important en XPD, car sinon cette anisotropie se combinerait avec l'effet de diffraction mesuré, rendant l'analyse des résultats beaucoup plus difficile en particulier pour les courbes polaires.

II.2.3) Le franchissement de la surface

Le franchissement par un photoélectron de la surface d'un solide demande de l'énergie, le niveau du vide ne correspondant généralement pas au niveau de Fermi. Il produit aussi un effet de réfraction sur la trajectoire des photoélectrons. Toutefois, dans les cas considérés dans ce travail : photoélectrons avec une énergie cinétique suffisante et angles de détection non rasants, les effets de cette étape peuvent être négligés.

II.2.4) Autres effets multiélectroniques

Les contributions dues aux effets d'état final sont définies dans la littérature sous des dénominations variées de transitions multiélectroniques, plasmon, shake-up, shake-off, satellites. Ces effets sont souvent intercorrélés et ne peuvent pas toujours être séparés les uns des autres sans ambiguïté.

II.2.4.a) Auger

Les pics Auger (figure III.(b)) sont associés aux processus de désexcitation qui suivent la photoionisation primaire. Une façon de les différencier sans ambiguïté des pics photoélectriques est de comparer des mesures faites avec deux sources de photons différentes ($AlK\alpha$ et $MgK\alpha$), les photoélectrons voient leur énergie cinétique varier alors que celle des électrons Auger reste constante.

II.2.4.b) Plasmons

Les plasmons viennent de l'interaction électron – nuage électronique et correspondent à des excitations collectives résonnantes des électrons de valence comme dans le cas du silicium ou d'alumine figure V.11 et des électrons de conduction pour les métaux. Les pics plasmons peuvent être caractéristiques de la surface ou du volume de l'échantillon.

II.2.5) La spectroscopie XPS des niveaux de cœur

II.2.5.a) Analyse élémentaire

Le spectre XPS des énergies de liaison des électrons de cœur est spécifique d'un atome dans un composé donné. Tous les atomes* possédant des niveaux de cœur sont détectables en XPS. Pour une analyse qualitative et quantitative précise, un spectre spécifique pour chaque élément chimique du composé doit être enregistré sur une fenêtre en énergie étroite avec un pas énergétique petit et un comptage optimisé afin d'obtenir un bon rapport sur bruit.

* L'hydrogène et l'hélium n'ayant que des électrons 1s n'ont pas d'électron de cœur.

II.2.5.b) Analyse des espèces chimiques par le déplacement XPS

L'énergie de liaison d'un électron d'un niveau atomique de cœur est une grandeur extrêmement significative car elle varie selon l'environnement chimique de l'atome émetteur. Cette variation est dénommée « déplacement chimique ».

C'est Siegbahn ^[78] qui le premier proposa un modèle chimique simple pour expliquer le déplacement XPS. Il est basé sur un transfert de charge partiel entre les atomes, transfert de charge qui dépend de leur électronégativité respective, lors de l'établissement des liaisons chimiques (liaison covalente à caractère ionique partielle) entre eux.

Dans sa forme la plus simple, le déplacement des énergies des électrons de cœur d'un atome **i** s'écrit alors d'après ce modèle à potentiel:

$$\Delta_{EL} = Ki * qi + \sum_j \frac{qj}{rij} \quad (7)$$

Δ_{EL} est alors une simple fonction des charges atomiques partielles **qi** sur l'atome **i** et de la somme des charges situées sur tous les autres atomes **j** du système, r_{ij} étant tout simplement la distance de liaison entre les atomes **i** et **j**; **Ki** est une constante physique pour un niveau atomique donné et correspond à l'intégrale de répulsion coulombienne biélectronique entre l'orbitale de cœur concernée et les orbitales de valence. Cependant, **Ki** est souvent considérée comme un paramètre ajustable : une bonne approximation consiste à prendre **Ki** égale à l'inverse du rayon atomique.

$$Ki = \frac{1}{rj}$$

Dans cette thèse, nous allons être confrontés à des problèmes de réactivité à l'interface entre le silicium et l'oxyde déposé ou épitaxié (cf chapitre I). L'XPS va permettre de contrôler ces interfaces (formation de SiO₂, silicate, siliciure, ...) en se servant du déplacement chimique des niveaux de cœur Si2p et Si2s.

Il existe dans la littérature beaucoup d'informations sur le déplacement chimique du niveau de cœur Si2p concernant la formation de SiO₂ ^[79,80,81,82] ou de silicates ^[83] sur Si.

A titre d'exemple, la figure II.3 montre la décomposition des pics Si2p et Si2s réalisée sur un cristal de Si oxydé par de l'ozone et donc avec une couche d'oxyde SiO₂ à la surface. Ces mesures sont effectuées avec un angle rasant à la surface de 20°. La décomposition du pic Si2p est faite à partir des paramètres retenus dans les travaux de G. Hollinger et al. ^[84,85]. Ces auteurs ont montré la présence de deux monocouches interfaciales de silicium dans des degrés d'oxydation intermédiaire notés Si⁺¹, Si⁺², Si⁺³ correspondant aux atomes de Si liés à 1, 2 ou 3 atomes de silicium. L'intensité de ces composantes est très faible par rapport à la composante Si⁺⁴ de la silice. La distance entre Si⁰ et Si⁺⁴ est de 3,9 eV et la distance intermédiaire moyenne des sous oxydes de Si est de 0,95 eV. Ces spectres ont été décomposés en prenant en compte les 2 composantes spin-orbite (1/2 et 3/2) de Si2p avec comme valeur 0,5 pour le rapport d'intensité Si2p_{1/2}/Si2p_{3/2} et un écart en énergie de 0,6 eV.

Dans certains cas, l'exploitation du pic Si2p est impossible car il est superposé à d'autres pics. C'est le cas de l'hétérostructure LaAlO₃/Si où le pic de Si2p se superpose avec le pic de La4d (voir chapitre IV). Nous avons donc été contraints d'exploiter le pic Si2s, un peu plus large que le pic Si2p. Par similitude avec le pic Si2p, la décomposition du pic Si2s révèle un écart entre Si⁰ et Si⁺⁴ égal à 3,6 eV (figure II.3.(b)) et un écart moyen entre deux sous-oxydes Siⁿ et Siⁿ⁺¹ égal à 0,9 eV.

Concernant la formation des silicates, les travaux de M. J. Guittet et al.^[86] sur ZrSiO₄ ont confirmé le modèle de Barr qui prédit que pour un mélange de deux oxydes A_mO_n (ZrO₂) et M_xO_y (SiO₂) formant un mélange complexe d'oxydes A_zM_sO_t (ZrSiO₄), la charge du cation A (Zr) devient plus grande dans A_zM_sO_t que dans A_mO_n, tandis que la charge du cation M (Si) devient plus petite dans A_zM_sO_t que dans M_xO_y, sachant que A forme des liaisons ioniques et M des liaisons covalentes. En conséquence pour le niveau de cœur Si2p la composante du silicate est toujours située entre la composante du substrat Si⁰ et celle du SiO₂. Les travaux de F. Giustino et al.^[87] ont montré aussi que la position du silicate du Si2p se décale vers les basses énergies de liaison lorsque z augmente dans (A_zM_sO_t).

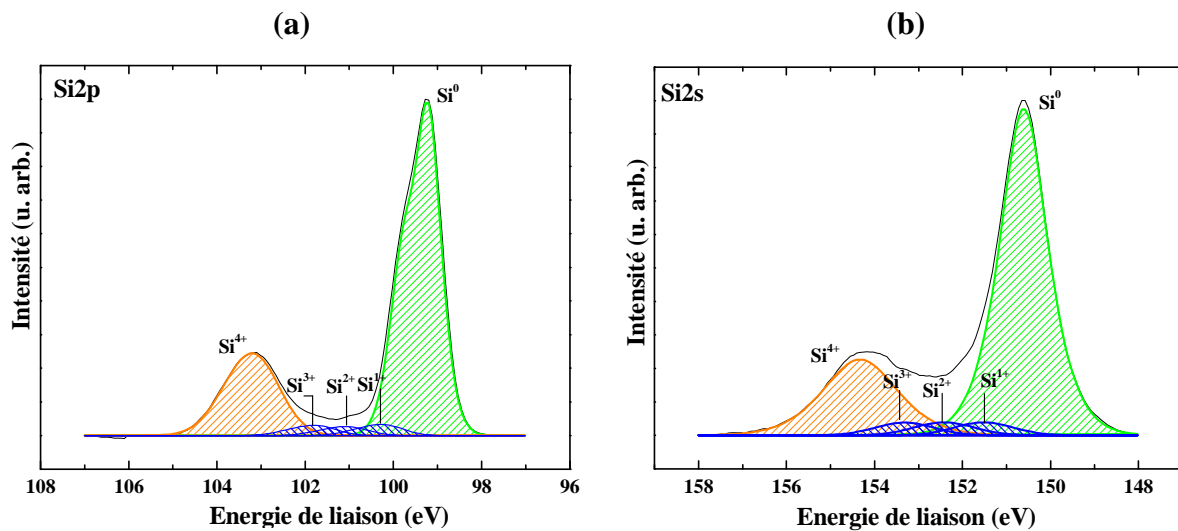


Figure II.3 : Décomposition des pics de niveaux de cœur (a) Si2p et (b) Si2s en différentes composantes mesurés à angle rasant (20°) sur un échantillon de Si oxydé avec de l'ozone.^[84]

II.2.5.c) Echantillon amorphe ou isotrope - analyse quantitative

Lorsque le processus de photoionisation est isotrope (cf paragraphe II.2.1)* et lorsque toutes les directions de trajets vers la surface des photoélectrons sont équivalentes (cf

* En pratique, si l'angle entre la direction de la source de lumière et la direction de la détection est fixe et égale à 54°

paragraphe II.2.2) ** une analyse quantitative peut être envisagée. Un fond non linéaire modèle de (Shirley) ^[88] est alors soustrait au spectre XPS d'un niveau de cœur pour éliminer la contribution des électrons ayant subi des chocs inélastiques lors du trajet vers la surface. L'aire restante dépend alors directement de la concentration atomique de l'élément chimique correspondant et de sa section efficace de photoémission. La méthodologie a été détaillée par C.S. Fadley et Henke ^[89,90]. Elle permet d'effectuer une analyse quantitative d'un élément ou d'une espèce chimique, et notamment de déterminer les compositions avec une précision parfois meilleure que 10 %. Toutefois, pour connaître la répartition d'un élément donné dans l'échantillon, un modèle en tranches homogènes en composition doit être présumé et optimisé. Nous reportons dans l'annexe II, la méthode qui nous a permis de déterminer les compositions et les épaisseurs des films d'oxydes que nous avons étudiés.

II.2.5.d) Echantillon cristallin – Diffraction des photoélectrons

Au début des années 1970 Siegbahn et al., sur un monocristal de chlorure de sodium, puis Fadley et al, sur un monocristal d'or, ont observé des variations du nombre de photoélectrons détectés en fonction de l'angle de détection. Cet effet expérimental, interprété dans un premier temps comme un effet de canalisation, sera rapidement attribué aux propriétés ondulatoires des électrons.

Les modulations observées sont en effet dues aux diffusions sur les plus proches voisins de l'atome émetteur et aux effets d'interférence entre l'onde directe et les ondes diffusées (figure II.4). En effet, à haute énergie cinétique (>200 eV) [C. Fadley], la partie diffusée d'une fonction d'onde par un atome voisin de l'atome émetteur est très pointée vers l'avant dans la direction émetteur-diffuseur. De plus, pour les photoélectrons de grande énergie cinétique, la section efficace de diffusion est d'autant plus pointée vers l'avant que le numéro atomique du diffuseur est grand. La diffusion vers l'avant tend ainsi à mettre en évidence les directions des axes de bas indice de Miller. La diffraction de photoélectrons, en particulier de haute énergie cinétique ou XPD (**X-Ray Photoelectron Diffraction**) s'est alors peu à peu imposée comme une nouvelle technique permettant des informations sur la cristallographie de surface. Par contre pour des photoélectrons de basse énergie cinétique (< 200eV), la partie diffusée de la fonction d'onde comporte une composante vers l'arrière, qui bien que faible aux énergies cinétiques utilisées rend par le jeu combiné des interférences, les spectres beaucoup plus difficiles à interpréter sans l'aide de calculs théoriques complexes. De plus, la diffusion multiple (diffusions successives sur des atomes) devient non négligeable pour les basses énergies cinétiques rendant le problème encore plus complexe.

Cette technique est très voisine, par son principe même, d'autres méthodes utilisant la diffraction des électrons, comme la diffraction d'électron rapide RHEED (**R**eflection **H**igh **E**nergy **E**lectron **D**iffraction), ou la diffraction d'électrons lents, LEED (**L**ow **E**nergy **D**iffraction).

** En pratique, si l'échantillon est amorphe ou polycristallin sans aucune orientation privilégiée.

Electron Diffraction) ou encore l'étude des structures fines d'absorption près du seuil, EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure).

Toutefois contrairement aux techniques RHEED ou LEED pour lesquelles la source d'électrons est extérieure à l'échantillon, la source d'électrons en XPD est localisée dans l'échantillon (figure II.4). Les photoélectrons éjectés se comportent donc comme des ondes sphériques qui peuvent atteindre le détecteur soit directement (Ψ_0), soit après diffusion par des atomes du cristal (Ψ_j). L'interférence entre ces différentes ondes se manifeste par des modulations supplémentaires généralement d'intensité plus faible que celles engendrées par les diffusions vers l'avant elles-mêmes.

Le principe, les domaines d'application, et les méthodes de simulation ont été largement décrites dans la littérature ^[91,92,93,94]. Récemment C. S. Fadley ^[95] a publié une revue sur le même sujet mais pour des sources d'excitation de 5 à 15 keV et D. P Woodruff ^[96] une revue sur l'utilisation de la diffusion vers l'arrière pour déterminer l'environnement structural local d'un adsorbat sur une surface.

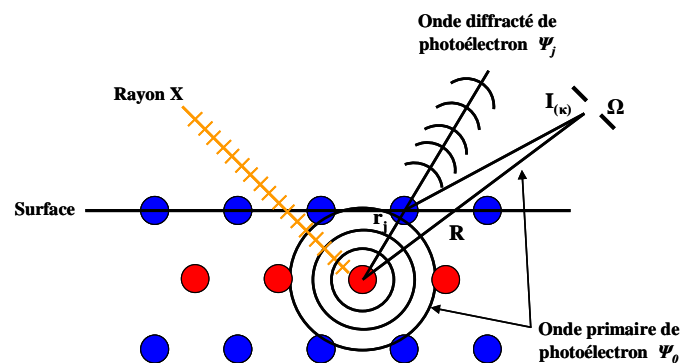


Figure II.4 : Schéma représentant le principe de l'XPD

Une résolution angulaire de l'ordre de quelques degrés permet en sélectionnant les angles polaire θ et azimutal φ de détection, une mesure complète du vecteur d'onde du photoélectron non seulement en module mais aussi en direction. On observe dans ces conditions, des figures typiques de diffraction:

- Variation polaire, $I = f(\theta)$, E_c et φ fixés (figure II.5.(a)), Les courbes polaires traduisent la position des atomes dans les plans perpendiculaires à la surface. A partir du décalage des pics de diffusion nous pouvons remonter à la variation de paramètre de maille hors plan.
- Variation azimutale, $I = f(\varphi)$, E_c et θ fixés (figure II.5.(b)), Les courbes azimutales reflètent ainsi la position des atomes proches voisins de l'atome émetteur dans les plans parallèles à la surface et permet l'orientation de la couche par rapport au substrat.
- Energie cinétique, $I = f(E_c)$, φ et θ fixés.

Ce dernier type d'expérience nécessite l'usage d'une source de photons à énergie variable (rayonnement synchrotron). Seuls nous intéressent les deux premiers aspects. Il faut noter que les distributions polaires et azimutales sont des balayages de l'espace direct tandis qu'une distribution en énergie est un balayage de l'espace réciproque.

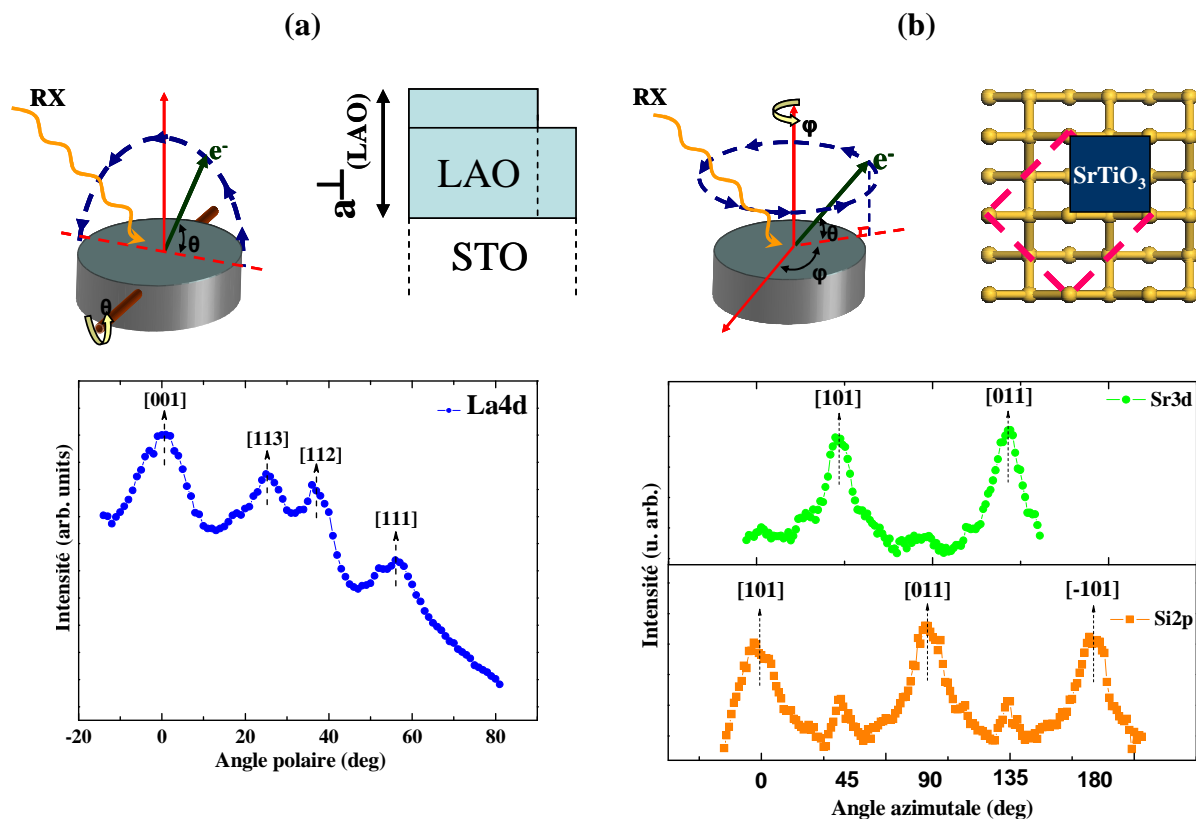


Figure II.5 : (a) Variation en angle polaire donnant une information sur le paramètre de maille hors plan, (b) variation azimutale donnant une information sur l'orientation de la couche épitaxiée par rapport au substrat.

En pratique (annexe III), on s'attend à une augmentation de l'intensité des pics de cœur lorsque la direction de détection du photoélectron coïncide avec l'axe entre l'atome photoémetteur et ses premiers voisins. Plus les atomes sont éloignés plus leurs contributions sont faibles car une onde sphérique donne une intensité qui diminue avec le carré de la distance. Notons, aussi qu'un photoélectron ayant déjà subi une diffraction, aura d'autant plus de chances d'en subir une seconde qu'il se trouve loin de la surface. La contribution des plans proches de la surface est donc prépondérante en diffraction des photoélectrons et dans la mesure du possible, les angles polaires les plus rasants seront privilégiés.

II.2.5.e) Conclusion

Il faut prendre garde des effets de diffraction des photoélectrons lorsqu'on cherche à déterminer la composition d'un matériau monocristallin^[97]. Dans ce cas, il faut pour chaque angle polaire faire tourner l'échantillon en angle azimutal et moyenner sur les résultats obtenus. En revanche, toujours dans le cas de monocristaux, les courbes expérimentales

polaires et azimutales comparées à des projections polaires ou azimutales de la structure étudiée permettent l'accès à des informations structurales importantes sur les couches proches de la surface. L'XPD a été utilisée en particulier pour :

- Mesurer le degré de contrainte de films épitaxiés pour des systèmes métal sur métal (Mn/Ag(001) et Mn/Cu(001))^[98] ou semiconducteur sur semiconducteur (Si/Ge(001) et Ge/Si(001))^[99], (InAs/InP(001))^[100].
- Déterminer les substitutions d'atomes à la surface et les reconstructions du surface exemple dans le cas de Si_{1-y}C_y/Si(111) et Si(001)^[101], de la passivation de InP(100) avec As^[102], ou de la substitution en volume du niobium dans KTaO₃^[103].
- Déterminer les déplacements atomiques spécifiques liés à la déformation ferroélectrique de PbTiO₃^[104].
- Définir l'orientation d'une couche épitaxiée par rapport au substrat pour des relations d'épitaxie et des orientations complexes (voir ce travail).

En dehors des travaux assez limités de Chambers et al.^[58] sur les couches de SrTiO₃ épitaxiées sur Si, il n'y a à notre connaissance pas eu de travaux XPD sur les systèmes oxyde/Si.

II.3) La diffraction RHEED

II.3.1) Principe du RHEED

La diffraction RHEED est une technique indispensable pour suivre en temps réel dans un réacteur d'épitaxie la qualité des surfaces et des fronts de croissance. Nous allons rappeler brièvement son principe et les informations que cette technique peut procurer.

Le principe est de faire interagir un faisceau d'électrons de haute énergie (30 keV dans notre cas) avec la surface sous un angle d'incidence très faible (typiquement inférieur à 3°). Dans ces conditions, la profondeur de pénétration est limitée à une dizaine d'angströms, et les informations recueillies sont alors très sensibles à la surface de la couche analysée.

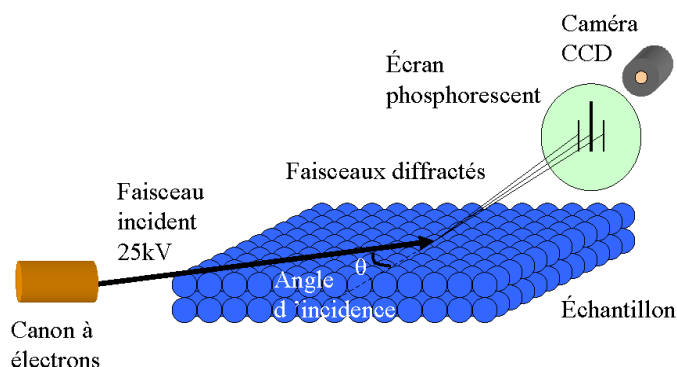


Figure II.6 : Schéma de principe de la diffraction RHEED

Les électrons sont en partie réfléchis et en partie diffusés élastiquement par la surface. Les électrons diffusés peuvent être diffractés dans le cas de la surface d'une couche cristalline : on parle alors de diffraction par réflexion. Cette diffraction produit un interferogramme, appelé « diagramme de diffraction », recueilli sur un écran phosphorescent placé en vis-à-vis du canon à électrons. Les informations peuvent être extraites de différentes zones du diagramme de diffraction RHEED (figure II.7).

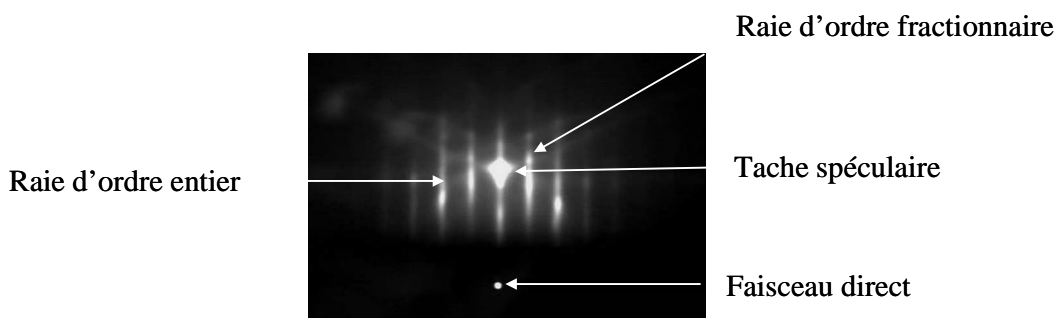


Figure II.7 : Exemple d'un diagramme de diffraction RHEED

II.3.2) Informations obtenues par RHEED

➤ Sur le front de croissance et le mode de croissance

L'analyse du diagramme de diffraction révèle de nombreuses caractéristiques du front de croissance. Une surface 2D plane et relativement lisse se caractérise par des raies de diffraction fines (figure II.8.(b)). L'apparition de taches ponctuelles placées sur des arcs de cercle (les zones de Laue) indique une surface particulièrement lisse (figure II.8.(a)). Au contraire, l'apparition des surintensités localisées sur les raies, à l'endroit de possibles taches de Bragg, indique une surface 2D relativement rugueuse (figure II.8.(c)).

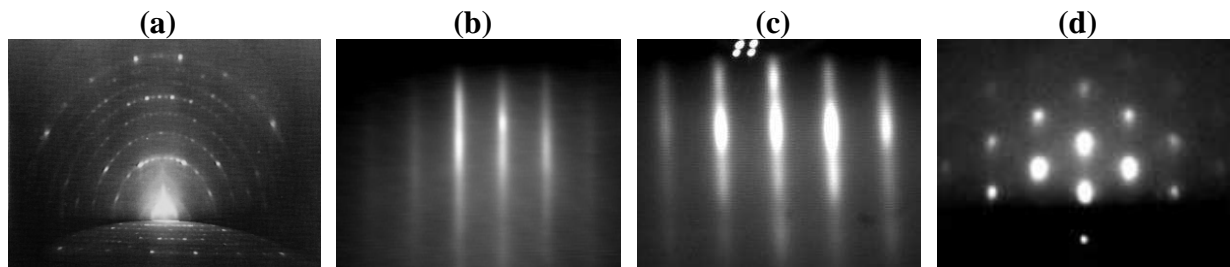


Figure II.8 : Diagrammes de diffraction pour une surface (a) 2D très lisse quasi idéale, (b) 2D lisse, (c) 2D rugueuse et (d) 3D

Des taches de Bragg, issues d'une diffraction par transmission apparaissent en effet lorsque le mode de croissance devient réellement tridimensionnel (figure II.8.(d)). A côté des informations relatives au front de croissance, le diagramme peut aussi renseigner sur la nature cristalline de la couche, en particulier sur la perte de son caractère monocristallin. Par exemple, l'apparition de nouvelles taches, autres que les taches de Bragg sur le diagramme de diffraction peut être la signature d'une couche maclée (figure II.9.(b)). Plus la densité de taches entre les lignes principales augmente, plus la couche perd de son caractère monocristallin. Si le diagramme présente des anneaux de diffraction, la couche est polycristalline (figure II.9.(c)). Enfin une couche qui présente un simple halo de diffraction (figure II.9.(d)) est amorphe.

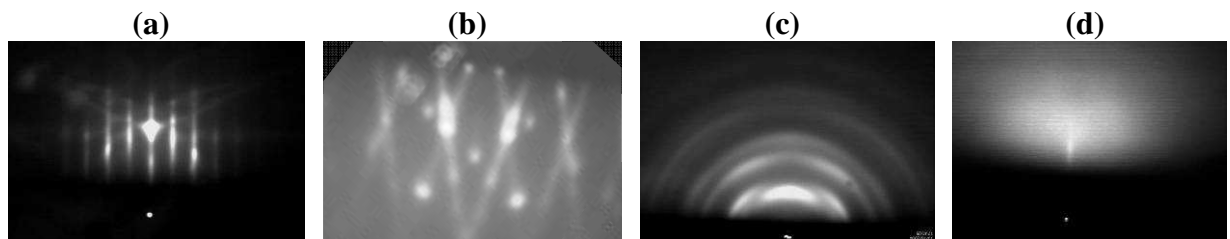


Figure II.9 : Diagramme de diffraction d'une couche (a) monocristalline, (b) maclée, (c) polycristalline et (d) amorphe.

➤ Sur les reconstructions de surface

Dans le cas des études menées sur les matériaux semi-conducteurs III-V, les observations se font essentiellement selon les azimuts [1-10] et [110] caractéristiques de la structure zinc-

blende dans laquelle ils cristallisent. Dans le cas de la croissance d'oxydes de type perovskite sur Si(001), en plus de ces observations selon les azimuts $\langle 110 \rangle$, l'observation selon $\langle 100 \rangle$ ou $\langle 210 \rangle$ sera aussi très riche d'informations. En effet, comme nous le verrons dans les paragraphes suivants, l'observation selon ces azimuts fournit des informations importantes sur les reconstructions de surface et sur la relation d'épitaxie entre la couche épitaxiée et le silicium.

➤ Sur la vitesse de croissance : les oscillations RHEED

La réflexion pure du faisceau incident constitue la tache spéculaire sur le diagramme RHEED. L'intensité de cette tache spéculaire est très sensible à la rugosité de la surface. On observe alors, au cours de la croissance 2D, des oscillations dans le temps de l'intensité de la tache spéculaire, dite « oscillations RHEED ». Ces oscillations suivent la variation de la densité de marches ^{[105][106]}, la période de l'oscillation correspondant alors au temps de croissance d'une monocouche.

➤ Sur les mesures d'écartement de raies

L'écart entre les lignes de diffraction est inversement proportionnel au paramètre de maille en surface du réseau cristallin observé. La mesure expérimentale de l'évolution de l'écartement des raies au cours de la croissance permet d'obtenir des informations précieuses comme l'épaisseur critique à partir de laquelle la couche épitaxiée relaxe ses contraintes. Des écarts de raies très différents de ceux attendus pour la couche épitaxiée seraient la signature de la formation et de la croissance épitaxiale d'un composé de nature différente (cas de la formation de silicate par réaction à l'interface LaAlO_3/Si par exemple).

II.4) Autres techniques de caractérisation

En plus des techniques de caractérisation XPS, XPD et RHEED précédemment présentées, une large palette de techniques de caractérisations ont été utilisées dans cette thèse:

Microscopie à Force Atomique (AFM) : nous avons effectué les mesures AFM en utilisant le microscope de l'INL.

Microscopie électronique en transmission à haute résolution (TEM) : les analyses TEM présentées dans cette étude ont été réalisées par Laetitia Rapenne au LMGP/INPG Grenoble, Olivier Marty à l'INL / Université Lyon 1 et L. Largeau & G. Patriarche au LPN, Marcoussis.

Diffraction des rayons X : les mesures ont été réalisées par V. Favre-Nicolin CEA /DRFMC de Grenoble et par L. Largeau & G. Patriarche au LPN.

II.5) Dispositif expérimental de l'INL

Nous présentons dans ce paragraphe les moyens expérimentaux utilisés dans ce travail. Il s'agit d'une part, d'un système multichambre fonctionnant dans l'ultra vide (10^{-10} Torr) et équipé d'une chambre d'analyse de surface (V.S.W) permettant la spectroscopie XPS et la diffraction XPD (voir détails plus loin), d'un réacteur PECVD - ECR (Electron Cyclotron Resonance) et d'un réacteur d'épithaxie par jets moléculaire (EJM) Riber 2300 utilisé pour la croissance de couches de composés III-V. D'un autre côté nous disposons d'un autre réacteur d'épithaxie par jets moléculaires (EJM) Riber 2300 non connecté sous vide avec le système multichambre. Ce réacteur est dédié à la croissance des oxydes (voir détails plus loin). C'est dans ce dernier réacteur qu'ont été réalisées toutes les hétérostructures étudiées dans cette thèse.

II.5.1) Le Spectromètre XPS/XPD

II.5.1.a) La source X

Le spectromètre de l'INL, de type V.S.W (ESCA 150) (figure II.10.(a)), est équipé de deux sources standard, $AlK\alpha$ monochromatisée et $MgK\alpha$ (respectivement à 1486,6 eV et 1253,6 eV). Nous avons toujours utilisé la source X $AlK\alpha$ monochromatisée. La raie $AlK\alpha$ est constituée d'une raie principale accompagnée de raies satellites. L'utilisation d'un monochromateur permet d'éliminer ces raies satellites et de minimiser la largeur de la raie X principale. Par contre la monochromatisation se traduit par une perte d'intensité d'un facteur 10 environ. Dans le spectromètre V.S.W. (ESCA 150), le monochromateur est constitué de 35 cristaux de quartz collés sur une platine toroïdale. La monochromatisation a lieu sur un cercle de 700 mm de diamètre. L'angle entre les rayons X monochromatisés et l'analyseur est égal à 54° .

II.5.1.b) Analyseur d'électrons

L'analyseur est un condensateur hémisphérique à double focalisation (figure II.10.(b)) et son rayon est de 150 mm. Il est constitué de deux plaques elles-mêmes portées à un potentiel V_0 . La trajectoire des électrons d'énergie E dépend du potentiel appliqué entre les deux sphères et de leur rayon de courbure. Cette énergie est égale à :

$$E = \frac{V_0}{\left(\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2} \right)} \quad (8)$$

Pour un tel analyseur, le pouvoir de résolution est égal à :

$$\frac{\Delta E}{E_a} = \frac{W}{2R} + \frac{\alpha^2}{4} \quad (9)$$

E_a est l'énergie d'analyse.

W la largeur des fentes d'entrées de l'analyseur.

R le rayon de trajectoire des électrons

α l'angle d'ouverture de l'analyseur

La résolution ΔE est constante quelle que soit l'énergie cinétique des photoélectrons ; par contre, la transmission de l'analyseur diminue lorsque l'énergie cinétique augmente.

Un potentiel est appliqué entre l'échantillon et l'entrée de l'analyseur pour retarder les électrons à une énergie d'analyse E_a (ou énergie de passage) constante. Ce potentiel dit « retardateur » est variable et permet ainsi de balayer l'ensemble du spectre de photoélectrons avec une résolution constante. Nous avons le choix entre quatre énergies d'analyse : 10, 22, 44 ou 90 eV.

Tous les spectres XPS de cette thèse ont été réalisés avec un potentiel retardateur de 90 eV pour les mesures faites avec une large fenêtre d'énergie de liaison et de 22 eV pour les mesures avec une fenêtre d'énergie de liaison étroite permettant d'augmenter la résolution des pics. Pour les courbes XPD, nous avons toujours utilisé un potentiel retardateur de 44 eV.

II.5.1.c) Détection et acquisition des données

Le courant d'électrons sortant des fentes de l'analyseur étant très faible (de l'ordre de 10^{-13} A à 10^{-19} A), il doit être amplifié au moyen d'un multiplicateur d'électrons. Nous disposons d'un système de multidétection avec un gain de 10^6 à 10^8 constitué de seize canaux opérant en parallèle. Ce système de multidétection offre un gain en intensité atteignant un facteur 10 par rapport à un système classique à monodétection, le courant est ensuite réamplifié puis envoyé dans une chaîne de comptage.

Le spectromètre est piloté par ordinateur Intel Pentium III, 930 MHz. Les spectres sont stockés sur disque dur et archivés sur des CD.

II.5.1.d) Effet de charge

Lorsque l'échantillon analysé est un isolant suffisamment épais, un potentiel positif se crée en surface du fait de l'émission d'électrons non compensés par un écoulement de charges. Ce potentiel a pour effet de déplacer globalement le spectre vers les grandes énergies de liaison. D'autre part, l'effet de charge, s'il est inhomogène latéralement, peut déformer et élargir les pics photoélectriques. Les échantillons que nous avons analysés durant cette thèse sont des matériaux isolants. Pour des couches fines d'épaisseur inférieure à une dizaine de nanomètres, l'effet de charge peut être négligeable ; par contre, il est très important sur les matériaux massifs. Comme nous le verrons au chapitre III (figure III.3.(a)) le spectre du LaAlO_3 massif est déformé et décalé d'environ 400 eV.

Le plus souvent, les spectromètres XPS sont équipés d'un canon à électrons de faible énergie (appelé aussi "Flood Gun") permettant d'analyser les surfaces isolantes. Les électrons viennent en nombre suffisant pour équilibrer les charges positives et compensée le potentiel crée à la surface.

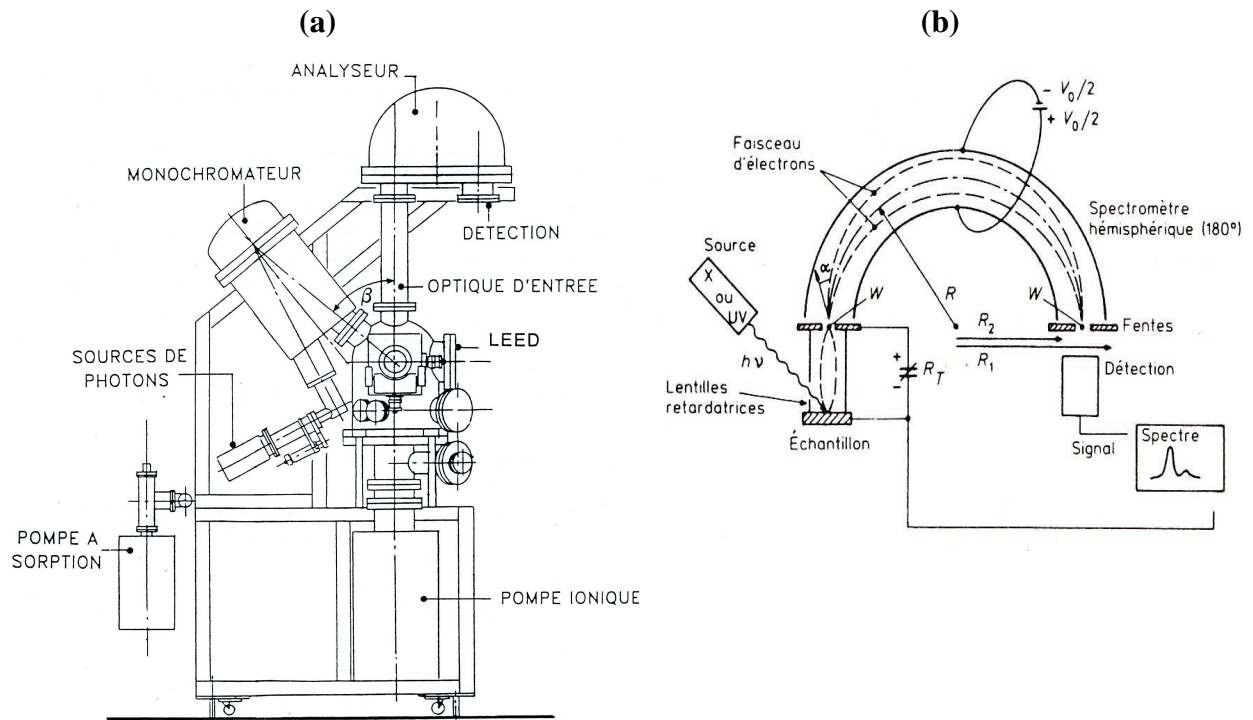


Figure II.10 : (a) Spectromètre V.S.W. de l'INL, (b) Schéma de fonctionnement d'un analyseur hémisphérique.

II.5.1.e) Manipulation des échantillons

Un manipulateur à longue course permet le transfert des échantillons du modutrac vers la chambre d'analyse. Ce manipulateur est doté de cinq degrés de liberté (x, y, z, θ, φ). Sur le manipulateur vient s'adapter un porte-échantillon (diamètre maximal 5 cm) sur lequel peuvent être fixés plusieurs échantillons. Les différents degrés de liberté permettent d'optimiser la position de l'échantillon et de réaliser des expériences de diffraction (XPD) en faisant varier les angles polaires θ et azimutaux φ ou de rechercher des informations relatives soit à la surface (θ rasant, $\sim 20^\circ$) soit au volume ($\theta \sim 90^\circ$).

Les premières expériences d'XPD réalisées sur ce spectromètre avaient été effectuées manuellement ^{[100] [102]} : il s'agissait de faire varier l'angle θ ou φ degré par degré et pour chaque angle d'enregistrer le spectre correspondant. Les expériences étaient coûteuses en temps (il fallait compter 5 à 6 heures pour réaliser une courbe polaire du silicium) et relativement imprécises au niveau de la résolution angulaire. Afin d'améliorer ce dispositif expérimental, le système a été développé et automatisé par Jean-Baptiste Goure (Technicien CNRS à l'INL) et Claude Botella (AI CNRS à l'INL). Au niveau mécanique, deux moteurs

pas-à-pas ayant une précision supérieure à 1% de degré ont été montés sur des engrenages qui autorisent les rotations en angle polaire et azimutal. Puis, un logiciel d'interfaçage a été développé sous Labview pour faire tourner les moteurs, lancer l'acquisition XPS, enregistrer et traiter les spectres XPS, et finalement tracer en temps réel la courbe XPD. Avec ce nouveau dispositif, il suffit maintenant de 45 min pour réaliser une courbe polaire de silicium. Dans ce travail, toutes les courbes polaires ont été réalisées avec un pas de 1° et toutes les courbes azimutales avec un pas de 1,3°.

II.5.2) Le réacteur d'oxyde MBE de l'INL

Toutes les couches d'oxydes présentées dans cette thèse ont été élaborées dans un réacteur Riber 2300 (figure II.11), qui a été adapté pour l'épitaxie d'oxydes high- κ sur silicium.

La chambre de croissance du réacteur est équipée d'une pompe ionique (400 l.s^{-1}) et d'un sublimateur de titane. La mise en froid du réacteur se fait à l'aide d'une circulation d'azote liquide et permet d'atteindre un vide de 7.10^{-10} Torr après étuvage et dégazage. Lors de travaux sous ambiance d'oxygène, un groupe de pompage turbomoléculaire (1000 l.s^{-1}) est utilisé dans la chambre en remplacement de la pompe ionique.

Potentiellement, le réacteur d'épitaxie pourrait accueillir 8 cellules mais il n'est actuellement équipé que de trois cellules d'effusion standard (température maximale : 1500°C) pour l'aluminium, le strontium et le baryum, et de deux cellules haute température qui permettent d'atteindre des températures proches de 2000°C . Elles ont été conçues spécifiquement par la société ADDON pour les éléments lanthane et titane.

Comme source d'oxygène, nous disposons d'une ligne d'oxygène moléculaire, équipée d'une jauge baratron, d'un débitmètre massique ainsi que d'une vanne de fuite.

Le porte-échantillon (2 pouces) comporte un four à filament de tantale permettant de chauffer les substrats jusqu' à 850°C sous atmosphère résiduelle d'oxygène.

Le réacteur est équipé d'un canon à électrons RHEED 35 kV (STAIB) avec un système de pompage turbomoléculaire pour éviter une oxydation prématurée du filament.

Pour piloter le réacteur, un système d'automatisation a été développé sous Labview par Claude Botella (AI à l'INL). Il permet :

- de contrôler la température des cellules
- de suivre la température pyrométrique
- de piloter les caches et de suivre les pressions équivalentes dans les flux mesurés avec la jauge Bayard-Alpert.

Les températures de cellules sont contrôlées par des régulateurs PID (Eurotherm) et deux cartes d'acquisition (National Instrument).

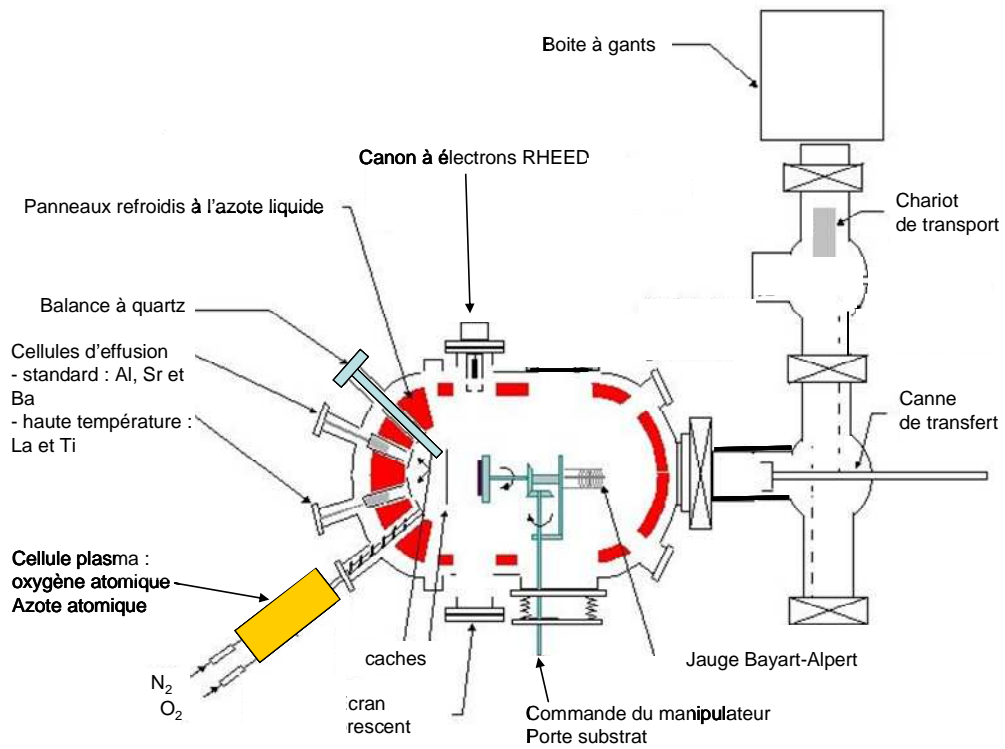


Figure II.11 : Schéma général du réacteur d'épitaxie Riber 2300 présentant les principaux outils et leur disposition. (Le canon à électrons est situé dans la partie inférieure de la chambre et n'est donc pas visible sur cette vue de dessus).

Chapitre III : Etudes par XPS et XPD d'oxydes de type pérovskites : LaAlO_3 , SrTiO_3 et BaTiO_3

III.1) Introduction	41
III.2) Structure cristalline des pérovskites	41
III.2.2) LaAlO_3	42
III.2.3) SrTiO_3	42
III.2.4) BaTiO_3	42
III.3) Analyse XPS des substrats $\text{LaAlO}_3(001)$ et $\text{SrTiO}_3(001)$	44
III.3.1) Nettoyage de surface des pérovskites	44
III.3.2) Analyse XPS du substrat $\text{LaAlO}_3(001)$	44
III.3.3) Analyse XPS d'un substrat $\text{SrTiO}_3(001)$	46
III.4) Analyse XPD des substrats $\text{LaAlO}_3(001)$ et $\text{SrTiO}_3(001)$	48
III.4.1) Prédictions théoriques	48
III.4.1.a) Projections polaires théoriques pour ABO_3	48
III.4.1.b) Projections azimutales théoriques pour ABO_3	49
III.4.2) Courbes XPD expérimentales sur la base des analyses théoriques décrites précédemment	51
III.4.2.a) Courbes polaires	51
III.4.2.b) Courbes azimutales	53
III.4.3) Conclusion	55
III.5) Hétérostructures $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$: un système en tension	56
III.5.1) Introduction	56
III.5.2) Croissance de LaAlO_3 sur $\text{SrTiO}_3(001)$	57
III.5.2.a) Préparation de la surface du substrat de $\text{SrTiO}_3(001)$	57
III.5.2.b) Caractérisation in-situ par RHEED	57
III.5.3) AFM	59
III.5.4) Analyse XPS	60
III.5.5) Analyses XPD	61
III.5.6) Comparaison avec des analyses GIXRD et TEM	64
III.5.6.a) GIXRD (Grazing Incidence X-ray Diffraction)	64
III.5.6.b) TEM	66
III.6) Hétérostructure de $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$: un système ferroélectrique en compression	67
III.6.1) Introduction	67
III.6.2) Croissance de BaTiO_3 sur $\text{SrTiO}_3(001)$	68
III.6.2.a) Caractérisation par RHEED	68
III.6.2.b) Caractérisation par AFM	69
III.6.2.c) Analyse par Diffraction X	70
III.6.2.d) Caractérisation par XPS	71
III.6.3) Analyse par XPD de BaTiO_3 contraint sur $\text{SrTiO}_3(001)$	75
III.6.3.b) Courbes polaires	78
III.7) Conclusion	83

III.1) Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats d'une étude des propriétés physicochimiques et structurales des oxydes pérovskite de type ABO_3 .

Dans un premier temps, nous avons étudié des substrats de LaAlO_3 (LAO) et SrTiO_3 (STO) face (001) qui nous ont servi de référence pour la suite de nos travaux.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié d'une manière fine des couches minces de LAO élaborées sur substrat de STO(001) (système en tension), et des couches minces de BaTiO_3 (BTO) élaborées aussi sur STO(001) (système en compression).

Les résultats obtenus par XPS et XPD ont été confrontés à des analyses RHEED, TEM, RX et AFM.

III.2) Structure cristalline des pérovskites

Les oxydes pérovskites ont une composition de type ABO_3 , où les cations occupent les sites A et B. Une structure pérovskite idéale ABO_3 est de symétrie cubique (groupe d'espace $Pm\bar{3}m$).

La maille élémentaire (figure III.1.(a)) peut être décrite comme un cube dont les huit sommets sont occupés par un cation A, le cation B étant au centre du cube. Les cations B sont aussi sur un réseau « cubique simple » mais décalés de $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ en unité de maille a . Ils sont au centre de polyèdres de coordination octaédrique dont les ligands sont les atomes d'oxygène. Ces oxygènes occupent 3 sites non équivalents de coordonnées $(\frac{1}{2} 0 0)$, $(0 \frac{1}{2} 0)$, $(0 0 \frac{1}{2})$ en unité de maille. Pour SrTiO_3 , BaTiO_3 et LaAlO_3 , les cations lourds (Sr, Ba, La) seront en position A et les cations légers (Ti, Al) en position B. Les axes cristallographiques sont définis comme illustré dans la figure III.1.(a). Dans la direction [001], la structure apparaît donc comme une succession de plans (001) alternativement AO et BO_2 . Dans la direction [110], la succession des plan (110) est ABO, O_2 (figure III.1.(b)).

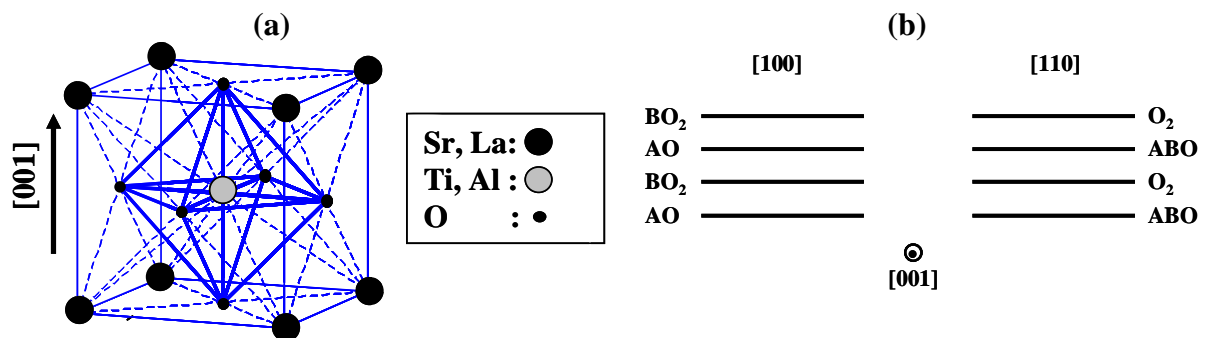


Figure III.1 : (a) Structure cubique pérovskite ABO_3 ; (b) Succession des plans suivant les directions [100] et [110] pour une pérovskite face (001).

III.2.2) LaAlO₃

A température ambiante, l'aluminate de lanthane LaAlO₃ (LAO) est rhomboédrique (groupe d'espace $R3C$ [107,108]) avec pour paramètre de maille : $a = 3,7896 \text{ \AA}$ et $\alpha = 90,096^\circ$. Au dessus de 544°C , le LAO subit une légère distorsion : l'octaèdre des oxygènes tourne de 5° suivant la direction $[111]$ [109], sa structure devient cubique de type pérovskite de groupe $Pm3m$ avec un paramètre de maille $a_{\text{LAO}} = 3,7896 \text{ \AA}$.

Nous avons utilisé dans cette étude des monocristaux de LAO orientés dans la direction $[001]$ fournis par la société Crystec. L'existence d'une transition de phase à 544°C a des conséquences importantes sur la morphologie des substrats de LAO. Comme l'a montré Bueble et al. [107], un monocristal cubique fabriqué à haute température est caractérisé lors d'un refroidissement en dessous de 544°C par l'apparition de grands domaines de macles formant des « chevrons » en surface avec des plans $\{100\}$ et $\{110\}$ de la structure pseudo cubique. Un échantillon de LaAlO₃ est stable à l'air et dépourvu de contamination. Par contre, comme aucune étude XPD n'a été reportée dans la littérature, nous ignorions complètement l'impact des macles sur les courbes XPD.

III.2.3) SrTiO₃

A température ambiante, le titanate de strontium SrTiO₃ (STO) possède une structure de type pérovskite cubique (groupe d'espace $Pm3m$) avec un paramètre de maille $a_{\text{STO}} = 3,905 \text{ \AA}$. STO est paraélectrique* à température ambiante, il devient un ferroélectrique** à -238°C . A une température proche de -168°C , STO subit une transition d'une phase cubique vers une phase quadratique [9]. La valeur de la distorsion est très faible ($c/a = 1,0005$) et la transition est du 2^{ème} ordre. Cette transition est associée à une rotation des octaèdres d'oxygènes [10]. Nous avons utilisé des monocristaux de STO d'orientation (001) non dopés ou dopés Nb, fournis eux aussi par la société Crystec. Ces monocristaux vont servir de substrat pour la reprise de LaAlO₃ et BaTiO₃. Exempt de toute transition de phase et donc de défauts structuraux dans la gamme de température qui nous intéresse, STO est un cristal idéal qui nous servira de référence aussi bien pour l'XPS que pour l'XPD.

III.2.4) BaTiO₃

Le titanate de baryum BaTiO₃ (BTO) a été très étudié pour la compréhension des phénomènes liés à la ferroélectricité. Il est ferroélectrique à température ambiante. BTO présente 3 transitions de phase (figure III.2) : A 120°C , il passe d'une phase cubique à une phase quadratique, à 5°C , d'une phase quadratique à orthorhombique, à -90°C , d'une phase

* Le matériau qui ne possède pas de polarisation spontanée, est dans l'état **paraélectrique**.

** Un cristal ferroélectrique possède un moment dipolaire électrique même en l'absence d'un champ électrique extérieur. Lorsqu'un matériau est dans l'état ferroélectrique, le centre de gravité des charges négatives ne correspond pas au centre de gravité des charges positives.

orthorhombique à rhomboédrique. Au dessus de 120°C , BTO est donc cubique ($Pm\bar{3}m$), avec un paramètre de maille $a_{\text{BTO}} = 4,01 \text{ \AA}$. Il est donc paraélectrique. Au dessous de 120°C , il est quadratique ($P4mm$) et ferroélectrique avec comme paramètres de maille $a_{\text{BTO}} = b_{\text{BTO}} = 3,992 \text{ \AA}$ et $c_{\text{BTO}} = 4,035 \text{ \AA}$ pour une température de 5°C . La phase orthorhombique ($Amm2$), entre 5°C et -90°C est toujours ferroélectrique mais la direction de polarisation spontanée est maintenant parallèle à un axe $\langle 110 \rangle$ de la phase cubique (parallèle à l'axe $\langle 001 \rangle$ de la phase orthorhombique). En dessous de -90°C , BTO est rhomboédrique, de groupe d'espace ($P3m$). Cette distorsion consiste en une élévation du cube le long d'une diagonale principale, la polarisation est alors selon l'axe $\langle 111 \rangle$.

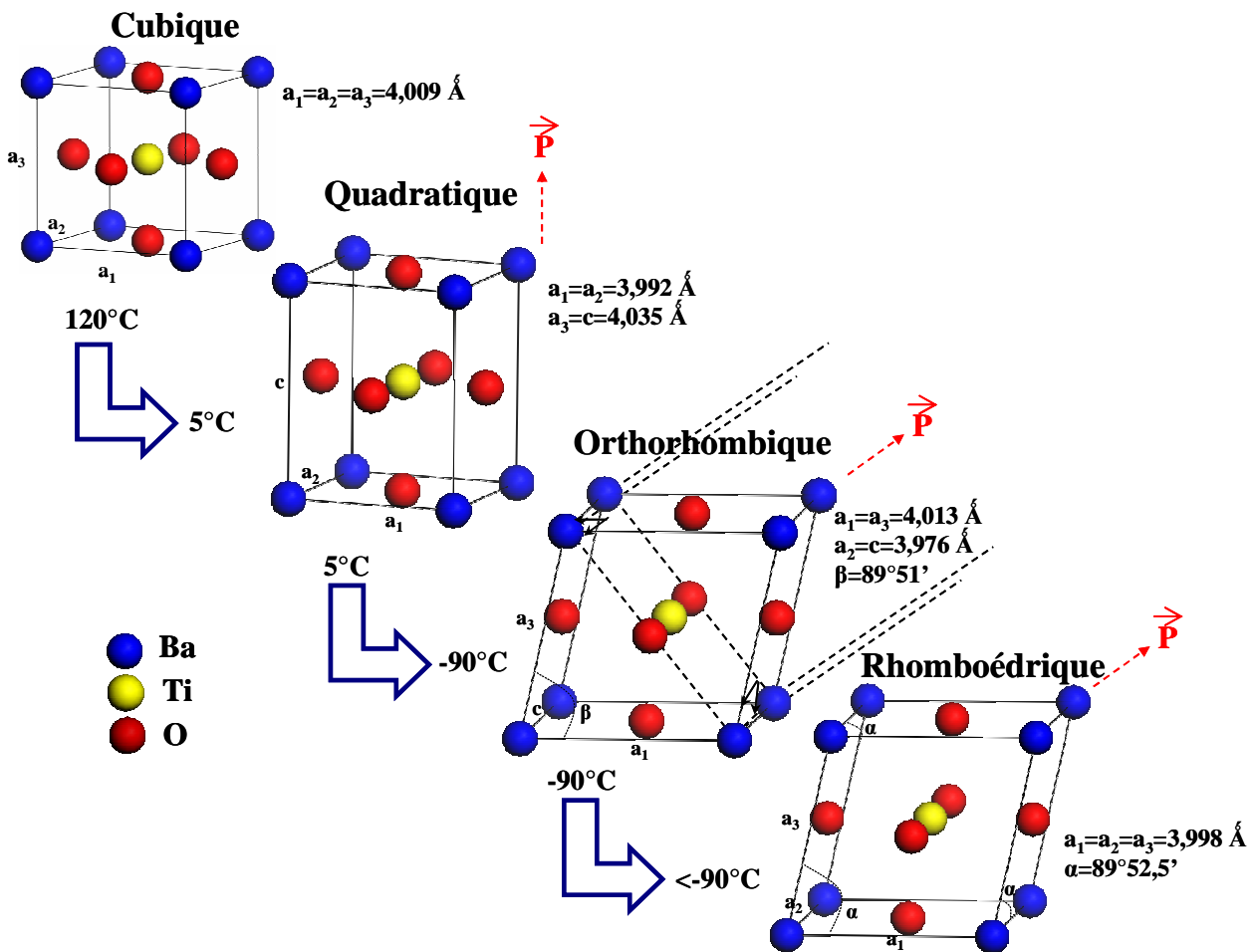


Figure III.2 : Distorsion de la maille BTO dans ses différentes phases^[110] [Jaffe, 1971]

III.3) Analyse XPS des substrats LaAlO₃(001) et SrTiO₃(001)

III.3.1) Nettoyage de surface des pérovskites

Nous avons mis au point une procédure douce pour nettoyer la surface des substrats LAO et de STO. Il s'agit d'un chauffage sous oxygène moléculaire à 500°C pendant 30 min dans un bâti PECVD - ECR (Electron Cyclotron Resonance) relié sous vide au spectromètre XPS/XPD. Un traitement chimique ou un chauffage à plus haute température pourraient conduire à une perte d'oxygène, favoriser la ségrégation d'un élément en surface ou même endommager la surface comme dans le cas pour SrTiO₃. Pour optimiser ce traitement et vérifier l'état de surface, des analyses XPS ont été réalisées avant et après ce traitement thermique.

III.3.2) Analyse XPS du substrat LaAlO₃(001)

LAO est un matériau fortement isolant (gap de 5,7 eV). En conséquence, un effet de charge important déplace le spectre XPS vers les hautes énergies de liaison d'environ 400 eV. Cet effet rend les mesures inexploitable (figure III.3.(a)). Pour compenser cet effet de charge, nous avons utilisé un canon à électrons de faible énergie (« Flood Gun »). Nous avons choisi le niveau de cœur C1s du carbone de contamination comme référence avec une énergie de liaison de 286,25 eV.*

Le spectre général reporté en figure III.3.(b) d'un échantillon "tel que reçu" est mesuré à la normale sur une fenêtre en énergie de 1000 eV. Il est comparable à celui obtenu par Vasquet [111]. Il indique que le substrat de LaAlO₃ est propre à l'exception d'une légère contamination en carbone dû au passage à l'air (figure III.3.(c)).

Les figures (III.3.(d).(f)) montrent les niveaux du cœur La3d_{5/2} et La4d_{3/2-5/2}. Ils présentent un dédoublement connu sous le nom de « multiplet splitting ». Ce dédoublement correspond aux différents états (multiplets) obtenus en couplant le trou de la sous-couche 3d ou 4d du métal avec les niveaux de sa bande de valence incomplète [112]. Ce dédoublement est plus net pour un niveau profond comme La3d que pour un niveau plus proche de la bande de valence comme La4d pour lequel seul un épaulement est observé. Le comportement de ces deux pics a été expliqué d'une manière détaillée dans les références [74][75].

Les figures III.3.(h).(g) montrent les spectres des niveaux de cœur Al2p_{1/2-3/2} et O1s. Le pic O1s comporte 2 composantes : l'une à basse énergie de liaison dite « volumique » car elle correspond aux environnements La-O-Al et l'autre à plus haute énergie de liaison dite « surfacique » car elle correspond à l'oxygène lié au carbone de contamination. Toutes les informations concernant ces photoélectrons sont rassemblées dans le tableau III.1.

* Ce choix d'une énergie pour C1s à 286,25 eV au lieu de l'habituelle 284,5 eV a été fait pour être en accord avec la valeur trouvée pour ce pic sur des couches fines de LaAlO₃ sur silicium ne montrant pas d'effet de charge.

Un recuit sous oxygène dans un bâti plasma ECR permet d'éliminer la couche de contamination de carbone comme le montre la figure III.3.(e). Par contre, une nouvelle composante apparaît dans le spectre général figure III.3.(b). Cette composante est liée à la présence de fluor. Des analyses XPS aux angles rasants montrent que ce fluor est en surface. Cette présence de fluor sur le LaAlO_3 (provenant probablement du réacteur Plasma) est probablement due à l'affinité du lanthane pour le fluor. Les autres niveaux de cœur ne présentent aucun changement susceptible de refléter une modification de leur environnement et donc une dégradation de l'échantillon.

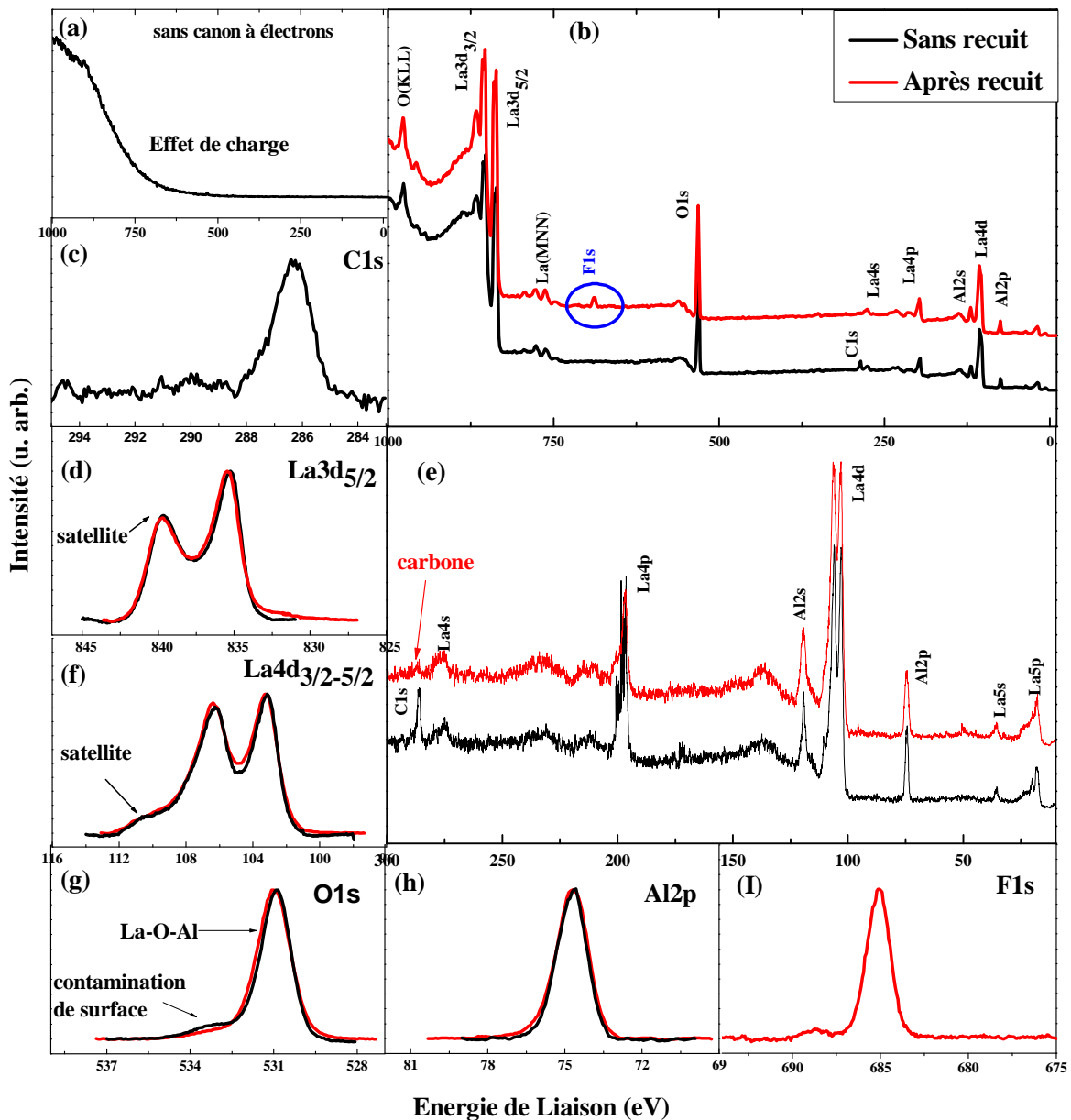


Figure III.3 : Spectres XPS réalisés sur un substrat de $\text{LaAlO}_3(001)$ avant (en noir) et après (en rouge) un traitement thermique. (a) spectre réalisé sans canon à électrons, (b) spectre "général" mesuré entre 1000 eV et 0 eV, (c) $\text{C}1s$, (d) $\text{La}3d_{5/2}$, (e) spectre mesuré entre 300 eV et 10 eV, (f) $\text{La}4d_{3/2-5/2}$, (g) $\text{O}1s$, (h) $\text{Al}2p$, (i) $\text{F}1s$.

III.3.3) Analyse XPS d'un substrat $\text{SrTiO}_3(001)$

Nous avons analysé des substrats STO et des substrats conducteurs dopés Nb à 0,1%. Les analyses XPS ne révèlent pas de différence entre un substrat dopé et un substrat non dopé. En particulier, le taux de niobium 0,1% est trop faible pour être détecté. La seule différence notable est la disparition du faible effet de charge (de l'ordre de 3 à 4 eV) observé pour STO non dopé. La différence de comportement avec LAO est expliqué par le faible gap de STO (3,3 eV).

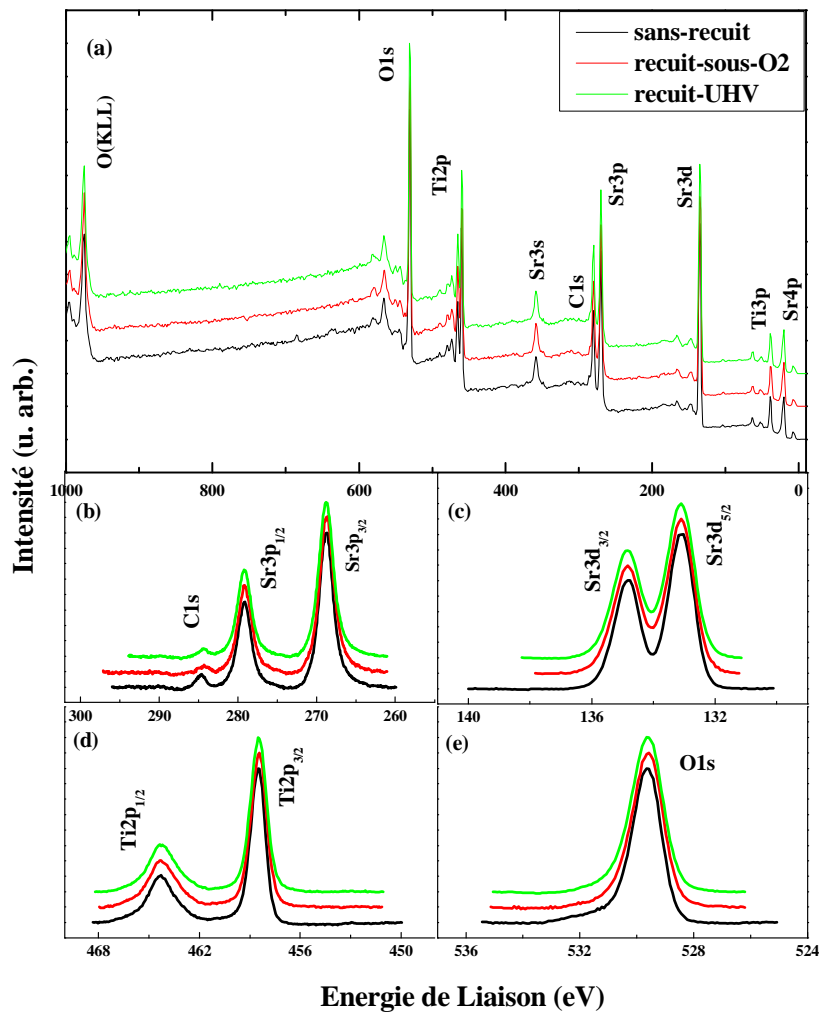


Figure III.4 : Spectres XPS réalisés sur un substrat de $\text{SrTiO}_3(001)$, du haut vers le bas, (vert) recuit sous vide, (rouge) recuit sous O_2 , (en noir) avant traitement thermique. (a) spectre général mesuré entre 1000 eV et 0 eV, (b) Cls et Sr3p, (c) Sr3d, (d) Ti2p, (e) O1s.

Les spectres XPS de la figure III.4 ont été mesurés "à la normale" (angle polaire $\theta = 0^\circ$) pour un substrat de $\text{STO}(001)$ non-dopé en utilisant un canon à électrons (Flood gun) pour compenser le faible effet de charge. Le spectre général de la figure III.4.(a) mesuré sur une fenêtre en énergie de 1000 eV est comparable à celui obtenu par Vasquez ^[113] et montre que le

substrat de SrTiO_3 est propre : il n'y a pas de contamination autre que le carbone de surface dû au passage à l'air.

La figure III.4 montre les spectres C1s , $\text{Sr3p}_{1/2-3/2}$, $\text{Sr3d}_{3/2-5/2}$, $\text{Ti2p}_{1/2-3/2}$ et O1s . Les énergies mesurées sont rassemblées dans le tableau III.1.

Pics de photoélectrons	Section efficace Scofield ^[76] (barns)	Energie de Liaison E_L (eV)	Energie cinétique E_C (eV)	Libre parcours moyen (NIST) ^[77] (Å)	Facteur de diffusion			
					D	Z	$\frac{d(\sigma)}{d(\Theta)}, \Theta = 0$ ^[114]	
SrTiO₃								
C1s	1	284,6			-			
O1s_{1/2}	2,93	529,65	957	19,05	O	8	11,43	
					Sr	38	330,94	
					Ti	22	165,13	
Sr3p_{3/2}	4,37	268,78	1217,8	22,85	O	8	11,73	
					Sr	38	349,93	
					Ti	22	174,52	
Sr3d_{3/2-5/2}	2,06-2,99	133,1 - 134,8	1353,5 -1351,8 (1352,6)	24,82	O	8	12,06	
					Sr	38	358,2	
					Ti	22	179	
Ti2p_{3/2}	5,22	458,5	1028,1	20,06	O	8	11,56	
					Sr	38	336,56	
					Ti	22	167,99	
LaAlO₃								
C1s	1	286,25	1200,35		-			
O1s_{1/2}	2,93	530,9	955,7	18,24	O	8	11,43	
					La	57	475,7	
					Al	13	94,78	
La3d_{5/2+multiplet}	28,12	835,4 -841	650 -645 (647)	13,67	O	8	10,64	
					La	57	422,56	
					Al	13	88,61	
Al2p_{1/2-3/2}	0,5371	74,6	1411	24,51	O	8	12,13	
					La	57	530,9	
					Al	13	100,95	
La4d_{3/2-5/2}	2,67-3,85	106,4-103,1	1378,5-1382 (1380)	24,11	O	8	12,1	
					La	57	527,7	
					Al	13	100,32	
BaTiO₃								
C1s	1	285,7	1201		-			
O1s_{1/2}	2,93	530,2	956,4	18,46	O	8	11,43	
					Ba	56	528,39	
					Ti	22	165,13	
Ba3d_{5/2} (α) Ba3d_{5/2} (β)	17,92	779,4	707,2	14,77	O	8	10,83	
		780,825			Ba	56	485,63	
					Ti	22	153,25	
Ba4d_{3/2-5/2} (α) Ba4d_{3/2-5/2} (β)	2,40-3,46	91,65 – 89,1	1394,95-1397,6 (1396,3)	24,64	O	8	12,11	
		92,775 – 90,225			Ba	56	583,59	
					Ti	22	180,33	
Ti2p_{3/2}	5,22	458,95	1027,65	19,5	O	8	11,57	
						Ba	56	538,83
						Ti	22	168,03

Tableau III.1 : Récapitulatif concernant les pics photoélectriques caractéristiques de STO, LAO et BTO, avec E = émetteur, D = diffuseur, Z = numéro atomique du diffuseur et $\frac{d(\sigma)}{d(\Theta)}, \Theta = 0$ = section efficace de diffusion ^[114].

Deux recuits ont été réalisés sur le substrat de STO(001). Le premier sous oxygène moléculaire à 450°C pendant une heure, et le deuxième sous vide à 450°C pendant une heure. Les spectres XPS sont comparés avec celui sans traitement thermique montré sur la figure III.4. Aucun changement n'est observé pour les niveaux de cœur Sr3p, Sr3d et Ti2p, ce qui confirme que le SrTiO₃ est stable à 450°C sans perte notable d'oxygène. Le seul changement observé est la perte de carbone et donc la diminution de la composante C-O-H dans le pic d'O1s (figure III.4.(e)). Ces traitements ont permis de définir des conditions de nettoyage de la surface sans détérioration.

III.4) Analyse XPD des substrats LaAlO₃(001) et SrTiO₃(001)

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, les maxima dans les courbes XPD reflètent directement les directions joignant l'atome émetteur à ses proches voisins. La face (001) de la structure pérovskite est au centre de notre étude car le substrat utilisé est SrTiO₃(001). Dans ce paragraphe, nous avons regroupé les projections polaires dans les plans (100) et (110) de la structure pérovskite et les projections azimutales correspondant aux principaux angles polaires.

III.4.1) Prédictions théoriques

III.4.1.a) Projections polaires théoriques pour ABO₃

La face (001) d'une structure cubique présente une symétrie d'ordre 4 autour de l'axe [001]. Dans le cas d'une pérovskite, les plans de type {100} ou {110} perpendiculaires à la surface jouent un rôle particulier comme plans les plus denses et donc les plus significatifs de la cristallographie du matériau étudié.

La figure III.5 montre l'arrangement atomique dans les plans (100) et (110) pour une structure cubique pérovskite ABO₃(001).

Rappelons que

1- il y a deux types de plans (001) selon qu'ils contiennent A ou B, « AO » et « BO₂ », et deux types de plans (110), « ABO₂ » et « O ».

2- les éléments métalliques définis comme A = La, Sr, Ba et B = Al, Ti n'ont qu'un seul site alors que O l'oxygène occupe 3 sites non équivalents pour XPD. Plus précisément, si les atomes A et B occupent les sites (000) et (½ ½ ½), respectivement, O occupera les 3 sites non équivalents (½ 0 0), (0 ½ 0), (0 0 ½) que nous noterons O_a, O_b et O_c, respectivement.

Dans la figure III.5, nous avons présenté les axes liant les émetteurs A, B ou O à leurs premiers voisins. Les angles sont mesurés à partir de la normale à la surface qui correspond à

la direction $[001]$ et donc à l'angle polaire $\theta = 0^\circ$. Dans l'annexe IV, sont collectés les angles et les distances émetteur-premier voisin en unité de maille, sachant que $a_{\text{STO}} = 3,905 \text{ \AA}$, $a_{\text{LAO}} = 3,79 \text{ \AA}$ et $a_{\text{BTO}} = 4,01 \text{ \AA}$.

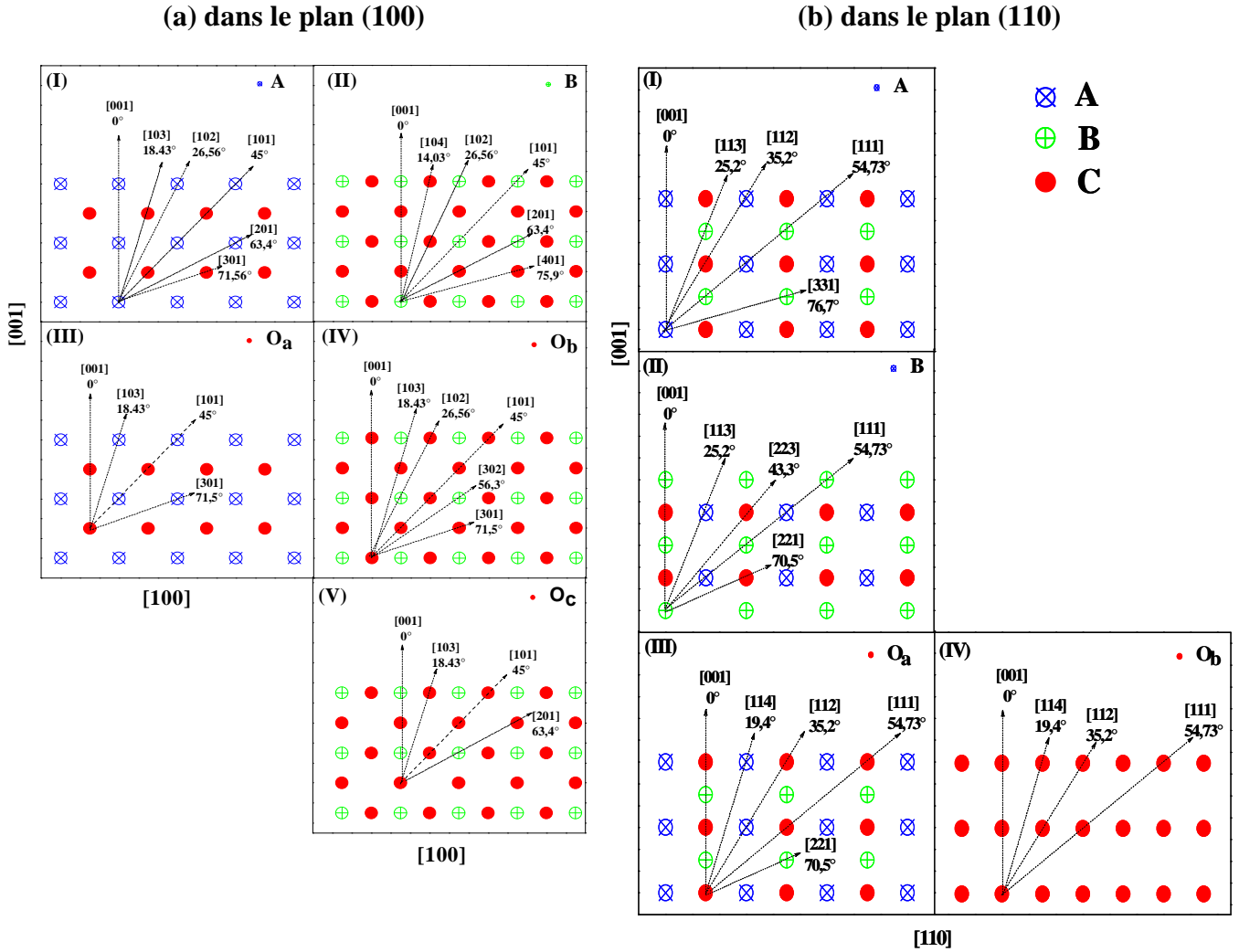


Figure III.5 : Projections d'une structure pérovskite (001) pour les plans (a) (100); (b) (110). Les principaux axes sont indiqués entre les émetteurs A, B et O et leurs proches voisins.

III.4.1.b) Projections azimutales théoriques pour ABO_3

Parmi les angles polaires définis ci-dessus, certains présentent plus d'intérêt que d'autres car ils correspondent à des directions privilégiées pour plusieurs émetteurs, ce qui permet de réduire le nombre de courbes azimutales à enregistrer.

- $\theta = 25,23^\circ$: A, B dans (figure III.5.(b))
- $\theta = 35,26^\circ$: A, B, O_a, et O_b dans (figure III.5.(b))
- $\theta = 45^\circ$: A, B, O_a, O_b et O_c dans (figure III.5.(a))
- $\theta = 54,73^\circ$: A, B, O_a, et O_b dans (figure III.5.(b))

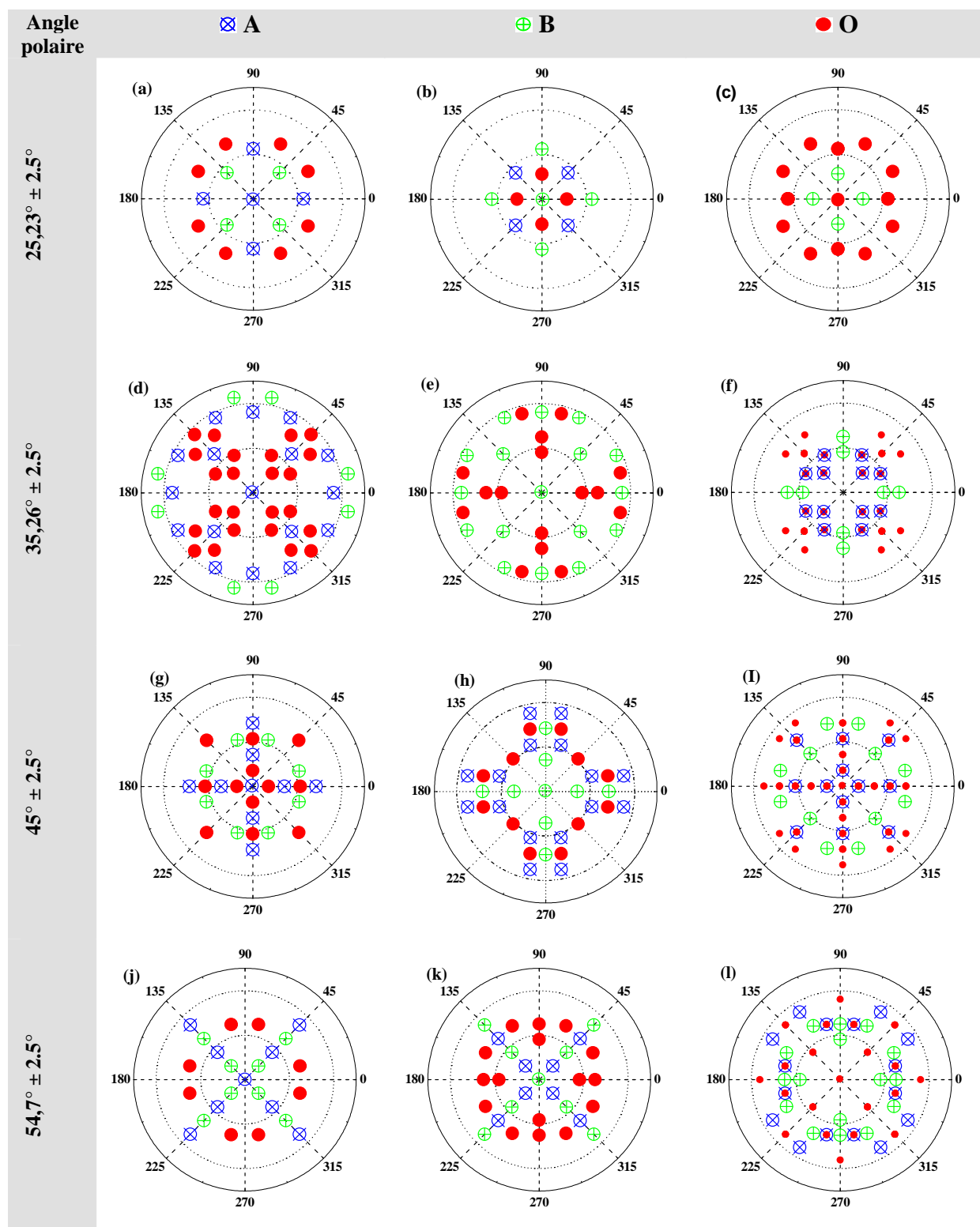


Figure III.6 : Projections azimutales d'une structure pérovskite (001) suivant les angles polaire $25,23^\circ$, $35,26^\circ$, 45° et $54,7^\circ$ pour les émetteurs A, B et O. $\varphi = 0^\circ$ correspond à la direction [100] et la distance est en unité de paramètre de maille. Les cercles en pointillés correspondent aux distances 2 et 4 (en unité de paramètre de maille).

Pour chacun de ces angles polaires, la figure III.6 décrit l'environnement atomique de chacun des éléments A, B et O en fonction de l'angle azimutal φ variant de 0° à 360° . L'atome émetteur est au centre de cercles concentriques correspondant respectivement aux distances 2 et 4 (en unité de paramètre de maille). L'angle $\varphi = 0^\circ$ indique la direction [100] du cristal, l'angle $\varphi = 45^\circ$ indique la direction [110]. Chacun des proches voisins est marqué par un symbole différent selon sa nature chimique selon sa direction azimutale φ et sa distance R à l'émetteur. Pour l'oxygène O, les diagrammes correspondant aux 3 sites possibles Oa, Ob et Oc ont été superposés.

Comme précédemment, les angles et les distances émetteur-premier voisin en unité de maille, sont donnés dans l'annexe IV sachant que $a_{\text{STO}} = 3,905 \text{ \AA}$, $a_{\text{LAO}} = 3,79 \text{ \AA}$ et $a_{\text{BTO}} = 4,01 \text{ \AA}$.

III.4.2) Courbes XPD expérimentales sur la base des analyses théoriques décrites précédemment

Les courbes XPD pour LAO et STO ont été réalisées en angle polaire dans les plans (100) et (110) et en azimutal suivant les angles polaires $25,23^\circ$, $35,26^\circ$, 45° et $54,7^\circ$. Les pics photoélectriques choisis pour réaliser ces courbes sont La3d_{5/2}, La4d_{3/2-5/2}, Al2p et O1s pour LAO, Sr3p_{3/2}, Sr3d_{3/2-5/2}, Ti2p_{3/2} et O1s pour STO. Leurs caractéristiques ont été données dans le tableau III.1. Ils ont été choisis pour leur bonne section efficace de photoémission mais aussi pour leurs énergies cinétiques élevées qui favorisent la diffusion vers l'avant.

III.4.2.a) Courbes polaires

Nous présentons dans la figure III.7 les courbes polaires réalisées sur des substrats de LaAlO₃(001) et SrTiO₃(001) pour les photoélectrons La3d_{5/2}, La4d_{3/2-5/2}, Al2p, Sr3p_{3/2}, Sr3d_{3/2-5/2} et Ti2p_{3/2}. Comme les atomes La et Sr d'une part, et les atomes Al et Ti, d'autre part, occupent respectivement les sites de type A et de type B, leurs courbes XPD dans le plan (100) et (110) reportées en figure III.7 sont similaires. Les différences sont dues à l'énergie cinétique différente des photoélectrons selon le niveau de cœur considéré (qui implique une section efficace de diffusion différente), à la nature des atomes diffuseurs (la section efficace de diffusion varie avec le numéro atomique), et aux interférences constructives ou destructives.

Comme attendu, les courbes polaires présentent des modulations importantes caractéristiques des axes émetteur/diffuseur dans le plan exploré sur un fond qui diminue vers les angles rasants en fonction de $\lambda \cdot \cos\theta$ où λ est le libre parcours moyen du photoélectron et θ l'angle polaire.

Toutes les courbes ont été normalisées à 1 pour faciliter leur comparaison. Elles ne rendent donc pas compte de la section efficace de photoémission. Toutes les courbes polaires présentent un pic à $\theta = 0^\circ$. Ce pic s'explique par la présence de voisins diffuseurs pour les trois émetteurs suivant la direction [001] dans la structure pérovskite (cf. figure III.5). En

pratique, ce pic à $\theta = 0^\circ$ permet de s'assurer du bon alignement de l'axe de rotation de l'échantillon avec la normale à l'échantillon. Dans la figure III.7, toutes les modulations observées ont été indexées à partir des projections de la figure III.5 et de l'annexe IV.

Les principaux éléments qui peuvent être extraits de ces résultats sont les suivants :

- i) Il existe une différence entre les courbes de La3d_{5/2} et La4d qui sont sensés être les mêmes. Cette faible différence est liée à une diminution de la diffraction vers l'avant pour La3d_{5/2}, ce qui se traduit par un élargissement des pics, et une présence plus marquée des effets d'interférence (indiquées par A et B sur la figure III.7.b) ^[93].
- ii) Il n'y a pas de différences entre les courbes de La4d et Sr3p_{3/2} et Sr3d_{3/2-5/2} sauf le pic B (probablement lié à une interférence) sur la courbe de La4d (figure III.7.b).
- iii) Il n'y a pas de différences entre les courbes d'O1s du LaAlO₃ et O1s du SrTiO₃.
- iv) On note la présence des pics d'interférence sur les courbes d'Al2p indexés par C et D (figure III.8.a) et E (figure III.7.b).
- v) Il existe une petite différence entre les courbes d'Al2p et Ti2p_{3/2} au niveau des intensités et largeur des pics qui est probablement due à la différence des atomes voisins diffuseurs.
- vi) Quatre pics de diffusion ayant une résolution acceptable pourront être utilisés pour caractériser les couches épitaxiales : le pic suivant la direction [101] à 45° dans le plan (100) pour un émetteur A (figure III.7.a.(II)), les pics suivant les directions [113], [112] et [111] qui correspondent aux angles polaires 25,2°, 35,2° et 54,7° respectivement dans le plan (110) toujours pour un émetteur A (figure III.7.b.(II)).
- vii) La similitude de comportement entre SrTiO₃ et LaAlO₃ montre que les macles présentes dans les substrats de LaAlO₃ n'influencent pas de façon significative les courbes polaires XPD.

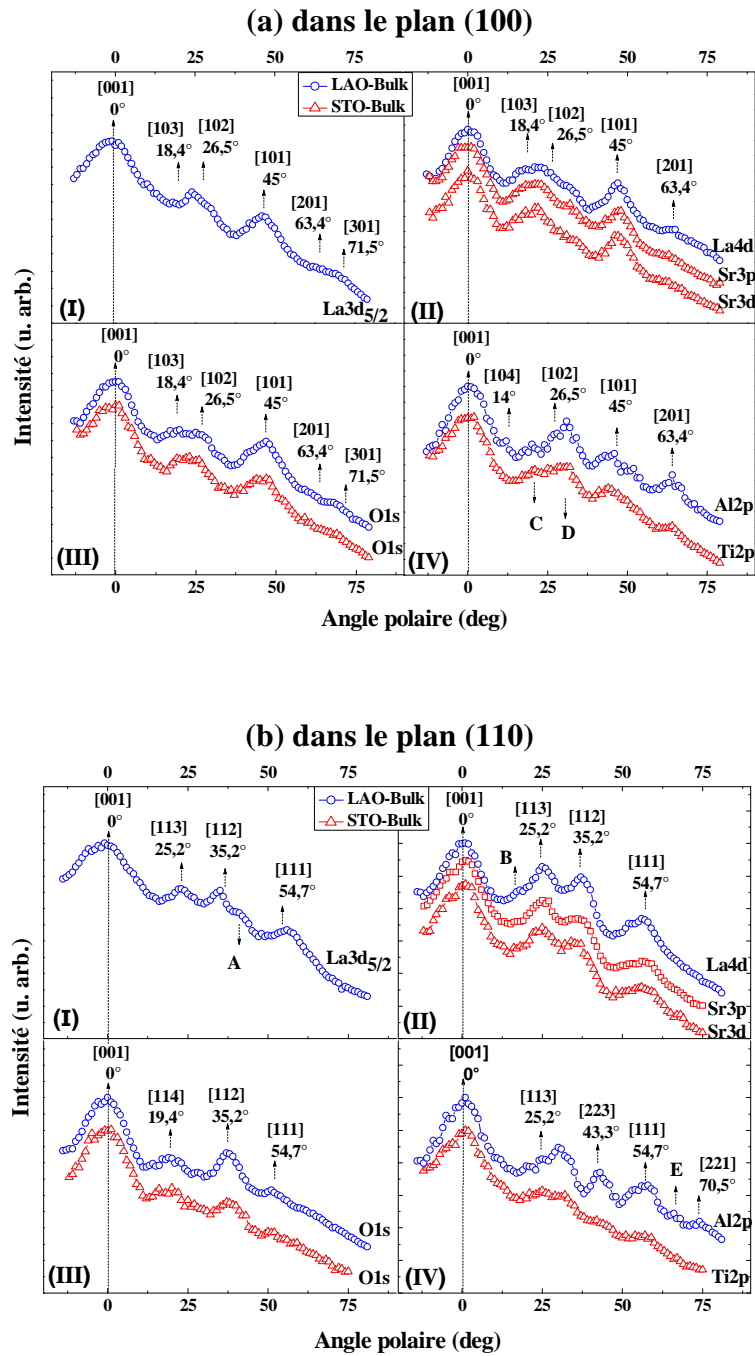


Figure III.7 : Comparaison des courbes polaires de $\text{LaAlO}_3(001)$ et $\text{SrTiO}_3(001)$ pour les photoélectrons $\text{La}3d_{5/2}$, $\text{La}4d$, $\text{O}1s$ et $\text{Al}2p$. (a) dans le plan (100) et (b) dans le plan (110).

III.4.2.b) Courbes azimutales

Les courbes azimutales reportées en figure III.8 sont caractéristiques de l'environnement atomique des émetteurs La, Al, Sr, Ti et O dans LaAlO_3 et SrTiO_3 face (001) pour les angles polaires $25,23^\circ$, $35,26^\circ$, 45° et $54,73^\circ$. Le zéro correspond à l'azimut de l'axe [100] du cristal. La variation d'intensité représente la symétrie d'ordre 4 caractéristique de la face (001) d'une

structure cubique. Ces courbes reflètent bien les projections azimutales théoriques données dans la figure III.6. De plus il n'y a pas de différences notables entre les photoélectrons ($\text{La}4d_{3/2-5/2}$ et $\text{Sr}3d_{3/2-5/2}$), ($\text{Al}2p$ et $\text{Ti}2p_{3/2-1/2}$) et l'O1s. La seule différence est le comportement des photoélectrons $\text{La}4d$ et $\text{Sr}3d$ suivant les directions $\langle 100 \rangle$ du cristal pour l'angle polaire $54,73^\circ$ (figure III.8.n). Cette différence se manifeste par la présence d'un creu pour $\text{La}3d_{5/2}$ et $\text{La}4d$ suivant $\langle 100 \rangle$, alors qu'il y a un pic pour $\text{Sr}3d$. La projection azimutale suivant l'angle polaire $54,73^\circ$ présentée dans la figure III.6.(j) montre que suivant les directions $\langle 100 \rangle$, il n'y a pas de présence d'un diffuseur pour l'émetteur A. Le phénomène observé sur la courbe de $\text{Sr}3d$ est donc probablement dû à un phénomène d'interférence. Ces phénomènes d'interférence sont directement liés à la distance interatomique entre émetteurs et diffuseurs et à l'énergie cinétique des électrons.

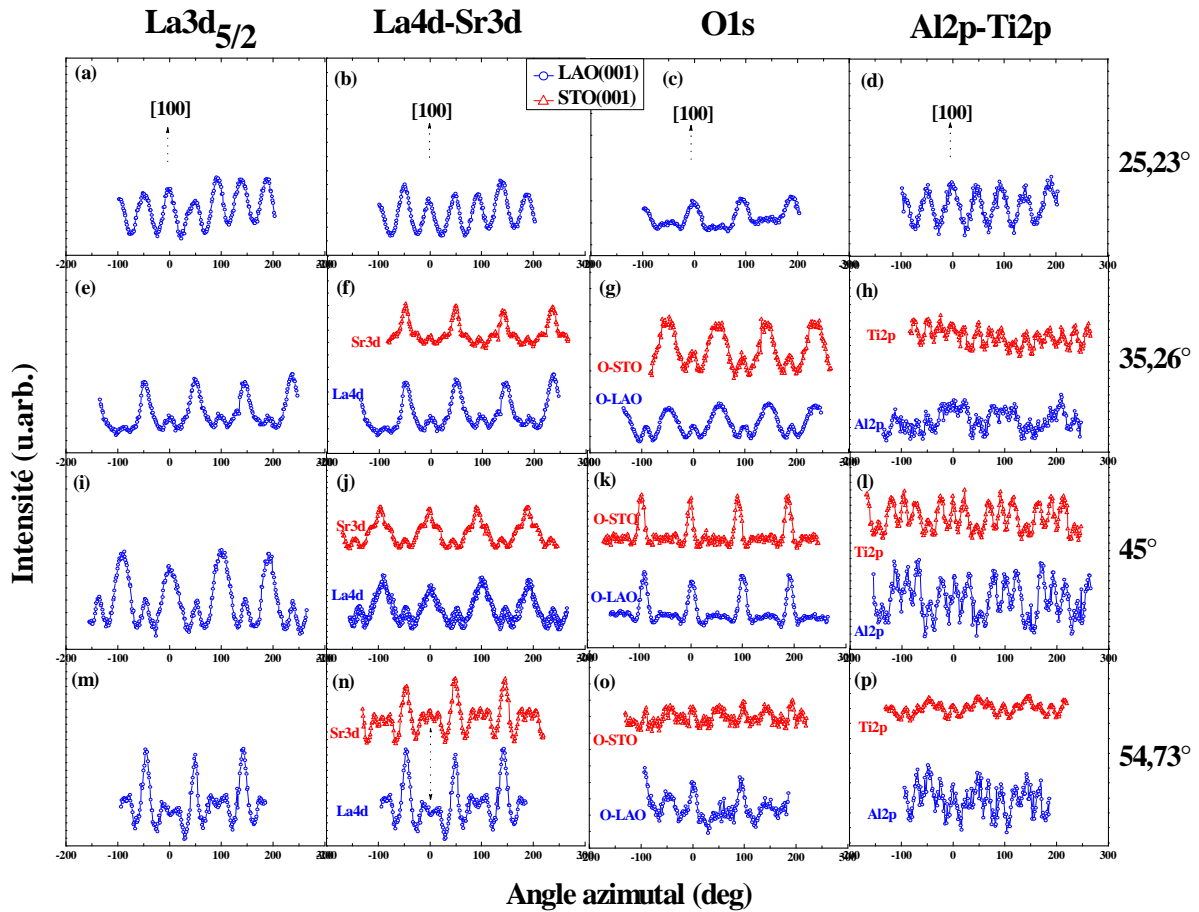


Figure III.8 : XPD courbes azimutales réalisées sur un substrat de $\text{LaAlO}_3(001)$ et $\text{SrTiO}_3(001)$ pour les photoélectrons $\text{La}3d_{5/2}$, $\text{La}4d$, O1s, $\text{Al}2p$ et $\text{Sr}3d$, O1s, $\text{Ti}2p$ respectivement, suivant les angles polaires $25,23^\circ$, $35,26^\circ$, 45° et $54,73^\circ$.

III.4.3) Conclusion

Nous avons mesuré pour la première fois des courbes de diffraction XPD de cristaux pérovskites orientés (001) : LaAlO₃ et SrTiO₃. Ces courbes polaires et azimutales vont être utilisées comme courbes de référence d'une structure pérovskite (001) pour l'étude de films minces de pérovskites épitaxiés sur substrats pérovskites ou sur silicium.

III.5) Hétérostructures $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$: un système en tension

III.5.1) Introduction

Nous allons présenter dans cette partie une étude physico-chimique et structurale de films minces de LAO épitaxiés sur un substrat de STO(001). La croissance de LAO sur STO se fait en tension ($a_{\text{LAO}} < a_{\text{STO}}$) avec un désaccord de maille théorique de $(a_{\text{STO}} - a_{\text{LAO}}) / a_{\text{LAO}} = 3,03 \%$ et une relation d'épitaxie du type (figure III.9).

$$\begin{aligned} [100]_{\text{LAO}} // [100]_{\text{STO}}, \\ [001]_{\text{LAO}} // [001]_{\text{STO}} \end{aligned}$$

Dans un premier temps, nous allons décrire les conditions de croissance optimales. Un suivi RHEED en temps réel va permettre de définir une épaisseur au dessous de laquelle le LAO est pseudomorphique.

Dans un deuxième temps, nous allons présenter une analyse XPS des hétérostructures LAO/STO(001).

Enfin, une étude par XPD va permettre de quantifier le degré de contrainte d'une couche pseudomorphique et d'estimer le paramètre de maille "hors plan", c'est-à-dire, perpendiculaire à la surface a_{\perp} .

Ces résultats vont être confrontés et complétés par des analyses TEM et RX.

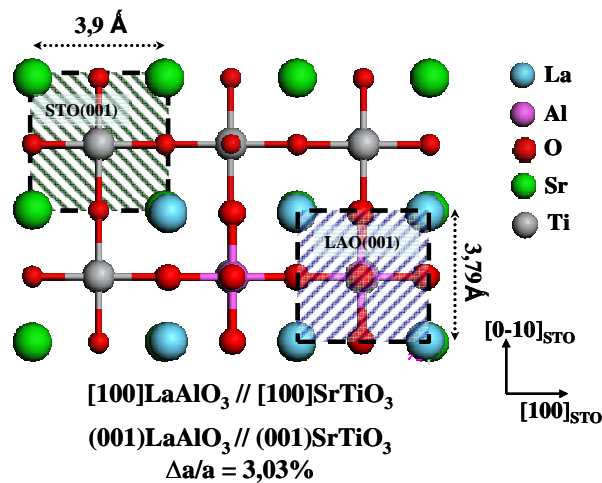


Figure III.9 : Illustration de l'orientation de la maille de LAO par rapport au substrat de STO(001)

III.5.2) Croissance de LaAlO₃ sur SrTiO₃(001) *

Les conditions optimales pour la croissance cristalline et mono-domaine de LaAlO₃ ont été déterminées par des croissances en homoépitaxie. LaAlO₃ croît de façon bidimensionnelle à haute température (entre 550°C et 750°C) et sous une forte pression d'oxygène ($> 2.10^{-6}$ T) [66][115].

A la température de croissance optimale de $T_g = 750^\circ\text{C}$, les deux paramètres de maille de LaAlO₃ et SrTiO₃ sont donnés par :

$$a_A^{T_s(^{\circ})} = a_A^{25^\circ} [1 + \alpha_A (Tg - 25)]$$

où $\alpha_{\text{STO}} = 8,8.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [116] et $\alpha_{\text{LAO}} = 10.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [117] sont respectivement les coefficients de dilatation thermique de SrTiO₃ et LaAlO₃. On obtient alors $(a_{\text{LAO}})_{@750^\circ\text{C}} = 0,381 \text{ nm}$ [118] et $(a_{\text{STO}})_{@750^\circ\text{C}} = 0,3935 \text{ nm}$ [119,120] avec un désaccord de maille de 3,28 %.

Dans la suite de cette étude, nous n'utiliserons que les paramètres de maille à $T^\circ = 25^\circ \text{C}$, puisque toutes les analyses XPS/XPD ont été réalisées à température ambiante.

III.5.2.a) Préparation de la surface du substrat de SrTiO₃(001)

Contrairement au substrat de LAO, il est possible dans le cas du substrat STO de modifier la composition en surface par un traitement chimique adapté. Pour favoriser une surface "TiO₂" [11] dont l'énergie de surface est la plus forte ($\gamma_{\text{TiO}_2} = 0,2 \text{ mJ.cm}^{-2} > \gamma_{\text{SrO}} = 0,085 \text{ mJ.cm}^{-2}$) [121][122], le substrat STO est plongé dans une solution tamponnée de HF/NH₄F. Ce traitement chimique est suivi d'un recuit thermique à une température supérieure à 800°C sous une pression d'O₂ moléculaire de 2.10^{-6} Torr pour éliminer les pollutions résiduelles et améliorer la qualité cristalline de surface.

III.5.2.b) Caractérisation in-situ par RHEED

Les figures III.10.(a) et 12.(b) montrent les diagrammes RHEED de la surface de STO après le traitement chimique et le recuit. Ils révèlent des raies fines et des lignes de Kikuchi qui témoignent de la bonne qualité cristalline de la surface de départ. Les diagrammes présentant une reconstruction $\times 2$ suivant l'azimut [100]_{STO} sont caractéristiques d'une surface pauvre en strontium [123]. Ceux présentant une reconstruction $\times 4$ suivant l'azimut [100]_{STO} sont caractéristiques d'une surface lacunaire en oxygène.

La croissance des films de LAO sur STO se fait par évaporation d'une charge de LAO cristalline au canon à électrons. La température de croissance est de 700°C sous une pression partielle d'oxygène moléculaire de 2.10^{-6} Torr. Les figures III.10.(c).(d) montrent les diagrammes RHEED de la couche de LaAlO₃ de 16 nm suivant les deux azimuts [100]_{STO} et [110]_{STO}. Les diagrammes de diffraction RHEED exhibent des raies de diffraction très

* Les hétérostructures étudiées dans ce paragraphe ont été réalisées par S. Gaillard et C. Merckling

intenses qui confirment la bonne qualité monocristalline du film LAO épitaxié. Notons que sur ces raies de diffraction, des surintensités indiquent que la surface est légèrement rugueuse.

La figure III.10.(e) montre l'évolution de l'intensité de la tache spéculaire RHEED au cours de la croissance. La présence d'oscillations RHEED indique un mode de croissance 2D couche par couche (de type Frank - Van de Merwe). Rappelons qu'une période correspond au temps nécessaire pour compléter une monocouche de LaAlO_3 , c'est-à-dire, dans notre cas $\sim 0,381$ nm. La variation de la période des oscillations est due à l'instabilité de l'intensité du canon à électrons qui permet l'évaporation de la cible de LaAlO_3 . Ces oscillations vont nous permettre par la suite de contrôler l'épaisseur des couches fines de LAO épitaxiées.

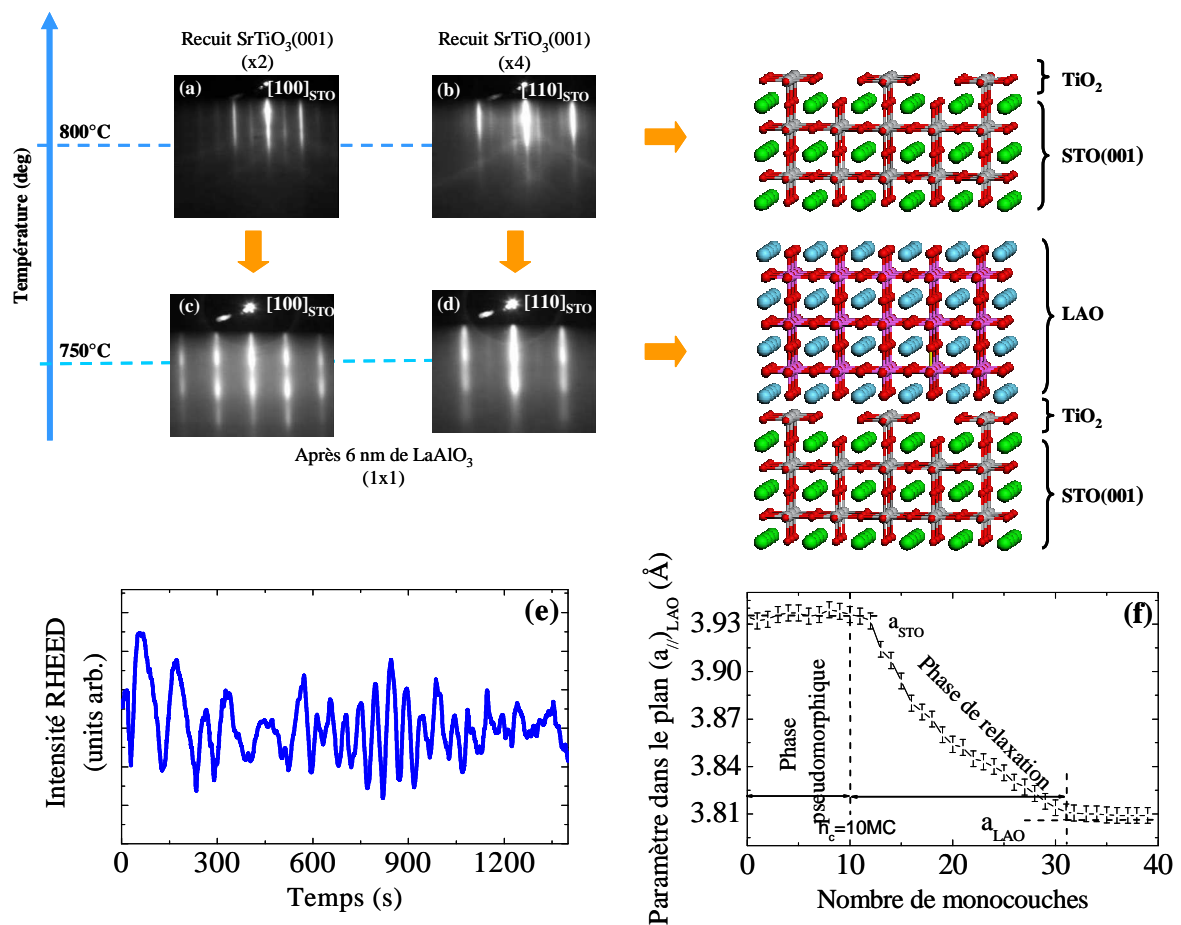


Figure III.10 : (a) et (b) Diagrammes RHEED de la surface de $\text{SrTiO}_3(001)$ après recuit ; (c) et (d) après la croissance de 16 nm de LaAlO_3 ; (e) oscillations de la tache spéculaire RHEED durant la croissance ; (f). Evolution du paramètre de maille au cours de la croissance de LaAlO_3 sur $\text{SrTiO}_3(001)$.

La figure III.10.(f) montre l'évolution du paramètre de maille dans le plan du LAO ($a_{\parallel\text{LAO}}$) en fonction du nombre de monocouches de LAO suivant la direction $[100]_{\text{LAO}}$. Il est évalué *in-situ* en cours de croissance en mesurant la distance entre les raies de diffraction d'ordre entier (0 1) et (0 -1) sur le diagramme RHEED. Cette distance est inversement

proportionnelle au paramètre de maille en surface. Pour une épaisseur de film inférieure à 10 monocouches (c'est-à-dire $\sim 3,8$ nm), $(a_{//})_{\text{LAO}} = (a)_{\text{STO}}$ et donc LAO croît de manière pseudomorphique sur le substrat. Dans le même temps, son paramètre de maille perpendiculaire $(a_{\perp})_{\text{LAO}}$ diminue (afin de conserver un volume de la maille relativement constant pour LAO). Lorsque l'épaisseur épitaxiée dépasse 10 monocouches, le film mince de LAO se relaxe graduellement et les paramètres de maille, $(a_{//})_{\text{LAO}}$ et $(a_{\perp})_{\text{LAO}}$ tendent progressivement vers celui du substrat de LAO massif. Après une croissance de 30 monocouches, le désaccord de maille entre le LAO et le STO mesuré expérimentalement est autour de +3,0%, ce qui correspond à $(a_{//})_{\text{LAO}} = 0,382 \pm 0,001$ nm. Pendant la croissance, c'est-à-dire, pour une température égale à 700°C, le taux de relaxation après 30 monocouches déposées est donc estimé à 92 % tout au moins pour les monocouches de surface sondées par le faisceau RHEED. L'épaisseur critique h_c pour le système LAO/STO(001) en tension de +3,28% a donc été expérimentalement déterminée autour de $3,8 \pm 0,2$ nm ^{* [124]}.

III.5.3) AFM

La morphologie de surface de SrTiO₃(001) après la préparation chimique et thermique, a été imagée par AFM ex-situ. La figure III.11.(a) montre une succession de terrasses planes, séparées par des marches de hauteur égale à une maille de SrTiO₃. Par endroits, des trous de hauteur égale à quelques mailles atomiques apparaissent : ils résultent probablement d'une attaque chimique préférentielle sur les zones de défaut du cristal. La valeur de la RMS (root mean square) de la surface de STO(001) avant croissance est de 0,2 nm.

Des analyses AFM ont aussi été réalisées sur un film de 16 nm d'épaisseur de LAO sur STO(001). La figure III.11.(b) montre une morphologie de surface plane avec la présence de terrasses et de marches atomiques héritées de la morphologie du substrat STO. Les profils montrent que la hauteur des marches atomiques est d'environ $0,4 \pm 0,1$ nm, ce qui correspond à une monocouche de LAO. La RMS déduite de cette image AFM est de 0,13 nm. Le même type de morphologie est observé sur les couches qu'elles soient pseudomorphiques ou relaxées.

La très bonne qualité morphologique des films de LAO pseudomorphiques et relaxés rend possible l'utilisation de couches de LAO épitaxiées sur STO pour la fabrication de pseudo-substrats de LAO dépourvus de macles.

* A noter que cette valeur est significativement plus large que celle donnée pour un système équivalent d'hétéroépitaxie de semiconducteurs III-V [M. Gendry and G. Hollinger, *Proceedings of the 1st International Conference on Semiconductor Heteroepitaxy, Montpellier, France, July 1995* ; M. Gendry and G. Hollinger, *J. Cryst. Growth* 257 (2003)]

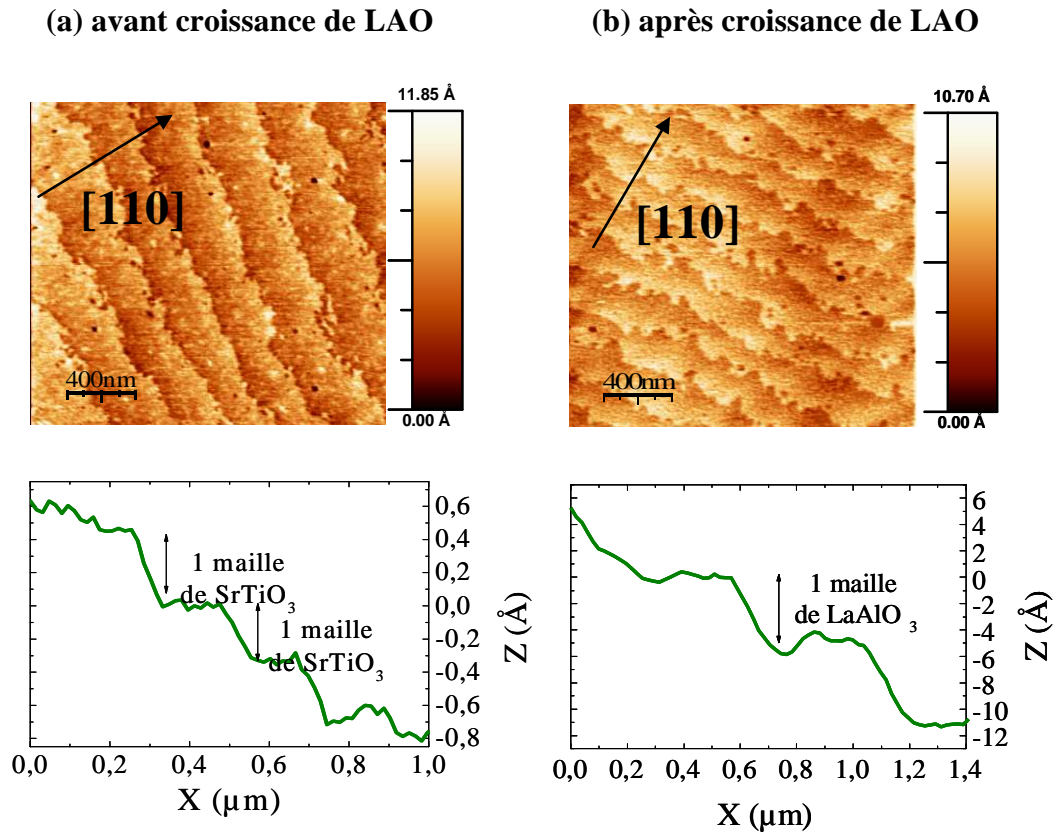


Figure III.11 : Morphologies de surface par AFM et profils associés pour (a) un substrat $\text{SrTiO}_3(001)$, (b) $\text{LAO/STO}(001)$.

III.5.4) Analyse XPS

Nous avons réalisé des analyses XPS sur des couches fines de LaAlO_3 épitaxiées sur $\text{SrTiO}_3(001)$, et ayant des épaisseurs de 1,2 nm, 2,4 nm et 16 nm. Ces analyses XPS permettent d'évaluer la qualité de la couche déposée.

La figure III.12 montre les spectres des niveaux de cœur Al2p, La4d, Ti2p et Sr3p (en rouge) mesurés pour une couche d'épaisseur 1,2 nm de LAO sur STO(001). Ces pics sont comparés à ceux (en noir) de LAO et STO massiques. Tous les pics sont normalisés à 1 et alignés par rapport à $\text{Sr}3p_{3/2}$ du substrat. Les figures III.12.(a).(c) et (d) montrent qu'il n'y a pas de différences entre les pics Al2p, La4d et Sr3p de l'hétérostructure et ceux des références : même largeur à mi-hauteur, aucune composante à basse énergie de liaison. LAO est bien stoechiométrique sans sous oxydes d'Al, de La et sans liaisons métalliques. Par contre, pour Ti2p_{3/2} (figure III.12.(b)), la présence d'une composante vers les basses énergies de liaison indique la présence de sous oxydes de titane. Ces sous oxydes TiO_x sont à l'interface LAO/STO et sont dus au traitement chimique et thermique du substrat avant la croissance. En effet, même si ce traitement favorise bien les plans TiO_2 en surface, le recuit à haute température

(800°C) introduit des lacunes d'oxygène et change le degré d'oxydation du titane ^[125,126]. Ces résultats sont en bon accord avec les reconstructions RHEED observées (figure III.10 ;(a).(b).

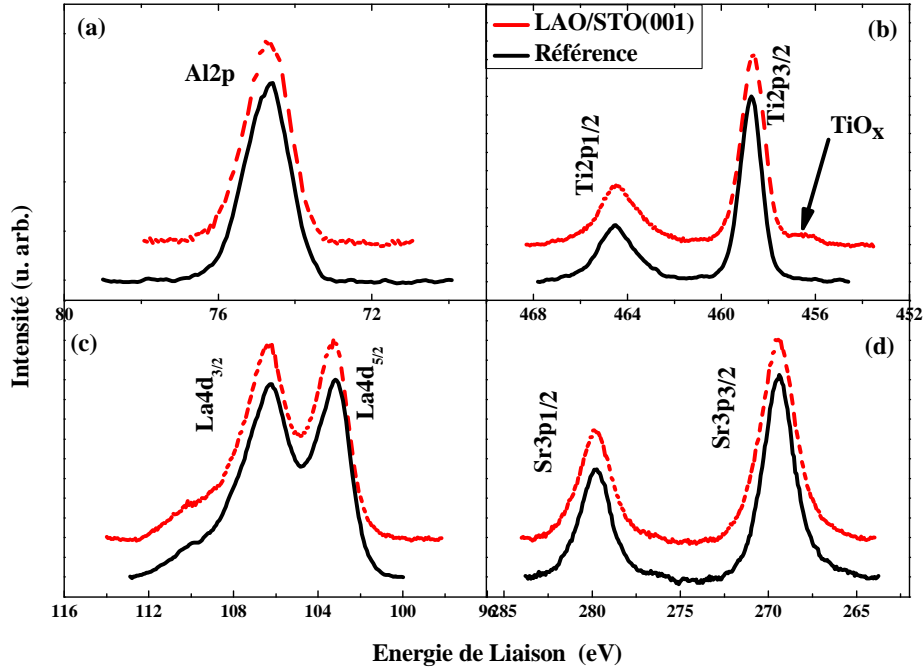


Figure III.12 : Spectres XPS réalisés sur 1.2 nm de LaAlO_3 épitaxié sur $\text{SrTiO}_3(001)$ (en rouge) comparés à ceux d'un substrat de $\text{LaAlO}_3(001)$ (en noir) pour les niveaux de cœurs (a) $\text{Al}2p$, (b) $\text{Ti}2p$, (c) $\text{La}4d$ et (d) $\text{Sr}3p$.

III.5.5) Analyses XPD

Dans ce paragraphe, nous allons comparer les courbes polaires de couches contraintes (1,2 nm et 2,4 nm) et relaxées (16nm) de LAO sur STO(001) à celles obtenues pour un substrat massif (cf paragraphe III.4.2). Cette analyse XPD permet de comparer la cristallinité du film avec celle d'un substrat massif et d'estimer directement $(a_{\perp})_{\text{LAO}}$ pour la couche pseudomorphique de 1,2 nm. Il est à noter que le RHEED (qui donne accès à a_{\parallel}) et l'XPD (qui donne accès à a_{\perp}) apparaissent comme deux techniques complémentaires pour caractériser les propriétés structurales de fines couches monocristallines.

Le système LAO/STO(001) est en tension ($a_{\text{LAO}} < a_{\text{STO}}$) avec un désaccord de maille théorique de 3,03 %. Pour les couches pseudomorphiques la maille est distordue ($a_{\parallel})_{\text{LAO}} > (a_{\perp})_{\text{LAO}}$. La variation d'angle polaire entre un pic de diffraction d'une couche contrainte et celui du matériau volumique permet d'estimer $(a_{\perp})_{\text{LAO}}$. La figure III.13 montre les courbes polaires pour les photoélectrons $\text{La}3d_{5/2}$, $\text{La}4d_{3/2-5/2}$, $\text{O}1s$ et $\text{Al}2p$ dans les plans (100) et (110) du substrat STO(001) pour des épaisseurs de 1,2 nm, 2,4 nm (inférieures à l'épaisseur critique) et 16 nm (supérieure à l'épaisseur critique). Ces courbes sont comparées à celles obtenues pour un substrat de LAO(001).

La figure III.13 montre que :

- Les courbes de diffraction obtenues sur les couches minces de LAO ressemblent dans leurs grandes lignes à celles du substrat (référence), en particulier pour les pics de diffusion dans les directions [001], [101], [113], [112] et [111] pour les émetteurs La, et O. Cela confirme la bonne qualité cristalline des films. Par simple comparaison avec les projections polaires dans le plan (100) et (110) de la figure III.14 et 15 nous confirmons aussi que le LAO croît suivant la direction [001] avec une relation d'épitaxie de (figure III.9):

$$\begin{aligned} [100]_{\text{LAO}} // [100]_{\text{STO}}, \\ [001]_{\text{LAO}} // [001]_{\text{STO}} \end{aligned}$$

- Les pics de diffusion suivant les directions [101], [113] et [112] sont décalés vers les angles rasants, pour les couches d'épaisseur 1,2 nm et 2,4 nm, par rapport à ceux de la couche de 16 nm d'épaisseur et ceux de LAO massique. Les décalages $\Delta\theta$ mesurés sont présentés dans le tableau III.2. Les mesures confirment que les couches de 1,2 nm et 2,4 nm sont en tension sur STO. Voir figure III.14 et 15.
- Les pics de diffusion suivant les directions [001], [101], [113], [112] et [111] sont moins marqués sur la couche relaxée de 16 nm et ont une largeur à mi-hauteur plus grande que pour LAO massique et que pour les couches fines de 1,2 nm et 2,4 nm. Ce comportement peut être relié à la présence d'une mosaïcité dans la couche relaxée de LAO qui est due à des défauts étendus générés par la relaxation plastique du film.

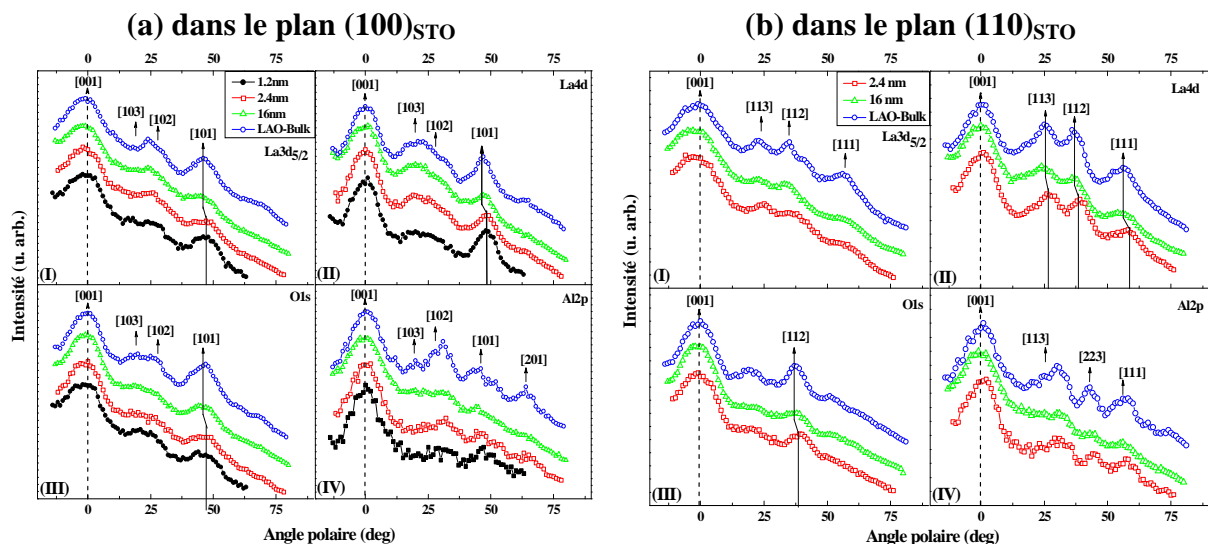


Figure III.13 : courbes polaires XPD pour les photoélectrons $\text{La}3d_{5/2}$, $\text{La}4d$, $\text{O}1s$ et $\text{Al}2p$ suivant les directions (a) $[100]_{\text{STO}}$ et (b) $[110]_{\text{STO}}$ réalisées sur des hétérostructures $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$ d'épaisseur de 1,2 nm, 2,4 nm et 16 nm et comparées avec celles d'un substrat $\text{LaAlO}_3(001)$.

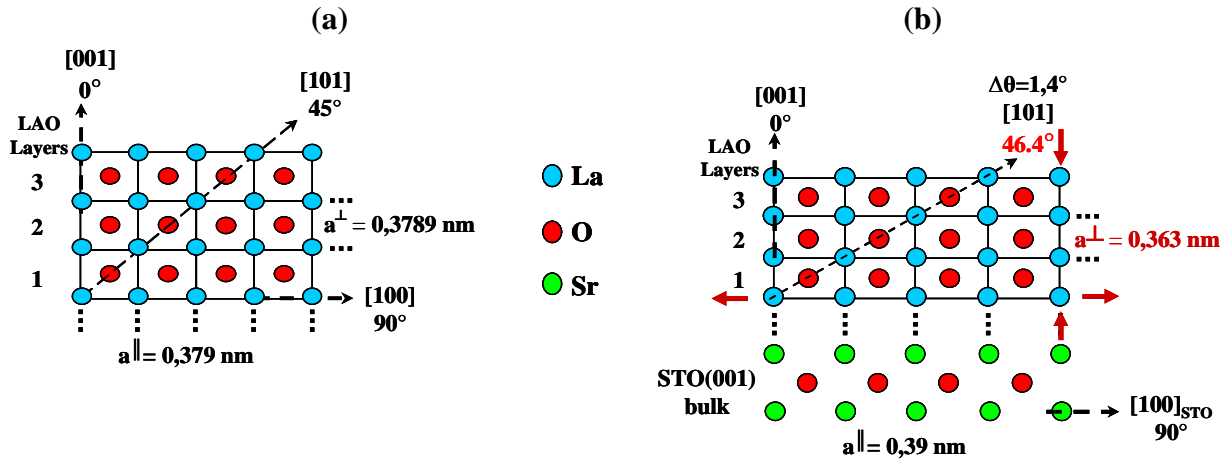


Figure III.14 : Projections polaires dans le plan (010) de 3 monocouches de LaAlO_3 (a) complètement relaxées, (b) pseudomorphiques sur $\text{SrTiO}_3(001)$ montrant la variation de l'angle θ entre l'émetteur La et son premier voisin O.

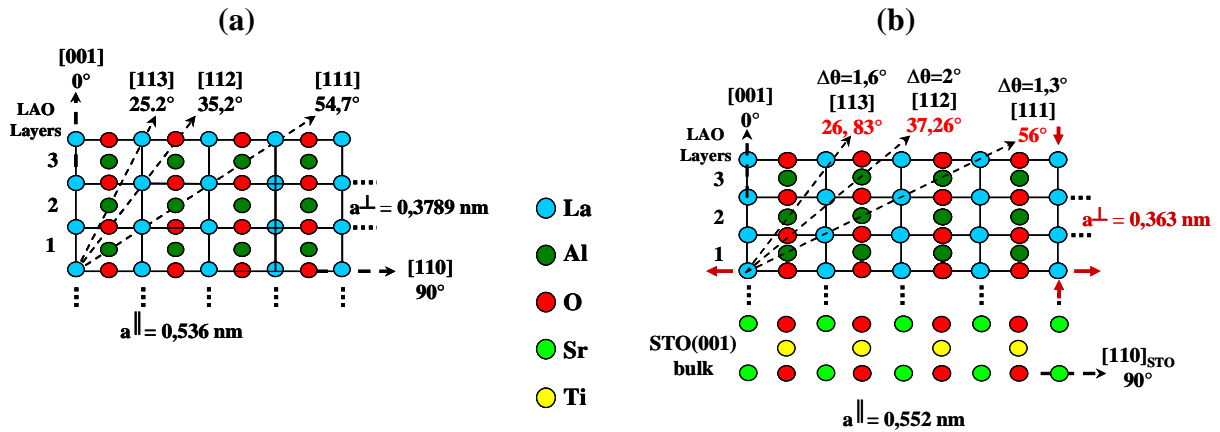


Figure III.15 : Projections polaires dans le plan (1-10) de 3 monocouches de LaAlO_3 (a) complètement relaxées, (b) pseudomorphiques sur $\text{SrTiO}_3(001)$ montrant la variation de l'angle θ mesuré entre la normale à la surface [001] et les directions [113], [112] et [111] entre l'émetteur La et ses premiers voisins.

Le paramètre de maille $(a_{\perp})_{\text{LAO}}$ peut être estimé à partir de la variation $\Delta\theta$ de l'angle polaire correspondant à la direction [101] dans le plan (010) et aux variations correspondant aux directions [113] et [112] dans le plan (1-10). Ces variations $\Delta\theta$ sont données dans le tableau III.2. Sachant que la croissance est pseudomorphique au dessous d'une épaisseur de 3,8 nm, le paramètre de maille dans le plan de surface est celui du substrat à la température ambiante, soit $(a_{\parallel})_{\text{LAO}} = (a)_{\text{STO}} = 0,39$ nm, le paramètre de maille perpendiculaire à la surface est donné par $(a_{\perp})_{\text{LAO}} = (a_{\parallel})_{\text{STO}} \text{tg}(\theta - \Delta\theta)$. Nous obtenons $(a_{\perp})_{\text{LAO}} = 0,364$ nm^[127] pour les épaisseurs 1,2 nm et 2,4 nm. Pour un film d'épaisseur 16 nm, $\Delta\theta = 0^\circ$ et donc le film est complètement relaxé, c'est-à-dire $(a_{\perp})_{\text{LAO}} = (a_{\parallel})_{\text{LAO}}$. La même démarche peut être adoptée pour d'autres directions comme [112] et [113]. Les résultats correspondants sont reportés dans le tableau III.2. La précision de la mesure dépend du pic utilisé car ce dernier sera d'autant plus prononcé et résolu que l'énergie du photoélectron est grande et que le diffuseur est un atome

lourd situé à une faible distance de l'émetteur. Cette précision va de $\pm 0,004$ nm sur les pics [113], [112], à $\pm 0,006$ nm pour [101], et à $\pm 0,008$ nm pour [111].

Ces résultats XPD confirment donc que les films de LAO sont pseudomorphiques en tension pour des épaisseurs de 1,2 nm et 2,4 nm puis qu'ils commencent à se relaxer pour des épaisseurs plus grandes jusqu'à atteindre le paramètre de maille d'un LAO volumique (tableau III.2).

La4d	16nm		2,4 nm		1,2 nm		1 ^{er} Diffuseur			2 ^{ème} Diffuseur		
	$\Delta\theta$ (deg)	a_{\perp} (nm)	$\Delta\theta$ (deg)	a_{\perp} (nm)	$\Delta\theta$ (deg)	a_{\perp} (nm)	atome	Z	D	atome	Z	D
[101]	0	0,379	1,4 \pm 0,3	0,371 \pm 0,006	1,4 \pm 0,3	0,371 \pm 0,006	O	8	0,7	A	57	1,4
[113]	0	0,379	1,6 \pm 0,2	0,363 \pm 0,004	-	-	B	13	1,6	-	-	-
[112]	0	0,379	2 \pm 0,2	0,364 \pm 0,004	-	-	O	8	1,2	A	57	2,4

Tableau III.2 : Variation de $\Delta\theta$ (l'angle du pic de diffusion suivant les directions [101], [113] et [112]) et de a_{\perp} (paramètre de maille hors plan), entre une référence de $\text{LaAlO}_3(001)$ et des couches fines épitaxiées de $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$ d'épaisseur 16 nm, 2,4 nm, et 1,2 nm. $\Delta\theta$ est en deg et a_{\perp} nm. "atome" = atome diffuseur, "Z" = numéro atomique et "D" = distance émetteur/diffuseur(en unité de paramètre de maille).

N.B : la mesure du paramètre de maille a_{\perp} pourrait être obtenue avec une plus grande précision en comparant les courbes expérimentales avec des simulations théoriques [128].

III.5.6) Comparaison avec des analyses GIXRD et TEM

Les résultats obtenus par RHEED et XPD ont été confrontés à des analyses structurales de diffraction X et TEM.

III.5.6.a) GIXRD (Grazing Incidence X-ray Diffraction)*

Les hétérostructures LaAlO_3 sur $\text{SrTiO}_3(001)$ ont été étudiées par diffraction X aux angles rasants en utilisant une anode Rigaku tournante donnant la radiation $\text{Cu K}\alpha_1$. La figure III.16.(a) montre une courbe θ - 2θ à la normale pour l'échantillon de 16 nm d'épaisseur. Les pics intenses à $2\theta = 22,82^\circ$ et $46,6^\circ$ correspondent aux réflexions (001) et (002) du substrat $\text{STO}(001)$. Les pics moins intenses et plus larges à $2\theta = 23,72^\circ$ et $48,45^\circ$ correspondent à la diffraction des plans (001) et (002) de la couche de LAO épitaxiée. Ces résultats confirment que la couche d'oxyde est un monocristal de bonne qualité et que LAO croît sur $\text{STO}(001)$ avec la relation d'épitaxie : $[100]\text{LAO}(001) // [100]\text{STO}(001)$. Le paramètre de maille (a_{\perp})_{LAO} extrait de ces analyses X est $(a_{\perp})_{\text{LAO}} = 0,3750 \pm 0,001$ nm. Cette valeur est une moyenne sur la totalité de l'épaisseur du film et correspond à un taux de relaxation de 75% par rapport au

* En collaboration avec V. Fabre-Nicolin au CEA-DRFMC-Grenoble

paramètre de maille naturel à température ambiante du LAO $(a)_{\text{LAO}} = 0,379$ nm. Comme les mesures RHEED sont sensibles aux dernières monocouches et qu'elles indiquent un taux de relaxation de 92 %, on peut en déduire que la relaxation n'est pas homogène sur toute la couche mais présente un gradient.

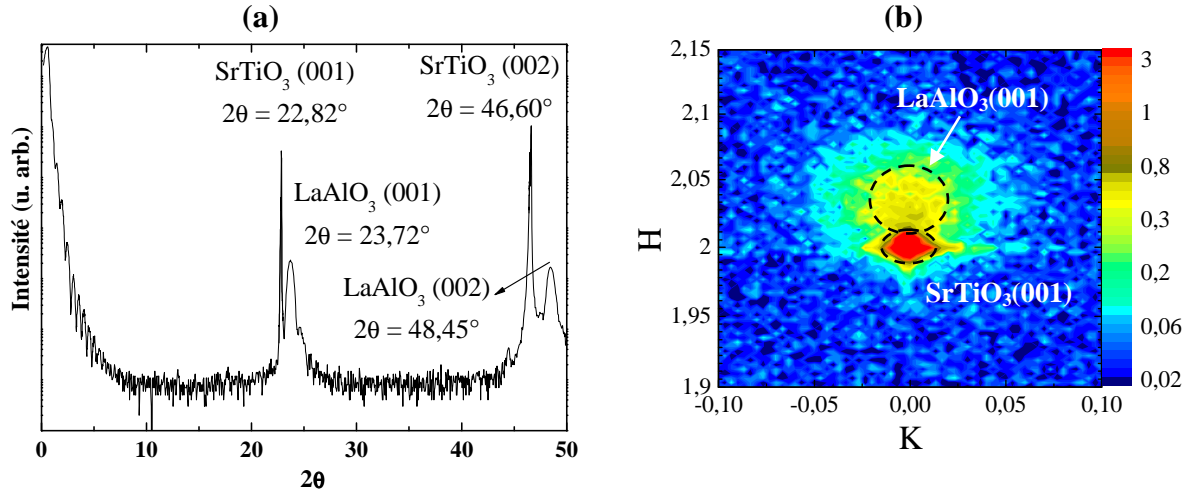


Figure III.16 : (a) Courbe θ - 2θ le long de la normale à la surface, (b) Cartographie en incidence rasante des plans $(HK0)$, de l'échantillon LAO/STO(001) pour une épaisseur de LAO de 16 nm.

Afin de caractériser la relaxation des contraintes de LAO dans le plan, une cartographie de rayons X en incidence rasante $\alpha_i = 0,3^\circ$ (GIXRD) de l'espace réciproque a été effectuée (voir figure III.16.(b)). Cette figure présente aux coordonnées $(2,0042 \ 0 \ 0)$ un pic fin et très intense attribué à la réflexion de Bragg (001) du substrat de STO(001), et centré à $(2,0445 \ 0 \ 0)$, une tache étendue correspondant à la réflexion de Bragg (001) du film épitaxié de LAO. Le paramètre de maille du LAO dans le plan extrait de cette cartographie, vaut $(a_{//})_{\text{LAO}} = 0,382 \pm 0,001$ nm, ce qui correspond à un taux de relaxation de 74 ± 2 % (comparé à $(a)_{\text{LAO}}$ à $25^\circ\text{C} = 0,379$ nm) et la mesure de la largeur à mi-hauteur (LMH_{LAO}) permet de dire que la taille des grains est d'environ 8 nm (~ 20 mailles de LAO). La réflexion de Bragg du LAO consiste en une tache de réflexion diffuse $\text{LMH}_{\text{LAO}} = 0,0527$, très grande devant celle du substrat : $\text{LHM}_{\text{STO}} = 0,0044$. Cela est relié à une mosaïcité de la couche de LAO estimée à $\sim 1,5^\circ$. On peut attribuer cette mosaïcité à la présence de défauts générés par la relaxation plastique du film de LAO. Ce phénomène permet de comprendre la dégradation de la qualité des courbes de diffraction XPD pour une épaisseur de 16 nm de LAO. L'XPD est en effet très sensible à la présence de défauts étendus dans les couches épitaxiées.

III.5.6.b) TEM*

L'image TEM haute résolution en vue transverse de 6 monocouches de LAO/STO(001) est présentée sur la figure III.17. L'image atteste de la bonne qualité cristalline de la couche de LAO : on distingue parfaitement les plans atomiques de chaque matériau. L'interface STO-LAO est abrupte à l'échelle atomique.

A partir du diagramme de diffraction correspondant, on peut estimer avec une grande précision les paramètres de maille des couches de LaAlO_3 . La mesure du paramètre de maille dans le plan sur la tache (100) donne $(a_{//})_{\text{LAO}} = 0,3905 \text{ nm}$ montrant que les films de LAO s'adaptent au paramètre de maille du STO confirmant ainsi le caractère pseudomorphique de LAO. Sur le cliché de diffraction, la tache 001 est doublée, ce qui permet de remonter au paramètre de maille hors du plan $(a_{\perp})_{\text{LAO}} = 0,3625 \text{ nm}$. Cette mesure correspond à celle définie expérimentalement par XPD.

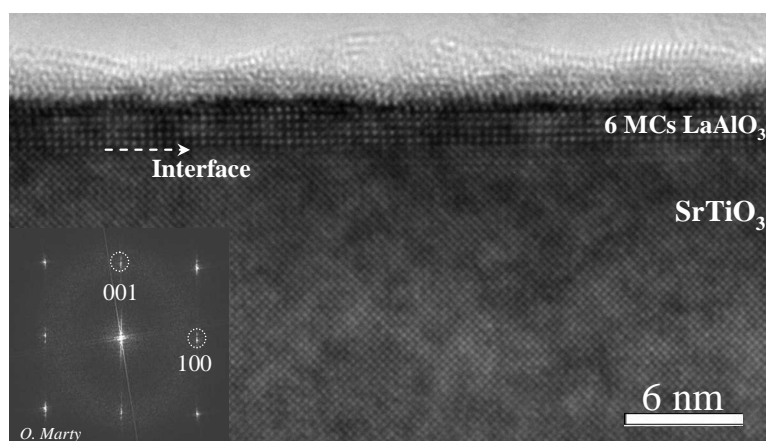


Figure III.17 : Coupe transverse TEM suivant $\langle 100 \rangle_{\text{STO}}$ sur 6 MCs de $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$ en insert, cliché de diffraction correspondant.

* En collaboration avec O. Marty - INL/UCBL

III.6) Hétérostructure de $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$: un système ferroélectrique en compression

III.6.1) Introduction

Dans cette partie, nous présentons une étude similaire à celle menée précédemment sur le système LAO/STO en tension, mais cette fois l'hétérostructure étudiée BTO/STO(001) est en compression ($a_{\text{BTO}} > a_{\text{STO}}$). Dans sa phase cubique (paragraphe III.2.3) BTO présente un désaccord de maille $(a_{\text{STO}} - a_{\text{BTO}})/a_{\text{BTO}} = -2,6\%$, par contre, dans sa phase quadratique, le désaccord n'est que de $-2,18\%$. La croissance attendue est naturellement du type cube sur cube (figure III.18.(a)).

Le principal intérêt d'étudier BaTiO_3 épitaxié sur SrTiO_3 est que BaTiO_3 contraint est ferroélectrique par rapport à la structure cubique idéale qui serait paraélectrique. Dans cette phase polaire quadratique à température ambiante les paramètres de maille sont $c = 0,4035$ nm et $a = b = 0,3992$ nm. De plus, les atomes de titane et baryum sont déplacés respectivement de $0,12 \text{ \AA}$ et $0,061 \text{ \AA}$, par rapport aux atomes d'oxygène situés dans le plan TiO_2 notés O(X). Par contre, les atomes d'oxygène notés O(Y), qui étaient positionnés dans la phase cubique dans les plans BaO sont déplacés de $-0,036 \text{ \AA}$ dans la direction opposée à celle des atomes de titane et de baryum (figure III.18.(b)) [129,130].

Dès lors, il est intéressant d'étudier le comportement de BaTiO_3 contraint sur SrTiO_3 par XPD et d'essayer de déterminer comment évoluent les déformations ferroélectriques avec la contrainte.

L'XPD est une sonde locale sensible aux déplacements des premiers voisins. C'est donc un outil qui peut se révéler précieux pour sonder les distorsions atomiques ferroélectriques.

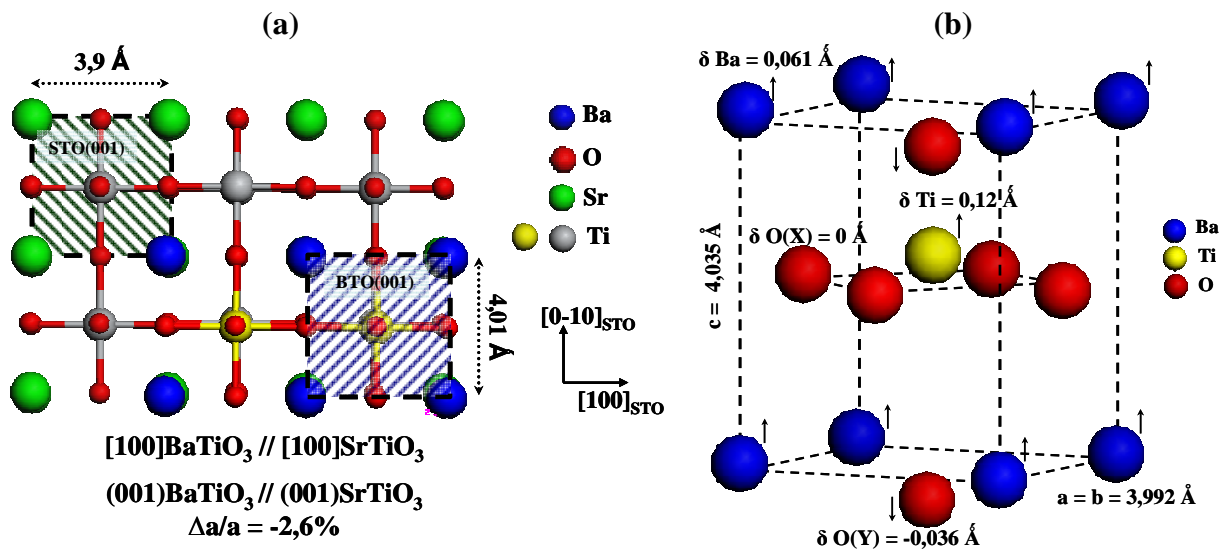


Figure III.18 : (a) Illustration de l'orientation de la maille de BTO par rapport au substrat de STO(001) ; (b) Maille quadratique de $\text{BaTiO}_3(001)$ avec les paramètres de maille de la phase ferroélectrique $a = b = 3,992 \text{ \AA}$ et $c = 4,035 \text{ \AA}$. Les déplacements à partir des sites de la phase cubique sont : $\delta \text{Ba} = 0,061 \text{ \AA}$, $\delta \text{Ti} = 0,12 \text{ \AA}$, $\delta \text{O(Y)} = -0,036 \text{ \AA}$, $\delta \text{O(X)} = 0 \text{ \AA}$ [131] [H. Tabata, APL, 1994].

III.6.2) Croissance de BaTiO_3 sur $\text{SrTiO}_3(001)$ *

Les conditions de croissance optimales de BTO sur $\text{STO}(001)$ en fonction de la température, de la vitesse de croissance et de la pression d'oxygène ont été décrites en détail dans la thèse de G. Delhaye ^[132] à savoir, une pression partielle d'oxygène égale à 1.10^{-6} Torr, une température de substrat de 550°C , une vitesse de croissance de 1MC/mn. La préparation initiale du substrat SrTiO_3 est identique à celle décrite précédemment. La croissance est faite par co-déposition des deux éléments Ba et Ti à partir des cellules d'évaporation.

III.6.2.a) Caractérisation par RHEED

La figure III.19.(a) et (b) montre l'évolution du diagramme RHEED avant et après la croissance d'un dépôt de BTO d'une épaisseur équivalente à 23 MCs.

On conserve un diagramme de diffraction de raies fines tout au long de la croissance, avec une disparition rapide de la légère reconstruction (2×2) initiale du substrat. Ceci indique la croissance d'une couche monocristalline de bonne qualité

Nous avons reporté sur la figure III.19.(c) et (d) l'évolution de l'intensité de la tache spéculaire ainsi que l'évolution relative du paramètre de maille calculé à partir des deux premières raies d'ordre entier symétriques. On observe des oscillations RHEED qui indiquent une croissance 2D couche par couche, avec une période constante d'environ 30 secondes, ce qui correspond au dépôt d'une monocouche de BaTiO_3 de 0,401 nm. L'amplitude des oscillations décroît progressivement au cours du dépôt.

L'évolution du paramètre (figure III.19.(d)) a été suivie en mesurant l'écart des raies de diffraction $(0\ 1)$ et $(0\ -1)$ du diagramme RHEED durant la croissance, suivant la direction $[100]_{\text{BTO}}$. On note des fluctuations du paramètre de maille de même période que celle de l'intensité du faisceau spéculaire. Ces fluctuations sont probablement associées à des variations de la maille de surface au cours de la croissance (plans riches en TiO_2 ou en BaO). Cependant tout au long des 23 monocouches déposées a_{\parallel} reste égale à 0,393 nm. Cela est en accord avec les résultats de la littérature : BaTiO_3 croît de manière pseudomorphique sur SrTiO_3 ^[133]. Le seuil de relaxation plastique par dislocations arrive pour une épaisseur critique de $\sim 10\text{nm}$, valeur en accord avec la valeur théorique de 11nm déduite du modèle de Matthews. Dans notre cas, nous avons déposé 23MCs, soit une épaisseur équivalente de 9 nm.

* Les hétérostructures étudiées dans ce paragraphe ont été réalisées par G. Delhaye et G. Saint-Girons

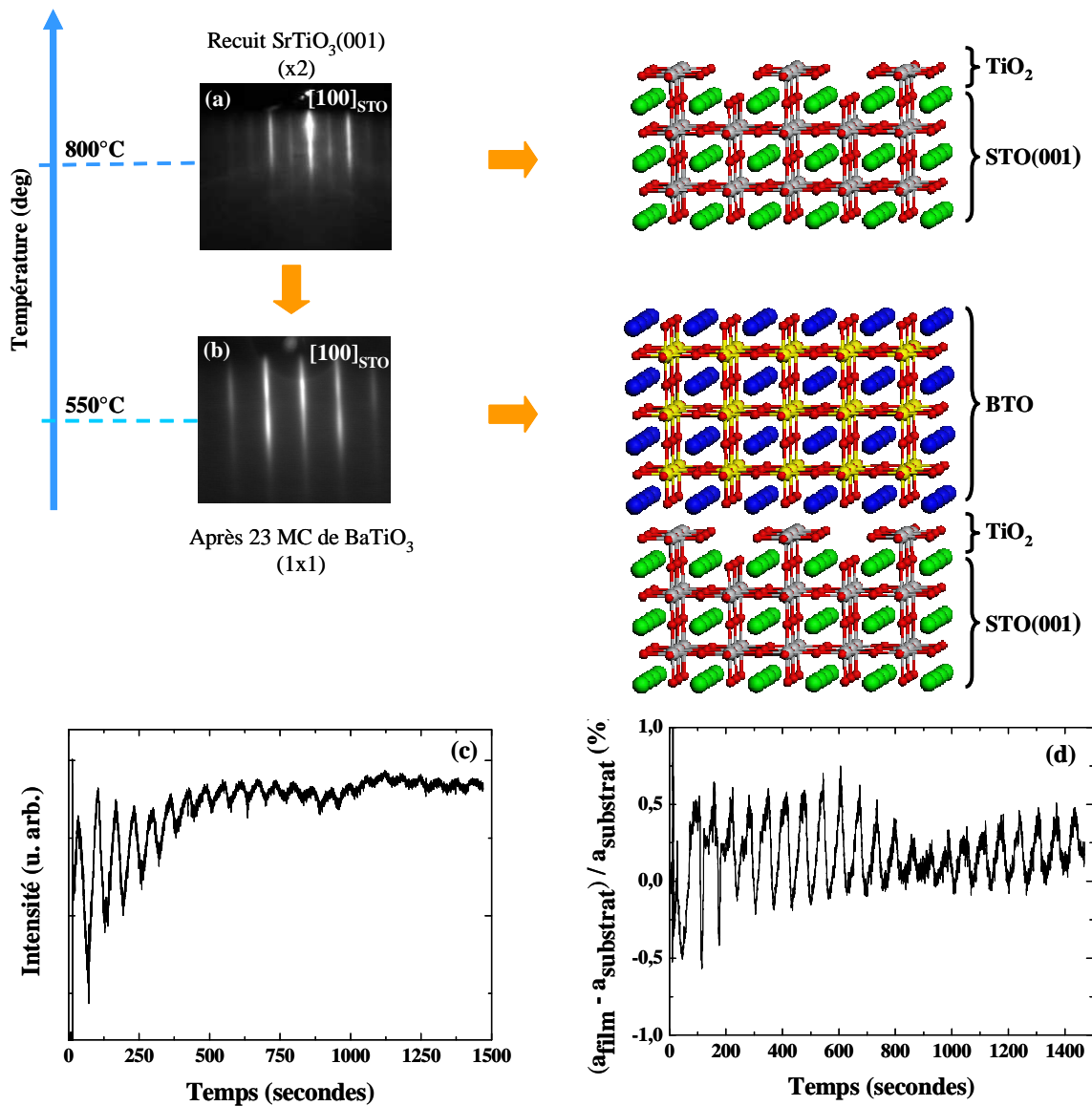


Figure III.19 : Clichés RHEED selon la direction $[100]$ lors de l'hétéroépitaxie de BaTiO_3 sur SrTiO_3 , (a) avant croissance (b) après dépôt de 23 MCs, (c) évolution de l'intensité de la tache spéculaire et (d) évolution du paramètre de maille en fonction du temps de croissance.

III.6.2.b) Caractérisation par AFM

Nous avons caractérisé par AFM la topographie de surface de couches de BTO épitaxiées sur STO. Les résultats sont présentés sur la figure III.22. On observe clairement des terrasses successives séparées par des marches héritées du substrat de $\text{STO}(001)$. Les profils montrent que la hauteur des marches atomiques est d'environ une maille.

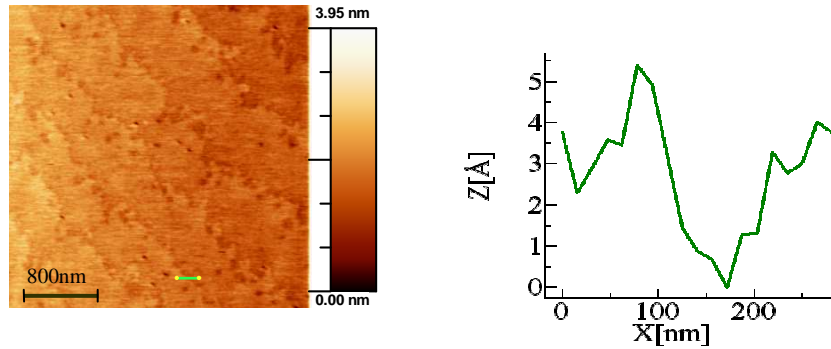


Figure III.20 : Images topographiques et profils AFM pour 23 MCs hétéroépitaxiées de BaTiO_3 sur $\text{SrTiO}_3(001)$.

III.6.2.c) Analyse par Diffraction X*

Les propriétés structurales du système BaTiO_3 sur $\text{SrTiO}_3(001)$ ont été étudiées par diffraction des rayons X en utilisant le diffractomètre de l'IEF (Orsay). La figure III.21 (a) montre une distribution θ - 2θ le long de la normale à la surface pour un échantillon de BTO/ $\text{STO}(001)$ de 9 nm d'épaisseur. Les pics intenses centrés à $2\theta = 22,82^\circ$, $46,6^\circ$ et $72,53^\circ$ correspondent, respectivement, aux réflexions (001), (002) et (003) du substrat de $\text{STO}(001)$. Les pics les moins intenses et les plus larges sont centrés à $2\theta = 23,72^\circ$ et $48,45^\circ$ et correspondent à la diffraction des plans (001), (002) et (003) de la couche de BTO épitaxiée. Ces résultats confirment que la couche d'oxyde est un cristal de bonne qualité et que le BTO croît sur $\text{STO}(001)$ avec la relation d'épitaxie suivante : $[100]\text{BTO}(001) // [100]\text{STO}(001)$. Les valeurs des paramètres de maille déduites de ces mesures sont ($a_{\text{BTO}}^\perp = 0,4143$ nm) et ($a_{\text{BTO}}^\parallel = 0,3903$ nm) pour un film de BTO de 9 nm d'épaisseur et ($a_{(30\text{nm})}^\perp = 0,4077$ nm) et ($a_{(30\text{nm})}^\parallel = 0,3948$ nm) pour un film de BTO de 30nm (figure III.21.(b)). Les valeurs mesurées en XRD sont des valeurs moyennes sur l'épaisseur du film. Les résultats XRD permettent donc de conclure que le film de 9 nm est contraint à 100% sur $\text{STO}(001)$ alors que pour le film de 30 nm il a subi une relaxation partielle avec un taux de relaxation de 80%.

* En collaboration avec B. Vilquin INL/ECL

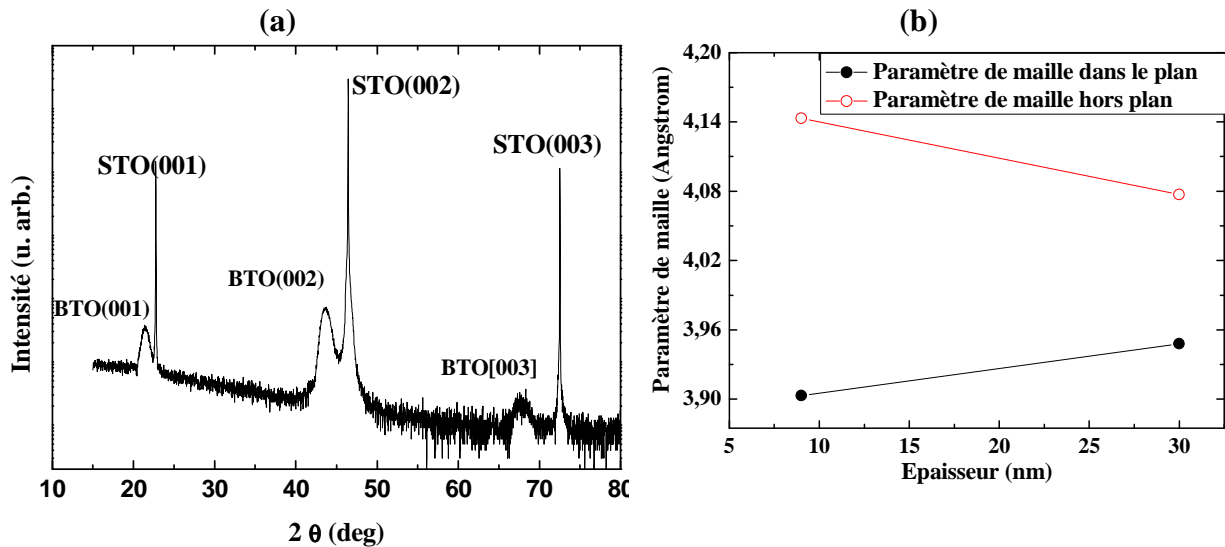


Figure III.21 : (a) Courbe θ - 2θ le long de la normale à la surface de 9 nm $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$ (b) variation du paramètre de maille hors plan pour deux épaisseurs de BaTiO_3 : 30 nm et 9 nm.

III.6.2.d) Caractérisation par XPS

Un balayage sur une fenêtre en énergie de 1000 eV est montré sur la figure III.22 pour l'échantillon correspondant à 23 MC de $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$. La couche est exempte de contaminations autres que le carbone de surface (dû au passage à l'air). On observe un faible effet de charge de l'ordre de 1 eV qui se manifeste par un faible déplacement du pic du carbone C1s qui est situé à 285.6 eV (figure III.22.(g)) au lieu de 284,5 eV.

Le niveau de cœur $\text{Ti}2p_{3/2-1/2}$ (figure III.22.(e)) montre que le titane est complètement oxydé : il n'y a pas de composante du côté des basses énergies de liaison qui indiquerait la présence de sous oxydes de Ti. La pression partielle expérimentale d'oxygène moléculaire était donc suffisante pour oxyder complètement les deux espèces. Par contre, sur les figures III.22.(b) et (c), les spectres $\text{Ba}3d_{5/2}$ et $\text{Ba}4d_{3/2-5/2}$ montrent la présence de deux composantes pour le baryum, l'une (nommée Ba^α) à basse énergie associée au baryum dans la pérovskite, l'autre (nommée Ba^β) décalée vers les plus hautes énergies. Ce décalage vers les hautes énergies est respectivement égal à 1,5 eV et à 1,25 eV pour les niveaux, $\text{Ba}3d_{5/2}$ et $\text{Ba}4d_{5/2}$. La figure III.23 montre la variation de l'intensité du pic $\text{Ba}3d_{5/2}$ en fonction de l'angle polaire. Toutes les intensités sont normalisées par rapport à la composante Ba^α . Cette figure montre une augmentation de l'intensité de la composante du baryum Ba^β en allant vers les angles rasants. Cette composante peut donc être associée de manière prépondérante à la surface.

Plusieurs groupes ont déjà mentionné l'existence de ces 2 composantes dans BaTiO_3 [134,135], et plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer l'origine de la composante à haute énergie de liaison. A partir d'études effectuées sur des poudres, la composante à haute énergie a été attribuée à une pollution de surface conduisant à la formation de BaCO_3 et

Ba(OH)_2 ^[136,137] cette hypothèse est exclue dans le cas présent. Une autre explication a été proposée par Ford ^[138], basée sur une déficience en oxygène dans la couche. Enfin, Hudson et al. ^[139] expliquent ce décalage par une coordinance plus faible des atomes de Ba en surface, qui pourrait, selon Kumar et al. ^[134], être associée à une transition cubique – quadratique en surface de l'échantillon. Cette hypothèse s'appuyait sur le fait que la transition ferroélectrique du BTO apparaît aux environs de 10°C et que les monocouches les plus proches de la surface ressentiraient moins la contrainte imposée par le substrat que les couches de surfaces. Des calculs ab-initio ont aussi essayé d'expliquer ce phénomène par l'existence d'une relaxation de surface ^{[140][141]}.

Pour essayer de comprendre l'origine des deux composantes du baryum, nous avons réalisé des traitements thermiques sur des couches de 9 nm et de 1,2 nm de BTO sur STO. Pour les couches de 9 nm, deux types de recuit ont été réalisés : le premier sous 10^{-5} Torr de pression d'oxygène moléculaire à 550°C pendant 1 heure et le second sous vide à 550°C pendant 2 heures. Les spectres XPS des pics Ba3d, Ba4d, Ti2p et O1s obtenus à la normale sont comparés dans la figure III.24. Aucun changement notable n'est noté sauf la disparition de la composante de l'oxygène aux hautes énergies de liaison, composante qui correspond à la contamination de la surface en carbone (figure III.24.(d)). La surface après recuit est exempte de carbone.

Pour les couches fines de 1,2 nm de BTO sur STO, un premier recuit a été fait sous O_2 moléculaire à 450°C pendant 45 min pour éliminer le carbone, ce recuit a été suivi d'un second recuit sous H_2 à 200°C pendant 40 min. Les niveaux de cœur Ba3d_{5/2}, Ti2p, O1s et C1s reportés dans la figure III.25 ont été mesurés à un angle rasant de 20°. La décomposition du pic de Ba3d_{5/2} montre que la composante Ba^β de la surface est beaucoup plus importante que celle du Ba^α de volume en raison de la faible épaisseur de la couche et de l'angle rasant de détection. Aucun effet lié au recuit n'est observé sur le niveau de cœur Ti2p ni sur le rapport d'intensité entre Ba^α et le Ba^β. Le seul changement est la désorption du carbone et la diminution de la composante à grande énergie de liaison du pic O1s.

En conclusion, le rapport d'intensité entre la composante surfacique du Ba^α et Ba^β ne change pas que le recuit soit fait dans le vide, sous oxygène, ou sous hydrogène. Ces résultats montrent que la composante Ba^β de surface n'est pas due à une déficience en oxygène dans BaTiO_3 ni à la présence en surface d'un carbonate du type BaCO_3 ou d'un hydroxyde du type Ba(OH)_2 . Reste à vérifier l'hypothèse selon laquelle BTO subirait en surface une relaxation qui modifierait la disposition des oxygènes autour de Ba de telle sorte que ce dernier soit dans un environnement d'oxygène différent de celui du volume.

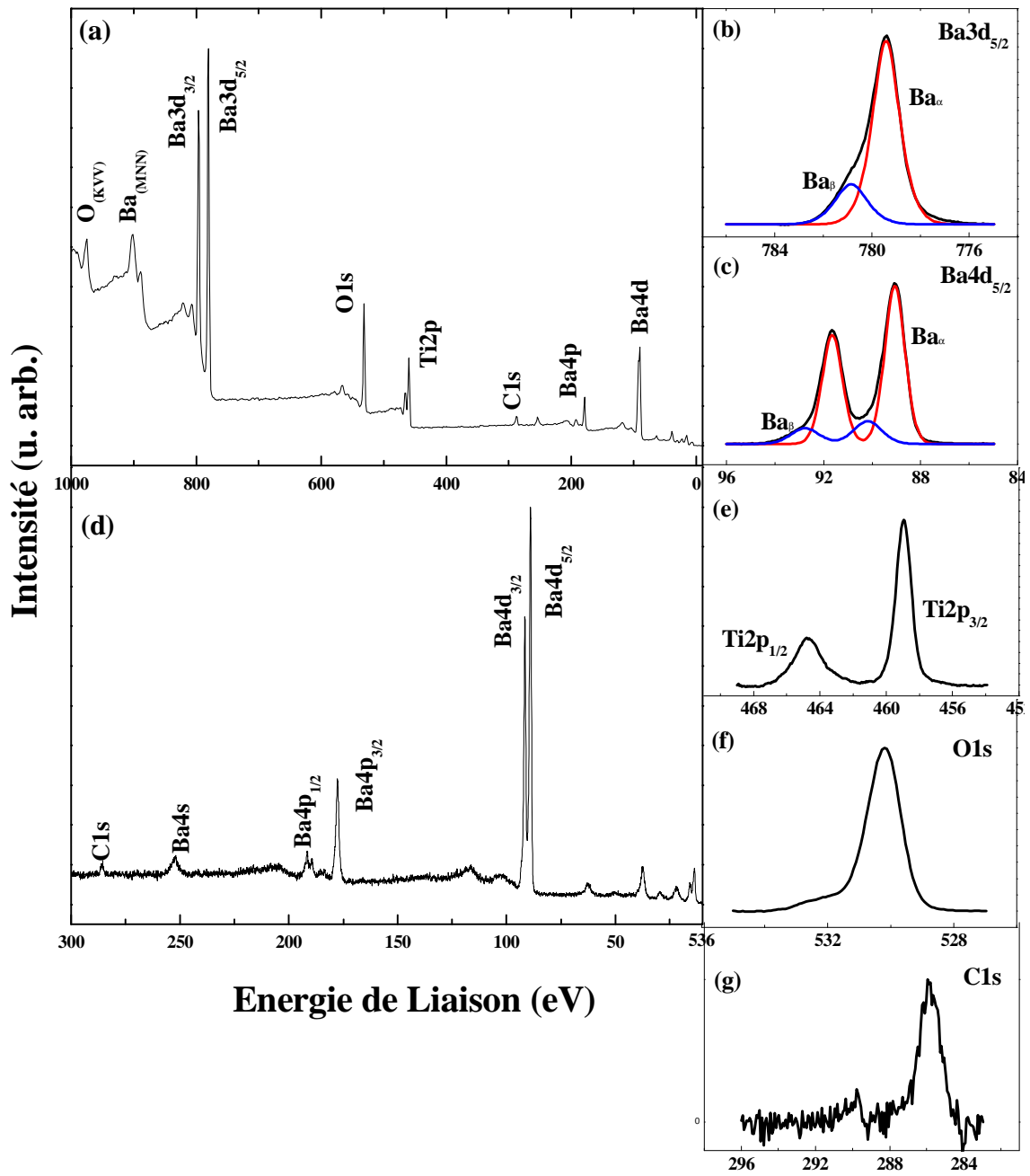


Figure III.22 : Spectres XPS réalisés sur 23 MCs de BaTiO_3 épitaxié sur $\text{SrTiO}_3(001)$. (a) spectre général, (b) $\text{Ba}3d_{5/2}$, (c) $\text{Ba}4d_{3/2-5/2}$, (d) spectre mesuré entre 300 eV et 10 eV, (e) $\text{Ti}2p_{1/2-3/2}$, (f) $\text{O}1s$, (g) $\text{C}1s$.

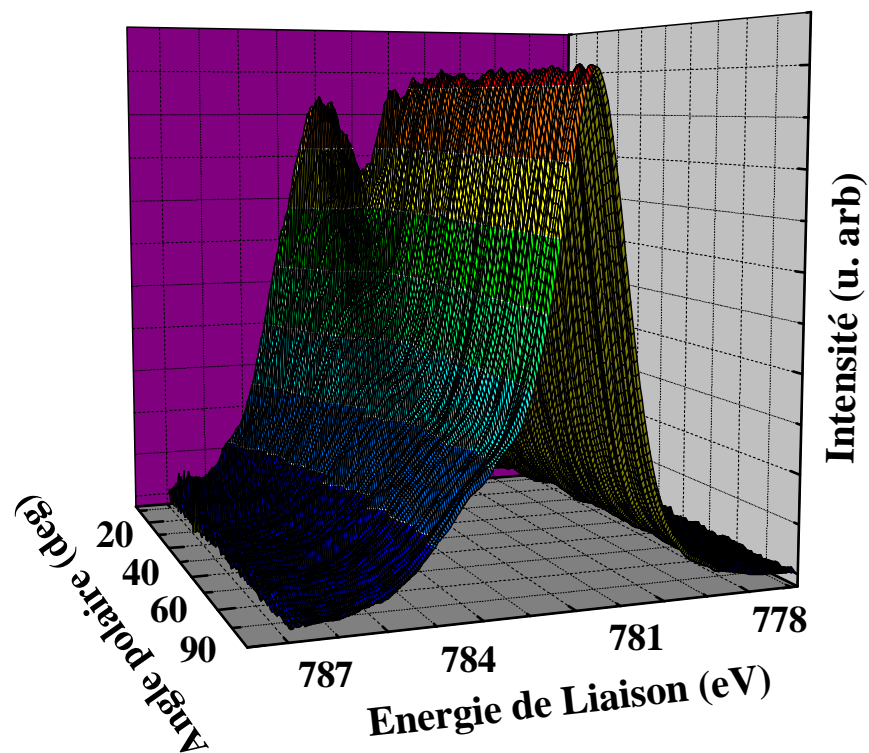


Figure III.23 : Variation de l'intensité du pic $\text{Ba}3d_{5/2}$ en fonction de l'angle polaire

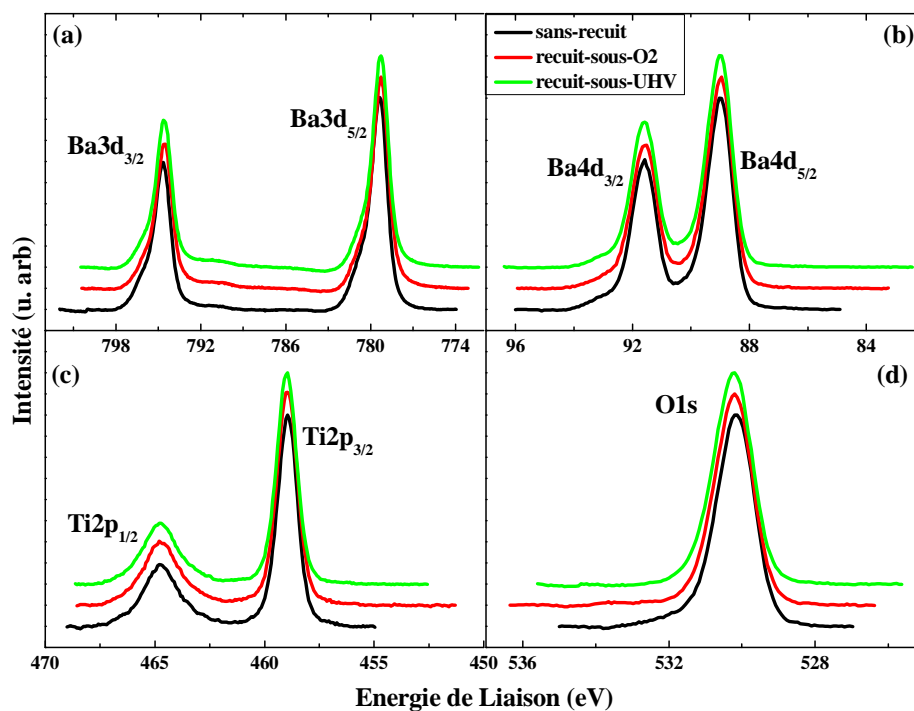


Figure III.24 : Spectres XPS des niveaux de cœur mesurés à la normale sur une couche de BaTiO_3 de 9 nm épitaxiée sur $\text{SrTiO}_3(001)$ (a) $\text{Ba}3d$, (b) $\text{Ba}4d$, (c) $\text{Ti}2p$ et (d) $\text{O}1s$. Du haut vers le bas : sans-recuit, avec recuit sous O_2 , avec recuit sous vide.

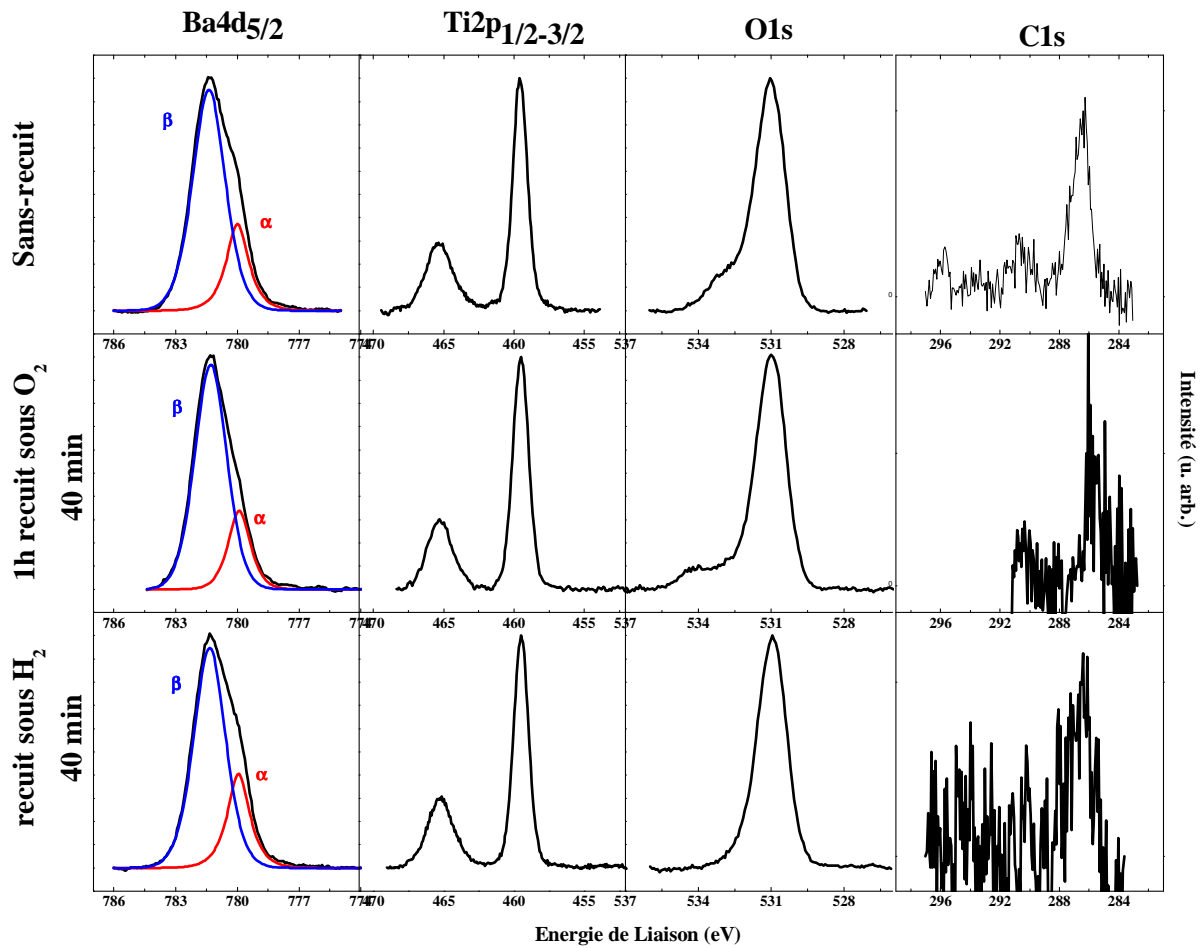


Figure III.25 : Spectres XPS des niveaux de cœur $\text{Ba}4d_{5/2}$, $\text{Ti}2p_{1/2-3/2}$, $\text{O}1s$ et $\text{C}1s$ mesurés à angle rasant (20°) sur $1,2 \text{ nm}$ de BaTiO_3 épitaxié sur $\text{SrTiO}_3(001)$. Du haut vers le bas : sans-recuit, avec recuit sous O_2 , avec recuit sous H_2 .

III.6.3) Analyse par XPD de BaTiO_3 contraint sur $\text{SrTiO}_3(001)$

Les propriétés des matériaux ferroélectriques peuvent changer lorsqu'ils sont soumis à une contrainte varier et être amplifiées par la contrainte.

Despont et coll.^[104,142] ont réussi en s'appuyant sur des simulations théoriques, à mettre en évidence par XPD la déformation ferroélectrique de PbTiO_3 avec une polarisation vers le haut. C'est à notre connaissance les seuls travaux concernant l'étude des propriétés ferroélectriques d'oxydes par XPD.

Concernant BaTiO_3 , les calculs ab initio de Diéguez et coll.^[143,144] ont montré que les déplacements atomiques se faisaient suivant la normal à la surface lorsque BaTiO_3 était contraint en compression, ce qui correspondrait donc à une amplification du caractère ferroélectrique (figure III.26.(b)). Cette amplification du caractère ferroélectrique a aussi été vérifiée expérimentalement en mesurant le comportement de couche mince ou de superréseaux $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ ^[145, 146].

L'intérêt d'étudier par XPD le comportement de BaTiO_3 contraint sur SrTiO_3 était donc de voir si cette technique pouvait être sensible à ces phénomènes et donc était susceptible d'apporter des informations originales sur le système $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$. Dans la mesure où les pics de diffusion en XPD reflètent le positionnement des premiers voisins, la technique devrait être capable de détecter les déplacements atomiques des atomes de Ba, Ti, et O dans la maille ferroélectrique par rapport à leur position dans une maille paraélectrique.

En effet, il est possible de repérer dans les courbes polaires du baryum des pics de diffusion pour lesquels le premier voisin diffuseur est le titane, ou l'un des 2 oxygènes inéquivalents O(X) et O(Y) (tableau III.3). Il s'agit des pics [111], [112] et [113] mesurés dans les plans {110} et du pic [101] mesuré dans les plans {100} (figures III. 27 et III.28). A partir des évolutions de ces pics, il est donc théoriquement possible de remonter aux déplacements respectifs du titane et des deux oxygènes par rapport à la position du baryum.

Dans un premier temps, nous avons calculé les angles polaires correspondant à ces 4 directions privilégiées, d'une part, pour la structure BaTiO_3 relaxée et d'autre part, pour BaTiO_3 contraint sur SrTiO_3 . Les angles obtenus sont comparés à ceux attendus pour BaTiO_3 cubique (paraélectrique) relaxé ou contraint sur SrTiO_3 . Pour estimer, au premier ordre, le comportement des mailles contraintes, nous avons fait l'hypothèse réaliste que la maille se déformait à volume constant et que les déplacements relatifs des atomes, associés au caractère ferroélectrique, étaient proportionnels à la variation du paramètre a^\perp . Pour BaTiO_3 ferroélectrique contraint sur SrTiO_3 , nous avons aussi estimé les angles polaires à partir des positions atomiques extrapolées des calculs ab initio de Diéguez et coll. ^[143]. Toutes les données ont été rassemblées dans le tableau III.3 et sont illustrées dans les figures III.27 et III.28.

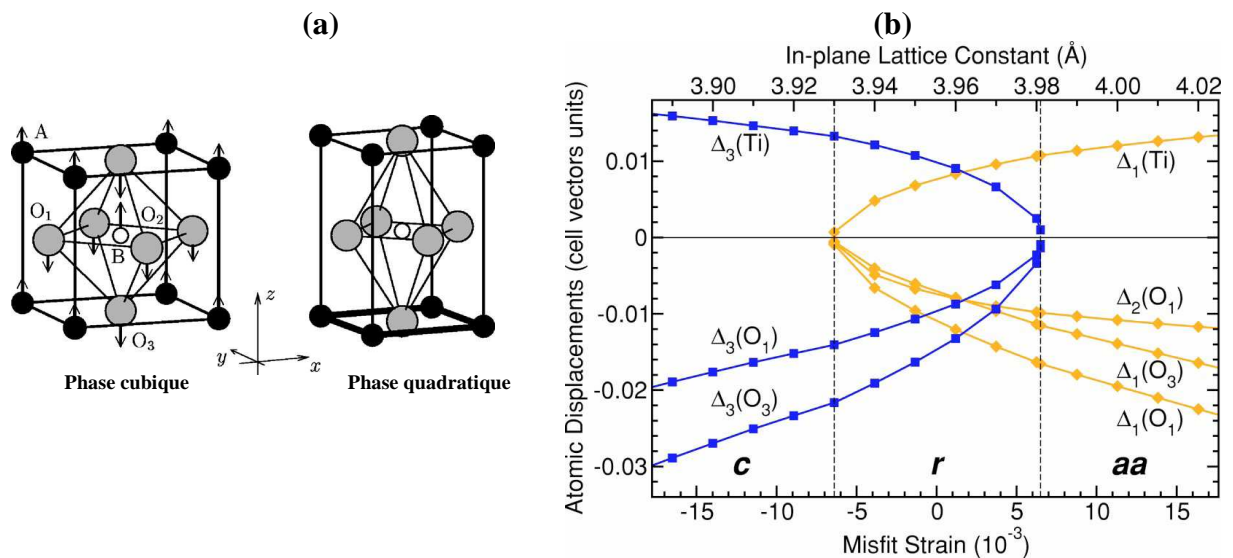


Figure III.26 : (a) Phase cubique d'une pérovskite avec les déplacements atomiques indiqués par des flèches et la phase quadratique où les atomes sont contraints dans le plan xy en raison de la présence du substrat, (b) déplacements atomiques dans la maille de BaTiO_3 en fonction de la contrainte appliquée estimés à partir d'un calcul ab initio DFT ^[143].

Les incertitudes expérimentales sur les mesures XPD ne permettent pas de discerner la phase quadratique de la phase cubique de BTO car les variations de l'angle polaire $\Delta\theta$ sont au plus de 1° . Par contre, ces variations $\Delta\theta$ deviennent détectables par XPD si ces phases de BTO cubique ou quadratique sont contraintes par STO.

Plan 110			Cubique	Cubique contraint		Quadratique		Quadratique Contraint	
	E	D	θ	θ	$\Delta\theta$	θ	$\Delta\theta$	θ	$\Delta\theta$
[111]	Ba	Ti	54,7356	52,4526	2,283	53,6609	1,0747	51,7293	3,0063
[112]	Ba	O(Y)	35,2644	33,0439	2,2205	35,6331	-0,3687	33,7579	1,5065
[113]	Ba	Ti	25,2394	23,4447	1,7947	24,7912	0,4482	23,3003	1,9391

Plan 100			Cubique	Cubique contraint		Quadratique		Quadratique contraint	
	E	D	θ	θ	$\Delta\theta$	θ	$\Delta\theta$	θ	$\Delta\theta$
[101]	Ba	O(X)	45,0000	42,6123	2,3877	45,5726	-0,5726	43,5694	1,4306

Tableau III.3 : Angles polaires correspondants à des directions privilégiées dans BTO : « Cubique » pour BTO cubique, « Cubique contraint » pour BTO cubique sur STO ($a_{\parallel}=3,9$), « Quadratique » pour BTO avec $\delta\text{Ba}=0,061\text{\AA}$, $\delta\text{Ti}=0,12\text{\AA}$, $\delta\text{O}(Y)=-0,036\text{\AA}$, $a_{\parallel}=3,992$, et $a_{\perp}=4,035\text{\AA}$, « Quadratique contraint » pour BTO/STO obtenue à partir des résultats expérimentaux (2,4nm) avec $\delta\text{Ba}=0,024\text{\AA}$, $\delta\text{Ti}=0,092$, $\delta\text{O}(Y)=0,175$, $a_{\parallel}=3,9$ et $a_{\perp}=4,18\text{\AA}$

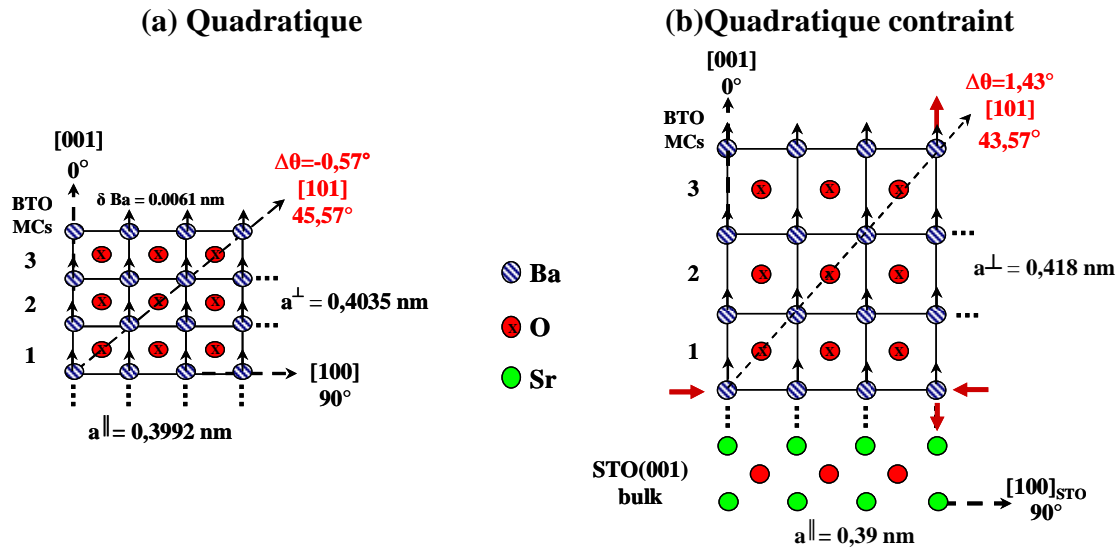


Figure III.27 : Projections polaires suivant le plan (100) pour 3 monocouches de BaTiO_3 (a) en phase quadratique ferroélectrique et (b) en phase quadratique contrainte sur $\text{SrTiO}_3(001)$, montrant la variation des angles ($\Delta\theta$) mesurables en XPD entre la normale à la surface $[001]$ et les directions $[101]$, pour l'émetteur Ba.

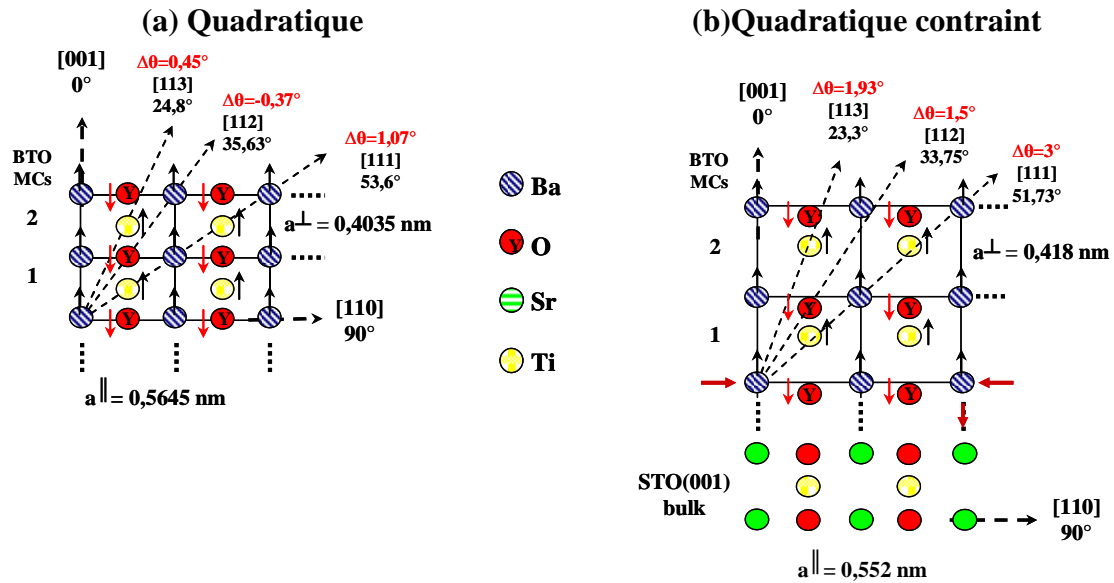


Figure III.28 : Projections polaires suivant le plan (110) pour 3 monocouches de BaTiO_3 (a) en phase quadratique ferroélectrique et (b) en phase quadratique contrainte sur $\text{SrTiO}_3(001)$, montrant la variation des angles mesurable en XPD entre la normale à la surface [001] et les directions [113], [112] et [111] pour l'émetteur Ba.

L'étude a donc été menée sur des hétérostructures BTO/STO(001) pour des épaisseurs de BaTiO_3 de 1,2 nm, 2,4 nm, 9 nm et 30 nm.

III.6.3.b) Courbes polaires

Dans les figures III.29 et III.30, les distributions polaires dans les plans (100) et (110) pour les photoélectrons $\text{Ba}4d_{3/2-5/2}$, $\text{O}1s$, et $\text{Ti}2p_{3/2}$ de BTO sont comparées à celles de $\text{Sr}3d_{3/2-5/2}$, $\text{O}1s$, et $\text{Ti}2p$ de $\text{STO}(001)$ qui constituent notre référence pour les pérovskites.

Dans un premier temps nous allons nous intéresser aux couches de BTO d'épaisseur de 30 nm, 9 nm et 2,4 nm, pour lesquelles la composante Ba^a de volume est prépondérante par rapport à la composante Ba^b surfacique.

Les observations suivantes peuvent être faites :

- Les courbes de diffraction des photoélectrons $\text{Ba}4d$, $\text{O}1s$ et $\text{Ti}2p$ de la couche de BTO suivant la direction [100] et [110] du substrat de $\text{SrTiO}_3(001)$ sont similaires à celles pour STO (figure III.29 et III.30). Ceci constitue un signe de la bonne qualité cristalline des films de BTO qui croissent avec les relations d'épitaxie suivantes (figure III.18.(a)) :

$$\begin{aligned} [100]_{\text{BTO}} // [100]_{\text{STO}}, \\ [001]_{\text{BTO}} // [001]_{\text{STO}} \end{aligned}$$

- Les pics de diffusion suivant les directions [101], [113] et [111] pour l'émetteur Ba sont décalés vers la normale par rapport à ceux de STO. Les variations d'angle $\Delta\theta$

suivant ces directions sont reportées dans les tableaux III.4 et 5. Ces variations sont très proches de celles attendues pour une couche quadratique contrainte (figure III.31.(a)), ce qui confirme que les couches de BTO sont bien en compression sur $\text{STO}(001)$. Par contre, le pic de diffusion suivant la direction $[112]$ ne présente pas le décalage attendu (figure III. 31.(a)). L'origine de ce phénomène sera discutée plus loin.

- Les pics de diffusion suivant les directions $[001]$, $[101]$, $[113]$, $[112]$ et $[111]$ pour la couche de 30 nm sont moins marqués et ont des largeurs à mi-hauteur plus grandes que celles pour des couches de 9 nm et de 2,4 nm d'épaisseur. Ce comportement est probablement dû aux défauts structuraux engendrés par un début de relaxation plastique.

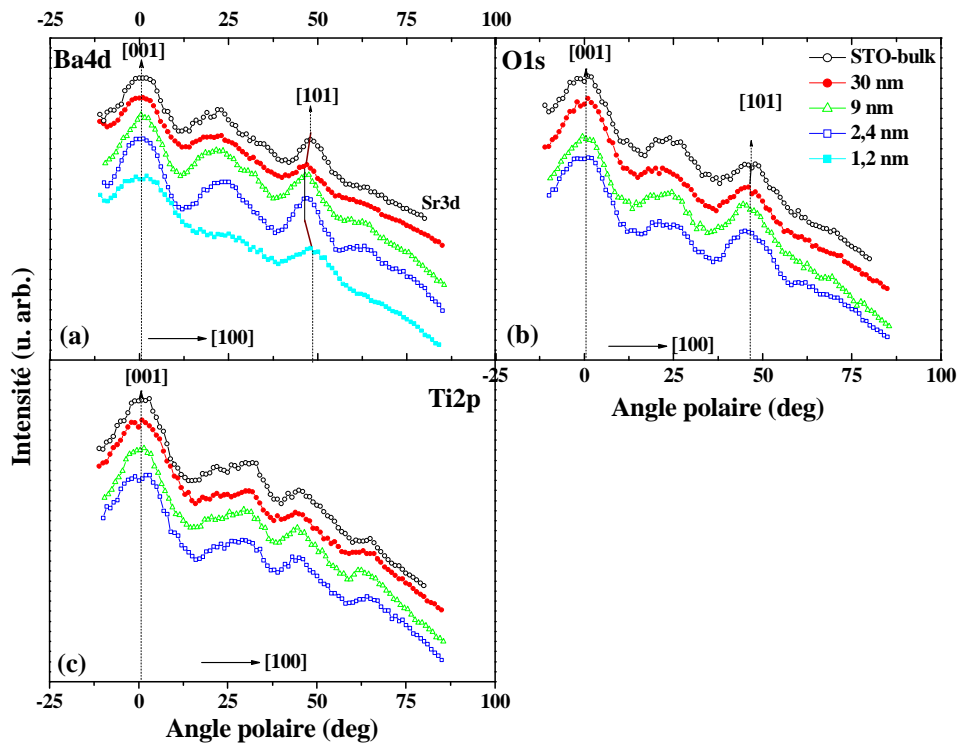


Figure III.29 : Courbes polaires XPD pour les photoélectrons (a) $\text{Ba}4d$, (b) $\text{O}1s$, (c) $\text{Ti}2p$ suivant la direction $[100]_{\text{STO}}$ réalisées sur des couches de BaTiO_3 de 30 nm, 9 nm, 2,4 nm, 1,2 nm d'épaisseur épitaxiées sur $\text{SrTiO}_3(001)$. Une comparaison est faite avec celles pour un substrat de $\text{SrTiO}_3(001)$.

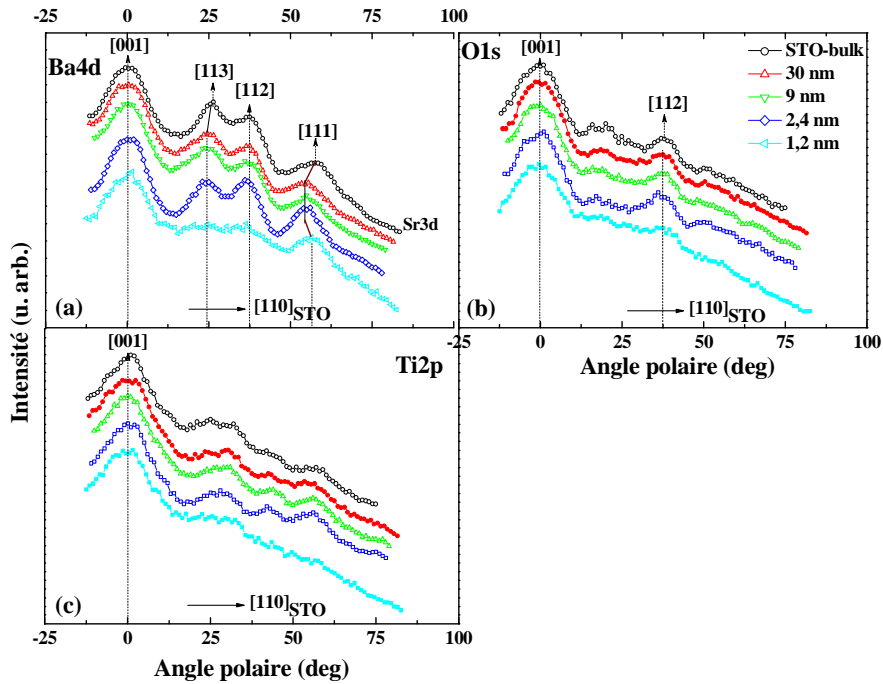


Figure III.30 : Courbes polaires XPD pour les photoélectrons (a) Ba4d, (b) O1s, (c) Ti2p suivant la direction $[110]_{\text{STO}}$ réalisées sur des couches de BaTiO_3 de 30 nm, 9 nm, 2,4 nm, 1,2 nm d'épaisseur épitaxiées sur $\text{SrTiO}_3(001)$. Les résultats sont comparés avec celles pour un substrat de $\text{SrTiO}_3(001)$.

Ba4d	Dans le plan (100)						
	Diffuseur		1,2 nm	2,4 nm	9 nm	30 nm	Quadratique contraint
	1 ^{er}	2 ^{ème}	$\Delta\theta$	$\Delta\theta$	$\Delta\theta$	$\Delta\theta$	$\Delta\theta$
[101]	O(X)	A=Ba	0,256	$1,53 \pm 0,3$	$1,59 \pm 0,3$	$1,2 \pm 0,3$	1,4306

Tableau III.4 : Variations expérimentales de $\Delta\theta$ de l'angle du pic de diffusion suivant la direction $[101]$, par rapport à celui pour $\text{SrTiO}_3(001)$ pour les couches de $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$ en fonction de l'épaisseur. $\Delta\theta$ est en (deg).

Ba4d	Dans le plan (110)						
	Diffuseur		1,2 nm	2,4 nm	9 nm	30 nm	Quadratique contraint
	1 ^{er}	2 ^{ème}	$\Delta\theta$	$\Delta\theta$	$\Delta\theta$	$\Delta\theta$	$\Delta\theta$
[113]	B=Ti		-	$1,65 \pm 0,2$	$1,526 \pm 0,2$	$1,52 \pm 0,2$	1,9391
[112]	O(Y)	A=Ba	-	$0,4 \pm 0,2$	$0,29 \pm 0,2$	$0,02 \pm 0,2$	1,5065
[111]	B=Ti	A=Ba	1	$2,7 \pm 0,5$	$2,52 \pm 0,5$	$2,5 \pm 0,5$	3,0063

Tableau III.5 : Variations expérimentales $\Delta\theta$ de l'angle du pic de diffusion suivant les directions $[113]$, $[112]$ et $[111]$ par rapport à celui pour $\text{SrTiO}_3(001)$ pour des couches de $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$ en fonction de l'épaisseur. $\Delta\theta$ est en (deg).

Pour mieux caractériser les propriétés des couches de BaTiO_3 contraintes sur SrTiO_3 , nous avons estimé les déplacements atomiques de chacun des éléments dans la maille de BTO contrainte sur STO à partir des variations $\Delta\theta$ des pics de diffusion mesurés expérimentalement. Les équations I, II, III et IV sont issues de calculs trigonométriques

reliant les angles polaires θ aux déplacements atomiques des éléments et aux paramètres de maille "dans" (a^{\parallel}) et "hors" (a^{\perp}) plan de la maille contrainte.

Tous les calculs ont été faits en prenant comme origine O(X) à (0,0,0), et le volume de la maille contrainte égal au volume de la maille de BTO quadratique ($a^2 \cdot c = a^{\parallel 2} \cdot a^{\perp}$), soit $a = 0,3992$ nm et $c = 0,4035$ nm sont les paramètres de maille de BTO en phase Quadratique ; δBa , δTi , $\delta\text{O}(\text{Y})$ sont les déplacements atomiques du Ba, Ti et O(Y) par rapport au O(X).

$$\theta_{101} = \arctg \left(\frac{1}{2} * \frac{s^3}{a^2 \left(\frac{c}{2} - \delta\text{Ba} \right)} \right) \quad (\text{I})$$

$$\theta_{111} = \arctg \left(\frac{\sqrt{2}}{2} * \frac{s^3}{a^2 \left(\frac{c}{2} + \delta\text{Ti} - \delta\text{Ba} \right)} \right) \quad (\text{II})$$

$$\theta_{112} = \arctg \left(\frac{\sqrt{2}}{2} * \frac{s^3}{a^2 \left(\frac{c}{2} + \delta\text{O} - \delta\text{Ba} \right)} \right) \quad (\text{III})$$

$$\theta_{113} = \arctg \left(\frac{\sqrt{2}}{2} * \frac{s^3}{a^2 \left(\frac{3c}{2} + \delta\text{Ti} - \delta\text{Ba} \right)} \right) \quad (\text{IV})$$

Avec $S = a^{\parallel}$

Les paramètres calculés à partir de ces 4 équations à 4 inconnues sont présentés dans le tableau III.6 et dans la figure III.31.(b) pour les couches de 2,4 nm, 9 nm et 30 nm. Ils sont comparés aux estimations théoriques.

	Evaluation empirique 1 ^{er} ordre (extrapolation linéaire) INL	Calculs DFT De Dieguez et al. [143] (extrapolation)	Mesures expérimentales XPD 2,4 nm	Mesures expérimentales XPD 9 nm
δBa (Å)	0,064	0,084	0,024	0,0089
δTi (Å)	0,126	0,152	0,092	0,075
$\delta\text{O}(\text{Y})$ (Å)	-0,038	-0,04	-0,175	-0,185
a^{\parallel} (nm)	0,39	0,3905	0,392 nm	0,393
a^{\perp} (nm)	0,4228	0,3995	0,418 nm	0,417

Tableau III.6 : Déplacements atomiques de Ba, Ti et O(Y) mesurés expérimentalement pour des couches de 2,4 nm et 9 nm de BaTiO_3 contraint sur $\text{STO}(001)$. Les résultats sont comparés aux estimations théoriques.

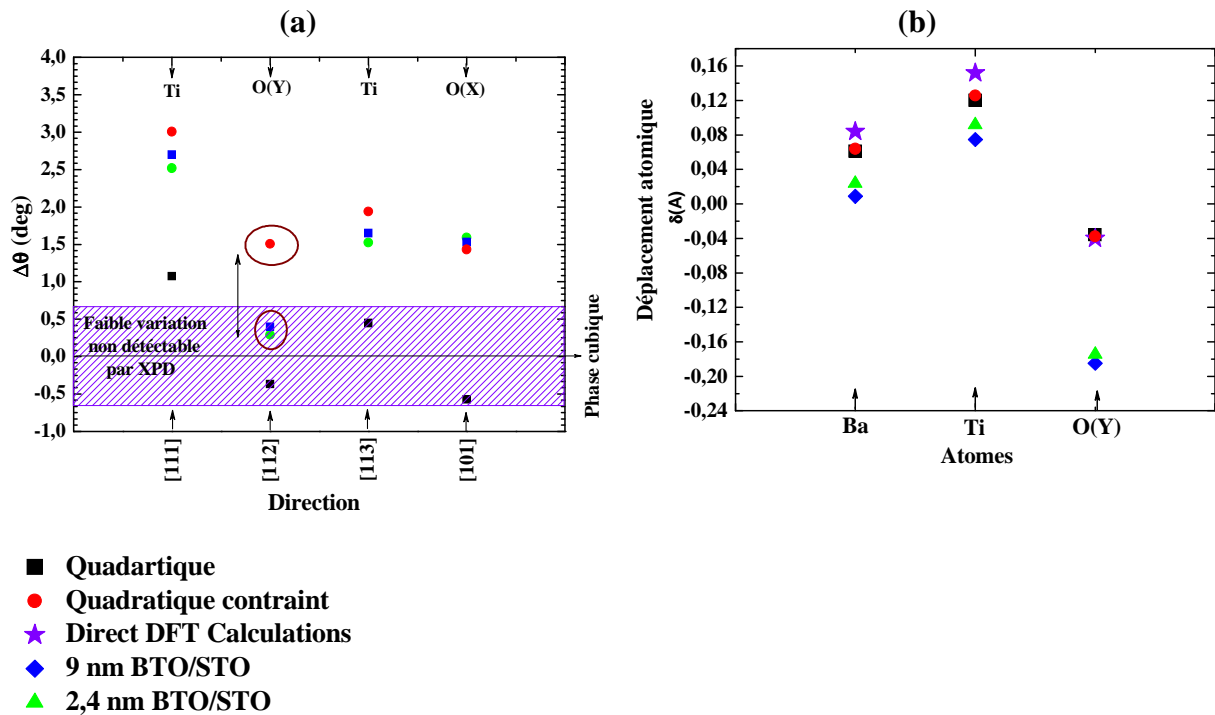


Figure III.31 : (a) Comparaison des variations $\Delta\theta$ de l'angle du pic de diffusion suivant les directions [111], [112], [113] et [101], (b) et des déplacements atomiques de Ba, Ti et O(Y) par rapport au pic de l'O(X), mesurés expérimentalement pour BTO/STO(001), avec les valeurs théoriquement attendues pour BaTiO_3 quadratique et BaTiO_3 quadratique contraint.

Compte tenu des incertitudes expérimentales, les déplacements verticaux δBa et δTi , sont de l'ordre de grandeur attendu théoriquement. Par contre, le déplacement $\delta\text{O}(\text{Y})$ sous contrainte est 5 fois plus grand que dans l'état ferroélectrique normal. Il y a donc une amplification de la déformation ferroélectrique dans la couche pseudomorphique de BTO. Cette amplification est induite par la contrainte appliquée par le substrat de STO (figure III.31.(b)).

Ce phénomène inattendu ne semble pas avoir été prévu par les calculs théoriques publiés jusqu'ici. Il serait donc intéressant de réexaminer théoriquement le système BTO/STO(001) au vu de nos résultats expérimentaux.

Passons maintenant aux résultats concernant la couche de 1,2 nm de BTO (figure III.29 et 30). A cette épaisseur, la composante XPS Ba^β de surface est plus intense que la composante Ba^α volumique, surtout vers les angles rasants (voir XPS figure III.25). Les courbes XPD du baryum vont donc être plus sensibles à la structure de BTO en surface. Nous observons que :

- Les intensités des pics de diffusion suivant les directions [103], [102], [113] et [112] sont très faibles, presque nulles. Ce comportement est dû à la faible épaisseur de la couche, (le nombre d'atomes diffuseurs suivant ces directions est très faible).
- Les pics de diffusion suivant les directions [101] et [111] pour l'émetteur Ba et O sont décalés dans le sens inverse des autres courbes vers les angles rasants par rapport à ceux de STO. Ces pics de diffraction sont larges probablement en raison de la contribution de plusieurs composantes surtout pour ce qui concerne l'oxygène. La variation d'angle $\Delta\theta$ suivant ces directions est présentée dans le tableau III.5.

Il semble donc qu'il y ait une modification de structure et de composition en surface, avec notamment un ordre local pour le baryum complètement différent de ce qui serait attendu si le cristal de BaTiO₃ était simplement tronqué. Le déplacement vers les grandes énergies de liaison, observé en XPS, indique un transfert de charge pour le baryum plus important en surface que dans le volume.

III.7) Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre la première étude complète menée par XPD sur des oxydes ternaires pérovskite. Nous avons montré que cette technique est complémentaire des autres techniques structurales et qu'elle fournit des informations très utiles sur la relaxation des contraintes de films minces.

Les résultats obtenus pour LaAlO₃ sur SrTiO₃ ont confirmé les informations obtenues par RHEED.

Le cas de BaTiO₃ sur SrTiO₃ est particulièrement intéressant car l'XPD s'est révélé sensible aux déformations ferroélectriques de BaTiO₃. L'XPD est donc une méthode potentiellement très puissante pour caractériser les couches ferroélectriques, pour peu que l'on puisse dans le futur améliorer la résolution angulaire de la méthode et donc la précision sur les distances inter atomiques.

Chapitre IV : Etude des oxydes SrO, SrTiO₃ et LaAlO₃ épitaxiés sur silicium : cas interfaces réactives

IV.1) Introduction	87
IV.2) Préparation et caractérisation des substrats de silicium	87
IV.2.1) Rappels cristallographiques	87
IV.2.2) Préparation de surface Si(001)	88
IV.2.2.b) Etude XPD d'un substrat Si(001)	89
IV.2.2.b.i) Courbes polaires	89
IV.2.2.b.ii) Courbes azimutales	90
IV.2.3) Préparation de surface Si(111)	92
IV.2.3.b) Etude XPD d'un substrat de Si(111)	93
IV.2.3.b.i) Courbes polaires	93
IV.2.3.b.ii) Courbes azimutales	94
IV.2.4) Conclusion	96
IV.3) Croissance épitaxiale de SrO sur Si(001)	97
IV.3.1) Contexte	97
IV.3.2) Passivation de la surface de Si(001)	97
IV.3.3) Croissance épitaxiale de SrO à basse température	98
IV.3.3.b) Caractérisation par XPS des hétérostructures SrO/Si(001)	99
IV.3.4) Croissance épitaxiale de SrO à 500°C	103
IV.3.4.a) Croissance et suivi par RHEED	103
IV.3.4.b) Caractérisation XPS d'hétérostructures "SrO"/Si réalisées à 500°C	105
IV.3.4.c) Stabilité thermique de l'hétérostructure Sr ₂ SiO ₄ /Si(001)	107
IV.3.4.c.ii) Caractérisation XPS des silicates interfaciaux	108
IV.3.5) Conclusion	110
IV.4) Croissance épitaxiale de SrTiO₃ sur Si(001)	111
IV.4.1) Objectifs	111
IV.4.2) Croissance par l'intermédiaire d'une couche tampon recristallisée (type I)	111
IV.4.3) Croissance directe de SrTiO ₃ sur Si(001) (type II)	112
IV.4.4) Caractérisation XPS des hétérostructures SrTiO ₃ /Si(001)	113
IV.4.4.a) SrTiO ₃ préparé avec une couche tampon recristallisée (type I)	113
IV.4.4.b) SrTiO ₃ préparé par oxydation (type II)	115
IV.4.5) Etude par XPD d'hétérostructures de SrTiO ₃ /Si(001)	117
IV.4.5.a) Courbes azimutales	117
IV.4.5.b) Courbes polaires	118
IV.4.6) Conclusion	120
IV.5) Dépôt et Hétéroépitaxie de LaAlO₃ sur Si(001)	121
IV.5.1) Objectifs	121
IV.5.2) LaAlO ₃ déposé directement sur Si(001)	121
IV.5.2.a) Influence de la température de dépôt sur les propriétés structurales et physicochimiques	122
IV.5.3) Etude de l'épitaxie de LaAlO ₃ sur Si(001) à l'aide d'une couche tampon de SrO	125
IV.5.3.a) Contexte	125
IV.5.3.b) Conditions de croissance de LAO/SrO/Si(001)	125
IV.5.3.c) Caractérisation physicochimique par XPS	126
IV.5.4) Etude de la croissance épitaxiale de LaAlO ₃ sur Si réalisée à l'aide d'une couche tampon de SrTiO ₃	130
IV.5.4.a) Condition de croissance de LAO/STO/Si(001)	130
IV.5.4.b) Caractérisation XPS	131
IV.5.5) Bilan	135

IV.1) Introduction

Dans ce chapitre, nous traitons la croissance d'oxydes pérovskites SrTiO₃ et LaAlO₃ sur substrat de silicium.

Dans un premier temps, nous présentons les méthodes de préparation des substrats de Si(001) et Si(111) avant la reprise de la croissance des oxydes. Une étude XPD de ces substrats va servir de référence pour la suite de l'étude.

Dans un deuxième temps, nous présentons une étude concernant la croissance de couches fines d'oxyde de strontium (SrO) sur Si(001), cet oxyde pouvant servir de couche tampon pour la reprise des pérovskites sur silicium.

Nous décrivons ensuite les résultats concernant la croissance de SrTiO₃ sur Si(001) suivant deux procédures de croissance a) la méthode standard basé sur la recristallisation d'une couche amorphe de SrTiO₃ et b) une épitaxie directe sur silicium.

Enfin, nous présentons une étude de la croissance de LaAlO₃ sur Si(001). Nous décrivons les limitations de ce système et la nécessité de procéder à une ingénierie d'interface pour réussir la croissance épitaxiale. Finalement, des résultats exploitant les oxydes interfaciaux SrO, et SrTiO₃ sont présentés et commentés.

IV.2) Préparation et caractérisation des substrats de silicium

Les films d'oxydes ont été élaborés sur des substrats p-Si(001) et p-Si(111) dopés Bore de résistivité 0,005-0,015 $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$, fournis respectivement par STMicroelectronics et ACM. Les préparations de surface sont différentes pour la face (001) et la face (111) du silicium. Les traitements utilisés ont été optimisés dans le cadre de plusieurs thèses ^{[66][132][115]} : S. Gaillard 2005, G. Delhaye 2006 et C. Merckling 2007.

IV.2.1) Rappels cristallographiques

Le silicium a la même structure cristalline que le diamant (groupe d'espace Fd3m). Il est formé de deux structures cubiques faces centrées (cfc) décalées du vecteur (1/4a, 1/4a, 1/4a), où a est le paramètre de maille ($a = 5,431 \text{ \AA}$ pour le silicium). Chaque atome est lié par une liaison covalente à quatre voisins placés aux sommets d'un tétraèdre. La face (001) du silicium présente une symétrie d'ordre 4 avec un paramètre de maille de surface égal à $a_{\text{Si}(001)} = 3,83 \text{ \AA}$ tandis que la face (111) présente une symétrie d'ordre 3 avec des triangles équilatéraux de côté $a_{\text{Si}(111)} = 3,84 \text{ \AA}$ respectivement (figure IV.1).

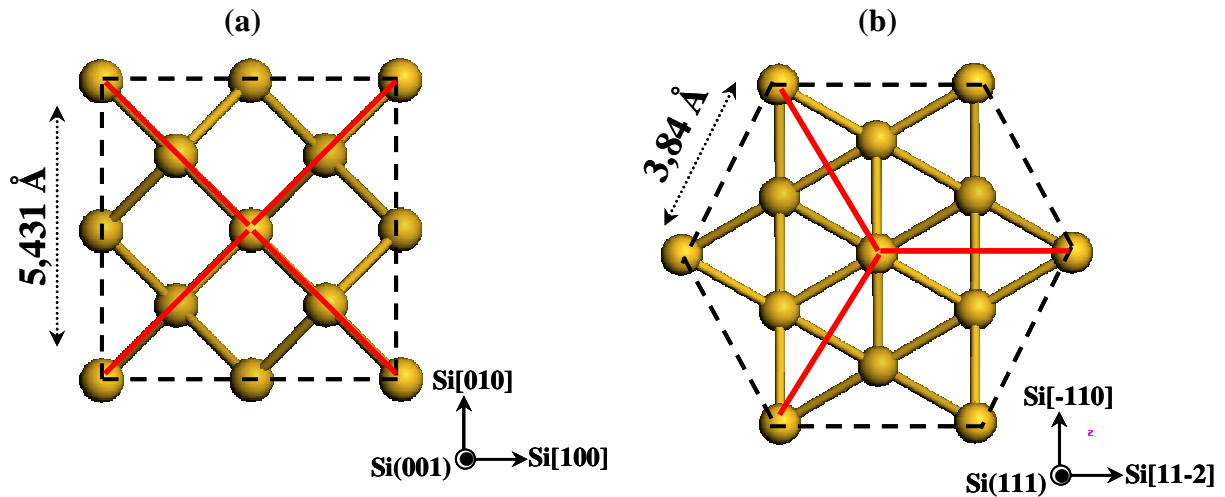


Figure IV.1 : Structure cubique du silicium (a) face (001) et (b) face (111)

IV.2.2) Préparation de surface Si(001)*

Le traitement choisi pour la face (001) du silicium consiste en une décontamination d'une demi-heure à l'ozone (O_3) à l'aide d'une lampe UV (traitement effectué à l'air), suivie d'une désoxydation par une solution de HF:H₂O (1:10) pendant 10 secondes. Une fois rincé à l'eau désionisée, l'échantillon est ensuite ré-oxydé pendant 1 minute sous ozone, ce qui conduit à une épaisseur d'oxyde d'environ 0,5 nm. Il est ensuite porté à haute température sous UHV par paliers. Vingt minutes à 200°C et 400°C permettent de décontaminer la surface, puis un palier de plusieurs minutes à 600°C permet récupérer une pression résiduelle acceptable dans le réacteur ; enfin un dernier recuit à 800-850°C permet de désorber l'oxyde. La qualité de la surface obtenue par cette procédure est confirmée par l'obtention d'une surface reconstruite (2×1) ^{[147][148]}. La reconstruction est observée en RHEED selon les deux azimuts [110] et [100] comme l'indique la figure IV.2. La surface est alors prête pour l'épitaxie.

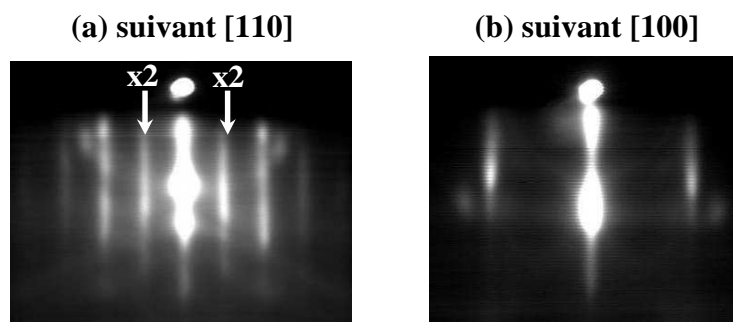


Figure IV.2 : Diagrammes RHEED d'une surface de Si(001).Reconstruction (a) $\times 2$ selon l'azimut [110] et (b) $\times 1$ selon [100].

* Ces études ont été menées en collaboration avec C. Merckling, G. Delhay et S. Gaillard

IV.2.2.b) Etude XPD d'un substrat Si(001)

IV.2.2.b.i) Courbes polaires

La figure IV.3 montre l'arrangement des atomes dans les plans $\{100\}$ et $\{110\}$ pour une structure diamant.

Pour trouver l'origine des structures dans les courbes XPD, nous devons considérer deux types d'atomes de silicium inéquivalents pour la diffraction. Ces deux types d'atomes sont nommés respectivement Si_1 et Si_2 et diffèrent par les angles polaires des axes les liant à leurs plus proches voisins. En effet, si dans les plans $\{100\}$ les environnements de Si_1 et Si_2 sont identiques, par contre, ce n'est pas le cas dans des plans comme $\{110\}$ (figure IV.3.(b)).

Dans la figure IV.3, nous avons représenté les axes reliant ces deux émetteurs Si_1 et Si_2 à leurs premiers voisins. Les angles sont comptés à partir de la normale à la surface c'est à dire, à partir de la direction $[001]$. Dans l'annexe VI, sont collectés les angles et les distances émetteur-premier voisin en unité de maille, sachant que a_{Si} vaut $5,431 \text{ \AA}$.

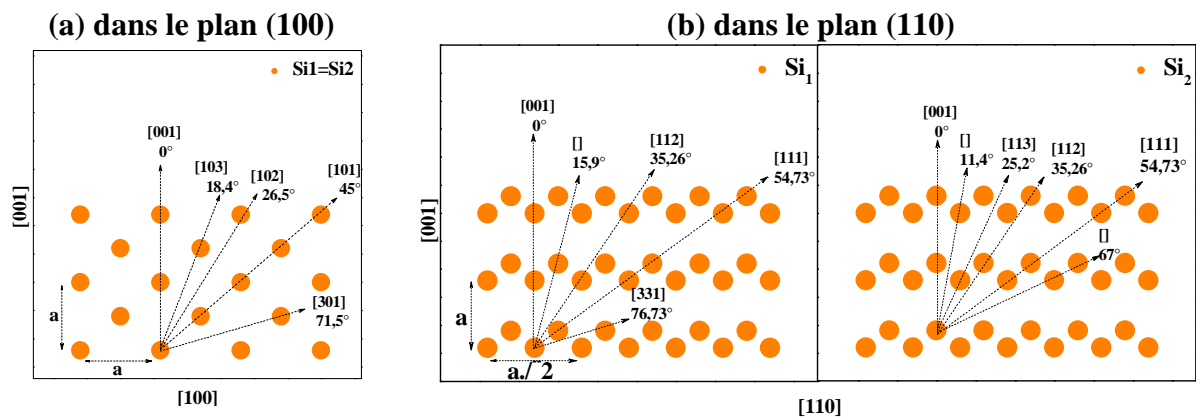


Figure IV.3 : Plans (a) (100) et (b) (110) de la structure « diamant ». Les principales directions émetteur/diffuseur sont indiquées.

Dans la figure IV.4, sont reportées les courbes expérimentales de diffraction des photoélectrons $Si2p_{1/2-1/3}$ dans les plans (100) et (110) (figures IV.4.(a) et IV.4.(b)). Comme attendu, les courbes polaires présentent des modulations importantes correspondant aux axes émetteur/diffuseur. Les deux courbes ont été normalisées au maximum. On peut faire les commentaires suivants :

- Il y a un maximum à $\theta = 0^\circ$ lié à la présence de diffuseurs suivant la direction $[001]$. Ce maximum permet d'affiner l'alignement expérimental du cristal. En effet, la normale à l'échantillon, la direction de la lumière incidente et la direction de détection doivent être dans le même plan. Lorsque le cristal effectue une rotation azimutale, ce maximum ne doit pas décrire un cercle ou une ellipse mais rester fixe pour que l'axe de rotation en azimut de l'échantillon coïncide bien avec la normale à la surface.

- Tous les autres pics dans les 2 plans (100) et (110) ont été indexés à partir de la figure IV.3 et de l'annexe VI. On note la présence d'une modulation importante à $\theta = 45^\circ$ suivant la direction [101]. Cette modulation correspond au premier voisin des émetteurs dans le plan (010). De même, il existe une modulation importante à $\theta = 54,73^\circ$ suivant la direction [111] qui correspond au premier voisin des émetteurs dans le plan (110).

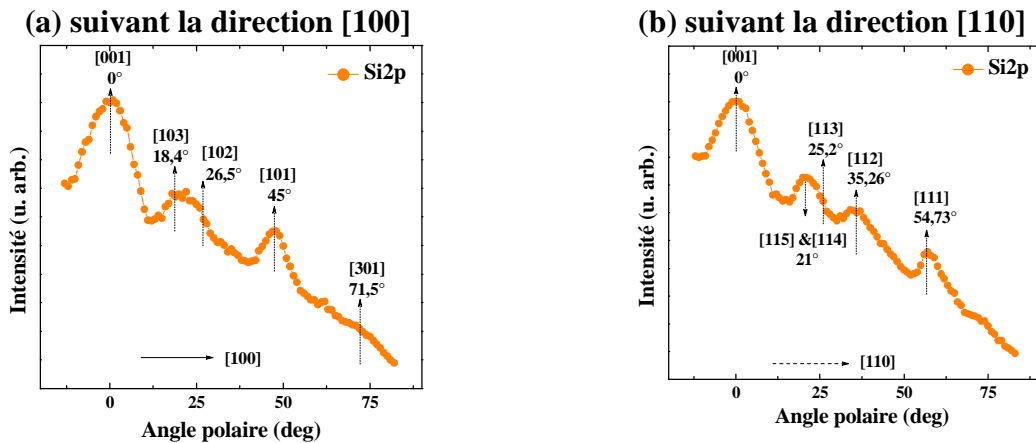


Figure IV.4 : Courbes polaires des photoélectrons Si2p dans les plans (a) (100) et (b) (110) pour un substrat Si(001).

IV.2.2.b.ii) Courbes azimutales

Les angles polaires $\theta = 45^\circ$ et $\theta = 54,73^\circ$ présentent un intérêt particulier car ils correspondent à des directions privilégiées pour la structure diamant. Pour ces angles à $\pm 2^\circ$ la figure IV.5 décrit l'environnement atomique de chacun des émetteurs Si_1 , Si_2 en fonction d'un angle azimutal φ variant de 0° à 360° . L'atome émetteur est au centre d'un cercle concentrique correspondant à la distance 2 en unités de paramètre de maille. Les angles $\varphi = 0^\circ$ et $\varphi = 45^\circ$ correspondent aux directions [100] et [110] du cristal. Les atomes diffuseurs sont indiqués par des points à la distance (en unité de maille) qui les sépare de l'atome émetteur. Comme il est impossible expérimentalement de distinguer les deux sites Si_1 et Si_2 , nous avons présenté dans la figure IV.5 la superposition des deux contributions des sites Si_1 et Si_2 . Pour faciliter le repérage des directions émetteur/diffuseur et leurs orientations par rapport à la surface de l'échantillon, nous avons aussi présenté sur la figure IV.6 les directions des plans en fonction de l'angle azimutal φ pour les angles polaires $\theta = 90^\circ$, $\theta = 45^\circ$ et $\theta = 54,73^\circ$. La figure IV.5 met en évidence une forte concentration atomique de diffuseurs suivant les directions [101] et [111] respectivement pour les angles polaires 45° et $54,73^\circ$. Comme précédemment, les angles et les distances émetteur-premier voisin en unité de maille sont donnés dans l'annexe VI sachant que $a_{Si} = 5,431 \text{ \AA}$.

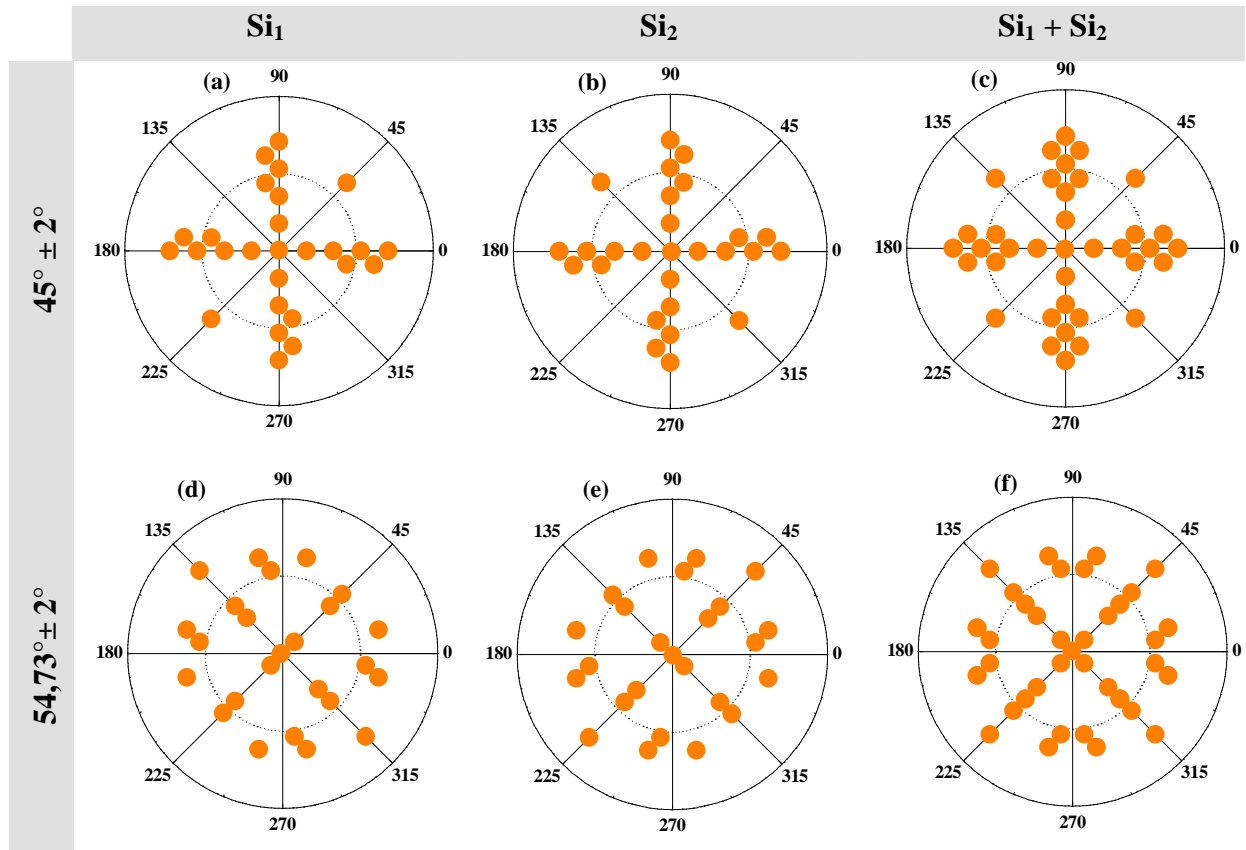


Figure IV.5 : Représentations azimuthales d'une structure diamant face (001) pour les angles polaires 45° et $54,73^\circ$. Les centres des cercles sont les émetteurs Si_1 , et Si_2 , et les points sont les diffuseurs. $\Phi = 0^\circ$ correspond à la direction [100]. Les distances sont en unité de paramètre de maille. Le cercle en pointillé correspond à la distance 2 (en unité de paramètre de maille).

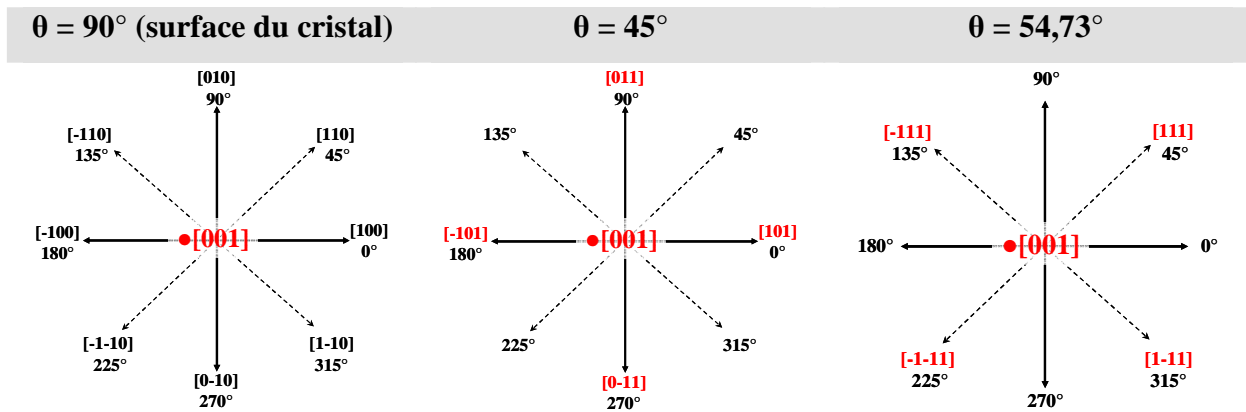


Figure IV.6 : Direction dans les cônes d'angle polaire $\theta = 90^\circ$ (qui correspond à la surface de l'échantillon), $\theta = 45^\circ$ et $\theta = 54,73^\circ$ en fonction de l'angle azimutal φ variant de 0° à 360° pour les angles polaires.

La courbe azimuthale obtenue expérimentalement pour les photoélectrons $Si2p$ et pour l'angle polaire 45° est reportée en figure IV.7. Cette courbe reflète bien la symétrie d'ordre 4 pour un substrat de silicium orienté (001). Nous observons des pics intenses selon les directions $\langle 101 \rangle$ et des modulations plus faibles entre ces directions. Ces modulations sont en

accord avec les représentations de la figure IV.5.(c) et donc ces pics sont engendrés par la diffusion vers l'avant des photoélectrons Si2p sur leurs proches voisins (figure IV.5.(c)).

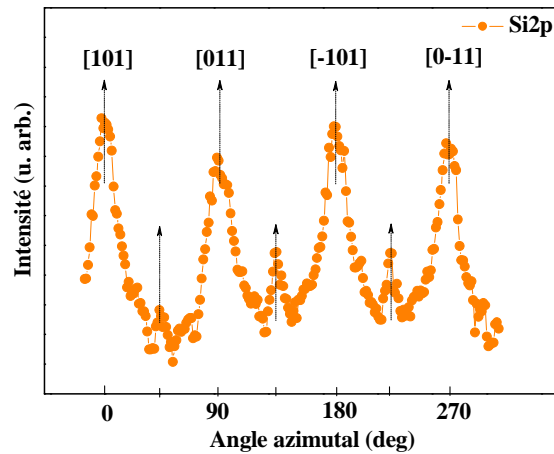


Figure IV.7 : XPD courbe azimutale expérimentale réalisée sur un Si(001) pour le photoélectron Si2p suivant l'angle polaire 45°.

IV.2.3) Préparation de surface Si(111)*

La face (111) du Si a été préparée différemment de la face (001). Les plaquettes de silicium sont d'abord dégraissées dans un bain d'éthanol sous ultra-sons. Ensuite, elles sont plongées dans une solution de HF:H₂O (1:10) pendant 10 secondes afin de désoxyder complètement le silicium et de retirer un maximum de contaminations. Une fois rincées à l'eau désionisée, elles sont immédiatement ré-oxydées chimiquement dans une solution de H₂SO₄:H₂O₂ pendant 10 minutes afin de supprimer toutes les pollutions organiques et carbonées et obtenir une fine couche (d'environ 1 nm) de SiO₂. Les échantillons sont ensuite replongés pendant 30 secondes dans un bain de NH₄F (40 %). Cette procédure permet d'obtenir une surface de Si(111) stabilisée « hydrogène » propre et plane à l'échelle atomique [149]. La dernière étape consiste à introduire l'échantillon dans le réacteur et à le chauffer au-delà de 800°C pour obtenir une surface de Si(111) complètement désoxydée et reconstruite (7×7) [150][151]. Les lignes de Kikushi, présentes dans le diagramme RHEED de la figure IV.8 attestent de la très bonne qualité et de la planéité de la surface obtenue.

* Les échantillons étudiés ont été préparés en collaboration avec C. Merckling.

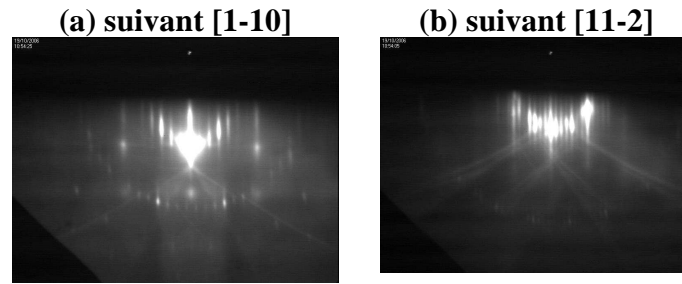


Figure IV.8 : Diagrammes RHEED d'une surface de Si(111). Reconstruction (a) $\times 7$ selon l'azimut [1-10] et (b) $\times 7$ selon l'azimut [11-2].

IV.2.3.b) Etude XPD d'un substrat de Si(111)

IV.2.3.b.i) Courbes polaires

La figure IV.9 montre l'arrangement atomique dans les plans (1-10) et (11-2) pour une structure diamant. La face (111) du diamant présente une symétrie de surface d'ordre 3 (figure 1.(b)). Il en résulte que contrairement à la face Si(001), les plans (1-10) ne présentent pas de symétrie axiale par rapport à la direction [111]. En d'autres termes, si on considère les deux courbes polaires de diffraction correspondant aux angles azimutaux φ et $-\varphi$, elles seront, sauf exception, différentes.

Dans cette figure IV.9, nous avons montré les axes liant les deux émetteurs Si₁ et Si₂ et leurs premiers voisins. Les angles sont indexés à partir de la normale à la surface, c'est-à-dire, à partir de la direction [111]. Dans l'annexe VI, sont collectés les angles et les distances émetteur-premiers voisins en unité de maille.

Dans la figure IV.10, sont reportées les courbes polaires de diffraction des photoélectrons Si2p pour un substrat de Si(111) dans les plans (1-10), (-110) et (112). Comme attendu, les courbes polaires présentent des modulations importantes caractéristiques des axes émetteur/diffuseur. Les courbes ont été normalisées. Elles montrent :

- Un maximum à $\theta = 0^\circ$ qui s'explique par la présence de diffuseurs suivant la direction [111]. Comme précédemment, ce maximum permet d'aligner expérimentalement l'axe de rotation de l'échantillon avec la normale à la surface.
- Les deux directions [11-2] et [-1-12] n'ont pas la même courbe de diffraction malgré leur appartenance au même plan (1-10) en raison de la symétrie d'ordre 3 de la surface Si(111).
- Toutes les autres modulations dans les 2 plans (100) et (110) ont été indexées à partir de la figure IV.9 et de l'annexe VI. On note la présence de deux modulations importantes pour $\theta = 35,26^\circ$ et pour $\theta = 54,73^\circ$ suivant les directions [110] et [001] respectivement.
- Le fond continue de la courbe dans le plan (11-2) (figure IV.10.(c)) est plus bas que les fonds des courbes dans le plan (1-10) (figure IV.10.(a).(b)). Ce comportement

provient de la différence de distance et de densité (émetteur/diffuseurs) entre les deux plans.

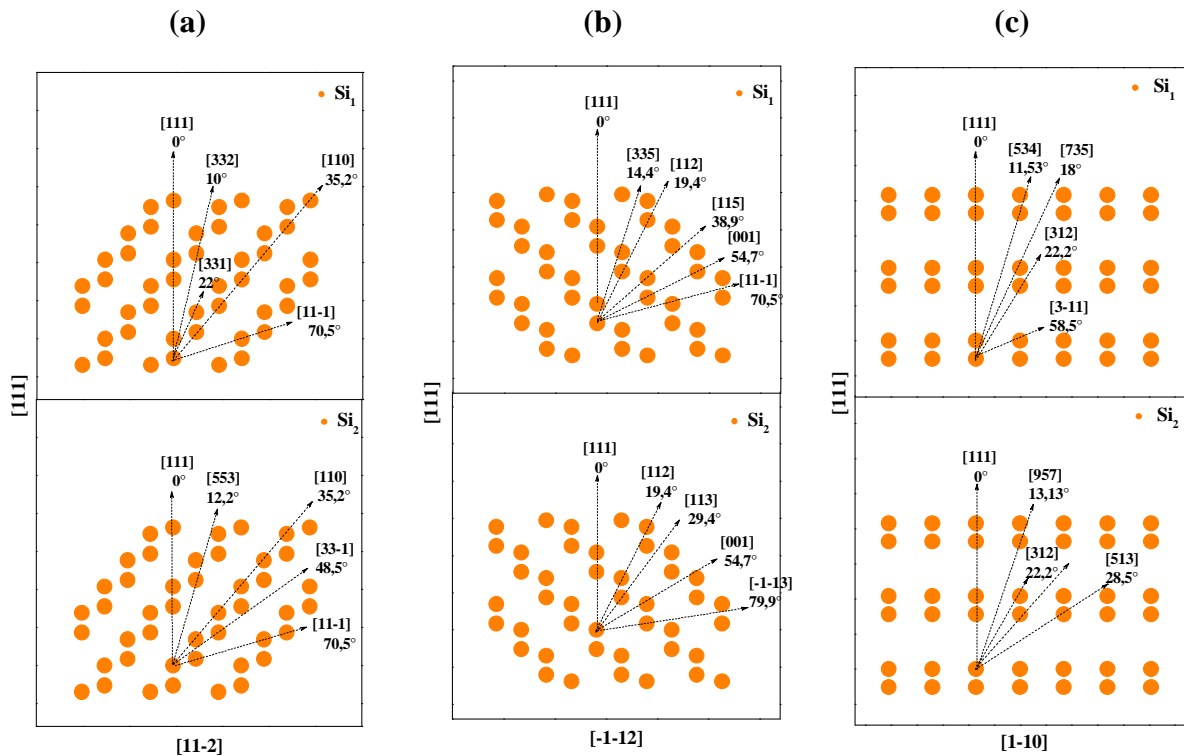


Figure IV.9 : Plans (a) (1-10) (b) (-110) et (c) (11-2) d'une structure diamant. Les principales directions émetteur/diffuseur sont indiquées pour les émetteurs Si_1 et Si_2 .

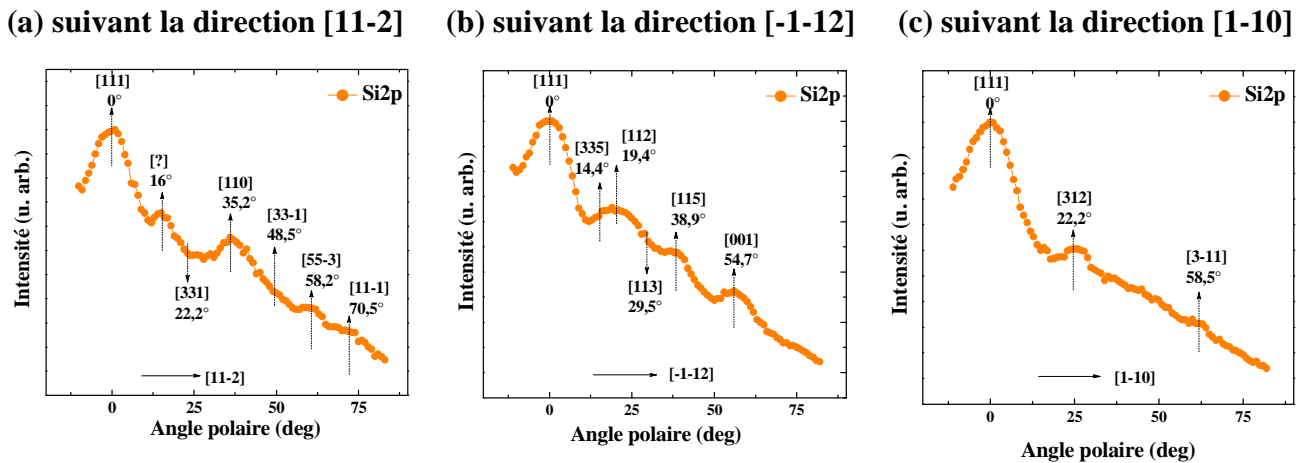


Figure IV.10 : Courbes polaires réalisées sur un substrat $Si(111)$ pour les photoélectrons Si_{2p}

IV.2.3.b.ii) Courbes azimutales

La figure IV.11 décrit l'environnement atomique de chacun des émetteurs Si_1 , Si_2 pour les angles polaires $35,26^\circ$ et $54,73^\circ$ en fonction de l'angle azimutal φ . L'atome émetteur est au centre d'un cercle concentrique correspondant à la distance 2 (en unité de paramètre de

maille). La figure IV.12 présente aussi les directions émetteur/diffuseur en fonction de l'angle azimutal φ pour $\theta = 90^\circ$, $\theta = 35,26^\circ$ et $\theta = 54,73^\circ$. L'angle $\varphi = 0^\circ$ et $\theta = 90^\circ$ correspond à la direction $[11-2]$; $\varphi = 90^\circ$ et $\theta = 90^\circ$ correspond à la direction $[-110]$. Les angles et les distances émetteur/premiers voisins en unité de maille, sont donnés dans l'annexe VI.

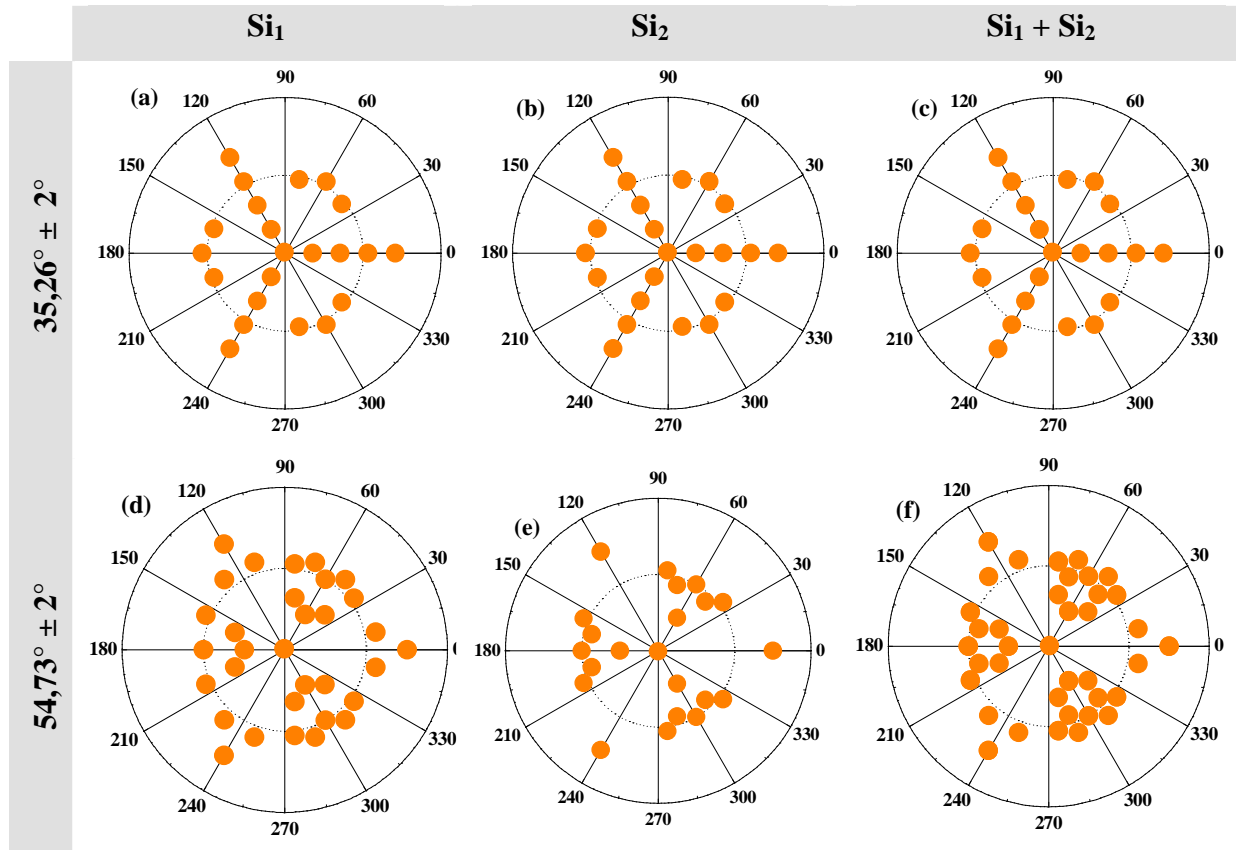


Figure IV.11 : Projection azimutales d'une structure diamant face (111) suivant l'angle polaire $35,26^\circ$ et $54,73^\circ$ pour les émetteurs Si_1 , et Si_2 d'un silicium. $\Phi = 0^\circ$ correspond à la direction $[11-2]$ et la distance est en unité de paramètre de maille. Le cercle en pointillé correspond à la distance 2 (en unité de paramètre de maille).

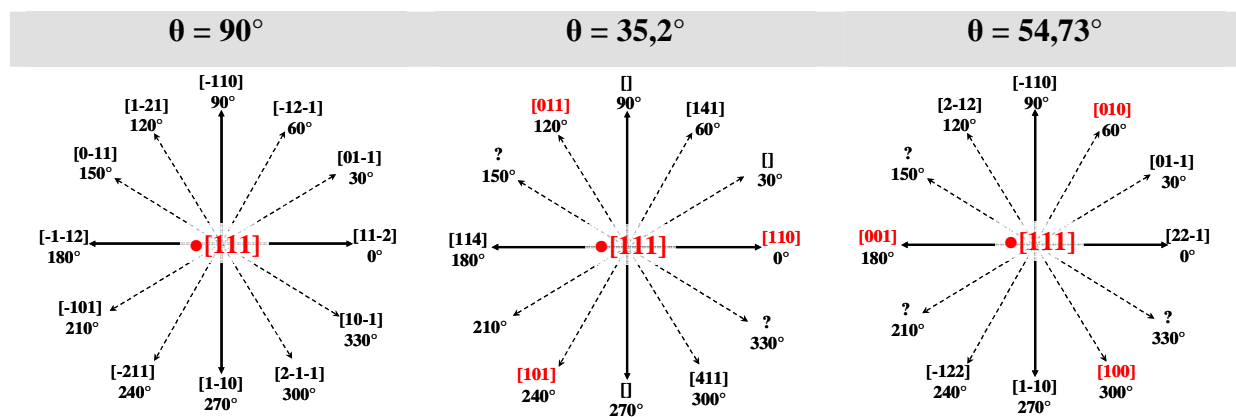


Figure IV.12 : Direction dans les cônes d'angle polaire $\theta = 90^\circ$ (qui correspond à la surface de l'échantillon), $\theta = 35,2^\circ$ et $\theta = 54,73^\circ$ en fonction de l'angle azimutal φ variant de 0° à 360° pour les angles polaires.

La figure IV.13 montre la variation de l'intensité expérimentale des pics de photoélectrons Si2p en fonction de l'angle azimutal pour les angles polaires $35,26^\circ$ et $54,73^\circ$. Ces courbes montrent que :

- Pour l'angle polaire $35,26^\circ$ de fortes modulations se manifestent suivant les directions $\langle 110 \rangle$ et de faibles modulations suivant les directions $\langle 141 \rangle$ avec une périodicité de 120° .
- Pour l'angle polaire de $54,73^\circ$ les modulations les plus fortes sont suivant les directions $\langle 010 \rangle$ et les plus faibles suivant $\langle 22-1 \rangle$.

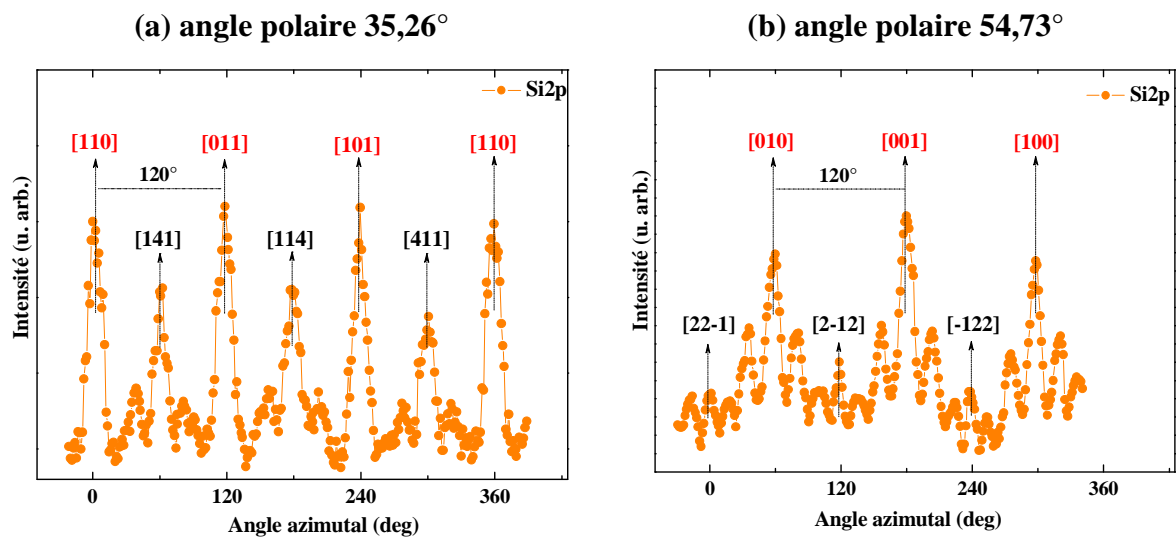


Figure IV.13 : Courbes azimutales réalisées sur un substrat de Si(111) pour le photoélectron Si2p suivant l'angle polaire (a) $35,26^\circ$ et (b) $54,73^\circ$.

IV.2.4) Conclusion

Cette étude sur le substrat de Si a permis : a) de définir les procédures de nettoyage des faces (001) et (111). Ces deux faces seront utilisées comme substrats pour la croissance des oxydes. b) de définir les orientations cristallines pour Si(001) et Si(111) qui serviront de référence pour définir l'orientation des couches fines d'oxydes épitaxiés sur ces substrats.

IV.3) Croissance épitaxiale de SrO sur Si(001)*

IV.3.1) Contexte

C'est Mckee, a Oak Ridge, qui le premier a montré qu'il était possible d'épitaxier un oxyde aussi complexe que SrTiO₃ sur Si [12,13], grâce à l'utilisation d'une couche interfaciale de SrO. SrO a l'avantage de pouvoir s'épitaxier facilement sur le silicium et sa structure cristallographique est compatible avec celle de SrTiO₃.

Depuis, SrO ou Sr_xBa_{1-y}O ont été systématiquement utilisés comme couches tampons pour pouvoir épitaxier SrTiO₃ ou BaTiO₃ sur silicium. Il a aussi été tenté d'utiliser SrO pour faire croître, de façon similaire, LaAlO₃ sur Si. Dans tous les cas, il est apparu que les interfaces à base de SrO étaient instables pour des températures supérieures à 500°C.

Dans le cadre des travaux menés à l'INL pour épitaxier SrTiO₃ et LaAlO₃ sur Si, il nous a paru opportun d'étudier le comportement de SrO sur le silicium, notamment en fonction de la température de croissance.

Rappelons que l'oxyde SrO est cubique de type NaCl et qu'il présente un désaccord de maille de -5.36% avec le silicium. Une épitaxie "cube sur cube" est donc attendu (figure IV.14).

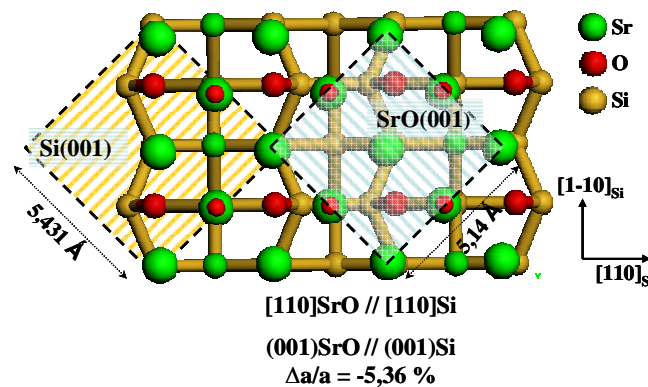


Figure IV.14 : Orientation de la maille de SrO par rapport au substrat du Si(001)

IV.3.2) Passivation de la surface de Si(001)

Dans un premier temps, nous avons préparé une surface de silicium passivée par le strontium en nous inspirant d'un procédé développé par Motorola [152]. Ce procédé a été mis en œuvre et optimisé dans la thèse de [G. Delhaye 2006] [132]. Il consiste en une désoxydation de la silice à 750°C par dépôt de strontium sur le substrat. Les reconstructions (3×2) et (6×2) observées par RHEED (figure IV.15.(a)) indiquent la présence de 1/3 MC de strontium [152]. Le dépôt de strontium fait à une température de 600°C est poursuivi jusqu'à l'observation d'une reconstruction (2×1) (figure IV.15.(b)) caractéristique d'un taux de couverture de 1/2 MC en strontium. Cette 1/2 MC de Sr est ensuite oxydée sous une pression partielle d'oxygène

* Ces travaux ont été menés en collaboration avec G. Delhaye

moléculaire égale à $7 \cdot 10^{-8}$ Torr pendant une minute pour obtenir une interface SrO-Si bien adaptée à la reprise d'épitaxie^[153].

IV.3.3) Croissance épitaxiale de SrO à basse température

Les oxydes d'alcalino-terreux ont la particularité de pouvoir être épitaxiés à basse température. Cela est souvent associé au caractère ionique des liaisons mises en jeu^[154]. Par exemple, l'homoépitaxie de MgO peut être faite à -133°C ^[155] et l'épitaxie de BaO sur SrTiO₃(001) à 20°C ^[156].

Après la préparation de surface, le substrat Si(001) est porté à une température de 50°C sous une pression partielle d'oxygène moléculaire de $6-7 \cdot 10^{-8}$ Torr, sous un flux de strontium équivalent à une pression de $1,1 \cdot 10^{-7}$ Torr. La vitesse de dépôt est de 0,035nm/s. La figure IV.15 montre l'évolution du diagramme RHEED (figure IV.15.(a).(b)) jusqu'à un dépôt de 6 MC de SrO (figure IV.15.(c).(d)). Un diagramme de raies persiste jusqu'à 5-6 MCs traduisant la croissance de couches monocristallines. Toutefois l'apparition de surintensités sur ces raies est le signe d'une certaine rugosité du front de croissance. L'évolution de l'intensité de la tache spéculaire, ainsi que la variation relative du paramètre de maille ont été représentées sur la figure IV.15.(e).(f.)

Dans la figure IV.15.(e), on observe quelques oscillations de la tache spéculaire, qui permettent d'étalonner la quantité de SrO déposée. Mais leur amplitude décroît très rapidement dès le dépôt des premières monocouches. Ensuite, il est observé une remontée de l'intensité moyenne de la tache spéculaire au delà de ~ 4 MCs, associée à la rugosité croissante de la surface.

A partir de l'écart entre les raies symétriques d'ordre entier et de son évolution, la variation du paramètre de maille dans le plan de surface peut être tracée (figure IV.15.(f)): le paramètre de maille initialement égal à celui du substrat (croissance pseudomorphique de SrO) évolue très rapidement après le dépôt de la 1ère monocouche, vers le paramètre de maille de SrO massif. La relaxation plastique de la couche épitaxiée est donc rapide et totale après quelques monocouches déposées. L'épaisseur critique h_c pour le système SrO/Si(001) a ainsi pu être expérimentalement déterminée et vaut autour de 1MC, soit 0,257 nm.

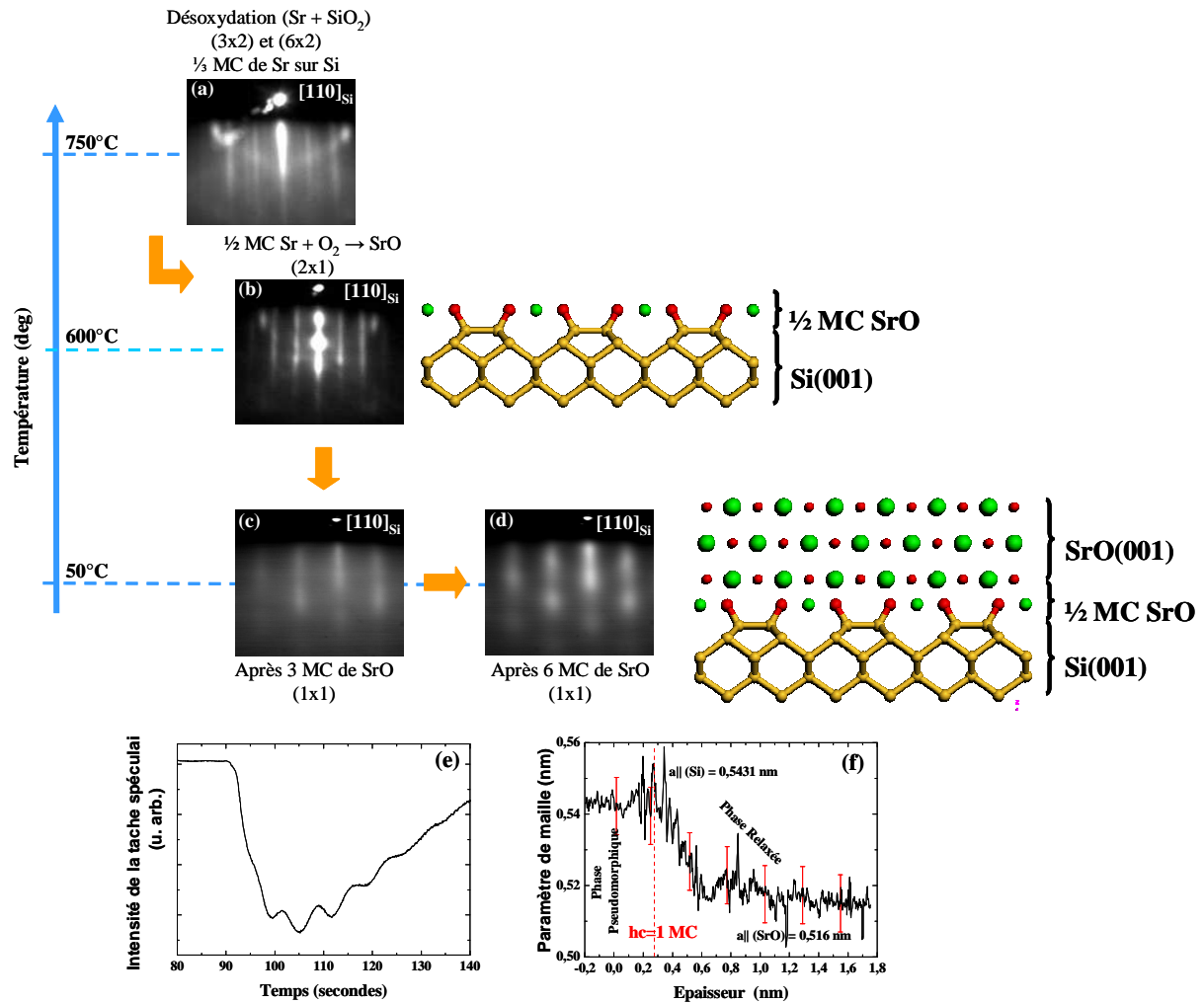


Figure IV.15 : Description de la croissance de SrO sur Si(001) réalisée à basse température avec le suivi par RHEED. (a) désorption à l'aide de Sr, (b) complétion de la ½ MC, (c) après dépôt de 3 MC de SrO, (d) dépôt de 6 MC de SrO. (e) évolution de l'intensité RHEED en fonction du temps de dépôt, (f) évolution du paramètre de maille en surface en fonction de l'épaisseur déposée.

IV.3.3.b) Caractérisation par XPS des hétérostructures SrO/Si(001)

Des analyses XPS ont été réalisées sur des couches fines de SrO élaborées sur Si(001) à basse température. Ces analyses avaient pour but de caractériser i) l'état de l'interface entre SrO et Si (formation de silice ou de silicate), ii) l'état d'oxydation du strontium dans la couche de SrO et iii) la stabilité à l'air de SrO car il est connu que SrO est un oxyde hygroscopique et réactif au contact de l'atmosphère ambiante.

Trois échantillons différents (tableau IV.1), correspondant à une même épaisseur déposée de 6 MC, ont été étudiés. L'échantillon A a été élaboré à 50°C avec un passage rapide à l'atmosphère ambiante avant l'analyse XPS. L'échantillon B est identique au premier (croissance à 50°C) mais il a été recouvert d'une fine couche de silicium amorphe pour éviter tout contact avec l'air de la couche épitaxiée sous-jacente. L'échantillon C est identique à l'échantillon A mais a vieilli trois jours à l'air.

Echantillons	Conditions de croissance			Caractérisation		Traitement Après croissance	Caractérisation	
	t (MC)	P _(O₂) (10 ⁻⁸ Torr)	T _g (°C)	RHEED	XPS		RHEED	XPS
A	6	6-7	50	Cristallin	SrO	-	-	SrCO ₃
B	6	6-7	50	Cristallin	SrO	Encapsulé par Si	-	SrO
C	6	6-7	50	Cristallin	SrO	Vieilli 3 jours à l'air	-	SrCO ₃

Tableau IV.1: Conditions de croissance des échantillons réalisés à basse température : *t* est l'épaisseur équivalente de SrO déposé en nombre de monocouches (MC), *P*_(O₂) est la pression d'oxygène, *T*_g est la température de croissance.

Les spectres XPS des niveaux de cœur Si2p, C1s, et Sr3p_{3/2}, Sr3d_{3/2-5/2} et O1s sont présentés dans la figure IV.16 pour les trois échantillons A, B et C. Ces spectres ont été mesurés avec une détection à la normale (à la surface) et tous les pics ont été normalisés et alignés par rapport au pic Si2p_{3/2} (E_L = 99,5 eV).

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'interface oxyde/Si. La figure IV.16.(a) montre pour l'échantillon A, aucune composante vers les plus hautes énergies de liaison dans le pic Si2p. Il n'y a donc pas eu formation de silice ou de silicate et l'interface est donc chimiquement abrupte. Par contre, pour l'échantillon C, une petite composante à E_L ≈ 103 eV est visible, qui correspond à la formation de SiO₂ ou SiO_x à l'interface. Cette réaction à l'interface est due à la migration de l'oxygène à travers la couche de SrO pendant le vieillissement à l'air. Une composante " SiO_x " est aussi observée sur le pic de Si2p de l'échantillon B mais elle est due à l'oxyde natif qui s'est formé sur la couche de Si amorphe déposée sur SrO. Pour des pressions d'oxygène supérieures à 10⁻⁷ Torr durant la croissance, l'interface n'est plus abrupte, nous observons alors la formation de la silice.

Dans un second temps, nous nous sommes penchés sur la composition chimique de la couche de SrO vieillie à l'air. Nous pouvons considérer que l'échantillon B pour lequel la couche de SrO est protégée par du Si amorphe a conservé son intégrité : le pic relatif au carbone (figure IV.16.(b)) ne présente que la composante à E_L = 285,5 eV associée à la contamination de surface. Cet échantillon peut donc être utilisé comme référence pour mesurer les déplacements chimiques des énergies de liaison des niveaux de cœur Sr3p_{3/2}, Sr3d_{3/2-5/2} et O1s. Ils apparaissent respectivement à E_L = 269,5 eV, 133,7 eV et 529,65 eV dans SrO.

Pour les échantillons A et C qui ont été au contact de l'air, deux composantes pour le niveau de cœur C1s sont visibles l'une à 286,5 eV associée à la contamination de surface de type C-O-H, l'autre plus importante à une énergie de liaison plus élevée de 290,9 eV que nous pouvons associer à la formation de carbonates de strontium. De plus, les pics relatifs au strontium Sr3p_{3/2} et Sr3d_{3/2-5/2} voient leurs énergies de liaison augmenter jusqu'à 269,475 eV et 133,7 eV pour l'échantillon B et jusqu'à 270,6 eV et 134,9 eV pour l'échantillon C. La couche initiale de SrO a donc réagi à l'air pour former un carbonate de strontium (comme attendu) en raison de l'instabilité chimique de SrO à l'air.

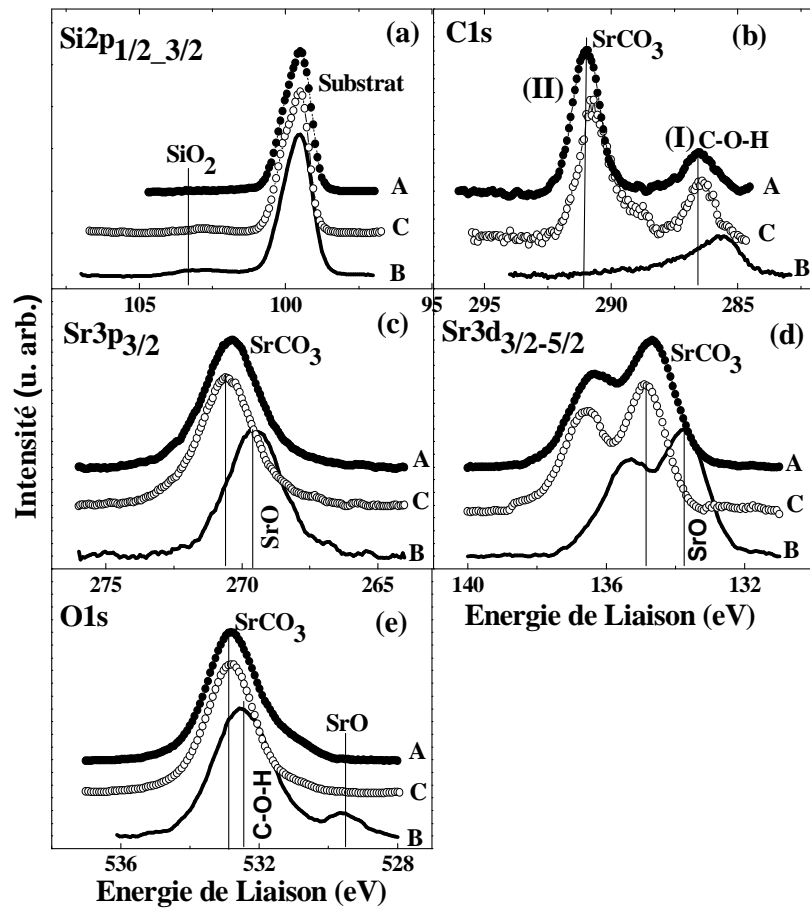


Figure IV.16 : Spectres XPS des niveaux de cœur Si2p, C1s, Sr3p_{3/2}, Sr3d et O1s pour les échantillons SrO/Si A, B et C préparés à basse température.

La transformation de SrO en carbonate a été étudiée en suivant les intensités des pics des niveaux de cœur C1s et Sr3d_{3/2}. Ces pics ont été choisis pour leurs énergies cinétiques très proches, ce qui conduit à des libres parcours moyens quasi identiques. Pour cela, des analyses ont été réalisées sur l'échantillon A après vieillissement sous vide et à l'air. Ces analyses vont permettre d'estimer la composition chimique du carbonate.

Les intensités des pics de Sr3p et C1s (figure IV.17.(a)) en fonction des angles polaires ne montrent aucune modulation. La couche est donc amorphe, ce qui autorise l'utilisation d'un simple formalisme d'analyse quantitative (annexe II) pour estimer la composition des couches.

On obtient :

$$\frac{N_{Sr3p3/2}}{N_{C1s}} = \frac{I_{Sr3p3/2}}{I_{C1s}} * \frac{\sigma_{C1s}}{\sigma_{Sr3p3/2}} * \frac{\lambda_{C1s}}{\lambda_{Sr3p3/2}} \quad (I)$$

$$\lambda_{Sr3p3/2} = \lambda_{C1s} \propto \sqrt{Ec}$$

avec Ec = énergie cinétique du photoélectron

$$\frac{N_{Sr3p3/2}}{N_{C1s}} = \frac{I_{Sr3p3/2}}{I_{C1s}} * \frac{\sigma_{C1s}}{\sigma_{Sr3p3/2}} \quad (II)$$

avec $\sigma_{C1s} = 1 \text{ barns}$ et $\sigma_{Sr3p3/2} = 4,37 \text{ barns}$ (Scofield) [76]

Les valeurs obtenues sont collectées dans le tableau IV.2. Elles montrent que la quantité de carbone augmente graduellement lors de l'exposition à l'air pour se stabiliser au bout de trois jours avec une composition de SrCO₃ (figure IV.17.(b))

Echantillons A	Aire Sr3p3/2 (u. arb.)	Aire C1s (II) (u. arb.)	$\frac{N_{Sr3p3/2}}{N_{C1s}}$	R (C1s/Sr3p3/2)	Composition
Passage direct à l'XPS (ex-situ)	6320	830	1,609	0,1313	Sr _{1,6} CO _x
Viellissement 3 jours sous ultra-vide	6196	818	1,601	0,132	Sr _{1,6} CO _x
Viellissement 3 jours à l'air	6148	1238	1,05	0,2	SrCO ₃

Tableau IV.2 : Variation de la composition du carbonate de strontium en fonction du vieillissement à l'air.

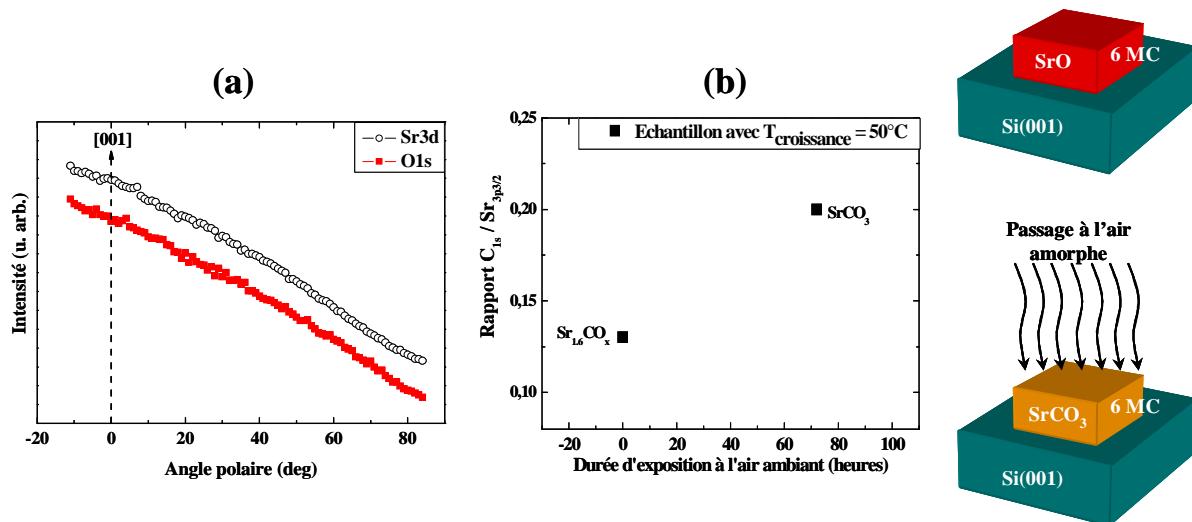


Figure IV.17 : (a) courbes polaires réalisées sur l'échantillon A pour les photoélectrons Sr3d et O1s, (b) évolution de la composition du carbonate de strontium en fonction du vieillissement à l'air.

IV.3.4) Croissance épitaxiale de SrO à 500°C

Les travaux sur SrO/Si(100) ont été complétés par deux autres études réalisées pour des températures de croissance de 250°C et 500°C. Nous allons seulement reporter les résultats concernant le système réalisé à 500°C, car à 250°C, SrO a le même comportement qu'à 50°C [132].

IV.3.4.a) Croissance et suivi par RHEED

La croissance de SrO à 500°C est optimale pour des flux de Sr équivalent à une pression de 1.10^{-8} Torr et une pression partielle d'oxygène de 1.10^{-8} Torr. La vitesse de dépôt est alors égale à 0,001nm/s.

La figure IV.20 montre l'évolution des diagrammes RHEED au cours du dépôt de SrO (figure IV.18.(a).(b)) jusqu'à 6 MC (figure IV.18.(c).(d)).

Le diagramme RHEED à 500°C (figure IV.18.(c).(d)) est différent de celui observé à 50°C (figure IV.15.(c).(d)): les raies de diffraction sont plus fines, et les lignes de Kikuchi restent apparentes, ce qui traduit une bonne qualité monocristalline de la couche épitaxiée. Une légère reconstruction (2×2) reste visible au cours de la croissance des premières monocouches. Par contre, il n'y a pas d'oscillations de l'intensité de la tache spéculaire.

L'évolution relative du paramètre de maille en fonction du temps de dépôt est donnée sur la figure IV.18.(e).

Nous retrouvons un paramètre de maille qui augmente et se stabilise très rapidement à une valeur de 0,547 nm ; le désaccord avec le paramètre du substrat est alors de +0,6%. La relaxation vers un paramètre de maille qui diffère de celui de SrO indique qu'à haute température, un composé différent de SrO s'est formé probablement un silicate. D'après les données de la littérature, trois silicates de strontium cristallins sont possibles : SrSiO₃, Sr₂SiO₄ (présent sous deux formes, α et β) et Sr₃SiO₅. Les propriétés cristallographiques de ces silicates sont présentées dans le tableau IV.3.

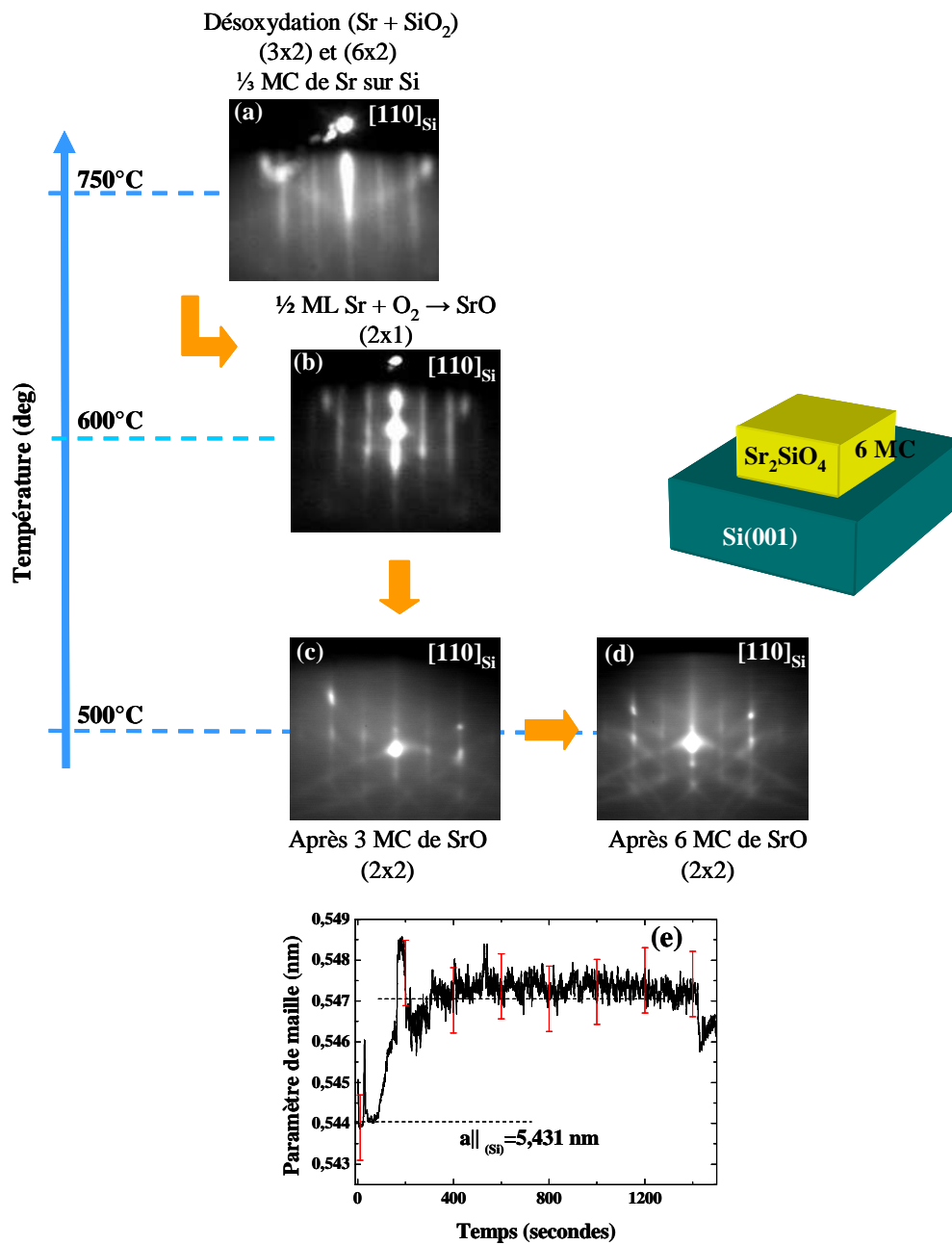


Figure IV.18 : Croissance de SrO sur $Si(001)$ réalisée à $500^\circ C$ et suivie par RHEED. (a) désoxydation à l'aide de Sr , (b) complétion de la $\frac{1}{2}$ MC, (c) dépôt de 3 MC de SrO , (d) dépôt de 6 MC de SrO . (e) évolution du paramètre de maille en surface en fonction du temps de dépôt.

Composition	Structure cristallographique	Groupe d'espace	Paramètre de maille						
			a	b	c	α	β	γ	Volume
SrSiO ₃ [157]	Monoclinique	C2/C (15)	12,333	7,146	10,885	90	111,57	90	892,13
Sr ₂ SiO ₄ - α	Orthorhombique	Pnma(62)	5,682	7,09	9,773	90	90	90	393,71
Sr ₂ SiO ₄ - β [158]	Monoclinique	P2 ₁ /c (14)	5,663	7,084	9,767	90	92,67	90	391,39
Sr ₃ SiO ₅ [159]	Tetragonale	P4/ncc (130)	6,934	6,934	10,72	90	90	90	515,42
Sr ₃ SiO ₅ [160]	Tetragonale	P4/ncc (130)	6,952	6,952	10,76	90	90	90	520,03

Tableau IV.3 : Les différents silicates de strontium avec leurs structures cristallographiques, groupes d'espace, et paramètres de maille.

IV.3.4.b) Caractérisation XPS d'hétérostructures "SrO"/Si réalisées à 500°C

La détermination de la composition chimique de l'oxyde épitaxial doit permettre de comprendre les observations RHEED. La figure IV.19 montre les spectres XPS des niveaux de cœur Si2p, O1s, Sr3p_{3/2} et Sr3d_{3/2-5/2} d'une couche épitaxiée à 500°C, dans les conditions expérimentales décrites dans le tableau IV.4, pour une épaisseur équivalente de SrO déposé de 6 MC. Ces spectres ont été mesurés après passage à l'air à détection normale et ont été alignés comme précédemment par rapport au pic de Si2p_{3/2} pris égal à 99,5 eV. Le spectre Si2p (figure IV.19) montre la présence d'une composante centrée sur une énergie de liaison de 102,3 eV, située entre la composante du substrat silicium (99,5 eV) et celle de la silice (103,5 eV). Cette composante est attribuée à la formation d'un silicate de Sr à l'interface [161]. Les énergies de liaisons des niveaux O1s, Sr3p_{3/2} et Sr3d_{3/2-5/2} sont situées respectivement à 530,8 eV, 270 eV et 134,2 eV. Ces pics présentent une forme symétrique qui confirme qu'il n'existe qu'un seul environnement chimique pour le strontium dans le silicate. La couche étant aussi uniforme en composition, SrO est intégralement transformé en silicate.

Echantillons	Condition de croissance			Caractérisation	
	t (MC)	P _(O₂) (10 ⁻⁸ Torr)	T _g (°C)	RHEED	XPS
D	6	1	500	Cristallin	Sr ₂ SiO ₄

Tableau IV.4: Conditions de croissance de l'échantillon D réalisé à haute température : t est l'épaisseur équivalente de SrO déposé en nombre de monocouches (MC), P_(O₂) est la pression d'oxygène, T_g est la température de croissance

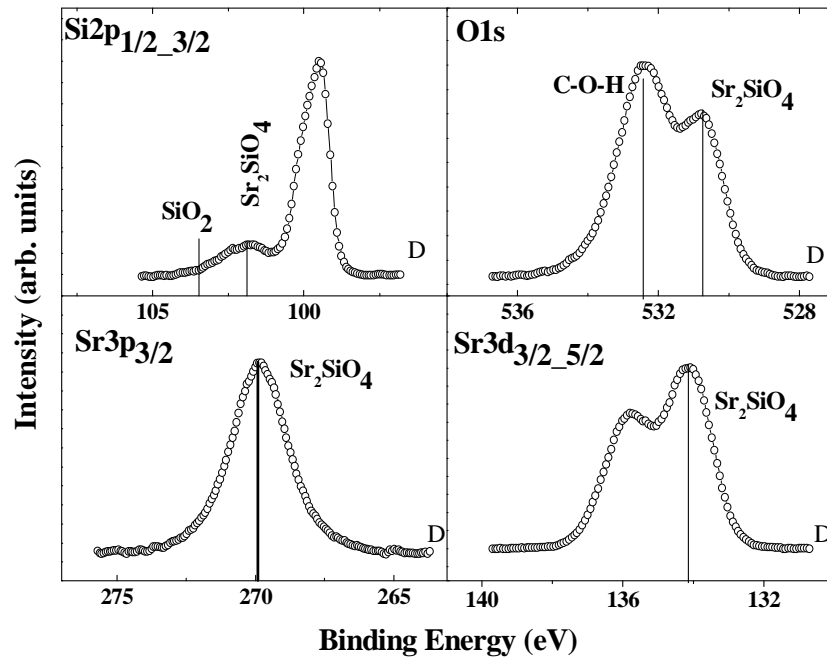


Figure IV.19 : Spectres XPS des niveaux de cœur Si2p, O1s, Sr3p_{3/2} et Sr3d pour l'échantillon " SrO"/Si préparé à 500°C.

Malgré la difficulté inhérente à la nature cristalline de la couche formée, une estimation de la composition du silicate a été faite à partir des aires des pics Sr3d_{3/2-5/2} et de la composante "silicate" Si2p. Cette composition a été évaluée (annexe I) en prenant comme section efficace du Sr3d et de Si2p respectivement, 5,05 barns et 0,817 barns ^[76]. Les valeurs sont présentées dans le tableau IV.5 et semblent indiquer la formation d'un silicate de type Sr₂SiO₄.

Echantillons D	Aire Sr3p _{3/2}	Aire Sr3d _{3/2-5/2}	Aire Si (silicate)	$\frac{N_{Sr3d}}{N_{Si2p}}$	Aire C1s (II)	$\frac{N_{Sr3p3/2}}{N_{C1s}}$	R (C1s/Sr3p _{3/2})	Composition
Passage direct à l'XPS	9796	13839	1026,6	2,18	385	5,82	0,039	Sr _{2,18} SiC _{0,4} O _x
Vieillessement 4 jours à l'air	9934	-	-	-	738	3,08	0,074	Sr _{2,18} SiC _{0,8} O _x

Tableau IV.5 : Variation de la composition du silicate de strontium en fonction du vieillissement à l'air

La figure IV.20.(a) montre le niveau de cœur C1s mesuré sur l'échantillon D passé quelques minutes à l'air. Ce niveau de cœur présente deux composantes (I) et (II) situées respectivement aux énergies de liaison (286,5 eV) et (291,1eV). La composante (I) est liée à la contamination de la surface. Par contre, la composante (II) correspond à celle du carbone ayant réagi avec le silicate Sr₂SiO₄. La figure IV.20.(b) compare l'évolution du rapport C/Sr en fonction du vieillissement à l'air pour les échantillons A (SrO) et D (Sr₂SiO₄) montrant ainsi que Sr₂SiO₄ est beaucoup moins réactif à l'air ambiant que SrO.

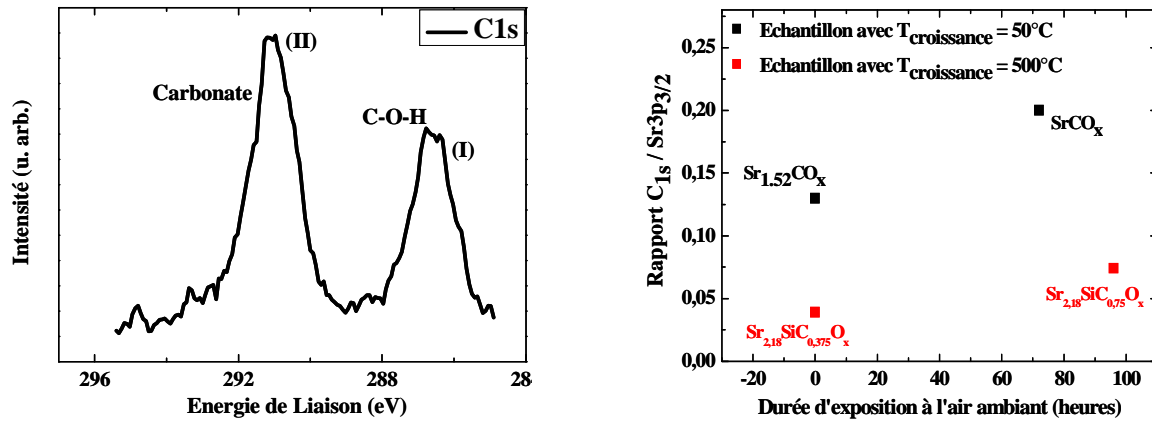


Figure IV.20 : (a) niveau de cœur C1s mesuré sur l'échantillon D, (b) évolution du rapport C/Sr en fonction du vieillissement à l'air pour les échantillons A et D.

IV.3.4.c) Stabilité thermique de l'hétérostructure Sr₂SiO₄/Si(001)

Afin d'étudier la stabilité thermique du silicate Sr₂SiO₄ formé par dépôt de SrO sur Si(001) à 500°C, nous avons caractérisé par XPS trois échantillons d'épaisseur identique mais ayant subi des traitements thermiques différents (tableau IV.6). Les deux premiers échantillons (E) et (F) ont subi des recuits sous ultravide, juste après croissance, dans le bâti d'épitaxie à des températures de 500°C et 600°C pendant 2 heures. Le troisième échantillon (G) a subi un recuit sous une pression partielle d'oxygène de 2.10⁻⁸ Torr à 600°C pendant 2 heures.

Echantillons	Condition de croissance			Caractérisation		Traitement Après croissance	Caractérisation	
	t (MLs)	P _(O₂) (10 ⁻⁸ Torr)	T _g (°C)	RHEED	XPS		RHEED	XPS composition
E	6	1	500	Cristallin	Sr ₂ SiO ₄	Recuit 2hrs sous vide à 500°C	Cristallin	Sr ₂ SiO ₄
F	6	1	500	Cristallin	Sr ₂ SiO ₄	Recuit 2hrs sous vide à 600°C	Cristallin	SrSiO ₃ & Sr ₂ SiO ₄
G	6	1	500	Cristallin	Sr ₂ SiO ₄	Recuit 2hrs à 600°C sous P _(O₂) ~ 2 10 ⁻⁸ Torr	Amorphe	SrSiO ₃

Tableau IV.6 : Conditions de croissance et de traitement après croissance des échantillons réalisés à haute température : t est l'épaisseur équivalente de SrO déposé en nombre de monocouches (MC), P_(O₂) est la pression d'oxygène, T_g est la température de croissance.

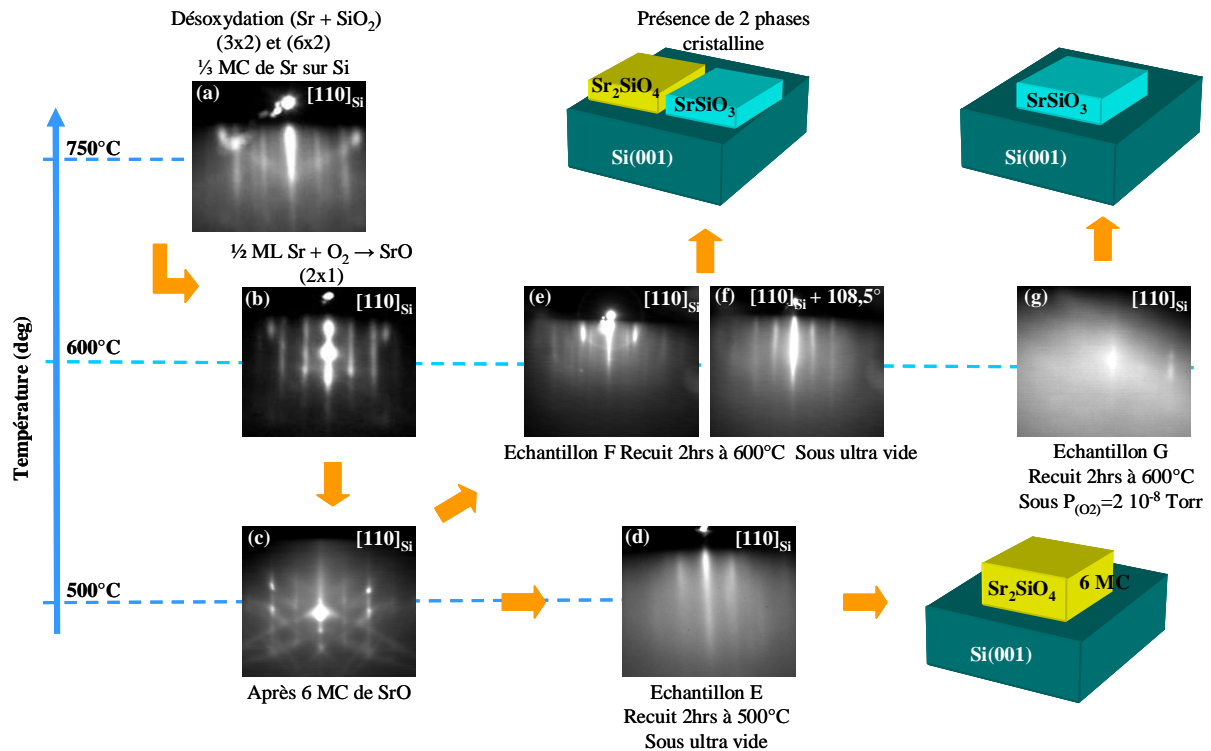


Figure IV.21 : Suivi par RHEED des traitements après croissance de 6 MC de Sr_2SiO_4 . (a) désoxydation à l'aide de Sr, (b) complétion de la $\frac{1}{2}$ MC, (c) après dépôt de 6 MCs de SrO à $500^\circ C$, (d) échantillon E recuit 2 heures à $500^\circ C$ sous ultra vide, (e) et (f) échantillon F recuit 2 heures à $600^\circ C$ sous ultra vide, (g) échantillon G recuit 2 heures à $600^\circ C$ sous $P_{(O_2)} = 2 \cdot 10^{-8}$ Torr.

Les diagrammes RHEED enregistrés avant et après chacun des recuits sont représentés sur la figure IV.21. Après recuit sous vide, les échantillons (E) et (F) présentent toujours un diagramme de raies caractéristique d'une couche cristalline 2D. Pour l'échantillon (E), la position des raies n'a pas changé par rapport à l'état de départ avant recuit (figure IV.21.(c)). Par contre, pour l'échantillon (F), on note une variation notable du paramètre de maille suivant l'azimut $[110]$ du Si et la présence des raies de diffraction suivant l'azimut $[110] + 108,5^\circ$ (figure IV.21.(e) et (f)). Ces modifications sont associées à un changement de nature et de structure cristalline du silicate. L'angle observé serait compatible avec la formation d'un silicate du type $SrSiO_3$ de structure monoclinique, qui a un paramètre de maille dans le plan égal à 1,0 nm et un angle $\beta = 111,57^\circ$ (tableau IV.3). Pour l'échantillon (G), le recuit sous oxygène induit une amorphisation de la couche épitaxiée (figure IV.21.(g)).

IV.3.4.c.ii) Caractérisation XPS des silicates interfaciaux

Sur la figure IV.22, les spectres XPS des niveaux de cœur $Si2p$ et $Sr3p_{3/2}$ des trois échantillons E, F et G sont présentés normalisés et alignés par rapport aux spectres $Si2p_{3/2}$ (99,5 eV).

Sur le spectre du niveau de cœur Si2p de l'échantillon E, il existe toujours la composante "silicate" à 102,3 eV observée pour l'échantillon D. La composition présentée dans le tableau IV.7 correspond au même silicate Sr₂SiO₄ qui est donc stable à 500°C.

Par contre, pour l'échantillon F, la composante de silicate Si2p est plus large et décomposable en une composante à 103,1 eV et une autre autour de 102 eV (figure IV.22.(c), probablement due au silicate Sr₂SiO₄. La composante Sr3p_{3/2} de cet échantillon F n'a pas subi de modification pendant le recuit. Ces résultats sont compatibles avec les résultats RHEED. En effet, la composante qui correspondrait au silicate SrSiO₃ dans le pic Si2p est attendue à une énergie de liaison supérieure à celle pour Sr₂SiO₄ (figure IV.22.(c)) par analogie avec le système Si-(ZrO₂)_x(SiO₂)_{1-x} où lors d'un enrichissement en silicium du silicate, la composante Si2p relative au silicate se déplace vers des énergies plus élevées [87,86]. Il semble donc que durant le recuit une partie de Sr₂SiO₄ se soit transformée en SrSiO₃, soit par formation de SrO volatile, soit par réaction avec le substrat du silicium.

Pour l'échantillon G recuit sous oxygène, l'analyse du pic Sr3p (figure IV.22.(b)) montre un appauvrissement important de la couche en strontium. La composante Si2p mesurée à 103 eV peut être associée à un silicate de strontium enrichi en silicium. Une estimation de la composition de ce nouveau silicate donne une composition voisine de SrSiO₃ (voir tableau IV.7).

En résumé, un recuit sous vide à des températures supérieures à 600°C d'un silicate monocristallin de composition proche de Sr₂SiO₄ conduit à sa décomposition en deux types de silicates : SrSiO₃ et Sr₂SiO₄. Par contre le recuit à 600°C de Sr₂SiO₄ sous oxygène s'accompagne d'une réduction importante en strontium dans la couche qui devient alors riche en silicium avec une composition atomique proche du composé SrSiO₃. L'amorphisation de la couche est probablement due à la modification de stœchiométrie de Sr₂SiO₄ et/ou à une incompatibilité cristallographique monoclinique/diamant.

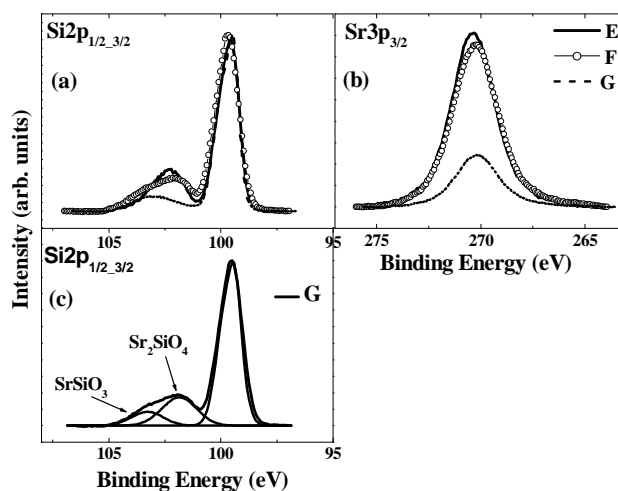


Figure IV.22 : Spectres XPS des niveaux de cœur Si2p, et Sr3p_{3/2} pour les échantillons E, F et G et C après traitements thermiques (voir tableau 6).

Echantillons	Aire Sr3d _{3/2-5/2}	Aire Si (silicate)	$\frac{N_{Sr3d}}{N_{Si2p}}$	Composition
E	19918	1550	2,08	Sr ₂ SiO _x
F	-	-	-	2 phases
G	7984	1286	1,004	SrSiO _x

Tableau IV.7 : Composition atomique des silicates interfaciaux du Sr₂SiO₄ après traitements thermiques.

IV.3.5) Conclusion

L'oxyde SrO peut être épitaxié à basse température, sans formation de silice ou silicate à l'interface. La relaxation de la contrainte s'opère très rapidement après dépôt d'une monocouche. Cet oxyde est instable à l'air et se transforme rapidement en carbonate.

Lorsque le dépôt a lieu à plus haute température, il y a formation d'un silicate monocristallin de stoechiométrie proche de Sr₂SiO₄. Cependant, l'interface silicate de strontium/silicium est instable à 600°C sous l'effet de recuits sous vide ou sous oxygène. Ce résultat est en accord avec les travaux de Liang et al. ^[161].

Le silicate Sr₂SiO₄ pourrait être envisagé comme couche de départ pour l'épitaxie d'oxydes fonctionnels réalisée à des températures inférieures à 500°C.

IV.4) Croissance épitaxiale de SrTiO₃ sur Si(001)*

IV.4.1) Objectifs

SrTiO₃/Si(001) est devenu un système de référence pour les oxydes épitaxiés sur silicium. Cependant une de ses faiblesses, qui le rend impropre pour les applications à la technologie CMOS, concerne ses limitations thermodynamiques et l'existence de réactions interfaciales à partir de températures d'épitaxie relativement basses.

Dans cette partie, nous allons présenter une étude sur les propriétés physico-chimiques et structurales de films minces de SrTiO₃ épitaxiés sur Si(001). L'objectif était de comparer deux procédures différentes de croissance de STO sur Si(001). La première, soit la méthode standard utilisée par Motorola [59] et IBM [62], consiste à épitaxier SrTiO₃ par l'intermédiaire d'une couche amorphe de SrTiO₃ recristallisée sur Si. La deuxième consiste à épitaxier directement SrTiO₃ sur le silicium.

IV.4.2) Croissance par l'intermédiaire d'une couche tampon recristallisée (type I)

Dans une première étape, une couche amorphe de SrTiO₃ d'épaisseur équivalente à 3 nm est préparée par co-déposition des éléments Sr et Ti à basse température (250°C), sous une faible pression d'oxygène moléculaire (8.10⁻⁸) Torr. Le dépôt est fait sur une surface de Si(001) passivée par ½ MC de siliciure de Sr réoxydée en SrO. Cette couche amorphe est ensuite recristallisée à plus haute température (550°C), sous une pression d'oxygène de 2.10⁻⁷ Torr, suffisante pour oxyder complètement le titane. Dans une seconde étape, la croissance épitaxiale de SrTiO₃ est effectuée par co-déposition de Sr et Ti avec une pression d'oxygène de 7.10⁻⁷ Torr, une température de substrat de 550°C et une vitesse de croissance de 1MC/min.

Nous observons (figure IV.23.(c)) que le diagramme de raies RHEED initial du substrat disparaît lors du dépôt de SrTiO₃ à 250°C, pour réapparaître lors de la cristallisation à 550°C. La recristallisation étant rapide à 550°C, la durée de recuit nécessaire est de l'ordre d'une dizaine de minutes. Lors de la croissance ultérieure de SrTiO₃ (figure IV.23.(e)), on conserve le diagramme de raies qui devient plus intense, indiquant la croissance d'une couche monocristalline bidimensionnelle. Les oscillations de l'intensité de la tache spéculaire (figure IV.23.(f)) sont aussi une indication d'une croissance couche par couche.

* Travaux menés en collaboration avec G. Delhaye

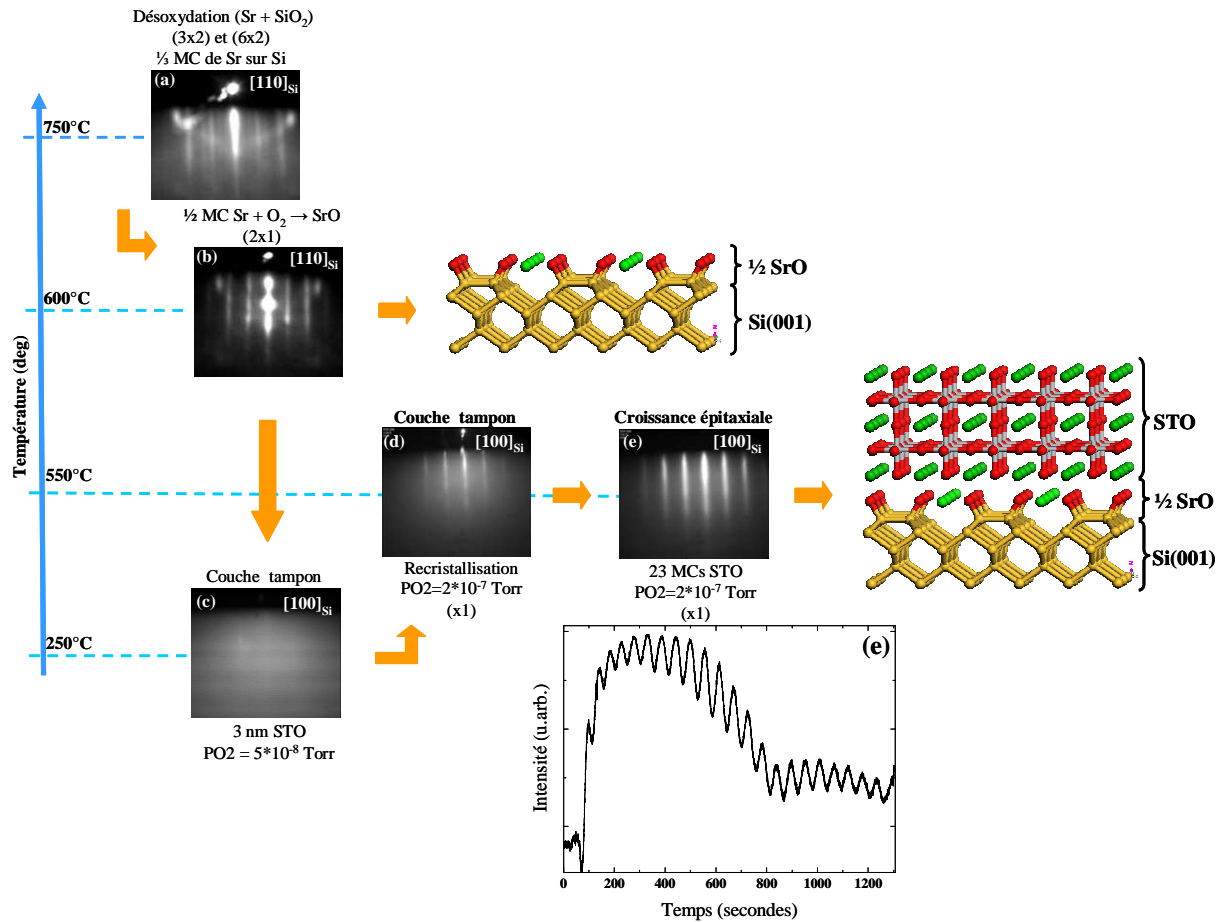


Figure IV.23 : Illustration de la croissance de STO en deux étapes sur Si(001). (a) désoxydation à l'aide de Sr, (b) complétion de la 1/2 MC, (c) dépôt de 3 nm de STO, couche tampon, à 250°C, (d) recristallisation à 550°C, (e) croissance épitaxiale de 23 MC de STO sur la couche tampon, (f) évolution de l'intensité RHEED en fonction du temps de dépôt.

IV.4.3) Croissance directe de SrTiO₃ sur Si(001) (type II)

La deuxième méthode de croissance que nous avons testée consiste à épitaxier directement SrTiO₃ sur Si(001). La croissance est réalisée sur 1/2 MC de SrO préparé suivant la procédure décrite précédemment dans le paragraphe (IV 3.2). La température de croissance optimale est égale à 400°C. Le dépôt est effectué en co-déposition des éléments métalliques Sr et Ti sous une pression d'oxygène moléculaire fixée à 5.10⁻⁷ Torr.

Sur la figure IV.24.(b), sont reportés les diagrammes RHEED observés suivant la direction [110] du silicium. Ils indiquent que STO peut croître directement monocristallin sur silicium. L'intensité de la tache spéculaire présentée sur la figure IV.24.(d) présente des oscillations tout au long du dépôt : La croissance de la couche est donc 2D par nucléation d'îlots. Le paramètre de maille $a_{//}$ mesuré par RHEED (non présenté ici) reste en moyenne constant et proche de celui du silicium (G. Delhaye et coll à publier dans Appl. Phys. Lett). Cela indique que la couche de SrTiO₃ épitaxiée est cohérente sur silicium.

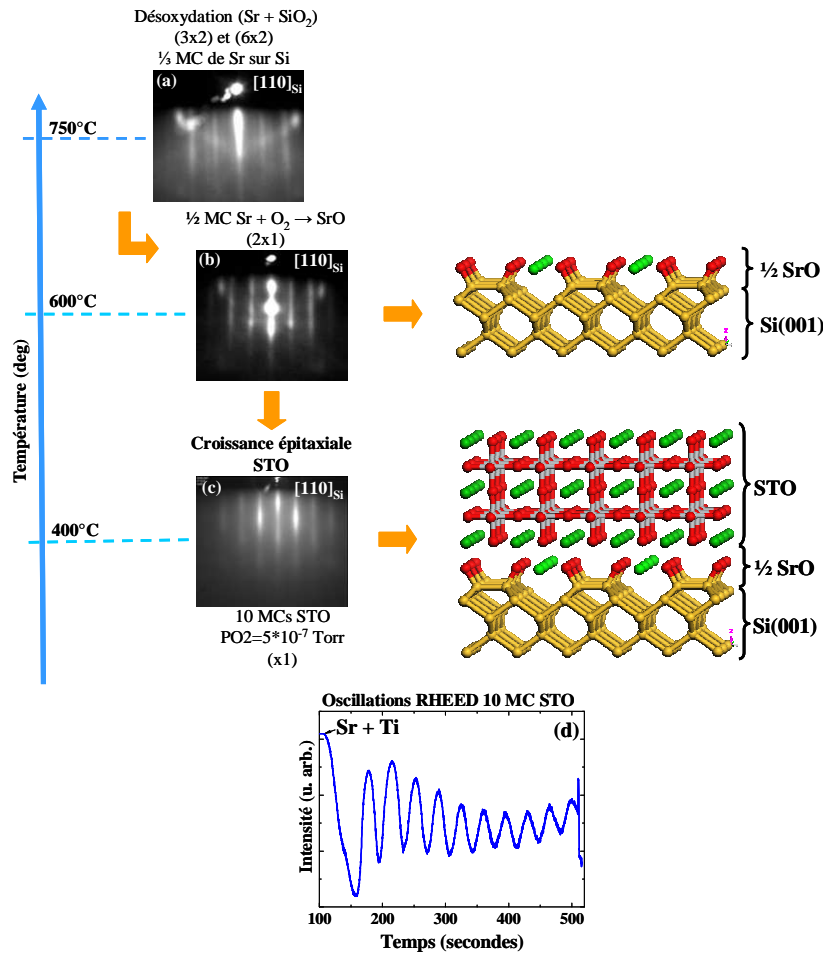


Figure IV.24 : Illustration de la croissance de STO directement sur Si(001) suivie par RHEED suivant la direction [110] du silicium (a) désoxydation à l'aide de Sr, (b) complétion de la ½ MC, (c) après croissance 10 MC de STO et (d) évolution de l'intensité RHEED en fonction du temps de dépôt.

IV.4.4) Caractérisation XPS des hétérostructures SrTiO₃/Si(001)

IV.4.4.a) SrTiO₃ préparé avec une couche tampon recristallisée (type I)

Les niveaux de cœur Si2p_{1/2-3/2}, Ti2p_{1/2-3/2}, Sr3d_{3/2-5/2}, Sr3p_{1/2-3/2}, O1s et C1s ont été mesurés à détection normale pour deux échantillons : l'échantillon (A) correspond à une couche tampon recristallisée d'épaisseur 3nm obtenue en fin d'étape 1. L'échantillon (B) correspond à une structure épitaxiée à 550°C sur une couche tampon de 3nm de STO. Toutes les conditions de croissance sont présentées dans les tableaux IV.8 pour les échantillons (A) et (B). Les spectres XPS ont été normalisés à leur maximum et alignés par rapport à la composante Si2p_{3/2} du substrat situé à 99,5 eV en énergie de liaison.

OX 506 (A)		OX 566 (B)	
½ ML de Sr		½ ML de Sr	
Température de croissance	550°C	Température de croissance	550°C
STO (tampon)		STO (tampon)	
Température de dépôt	300°C	Température de dépôt	300°C
Pression d'O ₂	8.10 ⁻⁸ Torr	Pression d'O ₂	8.10 ⁻⁸ Torr
Temps de croissance	3 min	Temps de croissance	3 min
Epaisseur	3 nm	Epaisseur	3 nm
Recristallisation		Recristallisation	
Température	550°C	Température	550°C
Temps	7 min	Temps	7 min
Pression d'O ₂	7.10 ⁻⁷ Torr	Pression d'O ₂	7.10 ⁻⁷ Torr
Croissance épitaxiale		Croissance épitaxiale	
Température	550°C	Température	550°C
Epaisseur	2 nm	Epaisseur	2 nm
Pression d'O ₂	7.10 ⁻⁷ Torr	Pression d'O ₂	7.10 ⁻⁷ Torr

Tableau IV.8 : Conditions de croissance de deux échantillons préparés avec la méthode de recristallisation (A) couche tampon, (B) couche tampon + recroissance épitaxiale

La composition de l'interface entre l'oxyde et le silicium est étudiée à partir de l'analyse des niveaux de cœur Si2p. La figure IV.25.(a).(g) présente les spectres Si2p pour les échantillons (A) et (B). Aucune présence de siliciure n'est observée sur les 2 échantillons : cette présence se manifesterait par la présence d'une composante à plus basse énergie de liaison que le substrat^[63]. Par contre, pour l'échantillon (A) nous observons la présence d'une faible composante à 102 eV intermédiaire entre celle du substrat à 99,5 eV et celle de SiO₂ à 103,5 eV. Cette composante est attribuée à la présence de silicate de strontium^{[61][161]} formé à partir de la ½ monocouche de SrO. Nous avons vu précédemment que SrO forme un silicate avec le silicium à 550°C.

Pour l'échantillon (B), la composante Si2p attribuée aux silicates est beaucoup plus intense et toujours centrée vers 102 eV. Cette composante montre que la couche de STO interfaciale a réagi avec le silicium pendant le dépôt pour former un silicate de Sr et/ou de Ti. L'épaisseur de cette couche interfaciale est estimée à 1 nm.

La réactivité à l'air de la surface de SrTiO₃ est examinée à partir de l'analyse des spectres C1s présentés dans les figures IV.25.(f).(l) pour les échantillons (A) et (B). Les spectres C1s montrent la présence de deux composantes : la première vers 285,5 eV correspond à la contamination de la surface (liaisons type C-O-H due au passage à l'air) ; la seconde plus faible en intensité et centrée vers 289,8 eV, correspond à la formation de carbonate. Cette composante surfacique résulte de la réaction du carbone avec STO pour former une couche uniquement de surface. Cela diffère de SrO pour lequel toute la couche a été totalement transformée en carbonate.

Les spectres des niveaux de cœur Ti2p_{1/2-3/2}, Sr3d_{3/2-5/2}, Sr3p_{1/2-3/2} et O1s sont reportés dans la figure IV.25.(b).(c).(d).(e) pour l'échantillon (A) et dans la figure IV.25.(h).(i).(j).(k) pour l'échantillon (B). Ces spectres sont comparés à ceux d'un substrat de SrTiO₃(001) pris

comme référence. Les pics Ti2p_{1/2-3/2} et Sr3p_{1/2-3/2} se superposent parfaitement avec ceux du monocristal de référence pour les échantillons (A) et (B). Il n'y a pas de composantes vers les basses énergies de liaison qui correspondraient à des sous oxydes de Sr ou de Ti. Une pression d'oxygène de $7 \cdot 10^{-7}$ Torr est donc suffisante pour oxyder complètement les deux éléments métalliques Sr et Ti. Par contre, pour le pic Sr3d_{3/2-5/2}, un léger élargissement par rapport au pic de référence de STO est visible. Cet élargissement pourrait être expliqué par une qualité cristalline moindre de STO. [65].

IV.4.4.b) SrTiO₃ préparé par oxydation (type II)

La figure IV.26 présente les spectres XPS Si2p, Ti2p, Sr3d_{3/2-5/2}, Sr3p_{1/2-3/2} et O1s réalisés sur une couche correspondant à 3 MC de STO épitaxiées directement sur silicium. Sur ces spectres, on observe :

- La présence d'une faible composante Si2p vers les hautes énergies de liaison côté (substrat). Cette composante provient de la 1/2 MC de Sr qui a réagi avec le silicium et l'oxygène pour produire un silicate interfacial. Il n'y a donc pas formation de SiO₂ ni de silicate supplémentaire (figure IV.26.(a)).
- Qu'il n'y a pas de composantes vers les basses énergies de liaison pour les pics Ti2p, Sr3d et Sr3p. Ti et Sr sont donc complètement oxydés (figure IV.26.(b).(c).(d)).
- Les deux composantes de carbone, attribuées aux liaisons C-O-H et au carbonate, sont dues au passage à l'air de l'échantillon (figure IV.26.(d)).

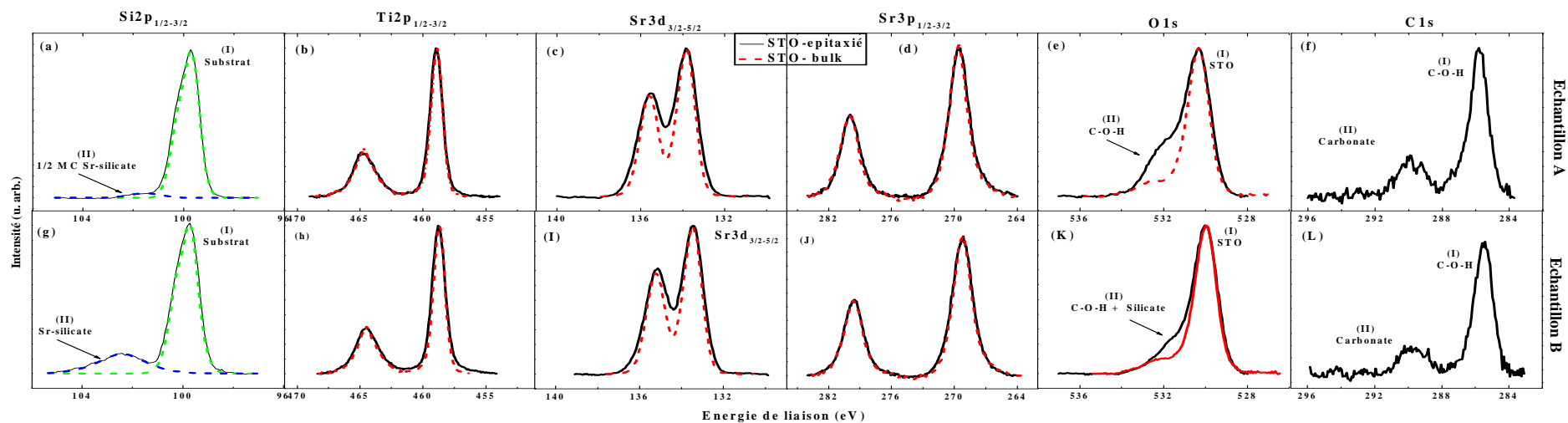


Figure IV.25 : Spectres XPS des niveaux de cœur Si2p, Ti2p, Sr3d, Sr3p, O1s et C1s réalisés sur les échantillons (A) et (B) (type I).

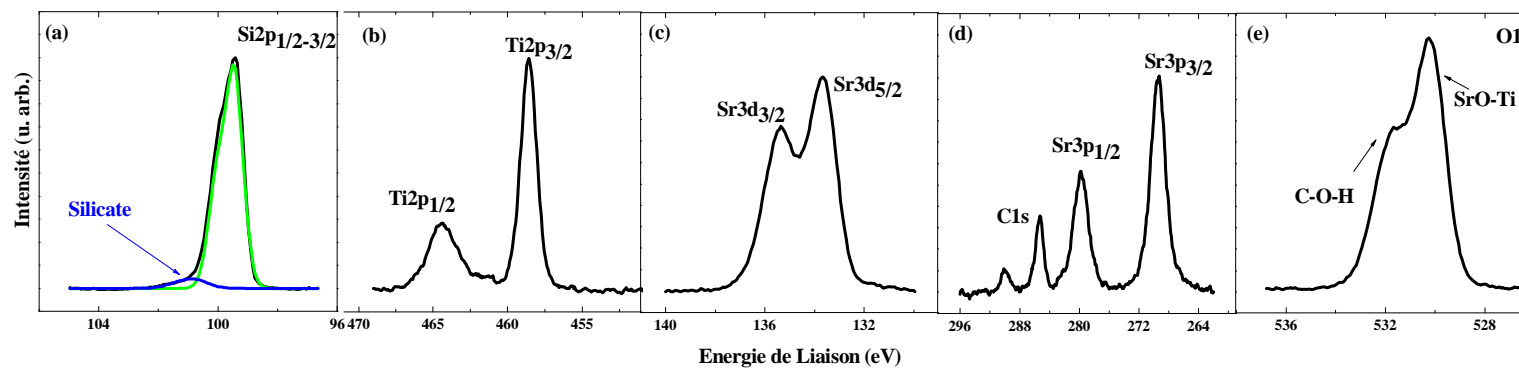


Figure IV.26 : Spectres XPS des niveaux de cœur Si2p, Ti2p, Sr3d, Sr3p, et C1s réalisés sur STO/Si(001) (type II).

IV.4.5) Etude par XPD d'hétérostructures de SrTiO₃/Si(001)

SrTiO₃/Si est le premier type d'hétérostructure d'oxyde épitaxié sur silicium pour lequel nous avons utilisé l'XPD comme technique de caractérisation structurale. Les objectifs étaient d'une part, de vérifier l'orientation à 45° de la maille de SrTiO₃ sur silicium et d'autre part, de comparer les propriétés structurales des couches épitaxiales en fonction des conditions de préparation.

IV.4.5.a) Courbes azimutales

La figure IV.27 montre les courbes azimutales mesurées pour 3MC de STO épitaxiées directement (Type II) sur Si (001) pour les photoélectrons Sr3d_{3/2-5/2}, O1s et Si2p suivant l'angle polaire 45°. Comme la couche est très fine, il est possible de mesurer la photodiffraction issue du silicium en même temps que celle issue de la couche épitaxiée. Nous savons déjà, d'après nos études précédentes sur STO(001) (chapitre III) et Si(001) (chapitre IV paragraphe IV.2.2.a.ii), que pour l'angle polaire 45° les courbes azimutales sont caractérisées par de fortes modulations suivant les directions <101> engendrés par des atomes diffuseurs qui appartiennent aux plans de directions <100>. L'observation des courbes de la figure IV.27 montre :

- Les modulations pour les photoélectrons Sr3d, O1 et Si2p sont très semblables à celles obtenus pour les substrats STO(001) et Si(001) pour un angle polaire de 45°. Cela permet de vérifier que le STO est bien cristallin sur Si(001).
- Les pics de diffusion pour les photoélectrons Sr3d et O1s suivant <101> sont décalés de 45° par rapport aux pics de diffusion des photoélectrons Si2p pour les mêmes directions <101>. Cela confirme que la maille de STO est tournée de 45° par rapport à la maille de Si(001) avec les relations d'épitaxie présentés dans la figure IV.28. [100]SrTiO₃ // [110]Si et (001)SrTiO₃ // (001)Si.

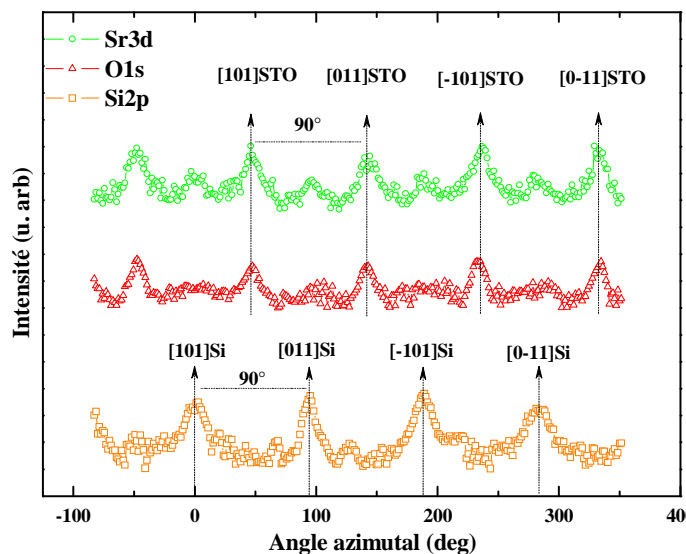


Figure IV.27 : XPD courbes azimutales réalisés sur 3 MC de STO/Si(001) pour les photoélectrons Sr3d, O1s et Si2p suivant l'angle polaire de 45°.

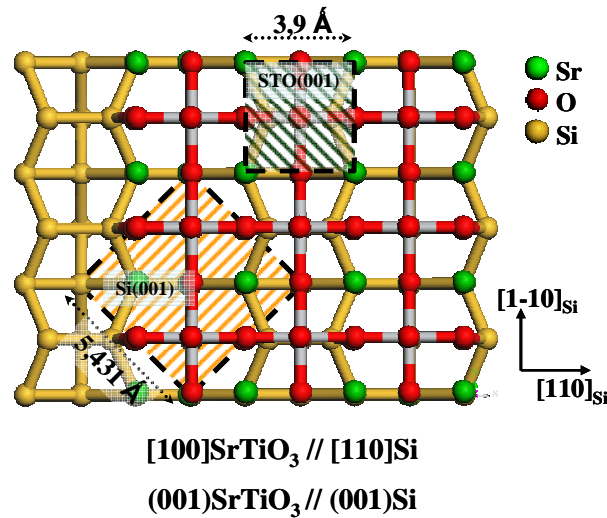


Figure IV.28 : Illustration de l'orientation de la maille de STO par rapport au substrat du silicium face (001).

IV.4.5.b) Courbes polaires

Dans ce paragraphe, nous avons comparé les courbes polaires obtenues sur deux échantillons, a) 3 nm d'une couche tampon recristallisée de $\text{SrTiO}_3/\text{Si}(001)$ (Type I) et b) 3 MC \equiv 1,2 nm d'une couche de SrTiO_3 épitaxiée directement sur $\text{Si}(001)$ (type II) avec celles obtenues pour un substrat massif de $\text{SrTiO}_3(001)$ (cf Paragraphe III.4). La figure IV.29.(a).(b) montre les courbes polaires pour les photoélectrons $\text{Sr}3p_{3/2}$ dans les plans (100) et (110) de $\text{Si}(001)$.

On constate que :

- Les courbes de diffraction obtenues sur les couches épitaxiées de STO ressemblent à celles obtenues pour le substrat de référence, en particulier, pour les pics de diffusion dans les directions [001], [101], [113], [112] et [111]. Les couches de STO sont donc bien cristallines et croissent suivant la direction [001].
- Pour SrTiO_3 (type I), il n'y a pas de décalage des pics de diffusion suivant les directions [101], [113] et [112] par rapport à ceux de la référence. Ce comportement montre que la couche de STO a relaxé ses contraintes.
- Pour le SrTiO_3 (type II), les pics de diffusion suivant les directions [111] et [101] sont décalés vers la normale par rapport au ceux de STO massif. La valeur du décalage $\Delta\theta$ est donnée dans le tableau IV.9 et illustrée dans la figure IV.30. La couche de STO est contrainte en compression sur $\text{Si}(001)$.

L'estimation du paramètre de maille hors plan $a_{\perp\text{STO}}$ (tableau IV.9) est de l'ordre de $0,402 \pm 0,006$ nm. Cette valeur est déduite de la variation de l'angle polaire $\Delta\theta$ correspondant à la direction [101] de STO.

Des analyses de diffraction de rayons X (non présentées ici) sur une couche plus épaisse de 4 nm montrent que STO est de bonne qualité cristalline et que la couche est pseudomorphique avec un $a_{\perp\text{STO}} = 0,3957 \pm 0,0002$ nm. La différence entre les deux valeurs, mesurée par RX et mesurée par XPD, est dans la limite des incertitudes associées à ces deux techniques, sachant que la diffraction des rayons X est beaucoup plus précise.

Dans le cas d'une couche pseudomorphique idéalement contrainte et d'une déformation quadratique telle que c'est le cas pour STO/Si(001), la relation donnant le paramètre de maille a_{\perp} perpendiculaire au plan de croissance en fonction du paramètre de maille cubique a_0 de la couche non-contrainte et de a_s le paramètre de maille du substrat est la suivante :

$$a_{\perp} = a_0 + (a_s - a_0) \frac{-2C_{12}}{C_{11}}$$

avec C_{11} et C_{12} les constantes élastiques de la couche (pour SrTiO₃ $C_{11}/C_{12} = 3,2$ [162]). A partir de cette équation en prenant $a_0 = 0,3905$ nm pour STO et $a_s = 0,384$ nm = $a_{\text{Si}} \cdot \sqrt{2}$ à température ambiante, nous obtenons un $a_{\perp\text{STO}} = 0,3945$ nm.

Cette valeur mesurée théoriquement est légèrement plus faible que celle mesurée expérimentalement par diffraction X, mais toujours compatible compte tenu des incertitudes expérimentales de la technique XPD.

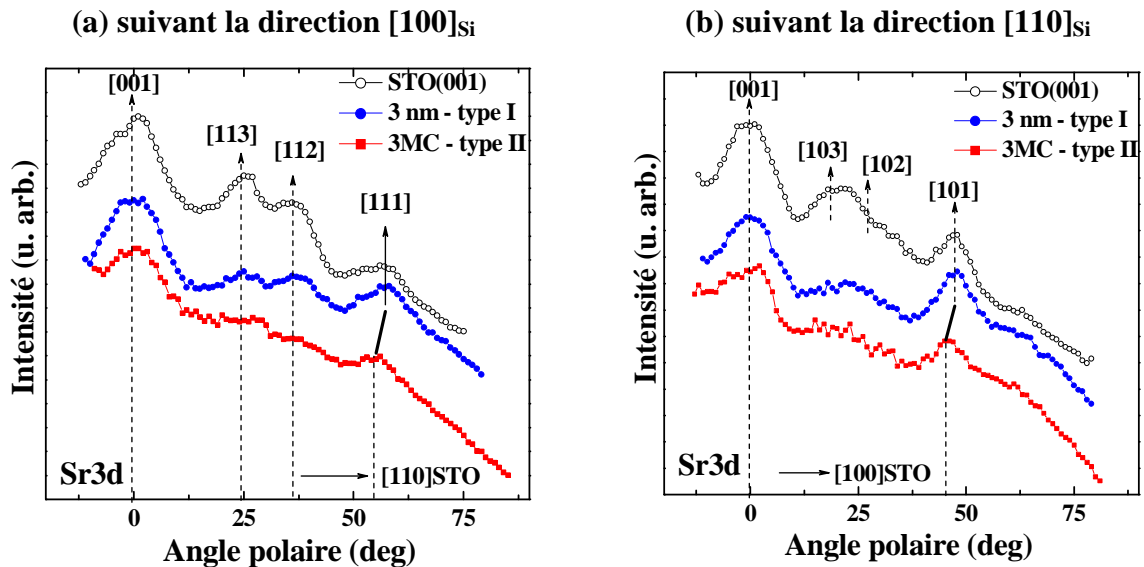


Figure IV.29 : XPD courbes polaires pour les photoélectrons Sr3d suivant les directions (a) $[100]_{\text{Si}}$ et (b) $[110]_{\text{Si}}$ réalisés sur des hétérostructures de STO/Si(001) (type I) et (type II) et comparées avec celle d'un SrTiO₃(001)

Sr3d	3 MCs		1 ^{er} Diffuseur			2 ^{ème} Diffuseur		
	$\Delta\theta$	a^\perp (nm)	atome	Z	D	atome	Z	D
[101]	1,31	0,402 ± 0,006	O	8	0,7	A=Sr	38	1,4
[111]	1,47	0,407 ± 0,008	B=Ti	22	0,86	A=Sr	38	1,73

Tableau IV.9 : Variation de θ l'angle du pic de diffusion de Sr3d suivant [101] et [111] entre le cristal de référence de STO(001) et une couche fine épitaxiée de STO/Si(001) d'épaisseur 3 MC. $\Delta\theta$ est en (deg) et a^\perp (paramètre de maille hors plan) en (nm). "atome" = atome diffuseur, "Z" = numéro atomique et "D" = distance émetteur/diffuseur(en unité de paramètre de maille).

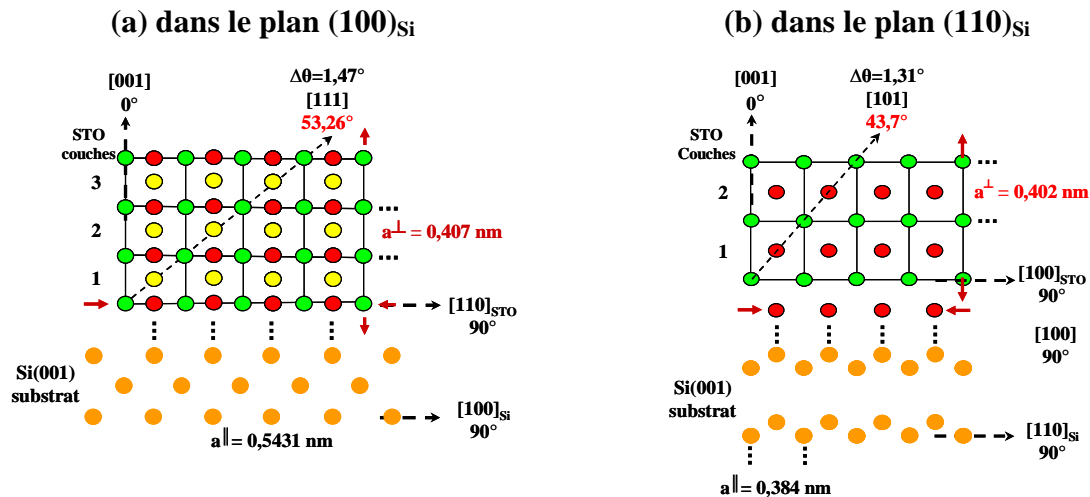


Figure IV.30 : Projections polaires pour 3 MC pseudomorphiques de STO/Si(001) dans les plans (a) (100)Si et (b) (110)Si montrant la variation θ de l'angle entre la normale à la surface [001] et les directions [111] et [101] pour l'émetteur Sr.

IV.4.6) Conclusion

Nous avons présenté une étude sur les propriétés de films de SrTiO₃ épitaxiés sur Si(001). Deux procédures de croissance ont été comparées. La première (la méthode standard utilisée par Motorola et IBM) consiste à épitaxier SrTiO₃ à partir d'une couche amorphe de SrTiO₃ recristallisée sur Si. La deuxième consiste à épitaxier directement SrTiO₃ sur le silicium. A partir d'analyses XPD, nous avons montré que pour la première procédure, le film mince de SrTiO₃ est complètement relaxé tandis que pour la deuxième, le film subit la déformation quadratique induite par le substrat. Dans les deux cas, nous avons vérifié que la maille de SrTiO₃ effectue bien une rotation de 45° autour de Si(001).

Les analyses XPS ont montré qu'une pression d'oxygène moléculaire de l'ordre de 10⁻⁷ Torr pendant la croissance était suffisante pour oxyder complètement les éléments métalliques Sr et Ti. Nous avons montré aussi, qu'après la réalisation de la couche tampon, l'interface était abrupte sans formation de silice à l'interface. Cependant, la croissance ultérieure de SrTiO₃ à plus haute température s'accompagne de la formation d'une phase amorphe de silicate à l'interface d'une épaisseur d'un nanomètre environ. Cette couche amorphe est due à des processus d'inter-diffusion à l'interface, et à de réactions interfaciales favorisées par l'élévation de température.

IV.5) Dépôt et Hétéroépitaxie de LaAlO₃ sur Si(001) *

IV.5.1) Objectifs

Dans le contexte d'un développement de filières alternatives en vue de réaliser des oxydes high- κ sur silicium, l'objectif initial de l'équipe était d'épitaxier LaAlO₃, soit directement sur silicium, soit en utilisant un oxyde tampon interfacial qui favoriserait son épitaxie.

Un gros effort a donc été mené pour étudier les conditions de dépôt et d'épitaxie de LaAlO₃, directement sur silicium pour suivre et notamment par XPS, les réactions interfaciales qui peuvent se produire.

L'épitaxie de LaAlO₃ directement sur Si ne s'étant pas révélée possible, dans un deuxième temps nous avons caractérisé les hétérostructures LaAlO₃/SrO/Si et LaAlO₃/SrTiO₃/Si dans le cadre du développement d'une stratégie d'ingénierie d'interface destinée à réussir la croissance épitaxiale de LaAlO₃.

L'essentiel de notre contribution dans ces travaux a donc été d'effectuer une analyse physico-chimique par XPS des différents systèmes LAO/Si, LAO/SrO/Si et LAO/STO/Si, obtenus avec différentes conditions de croissance.

IV.5.2) LaAlO₃ déposé directement sur Si(001)

La croissance a été réalisée par deux techniques i) au canon à électrons à partir d'une charge de LaAlO₃ et ii) en codéposition à l'aide de cellules d'effusion de La et Al sous atmosphère d'oxygène.

Nous ne présentons ici que les résultats concernant l'évaporation au canon à électrons. Cette dernière technique s'est en effet révélée être la plus appropriée pour les applications visées.

Les propriétés structurales et physicochimiques des couches ont été étudiées en fonction de deux paramètres essentiels.

- La température de dépôt
- La pression d'oxygène pendant le dépôt

Les conditions de dépôt ont été optimisées au cours des thèses de S. Gaillard et C. Merckling [66,115]. Il a été montré que l'évaporation de LaAlO₃ était congruente et que l'on pouvait ainsi préparer des couches minces stœchiométriques.

La procédure optimale est la suivante. Durant le dépôt des premières monocouches (jusqu'à 2 nm environ) il n'y a pas d'ajout d'oxygène afin de limiter l'oxydation du substrat de silicium. Lorsque l'épaisseur du film atteint 2 nm, l'oxygène est introduit durant le reste de la croissance pour minimiser le nombre de lacunes d'oxygène. La pression est alors stabilisée à $2 \cdot 10^{-6}$ Torr.

* Travaux menés en collaboration avec S. Gaillard, C. Merckling et G. Delhaye

IV.5.2.a) Influence de la température de dépôt sur les propriétés structurales et physicochimiques

Nous avons étudié l'influence de la température Tg sur la qualité de l'interface et de la couche déposée pour trois types d'échantillons de LAO préparés au canon à électrons, sans ajout d'oxygène supplémentaire. Pour l'échantillon (A) Tg = 100°C, pour l'échantillon (B) Tg = 500°, et pour l'échantillon (C) Tg = 750°C.

La figure IV.31 montre les diagrammes RHEED selon l'azimut [110] de Si. Au-dessous de 500°C la couche fine de LAO est amorphe. A 750°C, des raies de diffraction apparaissent indiquant que la couche devient partiellement cristalline (fonds très clairs, signe de la présence de phases amorphes dans la couche). Le désaccord de maille mesuré à partir de l'écartement des raies de diffraction principales donne des valeurs comprises entre +8 et +12 %.

La figure IV.32 présente les spectres XPS réalisés sur ces trois échantillons pour les niveaux de cœur Si2s, La4d_{3/2-5/2}, Al2p_{1/2-3/2}, La3d_{3/2-5/2} et O1s. Ces spectres sont mesurés à la normale à la surface et sont comparés avec les spectres de référence de LAO amorphe. L'interface pourrait en principe, être caractérisée à partir du pic Si2p si ce n'est que les composantes qui correspondraient à l'interface oxyde/Si se superposent avec le pic La4d, ce qui rend le spectre Si2p difficilement utilisable. Toutefois, il est possible en comparant le rapport d'intensité La4d_{5/2}/La4d_{3/2} obtenu avec celui d'une référence de LAO (pour laquelle ce rapport vaut 1,06) de détecter la présence de SiO₂ ou de silicates d'interface ^[163].

Pour être plus précis, nous avons donc exploité les spectres Si2s bien que moins bien résolus que Si2p.

La composition de la couche de LAO est mesurée à partir des pics Al2p et La3d_{5/2}. Le pic Al2p renseigne sur l'état d'oxydation des deux éléments métalliques Al et La car l'aluminium s'oxyde moins rapidement que le lanthane. Le "multiplet splitting" du pic La3d_{5/2} est sensible à son environnement d'oxygène ^[75] et peut donc révéler la présence de silicate. Le rapport d'intensité entre les deux pics du "multiplet splitting" de La3d_{5/2} pour une référence de LAO est de 1,34.

L'observation des spectres XPS de la figure IV.32 indique :

- La présence d'une faible composante Si2s vers les hautes énergies de liaison pour les 3 échantillons (A), (B) et (C). Pour (A) et (B), cette composante est située à 2 eV du pic Si2s du substrat. Comme l'échantillon (A) a été déposé à 100°C, la formation de silicates est quasi impossible, cette composante est donc attribuée aux atomes de silicium d'interface lié à deux Si du substrat et deux O de la couche (voir chapitre II). L'image TEM en coupe transverse (figure III.31.(c)) confirme qu'il n'y a pas eu formation de silicate ni de SiO₂. L'estimation de l'épaisseur est de l'ordre de 2 à 3 plans atomiques. Pour l'échantillon (C), cette composante est à 2,3 eV du pic du substrat. Elle est attribuée à des silicates de type La-Al-Si-O. L'intensité de cette composante est faible, ce qui nous permet d'affirmer que la couche de LAO n'est pas

totallement transformée en silicate comme cela avait été le cas pour SrO. Ces silicates sont en fait associés à des petites zones cristallines présentes dans la matrice amorphe [164]. Des analyses TEM (figure IV.31.(b)) ont permis de clarifier le comportement de ce système et de comprendre l'origine des diagrammes de diffraction vus en RHEED. Les silicates sont en majorité à base de lanthane.

- Le pic La4d et le pic de référence pour l'échantillon (A) et (B) ne présentent aucune différence. S'il y a une composante à l'interface, elle est très faible. Par contre, pour l'échantillon (C), on note un faible élargissement qui peut être attribué au silicate.
- Pour les 3 échantillons, le pic d'Al2p est identique au pic de référence : il n'y a pas de sous oxydes d'aluminium qui se manifesteraient par une composante vers les basses énergies de liaison. L'oxygène présent lors du dépôt de LAO est donc suffisant pour oxyder complètement les deux éléments La et Al.
- Le pic de La3d_{5/2} présente une petite différence par rapport au pic de référence. Cette différence peut être attribuée à une contamination de surface par du carbone (analyse ex-situ) mais aussi à la présence de silicate dans la couche comme dans le cas de l'échantillon (C).

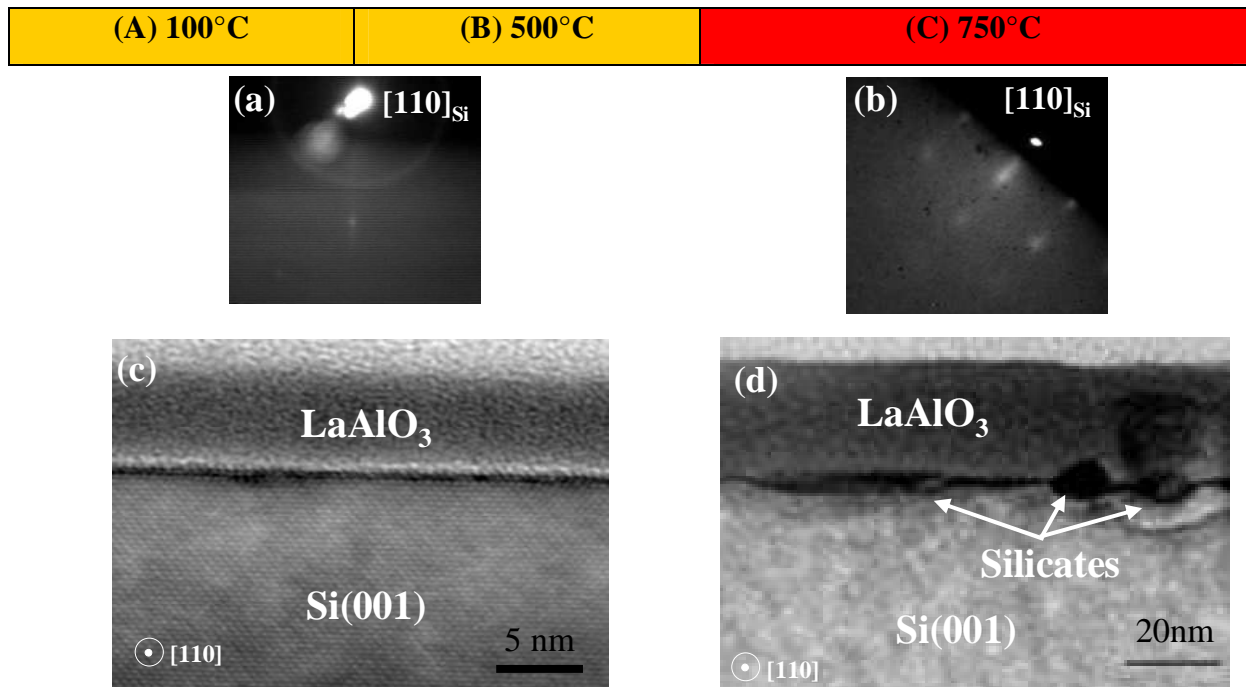


Figure IV.31 : Clichés RHEED pris selon l'azimut [110] du silicium et images TEM* en coupe transverse pour LAO déposé à basse et à haute température.

* TEM réalisées par L. Rapenne LMGP/INPG Grenoble

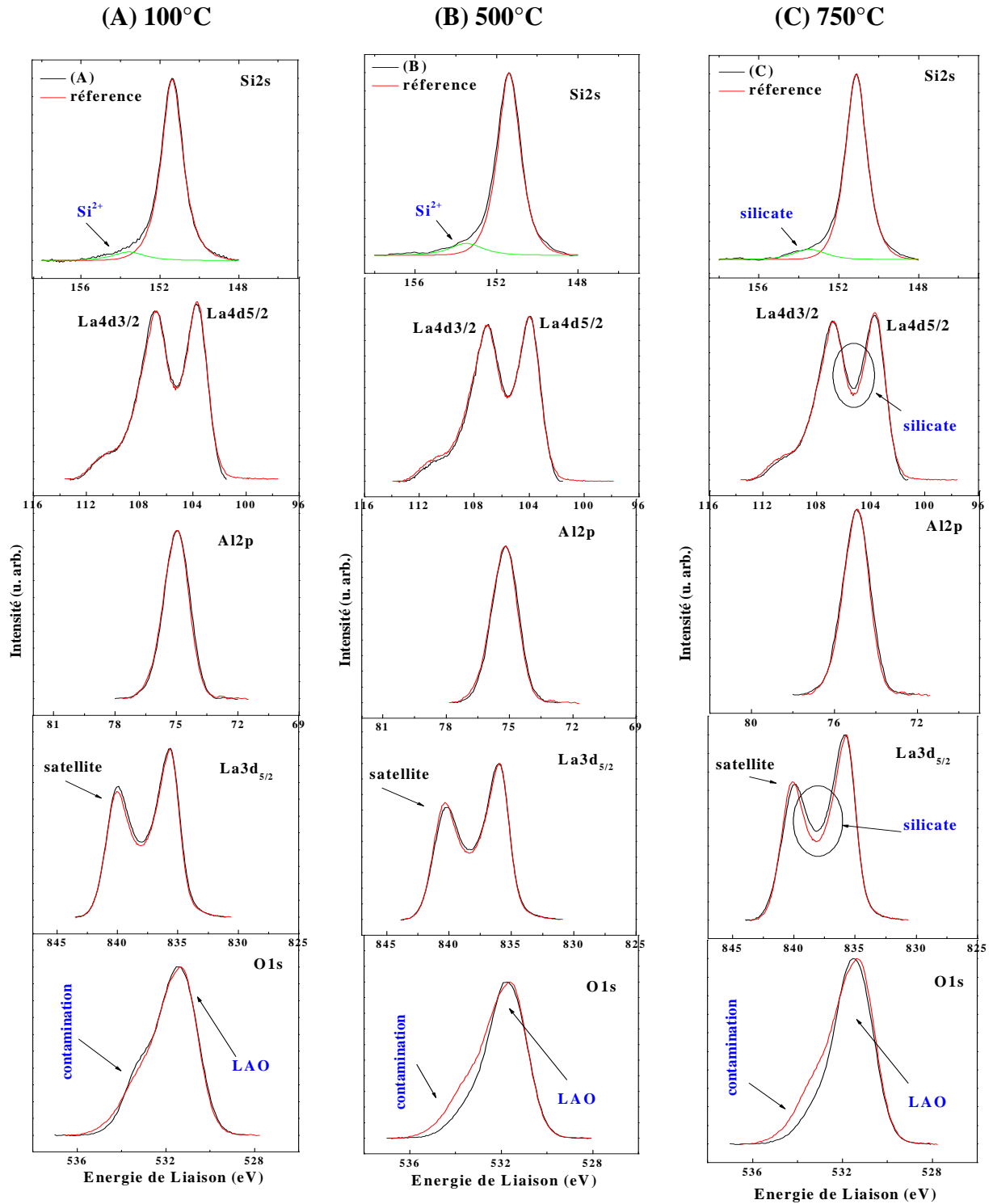


Figure IV.32 : Spectres XPS des niveaux de cœur $\text{Si}2s$, $\text{La}4d_{3/2-5/2}$, $\text{Al}2p_{1/2-3/2}$, $\text{La}3d_{5/2}$, $\text{O}1s$ réalisés sur les échantillons (A), (B) et (C) de $\text{LAO}/\text{Si}(001)$.

En résumé, pour des températures inférieures à 500°C sans ajout d'oxygène supplémentaire l'interface est abrupte sans formation de silicate ou de SiO_2 mais la couche est amorphe. A plus haute température, il y a des réactions interfaciales qui conduisent à la formation de silicates. Il n'y a donc pas de fenêtre cinétique et thermodynamique permettant d'épitaxier directement LaAlO_3 sur le silicium.

IV.5.3) Etude de l'épitaxie de LaAlO₃ sur Si(001) à l'aide d'une couche tampon de SrO*

IV.5.3.a) Contexte

Suite à l'impossibilité d'épitaxier LaAlO₃ directement sur silicium, il a été choisi de développer une approche d'ingénierie d'interface similaire à celle développée pour l'épitaxie de SrTiO₃ sur Si^[12,165] : La surface de silicium est passivée par une demi-monocouche de SrO préalablement à la croissance de LaAlO₃. Ce choix d'ingénierie d'interface avait été conforté par des travaux théoriques réalisés à l'IEMN par Pierre Boulenc et Isabelle Devos^[166], qui avaient montré que le système LaAlO₃ / ½ MC SrO / Si(001) était stable et présentait une interface cohérente avec le silicium.

IV.5.3.b) Conditions de croissance de LAO/SrO/Si(001)

Les différentes procédures de croissance de LAO sur ½ MC de SrO ont été détaillées dans le cadre de plusieurs thèses^[66,132,115] (S. Gaillard – 2005, G. Delhaye – 2006 et C. Merckling – 2007). En résumé, il s'agissait de faire des dépôts de LAO amorphes sur SrO/Si puis d'essayer de recristalliser ces dépôts sur le germe de SrO. Les difficultés rencontrées proviennent des limitations thermodynamiques de la combinaison LAO-SrO-Si. En effet, comme étudié dans le paragraphe (IV.3)^[167] la température de croissance de SrO sur Si doit être basse (50°C à 200°C) sinon il y a formation de silicates à l'interface SrO/Si(001). Par contre, la croissance de couches cristallines de LaAlO₃ de bonne qualité requiert des températures de croissance assez élevées, de l'ordre de 550°C-780°C.

Après optimisation par des analyses RHEED, les meilleurs résultats ont été obtenus avec la procédure suivante :

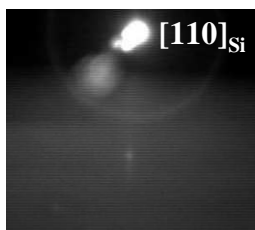
Après la passivation de la surface de Si(001) par ½ monocouche de SrO (paragraphe IV.3.2), un dépôt de LaAlO₃ d'épaisseur équivalente à 3 monocouches (~1,2 nm) est réalisé au canon à électrons à la température de 450°C. La couche de LaAlO₃ est alors quasi-amorphe. Une recristallisation est nécessaire pour retrouver une phase monocristalline du LaAlO₃. La figure IV.33 montre les diagrammes RHEED obtenus pour trois températures différentes de recristallisation.

A une température de recristallisation de 350°C, on n'observe aucun diagramme de diffraction, la couche reste majoritairement amorphe. A la température plus élevée de 650°C, un diagramme de taches caractéristique d'une structure monocristalline tridimensionnelle apparaît. Pour la température intermédiaire de 450°C, on a un diagramme de raies caractéristique d'une croissance monocristalline 2D. Cependant, ce diagramme est superposé à un fond continu associé à la présence de zones amorphes résiduelles. Cette présence est

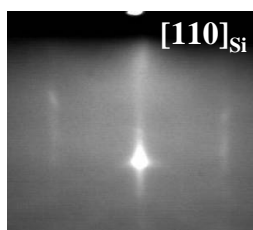
* Etudes faite en collaboration avec S. Gaillard, C. Merckling et G. Delhaye

confirmé par une vue plane de microscopie électronique (figure IV.34) qui montre effectivement la présence de petites cristallites de LaAlO₃ dans une matrice amorphe. Ces limitations thermodynamiques ont donc empêché l'obtention d'une couche monocristalline monodomaine de LaAlO₃ sur toute la surface du silicium.

Cliché RHEED à 350°C



Cliché RHEED à 450°C



Cliché RHEED à 650°C

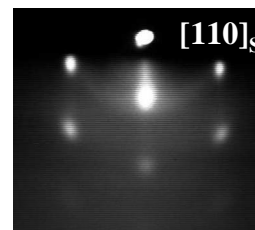


Figure IV.33 : Clichés RHEED pris selon l'azimut [110] du silicium à différentes températures de recristallisation.

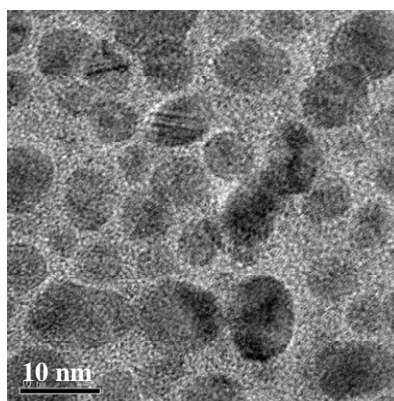


Figure IV.34 : Image TEM en vue plane d'une structure de LaAlO₃ / 1/2 MC SrO/Si(001). Analyse TEM par Rapenne et coll. au LMGP.

IV.5.3.c) Caractérisation physicochimique par XPS

Une étude par spectroscopie XPS a été menée pour caractériser les propriétés physicochimiques de la couche de LAO et de l'interface. La figure IV.35 présente les spectres XPS des niveaux de cœur Si2s, Sr3p_{3/2}, La4d_{3/2-5/2}, La3d_{5/2} pour les trois échantillons (A), (B) et (C) (tableau IV.10). Ces échantillons ont été préparés suivant la procédure décrite dans le paragraphe (IV.5.3.b) avec les températures suivantes : (A) 350°C, (B) 450°C et (C) 800°C. L'acquisition des spectres XPS a eu lieu à la normale à la surface. Ces spectres sont comparés à des spectres références mesurés respectivement sur un substrat propre de Si, sur une couche amorphe de LaAlO₃ et sur une couche de silicate de strontium formée par réaction à haute température à l'interface SrO/Si. Ces courbes montrent que :

- A la température de recuit la plus basse, soit 350°C, le pic XPS Si2s contient, en plus de la composante associée au substrat, une composante décalée à plus haute énergie de liaison, centrée sur 153,1 eV qui indique la présence d'un silicate. Ceci est confirmé par la superposition parfaite du spectre Sr3d_{5/2} de l'échantillon étudié et d'un silicate de référence. Une estimation des aires sous les pics du spectre Si2s permet d'estimer que l'épaisseur de ce silicate est de l'ordre de la monocouche soit ~ 5 Å. Il peut être associé à la transformation de la demi-monocouche de SrO à l'interface. Après dépôt de LaAlO₃ amorphe et recuit à 350°C, la couche tampon de SrO s'est transformée en silicate de strontium. Toutefois, cette couche semble avoir évité toute réaction entre le LaAlO₃ et le silicium. La différence entre les pics La4d, La3d_{5/2} et les pics de référence est due à la présence d'une composante à l'interface pour le premier et pour le second, à la formation de carbonate en raison du passage à l'air car la couche de LAO ne fait que 1,2 nm. Par contre, le pic d'Al2p ne présente aucune différence avec la référence : la couche de LAO est complètement oxydée.

- Un recuit à une température égale ou supérieure à 450°C permet la recristallisation partielle de LAO. Les spectres XPS présentent alors des changements notables. Le pic Si2s a toujours une petite composante décalée vers les hautes énergies de liaison associée à la présence de silicate. Mais l'épaisseur de silicate reste faible et donc l'interface reste relativement exempte de réactions interfaciales. D'autre part, dans le spectre XPS Sr3d_{5/2}, une partie reste centrée sur l'énergie de liaison de Sr dans un silicate, mais l'élargissement du pic et la déformation vers les basses énergies traduisent l'existence d'un environnement différent vraisemblablement associé à des sous oxydes de Sr. Le silicate de Sr n'a donc pas supporté le recuit et a perdu de l'oxygène. Enfin il n'y a pas de modification notable pour les pics La4d, La3d_{5/2} et Al2p.

- Après recristallisation à 800°C, le spectre XPS Si2s met en évidence uniquement une composante décalée associée à la formation d'un silicate, l'intensité relative de cette composante a notablement augmenté par rapport aux recuits à 350°C et 450°C. Par contre, le signal relatif au strontium n'est plus observé en raison de la diffusion du strontium à travers la couche de LaAlO₃ et de sa désorption en surface. Ce phénomène est en accord avec ce qui avait été observé lors de l'étude de SrO sur Si(001) (paragraphe IV.3.5.c) Le silicate formé serait donc plutôt un silicate de lanthane et d'aluminium. Ce résultat est confirmé par la petite différence observée sur les pics La4d et La3d par rapport aux spectres de référence. La situation est similaire à celle observée lors de l'étude de la croissance directe sur Si (paragraphe IV.3.5.c), ce qui semble normal puisque Sr désorbe à cette température.

(A) OX 339	
½ ML de Sr	
Température de croissance	550°C
LAO 1^{ère} séquence	
Température de dépôt	200°C
Pression d'O ₂	3.10 ⁻⁷ Torr
Epaisseur	2,5 MC – 1,2 nm
Recristallisation	
Température	350°C
Temps	30 min
Pression d'O ₂	-
RHEED	Amorphe

(B) OX 347	
½ ML de Sr	
Température de croissance	550°C
LAO 1^{ère} séquence	
Température de dépôt	375°C
Pression d'O ₂	5.10 ⁻⁸ Torr
Temps de croissance	2,5 MC
Recristallisation	
Température	450°C
Temps	60 min
Pression d'O ₂	-
LAO 2^{ème} séquence	
Température	450°C
Epaisseur	2,5 MC
Pression d'O ₂	5.10 ⁻⁸ Torr
Recristallisation	
Température	450°C
Temps de croissance	180 min
Epaisseur	14 MC
Pression d'O ₂	-
LAO 3^{ème} séquence	
Température	450°C
Epaisseur	5 MC
Pression d'O ₂	5.10 ⁻⁸ Torr
Recristallisation	
Température	450°C
Temps	12 h
Pression d'O ₂	-
RHEED	Cristallin

(C) OX 334	
½ ML de Sr	
Température de croissance	550°C
LAO 1^{ère} séquence	
Température de dépôt	200°C
Pression d'O ₂	5.10 ⁻⁸ Torr
Epaisseur	2,5 nm
Recristallisation	
Température	800°C
Temps	4 min
Pression d'O ₂	-
RHEED	Cristallin rugueux Désaccordé (silicates)

Tableau IV.10 : Conditions de préparation des l'hétérostructures LAO/SrO/Si(001) pour différentes températures de recristallisation.

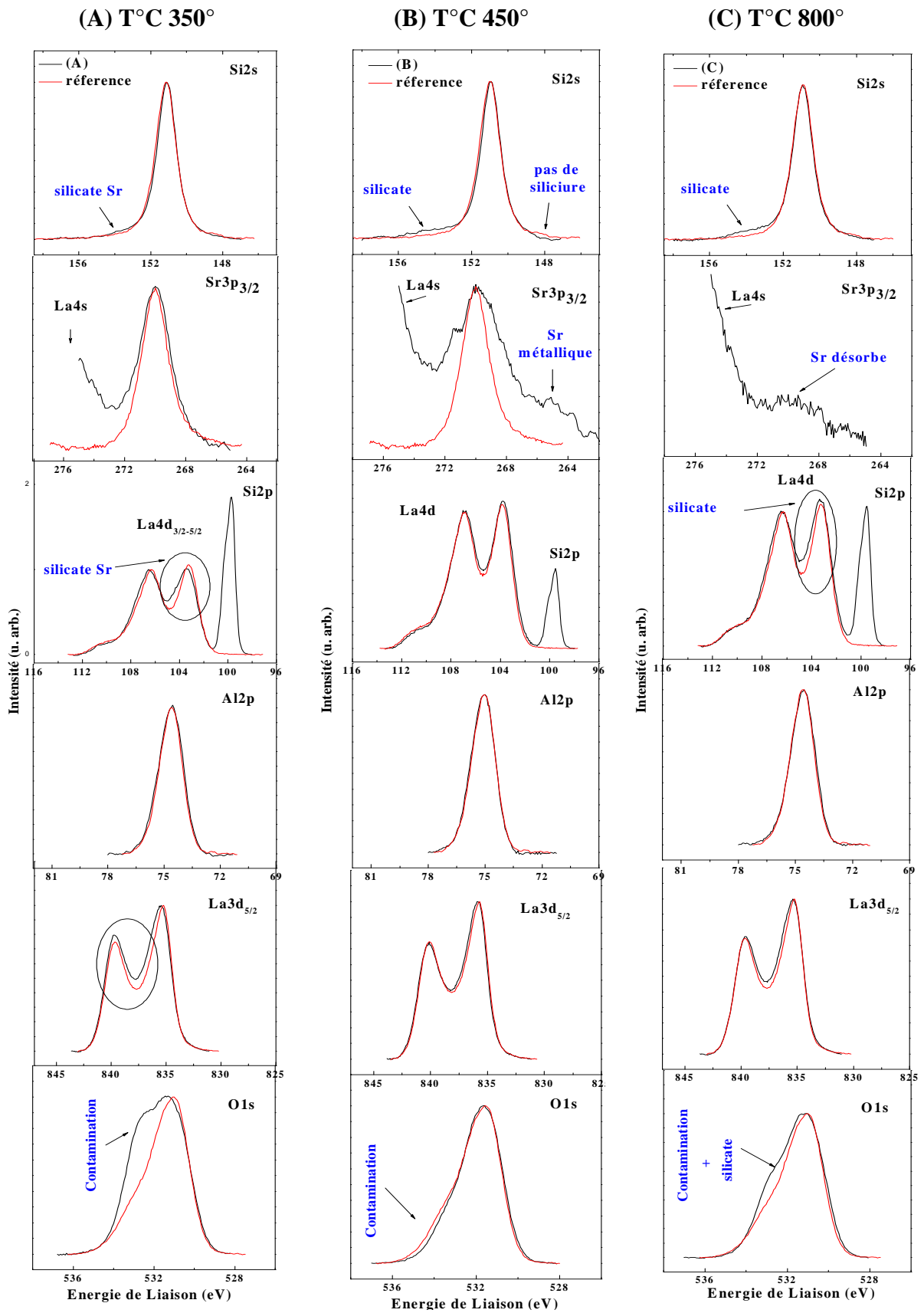


Figure IV.35 : Spectres XPS des niveaux de cœur $\text{Si}2s$, $\text{Sr}3p_{3/2}$, $\text{La}4d_{3/2-5/2}$, $\text{Al}2p_{1/2-3/2}$, $\text{La}3d_{5/2}$, $\text{O}1s$ réalisés sur les échantillons (A), (B) et (C) de $\text{LaO/SrO/Si}(001)$.

IV.5.4) Etude de la croissance épitaxiale de LaAlO₃ sur Si réalisée à l'aide d'une couche tampon de SrTiO₃*

La couche tampon interfaciale de SrO s'étant révélée instable aux températures nécessaires pour faire croître LaAlO₃ monocristallin, nous avons alors exploré la possibilité d'épitaxier LaAlO₃ sur une couche tampon de SrTiO₃ a priori plus stable que SrO. Nous rappelons que le désaccord de maille entre STO et Si(001) est de +1,7% avec une maille de STO tournée de 45° par rapport à celle de Si. Par contre entre LAO et STO le désaccord est de - 2,7% à température ambiante. La couche de LAO reste pseudomorphique sur STO pour des épaisseurs inférieures à 10 monocouches^[127,124].

IV.5.4.a) Condition de croissance de LAO/STO/Si(001)

La croissance de STO a été réalisée par l'intermédiaire d'une couche recristallisée (type I) comme décrit dans le paragraphe IV.4.2. Ensuite, la croissance de LAO a été faite à une température de 750°C sous une pression d'oxygène moléculaire de 2.10⁻⁶ Torr. La figure IV.36 montre l'évolution du diagramme RHEED et les oscillations de la tache spéculaire durant les différentes phases de la croissance.

Avant le dépôt de LaAlO₃, le diagramme des raies de diffractions est intense et caractéristique d'une couche monocristalline de SrTiO₃ bidimensionnelle (paragraphe IV.4.2). Ce diagramme de raies persiste pendant la croissance de LaAlO₃. A la fin de la croissance, les diagrammes de diffraction RHEED présentent des lignes de diffraction intenses sur un fond sombre (figure IV.36.(f)). On note simplement l'apparition de légères surintensités suivant l'azimut [110] du Si indiquant une augmentation progressive de la rugosité du front de croissance.

Il est donc possible de reprendre la croissance monocristalline de LaAlO₃ bidimensionnelle sur une couche tampon de SrTiO₃. Cette croissance 2D est confirmée par les oscillations RHEED (figure IV.36.(g)) observées au cours de la croissance de LaAlO₃. Sachant qu'une oscillation correspond à la croissance d'une monocouche de LaAlO₃, 14 monocouches de LaAlO₃ sur SrTiO₃/Si(001) ont été épitaxiées.

* Travaux menés en collaboration avec C. Merckling et G. Delhayé

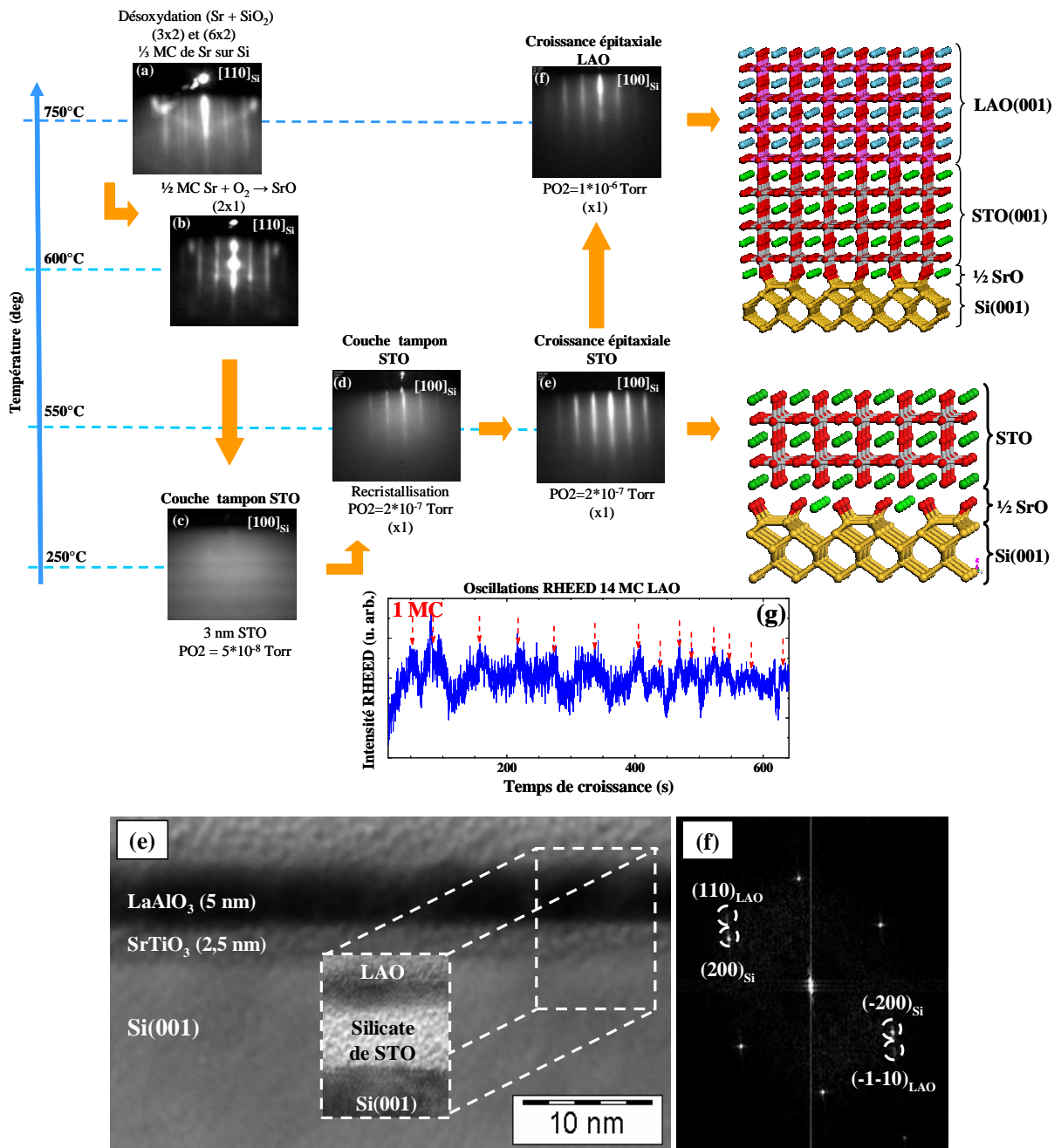


Figure IV.36 : Historique des croissances de LAO sur STO sur Si(001) avec suivi par RHEED (a) désoxydation à l'aide de Sr (b) complétion de la 1/2 MC (c) après dépôt de 3 nm = 7,5 MC de STO couche tampon à 250°C, (d) après recristallisation à 550°C, (e) après la croissance épitaxiale de STO sur la couche (f) après la croissance de 14 MC de LAO et (g) évolution de l'intensité RHEED en fonction du temps de dépôt pour 14 MC de LAO.

IV.5.4.b) Caractérisation XPS

Une étude XPS a été menée sur les deux types d'échantillons de LAO/STO/Si(001) présentés dans le tableau IV.11 et préparés suivant la procédure décrite dans le paragraphe

IV.5.4.a. La différence entre les deux échantillons est principalement liée à l'épaisseur de la couche tampon de SrTiO₃. 2,5 MC pour (A) et 7 MC pour (B).

La figure IV.37 présente les spectres XPS des niveaux de cœur Si2s, Sr3p_{3/2-5/2}, Ti2p_{1/2-3/2}, Al2p, La4d_{3/2-5/2}, La3d_{5/2} pour les deux échantillons (A) et (B). L'acquisition des spectres a eu lieu à la normale à la surface. Ces spectres sont comparés à des références mesurées respectivement sur un substrat propre de Si, sur une couche amorphe de LaAlO₃ et sur un substrat de SrTiO₃. Les principaux résultats sont les suivants :

- Sur le spectre Si2s de l'échantillon (A), on note la présence d'une composante associée à la présence de silicate (pic centré à ~153,5eV). Les spectres Sr3p et Ti2p sont aussi très différents des spectres de référence : la déformation des pics et leur élargissement vers les basses énergies de liaison traduisent l'apparition de nouvelles composantes associées à la présence de sous oxydes de Sr et de Ti. La composante Al2p se superpose à celle de la référence, avec cependant un léger décalage vers les basses énergies de liaison qui indiquerait un environnement d'Al différent de celui qu'il a dans LAO. Le pic La3d_{5/2} présente aussi une déformation. Des analyses TEM (figure IV.36.(e)) en coupe transverse réalisées sur cet échantillon ont confirmé la présence d'une interface amorphe composée de silicates sur une épaisseur de $2,5 \pm 0,4$ nm, ce qui correspond à l'épaisseur de la couche tampon de STO ^[164]. Le cliché de diffraction électronique (figure IV.36.(f)) associé a montré que la distance entre les plans (110) du LaAlO₃ épitaxié vaut 2,75 Å, alors que la distance devrait être égale à 2,68 Å. L'ensemble de ces résultats montre que la croissance de LaAlO₃ à haute température a entraîné des réactions chimiques à l'interface, conduisant à la formation de silicates. Une estimation des aires sous les pics par XPS et TEM confirme que la totalité de la couche de STO a été transformée en silicate. L'intégrité de la couche LaAlO₃ semble plutôt bien préservée bien que la déformation du pic Al2p à basse énergie et la distance interplanaire mesurée par TEM indique une diffusion de Sr et Ti dans cette couche qui fait augmenter le volume de LAO.
- Pour voir si une quantité plus importante de SrTiO₃ pouvait mieux protéger l'interface, une autre structure (échantillon (B) – tableau IV.11) avec une épaisseur de SrTiO₃ augmentée à 7 MC a été réalisée sous une couche de LAO avec une épaisseur de 7 MC. Le signal Si2s relatif au substrat présente toujours la composante associée aux silicates. Par contre, les pics XPS Sr3p et Ti2p sont semblables à ceux des références : il n'y a pas eu perte de l'oxygène dans la couche de STO probablement en raison de la courte durée d'exposition à haute température. Le spectre XPS Al2p ne présente plus aucune déformation à basse énergie, ce qui semble indiquer une meilleure conservation de l'intégrité de la couche épitaxiée de LaAlO₃.

(A) OX 569	
½ ML de Sr	
Température de croissance	550°C
STO (tampon)	
Température de dépôt	300°C
Pression d'O ₂	8.10 ⁻⁸ Torr
Temps de croissance	3 min
Epaisseur	3 nm = 7,5 MC
Recristallisation	
Température	550°C
Temps	7 min
Pression d'O ₂	7.10 ⁻⁷ Torr
Croissance épitaxiale (STO)	
Température	550°C
Epaisseur	2,5 MC
Pression d'O ₂	7.10 ⁻⁷ Torr
Croissance épitaxiale (LAO)	
Température	750°C
Temps de croissance	32 min
Epaisseur	14 MC
Pression d'O ₂	1.10 ⁻⁶ Torr

(B) OX 567	
½ ML de Sr	
Température de croissance	550°C
STO (tampon)	
Température de dépôt	300°C
Pression d'O ₂	8.10 ⁻⁸ Torr
Temps de croissance	3 min
Epaisseur	3 nm = 7,5 MC
Recristallisation	
Température	550°C
Temps	7 min
Pression d'O ₂	7.10 ⁻⁷ Torr
Croissance épitaxiale (STO)	
Température	550°C
Epaisseur	7 MC
Pression d'O ₂	7.10 ⁻⁷ Torr
Croissance épitaxiale (LAO)	
Température	750°C
Temps de croissance	14 min
Epaisseur	7 MC
Pression d'O ₂	1.10 ⁻⁶ Torr

Tableau IV.11 : Conditions de croissance des deux échantillons LAO/STO/Si(001) analysés par XPS.

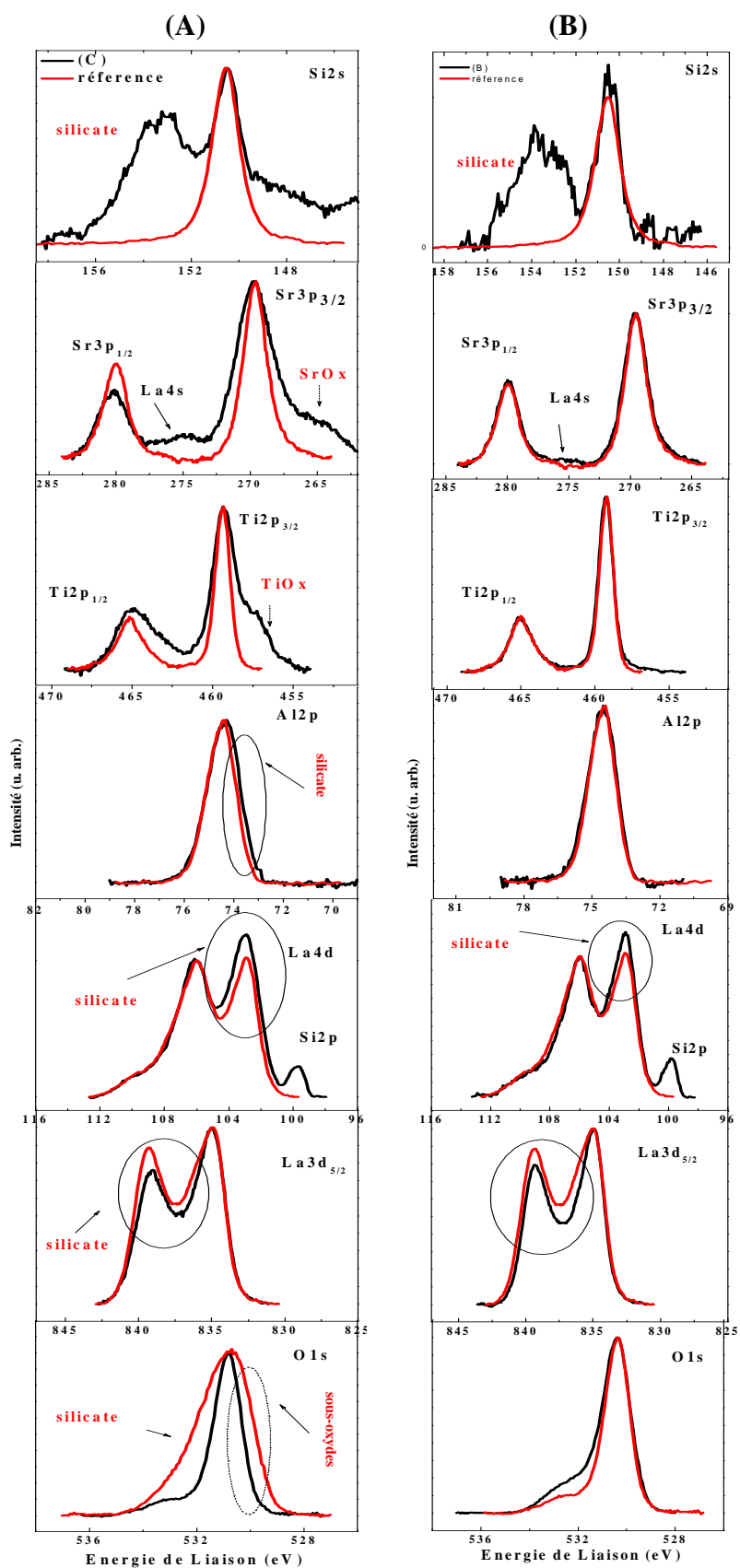


Figure IV.37 : Spectres XPS des niveaux de cœur Si2s, Sr3p_{1/2-3/2}, Ti2p_{1/2-3/2}, Al2p_{1/2-3/2}, La4d_{3/2-5/2}, La3d_{5/2}, O1s réalisés sur les échantillons (A) et (B) de LAO/STO/Si(001).

IV.5.5) Bilan

Des couches monocristallines de LAO sur Si(001) ont pu être obtenues en utilisant une couche tampon de $SrTiO_3$, mais toujours accompagnées par la formation d'une couche relativement épaisse de silicates à l'interface avec le silicium. Cette approche n'est donc pas adaptée pour la réalisation d'oxydes de grille pour la technologie CMOS qui requiert des interfaces abruptes. D'autre part, les interfaces à base de $SrTiO_3$ ne sont pas suffisamment stables pour maintenir l'intégrité des hétérostructures lors des phases de recuit à haute température (1000°C).

Chapitre V : Hétérostructures à base de Gd_2O_3 et Al_2O_3 : vers des interfaces oxyde/silicium abruptes

I.1) Introduction	139
I.2) Elaboration et chimie d'interface de Gd_2O_3/Si et Al_2O_3/Si	139
I.2.1) Hétéroépitaxie de Gd_2O_3 sur Si(111) et Si(001)	139
I.2.1.a) Rappels cristallographiques	139
I.2.1.b) Croissance épitaxiale de Gd_2O_3 sur Si *	140
I.2.1.b.i) Croissance sur un substrat Si(111)	140
I.2.1.b.ii) Croissance sur un substrat de Si(001)	142
I.2.1.c) Etude physico-chimique par XPS de l'interface Gd_2O_3/Si	143
I.2.1.d) Conclusion	146
I.2.2) Hétéroépitaxie d' Al_2O_3 sur Si(111) et Si(100)	147
I.2.2.a) Rappels cristallographiques	147
I.2.2.b) Croissance épitaxiale d' Al_2O_3 sur silicium *	148
I.2.2.b.i) Croissance sur un substrat Si(111)	149
I.2.2.c) Croissance sur un substrat de Si(001)	152
I.2.2.d) Caractérisation XPS de la couche épitaxiée et de l'interface	154
I.2.2.e) Conclusion	157
I.3) Vers des interfaces oxyde/Si stables exploitant une couche tampon de $\gamma-Al_2O_3^*$	158
I.3.1) Stratégie « amorphe » : $LaAlO_3/\gamma-Al_2O_3/Si$	158
I.3.2) Stratégie « cristalline » $Gd_2O_3/(\times 5)\gamma-Al_2O_3/Si$	160
I.4) Etude par XPD des propriétés structurales des couches fines épitaxiées de Gd_2O_3 et Al_2O_3	162
I.4.1) Introduction	162
I.4.2) Etude structurale par XPD de Gd_2O_3 épitaxié sur Si(111) et Si(001)	162
I.4.2.a) $Gd_2O_3/Si(111)$	162
I.4.2.a.i) Courbes polaires d'une couche épaisse de $Gd_2O_3/Si(111)$	162
I.4.2.a.ii) Courbes azimutales d'une couche épaisse de $Gd_2O_3/Si(111)$	165
I.4.2.a.iii) Courbes azimutales d'une couche fine de $Gd_2O_3/Si(111)$	168
I.4.2.b) $Gd_2O_3/Si(001)$	169
I.4.2.b.i) Courbes polaires et azimutales d'une couche épaisse de $Gd_2O_3/Si(001)$	169
I.4.2.c) Discussion	173
I.4.3) Etude structurale par XPD de $\gamma-Al_2O_3$ épitaxié sur Si(111) et Si(001)	175
I.4.3.a) $Al_2O_3/Si(111)$	175
I.4.3.a.i) Courbes polaires d'une couche épaisse d' $\gamma-Al_2O_3$ épitaxié sur Si(111)	175
I.4.3.a.ii) Courbes azimutales d'une couche épaisse d' $\gamma-Al_2O_3/Si(111)$	179
I.4.3.b) $\gamma-Al_2O_3/Si(001)$	182
I.4.3.b.i) Courbes polaires et azimutales d'une couche épaisse d' $Al_2O_3/Si(001)$.	183
I.4.3.b.ii) Courbes azimutales d'une couche fine de 1 nm d' $Al_2O_3/Si(001)$	184
I.4.4) Conclusion	185

V.1) Introduction

Nous consacrons ce chapitre à la croissance et aux propriétés des oxydes binaires Gd_2O_3 et Al_2O_3 épitaxiés sur Si. Le premier système est intéressant pour les applications CMOS et le second comme couche tampon pour éviter les réactions d'interface oxyde/silicium.

Dans une première partie, nous étudierons l'influence de l'orientation du substrat ((111), (001)) sur les modes de croissance de Gd_2O_3 et Al_2O_3 ainsi que la stabilité de leurs interfaces avec le silicium.

Dans une deuxième partie, nous montrerons comment l'alumine peut être utilisée comme couche tampon interfaciale lors du dépôt d'oxydes « high- κ », amorphes comme $LaAlO_3$ ou cristallins comme Gd_2O_3 cela afin d'éviter les réactions à l'interface oxyde/Si.

Enfin, dans une dernière partie, nous allons explorer les potentialités de l'XPD pour caractériser des oxydes ayant des structures aussi complexes que Gd_2O_3 et $\gamma-Al_2O_3$. Nous montrerons que l'XPD, en complément du RHEED, du TEM et du RX, est un outil très puissant pour préciser les orientations des couches fines épitaxiées sur le silicium.

V.2) Elaboration et chimie d'interface de Gd_2O_3/Si et Al_2O_3/Si

V.2.1) Hétéroépitaxie de Gd_2O_3 sur Si(111) et Si(001)

V.2.1.a) Rappels cristallographiques

L'oxyde de gadolinium (Gd_2O_3) est un oxyde binaire appartenant à la famille des oxydes de terre-rare (ou lanthanides) avec un paramètre de maille $a_{Gd_2O_3} = 10,814 \text{ \AA}$ [168]. Malgré le grand désaccord de maille apparent avec le silicium (-50 % dans le cas d'une relation d'épitaxie cube sur cube), il existe une relation d'épitaxie indirecte entre le Gd_2O_3 et le Si en superposant une cellule unitaire de Gd_2O_3 pour deux cellules unitaires de Si conduisant à un faible désaccord de maille de 0,425 %. Cela en fait un candidat intéressant pour la croissance épitaxiale sur Si. La maille de Gd_2O_3 contient des lacunes d'oxygène réparties dans le réseau. Si on ne tient pas compte de ces lacunes, la structure est de type « Fluorite » (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$) avec un paramètre de maille « Fluorite » $a'_{Gd_2O_3} = 5,407 \text{ \AA}$ représentée sur la figure V.1. C'est la présence des lacunes d'oxygène qui conduit au doublement de la maille. La croissance épitaxiale d'oxydes binaires de terre-rare (Gd_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Y_2O_3) sur substrats semi-conducteurs (Si [169][170][51] [171][172], Ge [173] et GaAs [174]) à déjà été étudiée. Ces oxydes donnent lieu lors de leur croissance sur des surfaces (001) à la présence de deux domaines orthogonaux orientés (110). L'origine de cette croissance bidomaine est la rotation de 90° de l'orientation des liaisons libres pour deux terrasses

séparées par une marche sur un substrat de silicium (100). Ces deux orientations donnent lieu aussi à deux organisations des dimères de surface ^[50].

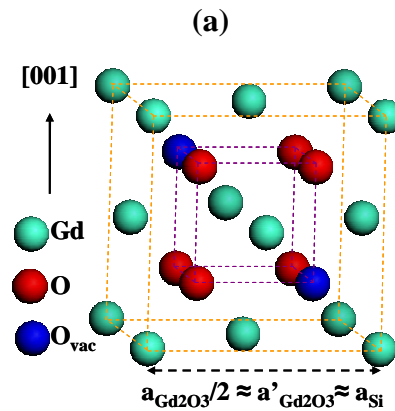


Figure V.1 : (a) Maille « réduite » de la structure cubique Gd_2O_3

V.2.1.b) Croissance épitaxiale de Gd_2O_3 sur Si *

Les mêmes conditions de croissance ont été utilisées pour la croissance de Gd_2O_3 sur Si(111) et Si(001). Les substrats de silicium ont été préparés selon la procédure décrite dans le chapitre IV paragraphe IV.2. Les films minces de Gd_2O_3 ont été faits par évaporation au canon à électrons, à partir d'une charge composée de monocristaux de Gd_2O_3 , sous une pression d'oxygène moléculaire. Les films de Gd_2O_3 sont monocristallins dans une gamme de températures comprise entre 550°C et 750°C sur Si(111) et 650°C et 750°C sur Si(001). La température optimale de croissance est autour de 700°C. Il est nécessaire d'introduire pendant l'évaporation une surpression d'oxygène de l'ordre de 1.10^{-7} Torr.

V.2.1.b.i) Croissance sur un substrat Si(111)

La figure V.2 montre le diagramme RHEED suivant l'azimut [11-2] de Si(111) avant la croissance - typique d'une surface reconstruite (7×7) - et après la croissance d'un film mince de 12 nm de Gd_2O_3 . Le diagramme RHEED de la surface de Gd_2O_3 présente une reconstruction ($\times 4$) dans la direction [11-2] avec des raies de diffraction très intenses attestant d'une bonne qualité cristalline de la couche épitaxiée. Ce diagramme de diffraction RHEED de la couche de Gd_2O_3 présente une symétrie d'ordre 6. D'après le RHEED, la couche de Gd_2O_3 est donc orientée (111) comme le substrat. Il n'a pas été observé d'oscillations de la tache spéculaire durant la croissance.

* Les couches de Gd_2O_3 ont été préparées par G. Saint Girons et C. Merckling

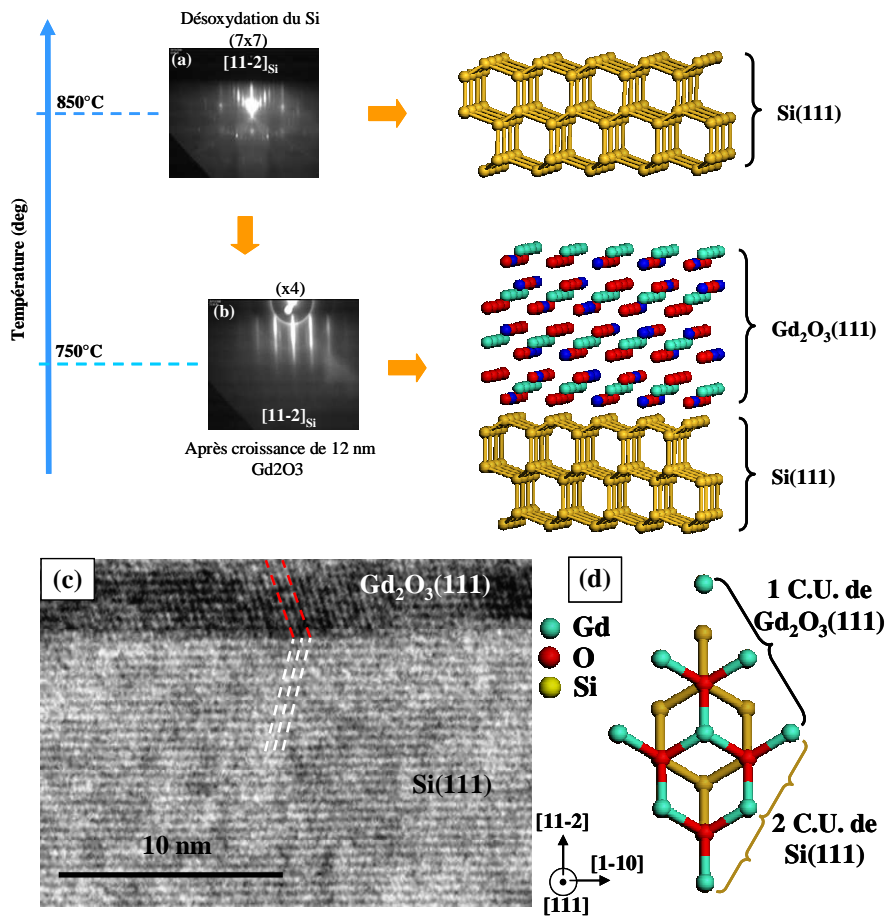


Figure V.2 : Clichés de diffraction RHEED suivant l'azimut $[11-2]$ Si (a) reconstruction (7×7) après désoxydation et (b) après croissance de 12 nm de Gd_2O_3 , reconstruction $(\times 4)$, (c) image TEM* en coupe transverse de l'hétérostructure $Gd_2O_3(111)/Si(111)$, (d) illustration de la relation d'épitaxie indirecte de la maille de $Gd_2O_3(111)$ en « un-pour-deux » sur $Si(111)$.

L'image TEM en coupe transverse (figure V.2.(c)) confirme la très bonne qualité cristalline du film de Gd_2O_3 : on distingue très clairement les plans atomiques (111) de l'oxyde sur le cliché. Les plans (111) de Gd_2O_3 sont alignés avec les plans (111) du substrat de silicium. La relation d'épitaxie entre le Gd_2O_3 et le Si est définie par $[-110]Gd_2O_3(111)//[1-10]Si(111)$ avec la superposition d'une cellule unitaire (C.U.) de Gd_2O_3 et de deux cellules unitaires de Si (figure V.2.(d)). On remarque que la relation d'épitaxie dans le plan est de type $[-110]Gd_2O_3//[1-10]Si$, ce qui conduit à une orientation « miroir » des plans (111) de l'oxyde par rapport aux plans (111) du Si comme illustré sur la figure V.2.(c). L'interface Gd_2O_3/Si est abrupte à l'échelle atomique et continue, aucune présence de silicates ni de SiO_2 n'est détectée.

* L'image TEM a été réalisée par L. Largeau & G. Patriarche (LPN)

V.2.1.b.ii) Croissance sur un substrat de Si(001)

Sur silicium (001), la croissance de Gd_2O_3 est plus complexe que sur Si(111), la figure V.3 montre les clichés RHEED suivant l'azimut [110] de Si(001) avant la croissance (figure V.3.(a)), et après la croissance de 7 nm de Gd_2O_3 (figure V.3.(b)). Ces diagrammes RHEED montrent que la reconstruction (2×1) initiale de Si(001) disparaît après la croissance de 1 nm de Gd_2O_3 pour faire apparaître des « doubles taches » de diffraction de chaque côté de la raie centrale (0,0), taches notées (i) et (ii). La présence de ces « doubles taches » est le fait de la présence de deux domaines de $Gd_2O_3(110)$ correspondant aux deux façons de disposer les plans (110) du Gd_2O_3 sur Si(001) comme illustré en figure V.3. Le spot (i) correspond à la diffraction des plans (110) Gd_2O_3 relatif au domaine 1:1 (figure V.3) et le spot (ii) correspond à la diffraction des plans (110) Gd_2O_3 du domaine 3:2 (figure V.3).

Des analyses de diffraction X ont été réalisées sur deux échantillons de 7 nm et 16 nm de $Gd_2O_3/Si(001)$ (figure V.3. (c).(d)).

Un spectre de diffraction X θ - 2θ réalisé sur 16 nm $Gd_2O_3/Si(00)$ est présenté sur la figure V.3.(c). Les pics centrés à $2\theta = 32,97^\circ$ et $2\theta = 69,14^\circ$ correspondent respectivement aux réflexions 002 et 004 du substrat de Si(001). Sur le spectre, on observe un pic large centré à $2\theta = 47,45^\circ$ attribué à la diffraction des plans (440) du film épitaxié de Gd_2O_3 . Cette première analyse confirme que l'oxyde est un monocristal et qu'il croît en alignant ses plans (110) parallèlement aux plans (001) de la surface de silicium. Du spectre de diffraction θ - 2θ , on peut remonter à la valeur du paramètre de maille hors du plan de la couche de Gd_2O_3 estimée à $a^\perp_{Gd_2O_3} = 10,84 \pm 0,01 \text{ \AA}$.

Des analyses X ont également été menées au synchrotron avec l'aide de V. Favre-Nicolin sur la ligne BM32. La figure V.3.(d) montre un spectre de diffraction dans le plan suivant la direction [110] du Si(001) réalisé sur 7 nm de $Gd_2O_3/Si(001)$. Centré à $h = 2$, on trouve un pic très intense dû à la composante (220) du Si. On observe également un large pic centré à $h = 1,37$: il correspond à la diffraction des plans (400) de la couche de Gd_2O_3 . On obtient donc une relation d'épitaxie pour le Gd_2O_3 sur Si(001) définie par $[100]Gd_2O_3(110)//[110]Si(001)$. La réflexion (440) de Gd_2O_3 se trouve dans le pied du pic (220) de Si à $h = 1,99$, ce qui donne la relation $[110]Gd_2O_3(110)//[110]Si(001)$. Les relations d'épitaxie des deux domaines de Gd_2O_3 avec le Si(100) sont donc $[110]Gd_2O_3(110)//[110]Si(001)$ (domaine $\Delta 1$), et $[100]Gd_2O_3(110)//[110]Si(001)$ (domaine $\Delta 2$).

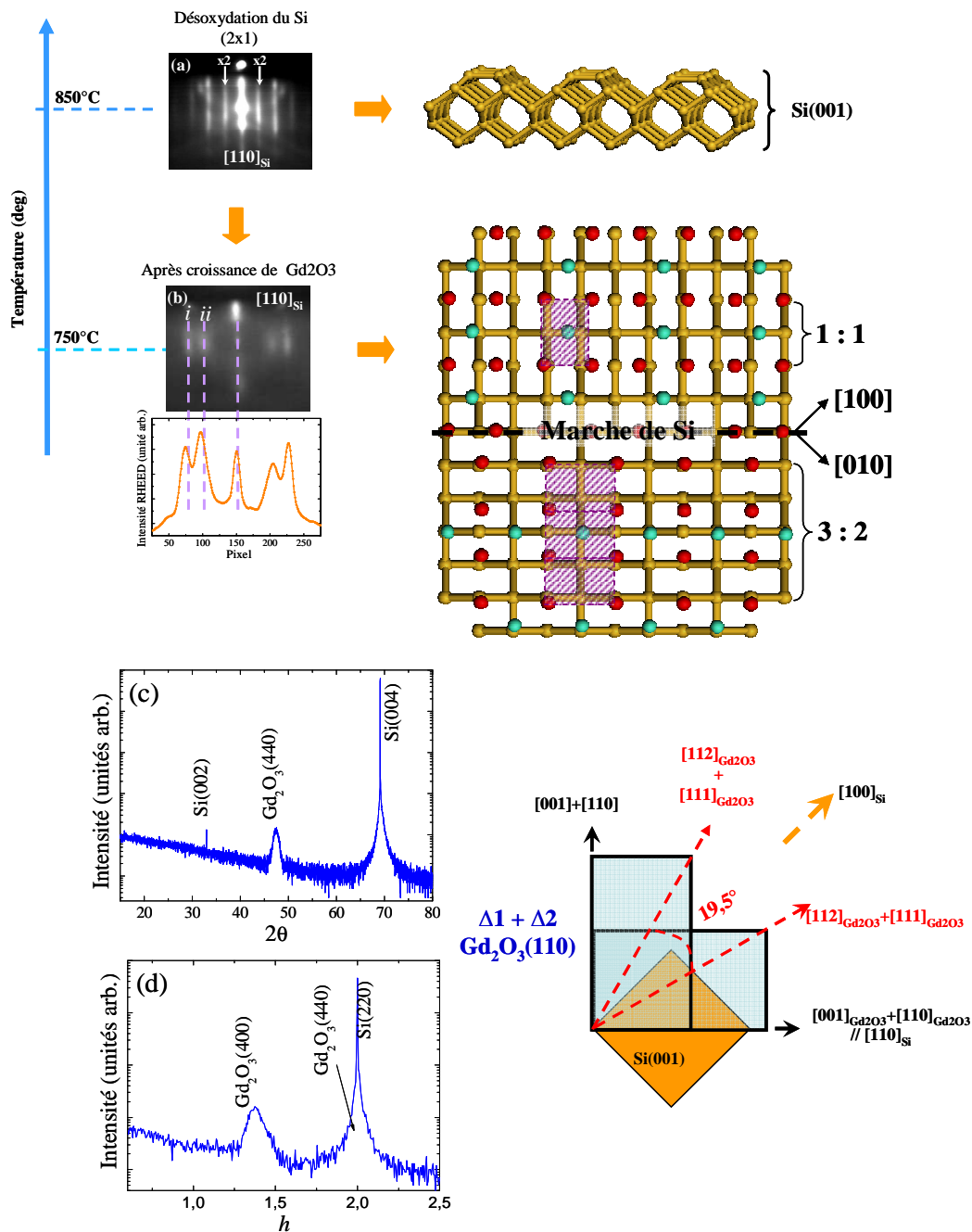


Figure V.3 : Clichés de diffraction RHEED suivant l'azimut $[110]_{Si}$ (a) reconstruction (2×1) après désoxydation et (b) après croissance de 12 nm de Gd_2O_3 reconstruction $(\times 4)$, (c) scan θ - 2θ à la normale de l'échantillon de $Gd_2O_3/Si(001)$ et (d) spectre de diffraction X dans le plan suivant la direction $[110]$ du silicium, indiquant la formation d'un bidomaine tridimensionnel lors de la croissance de $Gd_2O_3(110)$ sur $Si(001)$

V.2.1.c) Etude physico-chimique par XPS de l'interface Gd_2O_3/Si

Ces travaux ayant été effectués en fin de thèse, nous n'avons pas eu la possibilité de mener une étude approfondie sur les interfaces Gd_2O_3/Si . Nous ne présentons ici que quelques résultats préliminaires que nous comparerons à la littérature.

Pour $Gd_2O_3/Si(001)$, la nature physico-chimique de la couche épitaxiée de Gd_2O_3 et de son interface avec le silicium a été étudiée par XPS pour des couches de 12 nm et de 7 nm d'épaisseur avec un angle de détection normal à la surface. Tous les pics sont normalisés à leur maximum d'intensité dans les figures V.4 et 5. Pour $Gd_2O_3/Si(111)$, nous n'avons pas fait d'analyses XPS sur des couches fines pour déterminer les types des réactions qui pourraient se produire à l'interface. Nous ne disposons que de l'image TEM dans la figure V.2.(c) qui montre une interface abrupte.

Le spectre général de la figure V.4 mesuré sur une fenêtre d'énergie de 1200 eV, montre que le film épitaxié de $Gd_2O_3/Si(001)$ est exempt de contamination. L'encart de la figure V.4 montre la zone d'énergie de liaison entre 40 eV et 300 eV qui correspond aux niveaux de cœur $Gd4d_{3/2-5/2}$ et $Gd4p$. La figure V.5 présente les niveaux de cœur $Si2p$, $Si2s$, $Gd4d$, $O1s$ et $C1s$. Toutes les positions en énergie de liaison des pics de photoélectrons et leurs sections efficaces sont présentées dans le tableau V.1.

Les principales informations qui peuvent être extraites de ces spectres sont les suivantes :

- Dans le spectre $Si2p$, on note la présence d'une composante à 102,2 eV ayant une énergie de liaison intermédiaire entre celle de SiO_2 et celle du substrat (figure V.5.(a)). Cette composante est associée à la formation d'une couche de silicate interfacial dont l'épaisseur est estimée à 1 nm. Pour les mêmes conditions de croissance ($T^\circ = 700^\circ C$ et $P_{O_2} = 1.10^{-7}$ Torr), le TEM montre que l'interface $Gd_2O_3 / Si(111)$ est abrupte (figure V.2.(c)). Ces observations montrent clairement que le Gd_2O_3 est plus stable sur silicium que le SrO et $SrTiO_3$ dans la gamme de température ($550^\circ C - 750^\circ$). De plus, il semble que l'interface $Gd_2O_3 / Si(111)$ soit plus robuste que $Gd_2O_3 / Si(001)$. En fait les travaux du groupe d'Osten à Hannover ont montré que pour $Gd_2O_3/Si(001)$, il était possible d'obtenir des interfaces abruptes en choisissant un bon compromis température de croissance/pression d'oxygène, autour de $T \sim 600^\circ c$ et $P_{O_2} \sim 5.10^{-7}$ Torr. Cela indique que la pression d'oxygène durant les premières étapes de la croissance est critique pour ce système. ^[47,175]
- Gd est complètement oxydé : il n'y a pas de présence de sous oxydes (figure V.5.b.(c)). Comme dans le cas du lanthane (cf chapitre III), nous observons l'élargissement du pic $Gd3d_{5/2}$ et la présence d'un composant satellite pour $Gd4d_{3/2-5/2}$ en raison d'un effet de « multiplet splitting ». La présence de ces satellites est une spécificité des éléments terres rares (voir chapitre II). Enfin comme le montre la figure V.5.(b) le pic de $Gd4d$ se superpose avec le pic $Si2s$.
- Il y a deux composantes dans $C1s$. La première vers 285 eV correspond à la liaison C-O-H et la seconde vers 291 eV à une couche de carbonate. Un recuit sous O_2 permet de désorber la contamination de surface en carbone.

- Le pic O1s fait apparaître la présence de trois composantes correspondant aux atomes d'oxygène présents respectivement dans Gd_2O_3 , dans les silicates et dans la couche de contamination de surface (figure V.5.(d)).

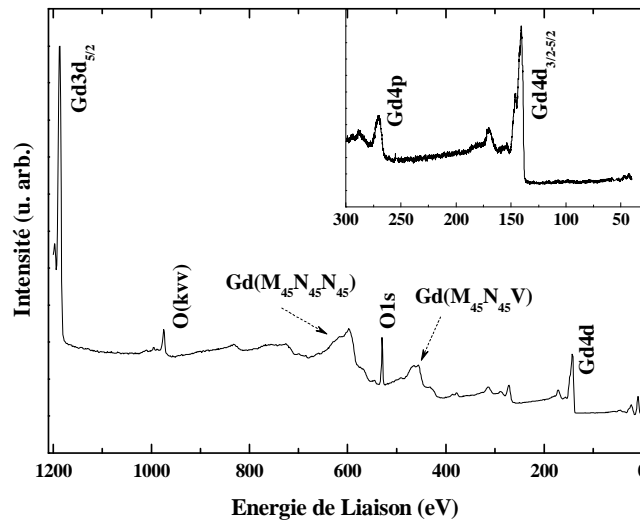


Figure V.4 : Spectre XPS réalisé sur 12 nm de $Gd_2O_3/Si(001)$, dans la gamme [1200 eV et 0 eV] d'énergie de liaison.

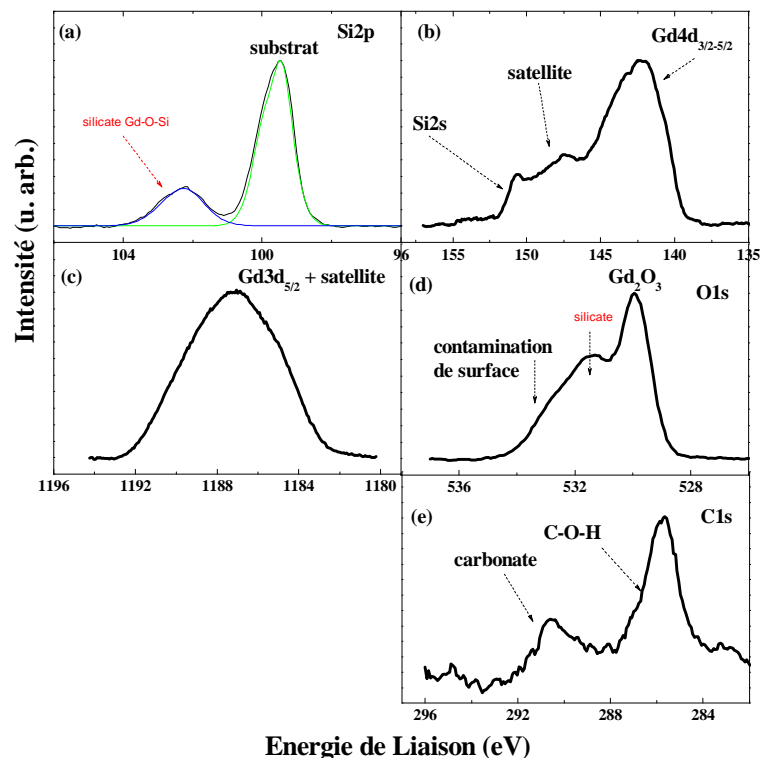


Figure V.5 : Spectre XPS réalisé sur 7nm de $Gd_2O_3/Si(001)$, pour les niveaux de cœur Si2p, Si2s-Gd4d, Gd3d_{5/2}, O1s et C1s.

Pics de photoélectrons	Section efficace Scofield ^[76] (barns)	Energie de Liaison E_L (eV)	Energie cinétique E_C (eV)	Libre parcours moyen (NIST) ^[77] (Å)	Facteur de diffusion		
					D	Z	$\frac{d(\sigma)}{d(\Theta)}, \Theta=0$ ^[114]
Gd₂O₃							
C1s	1	285,7	1200,9	-	-	-	-
O1s_{1/2}	2,93	529,9	956,6	19	O	8	11,43
					Gd	64	323,179
Gd4d_{3/2-5/2}	10,4	142,2	1344,4	24	O	8	12,0488
					Gd	64	355,85
Gd3d_{5/2}	46,23	1186,9	299,7	8,5	O	8	9,0688
					Gd	64	244,5679
Al₂O₃							
C1s	1	285,7	1200,9	-	-	-	-
O1s_{1/2}	2,93	531,75	954,9	21	O	8	11,430
					Al	13	94,7832
Al2p_{1/2-3/2}	0,5371	75,1	1411,5	28	O	8	12,1321
					Al	13	100,6479

Tableau V.1: Information générale sur les photoélectrons dans le Gd_2O_3 et Al_2O_3 , avec E = émetteur, D = diffuseur, Z = numéro atomique du diffuseur et $\frac{d(\sigma)}{d(\Theta)}$ = section efficace de diffusion ^[114].

V.2.1.d) Conclusion

Nous avons présenté dans cette partie une étude physico-chimique et structurale sur des films minces de Gd_2O_3 épitaxiés sur Si(111) et Si(001). Cette étude a révélé que sur silicium orienté (111) les couches épitaxiées de Gd_2O_3 présentent une excellente qualité cristalline, avec une relation d'épitaxie dans le plan définie par $[-110]Gd_2O_3(111)//[1-10]Si(111)$ (1 C.U. de Gd_2O_3 pour 2 C.U. de Si) et la croissance est monodomaine. Sur silicium orienté (001) Gd_2O_3 s'épitaxie en alignant ses plans (110) parallèlement aux plans (001) du substrat et donne lieu à une croissance bidomaine. Les analyses XPS couplées avec des analyses TEM ont montré qu'après optimisation l'interface sur Si(111) est abrupte et plus stable que sur Si(001) pour laquelle nous avons toujours observé la présence d'une couche interfaciale de silicate. Des études plus fines seront nécessaires pour comprendre ces différences dans les mécanismes de réactions d'interface, en fonction de l'orientation du substrat du silicium.

V.2.2) Hétéroépitaxie d' Al_2O_3 sur Si(111) et Si(100)

V.2.2.a) Rappels cristallographiques

La forme thermodynamiquement stable de l'alumine est la phase α , de structure corindon. Bien qu'étant la seule phase d'équilibre, celle-ci ne se forme qu'à très haute température ($T \geq 1300^\circ\text{C}$). Il peut exister à température ambiante un grand nombre de phases métastables, que l'on peut séparer en deux catégories selon qu'elles font intervenir un réseau cubique face centré (CFC) ou hexagonal compact (HCP) d'ions oxygène.

Cette dernière classe est la plus nombreuse^[176] [I. Levin and D. Brandon, J. Am. Ceram. Soc. 81 (1998) 1995] : Outre la phase stable α , elle contient les phases κ (orthorombique) et χ (hexagonale), mais aussi des phases monocliniques θ' , θ'' et λ . Le groupe des alumines à réseau d'oxygène CFC comporte quatre polymorphes métastables : les phases θ (monoclinique), δ (Quadratique ou orthorombique selon les auteurs) γ et η (cubiques type spinelle). La structure θ - Al_2O_3 est la seule connue exactement parmi les phases métastables. Les phases γ et η sont extrêmement proches, à tel point que la plupart des auteurs appellent γ - Al_2O_3 toute phase d'alumine cubique.

Les phases γ et η ont en commun de cristalliser dans une structure spinelle contenant des lacunes en aluminium pour respecter la stœchiométrie d' Al_2O_3 . La distinction entre les deux phases se fait selon que les lacunes sont toutes en site Al_T , tétraédriques (γ - Al_2O_3) ou bien toutes en sites Al_O , octaédriques (η - Al_2O_3)^[177]. Ces deux structures ne doivent cependant être considérées que comme deux cas idéaux, toute répartition intermédiaire des lacunes étant possible^[178]. Aucun ordre sur les lacunes n'a pu être mis en évidence expérimentalement [Erreur ! Signet non défini.], et certains calculs ab initio suggèrent un très faible écart en énergie entre les différentes configurations possibles^[179].

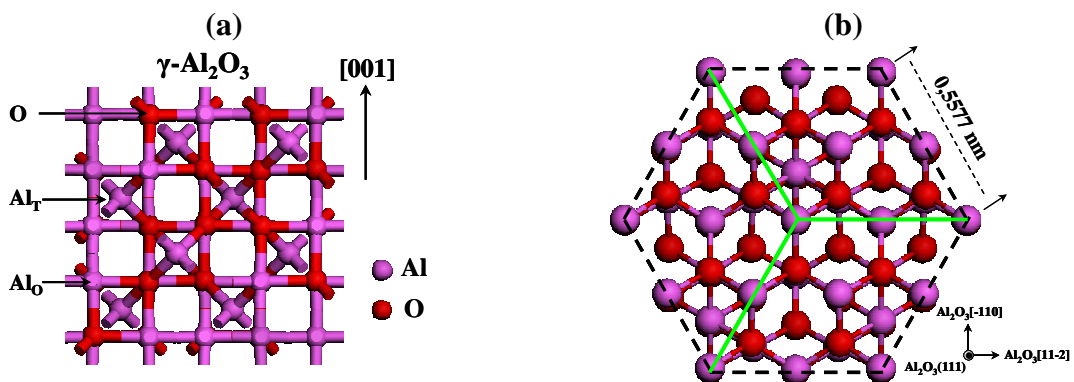


Figure V.6 : (a) Maille de γ - Al_2O_3 face (001) composée de 4 bicouches de plans tétraédriques et octaédriques, (b) Maille de γ - Al_2O_3 face (111) avec une symétrie d'ordre 3.

La croissance épitaxiale de γ - Al_2O_3 cubique à déjà été rapportée dans la littérature sur Si(111) et avec moins de succès sur Si(001)^{[180][181][182]}. L'oxyde d'aluminium croît suivant sa

phase cubique avec une structure spinelle comprenant des lacunes sur les sites d'aluminium et d'oxygène. Le paramètre de maille du $\gamma-Al_2O_3$ est de $7,91 \text{ \AA}$ ^[183]. Malgré le grand désaccord de maille entre l'oxyde et le substrat, $(a_{Si}-a_{Al_2O_3}) / a_{Al_2O_3} \sim -31 \%$ dans le cas d'une relation d'épitaxie cube-sur-cube (système en compression), l'épitaxie devient possible grâce à l'existence de relations d'épitaxie favorables.

Sur Si(111), il existe une possibilité de relation d'épitaxie indirecte entre $Al_2O_3(111)$ et Si(111) en superposant deux cellules unitaires (C.U.) de $\gamma-Al_2O_3$ pour trois cellules unitaires de Si, conduisant à un faible désaccord de maille de $+3,3\%$ (système en tension) (figure V.8.(e)).

Par contre, pour Si(001), il y a deux possibilités d'arranger des deux réseaux cubiques de $\gamma-Al_2O_3(001)$ et Si(001) avec un faible désaccord de maille. La première, lorsque la maille d'alumine est tournée de 45° par rapport à celle du silicium donne un désaccord de maille théorique de $-2,9\%$ (en compression) (figure V.7.(a)). La seconde est la superposition de 2 mailles de $\gamma-Al_2O_3(001)$ sur 3 mailles de Si, qui correspond à un désaccord théorique des $+3,3 \%$ (en tension) (figure V.7.(b)).

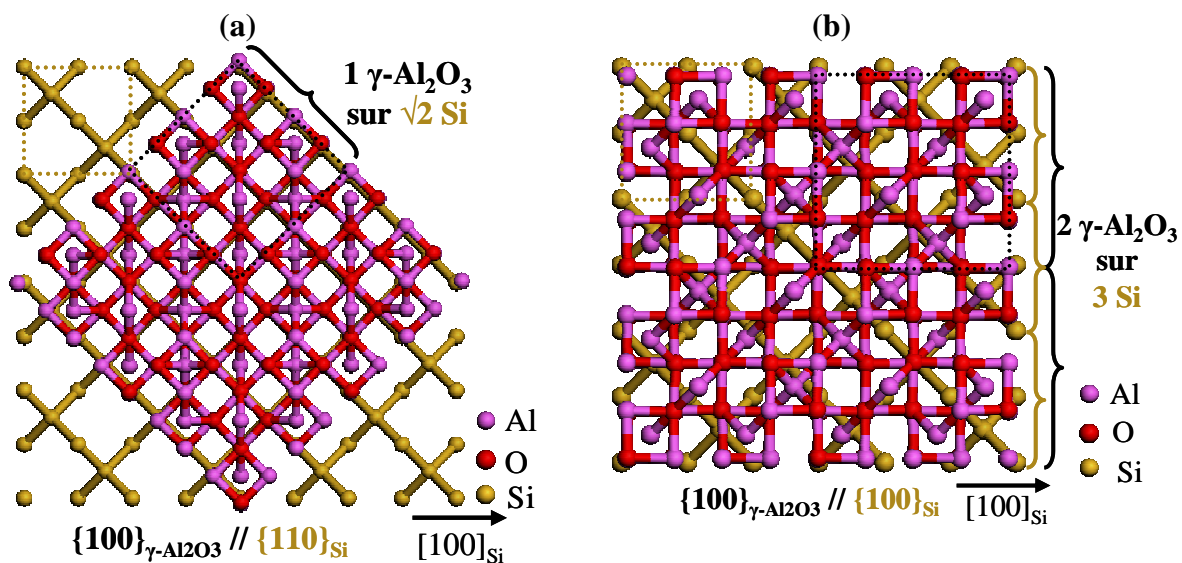


Figure V.7 : Représentation schématique des deux relations d'épitaxie potentielles lors de la croissance de $\gamma-Al_2O_3(001)$ sur $Si(001)$

V.2.2.b) Croissance épitaxiale d' Al_2O_3 sur silicium *

Les mêmes conditions de croissance ont été retenues pour la croissance de l' Al_2O_3 sur Si(111) et sur Si(001). Les substrats de silicium ont été préparés selon la procédure décrite dans le chapitre IV paragraphe IV.2. Des films minces d' Al_2O_3 ont été réalisés par évaporation au canon à électrons d'une charge composée de monocristaux d' $\alpha-Al_2O_3$ sous une pression d'oxygène moléculaire. Le flux a été contrôlé in-situ grâce à l'utilisation d'un

* En collaboration avec C. Merckling

spectromètre de masse. La description détaillée des conditions de croissance se trouve dans la thèse ^[115] de C. Merckling soutenue en 2007. Les paramètres clés à retenir sont la température de croissance qui doit être supérieure à 850°C et la faible pression partielle d'oxygène $P_{(O_2)} < 10^{-8}$ Torr (surtout en début de croissance) afin de limiter la gravure thermique du silicium liée à la formation de SiO, volatile pour ces hautes températures de croissance. Une pression d'oxygène de l'ordre de 10^{-5} Torr est maintenue tout au long de la croissance.

V.2.2.b.i) Croissance sur un substrat Si(111)

La figure V.8 montre l'évolution des diagrammes RHEED suivant l'azimut [11-2] de Si(111), après la croissance de la première monocouche de γ - Al_2O_3 (figure V.8.(b)), et après la croissance de 40 nm d' Al_2O_3 (figure V.8.(c)). Les diagrammes RHEED de la surface de Si(111) reconstruite 7×7 changent progressivement durant l'étape initiale de croissance de γ - Al_2O_3 . En effet, on observe l'apparition, au tiers de la distance entre les raies d'ordre entier (0,0) et (0,1), de lignes dans la zone de Laue d'ordre 0 (indiquées par des flèches sur le cliché de diffraction), correspondant à une périodicité $\times 3$ en surface suivant l'azimut [11-2]. Lorsque la croissance se poursuit, le diagramme RHEED présente des raies de diffraction 1×1 très intenses. Ceci montre clairement que la croissance de l'alumine sur Si(111) est monocristalline et bidimensionnelle.

Les diagrammes de diffraction RHEED de la couche de γ - Al_2O_3 présentent une symétrie de surface par 6. Nous n'avons pas observé d'oscillations de la tache spéculaire durant la croissance probablement en raison de la complexité de la maille de l'alumine.

Une image TEM** en coupe transverse réalisée sur 6 nm d' Al_2O_3 /Si(111) est représentée sur la figure.V.8.(d). Cette image atteste de la très bonne qualité cristalline de la couche d'alumine : on distingue très clairement les plans atomiques (111) de l'oxyde sur le cliché. Ces plans sont parallèles aux plans atomiques (111) du substrat de Si. L'interface Si- Al_2O_3 est abrupte à l'échelle atomique et continue (aucune présence de trous liés aux phénomènes de gravure thermique). Aucune présence de silicates ou de SiO₂ n'a été notée malgré la haute température et les fortes pressions d'oxygène durant la croissance. Il est clair que la couche d' Al_2O_3 joue le rôle de barrière de diffusion d'oxygène.

La relation d'épitaxie entre Al_2O_3 et Si est définie par $[1-10]Al_2O_3(111)//[1-10]Si(111)$ et met en correspondance deux cellules unitaires (C.U.) de γ - Al_2O_3 sur trois cellules unitaires de silicium (2 C.U. de γ - Al_2O_3 pour 3 C.U. de Si) (figure V.8.(b)). Cette coïncidence favorable conduit à un désaccord de maille de +3,3%.

Pour une épaisseur d' Al_2O_3 de 40 nm, des mesures en cartographie X et en TEM coupe transverse ont montré que la couche présente une mosaïcité ainsi que des macles. Ces macles

** En collaboration avec L. Largeau & G. Patriarche (LPN)

se forment entre les plans $\{111\}$ miroirs parallèles à la surface ou entre ces plans et les plans $\{111\}$ inclinés dans la couche. [115, Erreur ! Signet non défini.]

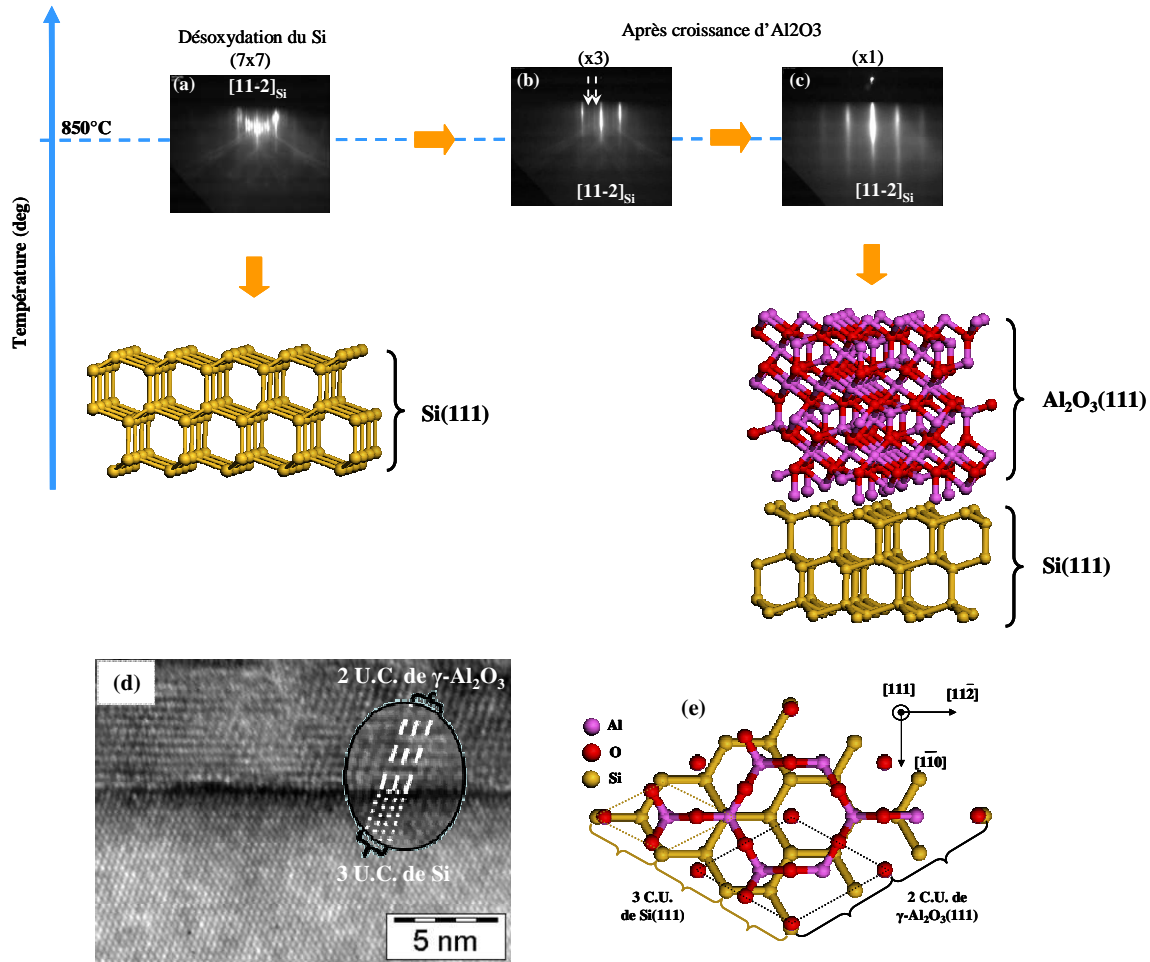


Figure V.8 : Description de la croissance de 40 nm d' Al_2O_3 sur $Si(111)$ avec un suivie par RHEED suivant la direction $[11-2]$ de Si (a) désoxydation de Si menant à une reconstruction (7×7) , (b) première étape de la croissance d' Al_2O_3 menant à une reconstruction $(\times 3)$ et (c) reconstruction $(\times 1)$ tout au long de la croissance, (d) image TEM en coupe transverse sur 6 nm d' $Al_2O_3/Si(111)$, (e) relation d'épitaxie entre $\gamma-Al_2O_3(111)$ et $Si(111)$ montrant la superposition de 2 C.U. de $\gamma-Al_2O_3$ pour 3 C.U. de Si [184].

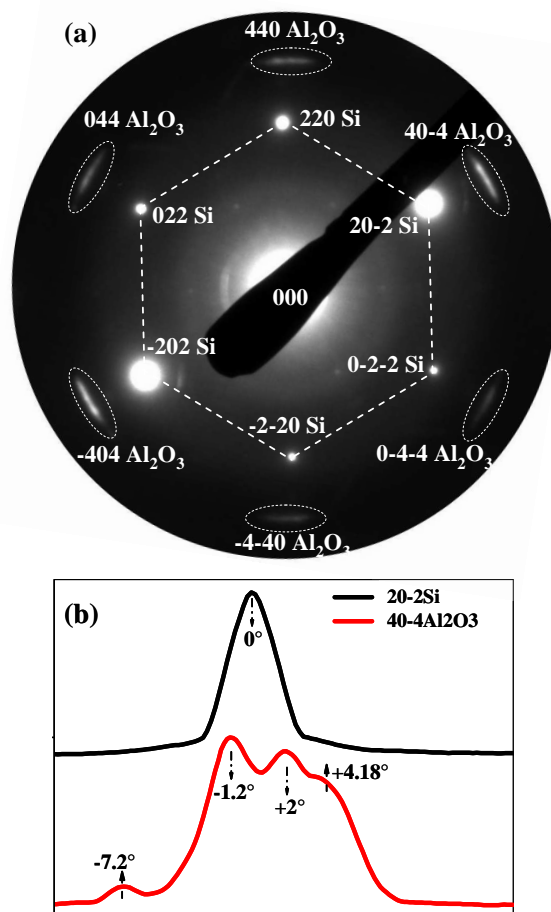


Figure V.9 : (a) Diagramme de diffraction dans le plan réalisé sur 2nm d' $Al_2O_3/Si(111)$, (b) profil du contraste suivant les taches de diffractions 20-2Si et 40-4 Al_2O_3 .

Un diagramme de diffraction dans le plan a été réalisé sur 2nm d' $Al_2O_3/Si(111)$ et est présenté sur la figure V.9.(a) dans le but d'expliquer l'origine des défauts dans la couche*. Une indexation complète du cliché de diffraction a été réalisée. Les taches de diffraction correspondant au substrat de silicium face (111) sont clairement identifiables et ont été utilisées pour déterminer la focale de la caméra. Une distance de $1,396 \pm 0,007 \text{ \AA}$ a été mesurée pour les taches de diffraction supplémentaires. Ces taches ont une large extension angulaire. Cette distance coïncide avec la distance inter-planaire 440 de $\gamma-Al_2O_3$ ($1,395 \text{ \AA} < d_{440} < 1,403 \text{ \AA}$ ^[185,186]) montrant ainsi que les plans {440} $\gamma-Al_2O_3$ sont bien parallèles aux plans {220} Si. La figure V.9.(b) présente l'évolution de contraste pour les taches de diffractions 20-2Si et 40-4 Al_2O_3 . L'extension angulaire de la tache de diffraction 40-4 Al_2O_3 est plus large que celle de 20-2Si, indiquant une faible désorientation de la couche d' Al_2O_3 dans le plan parallèle à la surface par rapport à l'orientation principale défini par $[-1-12]Al_2O_3(111)/[-1-12]Si(111)$. L'évolution du contraste de la tache de diffraction 40-4 Al_2O_3

* En collaboration avec O. Marty (INL)

(figure V.9(b)) est bien structurée présentant des maxima situés à $-1,2^\circ$, $+2^\circ$ et $4,18^\circ$ (le maximum de la tache de diffraction du Si est pris comme référence).

V.2.2.c) Croissance sur un substrat de Si(001)

Les diagrammes RHEED, avant et après la croissance de 6 nm d' Al_2O_3 sur Si(001) sont présentés dans la figure V.10. Pendant la croissance des deux premières monocouches de γ - Al_2O_3 , la surface épitaxiée présente, d'après le RHEED une symétrie d'ordre 4 ainsi qu'une reconstruction de surface 1×5 intense qui indique une croissance de grande qualité (figure V.10.(b)). De plus, la distance séparant les raies de diffraction (0 -1) et (0 1) sur le cliché RHEED est identique pour la couche d' Al_2O_3 reconstruite 1×5 et pour le substrat de silicium. Les premiers plans d' Al_2O_3 semblent donc contraints et cohérents avec le substrat.

Pour une épaisseur de film épitaxié supérieure à 1,6 nm, on observe une transition abrupte d'une symétrie de surface d'ordre 4 à une symétrie de surface d'ordre 12 comme on peut le voir sur la figure V.10.(c).(d). Les raies de diffraction principales sur le cliché, notées (i) sur la figure V.10.(c).(d), correspondent à la diffraction des plans $\{11-2\}$ de la couche d' Al_2O_3 . On observe également sur le diagramme des lignes de diffraction supplémentaires marquées par une flèche et notées (ii)). La distance entre ces lignes indique que les raies de diffraction (ii), correspondent à la diffraction des plans $\{1-10\}$ de la maille d' Al_2O_3 . Ces diffractions des plans $\{-211\}$ et $\{1-10\}$ de γ - Al_2O_3 sont visibles suivant les azimuts $[100]Si + k\pi/6$. Après cette transition, la couche continue de croître en épitaxie avec un front de croissance 2D lisse.

L'image TEM* haute résolution en vue transverse réalisée sur 6 nm d' $Al_2O_3/Si(001)$ est présentée dans la figure V.11.(a). Cette image atteste de la bonne qualité cristalline de la couche d' Al_2O_3 : on distingue les plans atomiques (111) sur le cliché. L'interface Si/ Al_2O_3 , est abrupte à l'échelle atomique. Dans la figure V.11.(b), nous présentons le cliché de diffraction électronique, provenant de l'image TEM de la couche de γ - Al_2O_3 , suivant l'azimut $[001]$ du substrat de silicium. Ce cliché de diffraction montre, outre les taches 002 et 004 de Si, la présence de deux taches nommées S1 et S2 qui correspondent aux directions 444 et 004 de γ - Al_2O_3 . Ceci est compatible avec l'existence dans la couche de 6 nm de deux types de plans d' Al_2O_3 parallèles à la surface : $Al_2O_3(111)$ et $Al_2O_3(001)$. La figure V.11.(c) est l'image en champ sombre de la coupe TEM. Elle révèle la présence d'une fine (approximativement 1,5 nm) couche à l'interface oxyde/silicium avec un contraste beaucoup plus brillant que le reste de la couche d'alumine.

L'image TEM en vue plane et le diagramme de diffraction électronique correspondant sont présentés sur la figure V.11.(d),(e). Cette vue plane de l'échantillon d' Al_2O_3 sur Si(001) met en évidence la présence d'au moins deux domaines d' Al_2O_3 (111), nommés $\Delta 1$ et $\Delta 2$ sur

* En collaboration avec L. Largeau & G. Patriarche (LPN)

l'image. La taille moyenne des domaines dépasse les 100 nm. Chaque type de domaine couvre approximativement la moitié de la surface du substrat, ce qui indique une probabilité égale de formation. De plus, la forme géométrique des domaines ne semble pas due à l'anisotropie de la surface initiale dimerisée du silicium.

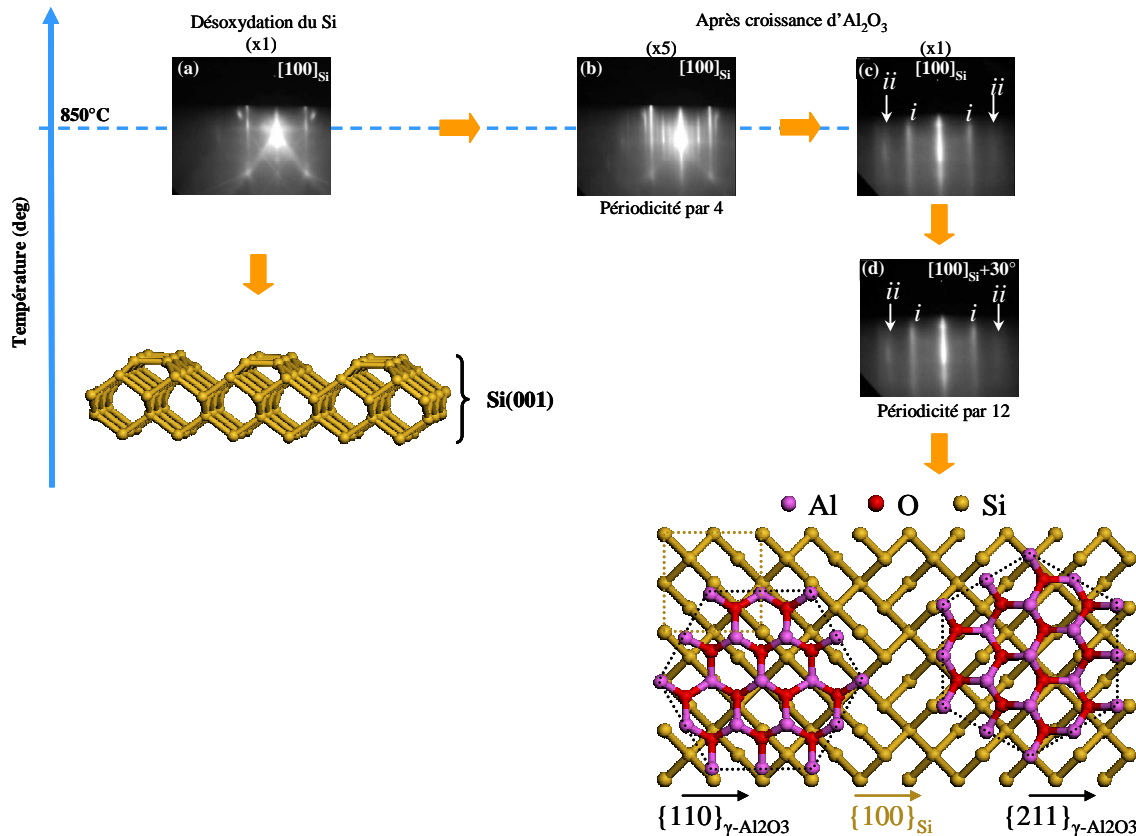


Figure V.10 : Historique de la croissance de 6 nm d' Al_2O_3 sur $Si(001)$ avec un suivi par RHEED suivant la direction $[100]$ du Si (a) désoxydation de Si conduit à une reconstruction ($\times 1$), (b) la croissance de 1,6 nm = 2 MC d' Al_2O_3 conduit à une reconstruction 1×5 et à une symétrie d'ordre 4 et (c)(d) la croissance de 6 nm d' Al_2O_3 conduit à une reconstruction ($\times 1$) qui se poursuit tout au long de la croissance avec une symétrie de surface d'ordre 12.

Une indexation complète du cliché de diffraction de la vue plane a été réalisée sur la figure V.11.(e). Dans l'encadré, est présentée l'évolution du contraste dans la direction $[400]$ du Si . Les taches de diffraction correspondant aux deux orientations possibles des plans (111) $\gamma-Al_2O_3$ sont indexées $\Delta 1$ et $\Delta 2$, sont toutes équidistantes de la tache 000 du cliché. Elles correspondent à la diffraction des plans (440) de la maille de $\gamma-Al_2O_3$. L'angle azimutal entre deux taches consécutives d' Al_2O_3 est de 30° . Cette symétrie d'ordre 12 dans le plan est en accord avec nos observations RHEED. Elle résulte de la coexistence de domaines d' Al_2O_3 et tiltés l'un par rapport à l'autre d'un angle de 30° . Dans la direction de croissance, ces deux domaines d'alumine ont leurs plans (111) parallèles aux plans (001) du substrat de silicium. Les orientations des domaines sont définies par $\gamma-Al_2O_3[110]//Si[100]$ et $\gamma-Al_2O_3[110]//Si[010]$.

Les tâches correspondantes à la diffraction des plans (001) γ - Al_2O_3 sont indexées par \square . L'angle, sur le diagramme de diffraction (figure V.11.(e)), entre deux tâches consécutives indexées γ - Al_2O_3 (\square) est de 90° . Elles correspondent à une symétrie de surface d'ordre 4 (cubique). On trouve donc sur le cliché de diffraction la trace d'un troisième type de γ - Al_2O_3 , présent dans la couche épitaxiée, ayant une symétrie de surface carrée. Il est associé à l'observation de la tache de diffraction 004 de γ - Al_2O_3 sur la figure V.10.(b), et à la reconstruction 1×5 - que l'on observe dans les clichés RHEED au cours de la croissance des deux premières monocouches de γ - Al_2O_3 sur Si(001).

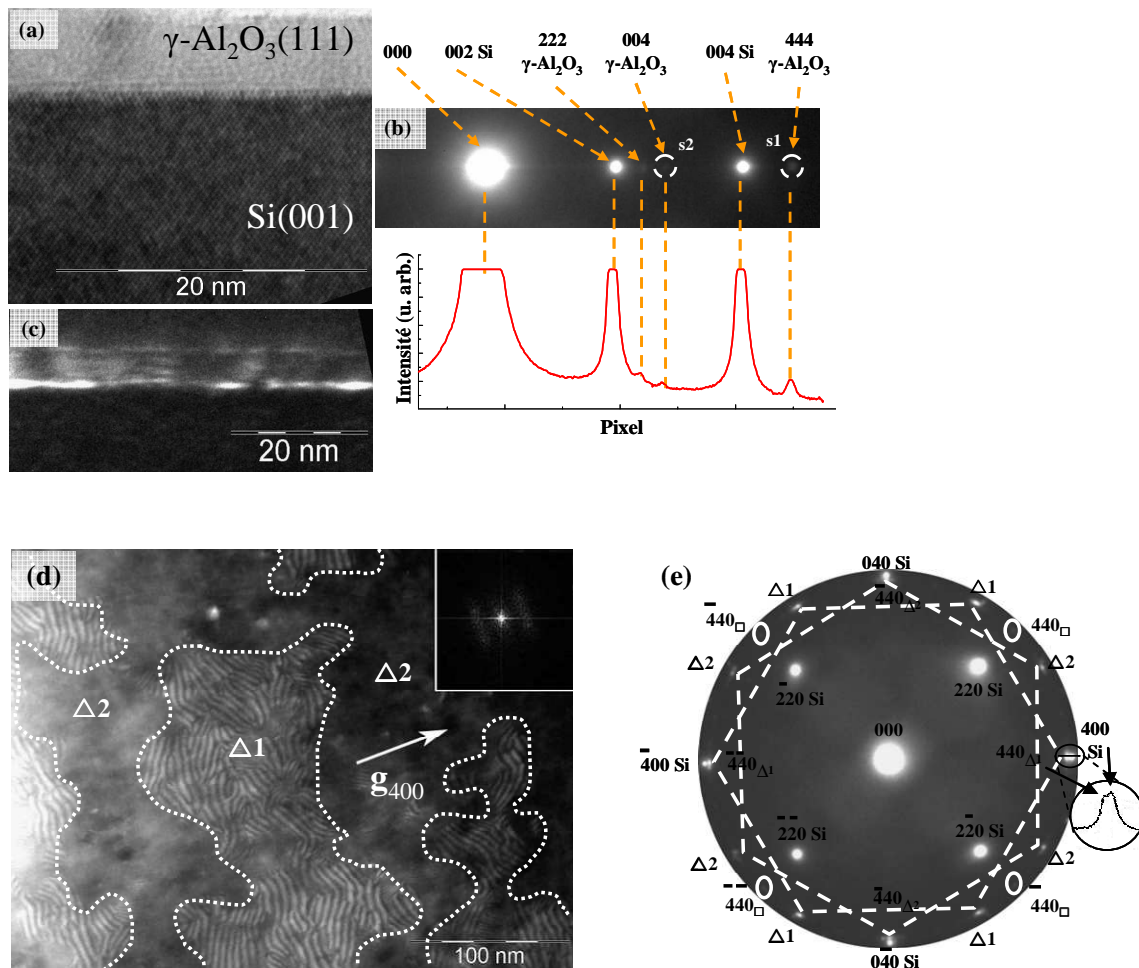


Figure V.11 : TEM réalisé sur 6 nm d' Al_2O_3 /Si(001) (a) Image en coupe transverse haute résolution, (b) diagramme de diffraction suivant l'azimut $[001]_{Si}$, (c) image en champ sombre de la coupe transverse, (d) image en vue plan, (e) diagramme de diffraction dans le plan (axe de zone 011) ^[187][C. Merckling APL].

V.2.2.d) Caractérisation XPS de la couche épitaxiée et de l'interface

La nature physico-chimique de la couche épitaxiée d' Al_2O_3 et de l'interface avec le silicium a été étudiée par XPS sur des couches de 12 nm et 3 nm d'épaisseur réalisées sur Si(001) et Si(111). De légères différences ont été observées au niveau de l'interface sur

Si(001) et Si(111). Les résultats sont présentés dans les figures V.12, 13 et 14. Ces analyses ont été faites à la normale à la surface, et tous les pics ont été normalisés à leur maximum d'intensité.

Le spectre général de la figure V.12 mesuré sur un film de 12 nm et sur une fenêtre d'énergie de 1000 eV, montre que le film épitaxié est de l' Al_2O_3 sans aucune contamination. Dans l'encart, nous présentons la zone entre 50 eV et 170 eV contenant les niveaux de cœur Al2p et Al2s : leurs pics satellites de plasmons localisés vers 100 eV et 148 eV se superposent avec les pics Si2p et Si2s. L'intensité de ces pics satellites est proportionnelle à l'intensité des pics de niveau de cœur associés. Pour les couches fines d' Al_2O_3 , la contribution aux spectres de ces plasmons est négligeable. Toutes les énergies de liaison des pics de photoélectrons et leurs sections efficaces sont présentées dans le tableau V.1

La figure V.13 montre les pics Si2p, Si2s, Al2p, O1s et C1s mesurés sur une couche de 3 nm d' $Al_2O_3/Si(001)$. A partir de ces spectres nous observons que :

- Il n'y a pas de composantes dans les spectres Si2p et Si2s (figure V.13.(a).(b)) qui pourraient être associées à la formation de SiO_2 , silicate ou siliciure malgré une température de croissance de 850°C et une pression d'oxygène de l'ordre de 10^{-5} Torr. Pour détecter les atomes de silicium interfaciaux, nous avons mesuré les pics Si2p en configuration "haute résolution énergétique" (FAT 10) pour 2 échantillons de 3 nm d' Al_2O_3 réalisées sur Si(001) et Si(111) (figure V.14). En haute résolution, nous pouvons observer la séparation des deux composantes spin orbite 1/2 et 3/2 du silicium. Une décomposition fine de ces deux spectres, en utilisant les paramètres présentés dans le chapitre II, révèle la présence de composantes interfaciales pour Si(001) (figure 14.(a)) et Si(111) (figure 14.(b)). Ces composantes sont situées vers les hautes énergies avec un déplacement par rapport au substrat de 0,35 eV pour Si(001) et 0,45 eV pour Si(111). La position de ces deux composantes ne correspond pas à celle de sous oxydes de silicium (SiO_x), mais plutôt à une interface de type Si-O-Al. Les différences en intensité et position des deux composantes d'interface sont attribuées aux spécificités des surfaces Si(001) et Si(111). La résolution expérimentale de notre installation est de l'ordre de 0,5 eV. Des analyses beaucoup plus fines à haute résolution seraient nécessaires pour essayer de mieux comprendre les configurations atomiques interfaciales des 2 systèmes. Cela nécessiterait l'utilisation du rayonnement synchrotron.
- Il n'y a pas de composantes dans Al2p vers les basses énergies de liaison : l'alumine est complètement oxydée (figure V.13.(c)).
- Il y a 2 composantes de carbone, la première vers 285 eV correspondant à la liaison C-O-H et l'autre vers 291 eV à une couche passive de carbonate.

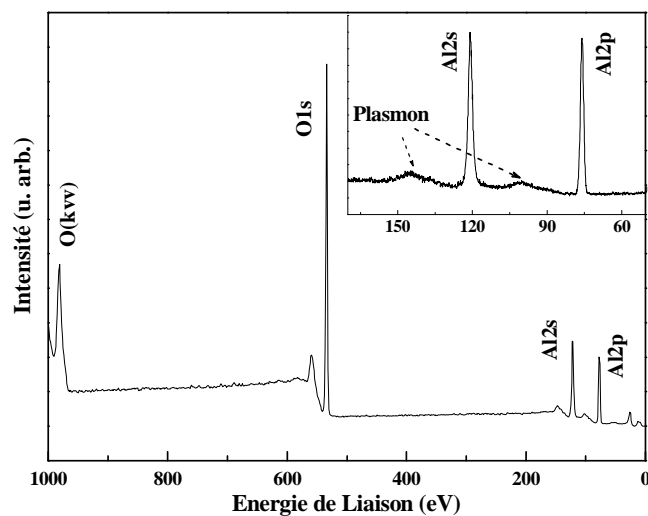


Figure V.12 : Spectre XPS réalisé sur 12 nm d' Al_2O_3/Si , mesuré entre 1000 eV et 0 eV.

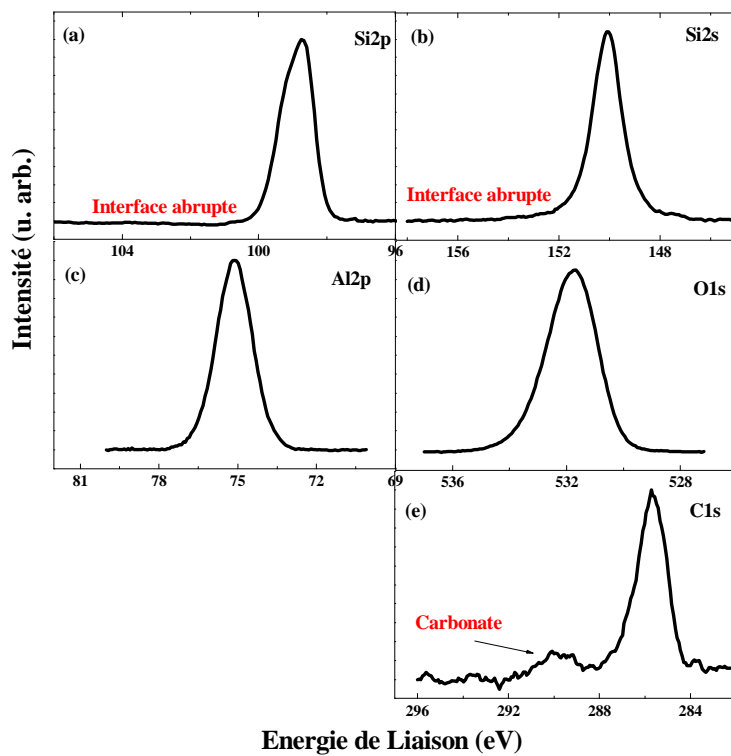


Figure V.13 : Spectre XPS réalisé sur 3 nm d' $Al_2O_3/Si(001)$, pour les niveaux de cœur Si2p, Si2s, Al2p, O1s et C1s.

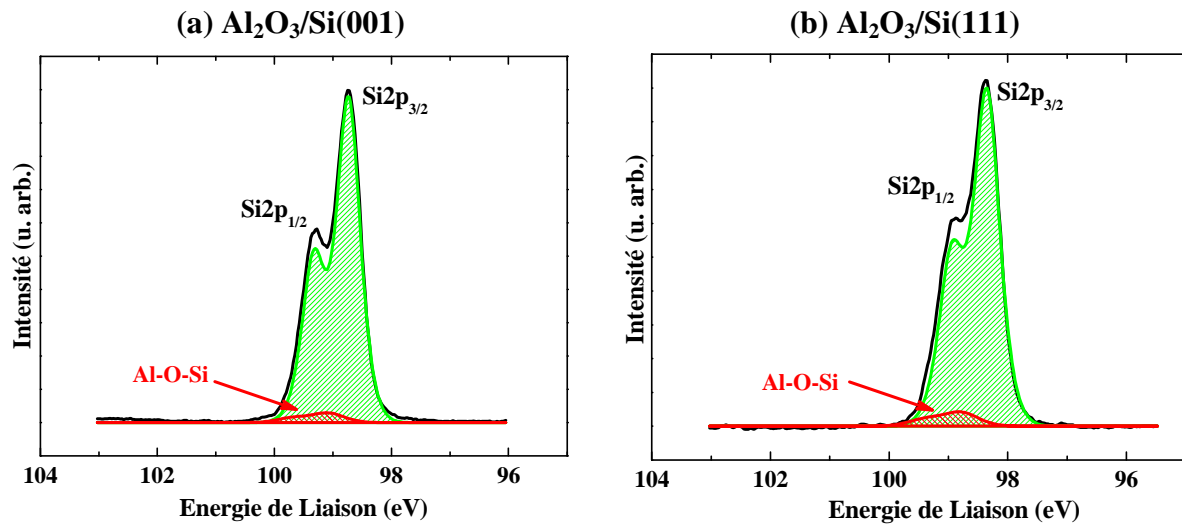


Figure V.14 : Décomposition du pic $Si2p$ mesuré sur deux échantillons (a) $Al_2O_3/Si(001)$ et (b) $Al_2O_3/Si(111)$ en FAT 10.

V.2.2.e) Conclusion

A partir des mesures RHEED, TEM, RX et XPS, nous avons montré que l' Al_2O_3 est de bonne qualité sur Si(111) et croît suivant la direction [111] avec la relation d'épitaxie dans le plan $[11-2]Al_2O_3//[11-2]Si$. Une faible rotation des plans parallèles à la surface est observée dans la couche d' Al_2O_3 par rapport à l'orientation principale donnée par le Si. Par contre, sur Si(001), le mécanisme de croissance est plus complexe, nous avons montré que les deux premières monocouches croissent de manière cohérente vis-à-vis du substrat de silicium suivant la direction [001] avec une reconstruction ($\times 5$) observée par le RHEED ; ensuite, pour une épaisseur supérieure à 1,6 nm, l'alumine subit une transition qui la fait passer d'une symétrie de surface d'ordre 4 à une symétrie d'ordre 12 et qui est associée à un changement de direction de croissance de [001] vers [111].

L'interface entre l' Al_2O_3 et les deux substrats Si(001) et Si(111) est abrupte sans formation de silicate, de silice ou de siliciure malgré une température de croissance de $850^\circ C$ et une pression d'oxygène de l'ordre de 10^{-5} Torr.

V.3) Vers des interfaces oxyde/Si stables exploitant une couche tampon de $\gamma-Al_2O_3$ *

Notre objectif de départ était de rechercher et d'évaluer des matériaux et des procédés permettant la réalisation d'hétérostructures épitaxiées pour les technologies CMOS avancées « sub-22 nm » nécessitant de très faibles EOT. Un système épitaxié et monocristallin est a priori optimal pour obtenir des interfaces stables et abruptes si l'oxyde interfacial est thermodynamiquement stable vis-à-vis du silicium. Le seul système stable jusqu'à 1000°C est Al_2O_3/Si , mais l'inconvénient majeur de l'alumine est sa faible constante diélectrique, de l'ordre de 9.

La solution proposée par l'INL a donc été un empilement comprenant une fine couche interfaciale d' Al_2O_3 , garantissant la stabilité thermodynamique vis-à-vis du Si, et un oxyde « high- κ », qui permettrait d'obtenir les propriétés diélectriques visées. Concrètement, il s'agit d'épitaxier sur Si(001) une fine couche de $\gamma-Al_2O_3(001)$ pseudomorphique et cohérente et de la combiner avec un des deux oxydes « high- κ », $LaAlO_3$ et Gd_2O_3 qui répondent aux cahiers des charges des futures générations de CMOS.

Une première approche, assez simple à mettre en œuvre, consiste à déposer une couche d'un oxyde « high- κ » amorphe ($LaAlO_3$) sur le film fin et monocristallin d' $Al_2O_3(001)$

Une seconde voie est l'approche « tout-épitaxie ». Cette dernière est beaucoup plus difficile à mettre en œuvre puisqu'il faut trouver les conditions pour réussir à « connecter » le réseau de l'oxyde « high- κ » avec le réseau d' Al_2O_3 . Cela a été obtenu avec Gd_2O_3 , mais pas avec $LaAlO_3$.

Dans cette partie, nous présentons une étude XPS concernant la caractérisation des propriétés interfaciales des systèmes $LaAlO_3$ amorphe/ $\gamma-Al_2O_3(001)/Si(001)$ et Gd_2O_3 épitaxié / $\gamma-Al_2O_3(001)/Si(001)$.

V.3.1) Stratégie « amorphe » : $LaAlO_3/\gamma-Al_2O_3/Si$

Nous présentons dans la figure V.15 l'analyse XPS d'une couche de 4 nm de $LaAlO_3$ déposée sur une fine couche de $\gamma-Al_2O_3/Si(001)$. Les deux oxydes ont été préparés par évaporation au canon à électrons de cibles d' $\alpha-Al_2O_3$ et de $LaAlO_3$ sous pression partielle d'oxygène moléculaire. Les conditions de croissance de l'alumine sont les mêmes que celles présentées dans le paragraphe V.2.2.c. Le dépôt de LAO se fait à une température de l'ordre de 750°C et une pression d'oxygène autour de $2 \cdot 10^{-6}$ Torr. Malgré le budget thermique élevé le dépôt reste amorphe.

La figure V.15 montre les spectres XPS des niveaux de cœur Si2s (a), La4d (b), La3d (c) et Al2p (d). Dans la figure V.15.(a) nous comparons deux spectres Si2s d'une hétérostructure de $LaAlO_3$ amorphe réalisée dans les mêmes conditions avec et sans couche interfaciale de $\gamma-$

* Ce travail a été breveté par STMicroelectronics, l'ECL et le CNRS « Generic process for preparing thermally robust high- κ oxides on Si ». by C. Merckling, M. El Kazzi, G. Saint-Girons et G. Hollinger

Al_2O_3 . Les deux courbes présentent un pic intense à 150,9 eV attribué au substrat de silicium. Dans le cas du système $LaAlO_3/Si(001)$, le spectre $Si2s$ présente une composante à 153,9 eV qui est habituellement associée à la formation de silicates à l'interface. Par contre, on ne trouve pas cette composante pour l'hétérostructure possédant une fine couche interfaciale d' Al_2O_3 . De plus, les figures V.15.(b).(c) et (d) montrent respectivement que les courbes XPS des niveaux de cœur $La4d$, $La3d_{5/2}$ et $Al2p$ de l'hétérostructure $LaAlO_3/Al_2O_3/Si(001)$ coïncident parfaitement à celles pour une couche amorphe épaisse de $LaAlO_3$ choisie comme référence. Les rapports d'intensité $La4d_{5/2}/La4d_{3/2}$ et $La3d_{5/2}/(\text{Multiplet splitting})$ sont identiques pour le système $LaAlO_3/Al_2O_3/Si(001)$ et pour le substrat de $LaAlO_3$ de référence. Ceci est également une indication de l'absence de SiO_2 ou de silicates à l'interface.

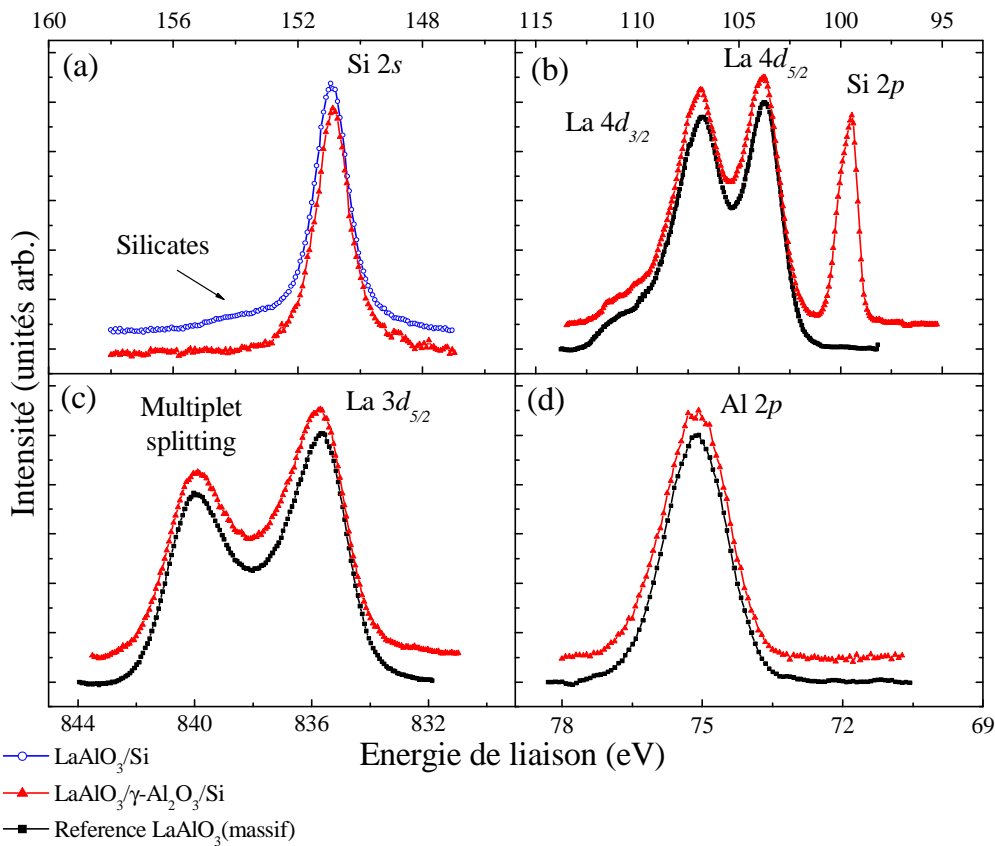


Figure V.15 : Spectres XPS des niveaux de cœur $Si2s$ (a), $La4d$ (b), $La3d_{5/2}$ (c) et $Al2p$ (d) d'un film fin et amorphe de $LaAlO_3$ déposé sur une fine couche interfaciale de $Al_2O_3(001)$. La courbe de $Si2s$ est comparée à celle d'une hétérostructure de $LaAlO_3$ amorphe déposée – dans les mêmes conditions – directement sur $Si(001)$, montrant la formation de silicates localisés à l'interface.

Nous avons ensuite évalué l'effet d'un traitement d'oxydation post-croissance effectué dans un bâti PECVD – ECR (Electron Cyclotron Resonance) sous une pression d'oxygène moléculaire $P_{(O_2)} = 10^{-5}$ Torr à 500°C pendant une heure sur deux hétérostructures i) $LaAlO_3/Si(001)$ réalisée à ($T^\circ = 400^\circ C$ et $P_{(O_2)} = 10^{-7}$ Torr) et ii) $LaAlO_3/\gamma-Al_2O_3/Si(001)$ avec une couche interfaciale de Al_2O_3 réalisée à ($T^\circ = 750^\circ C$ et $P_{(O_2)} = 10^{-6}$ Torr). La figure V.16 montre les spectres XPS des niveaux de cœur $Si2s$ pour les deux hétérostructures avant

et après recuit. On remarque que l'interface LAO/Si a été largement perturbée par le recuit comme le montre la figure V.16.(a). Pendant le recuit, l'oxygène a diffusé à travers le film amorphe de $LaAlO_3$ et a entraîné une croissance de SiO_2 à l'interface. Le recuit, dont l'objectif est d'optimiser les caractéristiques électriques de l'oxyde, conduit ici à une dégradation de l'interface et donc à une dégradation des caractéristiques électriques.

Pour l'autre échantillon, le rôle de la couche interfaciale d'alumine est clairement mis en évidence sur le niveau de cœur $Si2s$ (figure V.16.(b)). L'interface reste abrupte et aucune croissance de SiO_2 n'a été détectée au cours du recuit. La barrière cristalline de $\gamma-Al_2O_3$ évite la diffusion des molécules d'oxygène jusqu'à l'interface avec le substrat de silicium. Ces hétérostructures sont donc nettement plus stables, et permettent de réaliser divers types de traitement post-croissance visant à améliorer les propriétés électriques des matériaux isolants.

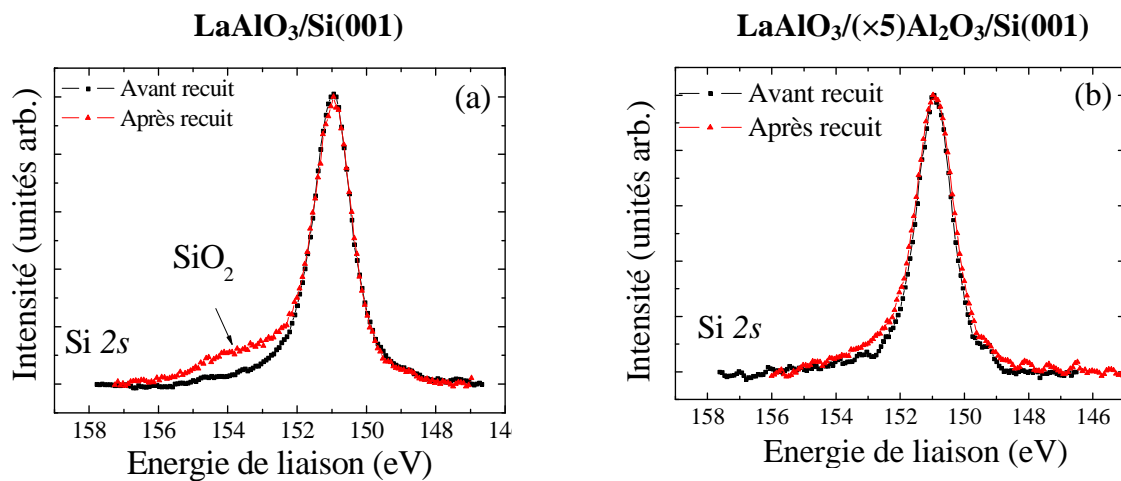


Figure V.16 : Effet du recuit post-croissance sur des hétérostructures avec et sans fine interfaciale d' Al_2O_3 .

V.3.2) Stratégie « cristalline » $Gd_2O_3/(x5) Al_2O_3/Si$ *

Une croissance de Gd_2O_3 a été réalisée sur une fine couche d' $Al_2O_3/Si(001)$ préparée suivant la procédure présentée dans le paragraphe (V.2.2.c). Le Gd_2O_3 a été épitaxié à $750^\circ C$ sous une pression partielle d'oxygène de 5.10^{-7} Torr. La figure V.17 montre les diagrammes RHEED après la croissance d'un film de 4 nm de Gd_2O_3 sur $Al_2O_3(001)$. Ces derniers présentent des raies de diffraction fines et intenses attestant de la présence d'une phase cristalline de l'oxyde de gadolinium épitaxié sur l'alumine ^[115]. Nous présentons dans ce paragraphe une étude de la stabilité de l'interface pour deux hétérostructures $Gd_2O_3/Si(001)$ avec ou sans une couche interfaciale d'alumine.

* Structures réalisées par C. Merckling

La figure V.18 montre les spectres XPS de niveaux de cœur Si2p (a), Al2p (b), et Gd 3d_{5/2} (c) réalisés sur l'hétérostructure Gd₂O₃/Al₂O₃/Si(001). Le pic Si2p (figure V.18.a) ne présente aucune composante vers les hautes énergies de liaison côté Si2p (substrat). Par conséquent, l'interface est abrupte sans formation de SiO₂, ni de silicates alors que ce n'est pas le cas lorsqu'on dépose Gd₂O₃ directement sur Si dans les mêmes conditions (paragraphe V.2.1.d).

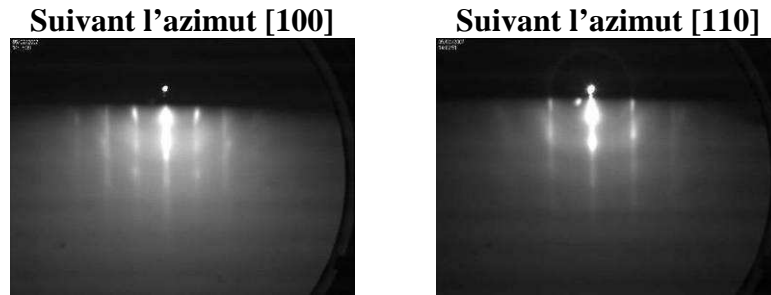


Figure V.17 : Diagrammes RHEED suivant les azimuts [100] et [110] de la surface de Si(001) après croissance de 4 nm de Gd₂O₃ sur une fine couche de (×5) d'Al₂O₃.

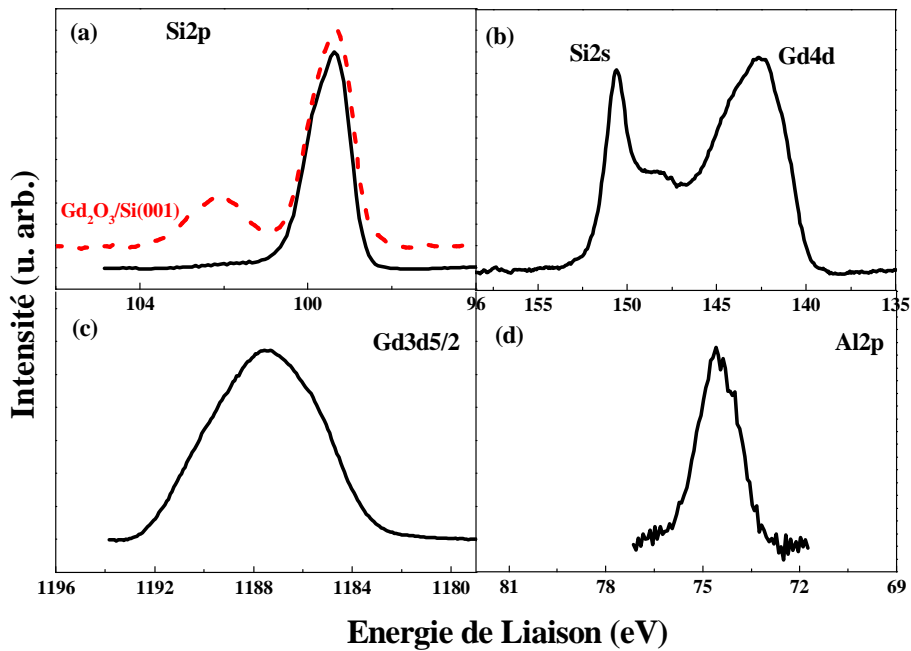


Figure V.18 : Spectre XPS des niveaux de cœur Si2p (a), Si2s, G4d (b), Gd3d_{5/2} (c) et Al2p (d) de l'hétérostructure épitaxiée Gd₂O₃/Al₂O₃/Si(001)(en noir) et Gd₂O₃/Si(001) (en pointillé rouge).

V.4) Etude par XPD des propriétés structurales de couches fines épitaxiées de Gd_2O_3 et Al_2O_3

V.4.1) Introduction

Dans les chapitres III et IV, nous avons montré qu'il était possible de réaliser des analyses XPD sur des structures type « pérovskite » épitaxiées sur des substrats oxydes ($SrTiO_3$) ou sur Si. Cette technique s'est révélée être complémentaire du RHEED, des RX et du TEM pour étudier la contrainte et l'orientation des couches fines épitaxiées. Elle s'est révélée aussi très utile pour détecter les déplacements atomiques dans une maille de $BaTiO_3$ lors d'une déformation ferroélectrique.

Dans ce chapitre, nous allons utiliser l'XPD pour étudier les couches minces de Gd_2O_3 et Al_2O_3 épitaxiées sur Si(111) et Si(001). Nous allons montrer que malgré la grande complexité des structures « bixbyite » et « spinelle » des informations pertinentes peuvent être extraites.

V.4.2) Etude structurale par XPD de Gd_2O_3 épitaxié sur Si(111) et Si(001)

V.4.2.a) Gd_2O_3 /Si(111)

V.4.2.a.i) Courbes polaires d'une couche épaisse de Gd_2O_3 /Si(111)

Une couche épaisse monodomaine de Gd_2O_3 épitaxié sur Si(111) va nous servir de référence. La face (111) d'une structure « fluorite » présente une symétrie de surface d'ordre 3 autour de l'axe [111]. Comme les axes [11-2] et [1-10] sont perpendiculaires entre eux et à l'axe [111], ils serviront de repère dans la suite de ce travail comme ce fut le cas au paragraphe IV 2.3-a pour le Si(111).

La figure V.19 montre l'arrangement atomique d'une structure « bixbyite » face (111) dans les plans (1-10) et dans le plan (11-2). Rappelons que dans Gd_2O_3 , l'élément métallique Gd occupe un seul site alors que l'O occupe 2 sites que nous noterons O_a et O_b .

Nous n'avons pas tenu compte des lacunes d'oxygène dans ces projections car ces lacunes n'étant pas ordonnées dans la couche de Gd_2O_3 , l'XPD n'est pas sensible à leur présence. Les lacunes se manifestent uniquement par une intensité plus faible du pic $O1s$ (figure V.4).

Dans la figure V.19, nous avons présenté les directions des principaux axes liant l'émetteur Gd ou O à ses premiers voisins. Les angles polaires sont indexés à partir de la normale à la surface, soit la direction [111]. Dans l'annexe 4, sont donnés les angles et les distances émetteur-premier voisin en unité de maille, sachant que $a_{Gd_2O_3} = 5,407 \text{ \AA}$.

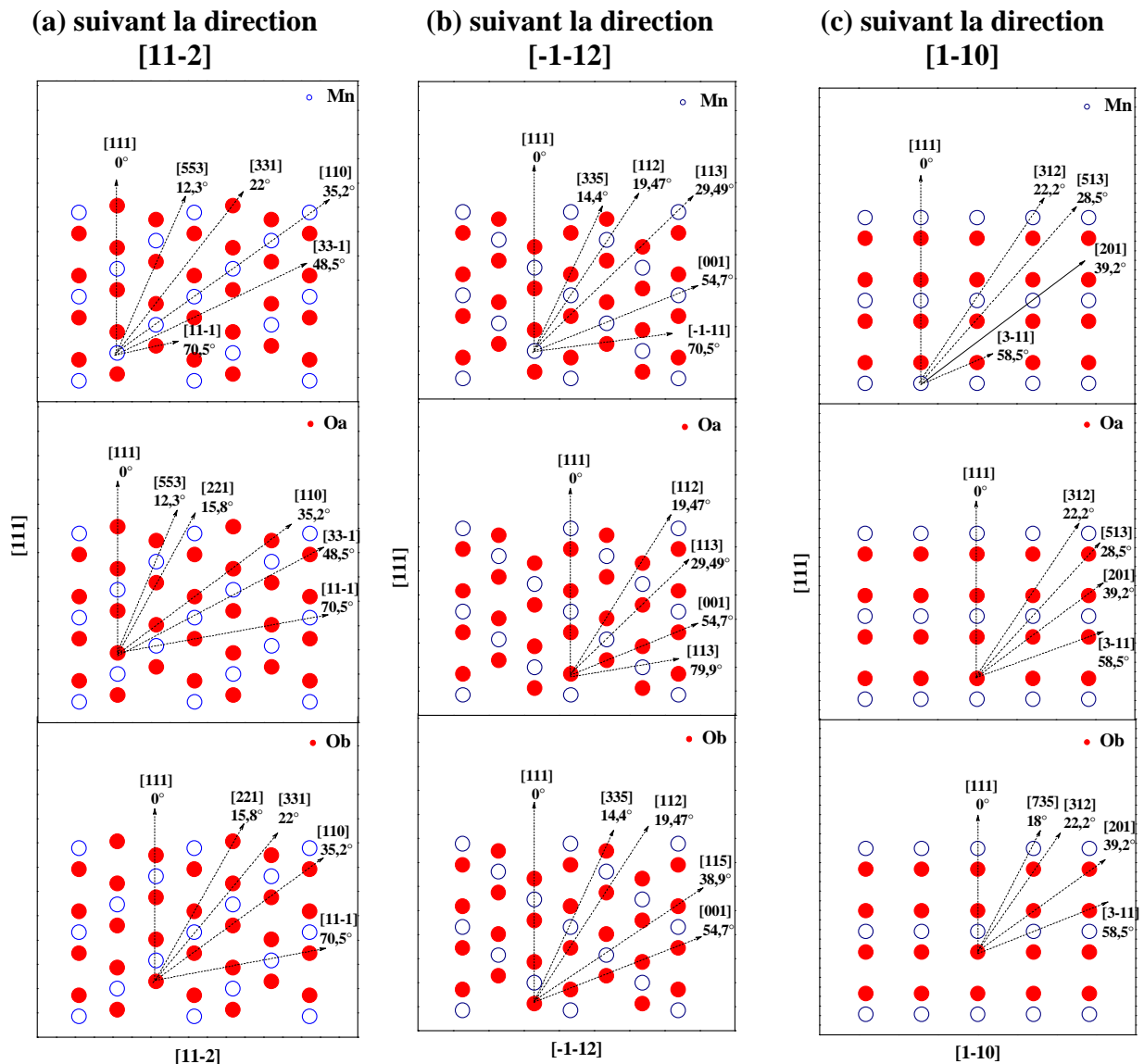


Figure V.19 : Projections polaires théoriques d'une structure fluorite face (111) pour les plans (a)(b) (1-10) et (c) (11-2). Les principaux axes entre les émetteurs Gd, O_a et O_b et leurs premiers voisins sont indiqués par des flèches.

Nous présentons dans la figure V.20 des courbes polaires XPD des photoélectrons Gd3d_{5/2}, Gd4d et O1s pour les directions azimutales [11-2], [-1-12] et [1-10], réalisées sur une couche de 12 nm de Gd₂O₃. Comme attendu, les courbes polaires présentent des modulations importantes caractéristiques des axes émetteurs/diffuseur. Elles sont très semblables à celles obtenues pour Si(111) (cf chapitre IV).

Les observations principales sont les suivantes :

- Il y a un maximum d'intensité à $\theta = 0^\circ$ qui s'explique par la présence de diffuseurs suivant la direction [111]. Ce maximum permet d'aligner l'axe de rotation de l'échantillon avec la normale à la surface.

- Toutes les autres modulations dans les 2 plans (1-10) et (11-2) ont été indexées à partir de la figure V-19 et de l'annexe V. On note la présence de trois modulations importantes suivant les directions [112], [110] et [001] à $\theta = 19,47^\circ$, $35,26^\circ$ et $54,73^\circ$.

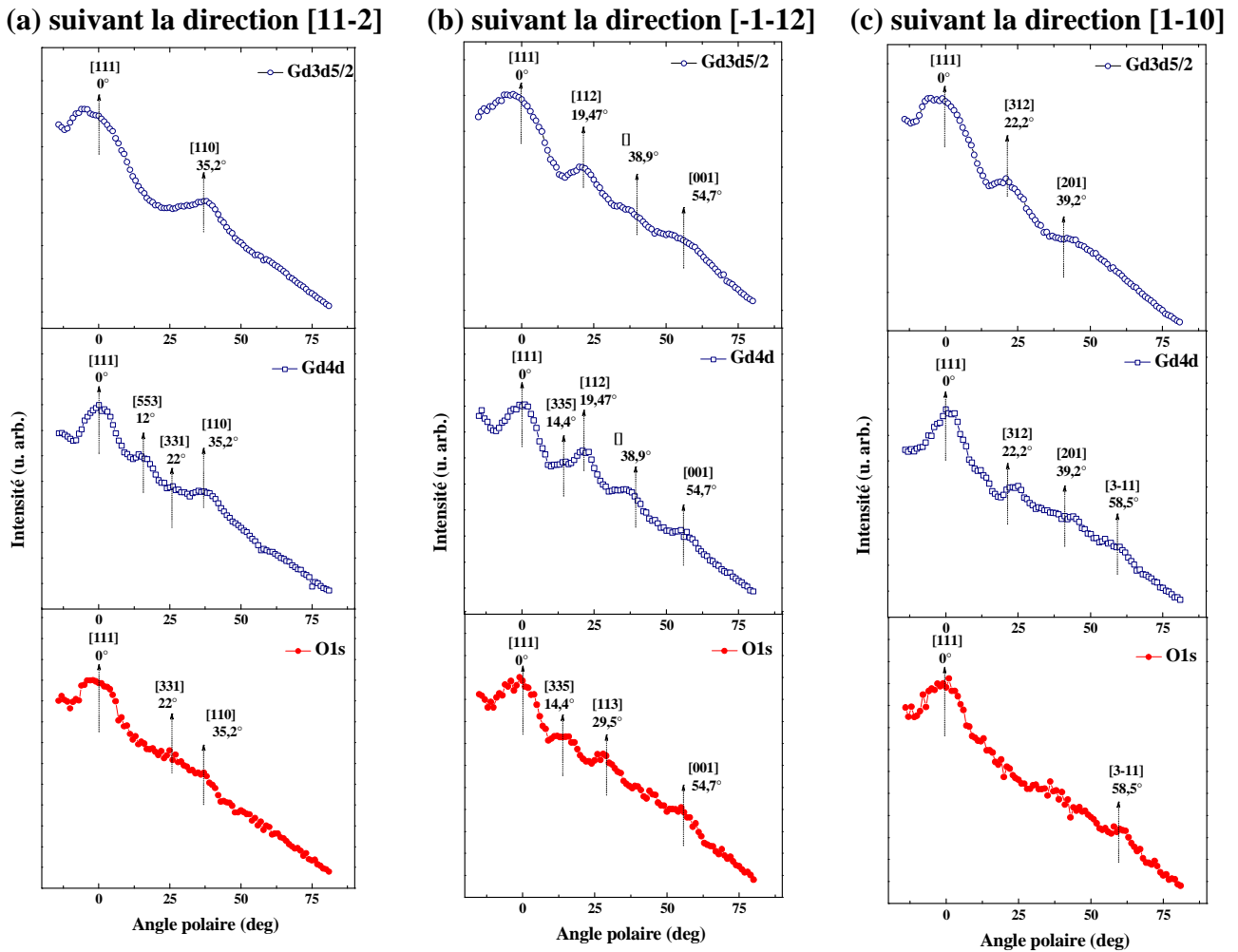


Figure V.20 : Courbes polaires pour les photoélectrons $Gd3d_{5/2}$, $Gd4d_{3/2-5/2}$ et $O1s$ suivant les directions azimuthales (a) [11-2], (b) [-1-12] et (c) [1-10] réalisées sur une couche épaisse de Gd_2O_3 épitaxiée sur substrat de $Si(111)$.

- D'après les projections polaires (figure V.19), nous constatons que suivant la direction [111], la maille de Gd_2O_3 est formée d'une alternance de deux plans d'oxygène et d'un plan de Gd. Or la connexion des oxydes avec le silicium se fait par le sous-réseau d'oxygène. En conséquence, dans le cas de $Gd_2O_3(111)$ nous avons théoriquement deux possibilités de connexion soit par le plan I soit par le plan II (figure V.21), ce qui conduirait à deux orientations différentes tournées de 60° l'une par rapport à l'autre (figure V.21). Nous pourrions donc nous attendre théoriquement à avoir la croissance de deux domaines de $Gd_2O_3(111)$ qui se manifesteraient dans les courbes polaires XPD par la superposition de leurs contributions et donc par des courbes de diffraction identiques pour les directions azimuthales [11-2] et [-1-12]. Or, les deux directions

azimutales [11-2] et [-1-12] ne présentent pas les mêmes figures de diffraction pour les émetteurs Gd et O (figure V.20). Il n'y a, par conséquent, pas de superposition de plans. Ce comportement implique que nous n'avons bien qu'un seul domaine de Gd_2O_3 sur Si(111) et que la connexion à l'interface se fait via un seul type de plan d'oxygène.

- Les courbes de $Gd3d_{5/2}$ et de $Gd4d$ sont légèrement différentes bien que les directions émetteur/diffuseur soient les mêmes. Cette différence se manifeste par un élargissement des pics, et par la présence de modulations supplémentaires. Cette différence est attribuée à la différence d'énergie cinétique entre les 2 photoélectrons qui modifie les sections efficaces de diffusion (tableau V.1) et change le type des interférences ^[93].

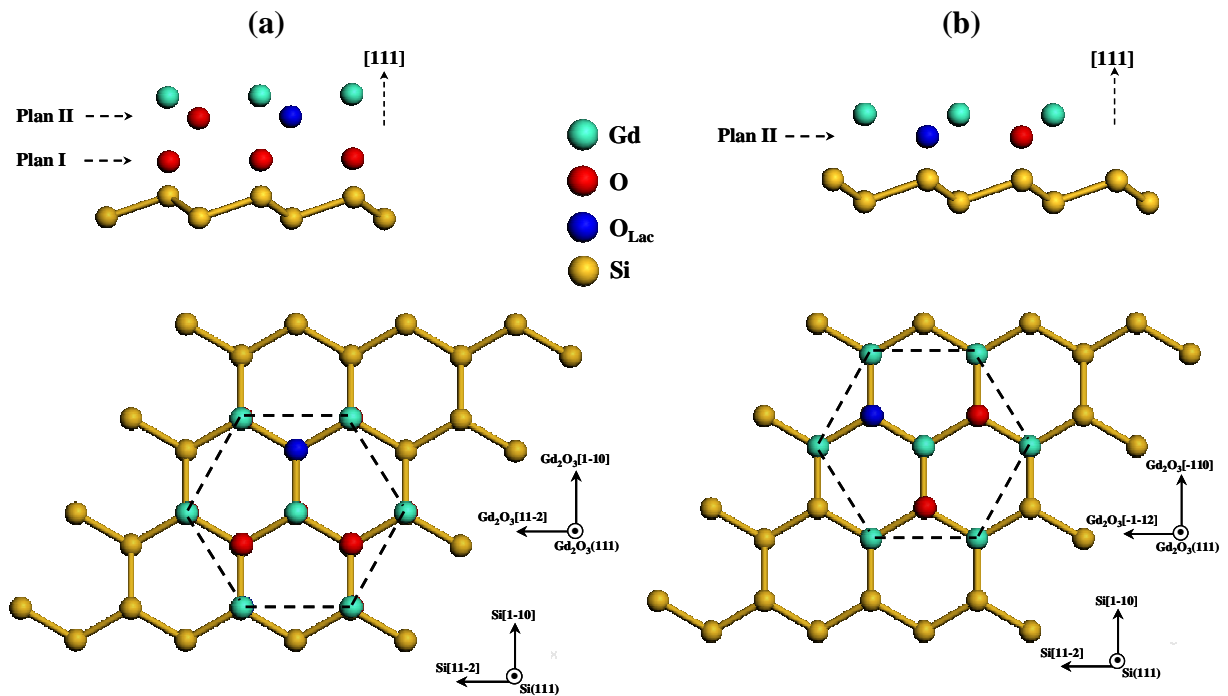


Figure V.21 : Illustration de l'orientation de la maille de Gd_2O_3 sur Si(111) lorsqu'on démarre la croissance (a) avec le plan I d'oxygène (b) avec le plan II d'oxygène.

V.4.2.a.ii) Courbes azimutales d'une couche épaisse de $Gd_2O_3/Si(111)$

Parmi tous les angles polaires définis ci-dessus, certains présentent plus d'intérêt que d'autres car ils correspondent à des directions privilégiées pour les émetteurs Gd et O : ce sont les angles $\theta = 19,47^\circ$, $\theta = 35,26^\circ$ et $\theta = 54,73^\circ$. La figure V.22 montre l'environnement atomique des éléments Gd et O pour ces angles polaires en fonction de l'angle azimutal φ variant entre 0° et 360° . Dans ces projections azimutales l'atome émetteur est au centre de cercles concentriques correspondant respectivement aux distances 2 et 4 en unité de paramètre maille. L'angle $\varphi = 0^\circ$ indique la direction azimutale [11-2] du cristal et $\varphi = 90^\circ$ la direction

azimutale [-110]. Pour l'oxygène, les diagrammes correspondant aux deux sites Oa et Ob ont été superposés.

Comme précédemment, les angles et les distances émetteur-premier voisin (en unité de maille) sont donnés dans l'annexe V sachant que $a_{Gd_2O_3} = 5,407 \text{ \AA}$.

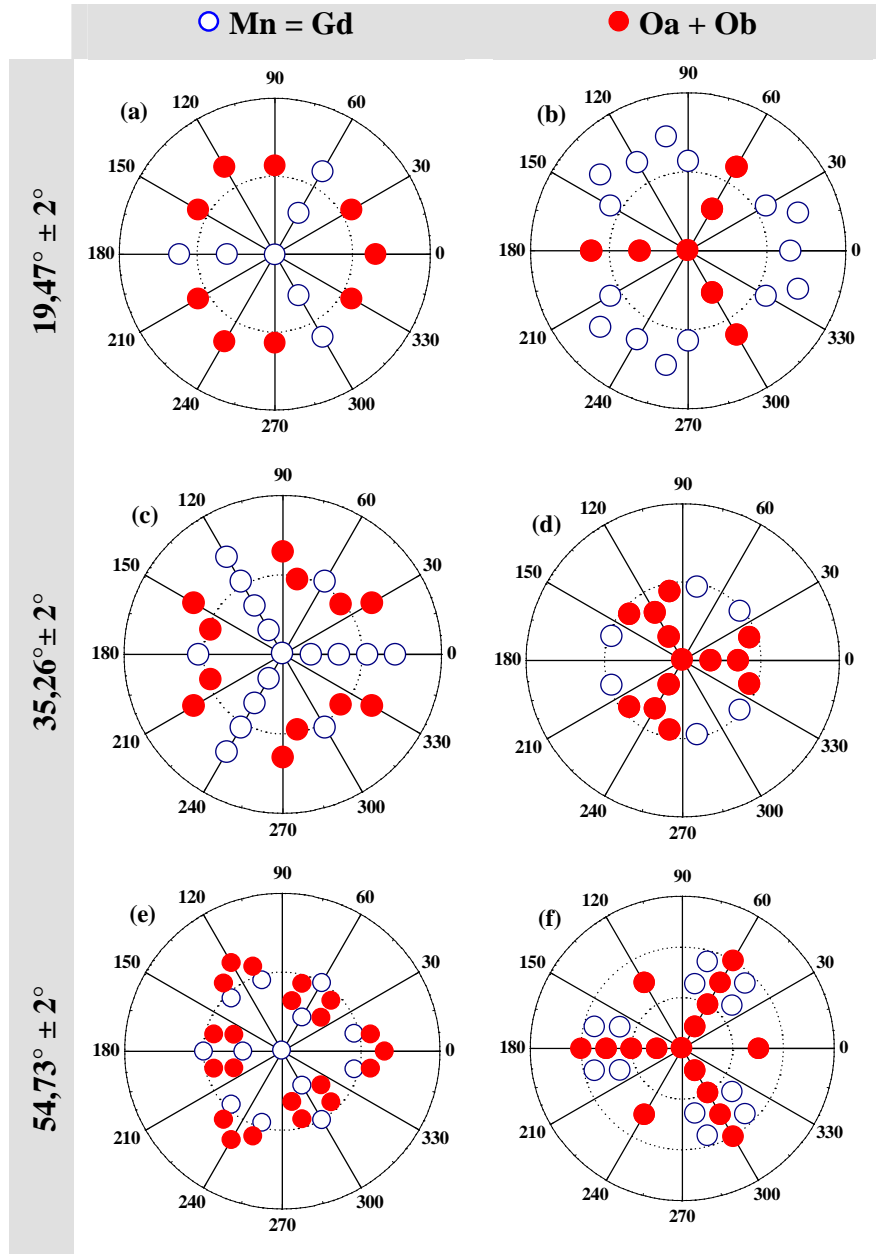


Figure V.22 : Projections azimutales théoriques d'une structure « fluorite » face (111) suivant les angles polaires $19,47^\circ$, $35,26^\circ$ et $54,73^\circ$ pour les émetteurs Gd et Oa + Ob. $\Phi = 0^\circ$ correspond à la direction [11-2] les distances sont en unité de paramètre de maille. Les cercles en pointillés correspondent aux distances 2 et 4 (en unité de paramètre de maille).

Nous présentons en figure V.23, la variation de l'intensité des pics des photoélectrons $Gd3d_{5/2}$, $Gd4d$ et $O1s$ en fonction de l'angle azimutal pour les angles polaires $19,47^\circ$, $35,26^\circ$ et $54,73^\circ$. Ces courbes montrent une périodicité de 120° , spécifique d'une face (111). Elles présentent :

- Pour l'angle polaire $19,47^\circ$, de fortes modulations se manifestent pour $Gd3d_{5/2}$ et $Gd4d$ suivant les directions $\langle 121 \rangle$. Par contre, pour $O1s$, ces modulations ont lieu suivant les directions $\langle 552 \rangle$, directions pour lesquelles les diffuseurs sont des atomes Gd qui ont une plus grande section efficace de diffusion que l'oxygène (voir tableau V.1). Ces modulations ont une périodicité de 120° . Ces courbes sont en accord avec les projections de la figure V.22.(a).(b).
- Pour l'angle polaire $35,26^\circ$, les pics principaux pour le Gd apparaissent suivant les directions $\langle 110 \rangle$ et des pics secondaires suivant les directions $\langle 141 \rangle$. Ces deux directions correspondent à des diffuseurs Gd (figure V.22.(c).(d)). Pour le niveau $O1s$, la situation est plus confuse vu la multiplicité des directions O-O et O-Ga. De plus, ce niveau de cœur est peu intense, ce qui entraîne une perte de résolution pour les courbes azimutales.
- Pour l'angle polaire de $54,73^\circ$, les pics principaux sont suivant les directions $\langle 010 \rangle$ et les pics secondaires suivant $\langle 22-1 \rangle$ pour $Gd3d_{5/2}$ et $Gd4d$ et $O1s$ (voir figure V-22.(e).(f)).

L'analyse XPD d'une couche fine va permettre d'orienter la maille de Gd_2O_3 par rapport au substrat du Si(111).

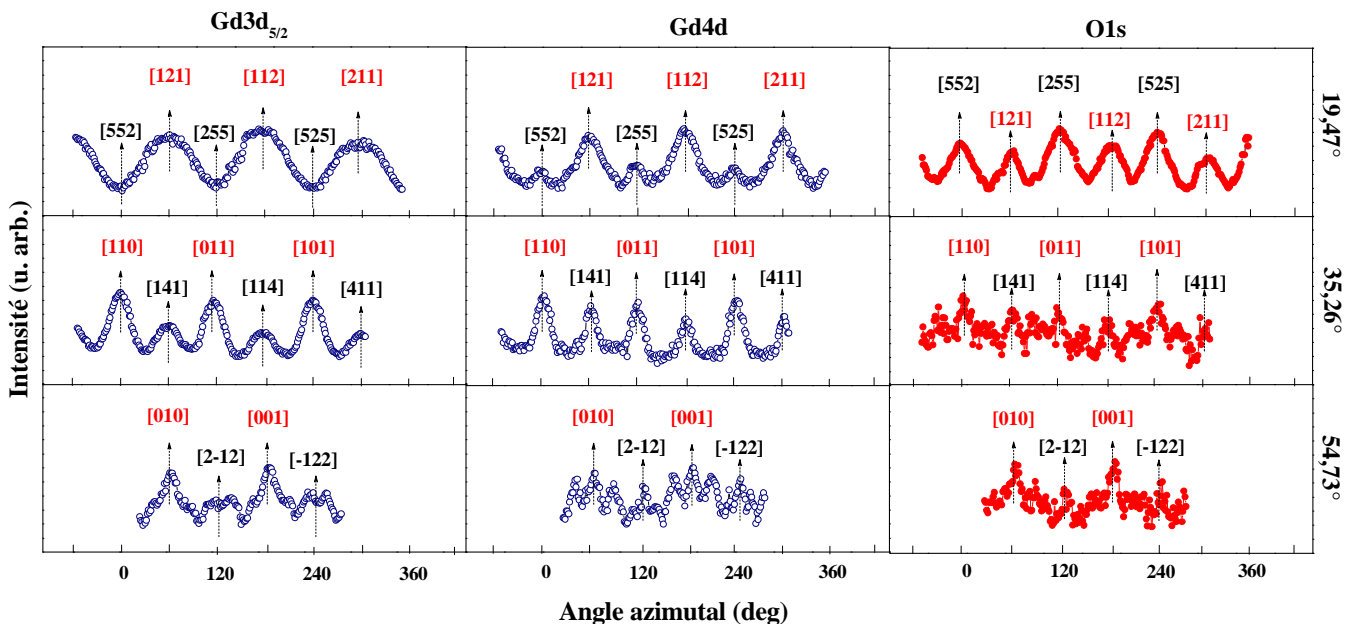


Figure V.23 : Courbes azimutales XPD réalisées sur une couche épaisse de Gd_2O_3 épitaxiée sur un substrat de Si(111), pour les photoélectrons $Gd3d_{5/2}$, $Gd4d$ et $O1s$ suivant les angles polaires $19,47^\circ$, $35,26^\circ$ et $54,73^\circ$.

V.4.2.a.iii) Courbes azimutales d'une couche fine de $Gd_2O_3/Si(111)$

La figure V.24 montre les courbes azimutales mesurées sur 3MC de Gd_2O_3 sur $Si(111)$ pour les photoélectrons $Gd3d_{5/2}$, $O1s$ et $Si2p$ suivant l'angle polaire $54,73^\circ$.

La présence de modulations dans les courbes des photoélectrons $Gd3d_{5/2}$, $O1s$ d'une part et $Si2p$, d'autre part, permet d'orienter Gd_2O_3 sur $Si(111)$. En effet, pour le même angle polaire $54,73^\circ$, les modulations suivant les directions $\langle 010 \rangle$ pour les photoélectrons $Gd3d_{5/2}$, $O1s$ ressemblent beaucoup à celles obtenues sur la couche épaisse de $Gd_2O_3(111)/Si(111)$ (figure V.23). Les plus grandes modulations pour les photoélectrons $Si2p$ sont encore visibles malgré la couche de Gd_2O_3 et sont orientées selon les directions $\langle 010 \rangle$. Nous pouvons donc en déduire que la couche Gd_2O_3 est tournée de 60° sur $Si(111)$ avec l'orientation $[100]Gd_2O_3//[22-1]Si$. Dit autrement, les plans de directions $[-1-12]Gd_2O_3$ sont parallèles à $[11-2]Si$ (voir illustration figure V.24.(a)). C'est ce que nous avons appelé l'effet « miroir » entre les plans de Si et de Gd_2O_3 (voir image TEM figure V.2). Cette relation d'épitaxie confirme que la connexion à l'interface passe par le plan II (figure V.24.(b)) d'oxygène qui impose une rotation de 60° de la maille de Gd_2O_3 comme illustré dans la figure V.25.

Cette connexion avec le plan II d'oxygène peut se comprendre facilement car thermodynamiquement la configuration d'interface $Si-O-Gd$ est plus stable que la configuration $Si-O-O-Gd$.

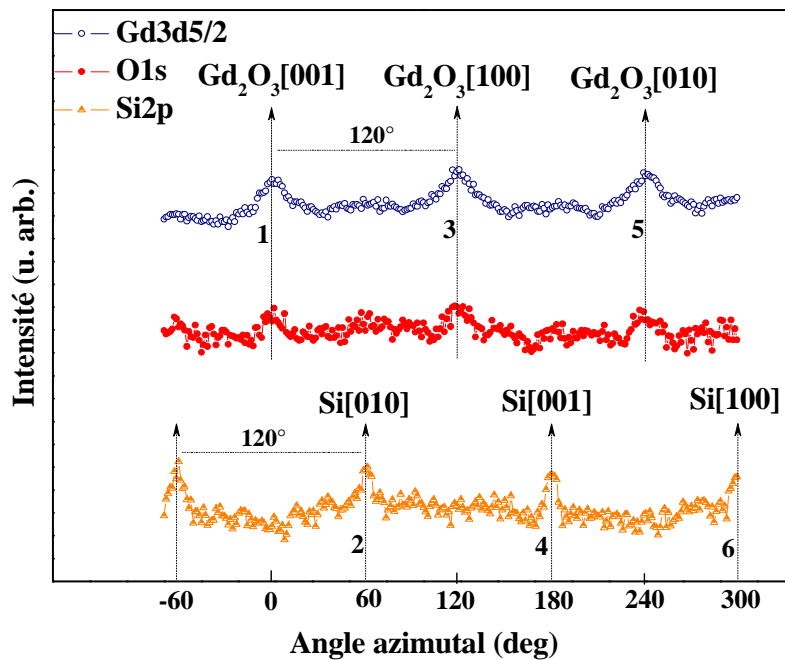


Figure V.24 : Courbes azimutales XPD réalisées sur 3MC de $Gd_2O_3/Si(111)$ pour les photoélectrons $Gd3d_{5/2}$, $O1s$ et $Si2p$ suivant l'angle polaire $54,73^\circ$.

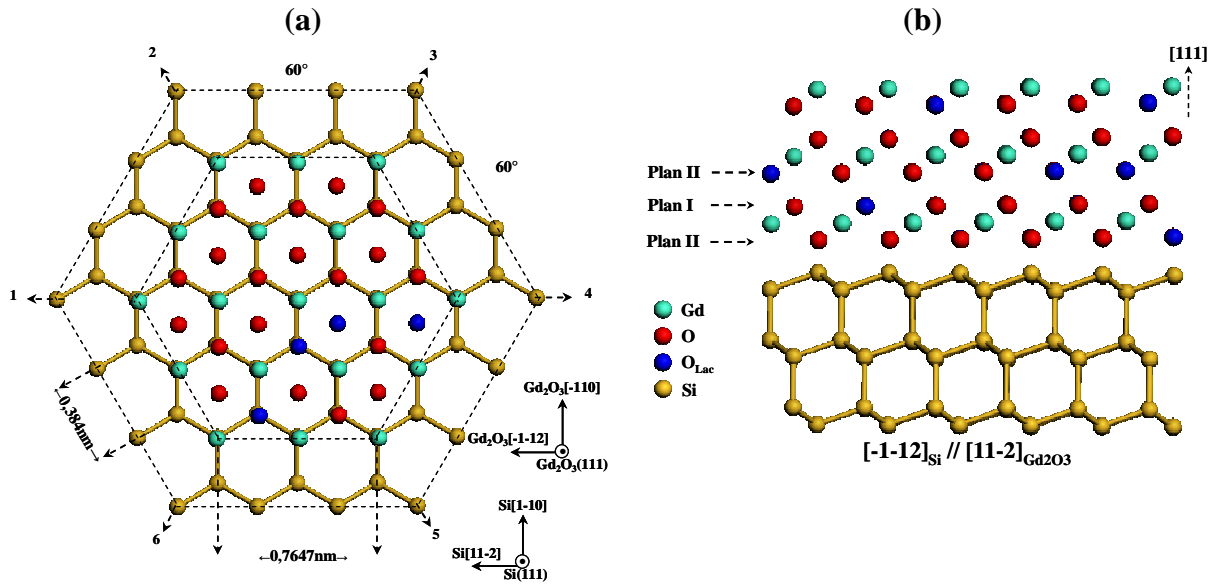


Figure V.25 : (a) Illustration de l'orientation de la maille de Gd_2O_3 sur un substrat de $Si(111)$ comme vue par XPD, (b) connexion de la maille de Gd_2O_3 par le plan II sur $Si(111)$.

V.4.2.b) $Gd_2O_3/Si(001)$

V.4.2.b.i) Courbes polaires et azimutales d'une couche épaisse de $Gd_2O_3/Si(001)$

Précédemment, nous avons montré par des analyses RHEED et RX que Gd_2O_3 croît suivant la direction $[110]$ sur $Si(001)$ avec deux domaines orthogonaux suivant la relation d'épitaxie $[100]Gd_2O_3(110)//[110]Si(001)$ (voir figure V.26.(a)). Dans cette partie, nous allons montrer comment l'XPD permet de détecter aussi la présence de ces deux domaines orthogonaux. La figure V.26.(b) montre pour une face (110), les positions relatives des axes $\langle 001 \rangle$, $\langle 1-10 \rangle$, $\langle 1-11 \rangle$ et $\langle 1-12 \rangle$. Les directions $\langle 1-11 \rangle$ et $\langle 1-12 \rangle$ sont dans le plan (110) et forment entre elles un angle de $19,5^\circ$. Sur cette même figure V.26.(b), nous observons que pour deux domaines (110) orthogonaux, nous avons la superposition des directions $\langle 001 \rangle$ de $\Delta 1$ et $\langle 1-10 \rangle$ de $\Delta 2$ et des directions $\langle 1-11 \rangle$ de $\Delta 1$ et $\langle 1-12 \rangle$ de $\Delta 2$.

Pour visualiser ces deux domaines, nous avons dans un premier temps réalisé des courbes polaires suivant les directions $[110]Si$ et $[1-10]Si$. Les courbes présentées dans la figure V.27 ont été réalisées sur un échantillon de 12 nm de $Gd_2O_3/Si(001)$ pour les photoélectrons $Gd3d_{5/2}$ (a) et $Gd4d$ (b). Pour ces deux directions azimutales, nous observons des courbes de diffraction mal structurées et quasi identiques avec un large pic de diffusion à $\theta = 0^\circ$ suivant la direction $[001]Si$ ou $[110]Gd_2O_3$. Ce comportement confirme la présence de deux domaines de Gd_2O_3 puisque dans le cas contraire, les deux courbes de diffraction seraient différentes. Les courbes de diffraction dans les plans (110) du Si correspondent à la somme de deux familles de plans $\{001\} + \{110\}$ de Gd_2O_3 (figure V.26.(b)).

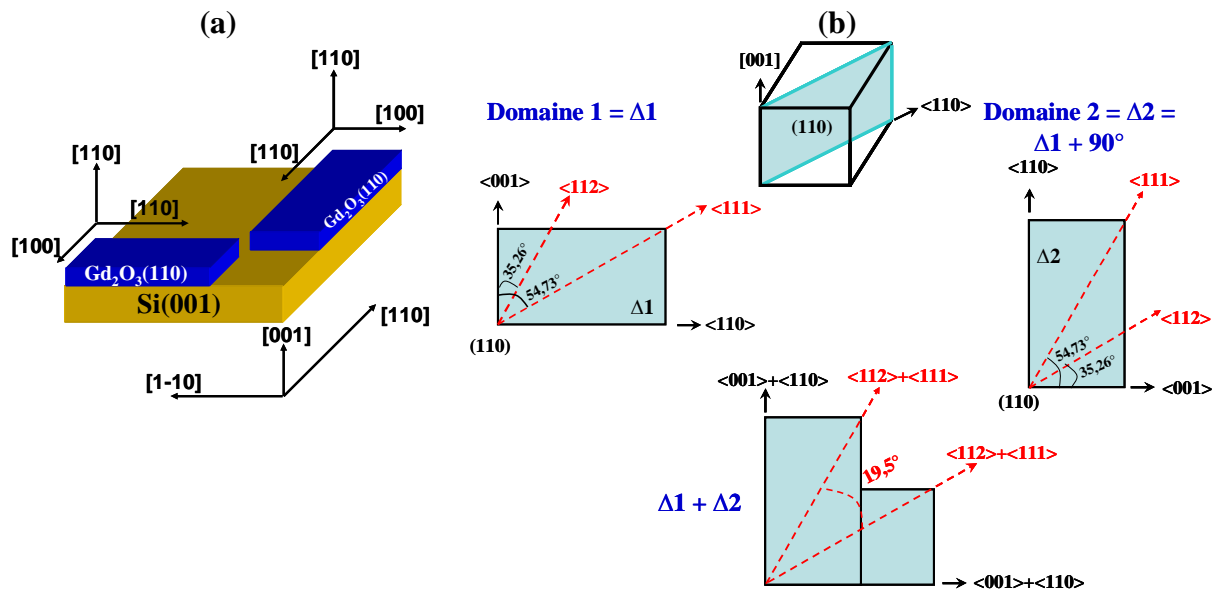


Figure V.26 : (a) Orientation de la maille de Gd_2O_3 épitaxiée sur $Si(001)$, (b) illustration des directions des plans les plus denses pour la face (110) pour deux domaines orthogonaux.

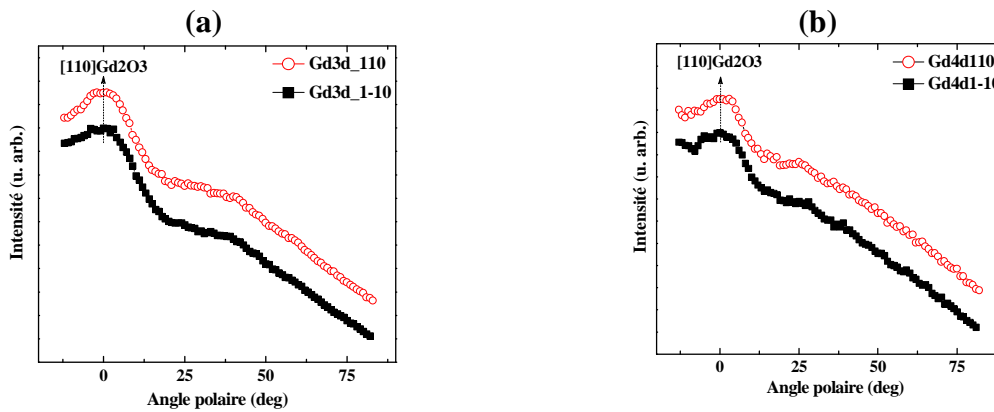


Figure V.27 : Courbes polaires XPD réalisées sur $12\text{ nm } Gd_2O_3/Si(001)$ pour les photoélectrons (a) $Gd3d_{5/2}$ et (b) $Gd4d$ suivant les plans (110) et (1-10) de Si .

Analyser les courbes azimutales permet de mettre en évidence les deux domaines de Gd_2O_3 d'une manière plus claire.

Pour cela, il faut choisir des angles polaires pertinents. Nous montrons dans la figure V.28, les arrangements des atomes d'une « bixbyite » suivant les directions $\langle 001 \rangle$, $\langle 1-10 \rangle$, $\langle 11-2 \rangle$ et $\langle 11-1 \rangle$. Dans l'annexe V, sont rassemblés les angles et les distances émetteur-premier voisin en unité de maille sachant que $a_{Gd_2O_3} = 5,4 \text{ \AA}$.

A partir de ces projections polaires, nous avons choisi d'effectuer des mesures XPD en angle azimutal pour un émetteur de Gd autour des angles polaires 30° et $35,26^\circ$ (figure 30). Pour l'angle polaire 30° , le plus proche voisin diffuseur de Gd est un Gd appartenant à un plan $\{112\}$, tandis que pour l'angle polaire $35,26^\circ$ c'est un O appartenant à un plan $\{110\}$. La comparaison des courbes de diffraction de $Gd4d$ et $Gd3d_{5/2}$ avec les projections azimutales théoriques présentées dans la figure V.29 permet de faire les observations suivantes :

- Pour l'angle polaire 30° , les deux pics de diffusion espacés de $19,5^\circ$ correspondent à la diffusion du photoélectron Gd4d sur les atomes O et Gd comme 1^{er} et 2^{ème} diffuseurs des plans $\{112\} + \{111\}$. Par contre, les deux autres pics de diffusion espacés de 90° correspondent à la diffusion du photoélectron Gd4d sur les atomes de Gd appartenant aux deux plans $\{001\} + \{111\}$.
- Pour l'angle polaire $35,26^\circ$, nous avons le même comportement sauf que les deux pics de diffusion espacés de 90° sont beaucoup plus intenses que ceux espacés de $19,5^\circ$.

Dans le cas de la croissance d'un seul domaine de $Gd_2O_3(110)$, un des deux pics de diffusion espacés de $19,5^\circ$ et un espacé de 90° devraient être absents conformément à la symétrie d'ordre 2 d'une face (110). Nos résultats sont donc bien représentatifs de la présence de deux domaines.

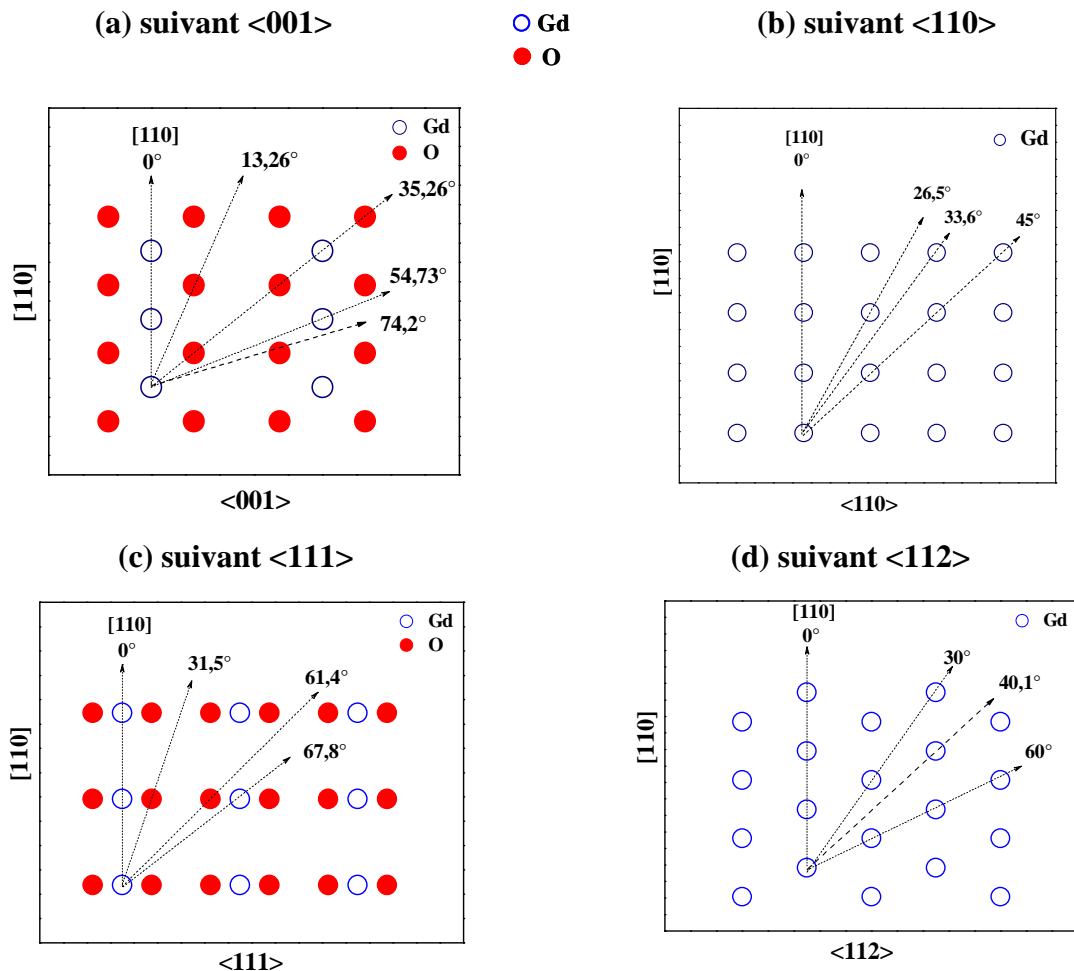


Figure V.28 : Projections polaires d'une « bixbyite » (Gd_2O_3) face (110) pour les plans de direction (a) [001], (b) [110], (c) [111] et (d) [112].

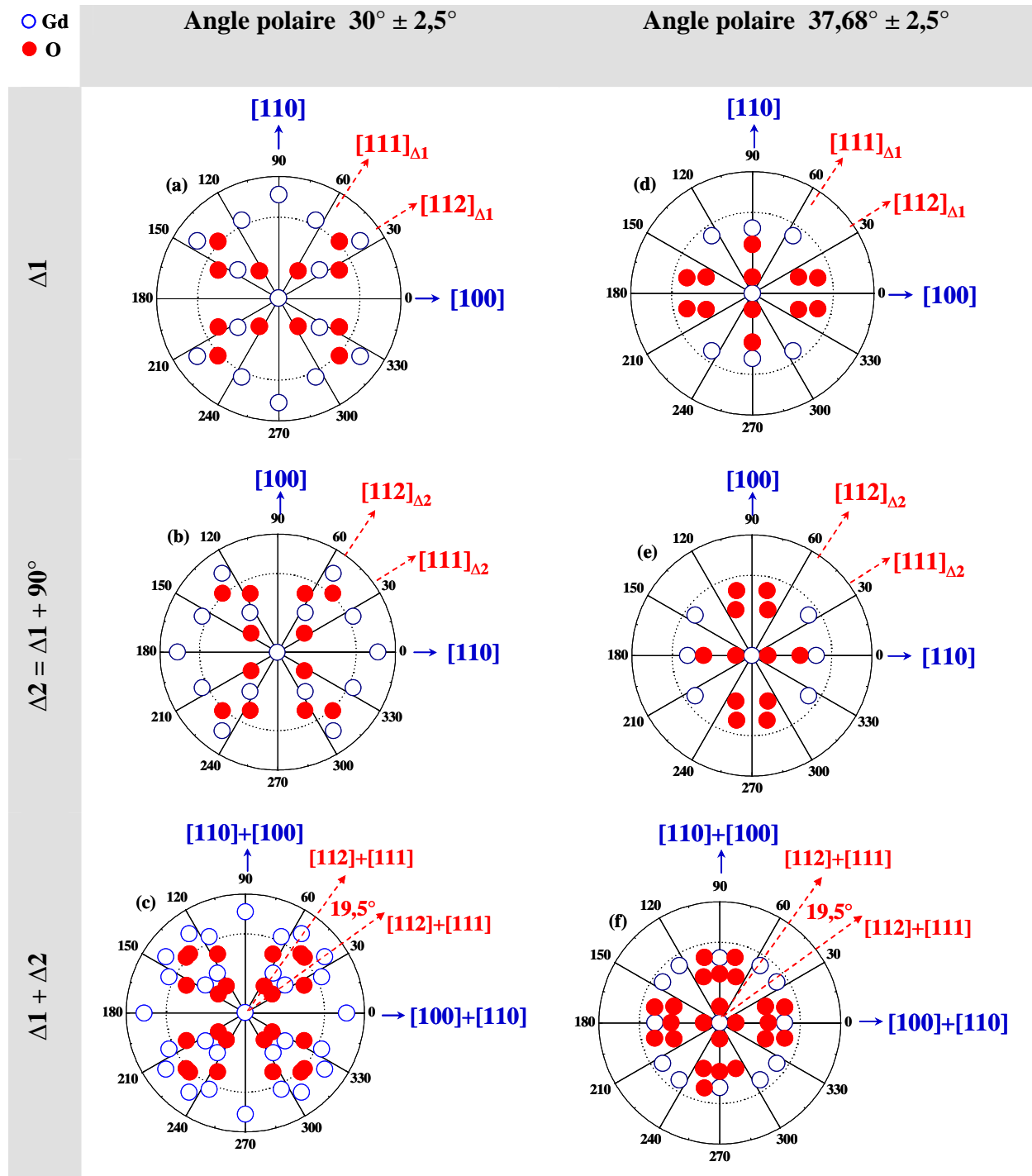


Figure V.29 : Projections azimutales d'une structure « bixbyite » (Gd_2O_3) face (110) suivant l'angle polaire $31,48^\circ$ pour l'émetteur Gd. La distance est en unité de paramètre de maille. Le cercle en pointillé correspond à la distance 2 (en unité de paramètre de maille). (a) domaine 1 = $\Delta 1$, (b) domaine 2 = $\Delta 2 = \Delta 1 + 90^\circ$ et (c) superposition des deux domaines $\Delta 1 + \Delta 2$.

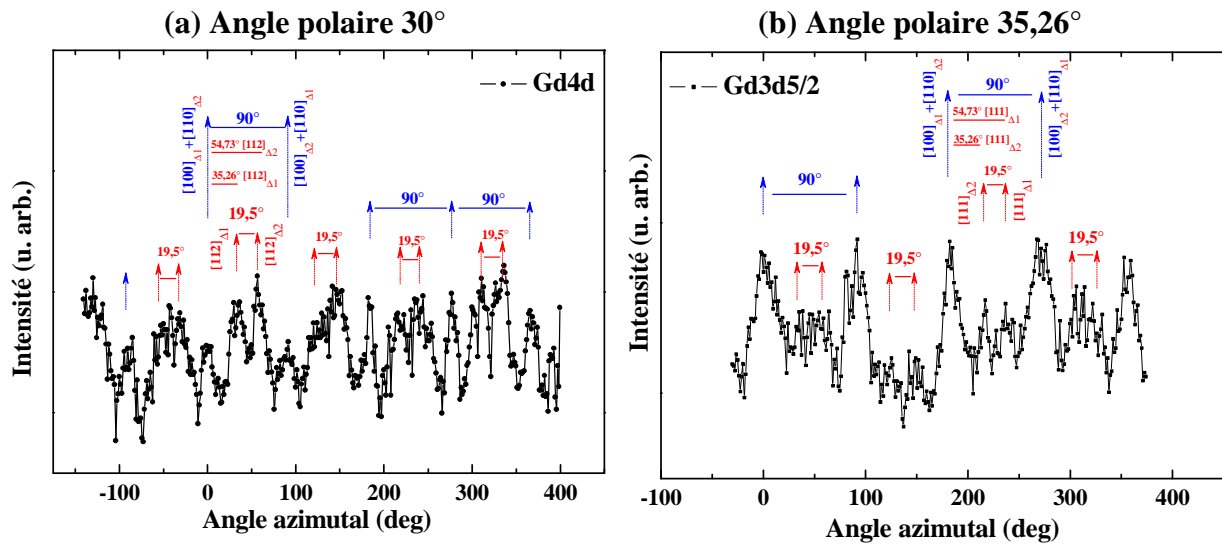


Figure V.30 : Courbes azimutales XPD réalisées sur 12 nm de $Gd_2O_3/Si(001)$ pour les photoélectrons Gd4d suivant les angles polaires (a) 30° et (b) $35,26^\circ$.

V.4.2.c) Discussion

Les résultats présentés précédemment indiquent que Gd_2O_3 croît monodomaine sur Si(111) suivant la direction [111] avec une relation d'épitaxie indirecte dans le plan $[-110]Gd_2O_3(111)//[1-10]Si(111)$ (1 C.U. de Gd_2O_3 pour 2 C.U. de Si) qui conduit à un désaccord de maille de 0,43%. Cette orientation de Gd_2O_3 par rapport au Si(111) est imposée par le sous réseau d'oxygène à l'interface. Comme la connexion avec le silicium passe toujours par le plan II d'oxygène (figure 25.(b)) qui contient des tétraèdres d'oxygène tournés de 60° par rapport au tétraèdre de silicium, la maille de Gd_2O_3 est tournée de 60° par rapport au substrat (effet « miroir »).

Sur Si(001), le Gd_2O_3 croît suivant la direction [110]. Comme le paramètre de maille du Gd_2O_3 est très proche de deux fois celui du silicium, on aurait pu s'attendre à avoir une relation d'épitaxie de type cube-sur-cube. Le changement d'orientation est probablement dû à un effet de minimisation de l'énergie d'interface en mettant en regard une face moins réactive de Gd_2O_3 que la face (100).

La croissance « bidomaine » provient de la rotation de 90° des dimères de surface au passage de chaque marche ^[50]. La figure V.31 illustre la disposition des sous réseaux d'oxygène (110) orthogonaux sur Si(001) en tenant compte des marches de Si. Dans la direction [100], le sous-réseau d'oxygène du Gd_2O_3 coïncide avec celui du Si (désaccord de maille de 0,44 %). Et dans la direction orthogonale [110], il existe une relation d'épitaxie favorable définie par 3 mailles de sous-réseau d'oxygène du Gd_2O_3 pour 2 mailles de Si avec un désaccord de maille de l'ordre de 5,6%. Cette disposition des plans (110) de Gd_2O_3 conduit alors à une contrainte anisotrope de l'oxyde. L'orientation des plans (110) Gd_2O_3

satisfait un maximum de liaisons Si-O tout en minimisant le désaccord paramétrique par des relations de coïncidence entre le sous-réseau d'oxygène et celui du silicium.

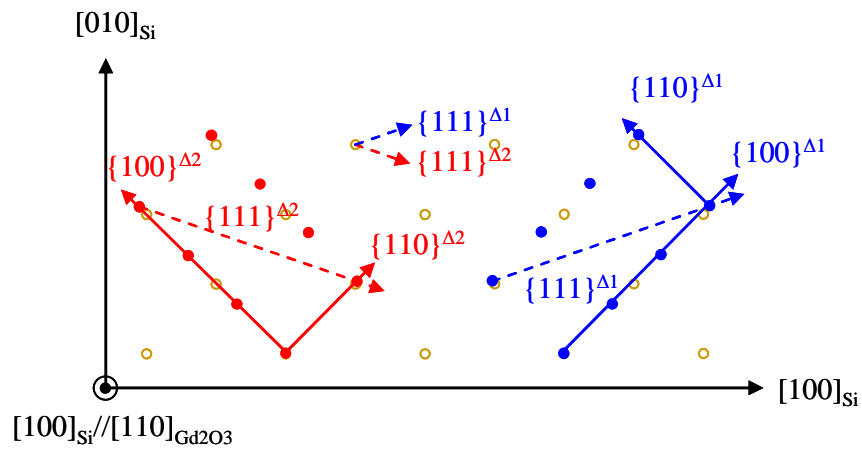


Figure V.31 : Illustration de la disposition des sous-réseaux d'oxygène (110) orthogonaux lors de la croissance de Gd_2O_3 sur $Si(001)$

V.4.3) Etude structurale par XPD de Al_2O_3 épitaxié sur Si(111) et Si(001)

V.4.3.a) $Al_2O_3/Si(111)$

V.4.3.a.i) Courbes polaires d'une couche épaisse d' Al_2O_3 épitaxiée sur Si(111)

Comme nous l'avons fait précédemment pour les structures « pérovskite », « diamant » et « bixbyite », nous donnons dans la figure V.32 l'arrangement atomique dans le plan (11-2) pour la direction [1-10] (figure V.32.(a)) et dans le plan (1-10) pour les deux directions azimutales [11-2] et [-1-12] (figure V.32.(b).(c)) d'une structure $\gamma-Al_2O_3$ face (111)*.

Pour chaque azimutes, il y a deux types de plans notés (I) et (II). Chacun des 6 émetteurs Al et des 8 émetteurs O a un environnement atomique différent. Pour pouvoir comparer avec les courbes expérimentales, il faut sommer des contributions de tous les émetteurs et donc de la diffraction sur tous leurs premiers voisins.

L'observation de ces projections montre que :

- Suivant l'azimute [1-10] les premiers atomes voisins des émetteurs Al et O sont dans la direction [201] ($\sim 39^\circ$) dans le plan (I) et la direction [3-11] ($\sim 59^\circ$) dans le plan (II), (figure V.32.(a)).
- Suivant l'azimute [11-2] et [-1-12] les premiers atomes voisins des émetteurs Al et O sont dans les directions [110] ($\sim 35^\circ$) et [001] ($\sim 55^\circ$) respectivement pour les deux plans (I) et (II) (figure V.32.(b).(c)).
- Dans tous les plans de la figure V.32 nous avons dans la direction [111] normale à la surface des atomes diffuseurs Al et O. Ces atomes diffuseurs ne sont pas toujours alignés avec les atomes émetteurs Al et O, dans certaines configurations, figure V.32.(a), par exemple, les directions des émetteurs Al et O avec les premiers atomes voisins forment un angle de $1,7^\circ$ et $0,8^\circ$ respectivement avec la direction [111].

Vu la complexité de la maille, nous n'avons pas présenté tous les axes liant les émetteurs Al et O avec leurs proches voisins. Nous n'avons présenté que les directions liant les émetteurs aux atomes diffuseurs les plus proches qui conduiront aux plus fortes contributions dans les courbes expérimentales. La présence d'atomes légers dans la maille comme Al et O qui ne sont l'un et l'autre ni de bons diffuseurs ni de bons émetteurs rend les analyses XPD particulièrement délicates (tableau V.1). Cela nous a conduit, comme précédemment, pour Gd_2O_3 sur Si à commencer notre étude par un étalonnage sur des couches épaisses, avant de passer à la caractérisation de couches fines et à la recherche de leur orientation par rapport au substrat.

* Le choix de la structure $\gamma-Al_2O_3(111)$ est dû aux résultats expérimentaux obtenues par TEM et RX montrant que l'alumine croît sur Si(111) et Si(001) suivant la direction [111] avec la phase spinelle.

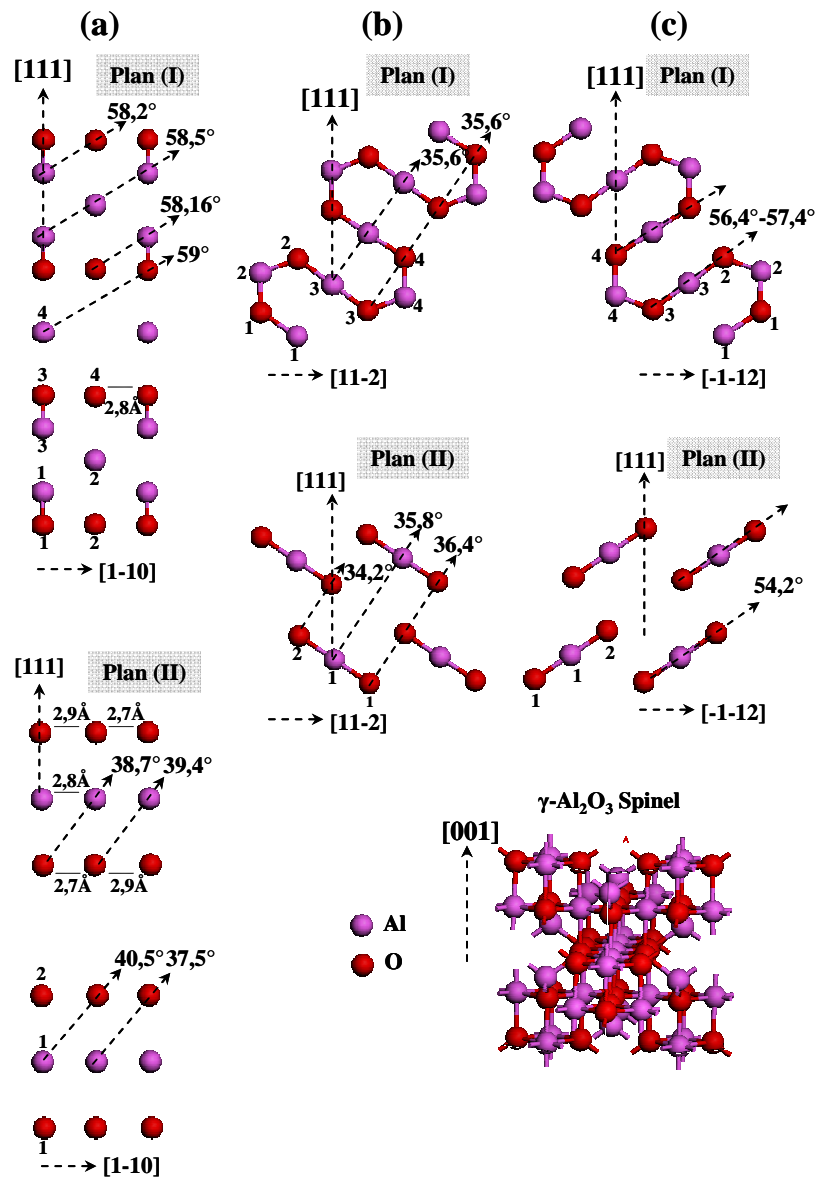


Figure V.32 : Projections polaires d'une structure spinelle ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) face (111) suivant les azimutes (a) [1-10] (b) [11-2] et (c) [-1-12]

Nous avons réalisé notre première étude sur une couche de 6 nm d' Al_2O_3 épitaxiée sur Si(111). Nous montrons, dans la figure V.33.(a), les courbes polaires pour les photoélectrons Al2p et O1s, suivant les $\langle -110 \rangle$ de Si et dans la figure V.33.(b) suivant les azimutes $\langle 11-2 \rangle$ et $\langle -1-12 \rangle$ de Si, axes à 60° les uns des autres. Ces courbes montrent que les photoélectrons Al2p et O1s avec des énergies cinétiques de 1411 eV et 956 eV, respectivement, présentent des modulations importantes mais mal résolues, caractéristiques des axes émetteur/diffuseur dans les plans explorés.

A partir de ces courbes, nous déduisons que :

- Toutes les courbes polaires d'Al2p et d'O1s présentent des pics de diffusion à $\theta = 0^\circ$, suivant la direction [111], la normale à la surface. Ces pics sont symétriques pour les courbes d'Al2p mais sont asymétriques et larges pour les courbes d'O1s.
- Dans la figure V.33.(a), les courbes Al2p et O1s présentent des pics de diffusion autour des angles polaires 39° et $58,5^\circ$ suivant les directions [201] et [3-11] respectivement. Ces pics sont larges et mal structurés et leurs intensités restent inchangées suivant les azimutes $\langle -110 \rangle_{Si}$.
- Dans la figure V.33.(b).(c), les courbes Al2p et O1s présentent des pics de diffusion autour des angles polaires 35° et 55° suivant les directions [110] et [001] respectivement. Ces pics sont observés suivant les deux azimutes $\langle 11-2 \rangle_{Si}$ et $\langle -1-12 \rangle_{Si}$, ils sont eux aussi larges, surtout pour les photoélectrons Al2p. L'intensité des pics suivant [110] ($\sim 35^\circ$) augmente pour les courbes réalisées suivant les azimutes $\langle 11-2 \rangle_{Si}$ et diminue pour les courbes réalisées suivant les azimutes $\langle -1-12 \rangle_{Si}$. Un comportement opposé est observé pour les pics suivant [001] ($\sim 55^\circ$) : leur intensité augmente pour les courbes réalisées suivant les azimutes $\langle -1-12 \rangle_{Si}$ et diminue suivant les azimutes $\langle 11-2 \rangle_{Si}$.

Pour comprendre ce comportement des courbes expérimentales (figure V.33) nous les avons comparées aux projections théoriques de la figure V.32.

- Dans la direction [111] normale à la surface, les atomes émetteurs Al et O ne sont pas toujours alignés avec leurs premiers voisins. Cela conduit (figure V.33) à des pics de diffusions pour $\theta = 0^\circ$ asymétriques et larges. L'effet est plus marqué sur les courbes d'O1s que sur celles d'Al2p.
- Dans la figure V.33.(a), les pics de diffusion autour de 39° et 59° présents dans les courbes polaires Al2p et O1s suivant l'azimute [1-10] Si, correspondent parfaitement aux axes interatomiques suivant les directions [201] et [3-11] d' γ - Al_2O_3 suivant cette direction (figure V.32.(a)). Cela montre qu' Al_2O_3 est cristallin avec la phase de type spinelle, et croît suivant la direction [111] sur Si (111).
- La présence simultanée des pics de diffusion suivant les directions [110] ($\sim 35^\circ$) et [011] ($\sim 55^\circ$) dans les courbes polaires Al2p et O1s pour les azimutes $\langle 11-2 \rangle$ et $\langle -1-12 \rangle$ de Si(111) (figure V.33.(b).(c)) n'est pas compatible avec une seule orientation dans le plan définie par [1-10] Al_2O_3 //[1-10]Si. (figure V.32.(b).(c)). En effet, pour l'azimute [11-2] Al_2O_3 les seuls proches axes interatomiques émetteur/diffuseur présents sont suivant [011] ($\sim 35^\circ$) dans les plans (I) et (II) (figure V.32.(b)). Par contre, pour l'azimute [-1-12] Al_2O_3 , il existe des axes interatomiques émetteur/diffuseur suivant la direction [011] ($\sim 55^\circ$) (figure V.32.(c)). Le fait d'observer les deux pics de diffusion en même temps dans les courbes polaires pour les azimutes $\langle 11-2 \rangle$ et $\langle -1-12 \rangle$ de Si(111) implique l'existence de deux orientations de γ - Al_2O_3 (111) tournées de 60° , l'un par rapport à l'autre. Ces deux domaines sont définis par rapport au substrat comme $\Delta 1$ « relation directe » [-1-12] Al_2O_3 (111)//[-1-

$12]Si(111)$ et $\Delta 2$ « relation indirecte » $[-1-12]Al_2O_3(111)//[11-2]Si(111)$. Plus de détails concernant deux orientations d' Al_2O_3 seront présentés plus loin dans ce chapitre avec l'étude des courbes azimutales.

(a) suivant les directions $\langle 1-10 \rangle_{Si} \langle 11-2 \rangle_{Si}$

(b) suivant les directions $\langle 11-2 \rangle_{Si}$

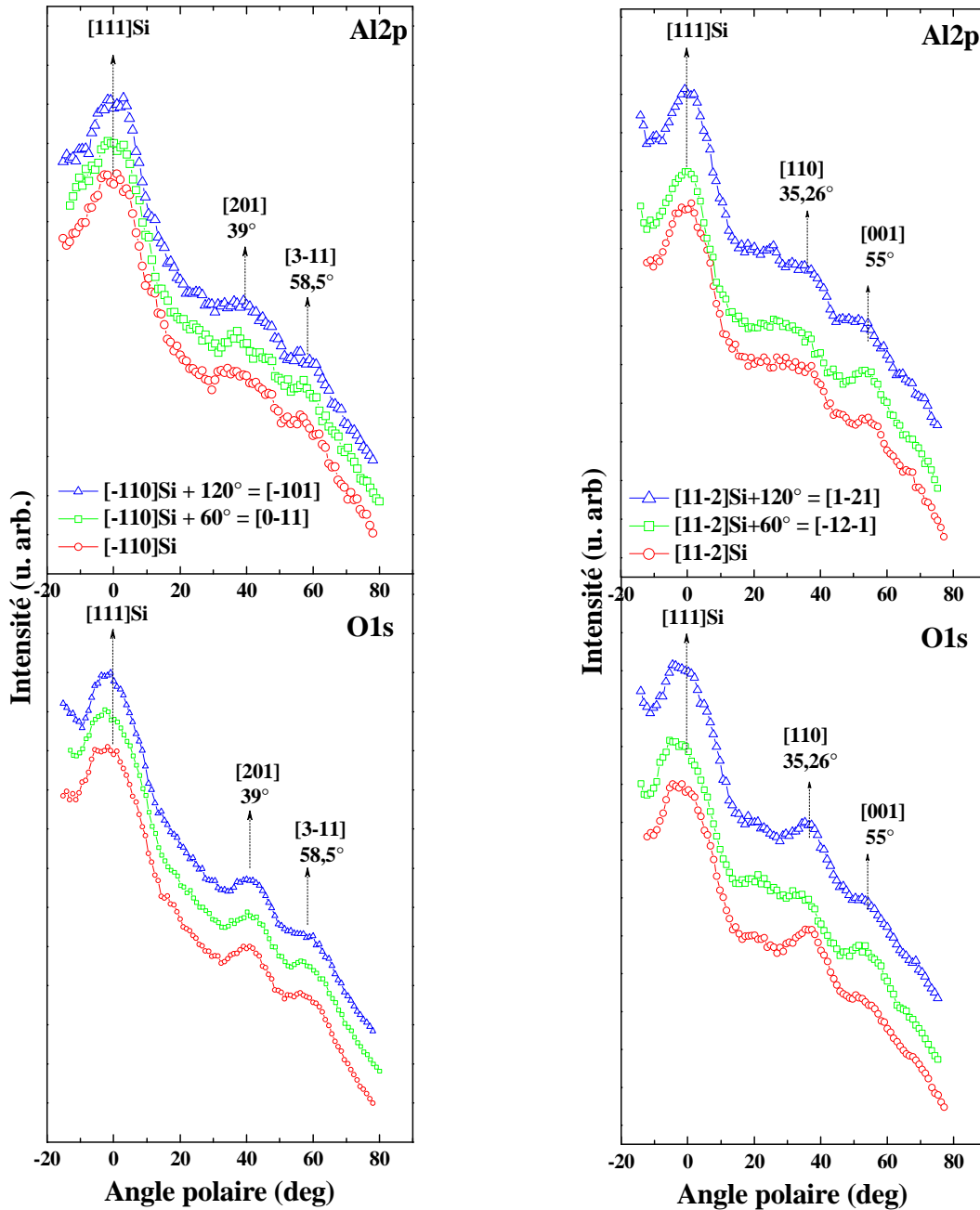


Figure V.33 : Courbes polaires XPD réalisées sur 6 nm d' $Al_2O_3/Si(111)$, pour les photoélectrons $Al2p$ et $O1s$ suivant les directions (a) $\langle 1-10 \rangle_{Si} \langle 11-2 \rangle_{Si}$ et (b) $\langle 11-2 \rangle_{Si}$ et $\langle -1-12 \rangle_{Si}$.

V.4.3.a.ii) Courbes azimutales d'une couche épaisse d' γ - $Al_2O_3/Si(111)$

Pour confirmer les observations faites sur les courbes polaires dans le paragraphe précédant V.4.3.a, nous avons réalisé des courbes azimutales pour les photoélectrons Al2p, O1s et Si2p suivant les angles polaires ($\sim 35^\circ$) et ($\sim 55^\circ$) qui correspondent aux directions cristallographique [110] et [001] d' $Al_2O_3(111)$ respectivement (figure V. 34). Ces directions correspondent à des directions privilégiées pour les émetteurs Al et O (voir figure V.32). Ces courbes vont permettre de déterminer l'orientation dans le plan de l' Al_2O_3 par rapport au substrat du silicium.

Les courbes expérimentales présentées dans la figure V.34 ont été comparées aux projections théoriques azimutales suivant les angles polaires $35^\circ \pm 2,5^\circ$ et $55^\circ \pm 2,5^\circ$ pour la somme* de tous les émetteurs Al, O et Si dans γ - $Al_2O_3(111)$ et Si(111) (figure V.35). Dans les figures V.35 (a), (b), (d), et (e), les cercles en pointillés correspondent à la distance 0,5 (en unité de paramètre de maille d' Al_2O_3 avec $a_{Al_2O_3} = 0,791$ nm) alors que, pour les figures V.35 (c) et (f), les cercles en pointillés correspondent à la distances 2 (en unité de paramètre de maille de Si avec $a_{Si} = 0,543$ nm).

Dans les figures V.34. (c) et (f), les courbes azimutales des photoélectrons Si2p réalisées sur un substrat de Si(111) présentent des pics de diffusions très intenses chaque 120° . Suivant l'angle polaire 35° , les pics de diffusion les plus intenses sont dans les directions $\langle 110 \rangle$ de Si(111). Par contre, suivant l'angle polaire de 55° , les pics de diffusions les plus intenses sont suivant les directions $\langle 001 \rangle$ de Si(111). Ces courbes expérimentales sont en bon accord avec les projections azimutales théoriques des figures V.35. (c) et (f). Elles montrent clairement la symétrie d'ordre 3 typique du Si(111) et sont en bon accord avec la littérature^[188, 189, 190].

Dans les figures V.34. (a), (b), (d) et (e), les courbes azimutales des photoélectrons Al2p et O1s réalisées sur 6 nm d' $Al_2O_3/Si(111)$ présentent des pics de diffusions très intenses chaque 60° . Ces pics sont mieux marqués sur les courbes O1s que sur celles d'Al2p, probablement en raison de la différence d'énergie cinétique des 2 photoélectrons. Pour les courbes suivant l'angle polaire 35° (figure V.34. (a) et (b)), on note une série de pics correspondant aux directions $\langle 110 \rangle$ et un autre correspondant aux directions $\langle 141 \rangle$ d' $Al_2O_3(111)$. Par contre, pour les courbes suivant l'angle polaire 55° (figure V.34. (d) et (e)), les premiers sont vers les directions $\langle 001 \rangle$ et les seconds vers $\langle 22-1 \rangle$ d' $Al_2O_3(111)$.

Ces courbes expérimentales ne sont pas en accord avec les projections azimutales théoriques des figures V.35. (a), (b), (d) et (e), qui montrent une symétrie d'ordre 3 des axes interatomiques des plus proches voisins des atomes émetteurs Al et O : les atomes diffuseurs ne sont proches des émetteurs que vers les directions $\langle 110 \rangle$ pour l'angle polaire 35° et vers les directions $\langle 001 \rangle$ pour l'angle polaire 55° . D'autre part, il n'y a pas d'atomes diffuseurs vers les directions $\langle 141 \rangle$ et $\langle 22-1 \rangle$.

* Dans la maille de γ - $Al_2O_3(111)$, il y a 6 atomes d'Al et 8 atomes d'O qui occupent des sites non équivalents. Dans la maille de Si(111), il y a 2 sites non équivalents pour les atomes de Si.

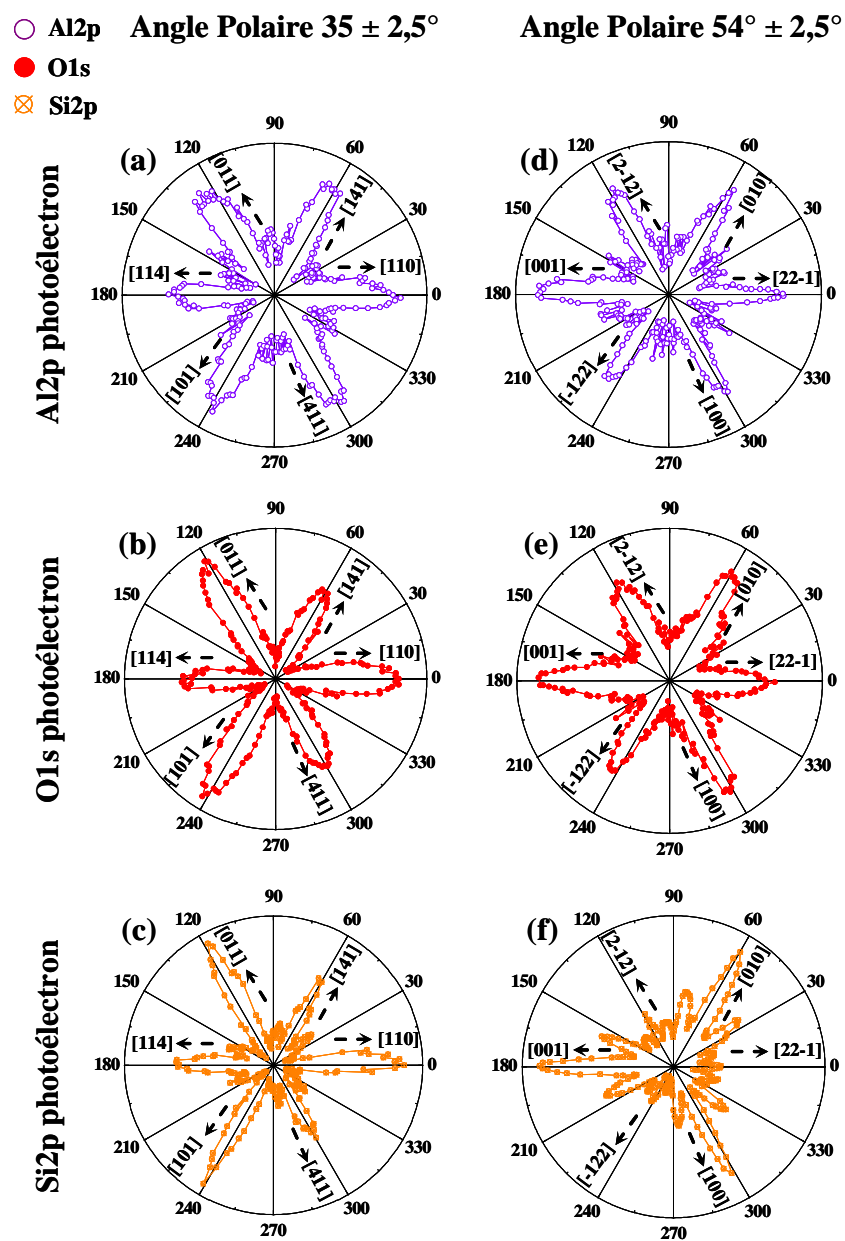


Figure V.34 : Courbes azimutales XPD réalisées sur 6 nm d' $Al_2O_3/Si(111)$ pour les photoélectrons O1s et Al2p et sur un substrat de Si(111) pour les photoélectrons Si2p, suivant les angles polaires 35° , 55° .

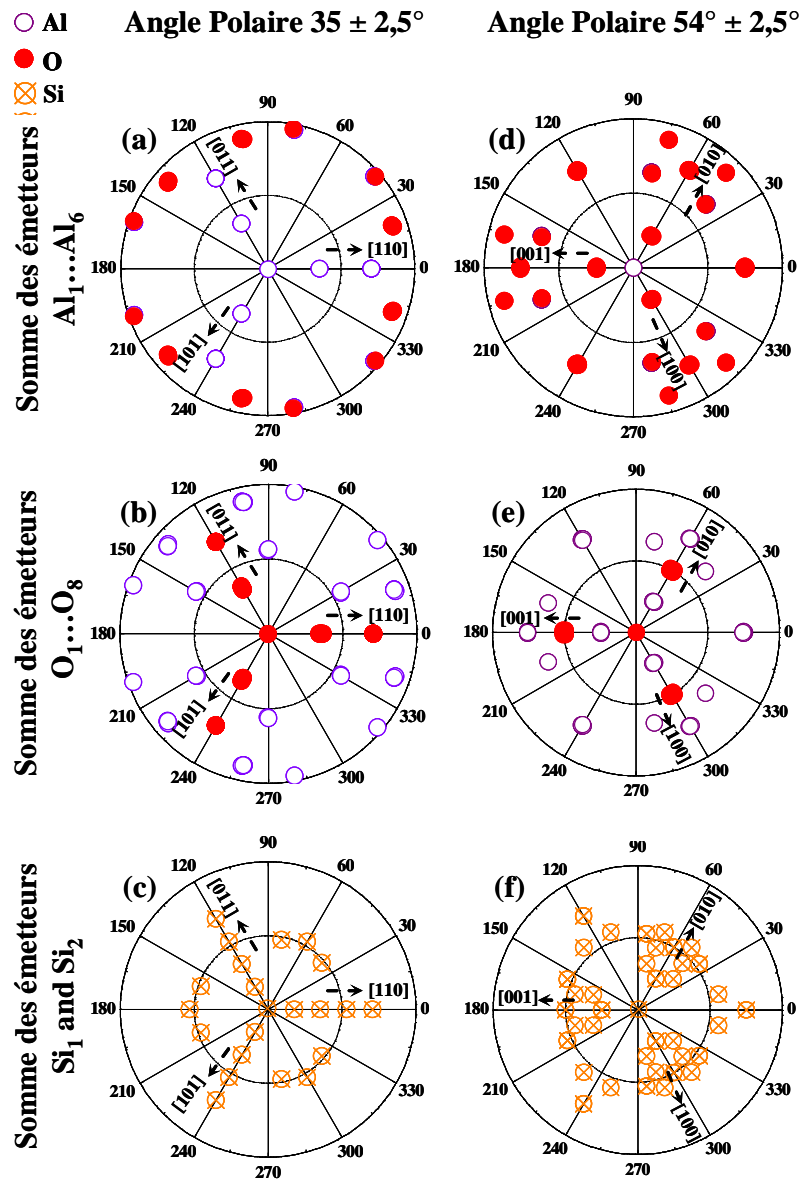


Figure V.35 : Projections théoriques azimuthales suivant les angles polaires $35^\circ \pm 2,5^\circ$ et $55^\circ \pm 2,5^\circ$ pour la somme de tous les émetteurs d'Al, d'O et de Si. Pour (a), (b), (d) et (e) le cercle en pointillé correspond à la distance 0,5 (en unité de paramètre de maille), par contre pour (c) et (f) la distance est 2 (en unité de paramètre de maille).

Comme pour les courbes polaires, l'allure des courbes expérimentales vient de la présence de deux domaines de $\gamma-Al_2O_3(111)$ tournés de 60° l'un par rapport à l'autre, dans le plan parallèle à la surface du silicium. Dans la figure V.36, nous avons présenté les projections théoriques azimuthales pour les premiers voisins diffuseurs de tous les émetteurs d'Al et d'O qui contribuent fortement au phénomène de la diffusion vers l'avant. La figure V.36 montre la distribution de ces atomes diffuseurs suivant les angles polaires 35° et 55° pour le premier domaine noté $\Delta 1$, pour le second domaine noté $\Delta 2$ tourné de 60° et pour la somme des 2 domaines $\Delta 1 + \Delta 2$. Cette dernière configuration figure V.36. (c) et (f) présente une symétrie d'ordre 6 des axes interatomiques des plus proches voisins des atomes émetteurs d'Al et d'O en accord avec les courbes expérimentales.

A partir des courbes azimutales d'Al2p, O1s et Si2p (figures V.34), nous pouvons déduire l'orientation dans le plan de deux domaines Δ_1 et Δ_2 par rapport au substrat de Si. Ces orientations sont Δ_1 « relation directe » $[-1-12]Al_2O_3(111)//[-1-12]Si(111)$ et Δ_2 « relation indirecte » $[-1-12]Al_2O_3(111)//[11-2]Si(111)$. Toutefois, comme l'intensité des deux types des pics de diffusion ne sont pas strictement identiques, il est possible que les deux domaines Δ_1 et Δ_2 ne couvrent pas la surface du silicium de façon équivalente.

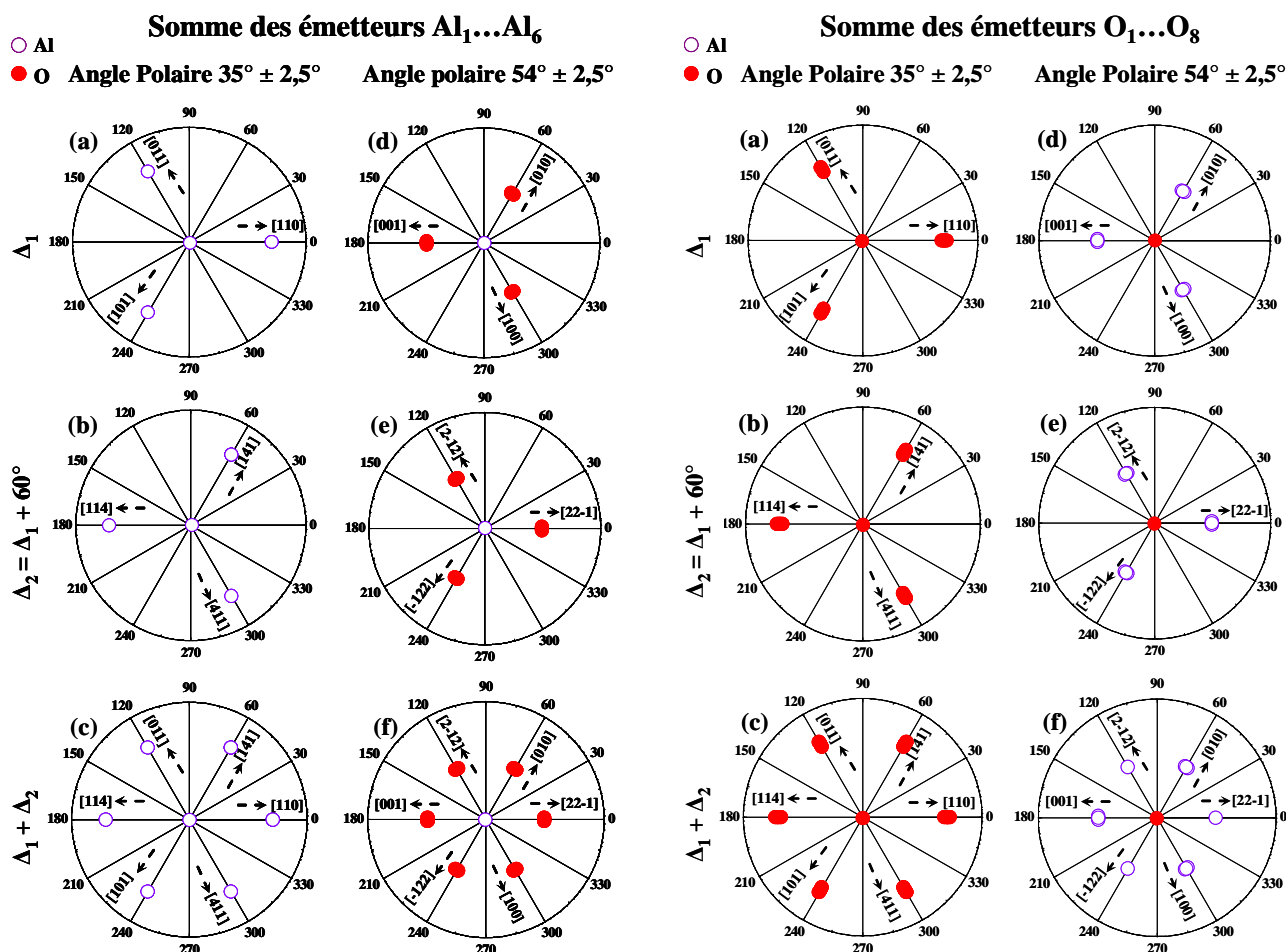


Figure V.36 : Projections théoriques azimutales suivant les angles polaires $35^\circ \pm 2,5^\circ$ et $54^\circ \pm 2,5^\circ$ pour la somme de tous les émetteurs d'Al, d'O montrant les premiers atomes diffuseurs. (a) et (d) correspond au premier domaine Δ_1 , (b) et (e) au deuxième domaine Δ_2 tourné de 60° par rapport au premier, (c) et (f) est la somme de $\Delta_1 + \Delta_2$.

V.4.3.b) $\gamma-Al_2O_3/Si(001)$

Après avoir étudié le système $\gamma-Al_2O_3/Si(111)$, nous avons réalisé le même travail pour une croissance de Al_2O_3 sur $Si(001)$ dans le but a) de mettre en évidence les deux domaines de $\gamma-Al_2O_3$ identifiés par RHEED et TEM et b) d'analyser la couche fine pseudomorphe de

γ - Al_2O_3 , observée par le RHEED qui présente une symétrie d'ordre 4 et est caractérisée par une reconstruction ($\times 5$).

V.4.3.b.i) Courbes polaires et azimutales d'une couche épaisse d' $Al_2O_3/Si(001)$.

Dans la figure V.37 nous présentons les courbes polaires des photoélectrons Al2p et O1s dans les plans (100)Si et (110)Si. L'observation des courbes montre:

- La présence d'une forte modulation suivant la direction [001]Si pour les 2 types de photoélectrons Al2p et O1s dans les 2 plans (100) et (110), confirmant que la couche est monocristalline.
- Les modulations trop faibles et mal structurées suivant les autres directions ne permet pas une détermination de l'orientation de la maille d' Al_2O_3 .
- Le fond de la courbe polaire augmente d'une manière inhabituelle dans le plan (100) du Si et diminue brutalement dans le plan (110) du Si. Ce comportement est peut être lié à la différence de densité atomique des atomes émetteurs/diffuseur dans les deux plans.

Le comportement des courbes polaires n'a fourni que des informations trop partielles sur la couche d'alumine pour tirer des conclusions. Toutefois, la couche est cristalline et orientée suivant la direction de la croissance [001]Si puisque l'on note la présence d'une forte modulations suivant cette direction.

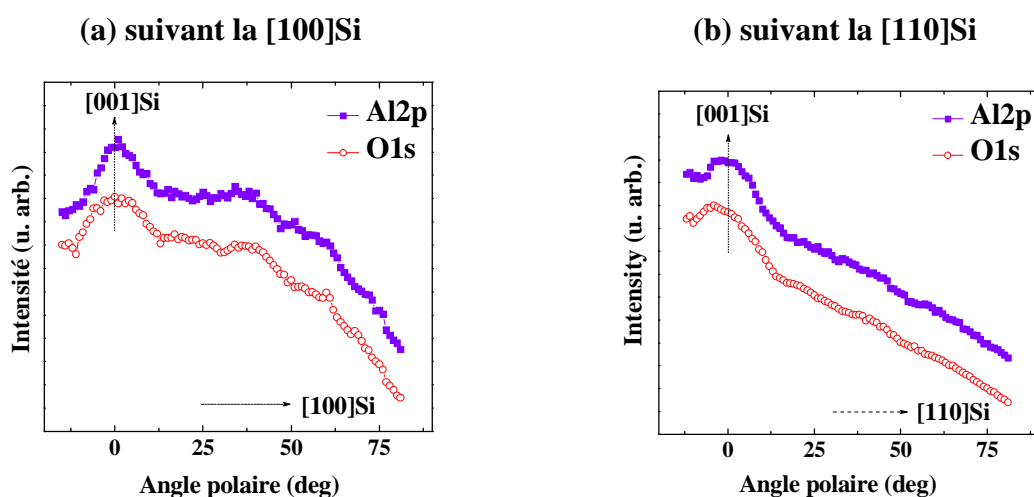


Figure V.37 : Courbes polaires réalisées sur 6 nm d' $Al_2O_3/Si(001)$, pour les photoélectrons Al2p et O1s suivant les directions (a)[100]Si et (b)[110]Si.

Pour clarifier ces points, nous avons réalisé une analyse XPD en angle azimutal suivant l'angle polaire 55° pour les photoélectrons Al2p et O1s. Ces courbes de diffraction reportées en figure V.38 montrent la présence de pics de diffusion pour les photoélectrons Al2p et O1s avec une périodicité de 30° . Nous avons vu précédemment avec les courbes azimutales qu'une périodicité des pics de diffusion de 90° est typique de la face (001) des cubiques (pérovskite au paragraphe III.4.4 et Si(001) au paragraphe IV.2.2.b.ii), qu'une périodicité de 120° est typique d'une structure cubique face (111) (comme Si(111) paragraphe IV.2.3.b.ii) et $Gd_2O_3(111)$ paragraphe IV.6.5.b). Or, une périodicité de 30° ne peut pas correspondre à une structure cristalline monodomaine de l'alumine car même une structure hexagonale de l'alumine correspondrait à une périodicité de 60° . Nous avons précédemment que les pics dans les courbes azimutales suivant l'angle polaire 55° (figure V.34.(b)) d'un $\gamma-Al_2O_3(111)$ ont une périodicité apparente de 60° en raison de la présence de deux domaines. En suivant le même raisonnement, nous pouvons attribuer cette périodicité de 30° à la présence de quatre domaines de $\gamma-Al_2O_3(111)$.

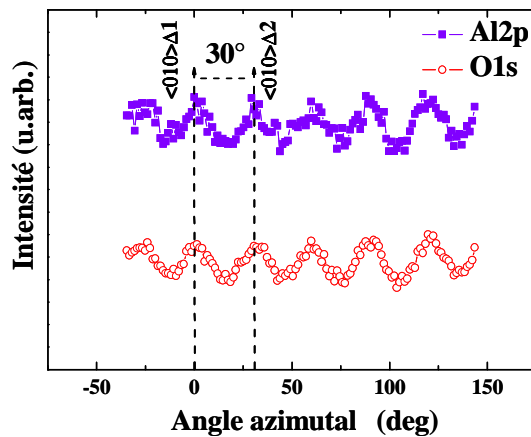


Figure V.38 : Courbes azimutales réalisées sur 6 nm d' $Al_2O_3/Si(001)$, pour les photoélectrons Al2p et O1s suivant l'angle polaire 55° .

V.4.3.b.ii) Courbes azimutales d'une couche fine de 1 nm d' $Al_2O_3/Si(001)$

Pour orienter ces quatre domaines d' Al_2O_3 par rapport au substrat du Si(001), nous avons réalisé des courbes azimutales pour les photoélectrons O1s et Si2p suivant l'angle polaire 55° sur des hétérostructures d' $Al_2O_3/Si(001)$ (figure V.39)

- pour des épaisseurs de 1 nm, 0,8 nm avec reconstruction ($\times 1$) et une symétrie d'ordre 12 observée par RHEED et
- pour des épaisseurs de 0,6 nm et 0,4 nm avec une reconstruction ($\times 5$) et une symétrie d'ordre 4 (figure V.39).

Les courbes azimutales obtenues ont toutes une périodicité des pics de diffusion de 30° quelle que soit leur épaisseur. Les pics de diffusion sont simplement moins marqués pour les couches de plus faible épaisseur en raison du plus faible nombre de diffuseurs. Il convient de

noter qu'aucune « troisième variante » d' $Al_2O_3(001)$, observée précédemment par RHEED et TEM n'a été détectée sur les courbes XPD azimutales. Cette variante d' $Al_2O_3(001)$ aurait donné une périodicité des pics de diffusion de 90° si elle avait été monodomaine ou de 45° si elle avait été bidomaine.

Le fait que nous ayons les mêmes courbes azimutales montre que nous avons le même ordre local des atomes d'O pour les quatre épaisseurs d' Al_2O_3 . Par conséquent, la structure cristalline de l' Al_2O_3 avec une reconstruction de ($\times 1$) est la même que celle de l' Al_2O_3 avec la reconstruction ($\times 5$) et qui correspond à de l' Al_2O_3 orienté suivant la face (111). Ce résultat semble en contradiction avec les observations TEM qui montrent que la reconstruction ($\times 5$) a une symétrie d'ordre 4 associée à la phase cubique de l' Al_2O_3 orientée suivant la direction [001]. Pour finir, les courbes azimutales d'O1s et Si2p (figures V.39) permettent de déduire l'orientation dans le plan des quatre domaines d' Al_2O_3 par rapport au substrat de Si. Ces orientations sont définies par $[1-10]Al_2O_3(111) // [100]Si(001)$; $[1-10]Al_2O_3(111) // [010]Si(001)$; $[-1-12]Al_2O_3(111) // [100]Si(001)$ et $[-1-12]Al_2O_3(111) // [010]Si(001)$.

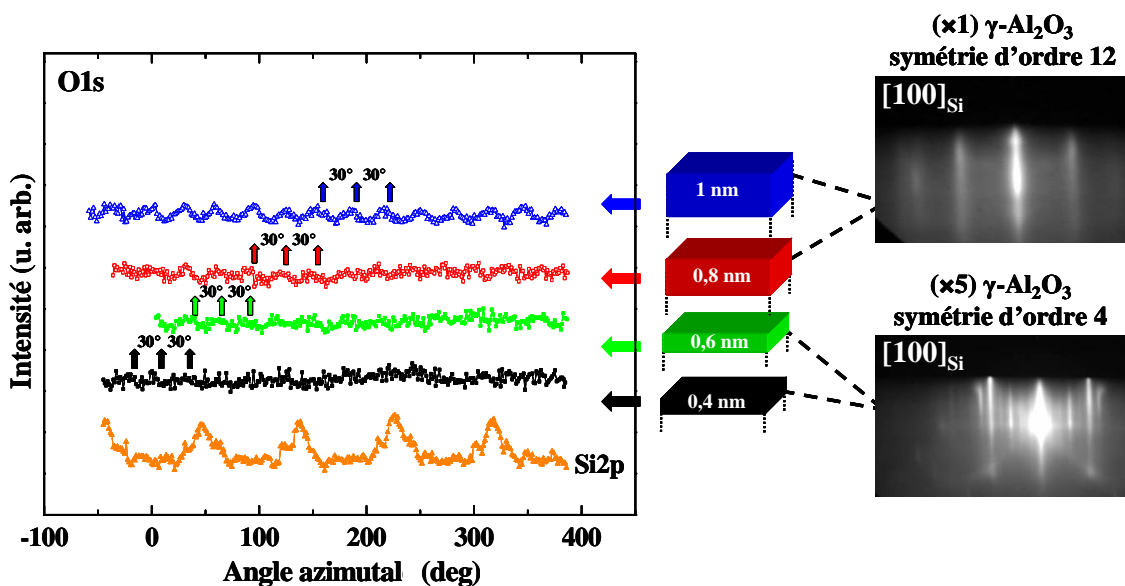


Figure V.39 : Courbes azimutales pour les photoélectrons Si2p, O1s et Al2p suivant l'angle polaire 55° , réalisées sur des hétérostructures d' $Al_2O_3/Si(001)$ d'épaisseurs 1 nm, 0,8 nm, 0,6 nm et 0,4 nm avec un suivi sous vide par RHEED.

V.4.4) Conclusion

Nous avons utilisé l'XPD pour étudier des couches fines d'oxydes ayant des structures cristallines assez complexes comme Gd_2O_3 et $\gamma-Al_2O_3$. L'XPD s'est révélée être une technique de caractérisation puissante permettant d'orienter ces couches fines par rapport au substrat. Elle a aussi permis de détecter d'une manière rapide et efficace la présence des domaines dans les hétérostructures $Gd_2O_3/Si(001)$ et $Al_2O_3/Si(001)$.

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était principalement d'exploiter la spectroscopie de photoélectrons XPS et la diffraction de photoélectrons XPD pour étudier les propriétés des systèmes oxyde/oxyde et oxyde/silicium élaborés à l'INL par épitaxie par jets moléculaires.

Le contexte général au sein du laboratoire était de développer une technologie de fabrication de films minces d'oxydes monocristallins, à forte constante diélectrique, épitaxiés sur silicium qui pourrait amener un avantage potentiel pour les oxydes de grille, par rapport aux technologies CMOS actuelles basées sur les oxydes « High- κ » amorphes ; cela afin de pour pouvoir répondre au cahier des charges de l'ITRS concernant les futures filières CMOS sub 22nm. Concrètement il s'agissait de pouvoir fabriquer de fines couches d'oxydes « High- κ » épitaxiées sur silicium, de qualité structurale optimale et présentant une interface abrupte avec le silicium.

Nous avons donc mené une étude approfondie des propriétés physicochimiques (interface oxydes/silicium) et structurales (qualité cristalline, mode de croissance) des oxydes pérovskites (LaAlO_3 , BaTiO_3 et SrTiO_3), bixbyite (Gd_2O_3) et spinelle ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Les résultats obtenus, couplés aux informations amenées par les autres techniques de caractérisation RHEED, AFM, RX, TEM, ont permis de contribuer à maîtriser et à optimiser des procédures d'élaboration souvent complexes et à obtenir une description microscopique souvent assez complète des hétérostructures.

Le Bilan des principaux résultats obtenus dans la thèse peut être synthétisé de la façon suivante.

Dans un premier temps nous avons mené une étude XPD sur les oxydes pérovskite, LaAlO_3 et SrTiO_3 , sous forme de substrats (références) ou d'hétérostructures oxyde/oxyde. L'étude d'hétérostructures $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$ et $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$ a permis d'avoir accès à des propriétés structurales intéressantes. Nous avons montré pour le système LAO/STO(001) en tension, qu'au-dessous d'une épaisseur critique de 3,8 nm, le film de LAO était pseudomorphique avec un paramètre de maille hors plan égal à $a^\perp = 0,364 \pm 0,004$ nm. Pour le système BTO/STO(001), nous avons abouti à un résultat très original. L'XPD a permis d'évaluer les déplacements atomiques des atomes Ba, Ti et O dans la maille de BTO ferroélectrique, contrainte sur SrTiO_3 . Nous avons alors mis en évidence une amplification de la déformation ferroélectrique avec un déplacement des atomes d'oxygène 5 fois plus grand que celui existant dans l'état ferroélectrique normal.

Conclusion générale

Dans un deuxième temps, nous avons plutôt exploité l’XPS dans les études concernant la recherche de procédés permettant d’épitaxier SrTiO_3 et LaAlO_3 sur le silicium. Il s’est agi essentiellement de caractériser les propriétés physicochimiques des films interfaciaux, présents volontairement ou non volontairement, et de les confronter aux autres informations structurales disponibles.

Le procédé standard pour épitaxier SrTiO_3 sur Si est de démarrer avec une fine couche tampon de SrO. Cela nous a conduit à étudier le comportement de SrO sur le silicium pour des températures d’épitaxie variables. Il a pu ainsi être montré que SrO pouvait s’épitaxier de la température ambiante jusqu’à des températures de l’ordre de 200 °C. Des dépôts réalisés à 500°C conduisent à la formation d’un silicate monocristallin Sr_2SiO_4 . Au-delà de 600°C l’interface silicate de strontium/silicium est instable, suite au départ du strontium.

Concernant la croissance de SrTiO_3 sur Si(001) nous avons caractérisé les couches préparées selon deux procédures. La première, standard, consiste à épitaxier SrTiO_3 par l’intermédiaire d’une couche amorphe de SrTiO_3 recristallisée sur Si alors que la deuxième, plus délicate à mettre en œuvre, consiste à épitaxier directement SrTiO_3 sur le silicium. Nous avons montré que pour la première procédure le film mince de SrTiO_3 est complètement relaxé tandis que pour la deuxième, le film est pseudomorphique, contraint en compression. Dans les deux cas nous avons vérifié que la maille de SrTiO_3 effectuait une rotation de 45° autour de Si(001).

Concernant la croissance de LaAlO_3 sur Si(001), il n’a pas été possible de trouver une fenêtre en température permettant une croissance épitaxiale directe sur Si. LaAlO_3 est amorphe pour des températures de croissance autour de 500°C alors que pour des températures plus élevées la formation de silicates à l’interface empêche la cristallisation. Nous avons pu, par XPS, montrer que le système LaAlO_3/Si , préparé à 400°C, présentait des interfaces abruptes ce qui a conduit à l’obtention d’excellentes propriétés électriques ^[191].

Pour réussir à épitaxier LaAlO_3 sur Si, il a été nécessaire d’utiliser des couches tampons de SrTiO_3 tout en étant obligé de maintenir une température d’épitaxie élevée (750°C). Les résultats XPS ont alors montré la présence de couches interfaciales de silicates assez épaisses. Cela a permis de conclure que les limitations thermodynamiques de ce système le rendaient impropre pour les applications CMOS.

Enfin, dans la dernière partie de la thèse, nous avons mené une étude XPS et XPD sur des films de Gd_2O_3 et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ épitaxiés sur Si(111) et Si(001).

Les résultats RHEED, RX et TEM ont d’abord prouvé que la croissance de ces deux oxydes était monodomaine sur Si(111) avec une orientation suivant la direction [111]. Par contre sur Si(001) le mécanisme de croissance est plus complexe avec des relations d’épitaxie et des orientations cristallines inhabituelles. Pour Gd_2O_3 la croissance est bidomaine suivant la direction [110]. Pour Al_2O_3 , il a été montré que les deux premières monocouches croissent pseudomorphiquement de manière cohérente dans la direction [001]. Au delà de cette épaisseur on observe un changement d’orientation du film d’alumine qui passe de (001) à (111) avec la présence de deux domaines tournés de 90°.

Certains de ces informations structurales ont pu être confirmées et expliquées et d'autre contredit (cas de la ($\times 5$) d' $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}(001)$) grâce à des analyses XPD réalisées pour la première fois sur des systèmes aussi complexes. Une fois les conditions d'analyses bien précises définies en fonction de la structure cristalline des oxydes, il a été possible de retrouver les relations d'orientation de Gd_2O_3 et d' Al_2O_3 sur Si et de distinguer les caractères monodomaine ou bidomaine des épitaxies.

Concernant la chimie des interfaces oxyde/Si, les résultats XPS préliminaires obtenus pour Gd_2O_3 ont montré que sur Si(111) il semblait y avoir une fenêtre de température et de pression d'oxygène qui permette d'obtenir des interfaces abruptes. Par contre sur Si(001) la formation de silicates à l'interface semble inévitable.

Concernant Al_2O_3 , les interfaces oxyde/Si sont toujours abruptes pour Si(001) et Si(111), malgré une température de croissance de 850°C et une pression d'oxygène de l'ordre de 10^{-5} torr. Une analyse fine du pic Si2p a révélé la présence d'une faible composante qui a été associée aux atomes de silicium interfaciaux engagés dans des structures qui sont probablement du type Si-O-Al. De légères différences dans les positions de ces composantes interfaciales ont été observées pour les deux types de surface Si(001) et Si(111). Les limitations de notre installation expérimentale ne nous ont cependant pas permis d'aller plus loin dans une description microscopique plus fine de ces systèmes.

Concernant les aspects méthodologiques, nous pouvons souligner que la spectroscopie de niveaux de cœur XPS, une technique d'analyse de surface maintenant classique, s'est révélée être un outil indispensable pour étudier la chimie d'interface des systèmes oxyde/silicium, détecter la présence de réactions d'interface et caractériser (épaisseurs, compositions) les phases interfaciales. Les limites instrumentales de notre équipement de laboratoire ne nous ont pas permis de pousser très loin la description microscopique des interfaces. Cela devrait être possible en exploitant des installations utilisant le rayonnement synchrotron.

La diffraction de photoélectrons XPD, qui dans le passé avait été abondamment utilisée pour caractériser des surfaces ou des films minces de semiconducteurs ou de métaux, s'est révélée être un outil très précieux pour caractériser les fines couches d'oxydes épitaxiés. C'est cette technique qui a conduit, à notre sens, aux résultats les plus originaux présentés dans la thèse.

Nous avons utilisé un équipement de laboratoire relativement standard. Une fois les structures cristallines bien comprises, l'exploitation de la technique a permis d'avoir assez directement accès à des informations du premier ordre précieuses : qualité cristalline, orientation du film par rapport au substrat, détection de multidomaines, effet de contraintes, anomalies ferroélectriques, etc... La technique est donc très complémentaire du RHEED, du TEM et de la diffraction de rayons X. Elle possède l'intérêt d'être non destructive et surtout d'être exploitable sur des couches très fines. A l'issue de ce travail, la technique XPD est devenue, à l'INL un outil de caractérisation de base dans les travaux sur l'hétéroépitaxie. Ainsi, elle est

Conclusion générale

actuellement utilisée pour mettre au point des procédés très délicats d'intégration monolithique de semiconducteurs III-V sur silicium, par l'intermédiaire de couches tampon d'oxydes. Voir l'exemple sur InP/Gd₂O₃/Si donné en annexe I.

Un des grands avantages de l'XPD est d'être une sonde locale pouvant donner des informations assez directes sur les positions des premiers voisins. Nous pensons que l'exploitation de cette technique avec les moyens du rayonnement synchrotron (sources X plus intenses, meilleure résolution angulaire, « mapping ») et couplée à des calculs de simple ou de multiple diffusion pourrait probablement donner accès à des informations structurales beaucoup plus fines, ce qui permettrait, par exemple, d'étudier de façon plus détaillée les modifications structurales liées aux contraintes ou sur la cristallographie des phases interfaciales.

Annexe

I

Etudes préliminaires par XPD du système InP/Gd₂O₃

Des résultats préliminaires illustrant de nouvelles applications potentielles de l'XPD ont été obtenus sur le système InP/Gd₂O₃/Si(111) qui est développé dans le cadre de recherches sur l'intégration monolithique sur silicium pour des applications en optoélectronique.

Des travaux récents menés à l'INL ont montré que l'InP pouvait s'épitaxier, avec un front de croissance bidimensionnel suivant la direction [111], sur une couche tampon de Gd₂O₃(111) elle-même réalisée sur un substrat de Si(111) (Voir chapitre V).

Le procédé de fabrication a été breveté par G. Saint-Girons et al. ^[2]

Les analyses XPS présentées dans la figure 1 ont été réalisées sur 3 monocouches d'InP épitaxiées sur Gd₂O₃/Si(111). L'échantillon a été transféré sous vide du réacteur d'épitaxie III-V vers le spectromètre XPS. Les mesures ont été effectuées avec un angle normal à la surface. Les pics de niveaux de cœur Gd3d_{5/2} (a) et Gd4d_{3/2-5/2} (b) attestent la bonne qualité de Gd₂O₃. Il n'y a pas de présence de composantes vers les hautes énergies de liaison pour In4d_{3/2-5/2} (c) et P2p_{1/2-3/2} (d) ce qui confirme que l'interface entre le Gd₂O₃ et l'InP est abrupte sans formation de sous oxydes de phosphore ou d'indium.

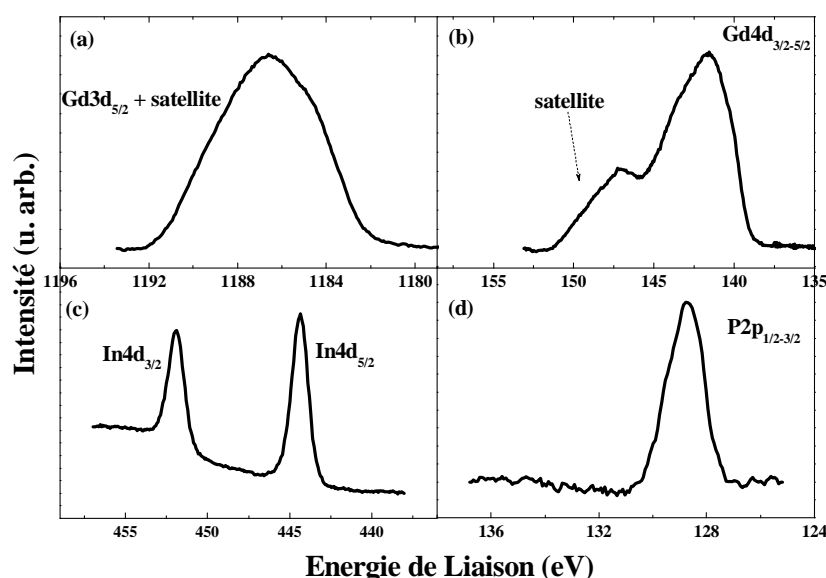


Figure 1 : Spectre XPS réalisé sur 3 MC InP sur 12 nm Gd₂O₃ sur Si(111), pour les niveaux de cœur (a) Gd3d_{5/2}, (b) Gd4d_{3/2-5/2}, (c) In4d_{3/2-5/2}, (d) P2p_{1/2-3/2} et (e) O1s.

Les analyses XPD reportées dans la figure 2 présentent les courbes polaires de diffraction des photoélectrons Gd3d_{5/2}, Gd4d, O1s et In3d_{5/2} dans les plans (1-10), (-110) et (112) de Gd₂O₃(111). Ces courbes montrent que l'InP croît suivant la direction [111]. Pour les deux directions [11-2] et [-1-12], nous obtenons les mêmes courbes de diffraction pour le spectre In3d_{5/2} avec des pics de diffusion suivant les directions [110] (35,2°), [001] (54,7°) et [-1-11] (70,5). Cela indique qu'il y a une superposition des deux plans (1-10) et (-110) suivant les directions [11-2] et [-1-12] et révèle la présence de deux domaines d'InP(111) tournés de 60° l'un par rapport à l'autre. Ce comportement s'explique par la coexistence de deux types d'InP(111), face A et face B, dont les origines sont liées à la nature des premiers plans de démarrage sur la surface de Gd₂O₃. Pour un démarrage avec un plan de phosphore (figure 3.(a)) il y a croissance d'InP(111) face A, tandis que pour un démarrage avec un plan d'indium (figure 3.(b)), il y a croissance d'InP(111) face B qui est tournée de 60° par rapport à InP(111) face A.

Il est à noter que la présence de ces deux domaines engendre la formation de macles dans la couche et de défauts structuraux qui pourraient être pénalisants pour les applications en optoélectronique. Des travaux se poursuivent actuellement pour rechercher des procédures permettant de favoriser un seul type d'InP. Cela peut être fait en passivant la surface par du Phosphore ou de l'Indium, avec un suivi in-situ par XPD.

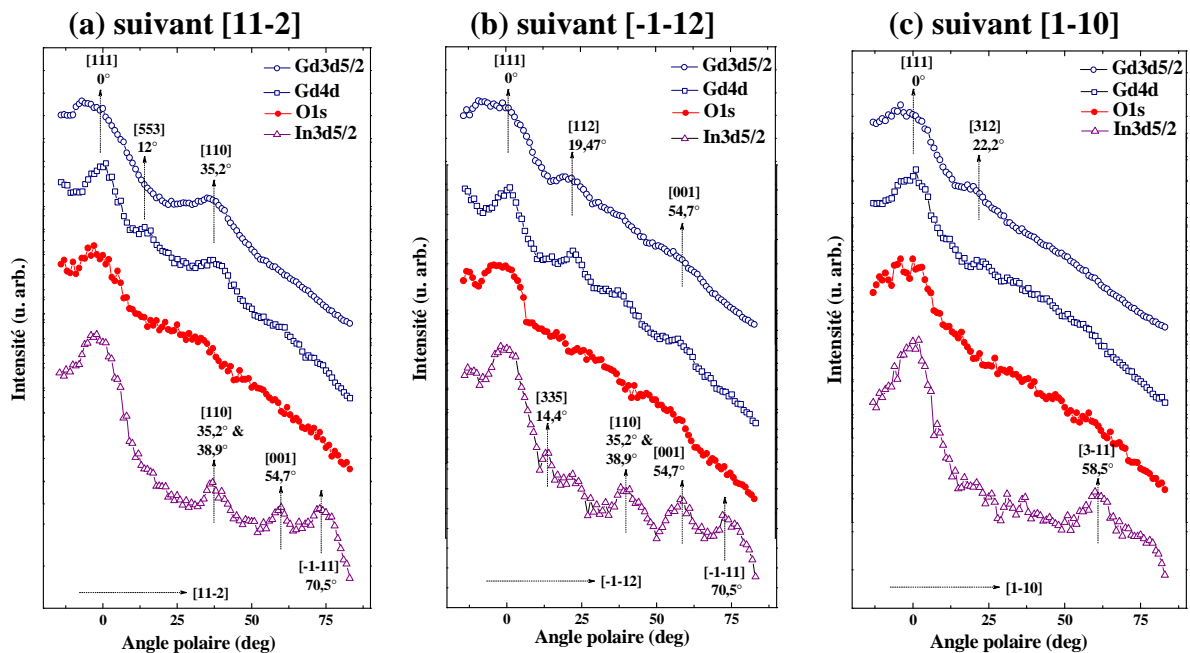


Figure 2 : Courbes polaires réalisées sur 3 Mc de InP/Gd₂O₃/Si(111) pour les photoélectrons Gd3d_{5/2}, Gd4d, O1s et In3d_{5/2} suivant les directions (a) [11-2], (b) [-1-12] et (c) [1-10].

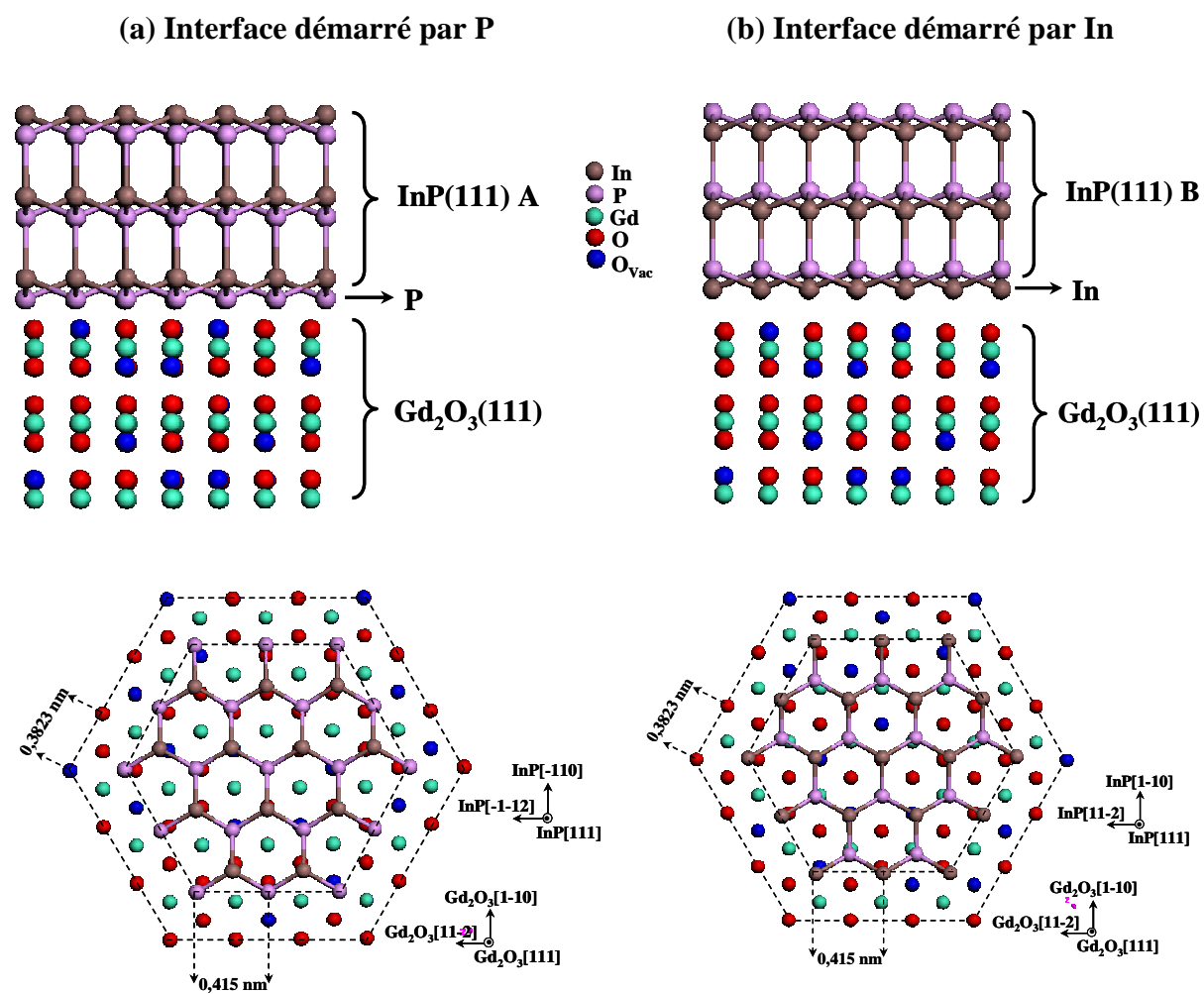


Figure 3 : Illustration de la croissance de l'InP(111) (a) face A avec démarrage P, (b) face B avec démarrage In, avec leurs orientations dans les plan par rapport au Gd₂O₃(111)

II

Analyse quantitative

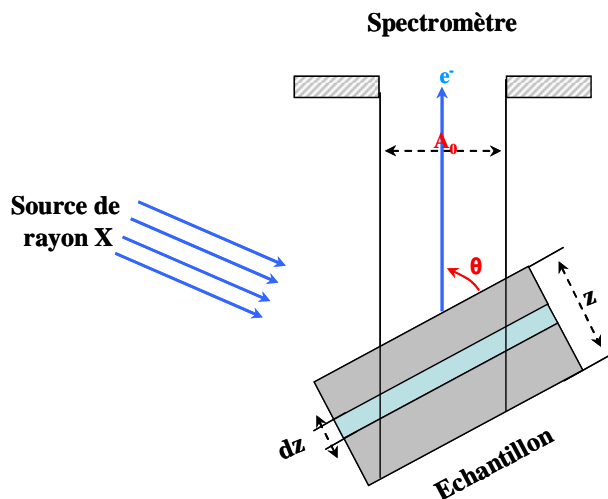


Figure 4 : Géométrie et intensité XPS

Les photoélectrons provenant d'une couche d'épaisseur dz de l'échantillon, localisée à la profondeur z de la surface, émis à un angle θ par rapport à la surface de l'échantillon (figure 4) conduisent à une intensité donnée par la relation suivante :

$$dI(\theta) = \phi N \left(\frac{A_0}{\sin \theta} \right) \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \Omega_0 \exp\left(\frac{-Z}{\lambda \sin \theta} \right) T(E_{cin}, E_a) dz \quad \text{Équation 1}$$

Les facteurs intervenant dans cette expression sont dans l'ordre :

- Φ , l'intensité du flux de rayon X, à la profondeur z , considérée comme constante sur toute la profondeur analysée.
- N , le nombre d'atomes photoionisés par unité de volume dans la couche analysée.
- Le volume analysé $\left(\frac{A_0}{\sin \theta} \right) dz$, A_0 étant la section droite de l'aire analysée.
- θ angle d'analyse.
- La section efficace différentielle $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)$ (voir paragraphe IV.1).

Annexe

- $\exp\left(\frac{-z}{\lambda \sin \theta}\right)$ est la fraction des électrons n'ayant pas subi de perte d'énergie par collisions inélastiques au cours du parcours $\frac{z}{\sin \theta}$ avant de sortir de l'échantillon, cette fraction s'exprime en fonction du libre parcours moyen λ des photoélectrons.
- Le facteur de transmission $T(E_{\text{Cin}}, E_a)$ de l'analyseur dont la variation en fonction de l'énergie cinétique des électrons E_{Cin} et de l'énergie d'analyse E_a est une caractérisation de l'appareillage.

Pour un échantillon d'épaisseur Z , l'intensité du signal mesuré est obtenue en intégrant entre la surface ($z = 0$) et l'épaisseur $z = Z$. l'élément d'intensité exprimée par la relation 2 :

$$I(\theta) = \phi N A_0 \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) L \lambda T(E_{\text{Cin}}, E_a) \left[1 - \exp\left(\frac{-Z}{\lambda \sin \theta}\right) \right] \quad \text{Équation 2}$$

En considérant que l'émission est isotrope et en rassemblant les autres facteurs qui dépendent de l'appareillage dans un seul terme K , on obtient :

$$I(\theta) = K N \sigma \lambda \left[1 - \exp\left(\frac{-Z}{\lambda \sin \theta}\right) \right] \quad \text{Équation 3}$$

où σ est la section efficace de photoémission.

$$K = \phi A_0 T(E_{\text{Cin}}, E_a).$$

Pour une épaisseur Z infinie par rapport à la profondeur analysée, l'équation 3 devient :

$$I(\theta) = I^\infty(\theta) \left[1 - \exp\left(\frac{-Z}{\lambda \sin \theta}\right) \right] \quad \text{Équation 4}$$

avec $I^\infty(\theta) = KN\sigma\lambda$

Il en résulte que la composition atomique d'un composé massique s'établit facilement à partir de la formule :

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A \sigma_B T(E_{\text{Cin}}, E_a)_B \lambda_B}{I_B \sigma_A T(E_{\text{Cin}}, E_a)_A \lambda_A} \quad \text{Équation 5}$$

Ce calcul est bien évidemment entaché d'erreurs liées à la précision sur σ , λ , T mais donne bien, en général, l'ordre de grandeur. Il sera plus précis en se servant de l'analyse de composés étalons.

D'après l'expression (4), 95% du signal détecté à l'angle θ provient d'une épaisseur de $3\lambda \sin\theta$ en dessous de la surface. Une détection à la normale $\theta = 90^\circ$ est donc plus sensible à la composition de volume qu'une détection rasante $\theta = 0^\circ$ mais ne sondera pas au-delà d'une épaisseur de 3λ , ce qui avec les énergies cinétiques des électrons utilisés en XPS, n'excède pas 10 nm.

Estimation de l'épaisseur d'une couche d'oxyde sur silicium

Le modèle simple développé ci-dessous permet d'estimer l'épaisseur des oxydes déposés sur silicium. Il est basé sur les hypothèses suivantes i) une interface abrupte entre l'oxyde et le silicium, ii) une couche d'oxyde homogène 2D avec une surface plane, et iii) des couches d'oxydes amorphes ou polycristallines (on ne prend pas en compte les effets de diffraction existant avec les monocristaux). Le modèle implique aussi l'utilisation de pics de niveaux de cœur qui soient proches en énergie afin de minimiser les erreurs sur le libre parcours moyen.

Malgré toutes ces conditions, les calculs restent entachés d'incertitudes. Pour améliorer la précision, il y a donc la nécessité de se calibrer avec des échantillons étalons mesurés par TEM.

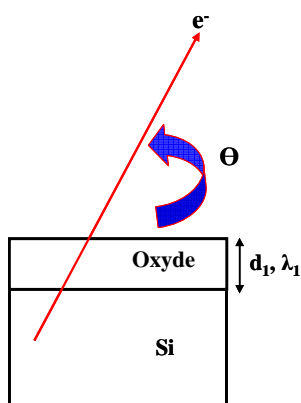


Figure 5 : Couche d'oxyde sur silicium d'épaisseur d_1 avec interface abrupte.

A partir de l'équation (4) le signal qui provient de la couche d'oxyde (figure 5) est écrit sous la forme.

Annexe

$$I_{(oxyde)} = I_{(oxyde)}^{\infty} * \left(1 - e^{-\frac{d_1}{\lambda_1 * \sin \theta}} \right) \quad \text{Équation 6}$$

Par contre le signal qui provient du substrat en traversant la couche d'oxyde s'écrit :

$$I_{Si} = I_{Si}^{\infty} * \left(e^{-\frac{d_1}{\lambda_1 * \sin \theta}} \right) \quad \text{Équation 7}$$

Le rapport des deux équations 6 et 7 permet de monter à l'épaisseur de la couche d'oxyde d_1 :

$$d_1 = \lambda_{ox} * \sin \theta * \ln \left(\frac{N_{Si} \lambda_{Si} \sigma_{Si}}{N_{Ox} \lambda_{Ox} \sigma_{Ox}} * \frac{I_{Ox}}{I_{Si}} + 1 \right) \quad \text{Équation 8}$$

avec

d_1 = épaisseur de l'oxyde

Θ = angle entre la surface et l'analyseur

λ = libre parcours moyen de l'électron

δ = section efficace de l'élément

N = nombre d'atomes par unité de volume

Estimation des épaisseurs de bi-couches d'oxyde sur silicium

Le modèle présenté ci-dessous concerne le cas de bi-couches. Il permet d'estimer les épaisseurs d'une couche interfaciale d'oxyde et d'une couche d'oxyde déposée sur la couche interfaciale. Les deux couches sont considérées comme homogènes avec des interfaces abruptes (pas d'interdiffusion). d_1 et d_2 sont les épaisseurs de l'oxyde et de la couche interfaciale, λ_1 et λ_2 les libres parcours moyen respectivement (figure 6).

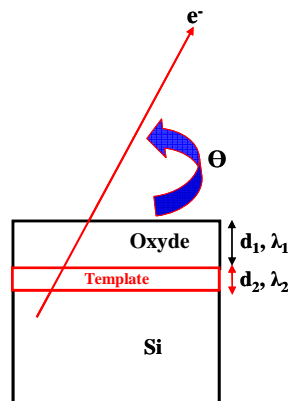


Figure 6 : Couche d'oxyde sur silicium d'épaisseur d_1 avec un « template » à l'interface d'épaisseur d_2 .

À partir de la figure 6, l'équation qui décrit le signal qui provient de la couche d'oxyde est :

$$I_{(oxyde)} = I_{(oxyde)}^{\infty} * \left(1 - e^{-\frac{d_1}{\lambda_1 * \sin \theta}} \right) \quad \text{Équation 9}$$

L'équation qui décrit le signal provenant de la couche « template » et traversant la couche d'oxyde est :

$$I_{(template)} = I_{(template)}^{\infty} * \left(1 - e^{-\frac{d_2}{\lambda_2 * \sin \theta}} \right) * \left(e^{-\frac{d_1}{\lambda_1 * \sin \theta}} \right) \quad \text{Équation 10}$$

L'équation qui décrit le signal provenant du substrat en traversant la couche « template » et la couche d'oxyde est :

$$I_{Si} = I_{Si}^{\infty} * \left(e^{-\frac{d_2}{\lambda_2 * \sin \theta}} \right) * \left(e^{-\frac{d_1}{\lambda_1 * \sin \theta}} \right) \quad \text{Équation 11}$$

Le rapport entre les équations 10 et 11 permet de remonter à l'épaisseur du « template » (d_2) à l'interface

$$\frac{(10)}{(11)} \Rightarrow \frac{I_{template}}{I_{Si}} = \frac{I_{template}^{\infty}}{I_{Si}^{\infty}} * \frac{(1 - e^{-\frac{d_2}{\lambda_2 * \sin \theta}})}{e^{-\frac{d_2}{\lambda_2 * \sin \theta}}} * \frac{e^{-\frac{d_1}{\lambda_1 * \sin \theta}}}{e^{-\frac{d_1}{\lambda_1 * \sin \theta}}} \quad \text{Équation 12}$$

$$d_2 = \lambda_2 * \sin \theta * \ln \left(\frac{N_{Si} \lambda_{Si} \sigma_{Si}}{N_{temp} \lambda_2 \sigma_{template}} * \frac{I_{temp}}{I_{Si}} + 1 \right) \quad \text{Équation 13}$$

Par contre le rapport entre l'équation 9 et 11 permet de monter à l'épaisseur de la couche d'oxyde (d_1) en utilisant l'épaisseur (d_2) de la couche « template » à l'interface.

$$\frac{(9)}{(11)} \Rightarrow \frac{I_{Oxyde}}{I_{Si}} = \frac{I_{oxyde}^{\infty}}{I_{Si}^{\infty}} * \frac{(1 - e^{-\frac{d_1}{\lambda_1 * \sin \theta}})}{e^{-\frac{d_2}{\lambda_2 * \sin \theta}} * e^{-\frac{d_1}{\lambda_1 * \sin \theta}}} \quad \text{Équation 14}$$

$$d_1 = \lambda_1 * \sin \theta * \ln \left(\frac{N_{Si} \lambda_{Si} \sigma_{Si}}{N_{oxyde} \lambda_1 \sigma_{oxyde}} * \frac{I_{oxyde}}{I_{Si}} * L + 1 \right) \quad \text{Équation 15}$$

avec $L = e \frac{d_2}{\lambda_2 \cdot \sin \theta}$

A titre d'exemples, nous allons traiter le cas de trois oxydes $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$, LaAlO_3/Si , et $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Si}$ ensuite $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ et Oxyde/ SiO_2/Si .

Donc il suffit de remplacer dans les équations (8), (13) et (15) les paramètres convenables pour obtenir les bonnes épaisseurs.

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$:

L'épaisseur d' Al_2O_3 sur Si est estimée en utilisant les pics des niveaux de cœur Al2p et Si2p, comme présenté dans la figure 7. Toutes les mesures présentées par la suite ont été réalisées avec un angle normal à la surface c.à.d $\Theta = 90^\circ \theta \rightarrow \sin(90^\circ) = 1$.

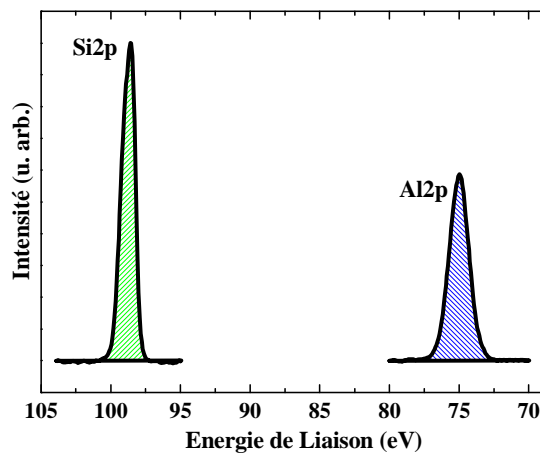


Figure 7 : Spectres XPS des niveaux de cœur Si2p et Al2p d'une hétérostructure $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$

Sections efficaces (Scofield)^[76]

$$\sigma_{\text{Al}2p} = 0,5371 \text{ barns}$$

$$\sigma_{\text{Si}2p} = 0,817 \text{ barns}$$

Libre parcours moyen. (NISIT Standard Reference Database 71), (Tanuma. Powell and Penn)^[77]

$$\lambda_{Si2p} / Al_2O_3 = 27,8 \text{ \AA}$$

$$\lambda_{Al2p} / Al_2O_3 = 28,2 \text{ \AA}$$

Densité atomique $\rho_{Al_2O_3} = 3,97 \text{ g/cm}^3$

$$N_{Si} = 5,009 * 10^{22} \text{ atomes/cm}^3$$

$$N_{Al} = 4,688 * 10^{22} \text{ atomes/cm}^3$$

Remplaçons tous les paramètres dans l'équation (8) nous obtenons

$$d_{1(Al2p)} = 28,2 \sin(90^\circ) * \ln \left(\frac{5,009 * 10^{22} * 27,81 * 0,817}{4,688 * 10^{22} * 28,18 * 0,537} * \frac{I_{Al2p}}{I_{Si2p}} + 1 \right)$$

$d_{1(Al2p)} = 28,2 * \ln \left(1,6 * \frac{I_{Al2p}}{I_{Si2p}} + 1 \right)$	Équation 16
---	-------------

Echantillons	I (Si2p) (u. arb.)	I (Al2p) (u. arb.)	d1 (Al2p) (nm)	d1 (TEM) (nm)
OX488	661	2831	$5,8 \pm 0,4$	~
OX598	650	2814	$5,8 \pm 0,4$	$5,5 \pm 0,3$

Tableau 1: Estimation des épaisseurs mesurées par XPS et TEM sur des hétérostructures d' Al_2O_3/Si .

LaAlO₃/Si :

Pour estimer l'épaisseur de LAO sur Si nous allons utiliser les pics des niveaux des cœurs Si2p et La4d_{3/2-5/2} ou encore les pics Si2p et Al2p_{1/2-3/2} comme montre la figure 8. Pour mesurer l'aire du pic Si2p il faut procéder à une décomposition comme défini dans le chapitre II. Ensuite l'aire du pic La4d est mesurée à partir de l'aire totale des deux pics soustraite de l'aire du pic Si2p.

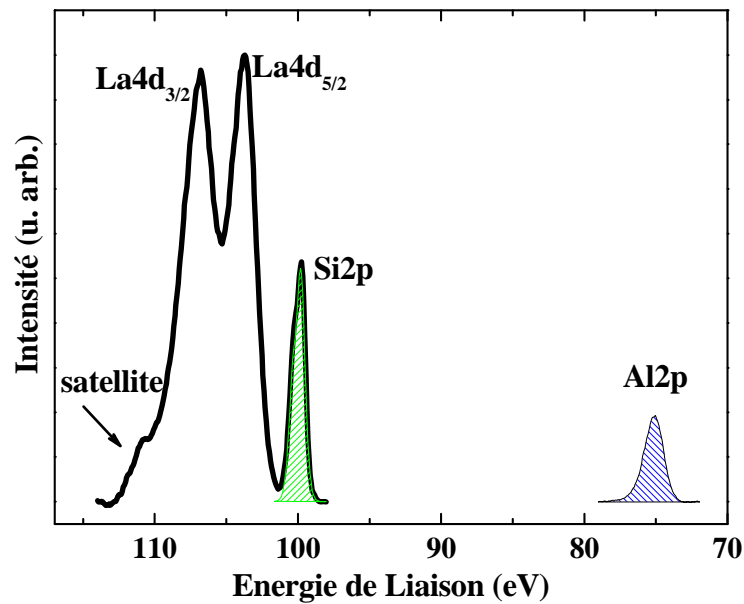


Figure 8 : Spectres XPS des niveaux de cœur La4d, Si2p et Al2p

Sections efficaces (Scofield)^[76]

$$\sigma_{Al2p} = 0,5371 \text{ barns}$$

$$\sigma_{Si2p} = 0,817 \text{ barns}$$

$$\sigma_{La4d} = 6,52 \text{ barns}$$

Libre parcours moyen. (NISIT Standard Reference Database 71) (Tanuma. Powell and Penn)^[77]

$$\lambda_{Si2p} / LAO = 24,2 \text{ \AA}$$

$$\lambda_{Al2p} / LAO = 24,5 \text{ \AA}$$

$$\lambda_{La4d} / LAO = 24,1 \text{ \AA}$$

Densité atomique sachant que $\rho_{LAO} = 6,51 \text{ g/cm}^3$

$$N_{Si} = 5,009 * 10^{22} \text{ atomes/cm}^3$$

$$N_{La} = 1,83 * 10^{22} \text{ atomes/cm}^3$$

$$N_{Al} = 1,83 * 10^{22} \text{ atomes/cm}^3$$

En remplaçant tous les paramètres dans l'équation (8), nous pouvons estimer l'épaisseur de LAO soit en utilisant le pic La4d ou Al2p comme montre les équations suivantes.

$$d_{1(La4d)} = 24,1 * \sin(90^\circ) * \ln\left(\frac{5,009 * 10^{22} * 24,16 * 0,817}{1,83 * 10^{22} * 24,11 * 6,52} * \frac{I_{La4d}}{I_{Si2p}} + 1\right)$$

$$d_{1(La4d)} = 24,1 * \ln\left(0,344 * \frac{I_{La4d}}{I_{Si2p}} + 1\right)$$

Équation 17

$$d_{1(\text{Al}2p)} = 24,51 * \sin(90^\circ) * \ln\left(\frac{5,009 * 10^{22} * 24,16 * 0,817}{1,83 * 10^{22} * 24,51 * 0,537} * \frac{I_{\text{Al}2p}}{I_{\text{Si}2p}} + 1\right)$$

$d_{1(\text{Al}2p)} = 24,5 * \sin(90^\circ) * \ln\left(3,935 * \frac{I_{\text{Al}2p}}{I_{\text{Si}2p}} + 1\right)$	Équation 18
--	-------------

LaAlO₃/Al₂O₃/Si :

Pour estimer l'épaisseur de LAO avec un « template » d'Al₂O₃ à l'interface nous allons utiliser l'équation 15, en remplaçant les paramètres des pics de niveaux de cœur La4d et Si2p.

$d_{1(\text{La}4d)} = 24,1 * \ln\left(0,33 * \frac{I_{\text{La}4d}}{I_{\text{Si}2p}} * L + 1\right)$
--

$$L = e^{-\frac{d_2}{\lambda_2 * \sin \theta}}$$

avec λ_2 = libre parcours moyen de Si2p dans Al₂O₃ = 27,81 Å
et $d_2 = c$ 'est l'épaisseur de l'Al₂O₃ à l'interface

Pour le cas de LAO/Al₂O₃/Si, l'épaisseur d'alumine ne peut pas être mesurée directement par XPS car nous ne pouvons pas séparer les composantes d'Al provenant de la couche d'Al₂O₃ et de LAO. Cette épaisseur doit donc être mesurée séparément, par exemple par TEM comme montré dans le cas du tableau 2.

$$L = e^{-\frac{0,8}{27,81}} = 0,972$$

Remarque : pour une épaisseur de 0,8 nm d'Al₂O₃ l'atténuation du signal provenant du substrat est très faible et son influence sur la mesure de l'épaisseur de la couche de dessus est négligeable si l'épaisseur de l'oxyde superficiel est suffisamment importante. Prenons le cas de l'échantillon OX 803 LAO/Al₂O₃/Si. Si on calcule l'épaisseur de LAO sans ou en tenant compte de la couche d'Al₂O₃, la valeur passe de 5,3 nm à 5,2 nm, ce qui est dans la marge d'erreur.

Applications

Echantillons	Si2p (u. arb.)	La4d (u. arb.)	Al2p (u. arb.)	d ₁ (LAO) (La4d) (XPS) nm	d ₁ (LAO) (Al2p) (XPS) nm	d ₁ (LAO) (TEM) nm	d ₂ (Al ₂ O ₃) (TEM) nm
OX665 LAO/Si	1665,7	15862,3	966	3,5 ± 0,4	3 ± 0,4	4,1 ± 0,4	-
OX803 LAO/Al ₂ O ₃ /Si	733,3	17600	-	5,2 ± 0,4	-	6 ± 0,3	0,8
OX805 LAO/Al ₂ O ₃ /Si	1255,7	16592,3	-	4,1 ± 0,4	-	3,8 ± 0,3	0,8

Tableau 2: Estimation des épaisseurs mesurées par XPS et TEM sur des hétérostructures de LAO/Si et LAO/Al₂O₃/Si.

Les valeurs présentées dans le tableau 2 montrent que les épaisseurs mesurées par XPS et le TEM sont très proches et la différence est dans l'ordre de l'erreur des deux techniques.

Gd₂O₃/Si :

Pour mesurer l'épaisseur de la couche de Gd₂O₃, la tâche est plus compliquée, car les deux pics les plus proches Si2s et Gd4d se recouvrent partiellement comme montré sur la figure 9. Dans ces conditions deux méthodes peuvent être utilisées, i) fitter le pic Si2s et ensuite le soustraire de l'aire totale des deux pics pour avoir l'aire du pic Gd4d (avec cette méthode on risque de surestimer l'aire du pic Si2s car elle est globalement noyée dans le pic Gd4d). ii) l'autre méthode consiste à soustraire l'aire d'un pic de Gd4d (référence) mesuré sur une couche épaisse sans le pic de Si2s et la soustraire de l'aire totale des deux pics après avoir normalisé et aligné les maxima des pics Gd4d. Nous présentons dans le tableau 3 les valeurs obtenues avec les deux méthodes.

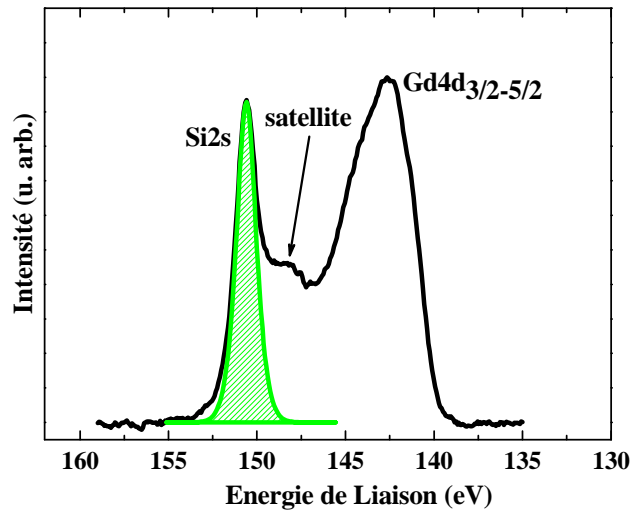


Figure 9 : Spectres XPS des niveaux de cœur Si2s et Gd4d

Sections efficaces (Scofield)^[76]

$$\sigma_{Si2s} = 0,955 \text{ barns}$$

$$\sigma_{Gd4d} = 10,4 \text{ barns}$$

Libre parcours moyen. (NISIT Standard Reference Database 71), (Tanuma. Powell and Penn)^[77]

$$\lambda_{Si2s} / Gd_2O_3 = 24,3 \text{ \AA}$$

$$\lambda_{Gd4d} / Gd_2O_3 = 24,4 \text{ \AA}$$

Densité atomique $\rho_{Gd_2O_3} = 7,1 \text{ g/cm}^3$

$$N_{Si} = 5,009 \cdot 10^{22} \text{ atomes/cm}^3$$

$$N_{Gd} = 2,35 \cdot 10^{22} \text{ atomes/cm}^3$$

En remplaçant tous les paramètres dans l'équation (8), nous pouvons estimer l'épaisseur de Gd_2O_3 en utilisant le pic Gd4d.

$$d_{1(Gd4d)} = 24,4 \cdot \sin(90^\circ) \cdot \ln\left(\frac{5,009 \cdot 10^{22} \cdot 24,31 \cdot 0,955}{2,35 \cdot 10^{22} \cdot 24,37 \cdot 10,4} \cdot \frac{I_{Gd4d}}{I_{Si2s}} + 1\right)$$

$$d_{1(Gd4d)} = 24,4 \cdot \ln\left(0,1952 \cdot \frac{I_{Gd4d}}{I_{Si2s}} + 1\right) \quad \text{Équation 19}$$

Gd₂O₃/Al₂O₃/Si :

Annexe

Pour estimer l'épaisseur de Gd_2O_3 et l'épaisseur du « template » d' Al_2O_3 à l'interface nous allons utiliser l'équation 13 et 15 respectivement, en remplaçant les paramètres des pics du niveau de cœur Gd4d et Si2s pour la couche de Gd_2O_3 et Al2p et Si2p pour celle d' Al_2O_3 .

Pour l'hétérostructure $Gd_2O_3/Al_2O_3/Si$, la mesure de l'épaisseur d' Al_2O_3 est possible en utilisant l'équation suivante :

$$d_{2(Al2p)} = 28,2 * \ln\left(1,6 * \frac{I_{Al2p}}{I_{Si2p}} + 1\right)$$

Équation 20 (Les paramètres utilisés dans cette équation sont présentés dans le paragraphe précédent)

Ensuite l'épaisseur de Gd_2O_3 est calculée à partir de

$$d_{1(Gd4d)} = 24,4 * \ln\left(0,1952 * \frac{I_{Gd4d}}{I_{Si2s}} * L + 1\right)$$

Équation 21

$$L = e^{-\frac{d_2}{\lambda_2 * \sin\theta}} = 0,970 \text{ très proche de } 1$$

avec λ_2 = libre parcours moyen de Si2s dans Gd_2O_3 = 27 Å
et d_2 = c'est l'épaisseur de l' Al_2O_3 à l'interface

Les épaisseurs sont présentées dans le tableau 3. Elles sont calculées suivant les deux méthodes présentées précédemment pour Gd_2O_3 , et sont comparées avec des mesures en TEM.

Contrairement aux cas de $LaAlO_3$ et Al_2O_3 , les épaisseurs TEM et XPS sont relativement différentes. Si d'autres mesures expérimentales venaient confirmer ce résultat, une explication possible pour expliquer ces différences pourrait être liée aux incertitudes sur les sections efficaces de photoémissions.

Notons en effet que les erreurs relatives pourraient être plus faibles quand on compare 2 sections efficaces correspondant à des éléments voisins et à des orbitales de même symétrie (par exemple Al2p et Si2p) plutôt que lorsqu'on compare les sections efficaces d'éléments et d'orbitales bien distincts (par exemple Gd4d et Si2s).

Echantillons	Si2p (u. arb.)	Al2p (u. arb.)	Si2s (u. arb.)	Gd4d (u. arb.)	d ₁ (Gd ₂ O ₃) (Gd4d) (XPS) nm	d ₂ (Al ₂ O ₃) (Al2p) (XPS) nm	d ₁ (Gd ₂ O ₃) (TEM) nm	d ₂ (Al ₂ O ₃) (TEM) nm
OX737	4783	957	5259,8	22471	1,5 (i)	0,78	2,6 ±0,3	0,8
Gd₂O₃/Al₂O₃/Si			1,3139	6,12	1,5 (ii)			

Tableau 3: Estimation des épaisseurs mesurées par XPS et TEM sur des hétérostructures de Gd₂O₃/Si et Gd₂O₃/Al₂O₃/Si.

Oxyde/SiO₂/Si

L'épaisseur de silice qui se forme à l'interface de l'oxyde/Si peut être évaluée à partir de l'équation 15 présenté précédemment.

$$d_2 = \lambda_2 * \sin \theta * \ln \left(\frac{I_{Si2p(Si)}^\infty * I_{S2p(SiO2)}}{I_{Si2p(SiO2)}^\infty * I_{Si2p(Si)}} + 1 \right)$$

avec $\frac{I_{Si2p(SiO2)}^\infty}{I_{Si2p(Si)}^\infty}$ est le rapport des signaux SiO₂/Substrat mesurés sur deux échantillons massifs homogènes et vaut 0,8 ^[192].

$$d_2 = 38 * \sin \theta * \ln \left(\frac{1}{0,8} * \frac{I_{S2p(SiO2)}}{I_{Si2p(Si)}} + 1 \right) \text{ Équation 22}$$

Le libre parcours moyen λ_2 des photoélectrons Si2p de SiO₂ dans SiO₂ vaut 38 Å ^[192]. Comme le pic du Si2s est proche du pic Si2p (il y a 50 eV de différence), le même λ_1 peut être utilisé pour Si2s.

III

Modèle dit Diffusion Simple « Single Scattering Cluster »

Ce modèle qui est proposé par Lee ^[193] et Fadley ^[192] pour l'interprétation des courbes de diffraction de photoélectrons est basé sur une organisation en amas (cluster) centré sur l'atome émetteur. Le cluster doit respecter la symétrie cristalline et être suffisamment large pour assurer la convergence. Le modèle ne retient que les trajets de l'onde associés au photoélectron qui mettent en jeu que des diffusions simples (Single Scattering Cluster), et donc négliger toute les diffusions multiples. Une variante de ce modèle dit « modèle de diffusion simple vers l'avant » (Forward Single Scattering Cluster) consiste à négliger aussi toutes les diffusions vers l'arrière. Le domaine d'application de ce modèle est celui des photoélectrons dont les énergies cinétique sont supérieures à 200 eV car les approximations sous-jacentes sont difficilement acceptables pour des énergies plus faibles. Les éléments essentiels utilisés dans ce modèle sont représentés sur la figure 10.

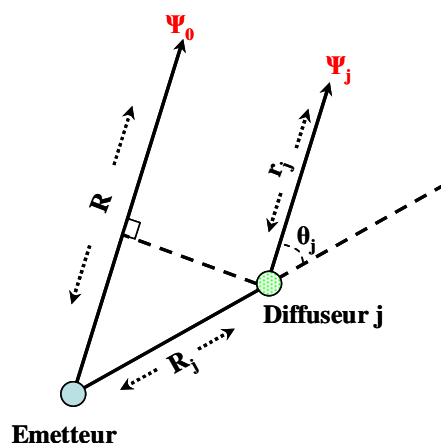


Figure 10 : Modèle schématique du calcul

La fonction d'onde associée au photoélectron d'énergie E_c^* émis par un atome 0 avant toute diffusion peut s'écrire sous la forme d'une onde spherique centrée sur l'atome 0 si le processus de photoémission est isotrope.

$$\psi_0(R, k) \propto \frac{e^{ik\vec{R}}}{R} \quad \text{Équation 23}$$

* Le vecteur d'onde k est un vecteur qui a pour module $(2^*E)^{1/2}$ en unité atomique (énergie en Hartree et distances en unité de rayon de Bohr) et comme direction, la direction du photoélectron

Annexe

La proportion d'onde émise arrivant sur le diffuseur j distant de R_j (distance émetteur-diffuseur) est :

$$\psi_j(R, k) \propto \frac{e^{i\vec{k}\vec{R}_j}}{R_j} \quad \text{Équation 24}$$

Après diffusion sur l'atome j , cette onde prend la forme d'une onde sphérique centrée sur l'atome j , soit :

$$\psi_j(R, k) \propto \frac{e^{i\vec{k}\vec{R}_j}}{R_j} * |f(\theta_j)| * e^{i\varphi(\theta_j)} * \frac{e^{i\vec{k}\vec{r}_j}}{r_j} \quad \text{Équation 25}$$

où $|f(\theta_j)|$ et $e^{i\varphi(\theta_j)}$ sont respectivement le module et la phase de l'amplitude de diffusion et $r_j = R - R_j \cos \theta_j$ la distance diffuseur-détecteur.

$$\psi_j(R, k) \propto \frac{e^{i\vec{k}\vec{R}_j}}{R_j} * |f(\theta_j)| * e^{i\varphi(\theta_j)} * \frac{e^{i\vec{k}(R - R_j \cos \theta_j)}}{R - R_j \cos \theta_j} \quad \text{Équation 26}$$

L'onde totale arrivant au détecteur est la somme de l'onde initiale et de toutes les ondes diffusées par tous les voisins de l'atome émetteur d'où :

$$\psi_t(R, k) \propto \psi_0(R, k) + \sum_j \psi_j(R, k) \quad \text{Équation 27}$$

Soit encore :

$$\psi_t(R, k) \propto \frac{e^{i\vec{k}\vec{R}}}{R} \left[1 + \sum_j |f(\theta_j)| * e^{i\varphi(\theta_j)} * \frac{e^{i\vec{k}|R_j - R_j \cos(\theta_j)|}}{R_j \left(\frac{1 - R_j \cos \theta_j}{R} \right)} \right] \quad \text{Équation 28}$$

Or, R est très grand devant $R_j \cos \theta_j$, donc $\frac{1 - R_j \cos \theta_j}{R} \approx 1$ et l'équation 28 peut se réécrire selon :

$$\psi_t(R, k) \propto \frac{e^{i\vec{k}\vec{R}}}{R} \left[1 + \sum_j |f(\theta_j)| * e^{i\varphi(\theta_j)} * \frac{e^{i\vec{k}|R_j - R_j \cos(\theta_j)|}}{R_j} \right] \quad \text{Équation 29}$$

Il faut noter que :

- $R_j - R_j \cos \theta_j$ est, comme en optique, la différence de marche entre l'onde directe et l'onde diffusée au point j . un déphasage $k(R_j - R_j \cos \theta_j) = n\pi$ correspond à un maximum d'interférence.

- La décroissance en $\frac{1}{R_j}$ dans la sommation assure la convergence de la série. En fait, seules les diffusions sur les plus proches voisins donnent lieu aux modulations XPS observées.
- Dans l'expression de l'onde totale, l'atténuation due au trajet dans le cristal n'a pas été prise en compte. Elle doit être ajoutée sous la forme d'un facteur exponentiel $e^{\frac{-L_j}{2\lambda}}$ où L_j est le trajet total correspondant à la diffusion j avant franchissement de la surface et λ le libre parcours moyen. Le facteur 2 au dénominateur traduit le fait que l'atténuation est calculée pour l'intensité et non pour l'amplitude.

L'intensité pour l'atome 0 est donnée par le carré du module de $\psi_i(R, k)$.

Les intensités $I_i(R, k)$ de tous les atomes chimiquement identiques à l'atome i doivent être sommées de façon non cohérente pour donner l'intensité effectivement mesurée soit :

$$I_x(R, k) \propto \sum_i I_i(R, k) \quad \text{Équation 30}$$

IV

Les principaux axes interatomiques d'une pérovskite face (001)

(100) plane				(110) plane		
Diffuseurs	θ	Distance		Diffuseurs	θ	Distance
A émetteur						
O	45	0,7071		B	54,7356	0,86603
A	0	1		A	0	1
A	45	1,4142		O	35,2644	1,22473
O	18,4349	1,58113		B	25,2394	1,6583
O	71,5651	1,58113		A	54,7356	1,73207
A	0	2		A	0	2
O	45	2,12133		O	19,4712	2,12133
A	26,5651	2,23607		B	76,7373	2,17943
A	63,4349	2,23607		O	64,7606	2,3452
				A	35,2644	2,4495
				B	15,7932	2,59807
				B	54,7356	2,59807
				O	46,6861	2,91547
			A	70,5288	3	
B émetteur						
O	0	0,5		O	0	0,5
B	0	1		La	54,73561	0,86603
O	26,5651	1,11803		Al	0	1
O	63,4349	1,11803		O	0	1,5
B	45	1,4142		O	70,52878	1,5
O	0	1,5		La	25,2394	1,65831
O	33,6901	1,80277		Al	54,73561	1,73205
O	56,3099	1,80277		Al	0	2
B	0	2		O	43,31386	2,06155
O	14,0362	2,06157		La	76,73732	2,17945
O	75,9638	2,06157		Al	35,26439	2,44949
B	26,5651	2,23607		La	54,73561	2,59808
B	63,4349	2,23607		O	79,97501	2,87228
O	36,8699	2,5		Al	70,52878	3
O	53,1301	2,5		O	62,06165	3,20156
O	68,1986	2,69257		Al	54,73561	3,4641
B	45	2,82843		La	81,95053	3,57071
O	51,3402	3,20157		La	67,01023	3,84057
O_a émetteur						
A	45	0,7071		B	0	0,5
O	0	1		O	0	1
O	45	1,4142		A	35,2644	1,224
A	18,4349	1,58113		B	0	1,5
A	71,5651	1,58113		B	70,5288	1,5
O	0	2		O	54,7356	1,732
A	45	2,12133		O	0	2
O	26,5651	2,23607		B	43,3139	2,06
O	63,4349	2,23607		A	19,4712	2,121
A	78,6901	2,5495		A	64,7606	2,3452
O	45	2,82843		O	35,2644	2,4495
A	59,0362	2,91547		B	0	2,5
				B	29,4962	2,872
				B	79,975	2,872
				A	46,6861	2,915

				O	70,5288	3
				B	62,0616	3,201
				O	54,7356	3,4641
				A	74,2068	3,674
				B	48,5271	3,774
O_b émetteur						
O	45	0,7071		O	0	1
O	0	1		O	35,2644	1,22473
B	26,5651	1,11803		O	54,7356	1,73207
O	45	1,4142		O	0	2
O	18,4349	1,58113		O	19,4712	2,12133
O	71,5651	1,58113		O	64,7606	2,3452
B	56,3099	1,80277		O	35,2644	2,4495
O	0	2		O	46,6861	2,91547
B	14,0362	2,06157		O	70,5288	3
O	45	2,12133		O	54,7356	3,4641
O	26,5651	2,23607		O	74,2068	3,67423
O	63,4349	2,23607				
B	36,8699	2,5				
O	78,6901	2,5495				
B	68,1986	2,69257				
O	45	2,82843				
O	59,0362	2,91547				
B	51,3402	3,20157				
O_c émetteur						
B	0	0,5				
O	45	0,7071				
O	0	1				
B	63,4349	1,11803				
O	45	1,4142				
B	0	1,5				
O	18,4349	1,58113				
O	71,5651	1,58113				
B	33,6901	1,80277				
O	0	2				
B	75,9638	2,06157				
O	45	2,12133				
O	26,5651	2,23607				
O	63,4349	2,23607				
B	0	2,5				
B	53,1301	2,5				
O	11,3099	2,5495				
O	78,6901	2,5495				
B	21,8014	2,69257				
O	45	2,82843				
O	30,9638	2,91547				
O	59,0362	2,91547				
B	38,6598	3,20157				
O	45	3,53553				

Tableau 4 : Les caractéristiques des principaux axes interatomiques polaire d'une pérovskite face (001) pour les émetteurs A, B et O dans les plans (100) et (110) pour un cristal parfait. "θ" est l'angle des axes interatomiques par rapport à la normal de la surface (en degré), et "Distance" est la distance émetteur-diffuseur (en unité de paramètre de maille).

Angle polaire $25,23^\circ \pm 2,5^\circ$				Angle polaire $35,26^\circ \pm 2,5^\circ$			
Diffuseurs	φ	θ	Distance	Diffuseurs	φ	θ	Distance
A émetteur							
B	45	25,23	1,6583	O	45	35,26	1,22473
B	135	25,23	1,6583	O	135	35,26	1,22473
B	225	25,23	1,6583	O	225	35,26	1,22473
B	315	25,23	1,6583	O	315	35,26	1,22473
A	0	26,56	2,23607	O	26,5651	36,69	1,87083
A	90	26,56	2,23607	O	63,4349	36,69	1,87083
A	180	26,56	2,23607	O	116,56	36,69	1,87083
A	270	26,56	2,23607	O	153,43	36,69	1,87083
O	26,56	24,09	2,7386	O	206,56	36,69	1,87083
O	63,43	24,09	2,7386	O	243,43	36,69	1,87083
O	116,56	24,09	2,7386	O	296,56	36,69	1,87083
O	153,43	24,09	2,7386	O	333,43	36,69	1,87083
O	206,56	24,09	2,7386	A	45	35,26	2,4495
O	243,43	24,09	2,7386	A	135	35,26	2,4495
O	296,56	24,09	2,7386	A	225	35,26	2,4495
O	333,43	24,09	2,7386	A	315	35,26	2,4495
				O	33,69	35,79	3,0822
				O	56,30	35,79	3,0822
				O	123,69	35,79	3,0822
				O	146,30	35,79	3,0822
				O	213,69	35,79	3,0822
				O	236,30	35,79	3,0822
				O	303,69	35,79	3,0822
				O	326,30	35,79	3,0822
				A	0	33,69	3,60557
				A	90	33,69	3,60557
				A	180	33,69	3,60557
				A	270	33,69	3,60557
				O	45	35,26	3,67423
				O	135	35,26	3,67423
				O	225	35,26	3,67423
				O	315	35,26	3,67423
				A	26,56	36,69	3,74167
				A	63,43	36,69	3,74167
				A	116,56	36,69	3,74167
				A	153,43	36,69	3,74167
				A	206,56	36,69	3,74167
				A	243,43	36,69	3,74167
				A	296,56	36,69	3,74167
				A	333,43	36,69	3,74167
				B	11,30	36,07	4,33013
				B	78,69	36,07	4,33013
				B	101,30	36,07	4,33013
				B	168,69	36,07	4,33013
				B	191,30	36,07	4,33013
				B	258,69	36,07	4,33013
				B	281,30	36,07	4,33013
				B	348,69	36,07	4,33013
B émetteur							
O	0	26,56	1,11803	O	0	33,69	1,803
O	90	26,56	1,11803	O	90	33,69	1,803
O	180	26,56	1,11803	O	180	33,69	1,803
O	270	26,56	1,11803	O	270	33,69	1,803

A	45	25,23	1,6583		B	45	35,26	2,4495
A	135	25,23	1,6583		B	135	35,26	2,4495
A	225	25,23	1,6583		B	225	35,26	2,4495
A	315	25,23	1,6583		B	315	35,26	2,4495
B	0	26,56	2,23607		O	0	36,86	2,5
B	90	26,56	2,23607		O	90	36,86	2,5
B	180	26,56	2,23607		O	180	36,86	2,5
B	270	26,56	2,23607		O	270	36,86	2,5
					B	0	33,69	3,60557
					B	90	33,69	3,60557
					B	180	33,69	3,60557
					B	270	33,69	3,60557
					O	14,03	34,49	3,64007
					O	75,96	34,49	3,64007
					O	104,03	34,49	3,64007
					O	165,96	34,49	3,64007
					O	194,03	34,49	3,64007
					O	255,96	34,49	3,64007
					O	284,03	34,49	3,64007
					O	345,96	34,49	3,64007
					B	26,56	36,69	3,74167
					B	63,43	36,69	3,74167
					B	116,56	36,69	3,74167
					B	153,43	36,69	3,74167
					B	206,56	36,69	3,74167
					B	243,43	36,69	3,74167
					B	296,56	36,69	3,74167
					B	333,43	36,69	3,74167
O_a émetteur								
B	0	26,56	1,11803		O	45	35,26	1,22473
B	180	26,56	1,11803		O	135	35,26	1,22473
O	0	26,56	2,23607		O	225	35,26	1,22473
O	90	26,56	2,23607		O	315	35,26	1,22473
O	180	26,56	2,23607		A	26,56	36,69	1,87083
O	270	26,56	2,23607		O	63,43	36,69	1,87083
					O	116,56	36,69	1,87083
					A	153,43	36,69	1,87083
					A	206,56	36,69	1,87083
					O	243,43	36,69	1,87083
					O	296,56	36,69	1,87083
					A	333,43	36,69	1,87083
					O	45	35,26	2,4495
					O	135	35,26	2,4495
					O	225	35,26	2,4495
					O	315	35,26	2,4495
					B	0	36,86	2,5
					B	180	36,86	2,5
O_b émetteur								
B	90	26,56	1,11803		O	45	35,26	1,22473
B	270	26,56	1,11803		O	135	35,26	1,22473
O	0	26,56	2,23607		O	225	35,26	1,22473
O	90	26,56	2,23607		O	315	35,26	1,22473
O	180	26,56	2,23607		O	26,56	36,69	1,87083
O	270	26,56	2,23607		A	63,43	36,69	1,87083
					A	116,56	36,69	1,87083

					O	153,43	36,69	1,87083
					O	206,56	36,69	1,87083
					A	243,43	36,69	1,87083
					A	296,56	36,69	1,87083
					O	333,43	36,69	1,87083
					O	45	35,26	2,4495
					O	135	35,26	2,4495
					O	225	35,26	2,4495
					O	315	35,26	2,4495
					B	90	36,86	2,5
					B	270	36,86	2,5
O_c émetteur								
O	0	26,56	2,23607		A	45	35,26	1,22473
O	90	26,56	2,23607		A	135	35,26	1,22473
O	180	26,56	2,23607		A	225	35,26	1,22473
O	270	26,56	2,23607		A	315	35,26	1,22473
O	26,56	24,09	2,7386		B	0	33,69	1,80277
O	63,43	24,09	2,7386		B	90	33,69	1,80277
O	116,56	24,09	2,7386		B	180	33,69	1,80277
O	153,43	24,09	2,7386		B	270	33,69	1,80277
O	206,56	24,09	2,7386		O	26,56	36,69	1,87083
O	243,43	24,09	2,7386		O	63,43	36,69	1,87083
O	296,56	24,09	2,7386		O	116,56	36,69	1,87083
O	333,43	24,09	2,7386		O	153,43	36,69	1,87083
					O	206,56	36,69	1,87083
					O	243,43	36,69	1,87083
					O	296,56	36,69	1,87083
					O	333,43	36,69	1,87083
					O	45	35,26	2,4495
					O	135	35,26	2,4495
					O	225	35,26	2,4495
					O	315	35,26	2,4495
					O	33,69	35,79	3,0822
					O	56,30	35,79	3,0822
					O	123,69	35,79	3,0822
					O	146,30	35,79	3,0822
					O	213,69	35,79	3,0822
					O	236,30	35,79	3,0822
					O	303,69	35,79	3,0822
					O	326,30	35,79	3,0822
Angle polaire 45° ± 2,5°					Angle polaire 54,73° ± 2,5°			
Diffuseurs	φ	θ	Distance		Diffuseurs	φ	θ	Distance
A émetteur								
O	0	45	0.7071		B	45	54,73	0,86603
O	90	45	0.7071		B	135	54,73	0,86603
O	180	45	0.7071		B	225	54,73	0,86603
O	270	45	0.7071		B	315	54,73	0,86603
A	0	45	1.4142		A	45	54,73	1,73207
A	90	45	1.4142		A	135	54,73	1,73207
A	180	45	1.4142		A	225	54,73	1,73207
A	270	45	1.4142		A	315	54,73	1,73207
O	0	45	2.12133		O	14,03	53,96	2,5495
O	90	45	2.12133		O	75,96	53,96	2,5495
O	180	45	2.12133		O	104,03	53,96	2,5495
O	270	45	2.12133		O	165,96	53,96	2,5495
B	18.43	46.50	2.17943		O	194,03	53,96	2,5495
B	71.56	46.50	2.17943		O	255,96	53,96	2,5495

B	108.43	46.50	2.17943		O	284,03	53,96	2,5495
B	161.56	46.50	2.17943		O	345,96	53,96	2,5495
B	198.43	46.50	2.17943		B	45	54,73	2,59807
B	251.56	46.50	2.17943		B	135	54,73	2,59807
B	288.43	46.50	2.17943		B	225	54,73	2,59807
B	341.56	46.50	2.17943		B	315	54,73	2,59807
A	0	45	2.82843		A	45	54,73	3,4641
A	90	45	2.82843		A	135	54,73	3,4641
A	180	45	2.82843		A	225	54,73	3,4641
A	270	45	2.82843		A	315	54,73	3,4641
O	45	46.68	2.91547					
O	135	46.68	2.91547					
O	225	46.68	2.91547					
O	315	46.68	2.91547					
B émetteur								
B	0	45	1,41421		A	45	54,73	0,86603
B	90	45	1,41421		A	135	54,73	0,86603
B	180	45	1,41421		A	225	54,73	0,86603
B	270	45	1,41421		A	315	54,73	0,86603
O	45	43,313	2,06155		B	45	54,73	1,73207
O	135	43,313	2,06155		B	135	54,73	1,73207
O	225	43,313	2,06155		B	225	54,73	1,73207
O	315	43,313	2,06155		B	315	54,73	1,73207
A	18,434	46,508	2,17945		O	0	56,30	1,80277
A	71,565	46,508	2,17945		O	90	56,30	1,80277
A	108,434	46,508	2,17945		O	180	56,30	1,80277
A	161,565	46,508	2,17945		O	270	56,30	1,80277
A	198,434	46,508	2,17945		O	0	53,13	2,5
A	251,565	46,508	2,17945		O	90	53,13	2,5
A	288,434	46,508	2,17945		O	180	53,13	2,5
A	341,565	46,508	2,17945		O	270	53,13	2,5
B	0	45	2,82843		A	45	54,73	2,59807
B	90	45	2,82843		A	135	54,73	2,59807
B	180	45	2,82843		A	225	54,73	2,59807
B	270	45	2,82843		A	315	54,73	2,59807
O	14,036	45,868	2,87228		O	26,56	56,14	2,69257
O	75,963	45,868	2,87228		O	63,43	56,14	2,69257
O	104,036	45,868	2,87228		O	116,56	56,14	2,69257
O	165,963	45,868	2,87228		O	153,43	56,14	2,69257
O	194,036	45,868	2,87228		O	206,56	56,14	2,69257
O	255,963	45,868	2,87228		O	243,43	56,14	2,69257
O	284,036	45,868	2,87228		O	296,56	56,14	2,69257
O	345,963	45,868	2,87228		O	333,43	56,14	2,69257
A	11,309	45,561	3,57071		B	45	54,73	3,4641
A	78,690	45,561	3,57071		B	135	54,73	3,4641
A	101,309	45,561	3,57071		B	225	54,73	3,4641
A	168,690	45,561	3,57071		B	315	54,73	3,4641
A	191,309	45,561	3,57071					
A	258,690	45,561	3,57071					
A	281,309	45,561	3,57071					
A	348,690	45,561	3,57071					
O_a émetteur								
O	0	45	0,7071		O	45	54,73	1,73207
A	90	45	0,7071		O	135	54,73	1,73207
O	180	45	0,7071		O	225	54,73	1,73207

A	270	45	0,7071		O	315	54.73	1.73207
O	0	45	1,4142		B	0	56.30	1.80277
O	90	45	1,4142		B	180	56.30	1.80277
O	180	45	1,4142		A	14.03	53.96	2.5495
O	270	45	1,4142		O	75.96	53.96	2.5495
O	0	45	2,12133		O	104.03	53.96	2.5495
A	90	45	2,12133		A	165.96	53.96	2.5495
O	180	45	2,12133		A	194.03	53.96	2.5495
A	270	45	2,12133		O	255.96	53.96	2.5495
O	0	45	2,82843		O	284.03	53.96	2.5495
O	90	45	2,82843		A	345.96	53.96	2.5495
O	180	45	2,82843		O	45	54.73	3.4641
O	270	45	2,82843		O	135	54.73	3.4641
B	75,96	45,86	2,87227		O	225	54.73	3.4641
B	104,03	45,86	2,87227		O	315	54.73	3.4641
B	255,96	45,86	2,87227					
B	284,03	45,86	2,87227					
O	45	46,68	2,91547					
O	135	46,68	2,91547					
O	225	46,68	2,91547					
O	315	46,68	2,91547					
O_p émetteur								
A	0	45	0,7071		O	45	54,73	1,73207
O	90	45	0,7071		O	135	54,73	1,73207
A	180	45	0,7071		O	225	54,73	1,73207
O	270	45	0,7071		O	315	54,73	1,73207
O	0	45	1,4142		B	90	56,30	1,80277
O	90	45	1,4142		B	270	56,30	1,80277
O	180	45	1,4142		O	14,03	53,96	2,5495
O	270	45	1,4142		A	75,96	53,96	2,5495
A	0	45	2,12133		A	104,03	53,96	2,5495
O	90	45	2,12133		O	165,96	53,96	2,5495
A	180	45	2,12133		O	194,03	53,96	2,5495
O	270	45	2,12133		A	255,96	53,96	2,5495
O	0	45	2,82843		A	284,03	53,96	2,5495
O	90	45	2,82843		O	345,96	53,96	2,5495
O	180	45	2,82843		O	45	54,73	3,4641
O	270	45	2,82843		O	135	54,73	3,4641
B	14,03	45,86	2,87227		O	225	54,73	3,4641
B	165,96	45,86	2,87227		O	210,96	55,55	3,53553
B	194,03	45,86	2,87227					
B	345,96	45,86	2,87227					
O	45	46,68	2,91547					
O	135	46,68	2,91547					
O	225	46,68	2,91547					
O	315	46,68	2,91547					
O_c émetteur								
O	0	45	0,7071		O	45	54,73	1,73207
O	90	45	0,7071		O	135	54,73	1,73207
O	180	45	0,7071		O	225	54,73	1,73207
O	270	45	0,7071		O	315	54,73	1,73207
O	0	45	1,4142		B	0	53,13	2,5
O	90	45	1,4142		B	90	53,13	2,5
O	180	45	1,4142		B	180	53,13	2,5
O	270	45	1,4142		B	270	53,13	2,5
B	45	43,31	2,06157		O	14,03	53,96	2,5495
B	135	43,31	2,06157		O	75,96	53,96	2,5495

B	225	43,31	2,06157		O	104,03	53,96	2,5495
B	315	43,31	2,06157		O	165,96	53,96	2,5495
O	0	45	2,12133		O	194,03	53,96	2,5495
O	90	45	2,12133		O	255,96	53,96	2,5495
O	180	45	2,12133		O	284,03	53,96	2,5495
O	270	45	2,12133		O	345,96	53,96	2,5495
O	0	45	2,82843		B	26,56	56,14	2,69257
O	90	45	2,82843		B	63,43	56,14	2,69257
O	180	45	2,82843		B	116,56	56,14	2,69257
O	270	45	2,82843		B	153,43	56,14	2,69257
A	45	46,68	2,91547		B	206,56	56,14	2,69257
A	135	46,68	2,91547		B	243,43	56,14	2,69257
A	225	46,68	2,91547		B	296,56	56,14	2,69257
A	315	46,68	2,91547		B	333,43	56,14	2,69257
O	36,86	45	3,53553		O	45	54,73	3,4641
O	53,13	45	3,53553		O	135	54,73	3,4641
O	126,86	45	3,53553		O	225	54,73	3,4641
O	143,13	45	3,53553		O	315	54,73	3,4641
O	180	45	3,53553		A	30,96	55,55	3,53553
O	216,86	45	3,53553		A	59,03	55,55	3,53553
O	233,13	45	3,53553		A	120,96	55,55	3,53553
O	270	45	3,53553		A	149,03	55,55	3,53553
O	306,86	45	3,53553		A	210,96	55,55	3,53553
O	323,13	45	3,53553		A	239,03	55,55	3,53553
					A	300,96	55,55	3,53553
					A	329,03	55,55	3,53553
					O	0	56,30	3,60557
					O	90	56,30	3,60557
					O	180	56,30	3,60557
					O	270	56,30	3,60557

Tableau 5: Les caractéristiques des principaux axes interatomiques azimutal d'une pérovskite face (001) pour les émetteurs A, B et O suivant les angles polaire 25,23°, 35,26°, 45° et 54,73° pour un cristal parfait. " φ " est l'angle azimutal des axes interatomiques (en degré), " θ " est l'angle polaire des axes interatomique par rapport à la normal de la surface (en degré). "Distance" est la distance émetteur-diffuseur (en unité de paramètre de maille).

V

Les principaux axes interatomiques d'une « bixbyite » face (111) et (110)

Gd₂O₃(111)

[11-2] direction				[-1-12] direction		
Diffuseurs	θ	Distance		Diffuseurs	θ	Distance
Gd émetteur						
O	0	0,43302		O	0	0,43302
O	70,5287	0,43302		O	79,975	0,82916
Gd	35,2644	0,7071		O	29,4962	0,82916
O	48,527	1,08972		Gd	54,7356	1
O	22,0017	1,08972		Gd	19,4713	1,22474
O	70,5288	1,29904		O	70,5288	1,29904
O	0	1,29904		O	0	1,29904
Gd	35,2644	1,41422		O	38,9424	1,29904
O	84,9488	1,63936		O	14,4201	1,63936
Gd	70,5288	1,73206		Gd	0	1,73206
Gd	0	1,73206		O	43,3139	1,78536
O	43,3138	1,78536		O	66,1574	1,78536
O	27,2149	1,78536		Gd	54,7356	2
O	12,2746	1,92028		O	85,9553	2,04634
O	58,2541	1,92028		O	23,5159	2,04634
Gd	35,2644	2,12132		Gd	74,2068	2,12132
O	0	2,16506		Gd	35,2644	2,12132
O	70,5288	2,16506		O	0	2,16506
Gd	60,5038	2,3452		O	63,6657	2,2776
Gd	10,025	2,3452		O	45,8055	2,2776
O	29,4962	2,48746		Gd	19,4712	2,4495
O	41,0326	2,48746		O	79,975	2,48746
O	79,975	2,48746		O	9,4462	2,48746
O	18,4052	2,58602		O	29,4962	2,48746
O	52,1236	2,58602		O	16,5798	2,86138
O	8,4671	2,77264		Gd	8,0495	2,91548
O	62,0617	2,77264		O	0	3,0311
Gd	35,2644	2,82842		O	7,0108	3,34478
Gd	15,7932	3		Gd	0	3,4641
Gd	54,7356	3				
O	70,5288	3,03108				
O	0	3,0311				
O	39,7568	3,19178				
O	30,772	3,19178				
O	48,5271	3,26918				
O	22,0017	3,26918				
O	56,7111	3,4187				
O	13,8176	3,4187				
Gd	0	3,4641				
O	64,0739	3,63146				
O	6,4548	3,63146				
O_a émetteur						

Gd	70,5287	0,43302		O	54,7356	0,5
O	35,2643	0,7071		Gd	79,975	0,82916
O	70,5287	0,86602		Gd	29,4962	0,82916
O	0	0,86602		O	0	0,86602
Gd	48,527	1,08972		O	54,7356	1
Gd	0	1,29904		O	19,4713	1,22474
O	35,2643	1,41422		Gd	0	1,29904
O	54,7356	1,5		O	54,7356	1,5
O	15,7932	1,5		O	29,4962	1,65832
Gd	84,9488	1,63936		O	79,975	1,65832
O	70,5287	1,73206		O	0	1,73206
O	0	1,73206		Gd	43,3139	1,78536
Gd	43,3138	1,78536		Gd	66,1574	1,78536
Gd	12,2746	1,92028		O	54,7356	2
O	81,9505	2,06156		Gd	23,5159	2,04634
O	35,2644	2,12132		Gd	85,9553	2,04634
Gd	70,5288	2,16506		O	11,4218	2,06156
O	22,0017	2,17944		O	74,2068	2,12132
O	48,5271	2,17946		O	35,2644	2,12132
O	10,025	2,3452		O	90	2,44948
O	60,5038	2,3452		O	19,4712	2,4495
O	90	2,4495		Gd	9,4462	2,48748
Gd	41,0326	2,48748		O	54,7356	2,5
Gd	18,4052	2,58602		O	0	2,59808
O	70,5288	2,59808		O	38,9424	2,59808
O	0	2,59808		O	70,5288	2,59808
Gd	62,0616	2,77264		O	25,2394	2,87228
O	35,2644	2,82842		O	84,2318	2,87228
O	45,2894	2,87228		O	8,0495	2,91548
O	25,2394	2,87228		Gd	0	3,03108
O	78,5782	2,91548		O	14,4201	3,27872
O	15,7932	3		O	0	3,4641
O	54,7356	3		O	6,2086	3,77492
Gd	0	3,0311				
O	63,2027	3,20156				
O	7,326	3,20156				
O	70,5288	3,4641				
O_b émetteur						
Gd	0	0,43302		Gd	0	0,43302
O	35,2644	0,7071		O	54,7358	0,5
O	70,5288	0,86602		O	0	0,86602
O	0	0,86602		O	54,7356	1
Gd	22,0017	1,08972		O	19,4713	1,22474
Gd	70,5288	1,29904		Gd	38,9424	1,29904
O	35,2644	1,41422		Gd	70,5288	1,29904
O	15,7932	1,5		O	54,7356	1,5
O	54,7356	1,5		Gd	14,4201	1,63936
O	0	1,73206		O	29,4962	1,65832
O	70,5288	1,73206		O	79,9751	1,65832
Gd	27,2149	1,78536		O	0	1,73206
Gd	58,2542	1,92028		O	54,7356	2
O	81,9506	2,06156		O	11,4218	2,06156
O	35,2644	2,12132		O	35,2644	2,12132
Gd	0	2,16506		O	74,2068	2,12132

O	22,0017	2,17944		Gd	0	2,16506
O	48,5271	2,17946		O	19,4712	2,44948
O	10,025	2,3452		O	0	2,59808
O	60,5038	2,3452		O	8,0495	2,91548
Gd	29,4962	2,48746		O	0	3,4641
Gd	52,1236	2,58602				
O	0	2,59808				
O	70,5288	2,59808				
Gd	8,4671	2,77264				
O	35,2644	2,82842				
O	25,2394	2,87228				
O	45,2894	2,87228				
O	54,7356	3				
O	15,7932	3				
O	7,326	3,20156				
O	63,2027	3,20156				
O	0	3,4641				
[1-10] direction						
Diffuseurs	θ	Distance		Diffuseurs	θ	Distance
Gd émetteur				O_a émetteur		
O	0	0,43302		O	0	0,86602
O	58,5179	0,82916		O	39,2315	1,11804
O	0	1,29904		Gd	0	1,29904
Gd	90	1,41422		Gd	28,5608	1,47902
O	28,5608	1,47902		O	58,5178	1,65832
O	72,9762	1,47902		O	0	1,73206
Gd	0	1,73204		O	22,2076	1,87082
Gd	22,2076	1,87082		Gd	47,4307	1,92028
O	47,4307	1,92028		O	39,2315	2,23606
O	0	2,16506		O	67,7923	2,29128
Gd	39,2315	2,23606		Gd	58,5178	2,48746
O	18,0869	2,2776		O	0	2,59808
O	58,5178	2,48746		O	15,2251	2,69258
O	33,1525	2,58602		O	50,7685	2,73862
Gd	50,7685	2,73862		O	28,5608	2,95804
O	0	3,03108		Gd	0	3,03108
O	44,4153	3,03108		Gd	13,1314	3,11248
O	13,1314	3,11248		O	0	3,4641
O	25,0123	3,34478		O	11,5369	3,53554
Gd	0	3,4641				
Gd	11,5369	3,53554				
O	0	3,89712				
O	10,2841	3,96074				
O_b émetteur						
Gd	0	0,43302				
O	90	0,7071				
Gd	58,5179	0,82916				
O	0	0,86602				
O	39,2315	1,11804				
Gd	72,9762	1,47902				
O	58,5179	1,65832				
O	0	1,73204				
O	22,2076	1,87082				
Gd	0	2,16506				
O	39,2315	2,23606				

Gd	18,087	2,2776			
Gd	33,1525	2,58602			
O	0	2,59808			
O	15,2251	2,69258			
O	50,7685	2,73862			
O	28,5608	2,95804			
Gd	44,4153	3,03108			
O	39,2315	3,3541			
O	0	3,4641			
O	11,537	3,53554			
O	22,2077	3,74166			
Gd	0	3,89712			
Gd	10,2841	3,96074			

Tableau 6 : Les caractéristiques des principaux axes interatomiques polaire d'une « bixbyite » face (111) pour les émetteurs Gd et O dans le plan (1-10) pour les deux directions [11-2], [-1-12] et dans le plan (11-2), pour un cristal parfait. "θ" est l'angle des axes interatomiques par rapport à la normal de la surface (en degré), et "Distance" est la distance émetteur-diffuseur (en unité de paramètre de maille).

Angle polaire 19,47° ± 2,5°				Angle polaire 35,26° ± 2,5°			
Diffuseurs	φ	θ	Distance	Difuseurs	φ	θ	Distance
Gd émetteur							
Gd	180	19,4712	1,22474	Gd	0	35,2644	0,7071
Gd	60,0001	19,4713	1,22474	Gd	119,9999	35,2644	0,7071
Gd	299,9999	19,4713	1,22474	Gd	240,0001	35,2644	0,7071
O	90	18,0869	2,2776	Gd	120	35,2644	1,41422
O	270	18,0869	2,2776	Gd	240	35,2644	1,41422
O	30,0001	18,087	2,2776	Gd	0	35,2644	1,41422
O	149,9999	18,087	2,2776	O	40,8934	34,2275	1,92028
O	210,0001	18,087	2,2776	O	319,1066	34,2275	1,92028
O	329,9999	18,087	2,2776	O	160,8934	34,2275	1,92028
Gd	60	19,4712	2,4495	O	199,1066	34,2275	1,92028
Gd	300	19,4712	2,4495	O	79,1066	34,2275	1,92028
Gd	180	19,4712	2,4495	O	280,8934	34,2275	1,92028
O	120	18,4052	2,58602	Gd	180	35,2643	2,12132
O	240	18,4052	2,58602	Gd	0	35,2644	2,12132
O	0	18,4052	2,58602	Gd	60	35,2644	2,12132
				Gd	120	35,2644	2,12132
				Gd	240	35,2644	2,12132
				Gd	300	35,2644	2,12132
				O	30	33,1524	2,58602
				O	330	33,1524	2,58602
				O	90	33,1525	2,58602
				O	150	33,1525	2,58602
				O	210	33,1525	2,58602
				O	270	33,1525	2,58602
				Gd	120	35,2644	2,82842
				Gd	240	35,2644	2,82842
				Gd	0	35,2644	2,82842
O_a émetteur							
O	180	19,4712	1,22474	O	0	35,2644	0,7071

O	60,0001	19,4712	1,22474	O	119,9999	35,2644	0,7071
O	299,9999	19,4712	1,22474	O	240,0001	35,2644	0,7071
O	60	19,4712	2,4495	O	120	35,2643	1,41422
O	180	19,4712	2,4495	O	240	35,2643	1,41422
O	300	19,4712	2,4495	O	0	35,2643	1,41422
Gd	120	18,4052	2,58602	O	139,1066	36,8086	1,80278
Gd	240	18,4052	2,58602	O	220,8934	36,8086	1,80278
Gd	0	18,4052	2,58602	O	19,1066	36,8086	1,80278
				O	340,8934	36,8086	1,80278
				O	100,8934	36,8087	1,80278
				O	259,1066	36,8087	1,80278
O_b émetteur							
O	180	19,4712	1,22474	O	0	35,2644	0,7071
O	60,0001	19,4713	1,22474	O	119,9999	35,2644	0,7071
O	299,9999	19,4713	1,22474	O	240,0001	35,2644	0,7071
Gd	90	18,0869	2,2776	O	120	35,2644	1,41422
Gd	270	18,0869	2,2776	O	240	35,2644	1,41422
Gd	30,0001	18,087	2,2776	O	0	35,2644	1,41422
Gd	149,9999	18,087	2,2776	O	139,1066	36,8086	1,80278
Gd	210,0001	18,087	2,2776	O	220,8934	36,8086	1,80278
Gd	329,9999	18,087	2,2776	O	19,1066	36,8087	1,80278
O	60	19,4712	2,44948	O	340,8934	36,8087	1,80278
O	300	19,4712	2,44948	O	100,8934	36,8087	1,80278
O	180	19,4712	2,44948	O	259,1066	36,8087	1,80278
Gd	139,1066	21,4974	2,94746	Gd	40,8934	34,2275	1,92028
Gd	220,8934	21,4974	2,94746	Gd	319,1066	34,2275	1,92028
Gd	19,1066	21,4974	2,94746	Gd	160,8934	34,2275	1,92028
Gd	340,8934	21,4974	2,94746	Gd	199,1066	34,2275	1,92028
Gd	100,8934	21,4974	2,94746	Gd	79,1066	34,2275	1,92028
Gd	259,1066	21,4974	2,94746	Gd	280,8934	34,2275	1,92028
Angle polaire 54,73° ± 2,5°							
Diffuseurs	φ	θ	Distance	Diffuseurs	φ	θ	Distance
Gd émetteur				O_a émetteur			
Gd	60	54,7356	1	O	180	54,7355	0,5
Gd	300	54,7356	1	O	60,0001	54,7356	0,5
Gd	180	54,7356	1	O	299,9999	54,7356	0,5
O	40,8934	56,251	1,29904	O	60	54,7356	1
O	319,1066	56,251	1,29904	O	300	54,7356	1
O	160,8934	56,251	1,29904	O	180	54,7356	1
O	199,1066	56,251	1,29904	Gd	40,8934	56,251	1,29904
O	79,1066	56,251	1,29904	Gd	319,1066	56,251	1,29904
O	280,8934	56,251	1,29904	Gd	160,8934	56,251	1,29904
O	166,1021	55,534	1,78536	Gd	199,1066	56,251	1,29904
O	193,8979	55,534	1,78536	Gd	79,1066	56,251	1,29904
O	73,8979	55,534	1,78536	Gd	280,8934	56,251	1,29904
O	286,1021	55,534	1,78536	O	0	54,7356	1,5
O	46,1021	55,534	1,78536	O	60	54,7356	1,5
O	313,8979	55,534	1,78536	O	120	54,7356	1,5
Gd	133,8979	51,887	1,87082	O	240	54,7356	1,5
Gd	226,1021	51,887	1,87082	O	300	54,7356	1,5
Gd	106,1021	51,887	1,87082	O	180	54,7356	1,5
Gd	253,8979	51,887	1,87082	O_b émetteur			
Gd	13,8979	51,8871	1,87084	O	180	54,7357	0,5
Gd	346,1021	51,8871	1,87084	O	60,0001	54,7357	0,5
Gd	60	54,7356	2	O	299,9999	54,7357	0,5
Gd	180	54,7356	2	O	60	54,7356	1
Gd	300	54,7356	2	O	300	54,7356	1

O	109,1066	55,2252	2,2776	O	180	54,7356	1
O	250,8934	55,2252	2,2776	O	180	54,7356	1,5
O	130,8934	55,2252	2,2776	O	0	54,7356	1,5
O	229,1066	55,2252	2,2776	O	60	54,7356	1,5
O	10,8934	55,2253	2,2776	O	120	54,7356	1,5
O	349,1066	55,2253	2,2776	O	240	54,7356	1,5
O	120	52,1236	2,58602	O	300	54,7356	1,5
O	240	52,1236	2,58602	Gd	166,1021	55,5341	1,78536
O	0	52,1236	2,58602	Gd	193,8979	55,5341	1,78536
				Gd	46,1021	55,5341	1,78536
				Gd	313,8979	55,5341	1,78536
				Gd	73,8979	55,5341	1,78536
				Gd	286,1021	55,5341	1,78536
				O	60	54,7356	2
				O	300	54,7356	2
				O	180	54,7356	2

Tableau 7 : Les caractéristiques des principaux axes interatomiques azimutal d'une « bixbyite » face (111) pour les émetteurs Gd et O suivant les angles polaire 19,47°, 35,26° et 54,73° pour un cristal parfait. " φ " est l'angle azimutal des axes interatomiques (en degré), " θ " est l'angle polaire des axes interatomique par rapport à la normal de la surface (en degré). "Distance" est la distance émetteur-diffuseur (en unité de paramètre de maille).

Gd₂O₃(110)

[001] direction			[110] direction		
Diffuseurs	θ	Distance	Diffuseurs	θ	Distance
Gd émetteur					
O	35,2654	0,40093	Gd	0	0,70712
Gd	0	0,65472	Gd	44,9992	1
O	64,7614	0,76774	Gd	0	1,41422
O	13,2627	1,009	Gd	26,5647	1,58114
Gd	54,7359	1,13402	Gd	63,4346	1,58116
O	74,2074	1,20281	Gd	45	2
O	35,2644	1,20281	Gd	0	2,12132
Gd	0	1,30944	Gd	18,4348	2,23606
O	49,6845	1,51793	Gd	71,5647	2,23608
Gd	35,2647	1,60374	Gd	56,3098	2,54952
O	8,0495	1,65311	Gd	33,6902	2,54952
O	78,5787	1,65311	Gd	0	2,82844
O	22,9898	1,77804	Gd	75,9635	2,91548
O	58,7803	1,89476	Gd	14,0361	2,91548
Gd	70,529	1,96419	Gd	0	3,53554
Gd	0	1,96419	Gd	0	0,70712
O	35,2645	2,00469	Gd	44,9992	1
O	81,0702	2,10889	Gd	0	1,41422
Gd	25,2394	2,17148	Gd	26,5647	1,58114
Gd	54,7359	2,26804	Gd	63,4346	1,58116
O	5,7682	2,3032	Gd	45	2
O	44,7107	2,3032	Gd	0	2,12132
O	64,7606	2,3032	Gd	18,4348	2,23606
O	16,8593	2,39444	Gd	71,5647	2,23608
O	26,7974	2,56724	Gd	56,3098	2,54952
O	82,6742	2,56726	Gd	33,6902	2,54952

Angle polaire $30^\circ \pm 2,5^\circ$				Angle polaire $37,26^\circ \pm 2,5^\circ$			
Diffuseurs	φ	θ	Distance	Diffuseurs	φ	θ	Distance
Gd émetteur							
O	234,7346	31,481	0,82916	O	0	35,2654	0,40093
O	305,2654	31,481	0,82916	O	180	35,2654	0,40093
O	54,7361	31,482	0,82918	O	70,5286	35,2642	1,20281
O	125,2639	31,482	0,82918	O	109,4714	35,2642	1,20281
Gd	215,2634	29,9997	1,22474	O	250,5286	35,2642	1,20281
Gd	324,7366	29,9997	1,22474	O	289,4714	35,2642	1,20281
Gd	35,2649	30,0002	1,22474	O	0	35,2644	1,20281
Gd	144,7351	30,0002	1,22474	O	180	35,2644	1,20281
O	205,2386	30,3829	1,63936	Gd	0	35,2647	1,60374
O	334,7614	30,3829	1,63936	Gd	180	35,2647	1,60374
O	25,2398	30,3832	1,63936	O	76,7373	37,6164	1,65309
O	154,7602	30,3832	1,63936	O	103,2627	37,6164	1,65309
O	223,3136	30,246	2,04634	O	256,7373	37,6164	1,65309
O	316,6864	30,246	2,04634	O	283,2627	37,6164	1,65309
O	43,3144	30,2463	2,04636	Gd	35,2641	40,8936	1,73224
O	136,6856	30,2463	2,04636	Gd	144,7359	40,8936	1,73224
Gd	244,7606	33,5571	2,12134	Gd	215,2641	40,8936	1,73224
Gd	295,2394	33,5571	2,12134	Gd	324,7359	40,8936	1,73224
Gd	64,7606	33,5571	2,12134				
Gd	115,2394	33,5571	2,12134				
Gd	215,2641	29,9999	2,44948				
Gd	324,7359	29,9999	2,44948				
Gd	35,2649	30,0002	2,4495				
Gd	144,7351	30,0002	2,4495				
Gd	270	33,6898	2,5495				
Gd	90	33,6902	2,54952				

Tableau 9 : Les caractéristiques des principaux axes interatomiques azimuthal d'une « bixbyite » face (110) pour l'émetteur Gd suivant les angles polaires 30° et $37,26^\circ$ pour un cristal parfait. " φ " est l'angle azimuthal des axes interatomiques (en degré), " θ " est l'angle polaire des axes interatomique par rapport à la normal de la surface (en degré). "Distance" est la distance émetteur-diffuseur (en unité de paramètre de maille).

VI

Les principaux axes interatomiques d'un silicium face (001) et (111)

Si(001)

(100) plane			(110) plane		
Diffuseurs	θ	Distance	Diffuseurs	θ	Distance
Si₁ \equiv Si₂ émetteur			Si₁ émetteur		
Si	0	0	Si	0	0
Si	45	0,7071	Si	54,7356	0,43302
Si	0	1	Si	0	1
Si	45	1,41422	Si	76,7373	1,08972
Si	18,4349	1,58113	Si	35,2644	1,22475
Si	71,5651	1,58113	Si	15,7932	1,29903
Si	0	2	Si	40,3155	1,63937
Si	45	2,12132	Si	54,7356	1,73205
Si	26,5651	2,23607	Si	81,9505	1,78535
Si	63,4349	2,23607	Si	0	2
Si	78,6901	2,54952	Si	19,4712	2,12132
Si	45	2,82843	Si	54,7356	2,16507
Si	59,0362	2,91548	Si	8,9301	2,27762
			Si	64,7606	2,3452
			Si	35,2644	2,44948
			Si	25,2394	2,48747
			Si	84,2318	2,48747
			Si	63,2027	2,77263
			Si	38,1558	2,86138
			Si	46,6861	2,91548
			Si	70,5288	3
			Si	85,5076	3,19178
			Si	47,7249	3,34477
			Si₂ émetteur		
			Si	0	0
			Si	25,2394	0,82915
			Si	0	1
			Si	35,2644	1,22475
			Si	54,7356	1,29903
			Si	54,7356	1,73205
			Si	11,4218	1,78535
			Si	67,0102	1,92028
			Si	0	2
			Si	31,2197	2,04633
			Si	19,4712	2,12132
			Si	64,7606	2,3452
			Si	35,2644	2,44948
			Si	45,2894	2,48747
			Si	73,1408	2,58602
			Si	7,326	2,77263
			Si	46,6861	2,91548
			Si	21,0914	2,94745
			Si	0	3
			Si	70,5288	3
			Si	54,7356	3,03108

		Si	13,2627	3,0822
		Si	32,7339	3,26917
		Si	25,2394	3,31662
		Si	54,7356	3,4641

Tableau 9 : Les caractéristiques des principaux axes interatomiques polaire d'un silicium face (001) pour les émetteurs Si_1 et Si_2 dans les plans (100) et (110) pour un cristal parfait. " θ " est l'angle des axes interatomiques par rapport à la normal de la surface (en degré), et "Distance" est la distance émetteur-diffuseur (en unité de paramètre de maille).

Angle polaire $45 \pm 2,5^\circ$				Angle polaire $54,73^\circ \pm 2,5^\circ$			
Diffuseurs	φ	θ	Distance	Diffuseurs	φ	θ	Distance
Si_1 émetteur							
Si	0	45	0,7071	Si	45	54,7356	0,43302
Si	90	45	0,7071	Si	225	54,7356	0,43302
Si	180	45	0,7071	Si	135	54,7356	1,29903
Si	270	45	0,7071	Si	315	54,7356	1,29903
Si	0	45	1,41422	Si	45	54,7356	1,73205
Si	90	45	1,41422	Si	135	54,7356	1,73205
Si	180	45	1,41422	Si	225	54,7356	1,73205
Si	270	45	1,41422	Si	315	54,7356	1,73205
Si	11,3099	45,5618	1,78535	Si	45	54,7356	2,16507
Si	78,6901	45,5618	1,78535	Si	98,1301	54,7356	2,16507
Si	191,3099	45,5618	1,78535	Si	171,8699	54,7356	2,16507
Si	258,6901	45,5618	1,78535	Si	225	54,7356	2,16507
Si	0	45	2,12132	Si	278,1301	54,7356	2,16507
Si	90	45	2,12132	Si	351,8699	54,7356	2,16507
Si	180	45	2,12132	Si	14,0362	53,9601	2,54952
Si	270	45	2,12132	Si	75,9638	53,9601	2,54952
Si	8,1301	45,2894	2,48747	Si	104,0362	53,9601	2,54952
Si	81,8699	45,2894	2,48747	Si	165,9638	53,9601	2,54952
Si	135	45,2894	2,48747	Si	194,0362	53,9601	2,54952
Si	188,1301	45,2894	2,48747	Si	255,9638	53,9601	2,54952
Si	261,8699	45,2894	2,48747	Si	284,0362	53,9601	2,54952
Si	315	45,2894	2,48747	Si	345,9638	53,9601	2,54952
Si	0	45	2,82843	Si	135	54,7356	3,03108
Si	90	45	2,82843	Si	315	54,7356	3,03108
Si	180	45	2,82843				
Si	270	45	2,82843				
Si_2 émetteur							
Si	0	45	0,7071	Si	135	54,7356	0,43302
Si	90	45	0,7071	Si	315	54,7356	0,43302
Si	180	45	0,7071	Si	45	54,7356	1,29903
Si	270	45	0,7071	Si	225	54,7356	1,29903
Si	0	45	1,41422	Si	45	54,7356	1,73205
Si	90	45	1,41422	Si	135	54,7356	1,73205
Si	180	45	1,41422	Si	225	54,7356	1,73205
Si	270	45	1,41422	Si	315	54,7356	1,73205
Si	101,3099	45,5618	1,78535	Si	8,1301	54,7356	2,16507
Si	168,6901	45,5618	1,78535	Si	81,8699	54,7356	2,16507
Si	281,3099	45,5618	1,78535	Si	135	54,7356	2,16507
Si	348,6901	45,5618	1,78535	Si	188,1301	54,7356	2,16507
Si	0	45	2,12132	Si	261,8699	54,7356	2,16507

Si	90	45	2,12132	Si	315	54,7356	2,16507
Si	180	45	2,12132	Si	14,0362	53,9601	2,54952
Si	270	45	2,12132	Si	75,9638	53,9601	2,54952
Si	45	45,2894	2,48747	Si	104,0362	53,9601	2,54952
Si	98,1301	45,2894	2,48747	Si	165,9638	53,9601	2,54952
Si	171,8699	45,2894	2,48747	Si	194,0362	53,9601	2,54952
Si	225	45,2894	2,48747	Si	255,9638	53,9601	2,54952
Si	278,1301	45,2894	2,48747	Si	284,0362	53,9601	2,54952
Si	351,8699	45,2894	2,48747	Si	345,9638	53,9601	2,54952
Si	0	45	2,82843	Si	45	54,7356	3,03108
Si	90	45	2,82843	Si	225	54,7356	3,03108
Si	180	45	2,82843				
Si	270	45	2,82843				

Tableau 10 : Les caractéristiques des principaux axes interatomiques azimutal d'un silicium face (001) pour les émetteurs Si_1 et Si_2 suivant les angles polaire 45° et $54,73^\circ$ pour un cristal parfait. " φ " est l'angle azimutal des axes interatomiques (en degré), " θ " est l'angle polaire des axes interatomique par rapport à la normal de la surface (en degré). "Distance" est la distance émetteur-diffuseur (en unité de paramètre de maille).

Si(111)

[11-2] direction				[-1-12] direction		
Diffuseurs	θ	Distance		Diffuseurs	θ	Distance
Si₁ émetteur						
Si	0	0		Si	0	0
Si	0	0,43302		Si	0	0,43302
Si	35,2644	0,7071		Si	54,7356	1
Si	22,0017	1,08973		Si	19,4712	1,22475
Si	70,5288	1,29903		Si	70,5288	1,29903
Si	35,2644	1,41422		Si	38,9424	1,29903
Si	0	1,73205		Si	14,42	1,63937
Si	70,5288	1,73205		Si	0	1,73205
Si	27,2149	1,78535		Si	54,7356	2
Si	58,2542	1,92028		Si	35,2644	2,12132
Si	35,2644	2,12132		Si	74,2068	2,12132
Si	0	2,16507		Si	0	2,16507
Si	60,5038	2,3452		Si	63,6657	2,2776
Si	10,025	2,34522		Si	45,8055	2,27762
Si	29,4962	2,48747		Si	19,4712	2,44948
Si	79,975	2,48747		Si	79,975	2,48747
Si	52,1236	2,58602		Si	29,4962	2,48747
Si	8,4671	2,77263		Si	16,5798	2,86138
Si	35,2644	2,82843		Si	8,0495	2,91548
Si	78,5783	2,91548		Si	7,0107	3,34477
Si	54,7356	3		Si	0	3,4641
Si	15,7932	3		Si	0	3,89712
Si	70,5288	3,03108				
Si	30,772	3,19178				
Si	48,5271	3,26917				
Si	13,8176	3,4187				
Si	0	3,4641				
Si	70,5288	3,4641				
Si	35,2644	3,53553				
Si	64,0739	3,63147				

Si	19,4712	3,67423			
Si	51,0576	3,67423			
Si	0	3,89712			
Si	5,7682	4,06202			
Si	64,7606	4,06202			
Si₂ émetteur					
Si	0	0		Si	0
Si	70,5287	0,43302		Si	70,5287
Si	35,2643	0,7071		Si	35,2643
Si	48,527	1,08973		Si	79,975
Si	0	1,29903		Si	29,4962
Si	35,2644	1,41422		Si	54,7355
Si	84,9488	1,63937		Si	48,527
Si	70,5287	1,73205		Si	19,4712
Si	0	1,73205		Si	0
Si	43,3139	1,78535		Si	35,2644
Si	12,2746	1,92028		Si	84,9488
Si	35,2644	2,12132		Si	70,5287
Si	70,5288	2,16507		Si	0
Si	60,5038	2,34522		Si	43,3138
Si	10,025	2,34522		Si	66,1573
Si	41,0325	2,48747		Si	43,3139
Si	18,4052	2,58602		Si	12,2746
Si	62,0616	2,77263		Si	54,7356
Si	35,2644	2,82843		Si	85,9553
Si	87,1086	2,86138		Si	23,5159
Si	78,5782	2,91548		Si	74,2068
Si	15,7932	3		Si	35,2644
Si	54,7356	3		Si	35,2644
Si	0	3,03108		Si	70,5288
Si	39,7567	3,19178		Si	60,5038
Si	22,0017	3,26918		Si	10,025
Si	77,5395	3,34477		Si	19,4712
Si	56,7111	3,4187		Si	41,0325
Si	0	3,4641		Si	9,4462
Si	70,5288	3,4641		Si	18,4052
Si	6,4548	3,63147		Si	62,0616
Si	70,5288	3,89712		Si	35,2644
				Si	87,1086
				Si	8,0495
				Si	78,5782
				Si	54,7356
				Si	15,7932
				Si	0
				Si	77,5395
				Si	0
				Si	70,5288
[1-10] direction					
Diffuseurs	Ø	Distance		Diffuseurs	Ø
Si₁ émetteur				Si₂ émetteur	
Si	0	0		Si	0
Si	0	0,43302		Si	0
Si	58,5179	0,82915		Si	28,5608

Si	72,9762	1,47902		Si	0	1,73205
Si	0	1,73205		Si	22,2077	1,87083
Si	22,2077	1,87083		Si	47,4307	1,92028
Si	78,4631	2,16507		Si	39,2315	2,23607
Si	0	2,16507		Si	58,5178	2,48747
Si	39,2315	2,23607		Si	50,7685	2,73862
Si	18,087	2,2776		Si	0	3,03108
Si	33,1525	2,58602		Si	13,1314	3,11247
Si	50,7685	2,73862		Si	65,3317	3,11247
Si	50,7685	2,73862		Si	58,5179	3,31662
Si	81,296	2,86138		Si	25,0123	3,34477
Si	0	3,4641		Si	0	3,4641
Si	11,537	3,53553		Si	11,537	3,53553
Si	0	3,89712		Si	34,9864	3,69967
				Si	22,2077	3,74165
				Si	0	4,76313
				Si	8,4441	4,81533
				Si	0	5,19615

Tableau 11 : Les caractéristiques des principaux axes interatomiques polaire d'un silicium face (111) pour les émetteurs Si_1 et Si_2 dans le plan (1-10) pour les deux directions [11-2], [-1-12] et dans le plan (11-2) pour un cristal parfait. " θ " est l'angle des axes interatomiques par rapport à la normal de la surface (en degré), et "Distance" est la distance émetteur-diffuseur (en unité de paramètre de maille).

Angle polaire $35,26 \pm 2,5^\circ$				Angle polaire $54,73^\circ \pm 2,5^\circ$			
Diffuseurs	φ	θ	Distance	Diffuseurs	φ	θ	Distance
$Si_1 = Si_2$ émetteur				Si_1 émetteur			
Si	0	35,2644	0,7071	Si	60	54,7355	1
Si	120,0001	35,2644	0,7071	Si	300	54,7355	1
Si	239,9999	35,2644	0,7071	Si	180	54,7355	1
Si	120	35,2644	1,41422	Si	160,8934	56,251	1,29904
Si	240	35,2644	1,41422	Si	199,1066	56,251	1,29904
Si	0	35,2644	1,41422	Si	79,1066	56,251	1,29904
Si	79,1066	34,2275	1,92028	Si	280,8934	56,251	1,29904
Si	280,8934	34,2275	1,92028	Si	40,8933	56,251	1,29904
Si	40,8934	34,2275	1,92028	Si	319,1067	56,251	1,29904
Si	319,1066	34,2275	1,92028	Si	180	54,7356	2
Si	160,8934	34,2275	1,92028	Si	60	54,7356	2
Si	199,1066	34,2275	1,92028	Si	300	54,7356	2
Si	60	35,2644	2,12132	Si	156,5868	57,021	2,12132
Si	300	35,2644	2,12132	Si	203,4132	57,021	2,12132
Si	0	35,2644	2,12132	Si	83,4132	57,021	2,12132
Si	180	35,2644	2,12132	Si	276,5868	57,021	2,12132
Si	120	35,2644	2,12132	Si	36,5868	57,021	2,12132
Si	240	35,2644	2,12132	Si	323,4132	57,021	2,12132
Si	120	35,2644	2,82843	Si	109,1066	55,2252	2,2776
Si	240	35,2644	2,82843	Si	250,8934	55,2252	2,2776
Si	0	35,2644	2,82843	Si	70,8933	55,2252	2,2776
				Si	289,1067	55,2252	2,2776
				Si	130,8934	55,2252	2,2776
				Si	229,1066	55,2252	2,2776
				Si	10,8934	55,2252	2,2776
				Si	349,1066	55,2252	2,2776

					Si	49,1066	55,2253	2,2776
					Si	310,8934	55,2253	2,2776
					Si	120	54,7356	3
					Si	240	54,7356	3
					Si	0	54,7356	3
					Si₂ émetteur			
					Si	180	54,7356	1
					Si	59,9999	54,7356	1
					Si	300,0001	54,7356	1
					Si	166,1021	55,534	1,78536
					Si	193,8979	55,534	1,78536
					Si	46,1021	55,534	1,78536
					Si	313,8979	55,534	1,78536
					Si	73,8978	55,534	1,78536
					Si	286,1022	55,534	1,78536
					Si	180	54,7356	2
					Si	60	54,7356	2
					Si	300	54,7356	2
					Si	156,5868	57,021	2,12132
					Si	203,4132	57,021	2,12132
					Si	83,4132	57,021	2,12132
					Si	276,5868	57,021	2,12132
					Si	36,5868	57,0211	2,12132
					Si	323,4132	57,0211	2,12132
					Si	120	54,7356	3
					Si	240	54,7356	3
					Si	0	54,7356	3

Tableau 12 : Les caractéristiques des principaux axes interatomiques azimutal d'un Si face (111) pour les émetteurs Si_1 et Si_2 suivant les angles polaire $35,26^\circ$ et $54,73^\circ$ pour un cristal parfait. " φ " est l'angle azimutal des axes interatomiques (en degré), " θ " est l'angle polaire des axes interatomique par rapport à la normal de la surface (en degré). "Distance" est la distance émetteur-diffuseur (en unité de paramètre de maille).

Liste des communications

Publications dans des revues internationales

- i M. El Kazzi, G. Delhaye, S. Gaillard, E. Bergignat, G. Hollinger, " *Two dimensional Sr silicate grown on Si(001) studied using X-ray photoelectron spectroscopy*", J. Phys. IV France **132** (2006) 87-90.
- ii G. Delhaye, M. El Kazzi, S. Gaillard, M. Gendry, G. Hollinger, Y. Robach, " *Formation of epitaxial strontium oxide and silicate on silicon(001)* ", J. Phys. IV France **132** (2006) 285-289.
- iii M. El Kazzi, C. Merckling, G. Delhaye, L. Arzel, G. Grenet, E. Bergignat, G. Hollinger, " *Photoemission (XPS and XPD) study of epitaxial LaAlO₃ film grown on SrTiO₃(001)* ", Materials Science in Semiconductor Processing, **9** (2006) 954-958.
- iv G. Delhaye, C. Merckling, M. El Kazzi, G. Saint-Girons, M. Gendry, Y. Robach and G. Hollinger; " *Structural properties of epitaxial SrTiO₃ thin films grown by solid source molecular beam epitaxy on Si(001)* ", J. of Appl. Phys. **100** (2006) 124109.
- v Merckling, M. El Kazzi, V. Favre-Nicolin, G. Grenet, Y. Robach, M. Gendry, G. Hollinger, " *Molecular Beam Epitaxial growth of Al₂O₃ on silicon* ", Thin Solid Films, **515** (2007) 6479.
- vi G. Delhaye, M. El Kazzi, M. Gendry, G. Hollinger, Y. Robach, " *Hetero-epitaxy of SrTiO₃ on Si and control of the interface* ", Thin Solid Films, **515** (2007) 6332.
- vii C. Merckling, M. El Kazzi, G. Delhaye, S. Gaillard, L. Largeau, G. Patriarche, M. Gendry, G. Grenet, Y. Robach, G. Saint-Girons, G. Hollinger, " *Epitaxial growth and relaxation of crystalline γ -Al₂O₃ on Si(001) by Solid Source Molecular Beam Epitaxy* ", Appl. Phys. Lett. **89** (2006) 232907.
- viii C. Merckling, G. Delhaye, M. El Kazzi, S. Gaillard, Y. Rozier, L. Rapenne, B. Chenevier, O. Marty, G. Saint-Girons, M. Gendry, Y. Robach, G. Hollinger, " *Epitaxial growth of LaAlO₃ on silicon using interface engineering* ", Microelectronic Reliability, **47** (2007) 540-543.
- ix C. Merckling, M. El Kazzi, G. Delhaye, V. Favre-Nicolin, Y. Robach, M. Gendry, G. Grenet, G. Saint-Girons, G. Hollinger, " *Strain relaxation and critical thickness for epitaxial LaAlO₃ thin films grown on SrTiO₃(001) substrates by Molecular Beam Epitaxy* ", J. Cryst. Growth, **306** (2007) 47-51.
- x C. Merckling, M. El Kazzi, L. Beccera, L. Largeau, G. Patriarche, G. Saint-Girons, G. Hollinger « *Development of robust interfaces based on crystalline γ -Al₂O₃(001) for subsequent deposition of amorphous high- κ oxides* », Microelectronic Engineering, **84** (2007) 2243-2246.

- xi C. Merckling, M. El Kazzi, G. Saint-Girons, V. Favre-Nicolin, L. Largeau, G. Patriarche, V. Favre-Nicolin, O. Marty, G. Hollinger, " *Growth of crystalline γ -Al₂O₃ on Si by molecular beam epitaxy: influence of the substrate orientation* ", J. of Appl. Phys. **102** (2007) 024101.
- xii M. El Kazzi, G. Delhaye, C. Merckling, E. Bergignat, Y. Robach , G.Grenet, G. Hollinger, " *Epitaxial growth of SrO on Si(001): Chemical and thermal stability* ", Acceptor à J. Vac. Sci. Technol. A. (DOI: 10.1116/1.2784720)
- xiii L. Becerra, C. Merckling, N. Baboux, C. Plossu, O. Marty, M. El Kazzi, G. Saint-Girons, B. Vilquin, G. Hollinger, " *Ultra low equivalent oxide thickness obtained for thin amorphous LaAlO₃ layers grown on Si(001)* ", Acceptor à Appl. Phys. Lett.
- xiv C. Merckling, G. Saint-Girons, G. Delhaye, G. Patriarche, L. Largeau, V. Favre-Nicollin, M. El Kazzi, P. Regreny, B. Vilquin, O. Marty, C. Botella, M. Gendry, G. Grenet, Y. Robach and G. Hollinger, " *Epitaxial growth of high- κ oxides on silicon*", soumis à Thin Sol. Films.

Brevet

- i C. Merckling, M. El Kazzi, G. Saint-Girons, G. Hollinger, « *Generic process for preparing thermally robust high-k oxides on Si : epitaxial heterostructures* », STMicroelectronics / ECL / CNRS (2007).

Communications dans des conférences internationales

Oraux

- i M. El Kazzi, G. Delhaye, S. Gaillard, C. Merckling, E. Bergignat, G. Hollinger; " *XPS interfacial analysis of epitaxial LaAlO₃ and SrO oxides grown on Si(001)*", 10th International conference on the formation of semi conductor interfaces, (**ICFSI-10**) – Aix en province-France 3-8 Juillet 2005.
- ii M. El Kazzi, C. Merckling, G. Delhaye, L. Arzel, G. Grenet, E. Bergignat, G. Hollinger, " *Study of epitaxial high- κ oxides heterostructures LaAlO₃/SrTiO₃, SrTiO₃/Si and Al₂O₃/Si by XPD spectroscopy*", **E-MRS**, Nice (France), 29 Mai - 2 Juin 2006.
- iii C. Merckling, M. El Kazzi, G. Delhaye, V. Favre-Nicolin, O. Marty, Y. Jugnet, G. Grenet, Y. Robach, M. Gendry, G. Hollinger, " *Molecular Beam Epitaxial growth of Al₂O₃ on silicon* " **E-MRS** 2006, Nice (France), 29 Mai - 2 Juin 2006.
- iv G. Delhaye, C. Merckling, M. El Kazzi, E. Bergignat, M. Gendry, G. Hollinger, Y. Robach, " *Heteroepitaxy of SrTiO₃ on Si as a buffer layer for subsequent epitaxial growth of crystalline oxides*", **E-MRS**, Nice (France), 29 Mai - 2 Juin 2006.

- v C. Merckling, G. Delhaye, M. El Kazzi, S. Gaillard, Y. Rozier, L. Rapenne, B. Chenevier, O. Marty, G. Grenet, M. Gendry, Y. Robach, G. Hollinger, " *Epitaxial growth of LaAlO₃ on silicon using interface engineering* ", **WoDiM** 2006, Santa Tecla (Italie), 26-28/06/06.
- vi M. El Kazzi, C. Merckling, G. Delhaye, G. Saint-Girons, G. Grenet, G. Hollinger, " *Stress relaxation of LaAlO₃/SrTiO₃(001), Al₂O₃/Si(111) and Al₂O₃/Si(001) studied by XPD and RHEED* ", **E-MRS**, Srasbourg (France), 28 Mai - 1 Juin 2007.

Posters

- i S. Gaillard, M. El Kazzi, M. Gendry, L. Rapenne, B. Chenevier, O. Marty, G. Hollinger; « *Crystalline and amorphous LaAlO₃ grown on Si(001) by MBE* », **MRS**, San Francisco, USA, mars 2005.
- ii G. Delhaye, S. Gaillard, C. Merckling, M. El Kazzi, M. Gendry, G. Hollinger, Y. Robach, " *Interface characterization of epitaxial strontium oxide on silicon* ", 10th International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces (**ICFSI**), Aix (France), 3-8 Juillet 2005.
- iii C. Merckling, M. El Kazzi, G. Delhaye, S. Gaillard, L. Becerra, L. Rapenne, B. Chenevier, O. Marty, L. Largeau, G. Patriarche, G. Grenet, M. Gendry, G. Saint-Girons, Y. Robach, G. Hollinger, « *Epitaxial growth of γ -Al₂O₃ and LaAlO₃ on Si* », Silicon/oxide Hetero-Epitaxy: A New Road Towards A Si CMOS-Compatible Resonant Tunnel Diode Technology ?, **Como (Italy)**, 12 - 13 September 2006.
- iv M. El Kazzi, C. Merckling, G. Saint-Girons, G. Grenet, G. Hollinger, « *XPD and RHEED investigation of thin epitaxial γ -Al₂O₃ films grown on Si(111) and Si(001)* », 5th International Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructures, **Marseille (France)**, 20 – 25 Mai 2007.
- v C. Merckling, M. El Kazzi, L. Becerra, G. Saint-Girons, G. Delhaye, C. Plossu, V. Favre-Nicolin, L. Largeau, G. Patriarche, O. Marty, G. Hollinger, " *High- κ oxides grown on Si(001): structural and electrical electrical properties* " **INFOS** 2007, Athènes (Grèce), 19-23/06/2007.

Communications dans des conférences nationales

Posters

- i M. El Kazzi, S. Gaillard, G. Delhaye, B. Canut, E. Bergignat, G. Hollinger; " *Caractérisation structurale et contrôle de la croissance épitaxiale de LaAlO₃ et SrO par spectroscopie XPS* ", 19th Journée Surfaces et Interfaces (**JSI**), Lyon, France, 26 - 28 janvier, 2005.
- ii G. Delhaye, F. Sanchez-Almazan, S. Gaillard, M. El Kazzi, M. Gendry, G. Hollinger, Y. Robach; " *Etude de la croissance cristalline de SrO sur SrTiO₃(001) et Si(001)* ", 19th Journée Surfaces et Interfaces (**JSI**), Lyon, France, 26 - 28 janvier, 2005.

- iii M. El Kazzi, C. Merckling, G. Delhaye, S. Gaillard, E. Bergignat, G. Hollinger, "*Description microscopique des interfaces d'hétérostructures à base d'oxydes à forte constante diélectriques élaborés sur silicium, par spectroscopie XPS*", Journées des Nanosciences Nanotechnologies en Rhône-Alpes (**JNNRA**), Lyon (France), 24-25 Novembre 2005.
- iv G. Delhaye, C. Merckling, M. El Kazzi, E. Bergignat, M. Gendry, G. Hollinger, Y. Robach, "*Croissance d'oxydes épitaxiés : (Ba,Sr)O / Si(001) et LaAlO₃ / (Ba,Sr)O / Si(001)*", Journées des Nanosciences Nanotechnologies en Rhône-Alpes (**JNNRA**), Lyon (France), 24-25 Novembre 2005.
- v M. El Kazzi, C. Merckling, G. Delhaye, L. Arzel, Y. Robach, E. Bergignat, G. Grenet, G. Hollinger, "*Etude par photoémission XPS et XPD d'un film mince de LaAlO₃ épitaxié sur SrTiO₃(001)*", Journées Nationales Microélectronique et Optoélectronique (**JNMO**), Aussois (France), 4-7 Avril 2006.
- vi C. Merckling, G. Delhaye, M. El Kazzi, S. Gaillard, Y. Rozier, L. Rapenne, B. Chenevier, O. Marty, G. Grenet, Y. Robach, M. Gendry, G. Hollinger, "*Croissance épitaxiale de LaAlO₃ sur Si avec ingénierie d'interface*", Journées Nationales Microélectronique et Optoélectronique (**JNMO**), Aussois (France), 4-7 Avril 2006.
- vii G. Delhaye, C. Merckling, M. El Kazzi, E. Bergignat, M. Gendry, G. Hollinger, Y. Robach, "*Hétéroépitaxie de SrTiO₃ sur Si: intégration possible d'oxydes cristallins fonctionnels sur Si*", Journées Nationales Microélectronique et Optoélectronique (**JNMO**), Aussois (France), 4 - 7 Avril 2006.

Références bibliographiques

- ¹ 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, J. Mannhart, “*Superconducting interfaces between insulating oxides*”, *Science*, **317** (2007) 1196.
- ² G. Saint-Girons, P. Regreny, L. Largeau, G. Patriarche, G. Hollinger, “*Monolithic integration of InP based heterostructures on silicon using crystalline Gd₂O₃ buffers*” *soumit à Appl. Phys. Lett.*
- ³ International Technology Roadmap for Semiconductors 2005 (ITRS), <http://www.itrs.net/Links/2005ITRS/Home2005.htm>
- ⁴ K. J. Hubbard and D. G. Schlom, “*Thermodynamic stability of binary oxides in contact with silicon*”, *J. Mater. Res.* **11** (1996) 2757 – 2776.
- ⁵ D. G. Schlom, J. H. Haeni, “*A thermodynamic approach to selecting alternative gate dielectric*”, *Mat. Res. Soc.* **27** (2002) 198 – 204.
- ⁶ D.G. Wilk, R.M. Wallace, J.M. Anthony, “*High-κ gate dielectrics: current status and material properties consideration*”, *J. Appl. Phys.* **89** (2001) 5243.
- ⁷ J.-P. Locquet, C. Marchiori, M. Sousa, J. Fompeyrine and J. W. Seo, “*High-κ dielectrics for the gate stack*”, *J. Appl. Phys.* **100** (2006) 051610-1 – 051610-14.
- ⁸ J. Robertson, “*Band offsets of wide-band-gap oxides and implications for future electronic devices*”, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18** (2000) 1785-1791
- ⁹ P. A. Fleury, J. F. Scott and J. M. Worlock, “*Soft Phonon Modes and the 110 K phase transition in SrTiO₃*”, *Physical Review Letter*, **21** (1968) 16.
- ¹⁰ M. E. Lines and A. M. Glass, “*Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*”, edited by O. U. Press, 1977.
- ¹¹ T. Ohnishi, K. Shibuya, M. Lippmaa, D. Kobayashi, H. Kumigashira, M. Oshima and H. Koinuma, “*Preparation of thermally stable TiO₂-terminated SrTiO₃(100) substrate surfaces*”, *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 272-274.
- ¹² R. A. McKee, F. J. Walker and M. F. Chisholm, “*Crystalline Oxides on Silicon: The First Five Monolayers*”, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 3014.
- ¹³ R.A. McKee, F.J. Walker and M.F. Chisholm. “*Physical structure and inversion charge at a semiconductor interface with crystalline oxide*”, *Science* **293** (2001) 468.
- ¹⁴ G. Delhaye, C. Merckling, M. El Kazzi, G. Saint-Girons, M. Gendry, Y. Robach and G. Hollinger; “*Structural properties of epitaxial SrTiO₃ thin films grown by solid source molecular beam epitaxy on Si(001)*”, *J. Appl. Phys.* **100** (2006) 124109.
- ¹⁵ G. Delhaye, M. El-Kazzi, M. Gendry, G. Hollinger and Y. Robach, “*Hetero-epitaxy of SrTiO₃ on Si and control of the interface*”, *Thin Sol Films* **515** (2007) 6332.

Références Bibliographiques

- ¹⁶ A. E. Lee, C. E. Platt, J. F. Burch, R. W. Simon, J. P. Goral, M. M. Al-Jassim, “*Epitaxially grown sputtered LaAlO₃ films*”, Appl. Phys. Lett. **57**, (1990) 2019.
- ¹⁷ G. Malandrino, G. G. Condorelli, R. Lo Nigro, “*MOCVD of LaAlO₃ films from a molten precursor mixture : characterization of liquid, gas and deposited phases*”, Chem. Vapor. Deposition, **10**, (2004) 171.
- ¹⁸ A. Ohtomo, H. Y. Hwang, Nature **427**, (2004) 423.
- ¹⁹ O. Auciello, J. F. Scott and R. Ramesh, *The Physics of Ferroelectric Memories, Physics Today*, (1998) 22.
- ²⁰ M. Houssa, “*High k Gate Dielectrics*”, Materials Science and Engineering, (2003)
- ²¹ K. Iijima, T. Terashima, Y. Bando, K. Kamigaki and H. Terauchi, “*Atomic layer growth of oxide thin films with perovskite-type structure by reactive evaporation*”, Journal of Applied Physics, **72**, (1992) 2840-2845.
- ²² H. Tabata, H. Tanaka and T. Kawai, “*Formation of artificial BaTiO₃/SrTiO₃ superlattices using pulsed laser deposition and their dielectric properties*”, Applied Physics Letters, **65** (1994), 1970-1972.
- ²³ T. M. Shaw, A. Gupta, M. Y. Chern, P. E. Batson, R. B. Laibowitz and B. A. Scott, “*Atomic scale oxide superlattices grown by RHEED controlled pulsed laser deposition*”, Journal of Materials Research, **9** (1994) 2566-2573.
- ²⁴ E. Wiener-Avneer, “*Artificially engineered pyroelectric Sr_{1-x}BaxTiO₃ superstructure films*”, Applied Physics Letters, **65** (1994), 1784-1786.
- ²⁵ T. Tsurumi, T. Suzuki, M. Yamane and M. Daimon, “*Fabrication of Barium Titanate / Strontium Titanate Artificial Superlattice by Atomic Layer Epitaxy*”, Japanese Journal of Applied Physics, **33** (1994) 5192-5195.
- ²⁶ T. Tsurumi, T. Ichikawa, T. Harigai, H. Kakemoto and S. Wada, “*Dielectric and optical properties of BaTiO₃/SrTiO₃ and BaTiO₃/BaZrO₃ superlattices*”, Journal of Applied Physics, **91**, (2002) 2284-2289.
- ²⁷ T. Harigai, D. Tanaka, H. Kakemoto, S. Wada and T. Tsurumi, “*Dielectric properties of BaTiO₃/SrTiO₃ superlattices measured with interdigital electrodes and electromagnetic field analysis*”, Journal of Applied Physics, **94** (2003) 7923.
- ²⁸ T. Hayashi and T. Tanaka, “*Preparation and Dielectric Properties of SrTiO₃/BaTiO₃ Multilayer Thin Films by Sol-Gel Method*”, Japanese Journal of Applied Physics, **34** (1995) 5100-5104.
- ²⁹ R. Xu, M. Shen, S. Ge, Z. Gan and W. Cao, “*Dielectric enhancement of sol-gel derived BaTiO₃/SrTiO₃ multilayered thin films*”, Thin Solid Films, **406** (2002) 113-117.
- ³⁰ J. Lindner, F. Weiss, J.-P. Sénateur, W. Haessler, G. Koebernik, A. Figueras and J. Santiso, “*Injection MOCVD of BaTiO₃/SrTiO₃ artificial superlattices*”, Journal de Physique IV, **9** (1999) 411-418.

- ³¹ F. Weiss, J. Lindner, J. P. Sénateur, C. Dubourdiou, V. Galindo, M. Audier, A. Abrutis, M. Rosina, K. Fröhlich, W. Haessler, S. Oswald, A. Figueras and J. Santiso, “Injection MOCVD: ferroelectric thin films and functional oxide superlattices, *Surface and Coatings Technology*”, **133-134** (2000) 191-197.
- ³² C. Dubourdiou, J. Lindner, M. Audier, M. Rosina, F. Weiss, J. P. Sénateur, J. L. Hodeau, E. Dooryhee and J. F. Béar, “Structural characterization using synchrotron radiation of oxide films and multilayers grown by MOCVD, *Materials Research Society*”, **590** (2000) 219-224.
- ³³ Z. Wang, T. Yasuda, S. Hatatani and S. Oda, “Enhanced Dielectric Properties in SrTiO₃/BaTiO₃ Strained Superlattice Structures Prepared by Atomic-Layer Metalorganic Chemical Vapor Deposition”, *Japanese Journal of Applied Physics*, **38** (1999), 6817-6820.
- ³⁴ F. M. Pontes, E. R. Leite, E. J. H. Lee, E. Longo and J. A. Varela, “Dielectric properties and microstructure of SrTiO₃/BaTiO₃ multilayer thin films prepared by a chemical route”, *Thin Solid Films*, **385** (2001) 260-265.
- ³⁵ L. F. Edge, D. G. Schlom, S. A. Chambers, E. Cicerrella, J. L. Freeouf, B. Holländer and J. Schubert, “Measurement of the band offsets between amorphous LaAlO₃ and silicon”, *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 726-728.
- ³⁶ X. B. Lu, H. B. Lu, Z. H. Chen, X. Zhang, R. Huang, H. W. Zhou, X. P. Wang, B. Y. Nguyen, C. Z. Wang, W. F. Xiang, M. He and B. L. Cheng, “Field-effect transistors with LaAlO₃ and LaAlO_xNy gate dielectrics deposited by laser molecular-beam epitaxy”, *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 3543-3545.
- ³⁷ D.O. Klenov, D.G. Schlom, H. Li and S. Stemmer, “The Interface between Single Crystalline (001) LaAlO₃ and (001) Silicon”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** (2005) L617.
- ³⁸ Lisa Friedman Edge, Thèse de doctorat a (Pennsylvania State University, The Graduate School, Department of Materials Science and EngineeringI), “GROWTH OF AMORPHOUS AND EPITAXIAL ALTERNATIVE GATE DIELECTRICS ON SILICON BY MOLECULAR-BEAM EPITAXY AND THEIR CHARACTERIZATION”, (2006).
- ³⁹ P. Sivasubramani, M. J. Kim, B. E. Gnade, R. M. Wallace, L. F. Edge, D. G. Schlom, H. S. Craft and J.-P. Maria, “Outdiffusion of La and Al from amorphous LaAlO₃ in direct contact with Si(001)”, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 201901.
- ⁴⁰ S. Gaillard, Y. Rozier, C. Merckling, F. Ducroquet, M. Gendry, G. Hollinger, “LaAlO₃ films prepared by MBE on LaAlO₃(001) and Si(001) substrates”, *Microelectronic Eng.* **80** (2005) 146.
- ⁴¹ W.F. Xiang, Y.Z. Liu, H.B. Lu, L. Yan, M. He, Z.H. Chen, “Interfacial control of LaAlO₃ films deposited on Si(100) using a thin La-Al-Si-O silicate film as the barrier layer”, *Thin Sol. Films* **515** (2006) 2722.
- ⁴² Z. Yu et al. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 747 (2003) T3.1.1.
- ⁴³ 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, “Heteroepitaxial growth of LaAlO₃ films on Si (100) by laser molecular beam epitaxy”, *J. Cryst. Grow.* **271** (2004) 165.
- ⁴⁴ Y.Y. Mi, Z. Yu, S.J. Wang, P.C. Lim, Y. L. Foo, and A.C.H. Huan, C.K. Ong, “Epitaxial LaAlO₃ thin film on silicon: Structure and electronic properties”, *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 181925.

Références Bibliographiques

- ⁴⁵ D.O. Klenov, D.G. Schlom, H. Li and S. Stemmer, “*The Interface between Single Crystalline (001) LaAlO₃ and (001) Silicon*”, Jpn. J. Appl. Phys. **44** (2005) L617.
- ⁴⁶ C. J. Först, C. R. Ashman, K. Schwarz and P. E. Blöchl, “*The interface between silicon and a high- κ oxide*”, Nature **427** (2004) 53.
- ⁴⁷ M. Czernohorsky, E. Bugiel, H. J. Osten, A. Fissel and O. Kirfel, “*Impact of oxygen supply during growth on the electrical properties of crystalline Gd₂O₃ thin films on Si(001)*”, Appl. Phys. Lett. **88** (2006) 152905.
- ⁴⁸ D. P. Norton, “*Synthesis and properties of epitaxial electronic oxide thin-film materials*”, Materials Science and Engineering R **43** (2004) 139-247.
- ⁴⁹ D. Landheer, J. A. Gupta, G. I. Sproule, J. P. McCaffrey, M. J. Graham, K.-C. Yang, Z.-H. Lu, and W. N. Lennard, “*Characterization of Gd₂O₃ Films Deposited on Si(100) by Electron-Beam Evaporation*”, J. Electrochem. Soc. **148** (2001) G29.
- ⁵⁰ H.J. Osten, J.P. Liu, E. Bugiel, H.-J. Müssig, P. Zaumseil, “*Growth of crystalline praseodymium oxide on silicon*”, J. Crys. Growth **235** (2002) 229.
- ⁵¹ A. Fissel, Z. Elassar, O. Kirfel, E. Bugiel, M. Czernohorsky, H.J. Osten, “*Interface formation during molecular beam epitaxial growth of neodymium oxide on silicon*”, J. Appl. Phys. **99** (2006) 074105.
- ⁵² A. Laha, A. Fissel, E. Bugiel, H.J. Osten, “*Epitaxial multi-component rare earth oxide for high- κ application*”, Thin Sol. Films **515** (2007) 6512.
- ⁵³ H.D.B. Gottlob, T. Echtermeyer, T. Mollenhauer, J.K. Efavi, M. Schmidt, T. Wahlbrink, M.C. Lemme, H. Kurz, M. Czernohorsky, E. Bugiel, H.-J. Osten, A. Fissel, “*CMOS integration of epitaxial Gd₂O₃ high- κ gate dielectrics*”, Solid-State Electronics **50** (2006) 979.
- ⁵⁴ Y. Kado and Y. Arita, “*Heteroepitaxial growth of SrO films on Si substrates*”, J. Appl. Phys. **61** (1987) 2398.
- ⁵⁵ J. Lettieri, J. H. Haeni and D. G. Schlom, “*Critical issues in the heteroepitaxial growth of alkaline-earth oxides on silicon*”, J. Vac. Sci. Technol. A **20** (2002) 1332.
- ⁵⁶ T. Tambo, T. Nakamura, K. Maeda, H. Ueba and C. Tatsuyama, “*Molecular Beam Epitaxy of SrTiO₃ Films on Si(100)-2 \times 1 with SrO Buffer Layer*”, Jpn. J. Appl. Phys. **37** (1998) 4454.
- ⁵⁷ F. Amy, A. Wan, A. Kahn, F. J. Walker and R. A. McKee, “*Surface and interface chemical composition of thin epitaxial SrTiO₃ and BaTiO₃ films: Photoemission investigation*”, J. Appl. Phys. **96** (2004) 1601.
- ⁵⁸ S. A Chambers, Y. Liang, Z. Yu, R. Droopad, J. Ramdani, “*Band offset and structure of SrTiO₃/Si(001) heterojunctions*”, J. Vac. Sci. Technol. A, **19** (2001) 934.
- ⁵⁹ D. G. Schlom J. H. Haeni, “*A thermodynamic approach to selecting alternative gate dielectric*”, Mat. Res. Soc. **27** (2002) 198.

- ⁶⁰ R. Droopad, Z. Yu, H. Li, Y. Liang, C. Overgaard, A. Demkov, X. Zhang, K. Moore, K. Eisenbeiser, M. Hu, J. Curless and J. Finder, “*Development of integrated heterostructures on silicon by MBE*”, *J. Cryst. Grow.* **251** (2003) 638.
- ⁶¹ X. Hu, H. Li, Y. Liang, Y. Wei, Z. Yu, D. Marshall, J. Edwards Jr., R. Droopad, X. Zhang, A.A. Demkov, K. Moore and J. Kulik, “*The interface of epitaxial SrTiO₃ on silicon: in situ and ex situ studies*”, *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 203.
- ⁶² J. Ramdani, R. Droopad, Z. Yu, J.A. Curless, C.D. Overgaard, J. Finder, K. Eisenbeiser, J.A. Hallmark, W.J. Ooms, V. Kaushik, P. Alluri and S. Pietambaram, “*Interface characterization of high-quality SrTiO₃ thin films on Si(100) substrates grown by molecular beam epitaxy*”, *Appl. Surf. Sci.* **159-160** (2000) 127.
- ⁶³ G. J. Norga, C. Marchiori, C. Rossel, A. Guiller, J. P. Locquet, H. Siegart, D. Caimi, J. Fompeyrine, J. W. Seo and Ch. Dieker, “*Solid phase epitaxy of SrTiO₃ on (Ba,Sr)O/Si(100): The relationship between oxygen stoichiometry and interface stability*”, *J. Appl. Phys.* **99** (2006) 084102.
- ⁶⁴ G. J. Norga, A. Guiller, C. Marchiori, J. P. Locquet, H. Siegart, D. Halley, C. Rossel, D. Caimi, J. W. Seo, and J. Fompeyrine, “*Growth of Perovskites with Crystalline Interfaces on Si(100)*”, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **786** (2004) E7.3.1.
- ⁶⁵ C. Marchiori, M. Sousa, A. Guiller, H. Siegart, J.-P. Locquet, J. Fompeyrine, G.J. Norga and J.W. Seo, “*Thermal stability of the SrTiO₃/(Ba,Sr)O stacks epitaxially grown on Si*”, *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 072913.
- ⁶⁶ S. Gaillard, Thèse de Doctorat de l'Ecole Centrale de Lyon, “*Elaboration d'oxydes à forte constante diélectrique sur silicium par épitaxie par jets moléculaire*” (2005).
- ⁶⁷ P. Boulenc, Thèse de Doctorat de l'Université de Lille 1, “*Etude théorique d'interfaces pour l'épitaxie de l'aluminate de lanthane sur silicium*” (2007).
- ⁶⁸ K. Sawada, M. Ischida, T. Nakamura, N. Ohtake, “*Metalorganic molecular beam epitaxy of γ -Al₂O₃ films on Si at low growth temperatures*”, *Appl. Phys. Lett.* **52** (1988) 1672.
- ⁶⁹ H. Wado, T. Shimizu, M. Ischida, “*Epitaxial growth of γ -Al₂O₃ layers on Si(111) using Al source and N₂O gas molecular beam epitaxy*”, *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 2200.
- ⁷⁰ W. Spicer, *Phys. Rev.* **112** (1958) 114.
- ⁷¹ C. Suzuki, J. Kawai, M. Takahashi, A. M. Vlaicu, H. Adachi, T. Mukoyama, “*The electronic structure of rare-earth oxides in the creation of the core hole*”, *Chemical Physics*, **253** (2000) 27-40.
- ⁷² K.-H. Park and S.-J. Oh, “*Electron-spectroscopy study of rare-earth trihalides*”, *Phys. Rev. B.* **48** (1993) 14833.
- ⁷³ H. Ogasawara, A. Kotani, R. Potze, G. A. Sawatzky, B. T. Thole, “*Praseodymium 3d- and 4d-core photoemission spectra of Pr₂O₃*”, *Phys. Rev. B.* **44** (1991) 5465.
- ⁷⁴ A. J. Signorelli and R. G. Hayes, “*X-ray photoelectron spectroscopy of various core levels of lanthanide ions: the roles of monopole excitation and electrostatic coupling*”, *Phys. Rev. B.* **8** (1973) 81.

Références Bibliographiques

- ⁷⁵ C. Suzuki and T. Mukoyama, J. Kawai and H. Adachi, "Calculation for the charge-transfer effect of La compounds in the 3d-1 core-hole state", Phys. Rev. B. **57** (1998) 9507.
- ⁷⁶ J. Scofield, J. Electro Spectrosc. **8** (1976) 129.
- ⁷⁷ C. J. Powell, A. Jablonski, "NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database", Version 1.1 Users' Guide, (2000).
- ⁷⁸ K. Siegbahn, "ESCA atomic, molecular and solid state structure studied by means of electron spectroscopy", Nova Acta Regiae Soc. Sci Uppsala, Ser. **IV** (1967) 20.
- ⁷⁹ S.L. Raider, R. Flitsch, IBM J. Res. Develop., **22** (1978) 294.
- ⁸⁰ G. Hollinger, Appl. of Surf. Science, **8**, (1981) 318.
- ⁸¹ F.J. Grunthaner, P.J. Grunthaner, R.P. Vasquez, B.F. Lewis, J. Maserjian and A. Madhukar, Phys. Lett. **43** (1983) 1683.
- ⁸² T. Hattori and T. Suzuki, Appl. Phys. Lett., **43** (1983) 470.
- ⁸³ Terry L. Barr, "Recent advances in x-ray photoelectron spectroscopy studies of oxides", J. Vac. Sci. Technol. A **9** (1991) 1793.
- ⁸⁴ G. Hollinger, F. J. Himpsel, "Probing the transition layer at the SiO₂-Si interface using core level photoemission", Appl. Phys; Lett., **44** (1984) 93.
- ⁸⁵ F. J. Himpsel, F. R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J. A. Yarmoff and G. Hollinger, "Microscopic structure of SiO₂/Si interace", Phys. Rev. B. **38** (1988) 6084.
- ⁸⁶ M. J. Guittet, J. P. Crocombette, and M. Gautier-Soyer, "Bonding and XPS chemical shifts in ZrSiO₄ versus SiO₂ and ZrO₂: Charge transfer and electrostatic effects", Phys. Rev. B. **36** (2001) 125117.
- ⁸⁷ F. Giustiono, A. Bongiorno, and A. pasquarello, "Modeling of Si2p core-level shifts at Si-(ZrO₂)_x(SiO₂)_{1-x} interfaces", Appl. Phys. Lett. **81** (2002) 4233.
- ⁸⁸ D. A Shirley, "High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold", Phys. Rev B, (1972) 4709.
- ⁸⁹ C. Fadelay, R. Baird, W. Siekaus, T. Novakov et S. Berstrom, J. Electron Spectrosc., **4** (1974) 93.
- ⁹⁰ B. L. Henke, "Ultrasoft-X-ray reflection, refraction, and production of photoelectrons (100-1000-eV region)", Phys. Rev. A **6** (1972) 94.
- ⁹¹ W. F. Egelhoff, Jr., "X-ray photoelectron and Auger-electron forward scattering: A new tool for studying epitaxial growth and core-level binding-energy shifts", Phys. Rev. B **30** (1984) 1052.
- ⁹² C.S Fadley : Synchrotron Radiation Research, Advances in surface, édité par R.Z. Bachrach, Plenum Press, New York (1990).

- ⁹³ S. A. Chambers, “*Epitaxial film crystallography by high-energy Auger and X-ray photoelectron diffraction*”, *Advances in Physics*, **40** (1991) 357-415.
- ⁹⁴ G. Grenet, Y. Jugnet, S. Homberg, H. C. Poon, Tran Minh Duc, “*Photoelectron diffraction and surface crystallography*”, *Surface and Interface Analysis*, **14** (1988) 367-375.
- ⁹⁵ C. S. Fadley, “*X-ray photoelectron spectroscopy and diffraction in the hard X-ray regime: Fundamental considerations and future possibilities*”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, **547** (2005) 24–41.
- ⁹⁶ D.P. Woodruff, “*Adsorbate structure determination using photoelectron diffraction: Methods and applications*”, *Surface Science Reports*, **6** (2007) 1-38.
- ⁹⁷ Alnot P., Olivier J., Fadley C. S., “*XPS stoichiometry measurements on surfaces of III-V crystalline compounds*”, *J. electron spectrosc. relat. phenom.*, **49**, n°2, (1989) 159-173.
- ⁹⁸ W. F. Egelhoff, Jr., I. Jacob, J. M. Rudd, J. F. Cochran, and B. Heinrich, *J. vac. Sci. Technol. A*, **8** (1990) 1582.
- ⁹⁹ S. A. Chambers and V. A. Loeb, “*X-ray-photoelectron-diffraction investigation of strain at the Si/Ge(01) interface*”, *Phys. Rev. Lett.* **63** (1989) 640.
- ¹⁰⁰ E. Bergignat, M. Gendry, and G. Hollinger, “*X-ray-photoelectron-diffraction study of InAs/InP(001) heterostructures*”, *Phys. Rev. B* **49** (1993) 13542.
- ¹⁰¹ L. Simon, D. Auel, L. Kubler, J. L. Bischoff, and G. Gewinner, J. L. Balladore, “*A C1s core level x-ray photoelectron diffraction characterisation of substitutional carbon in epitaxial Si1-yCy alloys grown on Si(111) and Si(001)*”, *J. Appl. Phys.*, **81** (1997) 2635.
- ¹⁰² G. Hollinger, D. Gallet, M. Gendry, C. Santinelli, and P. Viktorovitch, “*Structural and chemical properties of InAs layers grown on InP(100) surfaces by arsenic stabilization*”, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **8** (1990) 832.
- ¹⁰³ R. Niemann, H. Hartmann, B. Schneider, H. Hesse and M. Neumann, “*X-ray photoelectron diffraction for pure and Nb-doped KTaO₃: site determination for the Nb atoms*”, *J. Phys.: Condens. Matter*, **8** (1996) 5837-5842.
- ¹⁰⁴ L. Despont, C. Koitzsch, F. Clerc, M. G. Garnier, P. Aebi, C. Lichtensteiger, J.-M. Triscone, F. J. Garcia de Abajo, E. Bousquet, Ph. Ghosez, “*Direct evidence for ferroelectric polar distortion in ultrathin lead titanate perovskite films*”, *Phys. Rev. B* **73** (2006) 094110.
- ¹⁰⁵ J. H. Neave, B. A. Joyce, P. J. Dobson and N. Norton, “*Dynamics of film growth of GaAs by MBE from Rheed observations*”, *Appl. Phys. A* **31** (1983) 1.
- ¹⁰⁶ B. A. Joyce, P. J. Dobson, J. H. Neave, K. Woodbridge, J. Zhang, P. K. Larsen, B. Boelger, *Surf. Sci.*, **168** (1986) 423.
- ¹⁰⁷ S. Bueble, K. Knorr, E. Brecht, W. Schmahl, “*Influence of the ferroelastic twin domain structure on the {100} surface morphology of LaAlO₃ HTSC substrates*”, *Surf. Sci.*, **400** (1998) 345.
- ¹⁰⁸ C. J. Howard, B. J. Kennedy, B. C. Chakoumakos, “*Neutron powder diffraction study of rhombohedral rare-earth aluminates and the rhombohedral to cubic phase transition*”, *J. Phys.: Condens. Matter* **12** (2000) 349-365.

Références Bibliographiques

- ¹⁰⁹ T. Tohei, A. Kuwabara, T. Yamamoto, F. Oba, I. Tanaka, "General rule for displacive phase transitions in perovskite compounds revisited by first principles calculations", Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 035502.
- ¹¹⁰ B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press London and New York, (1971).
- ¹¹¹ Richard P. Vasquez, "LaAlO₃ by XPS", Surface Science Spectra, Vol. **1**, No. 4 (1993) 361.
- ¹¹² C. S. Fadley, D. A. Shirley, "Multiplet splitting of Metal-Atom electron binding energies", Phys. Rev A, **2** (1970) 1109.
- ¹¹³ Richard P. Vasquez, "SrTiO₃ by XPS", Surface Science Spectra, Vol. **1**, No. 1 (1992) 129.
- ¹¹⁴ A. Jablonski, F. Salvat, C. J. Powell, "NIST Electron Elastic-Scattering Cross-Section Database", Version 3.1 Users' Guide, (2003).
- ¹¹⁵ C. Merckling, Thèse de doctorat de l'Ecole Centrale de Lyon "Croissance épitaxiale par EJM d'oxydes «high-k» sur silicium" (2007).
- ¹¹⁶ K. Munakata and A. Okazaki, Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. **A60** (2004) 33.
- ¹¹⁷ <http://www.superconductivecomp.com/products/substrates/laalo3.htm>
- ¹¹⁸ A. Sharma, Z.G. Ban, S.P. Alpay, J.V. Mantese, "Pyroelectric response of ferroelectric thin films", 95 (2004) 3619.
- ¹¹⁹ T. Yamada, K.F. Astafiev, V.O. Sherman, A.K. Tagantsev, D. Su, P. Murali, N. Setter, "Structural and dielectric properties of strain-controlled epitaxial SrTiO₃ thin films by two-step growth technique", J. Appl. Phys. **98** (2005) 054105.
- ¹²⁰ D. de Ligny and P. Richet, "High-temperature heat capacity and thermal expansion of SrTiO₃ and SrZrO₃ perovskites", Phys. Rev. B **53** (1996) 3013.
- ¹²¹ A. A. Demkov, "Investigating Alternative Gate Dielectrics: A Theoretical Approach", Phys. Stat. Sol. B **226**, No.1(2001) 57–67.
- ¹²² K. Johnston, M. R. Castell, A. T. Paxton and M. W. Finnis, "SrTiO₃(001)(2×1) reconstructions: First-principles calculations of surface energy and atomic structure compared with scanning tunneling microscopy images", Phys. Rev. B **70** (2004) 085415-1 - 085415-12
- ¹²³ M. R. Castell, "Scanning tunneling microscopy of reconstructions on the SrTiO₃(001) surface", Surf. Sci. **505** (2002) 1-13.
- ¹²⁴ C. Merckling, M. El Kazzi, G. Delhaye, V. Favre-Nicolin, Y. Robach, M. Gendry, G. Grenet, G. Saint-Girons, G. Hollinger, "Strain relaxation and critical thickness for epitaxial LaAlO₃ thin films grown on SrTiO₃(001) substrates by Molecular Beam Epitaxy", J. of Cryst. Growth **306**, (2007) 47-51.
- ¹²⁵ V. E. Henrich, G. Dresselhaus and H. J. Zeiger, "Surface defects and the electronic structure of SrTiO₃ surfaces", Phys. Rev. B **17** (1978) 4908-4921.

- ¹²⁶ M. S. Martín González, M. H. Aguirre, E. Morán, M. Á. Alario-Franco, V. Perez-Dieste, J. Avila and M. C. Asensio, "In situ reduction of (100) SrTiO₃", Solid State Sci. **2** (2000) 519-524.
- ¹²⁷ M. El Kazzi, C. Merckling, G. Delhaye, L. Arzel, G. Grenet, E. Bergignat, G. Hollinger, "Photoemission (XPS and XPD) study of epitaxial LaAlO₃ film grown on SrTiO₃(001)", Mat. Sci. in Semicon. Proc. **9** (2006) 954.
- ¹²⁸ Schwartz, L. H., and Cohen, J. B., "Diffraction from Materials" (New York : Academic Press), (1977) 295.
- ¹²⁹ H. Tabata, H. Tanaka and T. Kawai, "Formation of artificial BaTiO₃/SrTiO₃ superlattices using pulsed laser deposition and their dielectric properties", Applied Physics Letters, **65** (1994) 1970-1972.
- ¹³⁰ Sanjiv Kumar, V. S. Raju, T. R. N. Kutty, "Investigations on the chemical states of sintered barium titanate by X-ray photoelectron spectroscopy", Applied Surface Science, **206** (2003) 250-261.
- ¹³¹ H. Tabata, H. Tanaka and T. Kawai, "Formation of artificial BaTiO₃/SrTiO₃ superlattices using pulsed laser deposition and their dielectric properties", Applied Physics Letters, **65** (1994) 1970-1972.
- ¹³² G. Delhaye, Thèse de Doctorat de l'Ecole Centrale de Lyon "Oxydes cristallins à hautes permittivité diélectrique épitaxiés sur silicium : SrO et SrTiO₃" (2006)
- ¹³³ G. H. Lee, B. C. Shin and I. S. Kim, "Critical thickness of BaTiO₃ film on SrTiO₃ (001) evaluated by reflection high-energy electron diffraction", Mat. Lett. **50** (2001) 134-137
- ¹³⁴ S. Kumara, V. S. Rajua and T. R. N. Kutty, "Investigations on the chemical states of sintered barium titanate by X-ray photoelectron spectroscopy", Appl. Surf. Sci. **206** (2003) 250-261
- ¹³⁵ C. Marchiori, M. Sousa, A. Guiller, H. Siegwart, J.-P. Locquet, J. Fompeyrine, G. J. Norga and J. W. Seo, "Thermal stability of the SrTiO₃/(Ba,Sr)O stacks epitaxially grown on Si", Appl. Phys. Lett. **88** (2006) 072913-1 - 072913-3
- ¹³⁶ J.D. Baniecki, M. Ishii, T. Shioga, and K. Kurihara, "Surface core-level shifts of strontium observed in photoemission of barium strontium titanate thin films", Appl. Phys. Lett., **99** (2006) 162908.
- ¹³⁷ C. C. Hung, R. E. Riman, R. Caracciolo, Ceramic transactions, in : G. L. Messing, S. Hirano, H. Hausner (Eds.), Cer. Pow. Sci. III **12**, Am. Cer. Soc. Westerville, OH (1990) 17-25
- ¹³⁸ W. K. Ford, C. T. Chen, J. Anderson, J. Kwo, S. H. Liou, M. Hong, G. V. Rubenacker and J. E. Drumheller, "Oxygen defect in YBa₂Cu₃O_x: An x-ray photoemission approach", Phys. Rev. B **37** (1988) 7924-7927
- ¹³⁹ L. T. Hudson, R. L. Kurtz, S. W. Robey, D. Temple and R. L. Stockbauer, "Surface core-level shifts of barium observed in photoemission of vacuum-fractured BaTiO₃(100)", Phys. Rev. B **47** (1993) 10832-10838
- ¹⁴⁰ J. Padilla and David Vanderbilt, " Ab-initio study of BaTiO₃ surfaces", Phys. Rev. B **56** (1997) 1625

Références Bibliographiques

- ¹⁴¹ Meng-Qiu Cai, Yong-Jun Zhang, Zhen Yin, and Ming-Sheng Zhang, First-principles study of structural and electronic properties of BaTiO₃(001) oxygen-vacancy surfaces, *Phys. Rev. B* **72**, (2005) 075406
- ¹⁴² L. Despont, C. Lichtensteiger, F. Clerc, M.G. Garnier, F.J. Garcia de Abajo, M.A. Van Hove, J.-M. Triscone and P. Aebi, "X-ray photoelectron diffraction study of ultrathin PbTiO₃ films" *Eur. Phys. J. B*, **49** (2006) 141-146.
- ¹⁴³ O. Diéguez, S. Tinte, A. Antons, C. Bungaro, J. B. Neaton, K. M. Rabe, D. Vanderbilt, "AB initio study of the phase diagram of epitaxial BaTiO₃", *Phys. Rev. B*, **69**, (2004) 212101.
- ¹⁴⁴ O. Diéguez, S. Tinte, K. M. Rabe, D. Vanderbilt, "First-principles study of epitaxial strain in perovskites", *Phys. Rev. B*, **72**, (2005) 144101.
- ¹⁴⁵ K. J. Choi, M. Biegalski, Y. L. Li, A. Sharan, J. Schubert, R. Uecker, P. Reiche, Y. B. Chen, X. Q. Pan, V. Gopalan, L.-Q. Chen, D. G. Schlom, C. B. Eom, "Enhancement of Ferroelectricity in Strained BaTiO₃ Thin Films", *Science*, **306**, no. 5698, (2004) 1005-1009.
- ¹⁴⁶ H. Tabata, H. Tanaka, T. Kawai, M. Okuyama, "Strained SrTiO₃/BaTiO₃ superlattices formed by laser ablation technique and their high dielectric properties", *Jpn J. Appl. Phys.*, **34** (1995) 544-547.
- ¹⁴⁷ D.J. Chadi, "Atomic and Electronic Structures of Reconstructed Si(100) Surfaces", *Phys. Rev. Lett.* **43** (1979) 433
- ¹⁴⁸ R.J. Hamers, R.M. Tromp, J.E. Demuth, "Scanning tunnelling microscopy of Si(001)", *Phys. Rev. B* **34** (1986) 5343
- ¹⁴⁹ V. Le Thanh, M. Eddrief, C. A. Sebenne, P. Dumas, A. Taleb-Ibrahimi, R. Gunther, Y. J. Chabal, J. Derrien, "Low temperature formation of Si(111)-7×7 surfaces from chemically prepared H/Si(111)-(1×1) surfaces", *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994) 3308
- ¹⁵⁰ G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, "7×7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space", *Phys. Rev. Lett.* **50** (1983) 120.
- ¹⁵¹ Eastman, "Geometrical and electronic structure of Si(001) and Si(111) surfaces: A status report", *J. Vac. Sci. Tech.* **17**(1), (1980) 492.
- ¹⁵² Y. Wei, X. Hu, Y. Liang, D. C. Jordan, B. Craigo, R. Droopad, Z. Yu, A. Demkov, J. L. Edwards, Jr. and W. J. Ooms, "Mechanism of cleaning Si(100) surface using Sr or SrO for the growth of crystalline SrTiO₃ films", *J. Vac. Sci. Technol. B* **20** (2002) 1402-1405
- ¹⁵³ C. J. Först, C. R. Ashman, K. Schwarz and P. E. Blöchl, "The interface between silicon and a high-κ oxide", *Nature* **427** (2004) 53-56
- ¹⁵⁴ M. H. Yang and C. P. Flynn, "Growth of alkali halides from molecular beams: Global growth characteristics", *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989) 2476-2479
- ¹⁵⁵ S. Yadavalli, M. H. Yang and C. P. Flynn, "Low-temperature growth of MgO by molecular-beam epitaxy", *Phys. Rev. B* **41** (1990) 7961-7963

- ¹⁵⁶ T. Ohnishi, M. Yoshimoto, G. H. Lee, T. Maeda and H. Koinuma, "Unit cell layer-by-layer heteroepitaxy of BaO thin films at temperatures as low as 20 °C", J. Vac. Sci. Technol. A **15** (1997) 2469-2472
- ¹⁵⁷ Nishi, F., Acta Crystallographica **53** (1997) 534-536
- ¹⁵⁸ Catti. M., Gazzoni, G., Ivaldy, G., Acta Crystallographica, C **39** (1983) 29-34
- ¹⁵⁹ Dent Glasser, L. S.; Glasser, F. P., Acta Crystallographica, **118** (1965) 453-454
- ¹⁶⁰ Mansmann, M. Zaac, anorg. Allg. Chem., **339** (1965) 52-56
- ¹⁶¹ Y. Liang, S. Gan and M. Engelhard, "First step towards the growth of single-crystal oxides on Si: Formation of a two-dimensional crystalline silicate on Si(001)", Appl. Phys. Lett. **79** (2001) 3591-3593
- ¹⁶² T. Yamada, K. F. Astafiev, V. O. Sherman, A. K. Tagantsev, P. Muralt, N. Setter, "Strain relaxation of épitaxiale SrTiO₃ thin films on LaAlO₃ by two-step growth technique", Appl. Phys. Lett., **86** (2005) 142904
- ¹⁶³ W.F. Xiang, Y.Z. Liu, H.B. Lu, L. Yan, M. He, Z.H. Chen, "Interfacial control of LaAlO₃ films deposited on Si (100) using a thin La–Al–Si–O silicate film as the barrier layer", Thin Solid Films **515** (2006) 2722
- ¹⁶⁴ C. Merckling, G. Delhaye, M. El Kazzi, S. Gaillard, Y. Rozier, L. Rapenne, B. Chenevier, O. Marty, G. Saint-Girons, M. Gendry, Y. Robach, G. Hollinger, "Epitaxial growth of LaAlO₃ on silicon using interface engineering ", Microelectronic Reliability, **47**, (2007) 540-543.
- ¹⁶⁵ Z. Yu, Y. Liang, C. Overgaard, X. Hu, J. Curless, H. Li, Y. Wei, B. Craigo, D. Jordan, R. Droopad, J. Finder, K. Eisenbeiser, D. Marshall, K. Moore, J. Kulik and P. Fejes, "Advances in heteroepitaxy of oxides on silicon", Thin Solid Films **462–463** (2004) 51– 56
- ¹⁶⁶ P. Boulenc and I. Devos, *communication privée* (2004)
- ¹⁶⁷ M. El Kazzi, G. Delhaye, C. Merckling, E. Bergignat, Y. Robach, G. Grenet, G. Hollinger, "Epitaxial growth of SrO on Si(001): Chemical and thermal stability ", J. Vac. Sci. Technol. A. **25**(6), (2007) 1505-1511.
- ¹⁶⁸ A. Fissel, D. Kühne, E. Bugiel, C.R. Wang and H.J. Osten, "Fabrication of single-crystalline insulator/Si/insulator nanostructures", J. Vac. Sci & Technol. B **24** (2006) 2041
- ¹⁶⁹ A. Fissel, H.J. Osten and E. Bugiel, "Towards understanding epitaxial growth of alternative high- κ dielectrics on Si(001): Application to praseodymium oxide", J. Vac. Sci. Technol. B **21** (2003) 1765
- ¹⁷⁰ T. Schroeder, T.-L. Lee, J. Zegenhagen, C. Wenger, P. Zaumseil, H.J. Müssig, "Structure and thickness-dependant lattice parameters of ultrathin epitaxial Pr₂O₃ films on Si(001)", Appl. Phys. Lett. **85** (2004) 1229
- ¹⁷¹ A. Laha, E. Bugiel, H. J. Osten, A. Fissel, "Crystalline ternary rare earth oxide with capacitance equivalent thickness below 1 nm for high- κ application", Appl. Phys. Lett. **88** (2006) 172107
- ¹⁷² A. Dimoulas, A. Travlos, G. Vellianitis, N. Boukos and K. Argyropoulos, "Direct heteroepitaxy of crystalline Y₂O₃ on Si (001) for high- κ gate dielectric applications", J. Appl. Phys. **90** (2001) 4224

Références Bibliographiques

- ¹⁷³ A. Molle, C. Wiemer, Md. N. K. Bhuiyan, G. Tallarida, M. Fanciulli, G. Pavia, “Cubic-to-monoclinic phase transition during the epitaxial growth of crystalline Gd_2O_3 films on Ge(001) substrates”, Appl. Phys. Lett. **90** (2007) 193511
- ¹⁷⁴ M. Hong, J. Kwo, A. R. Kortan, J. P. Mannaerts, A. M. Sergent, “Epitaxial Cubic Gadolinium Oxide as a Dielectric for Gallium Arsenide Passivation”, Science **283** (1999) 1897
- ¹⁷⁵ A. Laha, A. fassel, H. J. Osten, “Engineering the interface between epitaxial lanthanide oxide thin films and Si substrates: a route towards tuning the electrical properties”, Microelectronic Engineering, **84** (2007) 2282-2285
- ¹⁷⁶ I. Levin and D. Brandon, “Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences”, J. Am. Ceram. Soc. **81** (1998) 1995
- ¹⁷⁷ R.-S. Zhou and R. L. Snyder, “Structures and transformation mechanisms of the η , γ and θ transition aluminas”, Acta Cryst. B **47** (1991) 617
- ¹⁷⁸ K. Sohlberg, S. T. Pantelides and S. J. Pennycook, “Surface Reconstruction and the Difference in Surface Acidity between γ - and η -Alumina”, J. Am. Chem. Soc. **123** (2001) 26
- ¹⁷⁹ G. Gutiérrez, A. Taga and B. Johansson, “Theoretical structure determination of γ - Al_2O_3 ”, Phys. Rev. B **65** (2001) 012101
- ¹⁸⁰ K. Sawada, M. Ischida, T. Nakamura, N. Ohtake, “Metalorganic molecular beam epitaxy of γ - Al_2O_3 films on Si at low growth temperatures”, Appl. Phys. Lett. **52** (1988) 1672
- ¹⁸¹ S. Y. Wu, M. Hong, A. R. Kortan, J. Kwo, J. P. Mannaerts, W. C. Lee, Y. L. Huang, “High-quality thin single-crystal γ - Al_2O_3 films grown on Si (111)”, Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 091908
- ¹⁸² T. Okada, M. Ito, K. Sawada, M. Ishida, “Growth of epitaxial γ - Al_2O_3 (111) films with smooth surfaces on chemically oxidized Si(111) substrates using an Al- N_2O mixed source molecular beam epitaxy”, J. Cryst. Growth **290** (2006) 91
- ¹⁸³ H. P. Pinto, H. R. Nieminen, S. D. Elliott, “Ab initio study of γ - Al_2O_3 surfaces”, Phys. Rev. B **70** (2004) 125402
- ¹⁸⁴ C. Merckling, M. El-Kazzi, L. Largeau, G. Patriarche, V. Favre-Nicolin, G. Saint-Girons, G. Hollinger, “Growth of crystalline γ - Al_2O_3 on Si by molecular beam epitaxy: influence of the substrate orientation”, J. Appl. Phys. **102** (2007) 024101.
- ¹⁸⁵ ICDD database, PDF number: 00-050-0425
- ¹⁸⁶ ICDD database, PDF number: 00-050-0741
- ¹⁸⁷ C. Merckling, M. El-Kazzi, G. Delhaye, M. Gendry, G. Saint-Girons, G. Hollinger, L. Largeau, G. Patriarche, “Pseudomorphic molecular beam epitaxy growth of Al_2O_3 (001) on Si(001) and evidence for spontaneous lattice reorientation during epitaxy”, Appl. Phys. Lett. **89** (2006) 232907
- ¹⁸⁸ S. Van, D. Steinmetz, D. Bolmont, J. J. koulmann, Phys. Rev. B. **50**, 4424 (1994).

- ¹⁸⁹ L. Simon, D. Aubel, L. Kubler, J. L. Bischof, Gewinner, J. Appl. Phys. **81**, 2635 (1997).
- ¹⁹⁰ S. Bengio, M. Martin, J. Avilla, M. C. Asensio, H. Ascolani, Phys. Rev. B. **65**, 205326 (2002)
- ¹⁹¹ L. Becerra, C. Merckling, N. Baboux, C. Plossu, O. Marty, M. El Kazzi, G. Saint-Girons, B. Vilquin, G. Hollinger, “*Ultra low equivalent oxide thickness obtained for thin amorphous LaAlO₃ layers grown on Si(001)*” Appl. Phys. Lett. (sous presse).
- ¹⁹² R. Saoudi, Thèse de Doctorat de l'Université Claude Bernard Lyon-1, “*Propriétés physicochimiques de films minces d'oxydes et d'oxynitrures de silicium et structure microscopique des interfaces SiO₂/Si(001), SiO_xN_y/Si(100)* ” (1990).
- ¹⁹³ P. A. Lee, “*Possibility of adsorbate position determination using final-state interference effects*”, Phys. Rev, B **13** (1976) 5261