

UNIVERSITE D'AIX-MARSEILLE

ECOLE DOCTORALE 352

UFR Sciences

IM2NP – UMR CNRS 7334 Universités d'Aix-Marseille et de Toulon

Thèse présentée pour obtenir le grade universitaire de docteur

Discipline : **Physique et Sciences de la Matière**

Spécialité : Matière Condensée et Nanosciences

Brice SARPI

Etude *in-situ* de la formation d'oxyde ultra-mince de magnésium sur substrats métalliques et semi-conducteurs

In-situ study of ultra-thin magnesium oxide growth on metallic and semiconductor substrates

Soutenue le 28/06/2016 devant le jury :

Pr. Shirley CHIANG (Department of Physics, University of California Davis)	Rapporteur
Pr. Maurizio DE CRESCENZI (Dipartimento di Fisica, Università di Roma « Tor Vergata »)	Rapporteur
Dr. Rachid BELKHOUCHE (C.R., Synchrotron SOLEIL)	Examineur
Dr. Anne HEMERYCK (C.R., LAAS-CNRS – UPR 8001)	Examineur
Pr. Christophe GIRARDEAUX (IM2NP – UMR 7334 CNRS, Aix Marseille Université)	Directeur de thèse
Dr. Sébastien VIZZINI (M.C.F., IM2NP – UMR 7334 CNRS, Aix Marseille Université)	Encadrant de thèse

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'équipe Réactivité et Diffusion aux Interfaces (RDI) à l'Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence (IM2NP). Je tiens tout d'abord à remercier Rachid Bouchakour, directeur de cet institut, ainsi qu'Alain Portavoce pour son accueil chaleureux au sein de l'équipe RDI.

J'exprime bien évidemment toute ma gratitude à Sébastien Vizzini qui a encadré avec attention mon travail de thèse tout au long de ces trois dernières années. Merci Sébastien de m'avoir fait partager au quotidien ton expérience, ton enthousiasme et ta passion pour la physique expérimentale. C'est à ton implication de tous les instants, tes conseils avisés et ta confiance que je dois ma formation actuelle et chacune des lignes écrites dans ce manuscrit...

Je remercie aussi très sincèrement Christophe Girardeaux, mon directeur de thèse, pour sa grande disponibilité et son aide précieuse. Merci Christophe pour le soutien sans faille que tu m'as apporté tout au long de ce travail. Tu as su croire en moi et m'orienter vers le vaste monde de la recherche scientifique.

Mes remerciements s'adressent également à Rachid Daineche dont j'ai partagé le bureau et avec qui j'ai eu le plaisir de travailler au quotidien, dans une ambiance aussi sympathique que constructive. J'ai eu la chance de bénéficier de son expérience et de ses conseils tout au long de ce travail de thèse. Je tiens également à remercier Maxime Bertoglio qui a eu la gentillesse de partager avec moi sa grande expertise de l'environnement ultra-vide et dont les compétences se sont révélées être un véritable atout sur le plan expérimental.

Je tiens à remercier notre collaboratrice Anne Hemeryck (LAAS, Toulouse) pour sa sympathie, pour sa disponibilité et le partenariat dynamique simulations / expériences mis en place avec Sébastien Vizzini et auquel j'ai eu la chance de participer. Merci également à nos collaborateurs Nabil Rochdi et Alain Baronnet (CINaM, Marseille) ainsi que Marc Bocquet qui nous ont permis d'inclure à ce travail des analyses *ex-situ* complémentaires.

J'adresse aussi mes sincères remerciements à toutes les personnes que j'ai pris plaisir à côtoyer ces trois dernières années. Je pense en particulier à Magali Putero, Guillaume Reinhart, Natahlie Mangelinck, Henry Nguyen Thi, Mathieu Abel, Mathieu Koudia, Dominique Mangelinck, Khalid Hoummada, Marion Descoins, Yves Klein, Georges Mikaelian ainsi que tous les autres permanents et non permanents des équipes RDI et MCA.

Pour finir, je tiens à remercier ma famille et mes collègues thésards : Jorge, Etienne, Truco, Lara, Adri, Charles et les autres ; avec une attention toute particulière pour mes amis Jacques et Thècle. Merci pour nos innombrables pauses café, nos « serrages », nos fous rires et nos fruitful (voire beaucoup moins fruitful) discussions!

Je dédie ce travail de thèse à ma grand-mère Denise et à mon petit frère Ronan.

Résumé

Dans un contexte où le verrou technologique relatif à la fabrication d'oxydes en couches ultra-minces (de l'ordre du nanomètre) subsiste pour de nombreuses applications, ce travail de thèse s'est inscrit dans un cadre fondamental d'étude de la formation contrôlée de ces couches. A cette fin, un bâti ultra-vide spécifiquement dédié à la croissance contrôlée d'oxydes de basse dimensionnalité et à leur analyse *in-situ* par Microscopie-Spectroscopie à effet Tunnel (STM-STS), Spectroscopie d'Electrons Auger (AES) et Diffraction d'Electrons Lents (LEED) a tout d'abord été développé. En exploitant une méthode originale de phases alternées de dépôt d'une monocouche atomique de magnésium et oxydation à température ambiante, ce travail de thèse s'est ensuite consacré à l'étude des différents mécanismes impliqués dans la formation de couches ultra-minces d'oxyde de magnésium, depuis la surface jusqu'aux interfaces. Deux systèmes à fort potentiel applicatif ont été sélectionnés : MgO / Si(100) et MgO / Ag(111).

L'étude du système MgO / Si(100) a révélé la formation d'une couche ultra-mince de Mg₂Si à l'interface entre le MgO et le substrat. Cette couche interfaciale joue le rôle de barrière de diffusion, protégeant le silicium de toute oxydation durant la croissance de l'oxyde. En bon accord avec les calculs thermodynamiques réalisés, la formation d'une monocouche d'oxyde amorphe en surface a eu pour effet de cristalliser cette couche interfaciale de siliciure dans un processus de dissociation partielle du Mg₂Si en MgO à température ambiante. La relation d'épitaxie associée à cette cristallisation interfaciale a clairement été identifiée *ex-situ* par TEM, témoignant d'une grande qualité d'interface avec le substrat de silicium, abrupte et non-oxydée. Elle a permis de conclure à la formation d'une hétérostructure originale d'empilement MgO / Mg₂Si (11-1) / Si(001). La couche ultra-mince (8 Å d'épaisseur) de MgO amorphe formée en surface de ce siliciure cristallin s'est révélée très homogène en composition chimique et épaisseur, avec un comportement fortement isolant associé à un gap électronique de 6 eV.

Pour le système MgO / Ag(111), une étude avancée de la croissance du magnésium a mis en évidence l'absence de formation d'un alliage de surface à température ambiante, de même qu'une grande mobilité et tendance aux interactions des adatoms de magnésium sur l'Ag(111). Ces mesures expérimentales (AES, LEED, STM) ont été confrontées aux résultats de modélisation *ab initio* (DFT) obtenus par nos partenaires du LAAS de Toulouse. La croissance d'un double empilement O/Mg/O/Mg/Ag(111) suivie d'un recuit sous ultra-vide à 430°C a ensuite permis la stabilisation d'une couche ultra-mince polaire (et donc intrinsèquement instable) de MgO(111) qui a été caractérisée conjointement par LEED et STM-STS. Les propriétés physico-chimiques et origines possibles de stabilité de cet oxyde polaire ultra-mince ont ensuite été discutées.

Abstract

The generation of ultra-thin oxide layers (in the nanometer range) is currently facing a technological lock for numerous applications such as microelectronics, spintronics or even molecular electronics. This PhD work was therefore dedicated to studying the fundamental mechanisms driving each step of the controlled growth of ultra-thin oxide films. To do so, an experimental set-up was specifically designed to finely control the growth parameters under UHV conditions while allowing to study such low dimensionality oxide layers *in situ* with Scanning Tunneling Microscopy-Spectroscopy (STM-STS), Auger Electron Spectroscopy (AES) and Low Energy Electron Diffraction (LEED).

Using an original growth method based on alternate cycles of magnesium monolayer adsorption and room temperature (RT) oxidation, we focused on the formation of ultra-thin magnesium oxide films in the framework of systems exhibiting a wide range of potential applications, namely MgO / Si(100) and MgO / Ag(111).

Our study of the MgO / Si(100) system revealed the growth of an ultra-thin Mg₂Si layer at the interface between the MgO film and the silicon substrate. This interfacial layer acts as a diffusion barrier and prevents oxidation of the highly-reactive silicon during magnesium oxide growth. During the growth of an amorphous oxide monolayer (ML), we then provided evidence of a post-crystallization mechanism of the ultra-thin interfacial silicide in agreement with thermodynamic calculations. This crystallization is driven by a partial decomposition of the Mg₂Si to a magnesium oxide at RT. A [112] Mg₂Si (11-1) / [110] Si(001) epitaxial relationship was unambiguously deduced from *ex situ* TEM experiments, indicating an abrupt and non-oxidized interface of high quality. We concluded to the formation of an original heterostructure MgO / Mg₂Si (11-1) / Si(001). The amorphous MgO ultra-thin film (0.8 nm thick) grown on top of this crystalline interfacial layer was shown to be highly homogeneous both in chemical composition and thickness, with a high electronic band gap value of 6 eV.

Concerning the MgO / Ag(111) system, a careful study of the magnesium growth highlighted the lack of surface alloy formation at RT as much as high mobility, low reactivity and close-packing trend of the Mg adatoms at the Ag(111) surface. These experimental results (AES, LEED and STM) were then discussed in the light of *ab initio* calculations (DFT), which were obtained thanks to a close partnership with a research group from the LAAS laboratory, Toulouse (France). Later, the growth of a double-layering O/Mg/O/Mg/Ag(111) at RT followed by annealing at 430°C under UHV conditions resulted in the stabilization of a polar (therefore intrinsically unstable) MgO(111) ultra-thin film, which was characterized using LEED and STM-STS experiments. The physicochemical properties of this ultra-thin polar oxide and the potential origin of its stability were then discussed.

Table des matières

<i>Résumé</i>	i
<i>Abstract</i>	ii
<i>Table des matières</i>	iii
Introduction générale	1
Chapitre I. Techniques expérimentales, méthodologie et protocoles	12
I. Outils d'analyse sélectionnés : principe et appareillage	13
I.1. La spectroscopie d'électrons Auger (AES)	13
I.1.1. Principe	14
I.1.2. Appareillage	15
I.1.3. Analyse semi-quantitative	16
I.2. La diffraction d'électrons lents (LEED)	18
I.2.1. Principe et appareillage	18
I.2.2. Notion de surstructure	20
I.3. La microscopie électronique en transmission (TEM)	21
I.4. La microscopie à effet tunnel (STM)	22
I.4.1. Principe de l'effet tunnel	22
I.4.2. Application à la topographie	22
I.4.3. Généralisation du modèle de Tersoff et Hamann pour le courant tunnel	24
I.4.4. Application à la spectroscopie à effet tunnel (STS)	26
II. Equipements expérimentaux et méthodologie	27
II.1. Conception du bâti expérimental ultra-vide développé	27
II.1.1. La chambre d'élaboration	29
II.1.2. La chambre d'analyse	31
II.2. Méthodologie d'élaboration de l'oxyde et procédures	32
II.2.1. Préparation du substrat	32
II.2.2. Dépôt de la monocouche métallique	34
II.2.3. Oxydation de la monocouche déposée	35
Chapitre II. Formation d'oxyde ultra-mince de magnésium sur silicium (100)	37
I. Etude de la croissance du métal: Mg / Si(100)-2x1	38
I.1. Mode de croissance à température ambiante	38
I.1.1. Cinétique de croissance AES	38
I.1.2. Suivi LEED : influence de la quantité déposée	42
I.2. Investigation STM du taux de couverture	44
I.2.1. Analyse topographique des premiers stades de croissance	45
I.2.2. Evolution de la topographie avec la quantité déposée	47
I.2.3. Propriétés électroniques du dépôt par STS	53

II. Etude de l'oxydation : MgO / Si(100)-2x1	56
II.1. Contrôle de l'oxydation assisté par AES	56
II.1.1. Signature Auger du magnésium oxydé	56
II.1.2. Etude AES de l'oxyde formé	58
II.2. Caractérisation topographique de l'oxyde	60
II.2.1. Evolution de la topographie STM en cours d'oxydation	60
II.2.2. Caractérisation <i>ex-situ</i> par AFM (<i>Atomic Force Microscopy</i>)	63
II.3. Propriétés électroniques de l'oxyde par STS	64
II.4. Analyse de l'interface oxyde / substrat	66
II.4.1. Cinétique AES d'oxydation de la monocouche de magnésium	66
II.4.2. Influence de l'oxydation à l'interface : caractérisation <i>ex-situ</i> par TEM	72
III. Résultats condensés / condensed results	80
Chapitre III. Formation d'oxyde ultra-mince de magnésium sur argent (111)	84
I. Croissance : 1 monocouche MgO_x amorphe / Ag(111)	85
I.1. Croissance expérimentale du Mg sur substrat d'argent (111)	85
I.1.1. Mode de croissance suivi par AES du métal à température ambiante	85
I.1.2. Etude couplée de la croissance du métal par LEED et STM	87
I.2. Croissance simulée par DFT (<i>Density Functional Theory</i>)	92
I.2.1. Principe des simulations réalisées	92
I.2.2. Simulations : premiers stades d'adsorption du magnésium	93
I.2.3. Simulations : effets d'interface et croissance à faible couverture	95
I.2.4. Simulations : mode de croissance sur une couche d'adsorbat	97
I.2.5. Corrélation : calculs théoriques / résultats expérimentaux	99
I.3. Oxydation de la première monocouche de magnésium	103
I.3.1. Suivi AES de la formation d'une monocouche MgO _x	103
I.3.2. Influence structurale et topographique de l'oxydation par LEED et STM	105
II. Cristallisation : 2 monocouches MgO / Ag(111)	108
II.1. Suivi AES de la formation de la deuxième monocouche MgO _x	108
II.2. Signature LEED de cristallisation de l'empilement MgO	110
II.2.1. Suivi de la cristallisation thermiquement activée	110
II.2.2. Indexation de la structure cristalline de l'oxyde	112
II.3. Topographie STM de l'oxyde cristallin MgO	118
II.3.1. Topographie STM de l'oxyde cristallin à grande échelle	118
II.3.2. Topographie STM haute résolution	120
II.4. Propriétés électroniques de l'oxyde polaire par STS	122
III. Résultats condensés / condensed results	128
Conclusion générale	132
<i>Références</i>	134
<i>Documents annexes</i>	143

Introduction générale

A l'heure actuelle, les limites de miniaturisation des dispositifs de la microélectronique occupent, avec les récents développements de la spintronique et de l'électronique moléculaire, une place importante dans la problématique liée à la croissance d'oxydes en couches ultra-minces [1] [2] [3] [4]. Dans ces gammes d'épaisseurs nanométriques en particulier, la maîtrise du procédé de croissance va impacter de façon directe la qualité des couches d'oxydes formées et conditionner leur efficacité au sein des dispositifs [5] [6]. Dans ce contexte spécifique, disposer d'un contrôle à l'échelle atomique de la croissance d'oxydes ultra-minces homogènes, chimiquement purs et formant des interfaces de grande qualité avec le substrat se positionne comme un verrou technologique important.

Qu'il s'agisse de procédés par voie « chimique » ou « physique », différentes techniques permettent aujourd'hui la croissance plus ou moins contrôlée d'oxydes en couches minces sur substrats métalliques ou semi-conducteurs. Nous pouvons citer les techniques CVD (*Chemical Vapor Deposition*) [7], ALD (*Atomic Layer Deposition*) [8], pulvérisation cathodique (*Sputtering*), MBE (*Molecular Beam Epitaxy*) [9] ou encore E-beam (*Electron-beam evaporation*).

En dépit de leurs qualités indéniables, ces techniques de croissance vont afficher le plus souvent de réelles difficultés à contrôler précisément l'homogénéité chimique des couches formées [10] [11] de même que leur épaisseur [12]. A ces difficultés vient s'ajouter le problème récurrent lié à la qualité (voire à la nature [13]) des interfaces établies entre l'oxyde ultra-mince avec le substrat, notamment lorsque des substrats très réactifs à l'oxygène comme le silicium sont mis en jeu [14] [15] [16].

Ces différentes limitations vont avoir une influence néfaste sur la qualité des couches d'oxydes formées et amoindrir sensiblement leurs performances au sein des dispositifs [5] [6]. En réponse à cette problématique, recourir à de nouveaux procédés de croissance désireux de s'affranchir des limitations associés à certaines techniques d'élaboration largement employées tout en tirant partie de leurs points forts se positionne comme une alternative de choix. C'est le cas du procédé original de croissance par ALDO (*Atomic Layer Deposition and Oxidation*) qui va permettre d'appliquer une méthode contrôlée d'alternance des phases (dans l'esprit de l'ALD) au procédé de croissance d'oxydes ultra-minces et chimiquement purs de la MBE.

Origine du procédé de croissance par ALDO (*Atomic Layer Deposition and Oxidation*)

Les techniques comme l'ALD et la MBE apparaissent en effet particulièrement indiquées pour faire croître des oxydes en couches ultra-minces.

Croissance d'oxydes par ALD

Par un processus auto-limité de croissance de couches successives, la technique ALD (Figure 1) va autoriser un contrôle fin de l'épaisseur d'oxyde formée. En appliquant une méthode d'alternance des phases à la technique CVD, la croissance d'oxydes minces par le biais de ce procédé relativement facile à mettre en œuvre (conditions de vide secondaire, réactions auto-limitées) a connu un véritable essor ces dernières années.

Nécessitant un substrat à la surface fonctionnalisée (via des groupements OH* ou CH₃* par exemple), la technique ALD repose sur l'introduction alternée de différentes espèces gazeuses au sein d'un réacteur : (i) précurseur gazeux de l'élément métallique pour générer la croissance auto-limitée d'une monocouche (ex : Mg(C₅H₅)₂ pour le magnésium); (ii) purge des produits de réaction par introduction de gaz inertes; (iii) oxydation de la monocouche métallique par introduction de molécules d'H₂O ou d'un flux de dioxygène; (iv) nouvelle purge, etc..

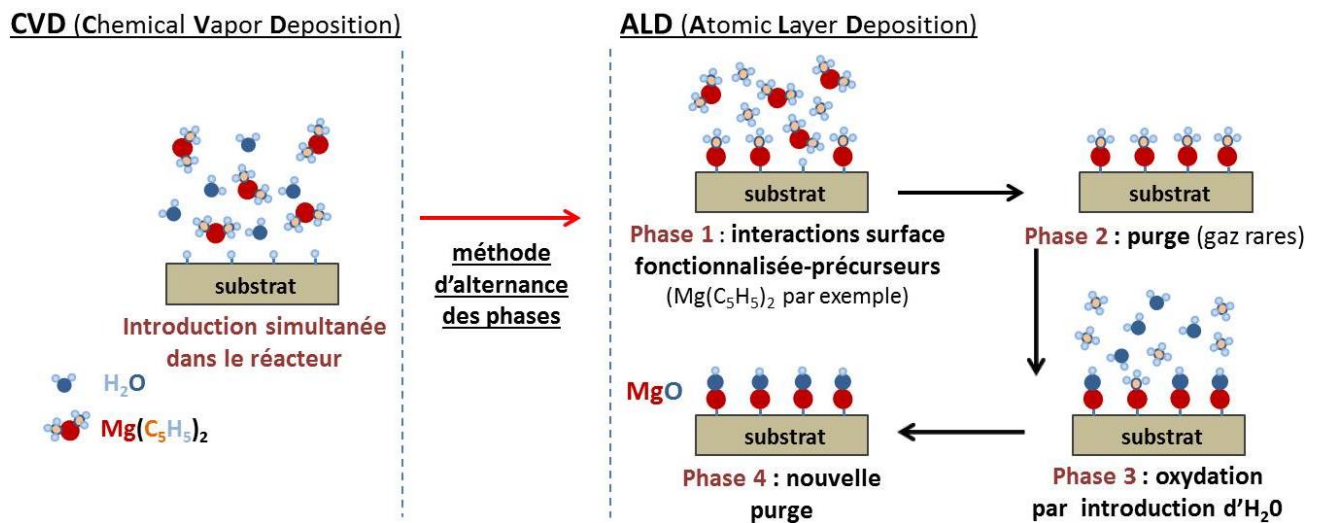


Figure 1 : Etapes successives de la méthode ALD (à droite) issues de la technique CVD (à gauche).

L'ALD fait donc intervenir de nombreux composés en phase gazeuse au voisinage de la surface (gaz précurseurs, H₂O, produits de réactions...). Si le caractère auto-limité des différentes étapes de croissance permet, avec les purges successives, d'assurer une bonne pureté chimique des couches et un contrôle avancé de leur épaisseur, l'ALD va cependant souffrir d'une grande difficulté à contrôler la nature des interfaces oxyde / substrat.

En surface de substrats réactifs et aisément fonctionnalisés (de type Al, Cu, Si, etc.), la phase d'oxydation par introduction d'O₂ ou d'une vapeur d'H₂O peut se montrer problématique. A ce titre, la formation d'une couche interfaciale de SiO_x provoquée par une oxydation non désirée du substrat de silicium a été observée de façon récurrente lors de la croissance d'oxydes diélectriques par ALD [17].

Sur substrats amorphes de SiO₂ d'autre part, une augmentation incontrôlée de l'épaisseur de cet oxyde natif a été reportée durant la formation d'oxyde d'hafnium HfO₂ en couche ultra-mince [18], de même que la formation spontanée de silicates de magnésium à l'interface, lors de la croissance d'oxyde de magnésium à partir d'un gaz précurseur Mg(C₅H₅)₂ [19].

Concernant là-encore la croissance de l'oxyde HfO_2 sur SiO_2 , plusieurs cycles ALD successifs (10 environ) se sont avérés nécessaires pour achever la croissance de la première monocouche d'oxyde [20]. Ce phénomène a été associé à un effet de « densification », traduisant une densité d'oxyde inhomogène au sein de la couche déposée qui augmente avec l'épaisseur [21]. Plusieurs études théoriques ont d'autre part expliqué cette densification comme un résultat de la décomposition des précurseurs incorporés sur la surface, depuis leur forme moléculaire caractérisé par des liaisons covalentes, vers une structure de film d'oxyde à caractère ionique [22].

Les substrats peu réactifs comme les métaux nobles (de type Au, Pt, etc.) ou le silicium hydrogéné par exemple peuvent, de la même façon, conduire à la formation de couches d'interface mal contrôlées. En effet, la faible réactivité de ces substrats complique sensiblement leur fonctionnalisation pourtant nécessaire. L'initialisation de la croissance de la monocouche métallique par réaction avec le gaz précurseur peut alors s'en trouver altérée. Bonne illustration de ce phénomène, 30 à 50 cycles ALD successifs se sont avérés nécessaires pour initier un régime homogène de croissance de l'oxyde HfO_2 sur substrats Pt, Ir et Ru [20].

D'autre part, la formation préliminaire de couches interfaciales de plusieurs nanomètres d'épaisseur par diffusion de l'espèce déposée au sein du substrat a fréquemment été reportée lors de la croissance d'oxydes diélectriques sur métaux nobles par ALD, notamment lors de la croissance de l'oxyde HfO_2 sur substrat de platine [23] [24].

Sur substrat de silicium hydrogéné enfin, la croissance de l'oxyde Al_2O_3 a, elle aussi, donné lieu à la formation d'une couche interfaciale de silicate d'épaisseur proche du nanomètre [25].

Croissance d'oxydes par MBE

De la même manière que l'ALD, les techniques reposant sur l'évaporation de cibles solides sous atmosphère ultra-vide comme l'épitaxie par jet moléculaire (MBE) se présentent comme techniques de choix pour la croissance d'oxydes en couches ultra-minces. Nécessitant un environnement ultra-vide très contrôlé, ces techniques de croissance permettent d'obtenir des dépôts d'une grande pureté chimique. Par sa faible vitesse de croissance et l'environnement ultra-vide qu'elle nécessite, la MBE va notamment se destiner principalement à la croissance d'oxydes intervenant dans les dispositifs technologiques avancés, à l'image de la spintronique [26].

En pratique, la croissance du film ultra-mince d'oxyde peut être obtenue par bombardement électronique direct de la cible d'oxyde elle-même [27], ou par sublimation de l'élément métallique accompagnée de l'introduction simultanée (voire à posteriori et en température [28]) d'un flux d'oxygène pendant le dépôt.

La MBE affichant la volonté de favoriser une croissance hétéroépitaxiale de l'adsorbat déposé en surface, cette technique opère le plus souvent avec un substrat maintenu en température.

Les conditions ultra-vide de croissance associées à la sublimation de ces cibles solides vont autoriser la formation de couches d'oxydes d'une grande pureté chimique. Pour autant, la MBE va souffrir d'une difficulté à contrôler précisément la stœchiométrie de l'oxyde au sein de la couche. D'autre part, l'introduction d'une atmosphère oxydante en cours de dépôt peut se montrer problématique, notamment en présence de substrats réactifs à l'oxygène qui, maintenus à plus forte raison en température, vont alors s'oxyder à l'interface.

Lors de la sublimation directe d'une cible MgO pour en former l'oxyde ultra-mince, l'établissement d'un flux très inhomogène de matière constitué d'espèces dissociées Mg et O en grande majorité a été observé pendant le dépôt [29]. Par dissociation de molécules de MgO au voisinage de la surface et pompage d'une partie de l'oxygène dissocié dans d'excellentes conditions de vide, la formation de lacunes d'oxygène dans la couche a également été reportée [11]. La croissance par sublimation directe de l'oxyde s'accompagnerait donc vraisemblablement de variations notables de la stœchiométrie du MgO au sein de la couche (riche en magnésium ou en oxygène), traduisant de ce fait une inhomogénéité en composition.

Lors de l'application de ce même procédé de croissance à la formation de jonctions MgO/Fe, une oxydation incontrôlée du substrat de fer a aussi été observée [27]. En lien direct avec l'établissement d'un flux inhomogène de matière en cours de dépôt, cette observation expérimentale s'accorde avec une étude théorique ayant montré qu'un flux riche en oxygène conduirait à la formation préférentielle d'une interface FeO dans la jonction MgO/Fe [30]. De telles conditions de croissance favorisant l'oxydation du substrat pourraient sensiblement être produites sous environnement ultra-vide, à partir d'un flux d'espèces dissociées Mg et O auquel viendraient s'incorporer des molécules résiduelles d'O₂ issues de la recombinaison d'oxygènes atomiques non évacués par le groupe de pompage [29].

Le dépôt en température de magnésium accompagné de l'introduction concomitante d'une atmosphère d'O₂ dans l'enceinte a aussi été exploré dans certaines études. Alors que ce procédé peut être envisagé pour des substrats métalliques peu réactifs à l'oxygène comme l'argent [31], il apparaîtrait cependant délicat de contrôler le front de diffusion de l'oxygène dans le cas de substrats réactifs comme le silicium. Dans le cas précis des jonctions MgO/Si réalisées par MBE à la température de 200°C, la formation d'une couche interfaciale de SiO₂ a été observée, accompagnée de la formation spontanée de silicates (MgSiO₃) à l'interface [32].

En dépit de leurs avantages respectifs, à savoir un contrôle fin de l'épaisseur de couche par ALD et une haute pureté chimique de l'oxyde par MBE, ces techniques semblent se rejoindre quant à leur difficulté à contrôler la qualité ainsi que la nature des interfaces formées entre l'oxyde ultra-mince et le substrat. Au même titre que la couche d'oxyde elle-même, ces interfaces vont pourtant se montrer largement déterminantes dans les propriétés affichées par l'oxyde ultra-mince au sein des dispositifs [5] [6].

Illustrant bien ce phénomène, une étude théorique a notamment reporté une influence marquée de la nature de l'interface (présence ou non d'une couche interfaciale de FeO par oxydation du substrat) sur les propriétés magnétiques et électroniques de la jonction MgO / Fe [30].

Croissance d'oxydes ultra-minces par **ALDO** (Atomic Layer Deposition and Oxidation)

Dans ce contexte où l'optimisation des procédés de croissance d'oxydes en couches minces (contrôle de l'épaisseur, de la qualité des interfaces, etc.) a déjà permis de façon très directe d'augmenter les performances de dispositifs tels que les transistors MOS à effet de champ (MOSFET) ou les jonctions tunnels magnétiques (application principalement visée par cette étude fondamentale qui sera présentée dans la suite), la méthode ALDO [33] pourrait apporter certains éléments de réponse à la problématique actuelle de croissance d'oxydes en couches ultra-minces.

A une échelle bien plus fondamentale d'étude de la formation de ces couches, nous pensons en effet que le procédé de croissance par ALDO pourrait autoriser un meilleur contrôle de la couche d'oxyde ultra-mince et plus particulièrement de la formation des interfaces oxyde / substrat.

De la même manière que nous l'avons évoqué plus haut pour l'ALD vis-à-vis de la CVD [voir Figure 1], la méthode ALDO va reposer, elle, sur l'application d'une méthode contrôlée d'alternance des phases au procédé de croissance d'oxydes par MBE (Figure 2).

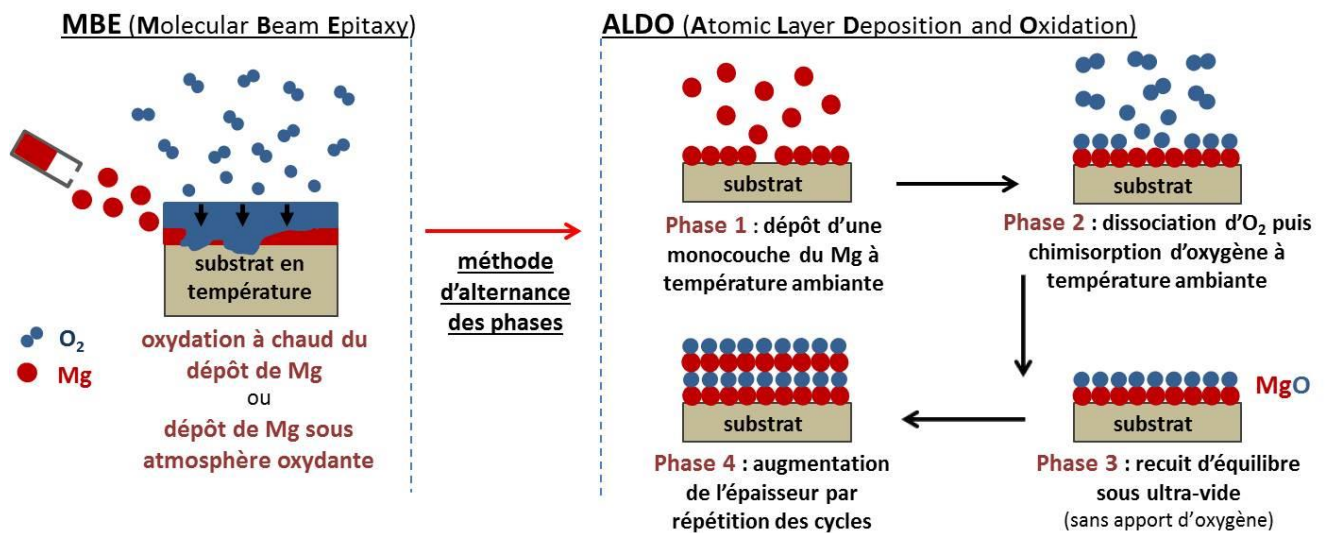


Figure 2 : Différentes étapes de la méthode ALDO (à droite) issues de la technique MBE (à gauche).

Réalisée au sein d'un environnement ultra-vide, cette méthode va permettre de former l'oxyde « couche atomique par couche atomique », sans faire intervenir aucun élément extérieur (au contraire du procédé par voie chimique de l'ALD utilisant lui des précurseurs gazeux, des surfaces fonctionnalisées...)

Un cycle de croissance par ALDO s'articule en une succession de trois phases alternées : (i) dépôt par sublimation d'une monocouche atomique du métal dont on souhaite obtenir l'oxyde à température ambiante ; (ii) saturation en oxygène (par chimisorption) de la monocouche métallique en l'exposant à un faible quantité d'O₂ à température ambiante (gamme 10⁻⁸ Torr pendant quelques minutes) ; (iii) recuit sous ultra-vide (soit sans apport d'oxygène) à température intermédiaire (environ 450°C pendant quelques minutes) pour stabiliser l'oxyde formé.

La répétition de plusieurs cycles ALDO va alors permettre de contrôler finement la croissance de l'oxyde, couche par couche, jusqu'à atteindre l'épaisseur souhaitée.

L'originalité de cette méthode réside dans sa procédure d'oxydation qui, réalisée à température ambiante, sous faible pression d'oxygène et après dépôt de la monocouche métallique, va naturellement limiter l'adsorption d'oxygène aux seuls atomes de la surface (au contraire de la MBE pour laquelle l'O₂ est introduit simultanément ou en température). Ce processus d'oxydation permet donc de fixer la quantité d'atomes d'oxygène sur chaque plan d'atomes métalliques par un simple mécanisme de chimisorption. Ce nombre d'atomes reste également constant pendant le recuit de mise en équilibre qui, effectué sous ultra-vide (et donc sans apport d'oxygène supplémentaire), limite ainsi considérablement les processus d'inter-diffusion.

En s'appuyant sur la grande pureté chimique des films minces réalisés par MBE au sein d'un environnement ultra-vide, tout en autorisant une croissance couche par couche de l'oxyde dans l'esprit de celle proposée par l'ALD, la méthode ALDO semble donc se positionner comme une alternative de choix pour l'élaboration d'un oxyde :

- d'une grande pureté chimique, en travaillant sous ultra-vide et en évitant l'introduction d'espèces chimiques extérieures semblables à celles utilisés par les techniques de type ALD ou CVD (gaz précurseurs, H₂O, groupements hydroxyles, produits de réaction...)
- d'épaisseur et de composition très homogènes, en évitant les variations de stœchiométrie de l'oxyde issues d'un flux inhomogène d'espèces dissociées pendant dépôt (sublimation directe de la cible d'oxyde), ainsi que les phénomènes de densification de l'oxyde avec l'épaisseur associés à la méthode ALD
- aux interfaces contrôlées, en limitant l'établissement d'un front de diffusion de l'oxygène dans les substrats réactifs (maintenus en température par MBE), l'oxydation du substrat par introduction d'une atmosphère oxydante durant le dépôt, ou encore la formation de composés non désirés à l'interface par le biais de réactions incontrôlées à la surface (formation de silicates et / ou de couches de mélange d'épaisseur nanométrique par ALD)

Appliquée de façon préliminaire à l'élément aluminium, cette méthode de croissance a montré qu'elle permettait la formation de couches d'oxyde ultra-minces très homogènes (en épaisseur et en composition chimique), avec un gap électronique proche de 7 eV et une très bonne qualité d'interface avec le substrat de silicium [34]. Le contrôle avancé de l'épaisseur offert par l'alternance des phases de dépôt métallique et d'oxydation a autorisé la croissance de films ultra-minces d'oxyde sur une large gamme d'épaisseurs, allant de 0.7 nm (une monocouche) à 10 nm environ.

Les analyses AES (*Auger Electron Spectroscopy*) ont par ailleurs montré que la signature spectroscopique et la composition de cet oxyde (proche de la composition AlO) différaient de la composition Al₂O₃ classiquement établie dans les couches minces d'alumine [33] [35]. Cette différence pourrait s'expliquer par le procédé de croissance ALDO lui-même qui semble favoriser un empilement de monocouches d'aluminium oxydées plutôt qu'une oxydation volumique.

L'originalité de ce procédé de croissance ayant permis d'obtenir des résultats préliminaires prometteurs pour l'oxyde d'aluminium, nous avons donc choisi d'orienter ce travail de thèse vers l'étude approfondie des phénomènes mis en jeu à chacune des étapes de la croissance par ALDO d'un film ultra-mince d'oxyde de magnésium déposé sur argent et silicium.

Sur substrats métalliques comme semi-conducteurs, nous allons voir en effet que l'oxyde ultra-mince de magnésium présente une forte potentialité pour de nombreuses applications technologiques, notamment dans les jonctions tunnel magnétiques (MTJ) développées en spintronique.

Potentiel des couches ultra-minces d'oxyde de magnésium dans les dispositifs

Intérêt pour la spintronique

Exploitant l'information du degré de liberté de spin en microélectronique, la spintronique a révolutionné le stockage d'informations magnétiques et les applications aux mémoires. Elle a été initiée par l'observation d'effets de Magnétorésistance Géante (GMR) qui sont obtenus en créant un courant d'électrons polarisés entre deux couches magnétiques de coercitivités différentes, séparées par une couche non magnétique [36] [37] [38] [39].

Un effet de magnétorésistance similaire à la GMR, appelé Magnétorésistance Tunnel (TMR), a été observé dans les jonctions tunnel magnétiques (MTJ) d'architecture métal / isolant / métal, lorsque les électrodes sont ferromagnétiques [40]. Au sein de ces jonctions, les électrons peuvent franchir la couche isolante d'oxyde ultra-mince (de l'ordre du nm) par effet tunnel [41] [42] [43] [44]. Une diminution significative de la résistance de la jonction est observée lorsque les directions relatives des aimantations macroscopiques des couches ferromagnétiques basculent, depuis un état antiparallèle, vers un état parallèlement aligné (Figure 3). La TMR a notamment permis d'envisager l'utilisation de ces jonctions tunnel comme cellules de stockage dans les mémoires non volatiles MRAM (*Magnetic Random Access Memory*) [45].

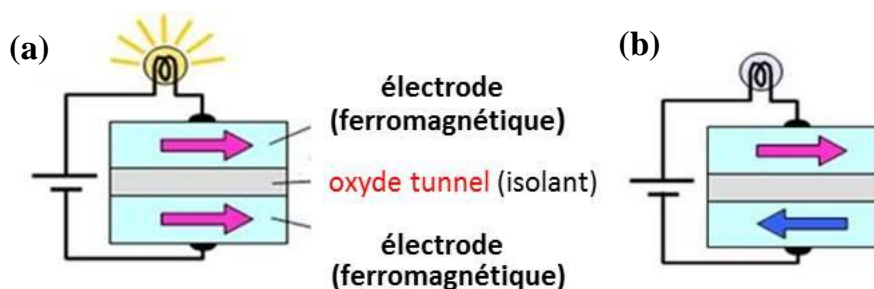


Figure 3 : Effet de Magnétorésistance Tunnel. a) aimantations macroscopiques des électrodes dans un état parallèle, la résistance R_p de la jonction est faible. b) lorsque les aimantations macroscopiques basculent dans un état antiparallèle, la résistance R_{ap} de la jonction augmente sensiblement.

La mesure des deux états de résistance distincts (conformation parallèle R_p ou antiparallèle R_{ap}), va permettre de caractériser l'ampleur de l'effet TMR établi au sein d'une jonction tunnel magnétique, déterminant du même coup son efficacité. Pour se faire, on définit le rapport de magnétorésistance $MR = (R_{ap} - R_p) / R_p$.

Dans les jonctions MTJ, la barrière isolante séparant les deux couches ferromagnétiques va jouer un rôle prépondérant dans le transport des électrons polarisés en spin [40]. En effet, cette couche d'oxyde doit se montrer suffisamment fine (de l'ordre du nanomètre) pour permettre l'effet tunnel et suffisamment homogène pour autoriser un transport efficace des électrons polarisés au sein de la jonction. En particulier, il s'agit d'éviter tout phénomène susceptible d'induire une dépolarisation en spin des électrons, notamment par la présence de défauts dans la couche et / ou d'interfaces irrégulières issues d'une oxydation du métal à l'interface [46]. En ces termes, le rapport MR va dépendre directement de la qualité de l'oxyde tunnel mis en jeu et donc de son procédé de fabrication.

Ainsi, les MTJ utilisant l'oxyde d'aluminium amorphe comme couche isolante ont pu voir leur rapport MR augmenter, à température ambiante, de 18% [42] [43] à 70% [46] grâce à l'amélioration des conditions de fabrication de l'oxyde tunnel.

Les premiers résultats expérimentaux utilisant l'oxyde de magnésium cristallin MgO comme couche isolante ont trouvé un rapport MR de 27% à température ambiante [47], soit bien inférieur aux 1000% prévus par les calculs théoriques [48] [49].

Sur substrat de fer, cet écart important a été imputé à la formation d'une couche interfaciale de FeO entre l'oxyde et le métal, issue d'une oxydation du substrat lors de la croissance de l'oxyde par pulvérisation. Lors du passage vers une croissance davantage contrôlée de la couche par MBE au sein d'un environnement ultra-vide, l'optimisation des conditions de fabrication de l'oxyde tunnel de magnésium a permis l'obtention d'un rapport MR supérieur à 180 % [46].

Dans le cadre d'une autre étude cependant, les lacunes d'oxygène créées lors de la croissance par MBE du MgO sur substrat de fer se sont révélées induire des états dans le gap de l'oxyde ultra-mince, conduisant du même coup à une diminution notable de la hauteur de barrière tunnel de la jonction Fe / MgO / Fe [11] (1.2 eV obtenus contre 3.7 eV dans le cas d'une barrière idéale [50]).

Cette problématique de qualité de la couche d'oxyde tunnel se retrouve dans les tout récents dispositifs visant à développer la spintronique à base de semi-conducteurs.

Initiée en 1989, l'étude des phénomènes dépendant de spins dans les semi-conducteurs a conduit à imaginer un transistor à spins [51]. Les trois étapes clefs permettant d'obtenir un tel transistor sont l'injection, la manipulation et la détection électrique d'un courant polarisé en spin au sein d'un matériau semi-conducteur [52] [53] [54]. En 2007, il est devenu possible d'induire et de détecter des courants de spins dans des structures dites latérales (Figure 4) intégrant des jonctions tunnels sur un substrat semi-conducteur de silicium [55] [56], avec cependant des températures de fonctionnement n'excédant pas 150 K.

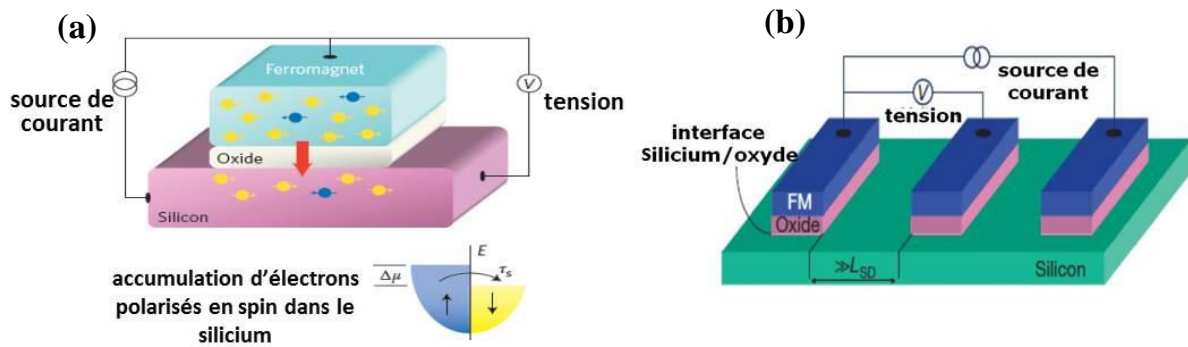


Figure 4 : Représentation schématique des dispositifs intégrant des jonctions tunnel magnétiques sur silicium. a) détection d'un courant polarisé en spin. b) structure latérale intégrant plusieurs MTJ en série sur le substrat.

Grace aux travaux plus récents menés par Dash *et al.*, des dispositifs permettant de créer et détecter, à température ambiante, des courants de spin dans le silicium ont pu voir le jour [57]. Comme nous l'avons déjà mentionné plus tôt, l'emploi d'une couche d'oxyde ultra-mince de grande qualité va se révéler ici indispensable pour préserver la polarisation en spin des électrons durant leur transfert par effet tunnel à cette température.

Ces récentes avancées permettant de combiner spintronique et matériaux semi-conducteurs (notamment le silicium) dans un seul et même dispositif ont été présentées en détail dans un article de revue de 2012 [1]. En particulier, différents exemples cités dans cet article ont nécessité l'élaboration de la couche mince d'oxyde tunnel directement sur le substrat de silicium.

En marge de sa forte potentialité pour des applications en spintronique, la croissance du MgO en couches ultra-minces sur silicium a également été explorée dans le but de former des oxydes à haute permittivité diélectrique dits « *high k* », nouvelle génération de diélectriques de grille opérant dans les transistors MOS à effet de champ (en remplacement du traditionnel SiO₂). Outre sa largeur de gap électronique intéressante pour ce type d'applications (7.8 eV), l'oxyde de magnésium présente en effet une constante diélectrique relativement élevée (proche de 10) [32]. Dans ce cadre plusieurs études ont été menées pour fabriquer du MgO « *high k* » en couches ultra-minces, notamment par des méthodes de croissance E-beam [58] et pulvérisation cathodique [16].

Intérêt pour la formation de surfaces polaires

Avec une structure cristalline de type NaCl, la croissance cristalline orientée de l'oxyde de magnésium pourrait également s'inscrire dans le champ d'applications des surfaces polaires [59]. Ces surfaces spécifiques vont présenter de nombreux intérêts, tant fondamentaux pour la compréhension des phénomènes de stabilisation de ces surfaces, que sur le plan applicatif pour la micro-électronique ou la catalyse.

Par leur orientation cristallographique particulière (plans (111) dans le cristal NaCl), les surfaces polaires se trouvent constituées d'un empilement de couches atomiques électriquement chargées (Figure 5). La polarité de ces surfaces va résulter d'un effet combiné de leur orientation et de leur terminaison. Elle est associée à une polarisation macroscopique, responsable d'une instabilité électrostatique. Comme dans les matériaux ferroélectriques, un champ dépolarisant et donc une modification de l'état de charge de la surface vont se montrer nécessaire pour stabiliser le système.

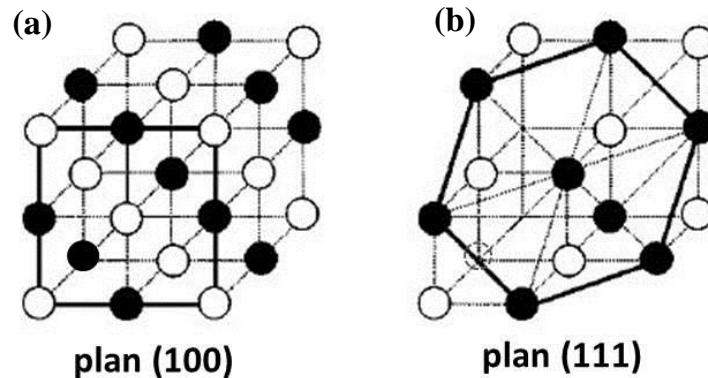


Figure 5 : Représentation de la structure NaCl et orientations cristallographiques de certains plans. a) orientation apolaire (100) constituée du même nombre d'anions et cations. b) orientation polaire (111) constituée d'un seul type d'espèce chargée (anions ou cations successivement).

La stabilisation de ces surfaces polaires va mettre en jeu des processus spécifiques qui, *in fine*, vont déterminer leurs propriétés physiques et chimiques : reconstructions à grande maille [60], motifs nanométriques sur la surface, et/ou structures électroniques inhabituelles [61].

Ces mécanismes peuvent mener à des configurations originales, différentes à la fois du matériau volumique et de ses surfaces non-polaires, avec des états électroniques de surface particuliers qui vont impacter la réactivité. De tels sites de surface à la réactivité différente vont notamment être directement visés pour des applications de catalyse en électronique moléculaire.

En dépit de la grande difficulté associée à l'étude expérimentale de ces surfaces (de par leur instabilité électrostatique intrinsèque), on retrouve dans la littérature quelques travaux reportant expérimentalement la formation d'oxydes polaires (de structure NaCl) en couches ultra-minces sur différents types de substrats monocristallins.

C'est notamment le cas de la croissance du MgO(111) sur substrat d'argent (111) [62] et molybdène (110) [63]. Des reports similaires ont aussi été réalisés sur d'autres systèmes tels que NiO(111) / Au(111) [64], NiO / Cu(111) [65] ou encore FeO(111) / Pt(111) [66].

Ces études s'accompagnent, pour certaines d'entre-elles, de solides développements théoriques. Leur objectif commun vise à améliorer d'une part la compréhension de l'origine de l'instabilité associée à ces surfaces spécifiques et à explorer, d'autre part, les mécanismes susceptibles d'intervenir dans leur stabilisation, dont certains ne sont pas clairement établis à l'heure actuelle [59].

Présentation du plan de ce manuscrit

Avec une visée fondamentale, ce travail de thèse a eu pour objectif d'étudier *in-situ* jusqu'à l'échelle atomique les mécanismes mis en jeu au cours de la formation par ALDO d'un oxyde ultra-mince de magnésium sur substrats de silicium (100) et d'argent (111).

Depuis les tout premiers stades de la croissance du métal jusqu'aux propriétés électroniques affichées par l'oxyde final, cette étude multi-échelle a affiché l'ambition d'améliorer la compréhension des différents phénomènes influençant finement la formation de ces couches de MgO. A terme, les informations récoltées dans le cadre de ce travail pourraient se montrer capitales pour obtenir un contrôle avancé de chacune des étapes de la croissance d'un oxyde homogène, pur et d'une grande qualité d'interface avec le substrat.

Dans le premier chapitre de cette étude, le bâti expérimental ultra-vide que nous avons spécifiquement développé pour permettre la formation et l'étude *in-situ* de l'oxyde ultra-mince de magnésium sera présenté en détail. Nous nous focaliserons en particulier sur la grande complémentarité des outils d'analyse de surface qui ont été intégrés au bâti. L'approche méthodologique de l'élaboration et de l'étude *in-situ* de l'oxyde au sein de cet environnement expérimental sera également explicitée, en s'appuyant sur les différents protocoles qui ont été mis en place.

Le second chapitre sera dédié à l'étude de la formation d'une monocouche (quantité qui sera définie dans la suite) d'oxyde de magnésium sur silicium (100). Nous nous intéresserons tout d'abord au mode de croissance adopté par le magnésium sur le substrat à température ambiante, et notamment à la nature de l'interface qu'il va former avec le silicium. La seconde partie de ce chapitre portera sur l'étude de la cinétique d'oxydation d'une monocouche de magnésium (deuxième étape du procédé ALDO) qui, comme nous le verrons, va influencer de façon directe la nature cristallographique de l'interface oxyde / substrat.

Nous nous consacrerons enfin, dans le troisième chapitre, à l'étude de la formation d'un empilement de deux monocouches d'oxyde de magnésium sur argent (111). En première partie, nous étudierons la croissance d'une première monocouche de cet oxyde. Dans ce cadre, nos résultats expérimentaux traitant de la croissance préliminaire d'une monocouche de magnésium sur la surface seront confrontés aux résultats de modélisations *ab initio* qui ont été obtenus dans le cadre d'un partenariat étroit avec une équipe du LAAS (Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes) de Toulouse. En seconde partie, nous analyserons en détail la croissance de la deuxième monocouche d'oxyde de magnésium et, de façon plus spécifique, l'influence de la température de recuit sur les propriétés structurales de l'empilement formé. Nous discuterons enfin la stabilité de la structure spécifique d'oxyde ultra-mince qui a été obtenue.

Chapitre I. Techniques expérimentales, méthodologie et protocoles

Dans le cadre de ce travail de thèse, étudier la problématique de formation d'oxyde de magnésium en couches ultra-minces homogènes et chimiquement pures a nécessité l'emploi d'un procédé autorisant une croissance finement contrôlée jusqu'à l'échelle atomique. En vue d'en optimiser les paramètres expérimentaux, un bâti spécifique d'élaboration et de caractérisation offrant un accès direct aux propriétés physico-chimiques de cet oxyde a donc été développé.

Pour se montrer fonctionnel et adapté à l'étude d'objets de basse dimensionnalité, ce dispositif devait d'une part permettre la croissance contrôlée d'oxydes en couches ultra-minces sur différents types de substrats, mais aussi regrouper au sein d'un environnement contrôlé différents outils de caractérisation autorisant une analyse de la matière confinée à quelques plans atomiques. En particulier, il était primordial que les outils d'analyse sélectionnés présentent entre eux une haute complémentarité concernant la nature des informations récoltées (composition chimique, structure cristallographique et électronique, topographie...) à des échelles d'observation différentes (de plusieurs centaines de microns jusqu'à l'angström).

En réponse à ces attentes spécifiques, les techniques de spectroscopie d'électrons Auger (AES), diffraction d'électrons lents (LEED), et microscopie / spectroscopie à effet tunnel (STM / STS) ont de ce fait été intégrées au sein d'un bâti expérimental ultra-vide regroupant différents outils dédiés à l'élaboration par voie physique d'oxyde de magnésium en couches ultra-minces. Par leur grande complémentarité, ces techniques de caractérisation multi-échelles ont alors permis d'accéder *in-situ* aux propriétés physico-chimiques des couches minces formées, mais aussi de mettre en évidence certains mécanismes méconnus intervenant dans les premiers stades de la croissance, en surface et aux interfaces oxyde/substrat.

Dans la suite de ce chapitre, les principes généraux de ces outils d'analyse seront détaillés, de même que les avantages majeurs des différentes techniques et dispositifs expérimentaux qui ont été mis en œuvre. En complément des informations recueillies directement au sein du bâti expérimental, quelques-uns des résultats présentés dans ce travail de thèse ont été obtenus *ex-situ*, notamment par microscopie électronique à transmission (TEM). Le principe de cette technique d'analyse sera donc lui aussi brièvement abordé.

I. Outils d'analyse sélectionnés : principe et appareillage

I.1. La spectroscopie d'électrons Auger (AES)

Basée sur la mesure de l'énergie cinétique des électrons Auger émis au cours du processus de désexcitation des niveaux de cœur de l'atome, la spectroscopie d'électrons Auger va permettre l'identification de la nature chimique des éléments présents sur les premiers plans de surface et, dans certains cas, d'évaluer leurs concentrations respectives. Cette méthode semi-quantitative apporte des informations préliminaires de premier ordre dans le cadre de la croissance d'un adsorbat sur un substrat, à l'image de la détection d'impuretés et de l'estimation de la quantité de matière déposée.

I.1.1. Principe

Un atome bombardé par un faisceau d'électrons suffisamment énergétique est susceptible d'éjecter un électron d'une couche profonde (la couche K par exemple), se retrouvant alors dans un état ionisé. Afin de retourner à l'état d'équilibre fondamental, la lacune créée va alors être comblée par transition d'un électron issu d'un niveau supérieur (issu de la couche L₁ par exemple).

L'excès d'énergie ($E_K - E_{L1}$) résultant de cette transition peut être dissipée par émission d'un photon : cas de la fluorescence X [67], ou servir à éjecter un électron localisé sur une couche supérieure (la couche L₂₃ par exemple) : cas de l'émission Auger [68] (Figure I.1). Contrairement aux éléments « lourds » pour lesquels la désexcitation par fluorescence X prédomine, la probabilité de désexcitation par émission Auger est prépondérante pour les éléments dits « légers ».

L'énergie cinétique de l'électron Auger correspondant à la transition KL₁L₂₃ décrite ci-dessus s'exprime :

$$E_C = E_K - E_{L1} - E_{L23}^* - e\phi \quad (\text{I-1})$$

avec E_K et E_{L1} les énergies de liaison des électrons dans les couches K et L1, E_{L23}^* l'énergie de liaison en présence du trou dans la couche L23 et $e\phi$ le travail de sortie de l'électron Auger.

Chaque élément chimique va présenter un certain nombre de transitions Auger caractéristiques. Par identification des différents pics obtenus sur un spectre, il est alors possible d'identifier la nature chimique des espèces présentes sur quelques plans atomiques au voisinage de la surface.

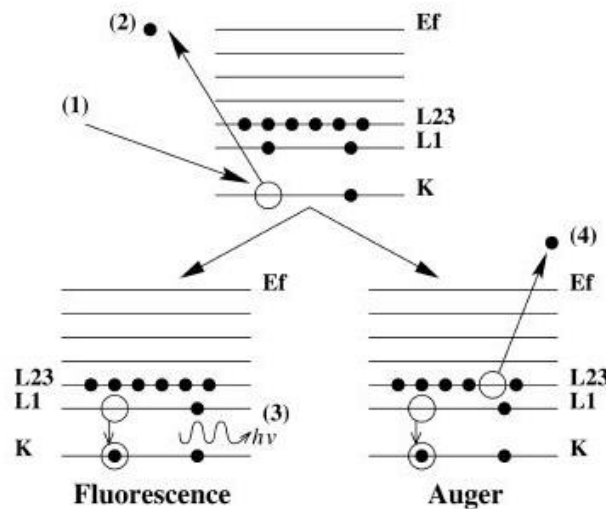


Figure I.1 : Représentation schématique du mécanisme de désexcitation des niveaux de cœur d'un atome par Fluorescence X et émission Auger. (i) électron incident ; (ii) électron éjecté ; (iii) photon X d'énergie $h\nu = E_K - E_{L1}$; (iv) électron Auger d'énergie cinétique

$$E_C = E_K - E_{L1} - E_{L23}^* - e\phi.$$

I.1.2. Appareillage

Un spectromètre de type CMA [69] [70] (Analyseur à miroirs cylindriques) comme celui présenté Figure I.2 peut être utilisé pour récolter et analyser en énergie les électrons Auger réémis par l'échantillon. Ce dernier est constitué de deux miroirs cylindriques concentriques disposés autour d'un canon à électrons normal à la surface. Par application d'une tension négative variable sur le cylindre extérieur, les électrons présentant cette même énergie sont alors filtrés puis focalisés sur la fenêtre d'entrée d'un multiplicateur d'électrons.

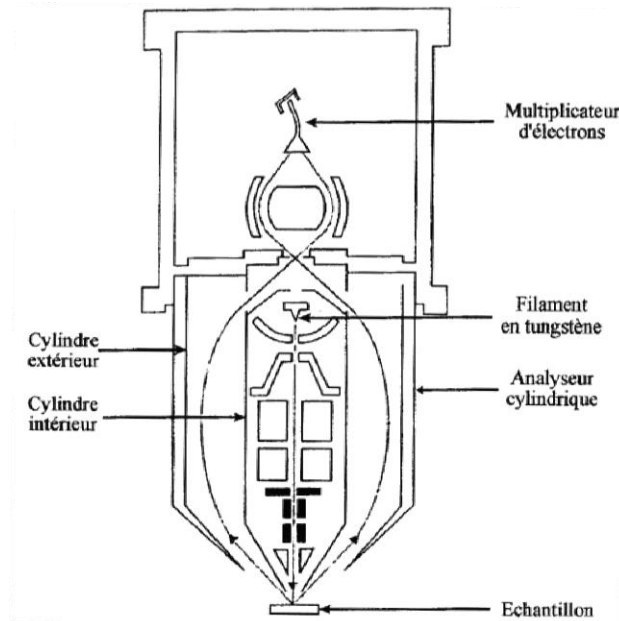


Figure I.2: Représentation schématique du CMA (Cylindrical Mirror Analyser).

a) Modes d'acquisition disponibles

Le CMA va permettre l'acquisition de spectres Auger selon deux modes différents.

Utilisé en **mode comptage d'impulsions**, le courant récolté en sortie d'un multiplicateur d'électrons de type *channeltron* sera directement proportionnel au nombre $N(E)$ d'électrons arrivant sur le multiplicateur avec l'énergie E . Ce mode d'acquisition présente l'avantage de permettre l'emploi d'un courant incident de faible intensité (quelques nano ampères) non destructif pour la surface analysée. Il est notamment utilisé pour la spectroscopie par perte d'énergie d'électrons (EELS) [71].

Utilisé en **mode analogique ou dérivé**, une tension sinusoïdale est superposée à la tension appliquée sur le cylindre extérieur. Grâce à une détection synchrone, cette tension de modulation permet de collecter un signal directement proportionnel à $E \cdot dN(E)/dE$ [72] faisant mieux ressortir les pics Auger du fond continu. Ce mode d'acquisition a été utilisé pour enregistrer l'ensemble des spectres Auger présentés dans le cadre cette étude.

b) Conditions expérimentales d'utilisation du spectromètre Auger :

Les paramètres d'analyse utilisés lors de l'acquisition des spectres sont listés ci-dessous :

- énergie primaire du faisceau d'électrons incident : $E_p = 2000\text{eV}$
- courant d'émission : $50 < I_e < 80 \mu\text{A}$
- tension du *channeltron* : $U = 1800 \text{V}$
- amplitude de modulation : 5V pic à pic
- acquisition des spectres en mode dérivé (le mode comptage n'a pas été utilisé)

I.1.3. Analyse semi-quantitative

a) A partir des facteurs de sensibilité

En supposant le cas idéal d'une distribution homogène des éléments chimiques au voisinage de la surface (absence de ségrégation), il est possible de déterminer, dans certains cas, les fractions atomiques des espèces en présence à partir de leurs intensités de pics respectives. Ces fractions atomiques X_i sont obtenues à partir de la relation suivante :

$$X_i = \frac{N_i}{\sum_j N_j} = \frac{I_i}{S_i} \left(\sum_j \frac{I_j}{S_j} \right)^{-1} \tag{I-2}$$

avec N_i et N_j le nombre d'atomes des éléments i et j ; I_i et I_j les intensités pic-à-pic de leurs transitions Auger respectives ; S_i et S_j leurs facteurs de sensibilité respectifs. Ces facteurs de sensibilité sont répertoriés dans le *Handbook of Auger Spectroscopy* [73] et peuvent être déterminés, pour un élément i , en utilisant la relation suivante :

$$S_i = \frac{I_i^0}{I_{Ag}^0} \tag{I-3}$$

avec I_i^0 l'intensité pic à pic du signal Auger de l'élément i pour un échantillon pur de référence, I_{Ag}^0 l'intensité pic à pic du signal Auger de l'argent pur à 351 eV et f_i le facteur d'échelle qui dépend des conditions expérimentales d'acquisition (intensité du courant d'émission, sensibilité du lock in et énergie de modulation)

b) A partir des modes de croissance

Le mode de croissance peut être déterminé, pour un flux de matière de l'élément déposé constant, en suivant l'évolution de l'intensité des transitions Auger du substrat et de l'adsorbat exprimées en fonction du temps de dépôt.

Ces intensités suivent des variations simples pour un mode de croissance donné, et diffèrent suffisamment d'un mode à l'autre pour être distinguées. On dénombre ainsi 4 principaux modes de croissance aux signatures cinétiques Auger caractéristiques (Figure I.3):

– **mode Franck van der Merwe** [74]

Croissance couche par couche, où la formation d'une couche ne démarre qu'après complétion de la couche précédente. Du point de vue empirique, ce type de profil Auger se traduit par une succession de droites dont chacune des cassures successives correspond à la complétion d'une nouvelle monocouche. En pratique, les variations d'intensité des signaux Auger observées présentent des allures exponentielles qui correspondent aux enveloppes de ces segments de droite. Certains systèmes de la littérature, à l'image de Co/Cu(100) [75] et Au/Pt(001) [76], constituent des exemples modèles de ce type de croissance.

– **mode Volmer-Weber** [77]

Croissance directe de cristallites 3D à la surface du substrat. Ce phénomène se traduit par une variation lente et continue des intensités Auger, sans cassures observables. Des systèmes comme Mn/Si(111) [78] ou encore Cu/MgO(100) [79] constituent des exemples de ce mode de croissance.

– **mode Stranski-Krastanov** [80]

Croissance correspondant à la formation d'une monocouche complète (voire de quelques couches successives) avant transition vers une croissance de cristallites 3D. L'évolution des signaux Auger présente alors une ou plusieurs cassures successives (en fonction du nombre de couches formées), suivies d'une variation plus lente. On retrouve ce mode de croissance dans des systèmes comme Fe/Cu(001) [81] ou encore Co/Pt(110) [82].

– **composé de surface défini** [83]

Croissance conduisant à la formation d'un composé de surface contenant des fractions constantes d'atomes d'adsorbat et de substrat. Les cinétiques Auger de ce mode de croissance présentent différentes cassures jusqu'à obtention de paliers où les intensités des deux éléments n'évoluent presque plus, sans qu'un régime d'atténuation totale du substrat ne soit atteint.

Technique parfaitement adaptée à la caractérisation chimique des dépôts en couches minces, la spectroscopie d'électrons Auger va donc permettre une calibration fine de la quantité de matière déposée à la surface d'un substrat, comme nous le verrons par la suite. Il faut toutefois garder à l'esprit que l'information récoltée, bien que surfacique, provient d'une zone latérale étendue fixée par la largeur du faisceau d'électrons incidents (plusieurs centaines de microns).

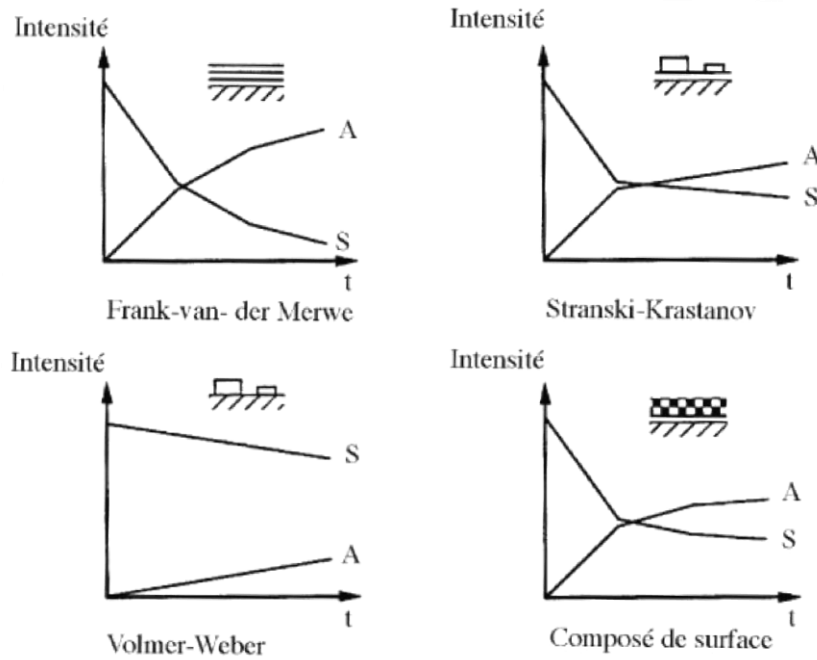


Figure I.3 : Représentation schématique de la cinétique d'évolution des intensités Auger du substrat (S) et de l'adsorbat (A) pour les 4 principaux modes de croissance.

I.2. La diffraction d'électrons lents (LEED)

Cette technique repose sur l'analyse de la distribution spatiale des électrons rétrodiffusés élastiquement par un réseau ordonné d'atomes à la surface d'un matériau cristallin, sous l'effet d'un faisceau d'électrons monocinétiques de faible énergie (entre 10 eV et 300 eV). Image du réseau réciproque, l'analyse du diagramme de diffraction ainsi obtenu va permettre de remonter à la structure cristallographique de la surface étudiée.

I.2.1. Principe et appareillage

Un faisceau monocinétique d'électrons lents est envoyé en incidence normale sur une surface cristalline. Les électrons rétrodiffusés élastiquement par cette surface sont alors filtrés par une optique constituée de 4 grilles concentriques hémisphériques (Figure I.4).

Dans ce dispositif, les première et quatrième grilles sont portées au potentiel de la masse afin d'éviter tout champ parasite susceptible d'affecter la trajectoire des électrons diffractés. Les deuxième et troisième grilles sont, elles, reliées et portées à un potentiel retardateur destiné à filtrer en énergie le faisceau diffracté, ne laissant passer que les électrons rétrodiffusés de manière élastique (de même énergie que les électrons incidents). Une fois filtrés en énergie, ces électrons sont enfin soumis au potentiel d'accélération de 5-7 kV d'un écran hémisphérique fluorescent sur lequel ils viennent impacter. La géométrie du diagramme de diffraction ainsi obtenu permet alors de remonter au réseau cristallographique de surface.

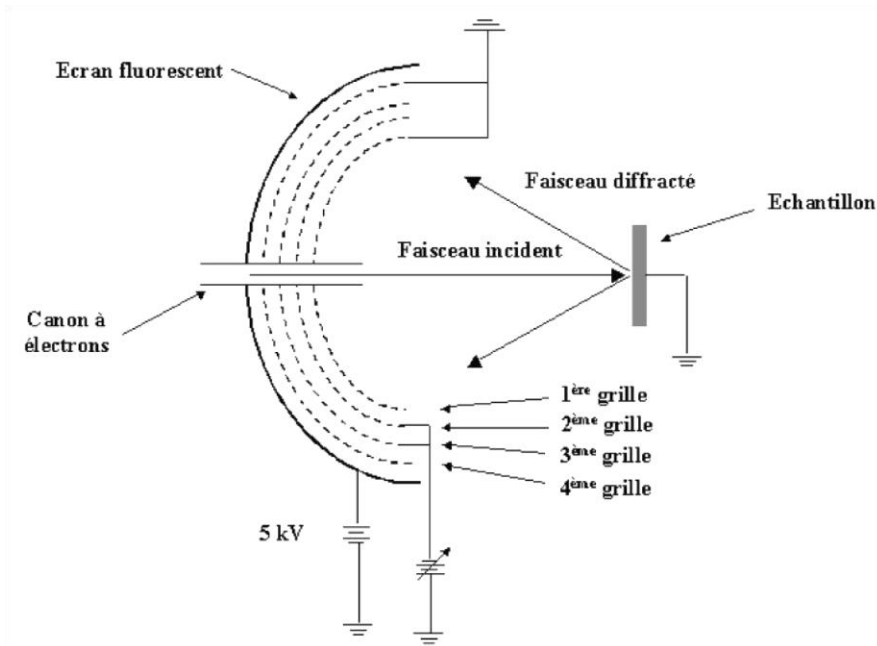


Figure I.4 : Représentation schématique du dispositif 4 grilles d'un LEED.

Comme évoqué plus haut, le LEED utilise un faisceau d'électrons lents ($E < 500 \text{ eV}$) monoénergétiques. Dans ce contexte, les longueurs d'onde et les profondeurs d'échappement étant faibles, seuls les premiers plans atomiques au voisinage de la surface du matériau sont sondés. Proche des conditions relevant de la diffraction bidimensionnelle [84], l'espace réciproque du système est alors constitué de tiges de troncature perpendiculaires à la surface de l'échantillon et modulées en intensité au voisinage des nœuds du réseau réciproque 3D.

Le caractère élastique de la diffraction implique que les vecteurs d'onde incidents \vec{k}_i et diffractés \vec{k}_d présentent la même norme. Il en résulte l'existence d'une sphère d'Ewald formée par l'extrémité de l'ensemble de ces vecteurs d'onde et trouvant son centre à leur origine (Figure I.5).

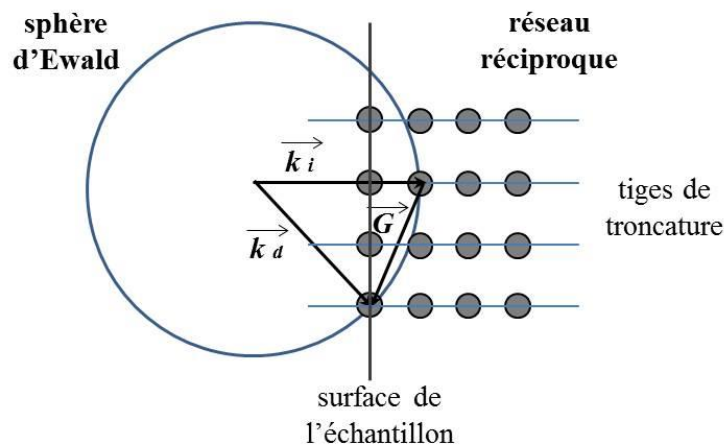


Figure I.5 : Construction de la sphère d'Ewald pour la diffraction bidimensionnelle.

L'intersection de cette sphère avec le réseau réciproque va constituer le lieu géométrique des solutions satisfaisant la condition de diffraction 2D. En effet, pour que cette condition de diffraction soit satisfaite, le vecteur de diffusion $\vec{k}_d - \vec{k}_i$ se doit d'être un vecteur \vec{G} du réseau réciproque. Une réflexion sera donc observée dès lors que le vecteur d'onde \vec{k}_d du faisceau diffracté passera par l'intersection d'une tige du réseau réciproque avec la sphère d'Ewald ($\vec{G} = \vec{k}_d - \vec{k}_i$).

Cette condition de diffraction implique d'autre part l'existence de relations mathématiques entre les vecteurs décrivant la maille unitaire dans l'espace direct et les vecteurs de base du réseau réciproque. Si l'on considère (\vec{a}, \vec{b}) comme la base décrivant le réseau de surface du matériau analysé, il lui correspond donc une base (\vec{a}^*, \vec{b}^*) décrivant le réseau réciproque et définie par :

$$\begin{aligned}\vec{a} \cdot \vec{a}^* &= \vec{b} \cdot \vec{b}^* = 2\pi \\ \vec{a} \cdot \vec{b}^* &= \vec{b} \cdot \vec{a}^* = 0\end{aligned}\tag{I-4}$$

I.2.2. Notion de surstructure

a) Origine

La diffraction d'électrons lents va se montrer très efficace pour révéler une structuration atomique particulière (différente du massif) à la surface du matériau. La formation de ces surstructures peut trouver son origine au travers de deux phénomènes distincts.

D'une part, elle peut être attribuée à une reconstruction de surface du matériau pur. Dans ce cas, la surface du solide va se réorganiser complètement pour minimiser son énergie de surface, jusqu'à former un nouveau réseau bidimensionnel aux paramètres différents de ceux adoptés par le réseau du matériau massif. Nécessitant parfois un apport énergétique extérieur pour être initié (activation thermique par exemple), on retrouve ce type de comportement à la surface des solides covalents (incluant les semi-conducteurs) et de certains métaux.

Le dépôt d'atomes étrangers à la surface du substrat constitue l'autre origine possible de la formation de ces surstructures. Dans certains systèmes où des configurations favorables du point de vue structural et énergétique le permettent (faible désaccord de paramètre, énergie d'interface minimisée, cinétique de croissance adaptée...), on peut assister à une croissance cristalline de l'adsorbat, suivant une structuration atomique particulière à la surface du substrat.

b) Indexation

L'existence de ces surstructures peut être révélée par l'apparition de taches supplémentaires sur les clichés de diffraction obtenus. Afin de les identifier, les vecteurs de la maille de la couche de surface doivent au préalable être déterminés dans le réseau réciproque, puis exprimés dans le réseau direct. Parmi les différentes notations dédiées à l'indexation de ces surstructures, la notation de Wood est la plus couramment utilisée.

Cette notation nécessite que l'angle entre les vecteurs de base de la maille du substrat soit identique à celui formé par les vecteurs de base de la maille de la surstructure [85]. La notation de Wood s'exprime alors de la manière suivante :

$$S(hkl) - i \left(\left| \frac{\vec{a}'}{\vec{a}} \right| \times \left| \frac{\vec{b}'}{\vec{b}} \right| \right) R(\alpha) - A \quad (\text{I-5})$$

avec S et A la nature chimique du substrat et de l'adsorbat respectivement, S(hkl) l'orientation cristallographique (indices de Miller) du substrat. En fonction de la cellule unité définie pour la couche adsorbée, i peut correspondre soit à p dans le cadre d'une maille primitive, soit à c s'il s'agit d'une maille centrée. La quantité $\left(\left| \frac{\vec{a}'}{\vec{a}} \right| \times \left| \frac{\vec{b}'}{\vec{b}} \right| \right)$ représente le rapport des normes des vecteurs unitaires (\vec{a}', \vec{b}') de la maille de surface sur celles des vecteurs (\vec{a}, \vec{b}) de la maille du substrat. R(α) exprime la possibilité de rotation des vecteurs de base de la cellule unité de la maille de surface d'un angle α (donné en degrés) par rapport à ceux de la maille du substrat.

Permettant d'apporter des informations précieuses sur la formation d'éventuelles surstructures et de mettre en évidence l'ordre ou le désordre en surface, cette technique ne permet cependant pas d'obtenir l'information sur l'organisation à l'échelle atomique. La diffraction de rayon X en incidence rasante et/ou la microscopie à effet tunnel sont alors nécessaires.

I.3. La microscopie électronique en transmission (TEM)

Cette technique repose sur l'interaction des électrons avec la matière et la détection du faisceau transmis. Elle nécessite donc un amincissement préalable de l'échantillon (atteignant 10 à 100 nm d'épaisseur) en vue de le rendre transparent aux électrons. Un faisceau d'électrons incident est focalisé sur une zone réduite de l'échantillon (allant de quelques nm jusqu'au dixième de mm) grâce à un système de lentilles magnétiques. Ce faisceau d'électrons très énergétique interagit alors avec la matière dans son épaisseur et va donner un contraste spatial résultant des différences locales de densité ou de composition chimique. Le faisceau transmis est enfin refocalisé par un jeu de lentilles magnétiques, permettant d'observer, dans le plan image, une image agrandie et contrastée par transparence de la zone analysée.

Pour des échantillons cristallins, le caractère ondulatoire des électrons donne lieu à des phénomènes de diffraction par interaction avec un réseau ordonné d'atomes dans l'épaisseur. En plaçant le détecteur directement dans le plan focal du faisceau diffracté, on obtient alors un cliché de diffraction qui, par son analyse, peut révéler la nature cristallographique de l'échantillon (orientation cristalline, organisation atomique...).

Dans le cadre de la croissance d'un adsorbat sur un substrat, la microscopie électronique en transmission va notamment permettre de caractériser la nature cristallographique des interfaces formées et d'identifier des relations d'épitaxie éventuelles.

I.4. La microscopie à effet tunnel (STM)

Mise au point en 1982 par G. Binnig et H. Rohrer [86], la microscopie à effet tunnel repose sur le phénomène quantique du même nom. Cette technique d'analyse locale de la famille des microscopes en champ proche va permettre de réaliser un relevé topographique de la densité électronique de surface d'un échantillon à l'échelle atomique.

I.4.1. Principe de l'effet tunnel

L'électron peut être représenté par sa fonction d'onde, dont le carré du module constitue l'expression de sa probabilité de présence. Il existe ainsi une probabilité plus ou moins grande de rencontrer simultanément cet électron dans tout l'espace. Lorsqu'un électron d'énergie E se trouve confiné au sein d'un puits de potentiel (c'est-à-dire confronté à une barrière d'énergie supérieure à E), celui-ci est alors susceptible de franchir cette barrière de potentiel avec une probabilité non nulle d'existence de chaque côté (Figure I.6) [87]. Ce phénomène porte le nom d'effet tunnel. La probabilité qu'affiche l'électron de traverser la barrière va décroître exponentiellement avec la largeur de celle-ci. Pour une hauteur de barrière donnée, la proportionnalité du courant tunnel s'exprime par la relation suivante :

$$I \propto \exp\left(-2\sqrt{\frac{2m(\phi - E)}{\hbar^2}}d\right) \quad (\text{I-6})$$

avec ϕ et d respectivement les hauteur et largeur de la barrière tunnel, m la masse de l'électron et $\hbar = h/2\pi$ où h représente la constante de Planck.

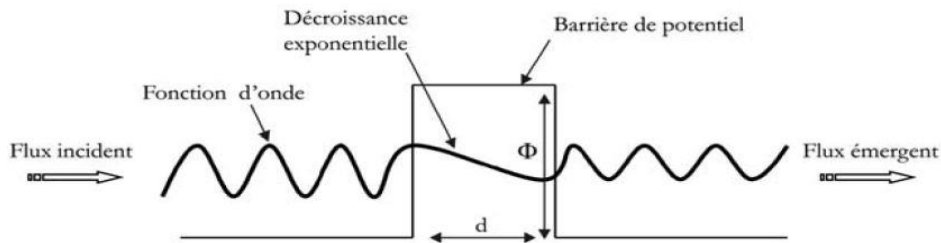


Figure I.6 : Principe de l'effet tunnel.

I.4.2. Application à la topographie

Dans un métal, les électrons de conduction sont très délocalisés. En surface, la fonction d'onde électronique correspondante ondule au rythme des atomes et s'étend sur quelques Angströms en dehors du matériau. Par application d'une faible différence de potentiel entre un échantillon et une pointe conductrice approchée suffisamment près de la surface sans la toucher physiquement, il est alors possible de générer un courant tunnel d'électrons circulant depuis la pointe vers la surface, ou inversement, suivant le signe de la polarisation.

Exploitant la dépendance exponentielle du courant tunnel avec la distance pointe-échantillon (via la barrière de potentiel formée par le vide), le STM va donc se montrer extrêmement sensible aux corrugations atomiques de surface. Pour en obtenir la topographie, il suffit alors de déplacer la pointe parallèlement à la surface en enregistrant de proche en proche les variations de courant tunnel observées (Figure I.7). L'utilisation d'un tube céramique piézo-électrique va permettre de contrôler finement les déplacements de la pointe balayant la surface dans chacune des directions X, Y et Z de l'espace.

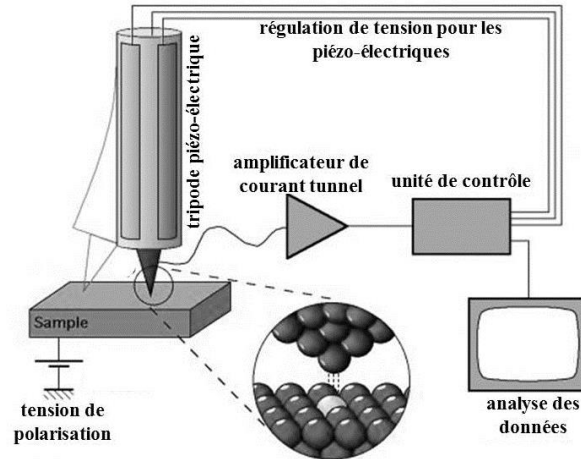


Figure I.7 : Représentation schématique du traitement de l'information par le STM.

Le microscope à effet tunnel est généralement utilisé dans son mode courant constant. Une boucle de régulation commande alors, au besoin, le déplacement vertical de la pointe afin de maintenir à une valeur de consigne I_0 le courant tunnel I_t mesuré à chaque instant de l'analyse (Figure I.8).

Cet ajustement de hauteur z est réalisé par application au tube piézo-électrique d'une tension U_z appropriée, tandis que l'application des tensions U_x et U_y contrôle les déplacements latéraux x et y de la pointe sur la surface. A partir des variations d' U_z enregistrées en fonction d' U_x et U_y , il est alors possible de remonter aux variations d'altitude de la pointe en fonction de sa position latérale.

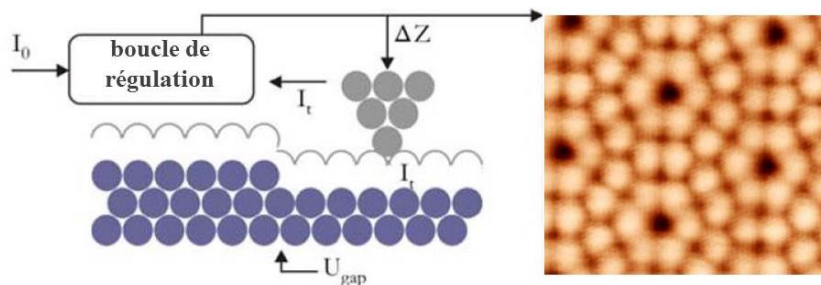


Figure I.8 : Principe de l'analyse topographique en mode courant constant. La marche atomique va induire une augmentation locale du courant tunnel I_t mesuré. Pour revenir à la valeur I_0 de consigne, une boucle de régulation agit donc sur la tension appliquée au tube piézo-électrique dans la direction z , ayant pour effet de rétracter la pointe d'une quantité correspondant à la hauteur de marche.

En pratique, une variation de distance pointe échantillon d'un Angström entraîne typiquement une variation du courant tunnel d'un ordre de grandeur. Fort de cette extrême sensibilité aux fluctuations de hauteur, le STM affiche une résolution verticale de l'ordre du dixième d'Angström. La résolution latérale, quant à elle, se trouve essentiellement limitée par la taille de l'apex (rayon de courbure de la pointe) qui atteint quelques dizaines de nanomètres à son extrémité. Dans le cas général, on estime la résolution latérale du STM (distance la plus courte entre deux points de la surface pouvant être distingués) à l'Angström.

I.4.3. Généralisation du modèle de Tersoff et Hamann pour le courant tunnel

Comme évoqué plus haut, le STM ne permet pas d'imager directement la topographie d'un échantillon à l'échelle atomique, mais va donner une représentation des variations locales de densité d'états à sa surface.

En modélisant la pointe par un potentiel sphérique et en décrivant les électrons issus de celle-ci par une fonction d'onde évanescente de type s (sphérique), Tersoff et Hamann ont proposé une expression du courant tunnel valable pour de faibles tensions de polarisation (de l'ordre de la dizaine de mV) [88] [89]. En vue d'adapter ce modèle à des tensions de polarisation U appliquées jusqu'à quelques volts, Selloni *et al.* ont alors proposé une expression généralisée de ce courant tunnel [90] :

$$I \propto \int_0^{eU} n_p(\pm eU \mp E) * n_s(E) * T(E, eU) dE \quad (\text{I-7})$$

avec $n_s(E)$ la densité d'états locale (LDOS) de la surface à la verticale de la pointe, $n_p(\pm eU \mp E)$ la densité d'états (DOS) de la pointe et $T(E, eU)$ le coefficient de transmission correspondant à la probabilité de transmission des électrons d'énergie E à travers la barrière tunnel [91]. Ce coefficient affiche une dépendance exponentielle avec la distance pointe-échantillon et la tension de polarisation. Il sera maximum pour les électrons de l'électrode polarisée négativement, au voisinage du niveau de Fermi [92].

Dans ce modèle, le courant tunnel est décrit comme proportionnel au produit de convolution des densités d'états de la surface et de la pointe avec le facteur de transmission, le tout intégré entre la masse et l'énergie du potentiel appliqué. Tous les électrons situés dans l'intervalle énergétique allant du niveau de Fermi (correspondant à une tension de polarisation nulle) jusqu'à l'énergie eU (pour une polarisation U donnée) sont donc susceptibles de participer à l'établissement du courant tunnel.

Considérons la configuration STM expérimentale qui a été employée dans le cadre de cette étude, pour laquelle l'échantillon est porté au potentiel de la masse. Tandis qu'une tension U positive appliquée à la pointe donnera une cartographie des états occupés de la surface (courant d'électrons depuis l'échantillon vers la pointe), une tension négative sur la pointe conduira elle à une cartographie des états vides de la surface au voisinage du niveau de Fermi (Figure I.9).

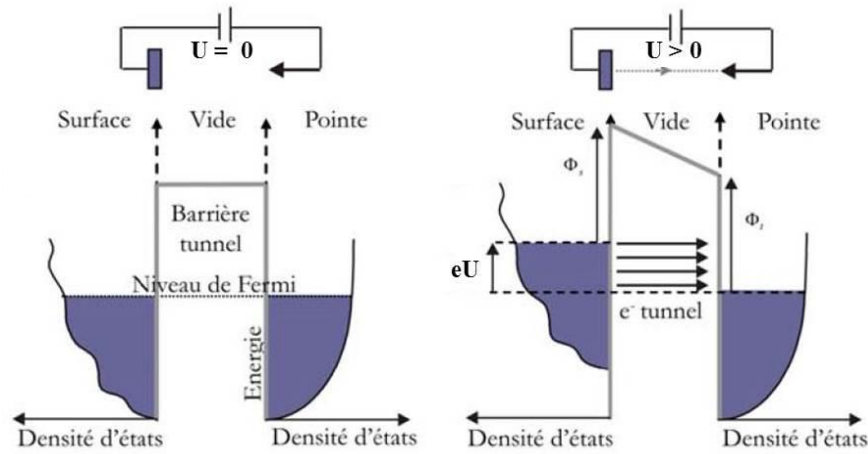


Figure I.9 : Schéma d'une barrière tunnel qui se dissymétrise sous l'effet de la tension. Par application d'une tension de polarisation sur la pointe (échantillon à la masse), un courant tunnel dirigé vers l'électrode positive s'établit.

Effets électroniques et topographiques contribuent donc conjointement à la formation des images STM, dont l'interprétation se trouve parfois compliquée par des effets de structure électronique marqués. En effet, les corrugations mesurées ne correspondent pas toujours à de réelles variations topographiques. Elles peuvent aussi témoigner de variations locales de densité d'états à la surface de certains matériaux, à l'image du couplage électronique observé pour la structuration « nid d'abeille » (*honeycomb*) caractéristique du graphène, entre une et deux monocouches [93].

Les corrugations obtenues par STM ne seront donc pas systématiquement représentatives de la structure atomique de surface et dépendront même sensiblement, dans certains cas, des conditions de polarisation appliquées. Bien que ce phénomène nécessite d'être pris en compte lors de l'interprétation des images STM, la grande majorité des métaux et certains semi-conducteurs présentent cependant des densités électroniques suffisamment uniformes pour autoriser une observation claire de l'enveloppe des atomes et de leur structuration à la surface.

Concernant les couches d'oxyde ultra-minces, le STM va pouvoir non seulement rendre compte de la topographie de surface, mais aussi permettre, dans certaines conditions, d'accéder à des informations provenant de l'interface oxyde mince/substrat [94].

Notons toutefois que l'analyse STM seule ne donne pas accès à la nature chimique des atomes observés. Il existe pour cela la technique dite STL (*Scanning Tunneling Luminescence*) permettant, dans certains cas, de remonter à la nature chimique des espèces par l'analyse des photons émis lors de l'injection des électrons depuis la pointe vers la surface [95] et donc de corrélérer chimie et topographie de surface. Nécessitant un système additionnel de détection spécifique, cette technique n'a pas pu être employée dans le cadre de ce travail.

I.4.4. Application à la spectroscopie à effet tunnel (STS)

Les dépendances affichées du courant tunnel envers la densité d'états locale de l'échantillon et la tension de polarisation vont aussi permettre au STM de recueillir des informations spectroscopiques sur la structure électronique locale de surface. On parle alors de spectroscopie à effet tunnel (STS).

Pour réaliser ce type d'analyse, la pointe est approchée à une distance z donnée de la surface avant de couper la boucle de régulation. En suivant le maillage des points de mesure préalablement défini sur la zone d'analyse, une rampe de tension (de plus ou moins quelques volts) est alors appliquée en chacun de ces points tandis que la pointe STM enregistre les variations du courant tunnel observées, conduisant ainsi à l'obtention de profils $I(V)$. L'étude de ces profils va permettre d'accéder à la densité d'états locale à la surface de l'échantillon.

Du point de vue théorique, en considérant constante la densité d'états de la pointe métallique sur la plage d'énergie considérée (à l'image du tungstène pour lequel les états d sont assez éloignés du niveau de Fermi), la dépendance de l'équation (I-7) envers la densité d'états $n_p(\pm eU \mp E)$ de la pointe peut être éliminée :

$$I \propto \int_0^{eU} n_s(E) * T(E, eU) dE \quad (\text{I-8})$$

En dérivant numériquement cette intégrale de convolution par rapport à la tension de polarisation, on obtient alors l'expression de la conductance différentielle dI/dV [96] [97] donnée en fonction de la densité d'états de l'échantillon et du coefficient de transmission :

$$\frac{dI}{dV} \propto e n_s(eU) * T(eU, eU) + e \int_0^{eU} n_s(E) * \frac{dT(E, eU)}{d(eU)} dE \quad (\text{I-9})$$

Du fait de la dépendance exponentielle en voltage et en distance pointe-échantillon des termes de transmission $T(eU, eU)$ et $T(E, eU)$, la conductance différentielle obtenue n'est pas rigoureusement proportionnelle à la densité d'états locale de l'échantillon.

Expérimentalement, ce phénomène se traduit par une forte influence de la distance de séparation pointe-échantillon sur les mesures $I(V)$ et dI/dV obtenues. Une pointe trop proche de la surface aura des effets intrusifs susceptibles de décaler en énergie les états électroniques sondés. A l'inverse, une distance pointe-surface trop importante ne permettra pas la détection de certains états particuliers, à l'image de ceux susceptibles de se trouver dans la bande interdite d'un semi-conducteur.

Le recours à une conductance différentielle normalisée va permettre de remédier à ces difficultés expérimentales. En effet, en divisant la conductance différentielle par la quantité I/V , la dépendance exponentielle en voltage et en distance pointe-échantillon peut alors être éliminée [96] [98]:

$$\frac{dI/dV}{I/V} \propto n_s(eU) \quad (\text{I-10})$$

Directement proportionnelle à la densité d'états locale de la surface, l'évolution de la conductance différentielle normalisée en fonction de la tension de polarisation va donc se montrer très utile pour révéler des états de surface spécifiques [99] et déterminer la valeur de gap électronique de certains matériaux semi-conducteurs ou isolants.

II. Equipements expérimentaux et méthodologie

La suite de ce chapitre se destine à présenter l'environnement expérimental au sein duquel la méthode de croissance par ALDO (rappelons *Atomic Layer Deposition and Oxidation*) qui a été développée a permis l'élaboration d'oxydes ultra-minces à base de magnésium.

Ayant constitué une part importante de ce travail de thèse, le bâti expérimental que nous avons spécifiquement conçu pour mener à bien cette étude sera présenté en détails.

Dans un second temps, l'approche méthodologique de l'élaboration et de l'étude *in-situ* d'un oxyde ultra-mince de magnésium au sein de ce bâti sera également explicitée. Celle-ci s'appuie sur les différents protocoles expérimentaux qui ont été suivis et révèle la haute complémentarité des outils d'analyse présentés en première partie.

II.1. Conception du bâti expérimental ultra-vide développé

Dans le cadre de ce travail de thèse, un dispositif permettant d'élaborer de manière contrôlée des oxydes ultra-minces de haute pureté, mais aussi de réaliser *in-situ* leur caractérisation chimique, structurale et topographique a été développé grâce aux financements conjoints obtenus par S. VIZZINI (responsable scientifique du projet) auprès de la région PACA, de l'institut Carnot STAR et de la Ville de Marseille. Depuis sa conception initiale jusqu'à sa mise en fonctionnement, le montage de cet équipement ultra-vide a constitué le premier objectif majeur de cette thèse et a par la suite fait l'objet de nombreuses optimisations.

L'enceinte principale en acier inoxydable (Figure I.10) se trouve constituée de trois chambres indépendantes reliées entre elles par l'intermédiaire de vannes mécaniques. Le déplacement d'un échantillon au sein de ces différentes chambres est assuré par un système de cannes de transfert magnétiques adaptées aux supports échantillons type Omicron.

Les conditions d'ultra-vide (de l'ordre de 10^{-10} Torr) régnant dans l'enceinte vont autoriser l'emploi de matériaux très réactifs (notamment à l'oxygène), tout en garantissent une très faible teneur en contaminants de surface potentiels.

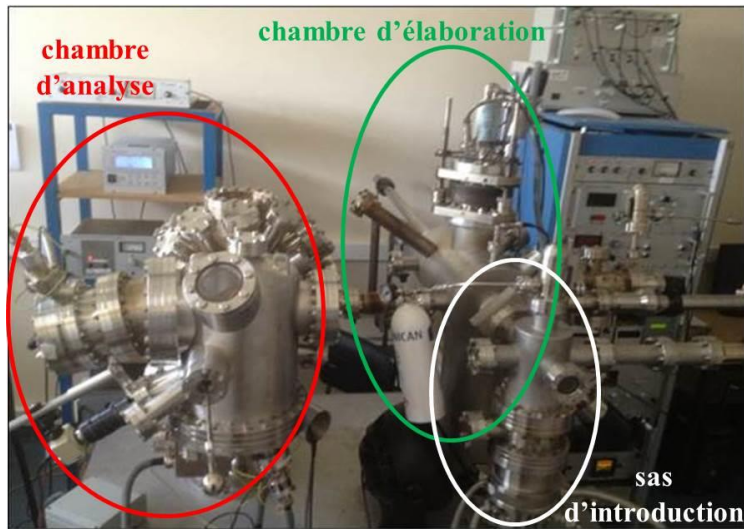


Figure I.10 : Vue d'ensemble des différentes chambres constitutives du bâti qui a été développé. Cette enceinte permet d'élaborer et de caractériser in-situ des oxydes ultra-minces, sous environnement ultra-vide.

La configuration géométrique de ce bâti est donnée Figure I.11. Elle schématise, par rapport aux axes de translation de l'échantillon dans l'enceinte, les positions relatives des différents outils disponibles pour l'élaboration et la caractérisation.

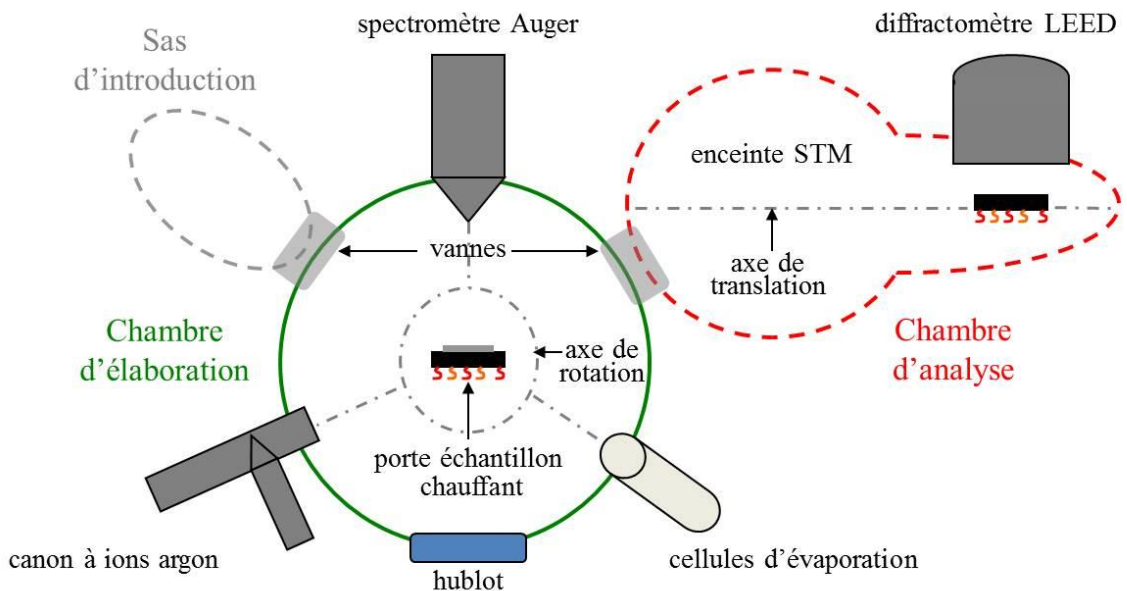


Figure I.11 : Représentation schématique du bâti expérimental ultra-vide.

Fixés sur des plaquettes en molybdène, les échantillons sont introduits depuis l'air dans le sas d'introduction équipé de groupes de pompage primaire et turbo moléculaire. Le volume réduit de ce sas va permettre un transfert rapide de l'échantillon (inférieur à 15 minutes) dans la chambre adjacente d'élaboration où règne un environnement ultra-vide (gamme 10^{-10} Torr) contrôlé par une pompe ionique et un sublimateur de titane.

II.1.1. La chambre d'élaboration

Elle regroupe différents outils intervenant à chacune des étapes d'élaboration de l'oxyde ultra-mince. Par simple translation sur l'axe de la canne correspondante et via un jeu de rotations adéquates, l'échantillon peut être exposé successivement à un spectromètre d'électrons Auger CMA Riber, à un flux d'ions argon pour le décapage ionique, aux différentes cellules d'évaporation et à un flux contrôlé d'oxygène moléculaire.

Dispositifs :

La canne de transfert traversant cette chambre est munie, à son extrémité, d'un dispositif de chauffage combiné. L'échantillon peut alors être recuit par contact de la plaquette portant l'échantillon avec une résistance chauffante (jusqu'à 600°C), ou bien par « courant direct ». Dans ce cas, un système de céramiques isolantes autorise aussi le passage direct d'un courant électronique au sein de l'échantillon pour réaliser des traitements thermiques à haute température (préparation et reconstruction du silicium par exemple). Cette procédure permet d'atteindre des valeurs de température très élevées ($\sim 1400^{\circ}\text{C}$).

Les dépôts (de magnésium) sont effectués par évaporation d'une cible de Mg métallique à l'intérieur d'un creuset en nitrure de bore. L'établissement d'un courant électronique au sein du filament de tantale entourant ce creuset assure, par effet joule, l'élévation en température (Figure I.12). La valeur du courant est ajustée en fonction de l'élément à évaporer, tandis qu'un thermocouple soudé très près du creuset donne une bonne estimation de la température de la cible. Plusieurs cellules sont intégrées à la chambre de préparation. Leur température critique d'utilisation avoisine les 1200°C .



Figure I.12 : Photographie des constituants d'une cellule d'évaporation prise au cours d'une opération de maintenance, après remplacement de dispositif chauffant en tantale.

Après introduction dans l'enceinte depuis l'air ou à la suite des différents dépôts réalisés, la surface de l'échantillon nécessite d'être nettoyée. Ainsi, pour les substrats à haut point de fusion comme le silicium, un recuit haute température dit « flash » est utilisé pour désorber les impuretés. Dans le cas des substrats métalliques présentant un point de fusion plus bas, la procédure consiste en un décapage ionique de la surface par un faisceau d'ions argon. Un recuit peut être réalisé, pendant ou à l'issue de ce décapage, pour recristalliser la surface et augmenter la taille des domaines.

Après décapage, recuit ou dépôt de matière, le spectromètre d'électrons Auger (AES) va permettre de vérifier l'état de surface d'un point de vue « chimique », révélant alors la présence ou non de contaminants et les quantités de matière déposées.

Optimisation :

Afin d'améliorer le confort et la répétabilité des analyses Auger, un dispositif d'imagerie de l'échantillon par faisceau électronique a été mis en place.

Par utilisation du dispositif porte échantillon isolé, le faisceau incident d'électrons du spectromètre provoque l'apparition d'un courant électronique détectable à la surface de l'échantillon. Sous l'effet d'un système de déflectrices, ce faisceau d'électrons balaye alors la surface, modifiant localement l'intensité du courant échantillon selon la conductivité de la zone analysée. Par l'intermédiaire d'un électromètre relié à une carte graphique, ce courant est collecté puis analysé. En fonction de la conductivité de la zone balayée, un logiciel d'imagerie assure alors, point par point, la conversion de l'intensité mesurée en niveaux de gris des pixels de l'image obtenue (Figure I.13).

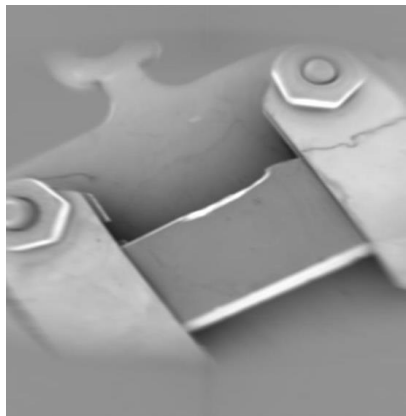


Figure I.13 : Image électronique d'un échantillon de silicium (100) maintenu entre les pattes de fixation de son support en molybdène.

Ce dispositif d'imagerie s'est montré très utile pour révéler, par contraste, des inhomogénéités de surface à l'échelle macroscopique (résidu de dépôt, traces de décapage). Couplé à la technique AES, son utilisation a aussi permis, dans certains cas, la mise en évidence d'inhomogénéités de composition chimique entre différentes zones d'une même surface.

II.1.2. La chambre d'analyse

Equipée d'une pompe ionique indépendante et d'un second sublimateur de titane, cette chambre est spécialement dédiée à la caractérisation cristallographique et topographique des oxydes ultra-minces élaborés dans la chambre de préparation. Les conditions d'ultra-vide (gamme 10^{-10} Torr) présentes dans cette enceinte vont permettre l'analyse d'échantillons hautement réactifs aux contaminants extérieurs et la conservation « longue durée » de structures de surface thermodynamiquement instables dans le temps, à l'image de la reconstruction (2×1) du silicium (100) présentée ci-après.

La chambre d'analyse regroupe un diffractomètre d'électrons lents Omicron Spectra LEED et une canne de transfert munie d'un dispositif chauffant semblable à celui présent dans la chambre d'élaboration. L'association de ces deux éléments permet alors l'analyse cristallographique des oxydes formés, mais aussi l'étude des effets de cristallisation activés thermiquement. Cette association s'est aussi révélée très utile pour suivre, en dynamique, l'aboutissement des procédures de reconstruction de surface qui ont été menées dans le cadre de ce travail.

Cette chambre est enfin munie d'un microscope/spectroscopie à effet tunnel et température variable VT-STM XA Omicron (Figure I.14). Ce dernier donne accès à des informations topographiques et de densité électronique d'états des échantillons, depuis l'ambiante jusqu'à 400°C .

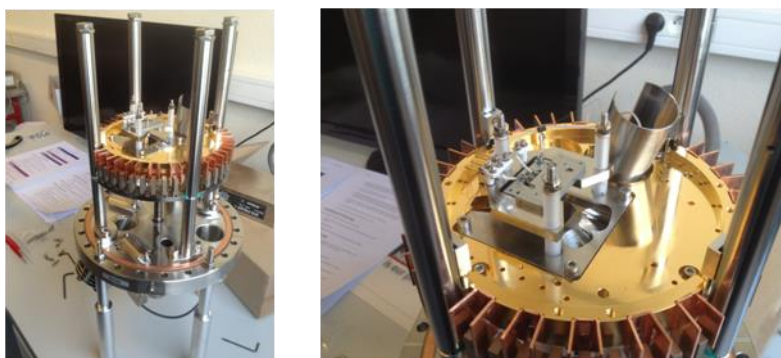


Figure I.14 : Photographies du scanner du VT-STM prises avant son intégration à la chambre d'analyse.

Equipement clef de cette étude, le STM va permettre de venir « sonder » les caractéristiques topographiques des surfaces étudiées jusqu'à l'échelle atomique. En outre, il s'est montré capital pour révéler certains mécanismes fins mis en jeu pendant la croissance et non visibles par les autres outils d'analyse.

Le caractère complexe du mode de croissance du magnésium sur silicium en est un bon exemple. Comme nous le verrons par la suite, l'information « moyennée » obtenue par la courbe de croissance AES et les informations obtenues par LEED ne pouvaient pas rendre compte, à elles seules, des mécanismes établis en surface et à l'interface.

II.2. Méthodologie d'élaboration de l'oxyde et procédures

L'approche méthodologique présentée ci-après va permettre d'illustrer les protocoles expérimentaux qui ont été suivis pour élaborer les couches ultra-minces d'oxydes de magnésium.

II.2.1. Préparation du substrat

Dans le cadre de ce travail, nous avons retenu deux types de substrats monocristallins : échantillon d'argent orienté (111) et échantillon de silicium orienté (100).

Le monocristal d'argent (111) de pureté 5N se présente sous forme d'un disque de 6 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur. Il est poli avec une désorientation de $0,1^\circ$. La densité atomique exprimée par unité de surface pour une surface d'Ag(111) idéale est de 1.5×10^{15} atomes/cm² [100].

Les échantillons de silicium (100) ont été clivés à partir de wafers commerciaux de Si(100) monocristallin. D'une résistivité de 6 ohm.cm et faiblement dopés p, ils se présentent sous forme de rectangles d'environ 10 mm de longueur et 4 mm de large. La densité atomique exprimée par unité de surface pour une surface de Si(100) idéale est de 6.8×10^{14} atomes/cm² [101].

En amont des étapes ALDO de croissance et d'oxydation de la monocouche métallique [voir procédure détaillée en introduction générale], la préparation préalable de la surface du substrat destinée à accueillir l'oxyde final est déterminante. En effet, pour réaliser une étude dans les meilleures conditions, la surface du substrat de départ se doit d'être parfaitement définie, chimiquement pure et très ordonnée à l'échelle atomique.

Protocole utilisé :

Pour préparer la surface d'Ag(111), des cycles répétés de décapage à l'argon ont été réalisés sous l'action d'un canon à ions, par ionisation d'un gaz d'argon introduit de façon contrôlée dans la chambre d'élaboration à la pression de 5×10^{-5} Torr. Un recuit à 400°C a été effectué de manière systématique entre deux cycles successifs, afin de recristalliser la surface. Cette procédure s'est terminée par une analyse combinée AES/LEED destinée à vérifier la pureté chimique et la cristallinité.

Pour préparer les échantillons de silicium (100) dont le point de fusion se situe vers 1400°C , ceux-ci ont été soumis à un traitement thermique spécifique visant à obtenir une reconstruction étendue Si(100)-(2x1) en surface. Outre le nettoyage, cette reconstruction a permis de débiter l'étude de la croissance sur une surface de départ connue et bien définie.

La reconstruction (2x1) du silicium (100) [102] repose sur la formation de liaisons covalentes entre atomes adjacents du plan de surface. Elle conduit à l'obtention de paires d'atomes appelées dimères (Figure I.15-b) qui s'organisent en lignes parallèles le long de la surface et forment des domaines étendus.

Cette surface reconstruite est dite « bidomaines ». Elle se compose de terrasses dont les lignes de dimères sont orientées alternativement parallèles ou perpendiculaires aux bords de marches et entraînent de ce fait une désorientation à 90° des domaines les uns par rapport aux autres [102] [103]. L'information de surface obtenue en LEED correspond ainsi à une combinaison de signatures cristallines Si(100)-(2x1) et Si(100)-(1x2).

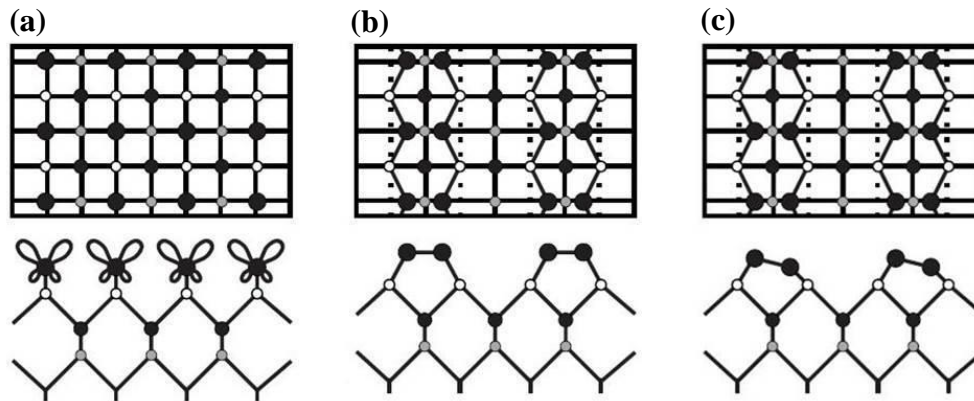


Figure I.15 : Représentation schématique vue de dessus (en haut) / côté (en bas) de la surface de silicium (100). a) surface initiale non reconstruite. b) surface reconstruite (2x1) avec dimères symétriques. c) surface reconstruite p(2x2) avec dimères asymétriques.

En l'absence de premiers voisins dans le plan de surface, les atomes de la face (100) non relaxée du silicium présentent deux liaisons insaturées hybridées sp_3 (Figure I.15-a). Le système va, dans ce cas, transiter vers un état reconstruit visant à minimiser son énergie. Au prix de déplacements importants à la surface (environ 0.75 Å), les atomes de silicium adjacents vont se rapprocher par paires pour venir former une double liaison dans le plan des dimères [104].

A température ambiante, ces dimères apparaissent symétriques par rapport au plan de surface et témoignent alors d'une reconstruction (2x1), comme illustré sur la Figure I.15-b. Cette symétrie observée expérimentalement par STM n'est pourtant qu'apparente ; elle résulte en fait de positions moyennées des atomes. Par des mouvements indétectables à température ambiante car très rapides, l'agitation thermique permet en effet aux dimères d'osciller rapidement entre deux positions asymétriques énergétiquement plus stables (phénomène de « *flipflop* ») [105]. Dans certaines conditions particulières cependant, les dimères peuvent être maintenus dans leur position dite asymétrique. A l'image de la reconstruction p(2x2) présentée Figure I.15-c, ce phénomène appelé « *buckling* » sera discuté dans la suite.

Expérimentalement, la procédure d'obtention d'une reconstruction (2x1) à grande échelle repose sur un traitement thermique spécifique. Réalisé à haute température, celui-ci doit permettre la suppression de l'oxyde natif, tout en conférant aux atomes de silicium une mobilité importante au voisinage de la surface.

Après dégazage d'une nuit à 700°C pour désorber les contaminants de surface (et confirmation de la pureté chimique par AES), les échantillons de Si(100) ont été chauffés brièvement à 1100°C pendant 15 secondes, puis refroidis directement jusqu'à 900°C. S'en est alors suivi une redescende lente en température jusqu'à 600°C, à raison d'environ 30°C par minute.

Des cycles successifs de cette procédure ont été répétés jusqu'à obtention d'un cliché LEED (2x1) caractéristique d'une surface idéalement reconstruite, avec des taches de diffraction intenses et bien définies. La qualité de cette reconstruction a ensuite été contrôlée finement en topographie STM, par observation de terrasses étendues composées de dimères structurés à grande échelle.

Dans le cadre de notre étude, il est apparu que l'obtention d'un cliché de diffraction satisfaisant n'était pas nécessairement synonyme d'une surface bien reconstruite à l'échelle atomique. En particulier, la procédure de reconstruction (2x1) a nécessité la conservation d'excellentes conditions de vide durant toute la procédure (gamme 10^{-10} Torr y compris à haute température) pour être réalisée de manière efficace.

II.2.2. Dépôt de la monocouche métallique

Une fois établies pureté chimique et qualité de la surface du substrat initial, il s'agit maintenant d'y déposer une monocouche de l'élément métallique (première étape de la croissance par ALDO). La difficulté va résider ici dans la détermination des conditions expérimentales permettant le dépôt de cet élément, mais aussi et surtout dans la calibration de la quantité.

Il est donc nécessaire de déterminer, au préalable, le mode de croissance [voir Chapitre I paragraphe I.1.3-b] adopté par l'élément métallique sur le substrat. Pour se faire, on réalise par AES une courbe de croissance.

Le protocole consiste alors à placer l'échantillon successivement devant l'évaporateur pendant un temps constant (quelques secondes) puis devant le spectromètre d'électrons Auger pour enregistrer l'intensité pic à pic des signaux Auger du substrat et de l'adsorbat en fonction du temps de dépôt de l'élément (à température de cellule fixe). La répétition d'un grand nombre de cycles de cette procédure conduit à établir les courbes caractéristiques de la cinétique de croissance de l'adsorbat. Ces courbes permettent alors d'identifier précisément le temps d'exposition ainsi que le rapport d'intensités pic à pic $I_{\text{substrat}} / I_{\text{adsorbat}}$ correspondant au dépôt d'une monocouche en surface [voir Figure I.3].

Cette calibration de la quantité déposée va s'accompagner d'une investigation STM systématique de la topographie observée à différents taux de couverture, et ce dès les premiers stades d'adsorption. Comme nous le verrons par la suite, le recours à l'analyse STM s'est révélé déterminant pour l'élaboration de l'oxyde, depuis l'analyse initiale de la topographie de surface du substrat jusqu'au contrôle de la quantité de matière déposée, en passant par l'identification de mécanismes fins mis en jeu au cours de la croissance.

Protocole utilisé :

Concernant le dépôt du magnésium sur substrats silicium et argent, les transitions Auger Mg(LVV) à 45eV, Si(LMM) à 92eV et Ag(MNN) à 351eV ont été suivies pour réaliser les courbes de croissance. Le protocole qui a été utilisé est détaillé ci-après.

La monocouche de magnésium a été déposée sur un substrat maintenu à température proche de l'ambiante (inférieure à 40°C), par sublimation d'une cible de magnésium portée à 245°C. Cette température s'est révélée adéquate pour « craquer » l'oxyde natif et déposer l'élément sous sa forme métallique, tout en autorisant une vitesse de dépôt suffisamment lente pour être facilement contrôlée.

Dû à des densités de sites d'adsorption et coefficients de collage différents, les temps de dépôt d'une monocouche de magnésium en surface (pour une température de cellule maintenue constante) ont varié en fonction de la nature du substrat utilisé. Les rapports d'intensité correspondant à la complétion de cette monocouche seront détaillés pour chacune des deux systèmes (silicium et argent) dans la suite de cette étude. La pression enregistrée dans l'enceinte d'élaboration en cours d'expérience avoisinait les 8×10^{-10} Torr. Un contrôle systématique de la chimie de surface a été réalisé par AES après chaque dépôt.

II.2.3. Oxydation de la monocouche déposée

L'étape suivante consiste maintenant à réaliser, à température ambiante et sous faible pression d'oxygène, une oxydation totale de la monocouche métallique préalablement déposée.

Pour ce faire, il faut tout d'abord déterminer la quantité d'oxygène nécessaire pour saturer le plan métallique de surface. En pratique, la démarche consiste à soumettre l'échantillon à une faible pression d'oxygène moléculaire (de l'ordre de 10^{-8} Torr), tout en enregistrant de manière dynamique l'évolution des signatures Auger du substrat et de l'adsorbat.

Comme nous le verrons par la suite, l'oxydation de l'élément métallique présent en surface va se traduire par un décalage progressif en énergie de sa signature Auger vers les basses énergies. L'observation d'une transition totale du pic de l'élément depuis sa valeur métallique jusqu'à sa valeur oxydée renseignera alors sur la quantité d'oxygène nécessaire à l'oxydation complète de la quantité d'adsorbat disponible.

En fonction de la dose d'exposition à l'oxygène, l'évolution des signaux Auger relatifs aux différentes espèces présentes à la surface va également permettre de réaliser des courbes AES caractéristiques de leur cinétique d'oxydation. Plus particulièrement, nous verrons dans la suite que la dynamique d'évolution de ces différentes courbes va permettre la mise en évidence de certains mécanismes complexes d'interdiffusion des espèces.

Protocole utilisé :

Concernant l'oxydation de la monocouche de magnésium déposée sur substrats silicium et argent, le protocole expérimental qui a été suivi est donné ci-après.

Après arrêt des cellules d'évaporation, une pression contrôlée de 10^{-8} Torr d'oxygène moléculaire a été introduite pendant plusieurs dizaines de minutes dans la chambre de préparation. Dans un même temps, un suivi dynamique des variations des signaux Auger du magnésium, de l'oxygène et du substrat (silicium ou argent) a été réalisé par spectroscopie AES. En fonction de la nature du substrat considéré, des quantités différentes d'oxygène se sont avérées nécessaires pour réaliser une oxydation totale de la monocouche de magnésium présente en surface. Ces quantités seront détaillées précisément dans la suite de cette étude. A l'issue de l'oxydation et après pompage de l'oxygène résiduel de l'enceinte, un dernier spectre Auger a finalement été enregistré afin d'être utilisé comme configuration de référence.

Une fois achevée l'oxydation complète de la monocouche de magnésium déposée en surface, les oxydes ultra-minces ainsi obtenus ont enfin été recuits pendant 15-20 minutes à 450°C au sein de l'environnement ultra-vide de la chambre d'analyse, en vue de poursuivre *in-situ* leur analyse par LEED et STM.

Dans la suite de ce travail, la dose d'exposition à l'oxygène moléculaire sera désormais exprimée en Langmuirs. Cette unité correspond à l'exposition d'une surface à 10^{-6} Torr de pression d'un gaz pendant une seconde.

La notion de monocouche sera elle employée en référence à la quantité de matière nécessaire à l'obtention d'une densité d'atomes d'adsorbat par unité de surface égale à celle du substrat.

Chapitre II. Formation d'oxyde ultra-mince de magnésium sur silicium (100)

I. Etude de la croissance du métal: Mg / Si(100)-2x1

I.1. Mode de croissance à température ambiante

I.1.1. Cinétique de croissance AES

Par spectroscopie d'électrons Auger, un suivi dynamique de l'évolution des intensités pic-à-pic du magnésium et du silicium a été réalisé en fonction du temps de dépôt. Cette procédure a conduit à l'établissement de courbes caractéristiques du mode de croissance adopté par le magnésium sur le substrat de silicium à température ambiante (Figure II.1).

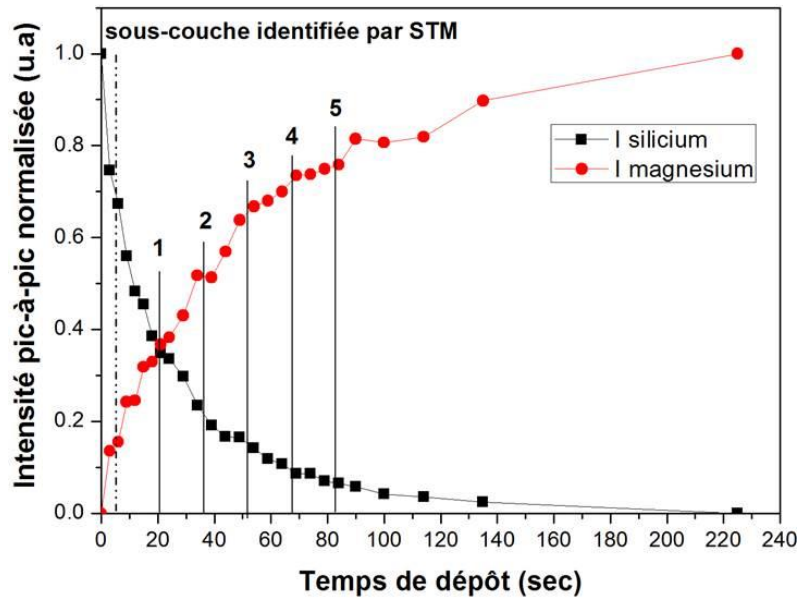


Figure II.1 : Evolution des intensités pic-à-pic normalisées du magnésium à 45eV et du silicium à 92eV en fonction du temps de dépôt. Les traits pleins numérotés correspondent aux cassures successives observées. Le trait pointillé anticipe la formation d'une sous-couche après 5 secondes de dépôt révélée ultérieurement par une analyse STM complémentaire [106].

Les courbes obtenues Figure II.1 affichent des variations exponentielles d'intensité avec le temps de dépôt, qui seront confirmées dans la suite par analyse de la Figure II.2. L'augmentation progressive du signal de l'adsorbat s'accompagne ici d'une diminution quasi symétrique du signal du substrat, jusqu'à ce que des valeurs normalisées proches de 1 pour le magnésium et de 0 pour le silicium soient atteintes.

D'autre part, on observe sur les profils relatifs aux deux éléments la présence de cassures discrètes successives (qui apparaissent davantage visibles sur le magnésium). A

partir du trait pointillé reporté sur l'image après 5 secondes de dépôt de Mg, ces cassures délimitées par des traits pleins numérotés surviennent à intervalles de temps réguliers.

Par anticipation sur l'un des résultats importants de la croissance qui sera présenté dans la suite, nous avons d'ores et déjà choisi de reporter sur cette courbe la formation préliminaire d'une sous-couche limitée à 5 secondes de dépôt de magnésium sur la surface (ligne pointillée de la Figure II.1).

Bien qu'indétectable à l'échelle du suivi Auger présenté à ce stade, l'existence de cette sous-couche sera révélée par la suite à l'issue d'une étude STM beaucoup plus locale de la croissance. Attribuée à la formation d'une couche ultra-mince de siliciure, elle illustre parfaitement la complémentarité des différents outils d'analyse qui ont été employés dans le cadre de ce travail de thèse.

a) Détermination du mode général de croissance

Les profils Auger obtenus permettent de remonter au mode de croissance adopté par l'élément magnésium [107].

On s'intéresse ici plus particulièrement à la cinétique d'atténuation du substrat. A ce titre, une représentation logarithmique du signal Auger Si_(92eV) est donnée Figure II.2. La décroissance quasi-linéaire qui y est observée indique une atténuation exponentielle de l'intensité du silicium avec le temps de dépôt. Ce caractère exponentiel met en évidence un mécanisme Frank van der Merwe [74] de croissance « couche par couche » du magnésium sur le substrat, à température ambiante.

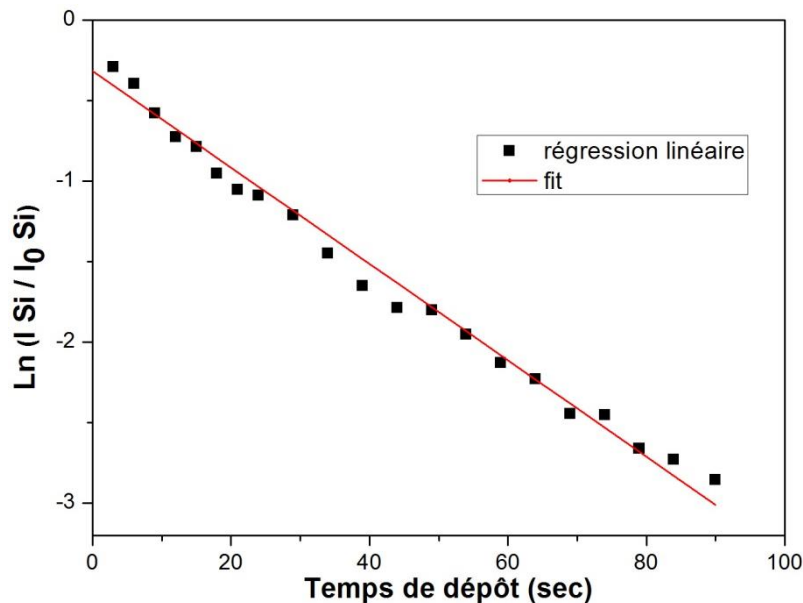


Figure II.2 : Représentation logarithmique de l'évolution de l'intensité Auger normalisée du silicium à 92eV en fonction de temps de dépôt. La courbe de tendance montre une décroissance quasi-linéaire avec la quantité déposée [106].

Expérimentalement, la signature cinétique de ce mode de croissance correspond à une succession de portions de droites contenues au sein d'une enveloppe exponentielle [voir Chapitre I, paragraphe I.1.3-b]. D'autre part, chacune des cassures successives observées à intervalles de temps réguliers pourrait être attribuée, rappelons-le, à la complétion d'une nouvelle monocouche.

La première cassure observée Figure II.1 semblerait donc témoigner, sur le plan général, de la formation d'une première monocouche après 21 secondes de dépôt de magnésium sur la surface. Survenant à un rapport d'intensités normalisées $I_{\text{substrat}} / I_{\text{adsorbat}}$ égal à 1, celle-ci s'accompagnerait d'autre part d'une atténuation totale de 64 % du signal de silicium.

Comme en témoignent les positions relatives des différentes cassures observées sur la courbe, la quantité de matière nécessaire à la complétion de cette première monocouche apparaît pourtant sensiblement plus importante que celle nécessaire à la complétion des monocouches suivantes survenant, elles, à intervalles de temps réguliers.

Ce comportement apparaît ici comme le témoin d'un mode plus complexe de croissance du magnésium sur le silicium dans les tous premiers stades, en amont de la complétion de la première monocouche. Dans la suite, les études complémentaires qui ont été réalisées permettront d'identifier clairement ce mécanisme à l'origine du décalage observé. Au-delà de la première monocouche par ailleurs, les temps d'exposition nécessaires à la complétion des monocouches successives demeurent constants, témoignant de l'établissement d'un mode de croissance couche par couche plus conventionnel.

Les études de la littérature reportant la croissance du Mg sur Si(100) pour des gammes de dépôt similaires à celle présentée sur la courbe de croissance de la Figure II.1 (soit étendues jusqu'à 10 monocouches environ) sont apparues uniquement supportées par des mesures de spectroscopie et de diffraction.

Bien qu'un mode de croissance couche par couche de magnésium ait été proposé dans le cadre d'une étude XPS [108], les investigations AES et LEED menés par Kawashima *et al.* [101] ont, elles, conduit au report d'un mode Stranski-Krastanov de croissance à température ambiante [voir Chapitre I, paragraphe I.1.3-b].

En exploitant les informations complémentaires de structuration du dépôt jusqu'à l'échelle atomique qui ont été obtenues grâce au STM et qui seront développées dans la suite, nous avons pourtant pu confirmer l'établissement d'une croissance Frank van der Merwe du magnésium déposé sur Si(100) à température ambiante.

En outre, la température du substrat semble jouer un rôle prépondérant dans le cadre de cette croissance spécifique, pour laquelle le coefficient de collage du magnésium sur la surface de silicium décroît brutalement avec l'élévation de température. Dès 200°C en effet, une tendance au démouillage des atomes de Mg accompagnée de la formation d'agrégats en surface a notamment été observée [109].

Dans ces conditions, une température sous-estimée du substrat pendant le dépôt constituerait une origine probable du mode de croissance Stranski-Krastanov que reportent Kawashima *et al.*.

Le spectre Auger correspondant à l'obtention du rapport d'intensités observé à la première cassure de la courbe de croissance est présenté sur la Figure II.3. Il témoigne de la formation d'une monocouche de grande pureté chimique, sans contamination de surface de type carbone ou oxygène.

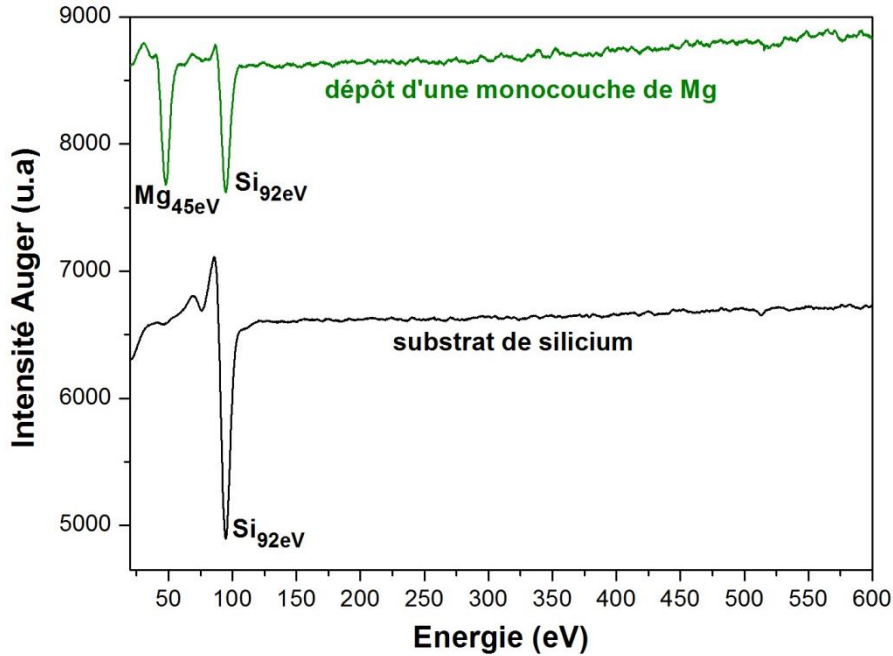


Figure II.3 : Spectres Auger enregistrés à courant d'émission constant i) sur le substrat de silicium nu et ii) suite au dépôt d'une monocouche de magnésium à la surface.

b) Estimation de l'épaisseur à la monocouche

Sur la base idéale d'un dépôt bidimensionnel supposé parfaitement homogène en composition chimique et en épaisseur, il existe une équation d'atténuation Auger capable d'estimer l'épaisseur de couche d'adsorbat déposée dans le cadre d'une croissance couche par couche [110]. Pour une épaisseur d'adsorbat d donnée, l'intensité $I^S(d)$ du substrat exponentiellement atténuée suite au dépôt de la couche peut être exprimée par rapport à une valeur I_0^S de référence (intensité du substrat avant dépôt) à partir de la relation suivante :

$$I^S(d) = I_0^S \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{e^-} \cos(\theta)}\right) \quad (\text{II-1})$$

avec $\cos(\theta)$ le facteur géométrique du spectromètre Auger qui tient compte de l'angle d'acceptance $\theta = 42.1^\circ$ du CMA avec lequel les électrons sont collectés par rapport à la normale à l'échantillon. λ_{e^-} représente le libre parcours moyen inélastique des électrons Auger du substrat qui traversent la couche d'adsorbat d'épaisseur d , à l'énergie de transition Auger considérée.

Ce libre parcours moyen peut être estimé, pour des énergies E supérieures à 40eV, à partir de la relation empirique suivante [111]:

$$\lambda_{e^-} \cong \frac{\sqrt{E}}{2} \quad (\text{II-2})$$

Une énergie $E = 92\text{eV}$ ayant été considérée pour le silicium, on obtient une estimation du libre parcours moyen $\lambda_{e^-} \cong 4.8 \text{ \AA}$ consistante avec les valeurs reportées dans la littérature [112].

A partir de l'équation (II-1), l'atténuation de 64% observée pour le silicium au niveau de la première cassure de la Figure II.1 correspondrait donc à un dépôt de magnésium d'épaisseur totale $d_1 = 3.6 \text{ \AA}$ sur la surface après 21 secondes d'exposition.

Sensiblement supérieure à la hauteur de marche monoatomique de 2.6 \AA reportée pour la face (100) du magnésium cristallin dans la littérature [113], cette estimation Auger de l'épaisseur soutiendrait donc l'hypothèse d'établissement d'un mécanisme particulier de croissance menant à la formation de la première monocouche bidimensionnelle de magnésium sur la surface.

Les épaisseurs obtenues pour la deuxième monocouche $d_2 = 1.9 \text{ \AA}$ (soit $5.5 - 3.6 \text{ \AA}$) et la troisième $d_3 = 1.8 \text{ \AA}$ (soit $7.3 - 5.5 \text{ \AA}$) indiqueraient ensuite la transition vers une croissance couche par couche « conventionnelle », en bon accord avec les espacements réguliers observés à partir de la deuxième cassure sur la Figure II.1.

A l'échelle largement moyennée d'observation Auger de la surface, la croissance du magnésium semble donc s'établir selon un schéma Frank van der Merwe de croissance sur la surface.

Pour autant, les atténuations AES indiqueraient déjà l'intervention d'un mécanisme plus complexe lors de la formation de la première monocouche, celle-ci nécessitant pour être complétée un apport plus important de magnésium que les monocouches suivantes.

Dans la suite, la microscopie à effet tunnel permettra d'étudier finement ce mécanisme. Cette technique révélera qu'une interaction établie dans les tous premiers stades de la croissance entre le magnésium et le silicium va conduire à la formation préliminaire d'une sous-couche de siliciure servant de support à la croissance couche par couche des plans atomiques de magnésium successifs.

I.1.2. Suivi LEED : influence de la quantité déposée

La croissance du magnésium a ensuite été suivie par LEED, dans le but de révéler la structuration adoptée par le métal sur la surface, ainsi que l'influence de la quantité déposée sur le cliché obtenu.

Le cliché de diffraction initial (Figure II.4) témoigne d'une reconstruction (2x1) du silicium (100) étendue à l'échelle d'observation LEED, avec un fond continu de faible intensité et des taches de diffraction étroites et bien définies. En particulier, certaines de ces taches de diffraction peuvent être attribuées à l'un ou l'autre des domaines cristallins reconstruits (2x1) et (1x2) qui coexistent à la surface [voir Chapitre I paragraphe II.3.1].

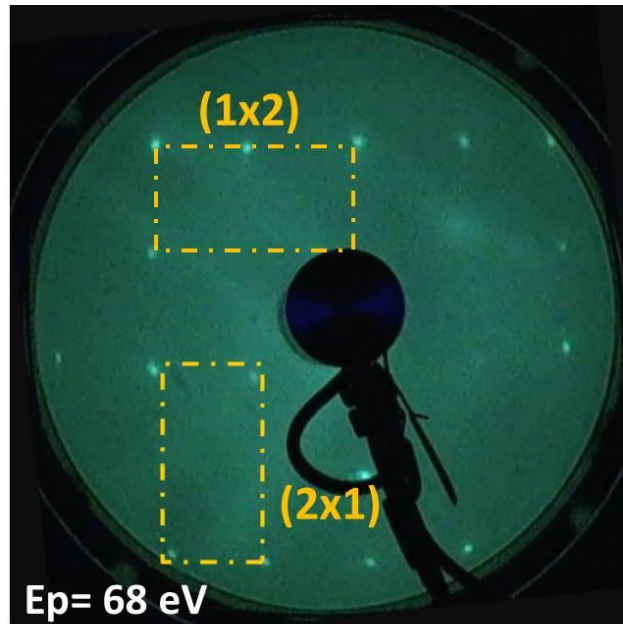


Figure II.4 : Cliché LEED enregistré à 68 eV de la surface initiale de silicium (100) bidomaine reconstruite (2x1). On y observe clairement la coexistence de domaines cristallins (2x1) et (1x2) caractéristiques de cette reconstruction.

Lors du dépôt progressif de magnésium en surface à température ambiante, une dégradation progressive de cette signature LEED caractéristique du substrat de silicium a été observée. Pour de faibles quantités déposées, cette dégradation s'est manifestée par une augmentation du fond continu accompagnée d'un élargissement notable des taches de diffraction. Devenant de plus en plus diffuses, un écrantage total de ces taches de diffraction a été reporté dès 5 secondes de dépôt de magnésium, soit environ 0.25 monocouche d'après la calibration Auger de la courbe de croissance obtenue [voir Figure II.1].

A partir de cette quantité limite, la signature cristalline Si(100)-(2x1) caractéristique de la reconstruction de surface du substrat n'a plus été détectée, demeurant invisible jusqu'à haute énergie de LEED employées (soit environ 140-160 eV). L'adsorption d'une faible quantité de magnésium semblerait donc suffisante pour perturber, sur une profondeur d'au moins 2-3 plans atomiques, l'ordre à grande distance initialement établi à la surface orientée (100) du silicium. Par interdiffusion des atomes de Mg et Si à l'interface, la formation d'un alliage de surface amorphe à température ambiante pourrait expliquer ce phénomène.

Pour des épaisseurs déposées plus importantes situées dans le régime de croissance de la première monocouche [voir Figure II.1], l'absence de cliché de diffraction à basse énergie (extrême surface sondée) a également fait état d'une structuration amorphe du dépôt de magnésium en surface.

En bon accord avec nos observations, plusieurs études ont déjà reporté la disparition progressive de la signature cristalline Si(100)-2x1 en LEED, sous l'effet de la quantité de magnésium déposée à température ambiante [101] [108] [114]. Bien que reposant sur des calibrations différentes de la quantité de matière déposée à la monocouche, ces études s'accordent sur l'obtention d'un dépôt amorphe de magnésium écrantant totalement le cliché de diffraction du substrat dès les faibles épaisseurs (inférieures à 5 Å).

Précédant l'établissement d'un dépôt amorphe à la surface du substrat, Kawashima *et al.* [101] sont les seuls à reporter l'observation préalable d'une structuration (1x1) du magnésium à température ambiante, pour les faibles épaisseurs déposées (entre 1.2 Å et 5 Å).

Par suivi LEED de la désorption en température d'un film ultra-mince de magnésium (10 Å), ces auteurs mentionnent aussi l'apparition de structures cristallines à haute température (à partir de 200°C). En fonction de la quantité de matière restante en surface, ils ont révélé une cristallisation du dépôt, avec des signatures LEED (2x3) (1/3 et 1/6 monocouche) et (2x2) (1/4 monocouche) correspondant à des fractions de monocouche.

Dans le cadre de notre étude à température ambiante, aucune structuration particulière du dépôt n'a cependant été observée en LEED après disparition de la signature cristalline du substrat.

I.2. Investigation STM du taux de couverture

Sur la base de la calibration AES du dépôt réalisée en amont, la cinétique de croissance du magnésium sur le substrat Si(100)-(2x1) a ensuite été mise en évidence par microscopie à effet tunnel. Nous avons étudié la topographie de la surface depuis les tous premiers stades d'adsorption de Mg jusqu'à 3 ML déposées. Dans la suite, ces quantités de matières seront exprimées en termes de (ou fractions de) monocouches, sur la base des différentes cassures observées au niveau de la courbe Auger caractéristique de la croissance [voir Figure II.1].

Concernant le régime particulier de croissance de la première monocouche (délimité par la première cassure de la courbe AES), rappelons que la formation préliminaire d'une sous-couche a déjà été anticipée [voir Chapitre II paragraphe I.1.1]. L'étude beaucoup plus locale de topographie STM présentée ici permettra notamment d'en confirmer l'existence.

Une image STM de la surface initiale de silicium reconstruite (2x1) est présentée sur la Figure II.5-a. Elle constitue le point de départ de cette étude.

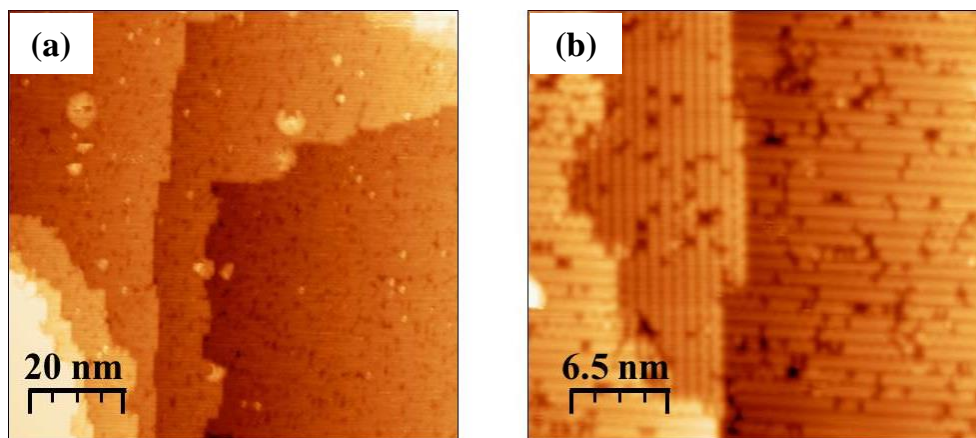


Figure II.5 : Topographie STM en états vides de la surface reconstruite de Si(100)-2x1 propre ($I_t=300\text{pA}$; $V=-1.9\text{V}$). a) image $100 \times 100\text{nm}^2$. b) zoom $30 \times 30\text{nm}^2$ [106].

Sur la Figure II.5-a, la surface de départ du silicium se compose de terrasses atomiques étendues et recouvertes par endroits de petits clusters nanométriques. Raisonnablement issus d'une contamination résiduelle dans l'enceinte, ces clusters ont affiché une mobilité importante à la surface sous l'effet des mouvements de la pointe STM et se sont révélés en concentration suffisamment faible pour pouvoir être négligés dans les zones d'intérêt.

La Figure II.5-b présente la topographie STM d'une zone réduite de cette surface. On observe ici clairement que les terrasses de silicium sont constituées de lignes de dimères caractéristiques d'une reconstruction $\text{Si}(100)\text{-}2\times 1$. Ces lignes de dimères sont orientées alternativement parallèles ou perpendiculaires aux bords de marches, d'une marche à l'autre. Les bords de marches apparaissent abrupts avec une géométrie plutôt rectiligne. On observe enfin une concentration notable de défauts à la surface qui semblent correspondre à des lacunes de reconstruction. Ces défauts induisent localement des discontinuités dans les lignes de dimères de silicium formées.

I.2.1. Analyse topographique des premiers stades de croissance

Afin d'explorer les mécanismes mis en jeu aux prémices de la croissance du magnésium sur la surface, une analyse topographique STM a été réalisée à faible taux de couverture.

La Figure II.6-a présente la topographie STM qui a été obtenue après dépôt à l'ambiance d'environ 0.1 monocouche de magnésium sur la surface reconstruite $\text{Si}(100)\text{-}2\times 1$ (soit à l'issue de 2 secondes de dépôt de Mg environ).

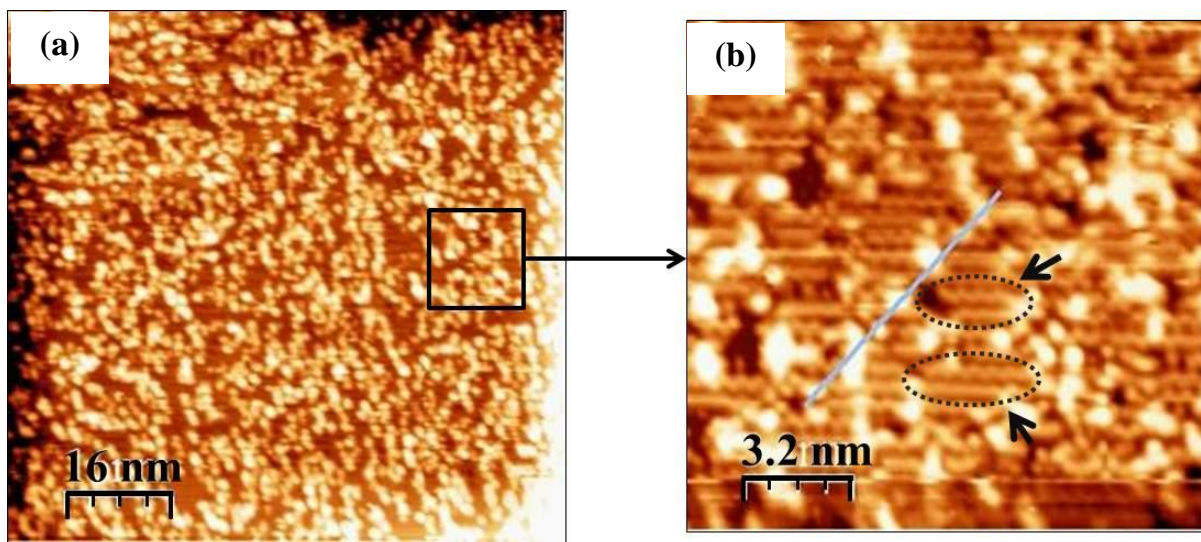


Figure II.6 : *Topographie STM en états vides de la surface après dépôt de 0.1 monocouche de Mg ($I_t=400\text{pA}$; $V=-2\text{V}$). a) image $80 \times 80\text{nm}^2$. b) zoom $15 \times 15\text{nm}$. Les zones pointées par des flèches présentent des dimères « bucklés » de silicium. Le trait bleu correspond au profil de hauteur donné Figure II.7 [106].*

La figure II.6-b correspond à une échelle d'observation plus réduite permettant d'accéder au plus près de la structuration atomique de notre surface. La ligne bleue correspond à une mesure de profil de hauteur $z(x)$ présenté sur la Figure II.7

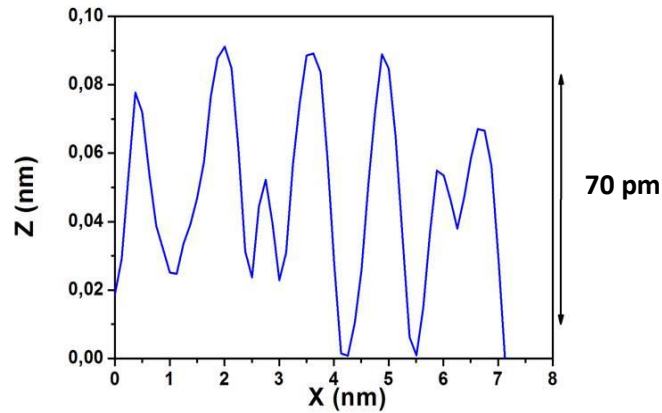


Figure II.7 : Profil de hauteur z des signatures de magnésium adsorbées en surface en fonction de leur position x le long de la ligne tracée Figure II.6-b.

Dans les premiers stades de la croissance observés Figure II.6-b, les atomes de magnésium adsorbés sur le silicium apparaissent sous la forme de signatures brillantes disséminées le long de la surface. Ces signatures subnanométriques présentent une hauteur moyenne d'environ 70 pm (Figure II.7) et s'organisent préférentiellement en chaînes constituées d'un petit nombre d'unités.

Au voisinage du magnésium adsorbé, on observe d'autre part un phénomène localisé de *buckling* (ondulations) des dimères de silicium constitutifs de la surface [115]. Sur la Figure II.6-b, ces ondulations se manifestent par des oscillations locales des lignes de dimères [116] qui adoptent alors une structuration en lignes coudées, par comparaison avec leur morphologie initiale [voir Figure II.5-b]. Conformément à la représentation schématique donnée en amont [voir Figure I.15-c], ce phénomène pourrait s'expliquer par une stabilisation de dimères dans leur configuration asymétrique énergétiquement plus stables [voir Chapitre I paragraphe II.3.1]. On observerait dans ce cas un déplacement des atomes de silicium depuis leur position symétrique au sein du dimère, avec un transfert de charges de l'atome bas vers l'atome haut.

Chaque dimère symétrique possède initialement deux niveaux dégénérés peuplés à moitié, à raison d'une liaison pendante hybridée sp_3 par atome de silicium [voir Figure I.15-b]. Pour atteindre un état d'hybridation sp_2 moins énergétique, un des atomes du dimère tend à planariser ses trois liaisons en s'enfonçant dans la surface. Par transfert de charge, il laisse alors son orbitale p_z vacante, tandis que l'autre atome de silicium remonte et trouve sa liaison pendante hybridée sp_3 complètement saturée (à deux électrons) [117]. Le dimère deviendrait donc asymétrique par rapport au plan de surface, expliquant du même coup les ondulations observées sur la Figure II.6-b.

Développée à grande échelle, cette asymétrie induirait une composante d'énergie électrostatique en surface. Pour être minimisée, une alternance des dimères asymétriques inclinés successivement dans un sens ou dans l'autre serait susceptible de se mettre en place le long des lignes formées, résultant en une possible reconstruction de la surface de silicium en « phase » Si(100)-p(2x2), ou en « antiphase » Si(100)-c(4x2) [105] [voir Figure I.15-c]. Concernant la nature du *buckling* observé dans notre cas, la résolution de l'image STM obtenue Figure II.6-b ne permet cependant pas de trancher en faveur de l'une ou l'autre de ces reconstructions.

La stabilisation autonome de ces dimères de silicium dans leur configuration asymétrique a généralement été observée à basse température, soit dans des conditions de très faible agitation thermique [118].

De ce fait, l'observation reportée ici d'un phénomène de *buckling* de la surface directement lié à un effet du dépôt à température ambiante pourrait s'apparenter, dans notre cas, à une réaction du substrat aux contraintes de surface induites par le magnésium adsorbé [114]. Si les outils d'analyse employés n'ont pas permis de formuler d'hypothèse quant à la nature précise de ces contraintes en surface, on peut toutefois supposer que celles-ci augmentent localement la barrière de potentiel au voisinage des dimères *bucklés*. Ces derniers ne disposeraient donc plus de l'énergie d'activation suffisante à température ambiante pour se maintenir, par oscillations rapides entre leurs positions asymétriques, dans un état symétrique d'observation STM [voir Chapitre I, paragraphe II.3.1].

Dans le cadre d'une étude limitée aux premiers stades de la croissance du magnésium sur Si(100)-(2x1) à température ambiante, l'observation STM de dimères *bucklés* a également été mentionnée par Hutchison *et al.* [114].

Pour des quantités inférieures à 0.2 monocouche (calibrées par balance à quartz), les auteurs ont notamment reporté une organisation du dépôt sous forme de lignes orientées où coexistent différents types de signatures d'adsorbat comprenant un (type I), deux (type II) ou trois atomes (type III) de magnésium respectivement. En particulier, l'adsorption en surface des signatures de types III (d'une hauteur moyenne estimée entre 0.8 à 1.2 Å) a été présentée par ces auteurs comme l'unique phénomène susceptible d'induire un *buckling* local des dimères de silicium.

Par leurs dimensions similaires (Figure II.7) et leur impact indiscutable sur la formation de dimères asymétriques en surface (Figure II.6-b), notre report à faible couverture (rappelons 0.1 monocouche) de signatures de Mg sensiblement identiques aux types III évoqués par Hutchison *et al.* confirmerait donc de manière appréciable et via un outil différent (balance à quartz) la calibration AES du dépôt qui a été réalisée en amont [voir Chapitre II paragraphe I.1.1-a].

I.2.2. Evolution de la topographie avec la quantité déposée

Dans la continuité de l'étude STM menée aux premiers stades de la croissance, différentes quantités de magnésium allant de 0.25 à 3 monocouches ont été déposées puis analysées. L'évolution de la topographie de surface obtenue a alors permis d'affiner la compréhension des mécanismes mis en jeu durant la croissance.

a) 0.25 monocouche déposée : formation d'une sous-couche amorphe

La Figure II.8-a présente la topographie issue du dépôt de 0.25 monocouche de magnésium en surface (soit 5 secondes de dépôt). Il lui correspond le profil de hauteur tracé sur la Figure II.8-b, le long de la ligne bleue.

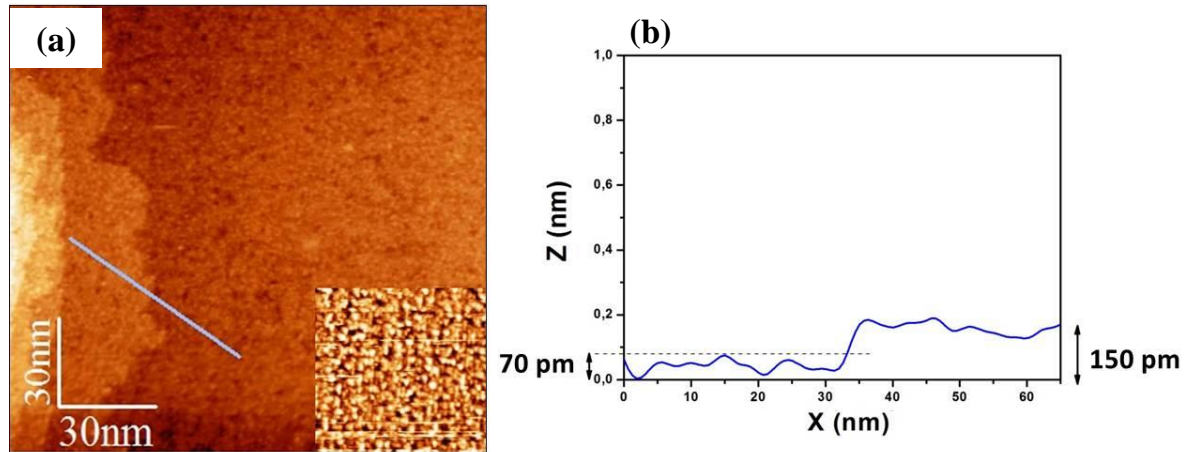


Figure II.8 : a) Image topographique STM en états vides de la surface $150 \times 150 \text{ nm}^2$ après dépôt de **0.25 monocouche** de Mg ($I_t=300 \text{ pA}$; $V=-2 \text{ V}$). L'image associée présente un zoom $25 \times 25 \text{ nm}^2$ de cette même surface. b) profil de hauteur $z(x)$ du dépôt présenté le long de la ligne bleue de l'image [106].

A la quantité de 0.25 monocouche de magnésium déposée sur le substrat, la Figure II.8-a témoigne d'une topographie de surface sensiblement différente de celle obtenue auparavant. En particulier, on remarque dans ce cas que les lignes de dimères de silicium observées à plus faible couverture [voir Figure II.6-a] ne sont dès lors plus visibles.

En s'appuyant sur l'observation de la partie zoomée de la Figure II.8-a, la topographie de surface caractérisée ici à plus petite échelle semblerait résulter de l'adsorption d'une densité importante de signatures d'adsorbat de Mg sur le substrat. Provoquant une très faible corrugation de la surface d'environ 70 pm sur chacune des terrasses (sur la base du profil de hauteur de la Figure II.8-b), ces signatures d'adsorbat pourraient donc sensiblement correspondre (par leur hauteur et leur morphologie globale observée sur l'image) aux structures subnanométriques de magnésium qui ont précédemment été identifiées dans les premiers stades de la croissance [voir Figures II.6-a et II.6-b].

L'augmentation du dépôt à 0.25 monocouche conduit ici à une saturation totale de la surface de silicium. A ce taux de couverture largement inférieur à celui calibré pour l'obtention de la première monocouche (5 secondes de dépôt de magnésium réalisées dans ce cas contre 21 secondes nécessaires pour atteindre la première cassure de la courbe AES de croissance [voir Figure II.1]), rappelons qu'une extinction totale de notre cliché LEED a été observée, traduisant ainsi le caractère désordonné de la sous-couche identifiée sur la Figure II.8-a.

Bien que la nature précise de cette sous-couche demeure pour l'instant inaccessible (l'outil XPS n'étant pas encore intégré au bâti expérimental), celle-ci présenterait cependant des caractéristiques topographiques spécifiques. En particulier, la faible corrugation homogène (70 pm) identifiée sur chaque terrasse de la Figure II.8-a témoignerait d'un état de surface largement désordonné à l'échelle atomique, en excellent accord avec nos observations LEED.

Associée à une modification notable des bords de marches par comparaison à la morphologie précédemment observée en surface du silicium nu [voir Figure II.5-a], cette topographie de sous-couche pourrait être annonciatrice de la formation en surface d'un alliage ultra-mince de magnésium et silicium amorphe. Rappelons d'ailleurs qu'une interdiffusion des espèces magnésium et silicium à l'interface a été proposée en amont comme origine possible de l'extinction totale de la signature de diffraction du substrat jusqu'aux hautes énergies de LEED [voir Chapitre II paragraphe I.1.2].

Dans le cadre d'une étude STM de la croissance du magnésium sur substrat Si(100)-(2x1), la formation d'un siliciure amorphe de magnésium en température a précédemment été reportée par Kubo *et al.* [109].

Pour des quantités de matière avoisinant la saturation de surface du silicium, une organisation du dépôt de magnésium sous la forme de lignes d'adsorbat a tout d'abord été observée à température ambiante, en bon accord la topographie STM qu'ont reporté Hutchison *et al.* à plus faible couverture [114] [voir Chapitre II paragraphe I.2.1].

Après recuit à 400°C, Kubo *et al.* ont alors mis en évidence d'une part la restructuration notable du dépôt de magnésium sous forme de domaines localement reconstruits (2x2) et (2x3), mais aussi l'apparition de lignes de lacunes de silicium d'épaisseur atomique au niveau des zones non recouvertes du substrat.

En présentant l'incorporation d'une certaine quantité de silicium dans le dépôt de magnésium comme origine probable de création de ces lacunes, les auteurs ont alors conclu à la formation de signatures Mg-Si haute température.

Sur cette base, l'état de surface largement désordonnée qui a été obtenu après dépôt d'une quantité plus importante de magnésium sur le substrat (supérieure à celle nécessaire pour saturer la surface du silicium) et recuit à 400°C a été interprété par Kubo *et al.* comme le résultat de la formation d'un siliciure ultra-mince de magnésium amorphe.

Si l'existence de signatures Mg-Si n'a pas clairement été mise en évidence par ces auteurs à température ambiante, l'état de surface de la sous-couche obtenue dans notre cas (Figure II.8-a) présenterait d'importantes similitudes topographiques avec la surface désordonnée reportée par Kubo *et al.* en température. A ce stade de l'étude, de telles similitudes morphologiques renforceraient donc notre hypothèse LEED et STM de formation, au quart de monocouche déposée, d'un siliciure de magnésium amorphe et ultra-mince à température ambiante.

b) 0.7 monocouche déposée

La Figure II.9-a présente la topographie de surface faisant suite au dépôt d'environ 0.7 monocouche de magnésium à température ambiante. Le profil de hauteur qui lui correspond est donné Figure II.9-b.

En amont de la complétion de la première monocouche définie selon les termes de notre calibration AES [voir Chapitre II paragraphe I.1.1-a], la structuration du dépôt observée à cette quantité de matière révèle ici une modification notable dans le mode de croissance adopté par le magnésium sur la surface.

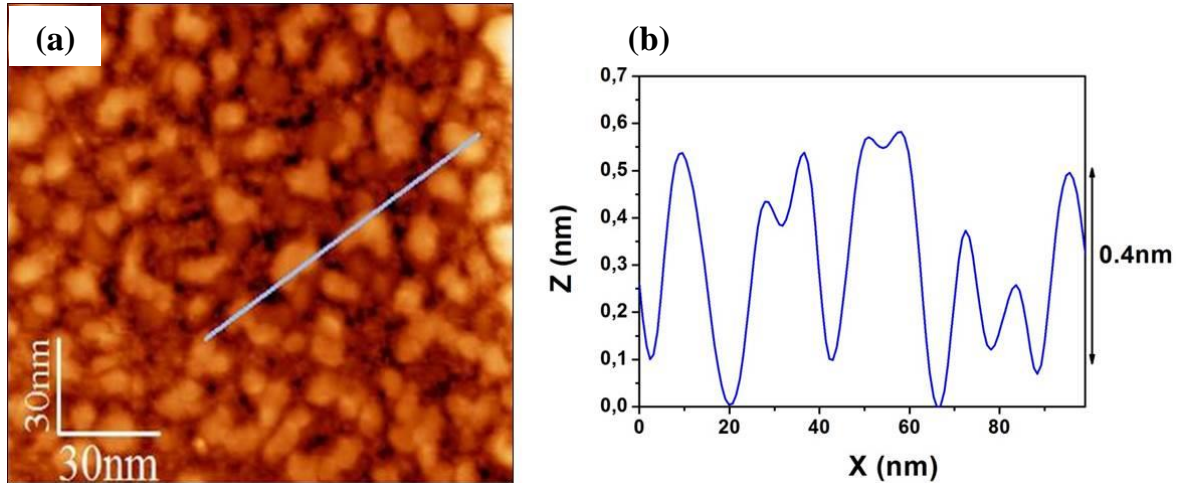


Figure II.9 : a) Image topographique STM en états vides de la surface $150 \times 150 \text{ nm}^2$ après dépôt de 0.7 monocouche de Mg ($I_t=300 \text{ pA}$; $V=-1.9 \text{ V}$). b) profil de hauteur $z(x)$ du dépôt le long de la ligne tracée sur l'image [106].

Alors que le mode d'adsorption reporté jusqu'ici faisait état d'une organisation du dépôt sous forme de signatures de magnésium subnanométriques en contact direct avec le substrat de silicium [voir Figures II.6-a et II.8-a], celui-ci semble avoir laissé place à un mode de structuration totalement différente sur la surface. Comme en témoigne la Figure II.9-a, le magnésium déposé semblerait s'organiser à présent sous la forme de pastilles d'adsorbat distribuées aléatoirement sur la surface et présentant une géométrie variable.

Au regard du profil de hauteur donné Figure II.9-b, ces pastilles apparaissent bidimensionnelles et très homogènes en épaisseur, avec une hauteur moyenne mesurée à 4 \AA . Elles affichent d'autre part une taille latérale comprise entre 10 et 30 nm, avec une largeur critique d'environ 50 nm qui a été observée en faible proportion sur certaines images (non présentées).

Adsorbées de manière éparses sur la Figure II.9-a, ces pastilles bidimensionnelles de magnésium laissent apparaître certaines zones non recouvertes de la surface. Malgré la faible résolution offerte par l'image à leur niveau, ces zones visiblement corruguées et désordonnées pourraient raisonnablement correspondre à l'état de surface caractéristique de la sous-couche que nous avons précédemment identifiée après dépôt de 0.25 monocouche de magnésium [voir Figure II.8-a] et pour laquelle l'hypothèse de formation d'un siliciure amorphe a déjà été avancée [voir Chapitre II paragraphe I.2.2-a].

Une tendance au démouillage n'ayant été reportée pour le magnésium qu'à partir de 200°C [109], les importantes modifications morphologiques observées ici à l'issue du dépôt de 0.7 monocouche sur la surface (Figure II.9-a) ne pourraient donc pas se trouver associées à un éventuel effet de désalliage du magnésium à température ambiante. La formation de pastilles bidimensionnelles de magnésium semblerait donc confirmer dès à présent l'établissement (envisagé par AES [voir Chapitre II paragraphe I.1.1-b]) d'un régime complexe de croissance de la première monocouche.

A ce stade de l'étude, ce mécanisme ferait état de la croissance préliminaire d'une sous-couche amorphe jusqu'à 0.25 monocouche déposée, qui serait compatible avec la formation autolimitée d'un siliciure de magnésium amorphe et ultra-mince. Pour des quantités de matière plus importantes, le magnésium poursuivrait ensuite son adsorption en surface, par une croissance latérale de pastilles bidimensionnelles et homogènes en épaisseur.

c) 1 monocouche déposée et au-delà

Les Figure II.10-a et Figure II.10-b présentent la topographie de surface obtenue respectivement après dépôt d'une et trois monocouches de magnésium à l'ambiante. A chacune de ces images correspond un profil de hauteur : Figure II.10-c (1 monocouche) et Figure II.10-d (3 monocouches).

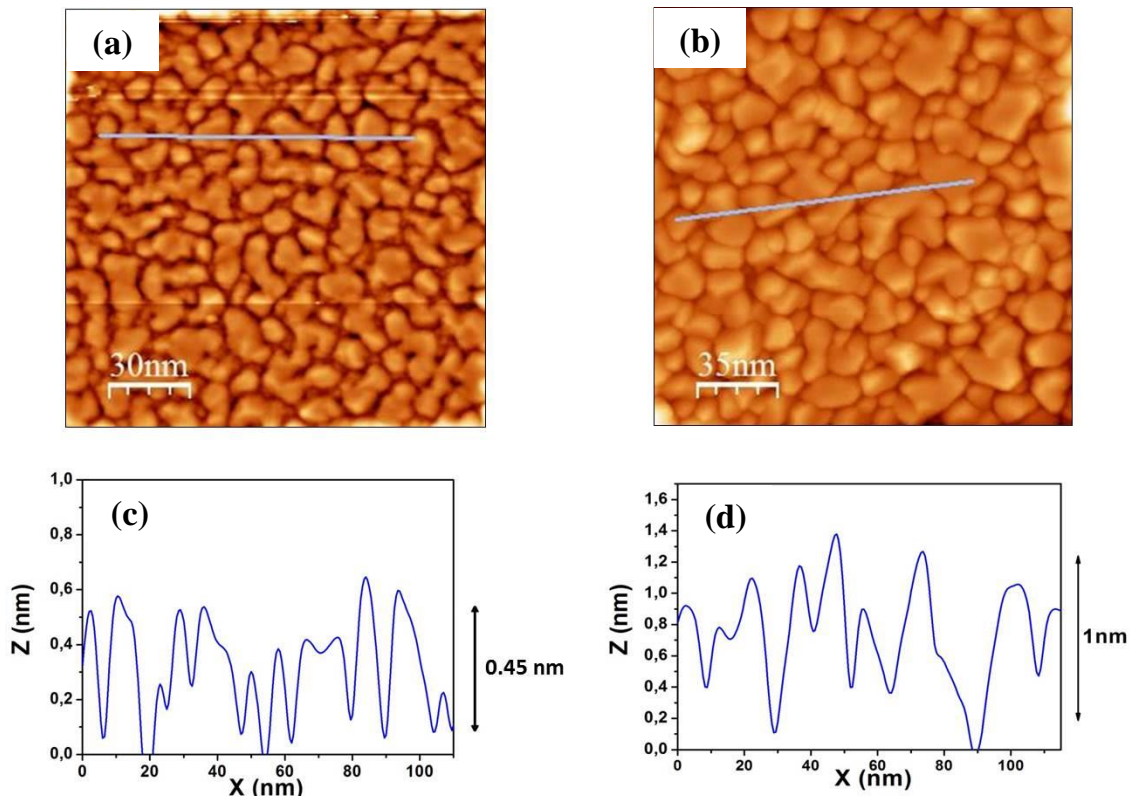


Figure II.10 : Topographie STM des dépôts et profils de hauteur associés: a) 1 monocouche de Mg $150 \times 150 \text{ nm}^2$ en états vides ($I_t=300 \text{ pA}$; $V=-1.2 \text{ V}$). b) 3 monocouches de Mg $175 \times 175 \text{ nm}^2$ en états occupés ($I_t=1 \text{ nA}$; $V=+2 \text{ V}$). c) profil de hauteur de long de la ligne de (a). d) profil de hauteur le long de la ligne de (b) [106].

Suite au dépôt en surface d'une quantité de matière correspondant à un monocouche de magnésium sur le substrat (soit au niveau de la première cassure de la courbe de croissance AES [voir Figure II.1]), des pastilles bidimensionnelles de magnésium similaires à celles observées précédemment à 0.7 monocouche (voir Figures II.9-a et II.9-b) peuvent toujours être identifiées sur la Figure II.10-a. Par augmentation de la quantité déposée entraînant leur multiplication en surface, ces pastilles forment ici un film ultra-mince et discontinu. Ce caractère discontinu pourrait raisonnablement s'expliquer par une mobilité limitée des atomes de magnésium sur la surface à température ambiante.

Par comparaison aux caractéristiques topographiques obtenues suite au dépôt de 0.7 monocouche [voir Chapitre II paragraphe I.2.2-b], aucune modification notable en termes de hauteur ou dimensions latérales ne peut être observée à la monocouche sur la Figure II.10-a. D'après le profil donné Figure II.10-c, les pastilles de magnésium conservent ici leur caractère bidimensionnel avec une hauteur moyenne d'environ 4.5 Å, soit un accord relatif avec l'estimation d'épaisseur (3.6 Å) réalisée en amont par Auger [voir Chapitre II paragraphe I.1.1-b]. Sur le plan purement qualitatif, cette mesure pourrait être interprétée en bonne approximation comme la somme d'une épaisseur atomique de magnésium (2.9 Å [119]) avec l'épaisseur moyenne de 70 pm qui a été déduite pour la sous-couche ultra-mince de silicium (correspondant à la corrugation mesurée à 0.25 monocouche [voir Figure II.8-a]).

Sur la Figure II.10-b, la topographie de surface résultant du dépôt de 3 monocouches semble toujours faire état de la présence de pastilles de magnésium, dont les dimensions latérales sont comprises entre 10 et 50 nm. D'après le profil de hauteur de la Figure II.10-d, l'épaisseur de couche mesurée avoisine maintenant les 1nm, soit environ 3 fois celle estimée à la monocouche sur la Figure II.10-c.

Le caractère discontinu des monocouches successives formées pourrait potentiellement expliquer le profil de hauteur obtenu à trois monocouches sur la Figure II.10-d. On pourrait notamment envisager que les discontinuités entre pastilles adjacentes puissent permettre de sonder la densité électronique d'états du magnésium sur plusieurs monocouches. Les variations de hauteurs mesurées à 1 nm sur la Figure II.10-d témoigneraient alors d'une contribution de chacune des trois monocouches sur l'établissement du courant tunnel. Les variations moins importantes de hauteur présentes sur cette même image résulteraient, elles, de contributions plus limitées à une ou deux monocouches. En outre, l'épaisseur du dépôt déduite de l'analyse du profil de hauteur de la Figure II.10-d présente un accord assez satisfaisant avec l'estimation Auger d'épaisseur à la troisième monocouche (rappelons 7.3 Å [voir Chapitre II paragraphe I.1.1-b]).

Ce schéma apparaît grandement compatible avec notre report préalable d'un mode Frank van der Merwe de croissance qui a été identifié sans ambiguïtés par AES.

Dans ce cas précis, nous pouvons donc supposer que les pastilles de magnésium appartenant à une monocouche complète se destinent à accueillir la croissance bidimensionnelle des pastilles formant la monocouche suivante. En d'autres termes, la croissance de la troisième monocouche de magnésium s'établirait en surface de l'empilement formé par les deux monocouches précédentes, suivant un mécanisme couche-par-couche conduisant à la formation d'un film homogène et à faible rugosité de surface, bien que discontinu.

L'analyse couplée AES, LEED et STM que nous avons réalisé semble donc indiquer un mécanisme de croissance du magnésium constitué de deux étapes à température ambiante, avec formation préliminaire d'une sous-couche amorphe (probablement de siliciure ultra-mince) jusqu'à 0.25 monocouche déposée, puis croissance couche par couche d'un empilement de monocouches successives de magnésium bidimensionnelles et discontinues.

I.2.3. Propriétés électroniques du dépôt par STS

En se basant sur l'attente de propriétés électroniques différentes pour le dépôt à chacune de ces étapes (formation préliminaire et autolimitée d'un siliciure puis croissance de magnésium métallique), la fonction spectroscopie du microscope à effet tunnel a donc été exploitée. La densité électronique d'états de la surface a été sondée par STS pour différentes quantités de magnésium déposées, en vue de corroborer, d'une part, la transition entre ces deux étapes de croissance et d'obtenir, d'autre part, une information potentielle sur la nature chimique du siliciure formé.

Les variations de courant tunnel obtenues en fonction de la tension de polarisation entre la pointe et l'échantillon ont permis d'établir des profils $I(V)$ à température ambiante. Sur une gamme de plus ou moins 5 volts, des surfaces de $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ont été analysées pour le substrat Si(100)-2x1 nu ainsi que pour différents taux de couverture allant de 0.25 à 3 monocouches de magnésium. Un zoom de ces profils $I(V)$ pour les faibles tensions de polarisation est donné Figure II.11.

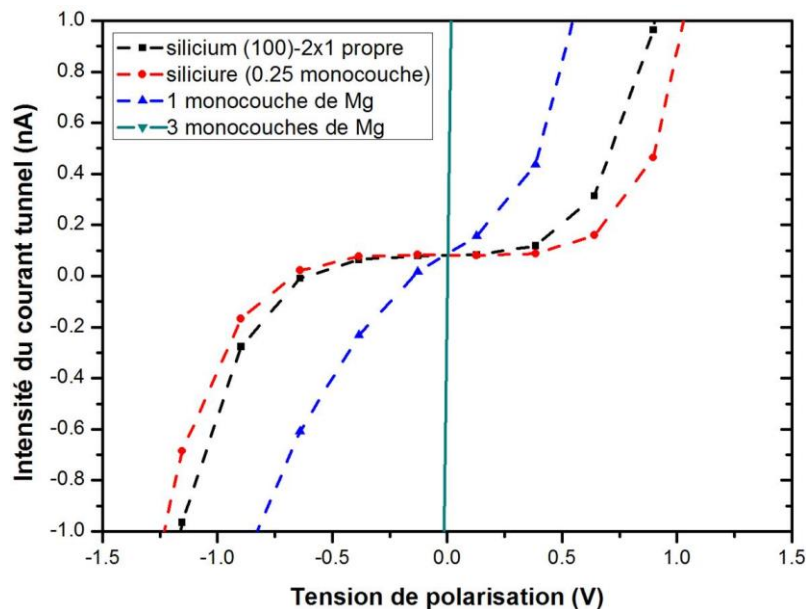


Figure II.11 : Profils $I(V)$ obtenus par STS sur une aire de scan d'environ $100 \times 100 \text{ nm}^2$ pour le silicium nu et à différents taux de couverture de magnésium sur la surface [106].

Sous leur forme $I(V)$, les densités d'états des différentes surfaces demeurent convoluées avec celle de la pointe et le coefficient de transmission [voir Chapitre I paragraphe I.4.4]. Néanmoins, on observe clairement une absence totale de densité d'états au voisinage du niveau de Fermi (à 0 V) pour le silicium nu et la sous-couche de siliciure formée à 0.25 monocouche, révélant ainsi le caractère semi-conducteur de ces surfaces.

Par opposition, les profils « quasi-linéaire » et totalement linéaire obtenus respectivement à 1 monocouche et 3 monocouches de Mg indiquent l'obtention de propriétés métalliques à ces quantités. La linéarisation progressive s'expliquerait ici raisonnablement par une convolution de densités d'états de la couche métallique avec celle du siliciure ultra-mince amorphe. Voisin de la surface après dépôt de la première monocouche, celui-ci participerait encore à l'établissement du courant tunnel. Pour des épaisseurs déposées plus importantes, ce siliciure se retrouverait « enterré » plus profondément, n'influençant alors plus le comportement métallique du dépôt sondé.

La Figure II.12 présente la conductance différentielle normalisée dérivée du profil $I(V)$ de ce siliciure amorphe de magnésium, après dépôt de 0.25 monocouche à température ambiante.

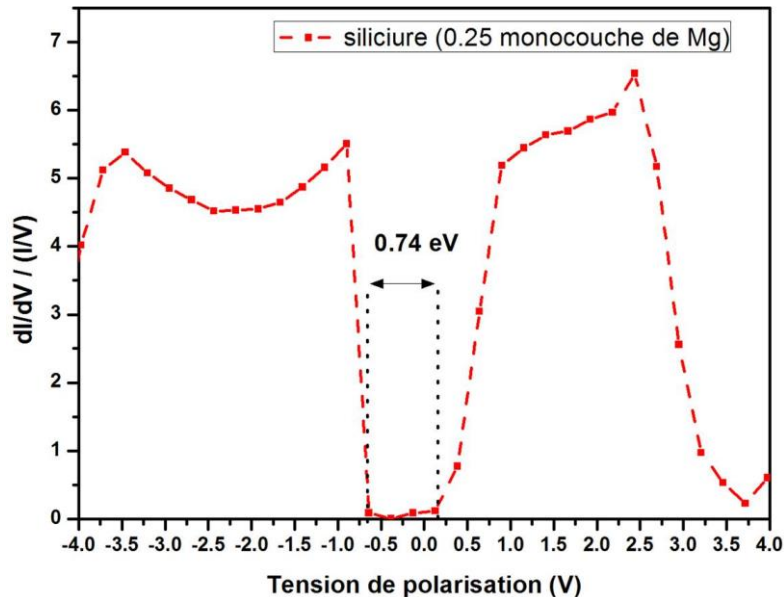


Figure II.12 : Conductance différentielle normalisée du siliciure formé à **0.25 monocouche** de Mg, obtenue par dérivation numérique du spectre $I(V)$ présenté Figure II.11 [106].

En s'affranchissant de la densité d'états locale de la pointe ainsi que de l'influence du coefficient de transmission [voir Chapitre I, paragraphe I.4.4], cette courbe offre un accès direct à la densité électronique d'états de la surface. En particulier, l'absence de densité d'états proche du niveau de Fermi conduit ici à la mesure d'un gap électronique de 0.74 eV.

En parfait accord avec les valeurs de gap indirect reportées dans la littérature pour des siliciures de Mg_2Si en couches minces (entre 50 et 600 nm) [120] [121], cette mesure de gap électronique nous a donc permis d'identifier la sous-couche amorphe, observée par STM et mentionnée sur la courbe de croissance, comme étant un film ultra-mince de Mg_2Si [voir annexe A].

Proposé par van Buuren *et al.* dans le cadre d'une étude supportée par XPS à température ambiante [108], ce résultat STM-STS nous a permis de venir confirmer l'existence d'un tel composé ultra-mince en surface.

En effet, par suivi de l'évolution du pic de cœur du magnésium (Mg1s) en fonction de la quantité de matière (calibrée par balance à quartz), ces auteurs ont observé une dissymétrisation progressive de ce pic avec l'épaisseur déposée.

En amont de l'obtention d'un pic de photoélectron complètement asymétrique (dès lors caractéristique d'un dépôt complètement métallique), ce dernier a été décomposé en différentes composantes. Parmi elles, l'apparition d'une composante consistante avec la formation d'un siliciure de Mg₂Si a été reportée par les auteurs, pour de faibles épaisseurs de magnésium sur la surface.

Un suivi de l'évolution d'intensité de ces deux composantes (Mg métallique et siliciure) a ensuite été réalisé en fonction de l'épaisseur déposée.

Par obtention d'un pallier d'intensité au niveau de la composante siliciure, van Buuren *et al.* ont alors déduit une croissance de ce siliciure autolimitée à environ 6 Å (soit deux monocouches environ). Pour des épaisseurs de dépôt plus importantes, le passage vers une croissance couche par couche du magnésium métallique a enfin été observé.

Bien que cette étude s'accorde avec notre report de formation préliminaire d'un siliciure ultra-mince de magnésium dans les premiers stades du dépôt, un désaccord subsisterait pourtant quant à la quantité limite de matière achevant la formation autolimitée de ce siliciure.

Sur la base des analyses complémentaires AES / LEED / STM de la croissance qui ont été réalisées dans le cadre de ce travail de thèse, nos observations à 0.7 monocouche d'une modification notable dans le mode d'adsorption du magnésium sur la surface (rappelons une transition vers des pastilles bidimensionnelles de Mg adsorbées en surface de la sous-couche de siliciure [voir Chapitre II paragraphe I.2.2-b]) laissent à penser que la formation autolimitée de ce siliciure amorphe s'achève dès le quart de monocouche déposée [voir Figure II.8-a], pour laisser ensuite place à une croissance couche par couche du Mg métallique à sa surface (en très bon accord avec nos mesures STS).

A partir de cette quantité limite de 0.25 monocouche, la couche ultra-mince de siliciure formée semblerait ensuite jouer le rôle d'une barrière de diffusion à température ambiante. Elle empêcherait alors aux atomes de magnésium et silicium d'interdiffuser dans le but de poursuivre la croissance de ce siliciure amorphe à l'interface. Sur la base d'une étude de la littérature menée à plus basse température (-10°C) sur Si(111) [122], les faibles diffusivités reportées pour les espèces magnésium et silicium à température ambiante pourraient également être envisagées comme origine possible d'un siliciuration autolimitée.

Nous verrons dans la suite que la croissance amorphe de ce siliciure ultra-mince interfacial va jouer un rôle déterminant dans la qualité d'interface observée entre l'oxyde ultra-mince de magnésium et le substrat de silicium.

II. Etude de l'oxydation : MgO / Si(100)-2x1

En première partie de ce chapitre, l'utilisation combinée des techniques AES, LEED et STM/STS a permis de réaliser une étude approfondie de la croissance du magnésium sur silicium (100) à température ambiante. Les paramètres expérimentaux nécessaires pour faire croître une monocouche de magnésium de haute pureté chimique sur la surface ont ainsi été identifiés, de même que la nature de l'interface métal / substrat. Ce travail s'est alors poursuivi par l'étude des phénomènes mis en jeu durant l'oxydation contrôlée d'une monocouche de Mg à température ambiante, en vue d'accéder aux propriétés chimiques, structurales et topographiques de l'oxyde ultra-mince obtenu.

II.1. Contrôle de l'oxydation assisté par AES

Avec une résolution énergétique limitée (par rapport à celle de l'XPS notamment), la spectroscopie d'électrons Auger va se montrer relativement peu sensible à l'environnement chimique des atomes de la surface. Lors de l'oxydation progressive d'un grand nombre de composés cependant (à l'image du Mg et Si), des écarts énergétiques suffisamment marqués permettent à l'AES d'afficher des signatures spectroscopiques distinctes entre le composé initial et son oxyde. Un suivi dynamique de l'évolution de ces pics Auger a donc été réalisé pour contrôler et étudier finement l'oxydation de la monocouche de magnésium déposée en surface.

II.1.1. Signature Auger du magnésium oxydé

Lors du changement local d'environnement chimique lié à l'adsorption d'oxygène, les espèces réactives vont donc voir leurs transitions Auger respectives subir un décalage progressif en énergie (davantage visible pour les transitions Auger de basse énergie). Témoinnant d'une oxydation progressive des atomes réactifs de la surface, les positions énergétiques finales de ces pics Auger renseignent alors sur la nature des oxydes formés.

Sur ce principe, nous avons donc tout d'abord suivi l'influence du processus d'oxydation et de recuit sur les transitions Auger du substrat de silicium et de l'adsorbat de magnésium.

La Figure II.13 présente l'évolution des signatures Auger Mg_{45eV} et Si_{92eV} après avoir oxydé (30 Langmuirs (L) d'O₂ à température ambiante) et recuit (20 minutes sous ultra-vide à 450°C) une monocouche de magnésium initialement déposée en surface du substrat. On s'intéresse ici aux positions en énergie de ces pics, les atténuations d'intensité seront discutées dans la suite.

Sur le premier spectre enregistré après dépôt de la monocouche, le magnésium apparaît initialement sous sa forme « métallique », comme l'atteste la signature Mg_{45eV} caractéristique de cet état. [73].

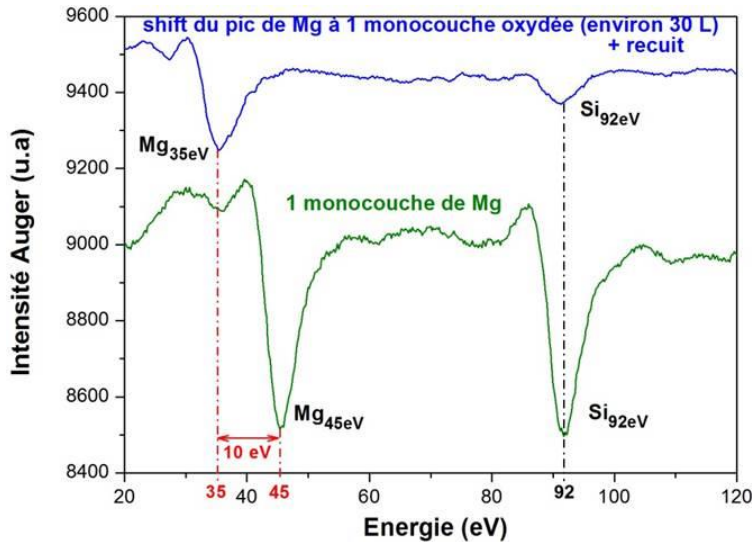


Figure II.13 : Spectres Auger enregistrés à courant d'émission constant i) après dépôt d'une monocouche de magnésium en surface et ii) à l'issue d'une exposition à 30 L d'O₂ à température ambiante suivie d'un recuit ultra-vide de 20 min à 450°C [106].

A l'issue du processus d'oxydation présenté sur le second spectre, on observe une modification notable de l'environnement chimique des atomes de la monocouche. Celle-ci se manifeste par un déplacement énergétique de la signature Auger caractéristique du Mg.

Ce déplacement n'est cependant pas instantané, sa cinétique va dépendre de la pression partielle d'oxygène introduite dans l'enceinte.

En effet, pour de faibles doses d'exposition à l'oxygène (spectre non présenté), on observe en dynamique un élargissement progressif du pic Mg_(45eV) doublé d'une diminution de son intensité, jusqu'à apparition d'un épaulement. Cet épaulement indique la coexistence de deux environnements chimiques distincts (métallique et oxydé) du magnésium à la surface, et correspond à la convolution de leurs signatures Auger respectives. En effet, la résolution énergétique limitée de l'Auger (comparée à celle de l'XPS par exemple) ne permet pas de rendre compte clairement de l'établissement progressif de liaisons chimiques entre l'oxyde et le métal. Un pic large convolué est donc observé en cours d'oxydation.

Pour des doses d'exposition à l'oxygène plus importantes, cette transition énergétique se poursuit jusqu'à aboutir à l'observation d'un décalage énergétique total ou « *shift* » de la signature caractéristique du magnésium de 10 eV vers les basses énergies cinétiques. Par réaction avec l'oxygène adsorbé en surface, l'oxydation du magnésium métallique se traduit alors par l'observation de la signature Mg_(35eV), révélant la formation d'un oxyde de magnésium [123].

En amont du recuit d'équilibre réalisé à 450°C sous ultra-vide, une exposition préalable à 30 L d'oxygène moléculaire a été réalisée pour permettre une oxydation « complète » de la monocouche de magnésium métallique à température ambiante. En particulier, aucune augmentation de largeur ou d'intensité du pic oxydé Mg_(35eV) n'a été décelée à dose d'exposition plus importante (non présentée), témoignant alors raisonnablement d'une signature Auger totalement déconvoluée (plus d'épaulement) et annonciatrice d'une oxydation complète du magnésium métallique initialement présent.

Concernant le suivi de la transition Auger Si_{92eV} du substrat, la Figure II.13 n'a révélé aucune modification en termes de forme (pas d'épaule ni de dédoublement de pic) ou position énergétique du pic après oxydation et recuit. Le silicium n'est donc pas oxydé lors de la formation de cette couche d'oxyde de magnésium. En effet, un mécanisme de diffusion de l'oxygène au travers de la monocouche de magnésium aurait conduit à l'apparition d'un pic de silicium oxydé (à l'énergie proche de 81 eV) aisément identifiable par AES. Aucune transition Auger du SiO₂ n'a été identifiée dans notre cas.

Rappelons que le siliciure ultramince de Mg₂Si formé de manière autolimitée à l'interface substrat / métal s'est révélé jouer le rôle de barrière de diffusion aux atomes de magnésium et silicium [voir Chapitre II, paragraphe I.2.2]. Il semblerait donc que ce siliciure joue également le rôle de barrière de diffusion à l'oxygène pendant la procédure d'oxydation à température ambiante, mais également au cours du recuit sous ultra-vide à 450°C.

II.1.2. Etude AES de l'oxyde formé

A courant d'émission maintenu constant, la Figure II.14 présente les spectres Auger enregistrés successivement pour le substrat de silicium nu, suite au dépôt d'une monocouche de Mg en surface et après oxydation de cette couche (30 Langmuirs d'oxygène moléculaire à l'ambiante) suivie d'un recuit sous ultra-vide (20 min à 450°C).

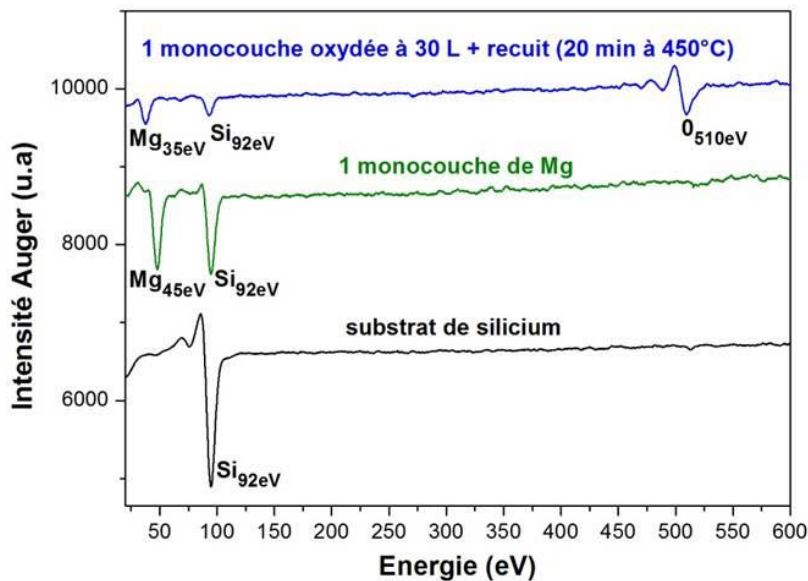


Figure II.14 : Spectres Auger enregistrés à courant d'émission constant sur i) le substrat de silicium nu, ii) suite au dépôt d'une monocouche de Mg et iii) après exposition de cette couche à 30 L d'O₂ suivie d'un recuit ultra-vide de 20 min à 450°C [106].

Après dépôt d'une monocouche de magnésium en surface, on observe sur le deuxième spectre un pic Mg_{45eV} caractéristique du dépôt métallique. Conformément à la courbe de croissance, un rapport d'intensités de « un pour un » s'établit entre le magnésium et le silicium et s'accompagne d'environ 54 % d'atténuation du substrat.

Suite à l'oxydation de cette monocouche de Mg, un nouveau pic Auger caractéristique de l'oxygène apparaît.

a) Estimation de l'épaisseur

Signature évidente de l'oxydation sur le dernier spectre de la Figure II.14, l'apparition de la transition Auger O_(510eV) s'accompagne d'une atténuation importante des pics de magnésium et de silicium.

Qualitativement, les atténuations observées iraient donc dans le sens d'un empilement O/Mg/Si... et vont nous permettre d'estimer l'épaisseur de la couche d'oxyde formée à partir de l'atténuation AES du substrat.

Ainsi, en comparant l'intensité initiale du silicium nu (spectre noir) à celle obtenue après dépôt de la monocouche, oxydation et recuit (spectre bleu), une atténuation totale de 90% est observée. Dans le cas supposé idéal d'une croissance d'oxyde parfaitement bidimensionnelle et homogène sur le substrat, les équations d'atténuation Auger [voir équation (II-1)] et d'estimation du libre parcours moyen [voir équation (II-2)] offrent une estimation de l'épaisseur d'oxyde formée à 8 Å, soit hautement compatible avec l'obtention d'un oxyde ultra-mince.

b) Détermination de la stœchiométrie de l'oxyde

Les intensités de pics Auger relatives aux différents éléments présents en surface après oxydation vont permettre, dans certains cas, d'estimer la stœchiométrie MgO_x de l'oxyde obtenu [voir Chapitre I paragraphe I.1.3].

Pour cela, les fractions atomiques des différents constituants doivent être déterminées à partir de l'analyse semi-quantitative permise par l'équation (I-2). Cette relation tient également compte des facteurs de sensibilité des éléments, qui vont dépendre eux-mêmes de l'énergie des transitions Auger étudiées.

Dans notre cas, les énergies des pics considérés correspondent aux transitions (*LMM*) pour Si_(92eV) et (*KLL*) pour O_(510eV). Des facteurs de sensibilité de 0.35 pour le silicium et 0.4 pour l'oxygène sont directement reportés dans le *Handbook* pour ces transitions spécifiques, à partir de mesures réalisées à 3keV [73].

Concernant la transition Auger (*LVV*) suivie pour le magnésium à 45 eV [124], aucune valeur directe de facteur de sensibilité n'a semble-t-il été reportée dans la littérature. D'autre part, on s'intéresse ici à un environnement oxydé, pour lequel une signature *shiftée* à la valeur Mg_(35eV) est obtenue.

Pour déterminer une valeur approchée du facteur de sensibilité associé à la transition Auger Mg_(35eV), une relation dérivant de l'équation (I-3) a été utilisée. Pour un composé A_xB_y stœchiométrique donné, la relation suivante permet d'évaluer le facteur de sensibilité S_A de l'espèce A par :

$$S_A = \left(\frac{x + y}{x} \right) \frac{I_A^0}{f_A * I_{Ag}^0} \quad (\text{II-3})$$

avec I_A^0 l'intensité de pic de la transition Auger de l'élément A considérée dans le cadre d'un composé A_xB_y pur, I_{Ag}^0 l'intensité de pic du signal Auger de l'argent pur à 351 eV et f_A le facteur d'échelle de A dépendant des conditions expérimentales d'acquisition (intensité du courant d'émission, sensibilité du lock-in et énergie de modulation)

A partir des intensités et facteurs d'échelle reportés dans le *Handbook* pour un pic d'argent pur à 351 eV (référence) et un pic de magnésium à 35 eV issu d'un échantillon pur de MgO, un facteur de sensibilité de 0.2 a été estimé, via l'équation (II-3), pour la transition Auger Mg_(35eV) [73].

Connaissant les facteurs de sensibilité et les intensités pic-à-pic des différents constituants de la surface oxydée (spectre bleu Figure II.14), l'équation (I-2) a alors permis d'en estimer les fractions atomiques. Les résultats obtenus sont les suivants : 0.44 at % (magnésium) ; 0.40 at % (oxygène) et 0.16 at % (silicium).

Une oxydation totale et limitée au magnésium ayant été reportée dans notre cas (pas d'oxydation du substrat), ces pourcentages donnent la valeur $x = 0.91$ au composé MgO_x formé, soit un oxyde très proche du MgO stœchiométrique reporté de plus comme le seul composé stœchiométrique autorisé par le diagramme de phases dans ces conditions de température et de pression [125].

II.2. Caractérisation topographique de l'oxyde

II.2.1. Evolution de la topographie STM en cours d'oxydation

Nous avons ensuite suivi, grâce au STM, l'évolution de la topographie de la monocouche de Mg en fonction de la dose d'exposition à l'oxygène moléculaire. Ce suivi a eu pour objectif d'obtenir des informations topographiques sur la cinétique d'oxydation, mais aussi sur le processus d'adsorption de l'oxygène en surface du plan atomique de Mg déposé.

La topographie STM obtenue à l'issue du dépôt de la monocouche de magnésium est présentée Figure II.15-a. L'exposition de cette même surface à une faible quantité d'oxygène (1.5 Langmuir) a conduit à la topographie présentée Figure II.15-b. Notons que l'état de surface qui y est observé résulte directement du processus d'oxydation partielle à température ambiante (aucun recuit n'a été réalisé dans ce cas précis).

Conformément à notre étude STM préliminaire de la croissance du métal, l'état de surface de la Figure II.15-a montre une couverture totale du silicium par un film ultra-mince et discontinu de magnésium. Celui-ci s'organise en pastilles 2D homogènes à la surface, avec des dimensions latérales comprises entre 10 et 30 nm environ.

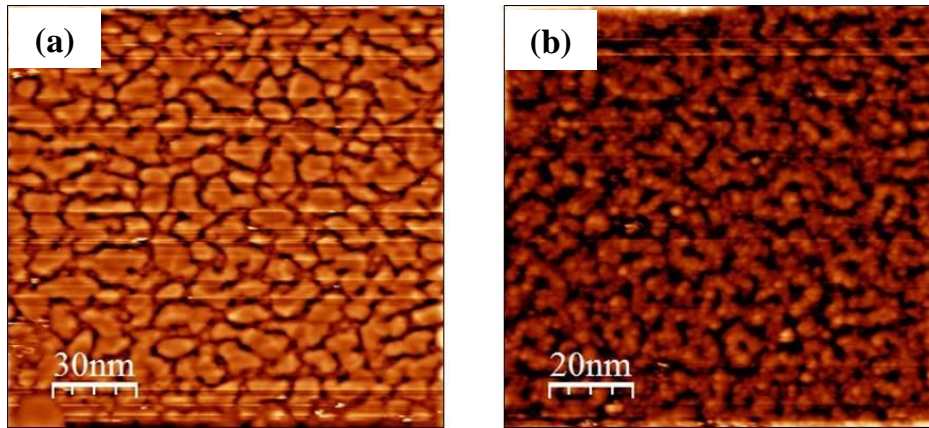


Figure II.15 : Topographie STM en états occupés de la surface. a) $150 \times 150 \text{ nm}^2$ après dépôt d'une monocouche de magnésium sur le substrat ($I_t=1 \text{ nA}$; $V=+1.2 \text{ V}$). b) $100 \times 100 \text{ nm}^2$ après exposition de la monocouche à 1.5 L d' O_2 à l'ambiante ($I_t=400 \text{ pA}$; $V=+1.7 \text{ V}$) [126].

Pour être calibrée, la faible dose d'exposition à l'oxygène permettant d'étudier finement les premiers stades d'oxydation de la surface (soit 1.5 L sur la Figure II.15-b) a été contrôlée par AES. Elle a conduit à l'observation (non présentée) d'un pic large de magnésium, convolution des signatures $\text{Mg}_{(45\text{eV})}$ et $\text{Mg}_{(35\text{eV})}$ confirmant la coexistence de magnésium à la fois métallique et oxydé en surface.

Par comparaison avec la surface métallique (Figure II.15-a), l'enveloppe globale des pastilles bidimensionnelles de Mg peut toujours être distinguée sur la Figure II.15-b. Cependant, les bords de ces pastilles se trouvent maintenant décorés d'un grand nombre de signatures visiblement subnanométriques et contrastées sur l'image.

Des caractéristiques topographiques grandement similaires ayant notamment été reportées par étude STM de l'oxydation du magnésium sur $\text{Ag}(111)$ [127], cette modification spécifique de l'état de surface témoigne donc de l'adsorption des atomes d'oxygène sur la surface de Mg.

Dans ce cas précis, l'adsorption d'oxygène semblerait s'opérer sur chacune des pastilles de magnésium par un processus réactif en surface, depuis leur périphérie et en direction de leur centre. En effet, on remarque à cette faible exposition que les modifications morphologiques liées à l'oxydation se concentrent sur les bords, tandis que les centres de pastilles conservent une morphologie homogène qui, révélée par l'absence de contraste (couleur sombre) obtenue sur l'image, semblerait témoigner de zones non oxydées de la surface. Cette analyse présenterait d'autre part un excellent accord avec la convolution des signatures Auger $\text{Mg}_{(45\text{eV})}$ et $\text{Mg}_{(35\text{eV})}$ qui a été obtenue à cette faible dose d'oxydation de la surface.

Après oxydation complète de la monocouche de magnésium et recuit sous ultra-vide à 450°C , la topographie de surface présentée Figure II.16-a a été obtenue. Il lui correspond le profil de hauteur donné Figure II.16-b, le long de la ligne bleue.

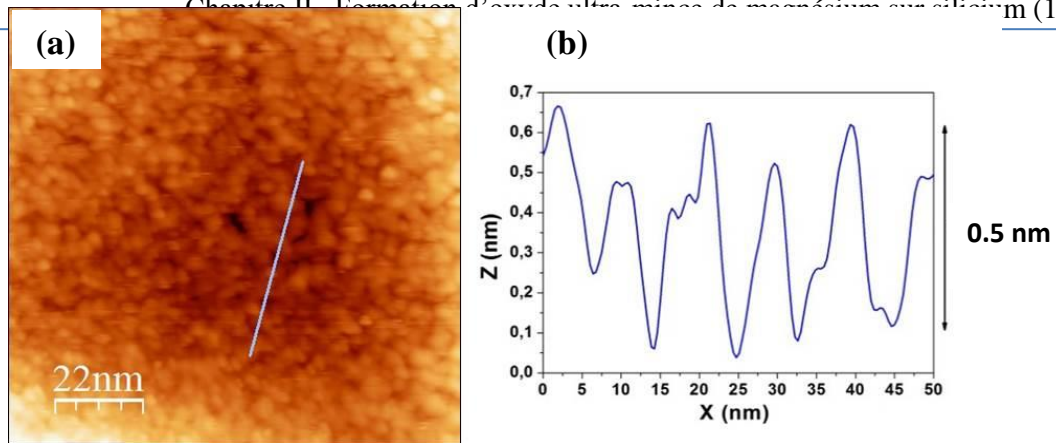


Figure II.16 : a) Image topographique STM en états occupés de la surface $110 \times 110 \text{ nm}^2$ après 30 L d'oxydation de la monocouche de magnésium et recuit de 20 minutes sous ultra-vide à 450°C ($I_t=1 \text{ nA}$; $V=+4 \text{ V}$). b) profil de hauteur $z(x)$ le long de la ligne bleue [126].

Comme en témoigne à ce stade la disparition totale de la signature Auger du métal Mg (45 eV) [voir Figure II.14], une oxydation totale de la surface a été observée à l'issue de cette procédure. Contrairement au cas de faible exposition (après 1.5 L d' O_2 [voir Figure II.15-b]), on remarque ici que l'enveloppe des pastilles de magnésium n'est plus visible, de même que les interfaces entre pastilles adjacentes. Ce phénomène de complétion pourrait résulter d'un apport supplémentaire d'oxyde de magnésium en surface, mais pourrait également être associé à une redistribution thermiquement activée de la matière oxydée, sous l'effet du recuit à 450°C .

La saturation en oxygène de la surface aboutit à la formation d'une couche d'oxyde de magnésium continue et ultra-mince. A partir du profil de hauteur donné Figure II.16-b, une corrugation de surface d'environ 5 \AA a été évaluée. Cette observation STM d'un oxyde bidimensionnel s'accorde d'ailleurs raisonnablement bien avec l'estimation d'épaisseur qui a été réalisée par AES (rappelons 8 \AA), sur la base d'un film homogène en composition chimique et en épaisseur.

La topographie STM présentée sur la Figure II.16-a révèle clairement une surface d'oxyde complètement désordonnée à l'échelle atomique. Ce caractère s'est vérifié par l'observation LEED d'une structuration amorphe de la couche dès les premiers stades de l'oxydation à température ambiante.

Par *sputtering* d'une cible de Mg sous flux d'oxygène, un report similaire de croissance amorphe du MgO (14 nm) sur Si(100) a notamment été effectué par Yan *et al.*, après dépôt de l'oxyde à température ambiante et recuit à 150°C [16]. Les auteurs ont également reporté la formation d'une couche amorphe de SiO_2 à l'interface (environ 1 nm), résultat d'une oxydation incontrôlée du substrat.

Dans notre cas, l'alternance des phases de dépôt métallique et d'oxydation à température ambiante semble avoir permis de s'affranchir de ce phénomène d'oxydation du silicium, le siliciure ultra-mince de Mg_2Si formé à l'interface jouant ici le rôle de barrière de diffusion à l'oxygène.

Les températures de dépôt et / ou de recuit ont d'autre part largement été décrites dans la littérature comme déterminantes dans la formation d'oxydes cristallins de magnésium en couches minces.

A ce titre, Miao *et al.* ont reporté qu'une température du substrat supérieure à 200°C était nécessaire pour conférer aux atomes de magnésium et oxygène la mobilité suffisante et permettre la croissance épitaxiale d'une couche mince de MgO(100) sur Si(100) hydrogéné [128].

En fonction de la température maintenue pour le substrat en cours de dépôt (entre 200 et 700°C), Ning *et al.* ont obtenu, quant à eux, différentes orientations cristallines pour du MgO en film mince (75 nm) déposé par PLD (*Pulsed Laser Deposition*) sur Si(100) préalablement oxydé ou hydrogéné [129].

Dans le cadre spécifique de notre étude, l'étape de traitement thermique (20 min sous ultra-vide à 450°C) réalisée après l'oxydation à température ambiante n'a pourtant pas conduit à une cristallisation de l'oxyde thermiquement activée. En outre, nous verrons dans la suite que la température ne représente pas l'unique contrainte dans l'obtention d'une croissance cristalline du MgO en film mince. Plus particulièrement, les contraintes structurales liées à cette cristallisation et leurs implications au niveau de l'interface oxyde / substrat seront discutées au moment de l'analyse TEM.

II.2.2. Caractérisation *ex-situ* par AFM (*Atomic Force Microscopy*)

Afin de compléter cette étude STM, l'oxyde formé a également été caractérisé *ex-situ* par AFM, dans le cadre d'une collaboration interne au laboratoire. Sur une aire de scan de 300 x 300nm² (Figure II.17-a), une surface d'oxyde homogène en épaisseur est obtenue. Elle se caractérise par une rugosité RMS (*Root-Mean-Square*) de 6.8 Å (Figure II.17-b).

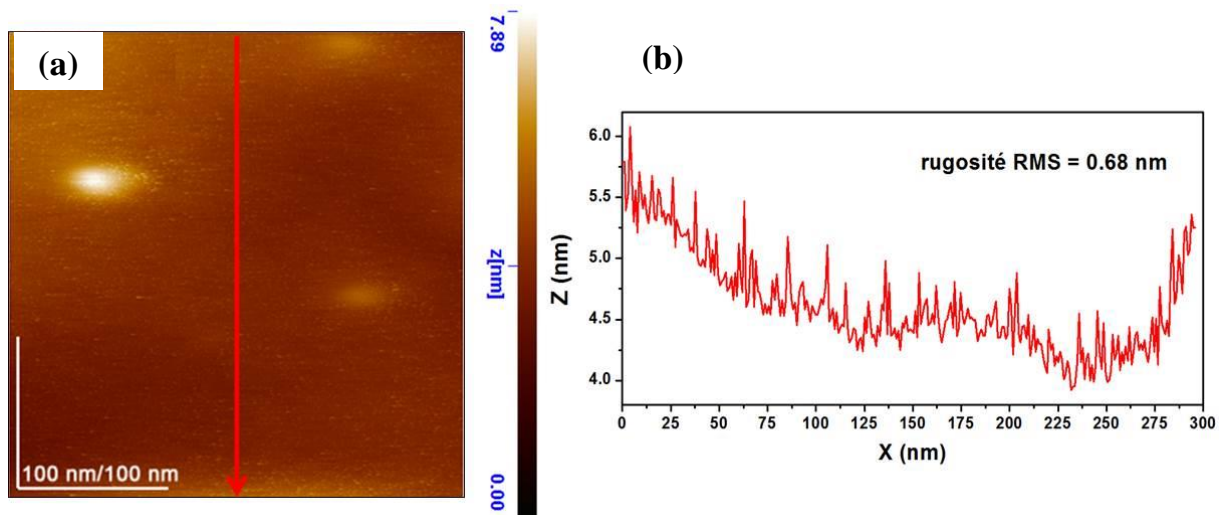


Figure II.17 : a) Image topographique AFM réalisée en mode contact intermittent sur une zone 300 x 300nm² de la couche d'oxyde de magnésium formée. b) profil de rugosité le long de la flèche rouge et valeur de rugosité RMS moyenne.

En plus de l'excellent accord de cette analyse complémentaire avec la corrugation de surface STM, des valeurs de rugosité similaires ont déjà été reportées dans la littérature pour des films minces de MgO (10 à 50 nm) élaborés sur Si(100) hydrogéné par E-beam sous flux d'oxygène [58]. Bien que la rugosité mesurée ici soit très faible, on distingue cependant la présence de clusters d'environ 8 nm de hauteur présents en faible proportion sur l'image

A une échelle d'observation AFM plus importante (non présentée), la topographie de surface obtenue sur une zone étendue a confirmé l'existence de ces clusters, disséminés aléatoirement sur la surface avec une taille latérale d'environ 60 nm. En nous appuyant sur une analyse antérieure reportée par XPS sur Si(111) [130], ces clusters ont été attribués à la formation d'hydroxyde de magnésium ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) et carbonate de magnésium (MgCO_3) en surface, sous l'effet d'une exposition prolongée (plusieurs heures) aux conditions normales de pression atmosphérique (l'analyse AFM ayant été réalisée *ex-situ*).

II.3. Propriétés électroniques de l'oxyde par STS

Il est évident que la valeur du gap électronique d'un oxyde ultra-mince va sensiblement déterminer son champ d'applications potentielles. Dans le cadre d'applications tunnel par exemple, l'établissement du courant va dépendre des caractéristiques de la barrière tunnel rencontrée. En particulier, la hauteur de barrière sera directement liée au gap électronique de l'oxyde tunnel sélectionné. Cette caractéristique intrinsèque nécessite donc d'être déterminée avec précision.

La spectroscopie STS a de ce fait été utilisée pour accéder aux propriétés électroniques de l'oxyde ultra-mince formé et déterminer la valeur de son gap. Sur une gamme de plus ou moins 7 volts, les variations observées du courant tunnel ont été enregistrées en fonction de la tension de polarisation pointe / échantillon. Ces variations ont permis d'établir les profils $I(V)$ caractéristiques de la monocouche de magnésium métallique et de la couche ultra-mince de MgO obtenue après oxydation du métal (30 L d' O_2) et recuit (20 min à 450 °C sous ultra-vide). Les résultats sont présentés Figure II.18-a.

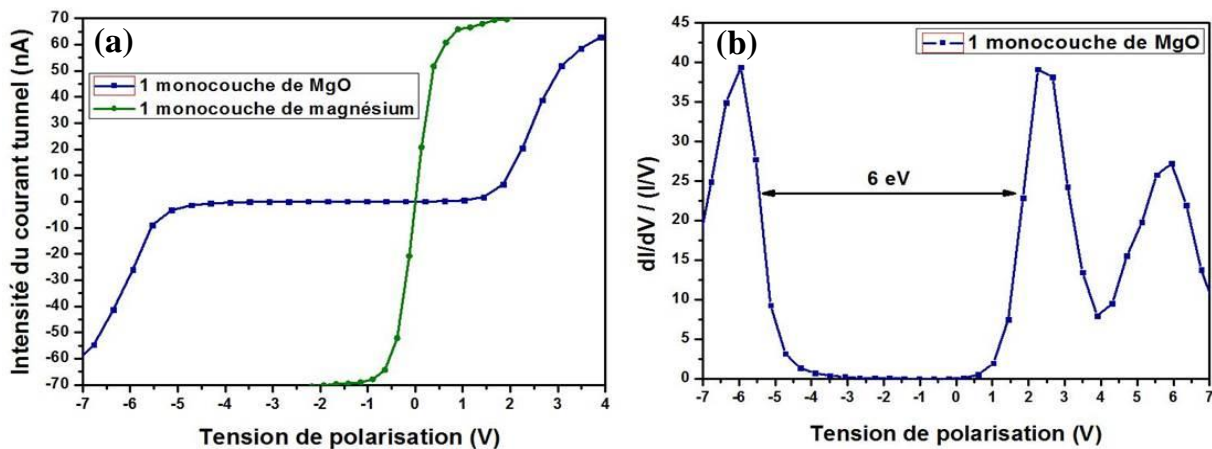


Figure II.18 : a) Profils $I(V)$ moyennés sur une aire de scan de $100 \times 100 \text{ nm}^2$ pour une monocouche de magnésium et une monocouche d'oxyde de magnésium sur Si(100). b) conductance différentielle normalisée obtenue par dérivation numérique du spectre $I(V)$ de la monocouche de MgO [126].

Comparé au comportement métallique observé après dépôt de la monocouche de magnésium, le profil I(V) du MgO témoigne d'une absence marquée de densité d'états sur une large gamme de tensions, caractéristique d'un comportement isolant.

La conductance différentielle normalisée obtenue par dérivation numérique du spectre I(V) de cet oxyde est donnée Figure II.18-b. Elle donne un accès direct à la densité d'états de la surface et conduit à la mesure d'un gap électronique de 6 eV pour la monocouche de MgO.

Ce gap apparaît dissymétrique par rapport à la tension de polarisation appliquée et se trouve décalé vers les valeurs négatives. Si l'origine de cette dissymétrie n'est pas clairement expliquée, elle témoigne cependant d'une plus grande facilité à sonder les états occupés de l'oxyde (courant tunnel de la surface vers la pointe en polarité positive) plutôt que ses états vides (en polarité négative).

Au niveau de la jonction tunnel établie lors de l'analyse STM de la surface d'oxyde, le comportement mis en évidence sur la Figure III.18-b semble indiquer un écart énergétique sensiblement plus faible (à polarisation nulle) entre la position du niveau de Fermi de la pointe métallique et celle du maximum de la bande de valence de l'oxyde (par comparaison à la position du minimum de sa bande de conduction). L'application d'une faible tension de polarisation positive sur la pointe (soit environ 1.5 V d'après la Figure II.18-b) permettrait alors d'établir aisément un courant tunnel depuis la surface vers la pointe (échantillon porté la masse) pour lequel les états électroniques occupés de l'oxyde seraient sondés.

Cette observation expliquerait (du moins pour partie) les conditions tunnel d'imagerie de la couche de MgO qui se sont révélées optimales sur le plan expérimental. En effet, les images de l'oxydation ont toutes été obtenues en polarité positive, configuration dans laquelle les états occupés de l'oxyde sont sondés.

Sous sa forme «*bulk*», le MgO cristallise dans la structure NaCl (réseau cfc de l'oxygène dont tous les sites octaédriques sont occupés par le Mg). Il présente dans ce cas un gap électronique de 7.83 eV [131]. L'obtention d'une valeur de gap moins élevée que pour le matériau massif s'explique ici très probablement par la faible dimensionnalité de l'oxyde amorphe de magnésium formé.

L'obtention d'un gap électronique inférieur à celui de l'oxyde sous sa forme *bulk* a d'ailleurs été reporté par Afanas'ev *et al.* comme caractéristique de la formation d'oxydes amorphes en couches ultra-minces [132].

Cette même étude a donné lieu à une mesure de gap de 6.1 eV pour l'oxyde, par spectroscopie IPE (*Internal Photoemission* [133]) d'un dépôt plus épais de MgO amorphe (40 nm) réalisé sur Si(100) hydrogéné. Enfin, un gap électronique plus élevé a été observé après cristallisation de l'oxyde sur silicium. Les auteurs ont attribué ce phénomène à une diminution du maximum d'énergie de la bande de valence, sans modification du niveau d'énergie de la bande de conduction.

Par mesures I(V) en STS, des valeurs de gap similaires et croissantes avec l'épaisseur (entre 2 et 5 monocouches) ont également été obtenues par Klaua *et al.*, pour des couches ultra-minces de MgO(001) déposées à l'ambiante sur substrat Fe(001) [134]. Dans cette étude, une dissymétrie favorisant l'établissement d'un courant depuis le niveau de Fermi de la pointe (en PtIr) vers la bande de conduction de l'oxyde (états vides sondés) a été reportée.

Au regard de la faible épaisseur d'oxyde formée, les 6 eV obtenus dans notre cas révélerait donc une valeur de gap électronique élevée pour la couche amorphe de MgO car sensiblement identique à celles reportés pour des oxydes plus épais ou cristallins. Le caractère fortement isolant obtenu dans notre cas tendrait d'autre part à confirmer la formation d'un film d'oxyde de magnésium homogène en composition et chimiquement pur. En particulier, l'analyse STS n'a révélé aucun état spécifique dans le gap relatif à la présence d'impuretés ou de défauts en concentration importante, au sein de la couche comme à l'interface [134].

II.4. Analyse de l'interface oxyde / substrat

Au même titre que les propriétés intrinsèques affichées par l'oxyde, la nature de l'interface qu'il va former avec le substrat constitue un facteur déterminant. Dans le cas spécifique des oxydes en couches ultra-minces, la capacité à contrôler la qualité de cette interface devient tout aussi importante que la qualité de l'oxyde elle-même, en faisant un des enjeux majeurs de la recherche actuelle dans ce domaine. Ce travail s'est donc poursuivi par une étude approfondie de l'interface formée entre l'oxyde ultra-mince de magnésium et le substrat de silicium. En particulier, nous allons voir que le procédé spécifique d'oxydation utilisé pour former l'oxyde va influencer de manière directe sur la nature de cette interface.

II.4.1. Cinétique AES d'oxydation de la monocouche de magnésium

Un suivi AES de la cinétique d'oxydation d'une monocouche de magnésium à température ambiante a été réalisé. Ce suivi est présenté sur la Figure II.19.

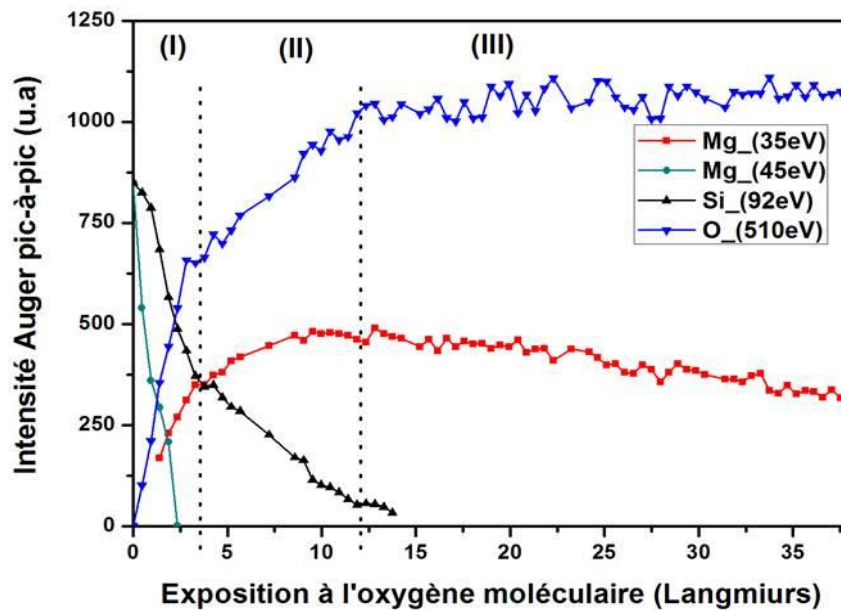


Figure II.19 : Evolution des intensités Auger pic-à-pic Si (92eV), O (510eV), Mg métallique (45eV) et Mg oxydé (35eV) durant l'oxydation in-situ d'une monocouche de magnésium à température ambiante ($P_{O_2}=1 \times 10^{-8}$ T) [106].

Pour une exposition à l'oxygène maintenue constante au cours du temps (1×10^{-8} Torr), les intensités Auger pic-à-pic du silicium Si_(92eV), de l'oxygène O_(510eV) ainsi que du magnésium métallique Mg_(45eV) et oxydé Mg_(35eV) ont été suivies en dynamique.

Du point de vue général, les cassures successives observées dans le profil d'évolution des différentes signatures permettent d'identifier trois régimes successifs aux cinétiques d'oxydation bien différentes et entrecoupés de cassures franches. Sur cette base, la courbe d'oxydation a donc été divisée en trois régions distinctes, indexées sur la Figure II.19 par la nomenclature (I), (II) et (III).

Régime (I) :

La région (I) correspond à une cinétique d'adsorption d'oxygène très rapide. Elle se caractérise par une augmentation linéaire et très abrupte de l'intensité du pic O_(510eV). On y observe d'autre part une chute brutale d'intensité de la signature caractéristique du magnésium métallique Mg_(45eV), jusqu'à disparition totale de celle-ci avant la limite de la région (I).

A partir de 2 Langmuirs, cette disparition progressive du magnésium métallique s'accompagne de l'apparition concomitante de sa signature oxydée Mg_(35eV). L'intensité de cette transition Auger augmente dès lors de façon continue dans ce premier régime.

En bon accord avec nos observations AES traduisant l'impact de l'oxydation sur la chimie de la surface, ce phénomène a été attribué au *shift* progressif de la signature du magnésium, depuis sa valeur métallique Mg_(45eV) vers sa valeur oxydée Mg_(35eV).

L'intensité du substrat de silicium s'atténue elle aussi progressivement sans laisser apparaître de signature oxydée. Ce résultat corrobore donc l'hypothèse du rôle joué par le siliciure ultra-mince de Mg₂Si à l'interface, qui semble agir comme barrière de diffusion à l'oxygène.

Régime (II) :

Un changement notable dans la cinétique d'adsorption de l'oxygène s'établit dans la région (II). Après une première cassure, l'intensité de la signature O_(510eV) augmente ici de façon plus lente, de même que celle du substrat de silicium qui poursuit sa décroissance en intensité dans un régime d'atténuation visiblement ralenti. Pour autant, l'intensité de la signature oxydée Mg_(35eV) continue, elle, sa progression (spectre rouge) et semble indiquer que l'oxyde de magnésium poursuit sa croissance en surface.

Cette poursuite de croissance est très surprenante, dans la mesure où l'intégralité du magnésium métallique initialement disponible semble déjà avoir été complètement oxydé au niveau de la région (I), comme en témoigne d'ailleurs l'atténuation totale de sa signature Mg_(45eV) caractéristique (spectre vert).

En outre, cette poursuite manifeste de croissance ne pourrait raisonnablement s'entendre qu'en présence d'une quantité supplémentaire de magnésium métallique susceptible d'être oxydée. Nous pensons que cet apport supplémentaire de matière métallique dans la région (II) pourrait provenir d'une décomposition partielle du siliciure amorphe de Mg₂Si présent à l'interface.

Pour soutenir la validité de cette hypothèse expérimentale, il apparaît nécessaire de s'appuyer sur des considérations thermodynamiques. Plus particulièrement, le calcul de l'enthalpie libre de réaction va permettre d'évaluer la force motrice d'une réaction à la température T considérée, afin d'en déterminer la possibilité d'occurrence. Tandis qu'une valeur négative d'enthalpie libre soulignera la possibilité d'une réaction spontanée, une valeur positive indiquera, elle, la nécessité d'un apport énergétique extérieur pour que cette réaction soit initiée. En première approche, nous utiliserons ici l'approximation d'Ellingham traduisant une variation linéaire de l'enthalpie libre $\Delta_r G_T^\circ$ de réaction avec la température T via la relation :

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \quad (\text{II-4})$$

avec $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ respectivement les enthalpie et entropie standard de réaction calculées à 298 K. En particulier, l'enthalpie (ou chaleur) de réaction va traduire le caractère exothermique (si négative) ou endothermique (si positive) de la réaction mise en jeu. Elle peut être déterminée, dans une réaction, à partir des enthalpies standard de formation des différents constituants via :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ \quad (\text{II-5})$$

avec ν_i les coefficients stœchiométriques associés aux produits (positifs par convention) et réactifs (négatifs par convention) de la réaction et $\Delta_f H_i^\circ$ leurs enthalpies standard de formation respectives à 298 K. Par définition, les enthalpies de formation des corps purs sont nulles. Notons que l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ mise en jeu dans l'équation (II-4) peut être déterminée, à partir du même principe de calcul, en utilisant cette fois-ci les entropies absolues S_i° reportées pour les différents constituants.

Les données d'entropie absolue ainsi que d'enthalpie et enthalpie libre standard de formation des principaux corps purs et composés chimiques sont communément reportées dans la littérature. Concernant les différents constituants susceptibles d'être impliqués dans le mécanisme d'oxydation de la région (II) [135] [136] [voir Figure II.19], celles-ci sont répertoriées dans le Tableau (a).

T = 298K	$\Delta_f H^\circ(\text{kJ.mol}^{-1})$	$\Delta_f G^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	$S^\circ (\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1})$
SiO ₂	-859.4	-856.7	41.8
MgO	-601.7	-559.4	26.8
Si	0	0	19
Mg	0	0	32.6
O ₂	0	0	205
Mg ₂ si	-79.8	-76.8	75.8

Tableau (a)

Au sens strict du terme, le domaine de validité du Tableau (a) se trouverait limité, comme les relations présentées en amont, à l'étude de la thermodynamique des réactions volumiques. Bien que les mécanismes réactionnels établis à l'échelle des surfaces puissent différer grandement de ceux observés dans le *bulk* (comme l'illustre d'ailleurs bien la limite de validité du diagramme de phases à ces échelles), ces considérations thermodynamiques ont cependant permis de dégager ici, en première approximation, des tendances réactionnelles.

Pour rester fidèle aux conditions expérimentales qui ont été employées dans le cadre de l'acquisition de la Figure II.19, les différents calculs d'enthalpie libre de réaction qui seront présentés dans la suite ont été considérés à la température de 298 K (soit à l'ambiante). Tous ces calculs ont été établis sur la base des équations (II-4) et (II-5).

Notons tous d'abord que la réaction menant à la décomposition autonome du siliciure interfacial Mg_2Si s'accompagnerait, dans ces conditions, d'une enthalpie libre de formation de $+77.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Exclue par la thermodynamique à température ambiante, celle-ci nécessiterait donc un apport supplémentaire d'énergie thermique pour être initiée de manière spontanée.

Indépendamment d'un effet de la température, la réaction partielle de décomposition qui semblerait pourtant s'établir dans notre cas résulterait de la présence d'une atmosphère oxydante. Par diffusion du dioxygène au travers de la couche ultra-mince d'oxyde formée dans la région (I) [voir Figure II.19], on pourrait raisonnablement envisager que l'oxydation à température ambiante puisse conduire à un désalliage partiel du siliciure interfacial, sur la base d'une réaction de type :



Ce mécanisme permettrait alors de dissocier une partie des atomes de silicium et magnésium à l'interface pour venir augmenter la quantité de MgO formée, expliquant ainsi l'augmentation de son intensité dans la région (II).

Cette réaction de décomposition sous flux d'oxygène serait associée à une enthalpie libre de réaction de $-1061.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Plus favorable sur le plan thermodynamique que l'oxydation du silicium par exemple [voir Tableau (a)], la réaction proposée équation (II-6) afficherait donc une grande probabilité d'occurrence. En outre, elle correspondrait à une enthalpie de réaction de $-1123.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et présenterait de ce fait un caractère fortement exothermique.

Ce mécanisme de dissociation soulèverait cependant certaines questions. Il apparaîtrait notamment difficile d'expliquer, de prime abord, l'absence d'oxydation (confirmée expérimentalement par AES) des atomes de silicium impliqués dans cette décomposition.

Il semblerait que la formation préférentielle d'un oxyde de magnésium à l'interface en soit à l'origine. Le diagramme d'Ellingham prédit en effet un caractère plus fortement réducteur pour l'élément magnésium que pour le silicium [voir annexe B].

Pour illustrer ce fait, considérons la réaction de réduction du dioxyde de silicium par le magnésium :



En se référant aux données du Tableau (a), la thermodynamique encouragerait donc l'établissement spontané de cette réaction par une valeur favorable d'enthalpie libre de $-333.8 \text{ kJ.mol}^{-1}$. En bon accord avec le diagramme d'Ellingham, la réaction inverse de réduction du MgO par le silicium s'accompagnerait, elle, d'une enthalpie libre de $+333.8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ défavorable sur le plan énergétique car fortement endothermique. Cette réaction antagoniste nécessiterait de ce fait un apport énergétique conséquent et ne pourrait s'établir à température ambiante.

Le caractère plus fortement réducteur affiché par le magnésium semblerait donc limiter l'oxydation incontrôlée du silicium produit pendant ou à l'issue du mécanisme de décomposition partielle proposé équation (II-6).

En supposant que ce mécanisme s'accompagne, en marge de la formation du MgO, d'une oxydation des atomes de silicium obtenus comme produits de la décomposition, on pourrait alors envisager qu'une partie du siliciure réagisse directement avec le SiO_2 . Avec une enthalpie libre de $-256.5 \text{ kJ.mol}^{-1}$, cette réaction aboutirait sensiblement, comme l'équation (II-7), à une réduction du SiO_2 visant à former davantage d'oxyde de magnésium.

Notons que la formation préférentielle de SiO_2 pourrait aussi être envisagée comme un produit direct de la réaction de décomposition proposée équation (II-6), au détriment du MgO. Alors qu'il résulterait de cette configuration une valeur favorable d'enthalpie libre de $-1587.2 \text{ kJ.mol}^{-1}$, les aspects thermodynamiques discutés plus haut (équation (II-7)) permettent raisonnablement d'anticiper que l'oxyde de silicium formé par ce biais serait alors directement réduit par le magnésium dissocié obtenu comme produit de la réaction, là-encore au profit de la formation du MgO.

Sur le plan thermodynamique en définitive, chacune des configurations envisagées aboutirait raisonnablement à la formation préférentielle d'une quantité supplémentaire d'oxyde de magnésium issue de la décomposition partielle du Mg_2Si à l'interface. Du point de vue expérimental d'autre part, aucune signature détectable de l'oxydation du silicium n'a été obtenue par AES, à température ambiante comme après recuit. Sur cette base, nous envisageons la réaction de décomposition partielle sous atmosphère oxydante proposée équation (II-6) comme la plus à même d'expliquer l'apport supplémentaire de magnésium oxydé dans la région (II) de la Figure II.19.

Des mécanismes similaires d'oxydation du magnésium par dissociation de siliciures plus épais ont d'ailleurs déjà été proposés dans la littérature.

Après recuit à 450°C sous flux d'oxygène notamment, Wang *et al.* ont reporté par TEM la décomposition d'un film de Mg_2Si cristallin en un mélange de magnésium dissocié et MgO amorphe [122]. La formation d'oxyde de magnésium a été attribuée dans ce cas à l'oxydation d'une partie du magnésium dissocié, par diffusion de l'oxygène au travers d'une couche épaisse d'oxyde (empilement MgO / ZnO) qui a été utilisée pour éviter la désorption du Mg en température.

La décomposition d'un siliciure en oxyde de magnésium a également été observée à 400°C par Xiao *et al.* après recuit sous forte pression d'argon destinée à maintenir en surface le magnésium susceptible d'être désorbé en température [137]. Dans ce cas, l'oxydation a été attribuée à une contamination résiduelle en oxygène du gaz.

Par recuit à 300°C enfin, Kogut *et al.* ont observé la transformation d'un film épais de Mg₂Si en oxyde de magnésium dans un vide secondaire (10⁻⁶ Torr) [138]. Les auteurs ont souligné dans ce cas précis une température de dissociation du siliciure moins élevée, qu'ils ont expliqué par une absence de facteurs limitant la désorption du magnésium en température.

La décomposition partielle du siliciure que nous reportons ici ne serait, elle, pas activée thermiquement. Dans le cas spécifique des couches ultra-minces, il semblerait donc que cette dissociation partielle visant à former l'oxyde de magnésium puisse s'établir de façon autonome à l'interface, par la simple présence d'une atmosphère oxydante à température ambiante. Si le siliciure interfacial n'a pas été directement exposé au flux d'oxygène, une diffusion de l'oxygène au travers de cette couche similaire à celle reportée par Wang *et al.* pourrait résolument être envisagée à l'ambiante, aux vues notamment de la faible épaisseur d'oxyde formée.

Régime (III) :

La région (III) de la Figure II.19 présente enfin une cinétique d'oxydation extrêmement lente. Après une deuxième cassure, l'intensité de l'oxygène continue d'augmenter linéairement avec une pente quasi-nulle et conduit à une atténuation totale du signal de silicium. De façon concomitante, un régime de décroissance linéaire et peu abrupte se met en place pour la signature oxydée Mg_(35eV).

Le passage dans la région (III) mettrait donc fin au régime de poursuite de la croissance d'oxyde précédemment établi dans la région (II). Il révélerait ainsi un mécanisme de formation du MgO autolimité à environ 12 Langmuirs d'exposition (rappelons la frontière définie entre ces deux régions [voir Figure II.19]). Dans la suite, une faible quantité d'oxygène continue de s'adsorber en surface. L'oxyde ayant terminé sa croissance avec une stœchiométrie de « un pour un », il est probable que cette faible quantité corresponde à de l'oxygène physisorbé sur la couche. Ce mécanisme provoquerait alors la chute progressive d'intensité observée pour la signature de magnésium oxydée Mg_(35eV) (spectre rouge).

Sur la base de ces analyses, une exposition de la monocouche de magnésium à 12 Langmuirs d'O₂ apparaîtrait donc suffisante pour achever la croissance de l'oxyde en surface à température ambiante. Cette dose d'exposition se révélerait donc inférieure aux 30 Langmuirs qui ont été utilisés jusqu'ici [voir Chapitre II paragraphe II.1.1].

Pour autant, cette observation expérimentale ne semble pas remettre en question l'efficacité de la procédure généralisée d'oxydation qui a été mise en place (rappelons 30 L d'O₂ puis recuit sous ultra-vide de 20 min à 450°C). En effet, il est apparu qu'un recuit ultérieur à 450°C des échantillons fortement oxydés permettait de revenir systématiquement au rapport d'intensités Auger O_(510eV) / Mg_(35eV) d'environ 1.9 calculé à 12 Langmuirs d'exposition, soit au niveau de la frontière entre la fin de croissance autolimitée du MgO (région (II)) et la physisorption d'oxygène excédentaire en surface (région (III)) [voir Figure II.19].

Sous l'effet de la température, ce phénomène a donc été attribué à un effet de désorption de l'oxygène physisorbé, qui serait résolument maintenu en surface par des liaisons chimiques plus « faibles » que l'oxyde.

D'après la Figure III.19, un rapport d'intensités $O_{(510\text{eV})} / Mg_{(35\text{eV})}$ proche de 2.9 serait normalement attendu après 30L d'oxydation à température ambiante. Pour autant, le spectre Auger de l'oxyde final qui a été obtenu à l'issue de la procédure généralisée d'oxydation (30 L d' O_2) et de recuit ultra-vide [voir Figure II.14] fait, lui, état d'un rapport d'intensité de 2.2, proche de la valeur limite traduisant la fin de formation autolimitée du MgO (rappelons un rapport d'intensités de 1.9 attendu). Le traitement thermique réalisé de manière systématique dans notre cas apparaît donc suffisant, en définitive, pour s'affranchir de la quantité d'oxygène excédentaire et revenir à l'étude directe de l'oxyde de magnésium estimé stœchiométrique [voir Chapitre II paragraphe II.1.2-b].

En résumé :

Les profils présentés sur la Figure II.19 révéleraient donc une oxydation progressive de la monocouche de magnésium selon trois régimes distincts. Si certains de ces régimes apparaissent limités à la surface, le mécanisme particulier proposé dans la région (II) traduirait, lui, l'influence directe du processus d'oxydation sur l'interface oxyde / substrat.

Au niveau de la région (II) et sur la base de l'équation (II-6), il semblerait en particulier que la simple présence d'une atmosphère oxydante à température ambiante puisse conduire à une dissociation partielle du siliciure amorphe présent à l'interface.

Cette réaction de décomposition partielle du siliciure sous atmosphère oxydante présenterait un caractère fortement exothermique (rappelons une enthalpie de réaction de $-1123.6 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

En marge de la dissociation partielle qui affecterait alors sensiblement la stœchiométrie du siliciure amorphe de Mg_2Si , la réaction proposée équation (II-6) pourrait d'autre part entraîner à elle seule une modification notable de la structure de cette couche d'interface ultra-mince. Sur ce principe, une structuration ordonnée des espèces magnésium et silicium dont la force motrice serait liée à l'énergie d'activation de cette réaction pourrait être envisagée. Cette hypothèse a été explorée dans la suite.

II.4.2. Influence de l'oxydation à l'interface : caractérisation *ex-situ* par TEM

Pour accéder de façon directe à l'interface formée entre l'oxyde ultra-mince de magnésium et le substrat, une analyse complémentaire a été réalisée *ex-situ* par TEM, dans le cadre d'une collaboration avec le CINaM (Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille). Cette caractérisation a permis d'observer la morphologie finale de l'empilement obtenu, mais aussi d'évaluer l'impact du processus d'oxydation réalisé à température ambiante sur la nature de la couche d'interface.

Les conditions de préparation de la lame TEM nécessitant une épaisseur d'oxyde suffisante, un échantillon spécifique a de ce fait été élaboré, par répétition de sept cycles successifs de dépôt d'une monocouche de magnésium et oxydation (30 Langmuir d'oxygène moléculaire) à température ambiante. Dans ce cas particulier, la phase habituelle de recuit thermique sous ultra-vide à 450°C a été supprimée.

L'oxyde ainsi formé à température ambiante a alors autorisé une analyse de l'influence seule du processus d'oxydation, en particulier au niveau de la couche d'interface. Cette analyse TEM s'est inscrite dans la continuité directe du suivi cinétique de l'oxydation que nous avons réalisé en amont par AES [voir Chapitre II paragraphe II.4.1].

a) Morphologie générale de l'empilement MgO / Mg₂Si / Si

L'image TEM qui a été obtenue à partir de cet empilement de sept monocouches d'oxyde de magnésium sur silicium est présentée sur la Figure II.20. Le contraste de cette image a été optimisé de manière à révéler au mieux l'épaisseur des couches d'oxyde et de siliciure. Une autre image de « haute résolution » de ce même empilement révélant clairement les directions atomiques par un contraste différent sera présentée dans la suite.

A l'interface entre le substrat de silicium et la couche d'oxyde d'environ 3 nm, on observe ici distinctement l'existence de la couche mince de siliciure annoncée par nos précédents résultats *in-situ* AES, LEED, STM, et STS.

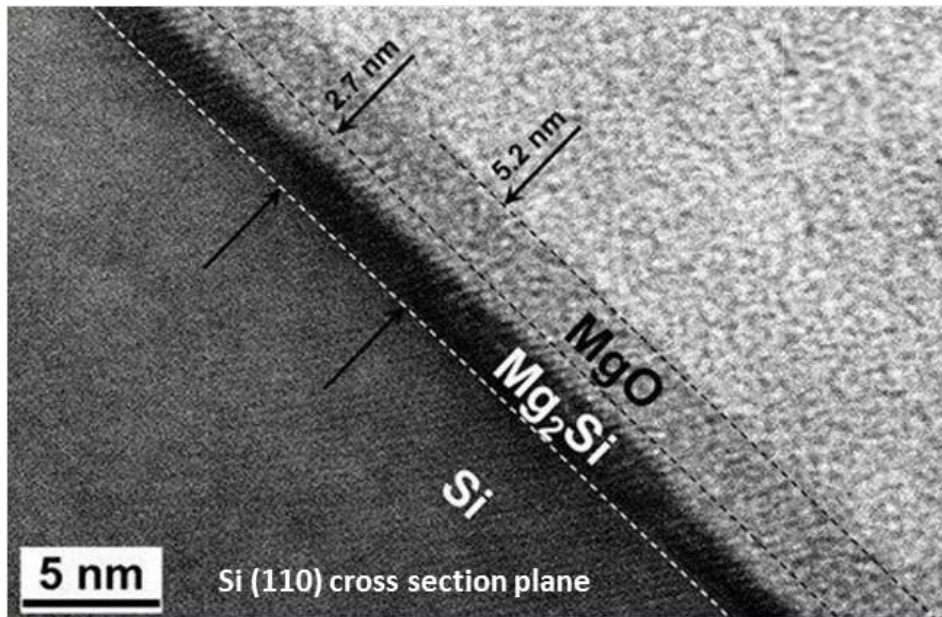


Figure II.20 : Image TEM de l'empilement formé par 7 monocouches de MgO déposées sur Si(001) à température ambiante. Le plan de l'image correspond au plan de coupe Si(110), obtenu par amincissement de l'échantillon dans la direction [1-10] du substrat [126].

Sur la Figure II.20, la couche d'oxyde de magnésium affiche une épaisseur voisine de 3 nm. Correspondant à l'empilement de sept couches d'oxyde successives, cette valeur présenterait donc le même ordre de grandeur que l'estimation d'épaisseur (rappelons 5 Å [voir Figure II.16-b]) qui a été déduite de la mesure STM de corrugation d'une monocouche MgO. D'autre part, le caractère amorphe que présente l'oxyde sur l'image apparaît en bon accord nos observations LEED réalisées au cours de sa formation. Notons enfin qu'il existe au-dessus de l'oxyde une couche épaisse au contraste plus clair liée au procédé de préparation de la lame TEM. Cette couche n'a donc pas été prise en compte dans la suite de cette étude.

Entre l'oxyde amorphe et le substrat, la couche interfaciale de siliciure d'environ 2.7 nm d'épaisseur peut également être observée. Cette couche d'interface apparaît ici très homogène et cristalline. En effet, malgré le faible contraste de l'image dans cette zone, le siliciure semble présenter une structuration à l'échelle atomique qui sera clairement mise en évidence par la suite, au niveau de l'image TEM « haute résolution » présentée Figure II.21.

Alors qu'une structuration amorphe avait été reportée jusqu'ici pour le siliciure ultra-mince de Mg_2Si formé à l'interface entre le substrat et la monocouche métallique [voir Chapitre II paragraphe I.2.2-a], nous pensons que l'oxydation de cette monocouche à température ambiante peut avoir conduit à une restructuration notable de la couche d'interface. Pour passer d'un état amorphe (avant oxydation du Mg) à cristallin (après oxydation) en effet, le système n'a bénéficié dans ce cas précis d'aucune activation thermique supplémentaire (pas de recuit), en dehors de l'énergie issue directement du processus d'oxydation à température ambiante.

Durant l'étude AES de la cinétique d'oxydation en particulier, nous avons avancé l'hypothèse d'une poursuite de croissance autolimitée du MgO (dans la région (II) [voir Figure II.19]), par dissociation partielle du siliciure interfacial amorphe en présence d'une atmosphère oxydante [voir équation (III.6)]. Avec un caractère fortement exothermique prédit par la thermodynamique, la probabilité qu'un tel mécanisme puisse entraîner à lui seul une structuration des espèces Mg et Si de ce siliciure interfacial initialement amorphe a alors été soulignée.

En l'absence manifeste d'un apport extérieur de température à chacune des étapes d'élaboration, de préparation de la lame et d'analyse TEM, nous pensons que l'effet de cristallisation du Mg_2Si interfacial reporté ici pourrait témoigner d'une réaction de décomposition partielle [voir équation (II-6)] suffisamment exothermique pour permettre à ce siliciure initialement amorphe de cristalliser à température ambiante, sans nécessiter d'apport d'énergie thermique supplémentaire.

A ce stade, l'analyse TEM semblerait donc confirmer deux des hypothèses majeures que nous avons formulé à l'issue du suivi cinétique de l'oxydation par AES : l'établissement d'un mécanisme de décomposition partielle du siliciure sous atmosphère oxydante, mais aussi la possibilité d'induire, via cette réaction, une cristallisation de l'interface par un simple processus d'oxydation non activé thermiquement. Dans tous les cas, nos observations TEM constituent ici une preuve solide qu'une couche d'interface cristalline, ultra-mince et très homogène en épaisseur (d'environ 2.7 nm) a été formée à température ambiante, entre l'oxyde de magnésium et le substrat de silicium.

La nature cristalline de cette couche d'interface expliquerait d'ailleurs sensiblement le caractère amorphe identifié pour le film ultra-mince de MgO. En effet, rappelons que la probabilité initiale d'établissement d'une croissance en épitaxie sur un substrat va dépendre directement du désaccord de paramètre qui lui est associé.

En considérant l'éventuelle croissance épitaxiale (donc cristalline) d'un film sur un substrat monocristallin ordonné, le désaccord théorique de paramètre m (ou *mismatch*) qui serait induit à l'interface par cette configuration de croissance peut être évalué via la relation :

$$m = \frac{a_f - a_s}{a_s} \quad (\text{II-8})$$

avec a_f et a_s les paramètres de réseau cristallin du film déposé et du substrat dans leurs configurations cristallines respectives. Exprimé en pourcentage, le désaccord de paramètre m va permettre d'évaluer la probabilité que la croissance épitaxiale du film s'établisse en surface. Celle-ci sera d'autant plus probable que le désaccord de paramètre est faible. Aussi, une valeur positive de m traduira une contrainte en compression ($a_f > a_s$) dans le film épitaxié, tandis qu'une valeur négative traduira, elle, une contrainte en tension ($a_f < a_s$).

Sur cette base, la littérature reporte communément un désaccord de paramètre très élevé de -22.5 % entre le MgO et le silicium cristallins [129] [139]. Celui-ci s'explique par le fait que le silicium adopte une structure diamant (réseau cfc dont la moitié des sites tétraédriques sont occupés) avec un paramètre de réseau de 0.543 nm, tandis que l'oxyde de magnésium présente dans sa structure NaCl (réseau cfc de l'oxygène dont tous les sites octaédriques sont occupés par le Mg) un paramètre de 0.421 nm [128]. Un tel *mismatch* induisant des contraintes trop importantes à l'interface oxyde / substrat, une croissance épitaxiale du MgO ne pourrait donc être obtenue qu'en présence d'une couche d'interface amorphe visant à relaxer ces contraintes [129].

En ce qui concerne la croissance en température ou suivie de recuit, plusieurs études ont de ce fait reporté en TEM une cristallisation orientée MgO(100) de l'oxyde mince en surface d'une faible épaisseur d'oxyde natif amorphe de SiO₂ visant justement à réduire l'important mismatch entre le Si(100) et le MgO(100). Concernant le silicium (100) hydrogéné, une croissance épitaxiale de l'oxyde a également été réalisée en surface d'une couche de mélange amorphe destinée à réduire les contraintes à l'interface [128] [129] [140]. En particulier, Kohn *et al.* ont reporté par ce biais la formation d'une couche ultra-mince de MgO cristallisée avec un écart au paramètre de réseau *bulk* inférieur à 2 % [139].

A basse température, Wang *et al.* sont les premiers à avoir réalisé une croissance épitaxiale du MgO à partir d'un film cristallin de Mg déposé sur Si(111) [141].

En premier lieu, les auteurs ont obtenu à -10°C un film monocristallin de magnésium sur le substrat, qu'ils ont attribué à une faible réactivité du Mg et Si à cette température. Par exposition de la surface à des radicaux oxygène, ils ont ensuite observé une oxydation autolimitée du magnésium à basse température, aboutissant à la formation d'une double hétérostructure MgO(111) / Mg(0001) / Si(111). Par homoépitaxie, un oxyde plus épais structuré (111) et contenant des cristallites 3D a enfin été obtenu.

Dans cette étude basse température, les auteurs ont souligné la grande difficulté d'obtenir une cristallisation de l'oxyde de magnésium à température ambiante. Selon eux, le siliciure interfacial qui serait formé dans ces conditions (par une forte réactivité des espèces Mg et Si) s'opposerait directement à la croissance cristalline du MgO.

En bon accord avec les prédictions de Wang *et al.* et en dépit de l'obtention d'une interface cristalline ultra-mince d'une grande homogénéité, aucune cristallisation de l'oxyde de magnésium n'a été obtenue dans notre cas, après croissance à température ambiante comme après recuit. En outre, le caractère amorphe de cet oxyde que nous avons confirmé par TEM n'a rien de surprenant, dans la mesure où un désaccord de paramètre de -34 % a été évalué dans la littérature entre le Mg₂Si et le MgO cristallins [142].

b) Détermination de la relation d'épitaxie Mg_2Si / $\text{Si}(001)$

Afin d'étudier en détail la structuration de la couche d'interface et plus particulièrement la relation d'épitaxie établie entre le Mg_2Si ultra-mince et le substrat de silicium, une seconde image TEM « haute résolution » a été réalisée, cette fois-ci avec des paramètres de contraste différents de ceux employés sur la Figure II.20.

Par analyse du même empilement de sept monocouches d'oxyde de magnésium formé à température ambiante, la résolution obtenue sur la Figure II.21 nous a alors permis d'identifier les directions atomiques des plans denses du siliciure et du substrat, de même que leur accord à l'interface.

Suivant un plan de coupe (110) du silicium, cette image permet d'identifier très distinctement l'orientation des colonnes atomiques. Un contraste différent de la Figure II.20 ayant été employé ici, la limite définissant l'épaisseur d'oxyde amorphe de magnésium n'est plus visible. Ce contraste a été choisi de façon à ne sonder que les directions atomiques du substrat et de la couche interfaciale de siliciure, tous deux cristallins.

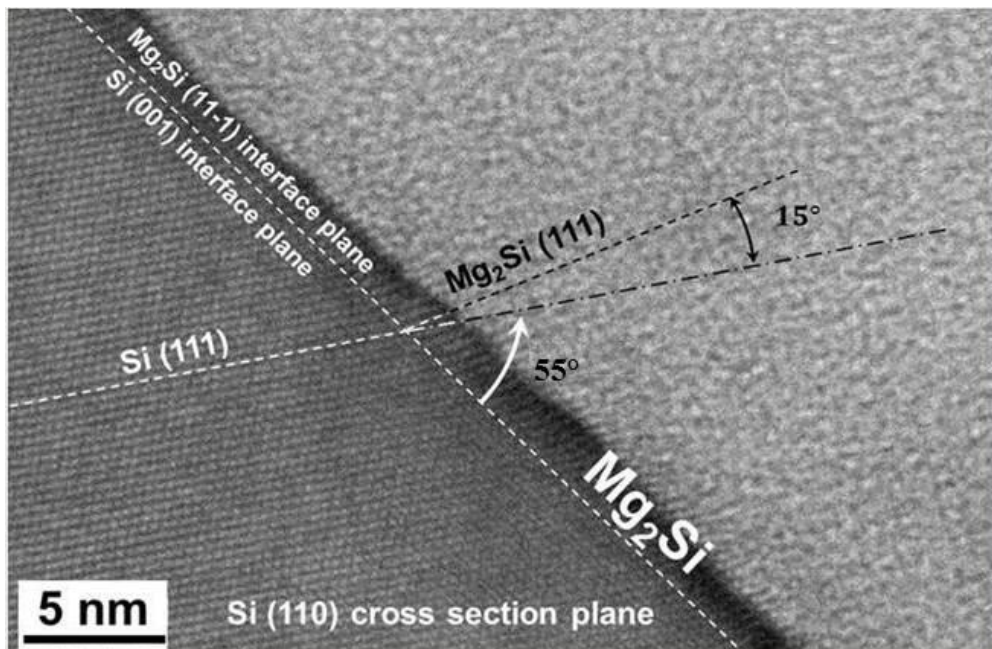


Figure II.21 : Image TEM « haute résolution » de l'empilement formé par 7 monocouches de MgO déposées sur $\text{Si}(001)$ à température ambiante. Le plan de l'image correspond au plan de coupe $\text{Si}(110)$, obtenu par amincissement de l'échantillon dans la direction $[1-10]$ [126].

Avant d'étudier la relation d'épitaxie mise en jeu à l'interface, quelques relations cristallographiques doivent être rappelées.

Concernant le silicium (rappelons une structure diamant de paramètre $a = 0.543$ nm), le plan d'interface $\text{Si}(001)$ contient la direction $[110]$ (diagonale de la face cfc) qui présente une distance entre atomes de silicium adjacents de 0.384 nm.

Concernant le Mg_2Si , celui-ci adopte une structure anti-fluorine (réseau cfc du Si dont tous les sites tétraédriques sont occupés par le Mg) avec un paramètre de maille de 0.635 nm [143]. Le plan (11-1) du siliciure (qui sera discuté dans la suite) contient la direction $[112]$, pour laquelle les atomes de silicium adjacents sont distants de 0.775 nm.

Ces données cristallographiques ont ensuite été utilisées pour déterminer la nature de la relation d'épitaxie mise en place à l'interface, entre le siliciure et le substrat de silicium. La littérature annonçant un désaccord de paramètre *bulk* de 18 % entre le Mg_2Si et le Si cristallins (sur la base des paramètres de mailles bruts, sans considération de plans ou directions spécifique) [142], les orientations cristallographiques qui résulteraient en une minimisation du désaccord de paramètre à l'interface ont donc été recherchées, en vue d'expliquer l'image TEM (Figure II.21).

La surface de départ du silicium cristallin étant connue, le plan d'interface Si(001) du substrat a donc été reporté sur l'image. Les plans atomiques les plus denses étant les plans (111) dans les cristaux de type cfc, les colonnes atomiques denses observées sur la Figure II.21 ont donc été identifiées comme des plans denses (111). Sur l'image, les orientations respectives de ces plans par rapport au plan d'interface ont été révélées par une ligne pointillée blanche pour le silicium (indexée Si(111)) et noire pour le siliciure (indexée $Mg_2Si(111)$). On observe un angle de 15° entre ces deux directions.

Détermination du plan d'épitaxie :

La recherche de la relation d'hétéroépitaxie a débuté par la détermination de l'orientation du plan d'interface associé au siliciure.

En premier lieu, la désorientation des plans denses Si(111) de l'image par rapport au plan d'interface Si(001) a été mesurée à 55° sur la Figure II.21. Un angle grandement compatible étant attendu entre plans (111) et (001) du point de vue théorique (soit 54.74° entre les directions [111] et [001] normales à ces plans), cette mesure a permis de confirmer l'indexation Si(111) des rangées atomiques denses du silicium.

La désorientation des plans denses $Mg_2Si(111)$ de l'image par rapport au plan d'interface du siliciure (d'orientation jusqu'alors inconnue) a ensuite été mesurée à 70° . Or, un angle sensiblement identique serait attendu entre plans (111) et (11-1) du point de vue théorique (soit 70.53° entre les directions normales [111] et [11-1]). Aux vues de ce proche accord, le plan d'interface du siliciure observé a de ce fait été identifié sur la Figure II.21 comme plan $Mg_2Si(11-1)$.

Un angle théorique de 15.79° (soit $70.53-54.5$) étant enfin attendu comme angle de désorientation entre les plans denses $Mg_2Si(111)$ et Si(111) (dicté par l'épitaxie des plans d'interface), la mesure grandement compatible d'un angle de 15° sur l'image a donc confirmé l'établissement d'une relation d'épitaxie $Mg_2Si(11-1) / Si(001)$ au niveau de l'interface entre le siliciure et le substrat sur la Figure II.21.

Détermination de la direction d'épitaxie :

Une direction d'épitaxie permettant un désaccord de paramètre minimisé à l'interface a ensuite été recherchée, sur la base de l'orientation des plans de Mg_2Si et Si mis en jeu.

En particulier, il est apparu que la distance interatomique dans la direction $[112]Mg_2Si$ du siliciure (soit 0.775 nm) présentait une valeur très proche du double de la distance entre atomes adjacents dans la direction $[110]Si$ du substrat (soit 0.384 nm).

Ces deux valeurs autoriseraient donc sensiblement un accord de maille des atomes de l'interface, à chaque double périodicité dans la direction $[110]\text{Si}$ du substrat. En d'autres termes, chacun des atomes adjacents provenant du plan d'interface $\text{Mg}_2\text{Si}(11-1)$ se trouverait, le long de la direction $[112]\text{Mg}_2\text{Si}$, en coïncidence avec un atome sur deux provenant du plan d'interface $\text{Si}(001)$ du substrat dans la direction $[110]\text{Si}$.

A partir de l'équation (II-8), cette configuration d'épitaxie $[112]\text{Mg}_2\text{Si} / [110]\text{Si}$ s'accompagnerait donc d'un désaccord de paramètre à l'interface de 0.9 % (en tenant compte de la correspondance spécifique de maille par $(0.775 - 2 \times 0.384) / (2 \times 0.384)$).

Dans les directions mentionnées ci-dessus, la formation spontanée d'un réseau périodique de dislocations interfaciales liés à un accord de maille de « un pour deux » [144] autoriserait donc raisonnablement l'épitaxie du siliciure ultra-mince en surface du substrat de silicium.

Sur la base d'une relation d'hétéroépitaxie : $[112] \text{Mg}_2\text{Si}(11-1) / [110] \text{Si}(001)$, le *mismatch* positif obtenu impliquerait d'autre part que l'établissement de cette croissance s'accompagne d'une faible contrainte en compression au sein de la couche de Mg_2Si .

L'accord particulier de maille qui semblerait mis en jeu dans notre cas s'accorderait d'ailleurs très bien avec le report d'une croissance épitaxiale de l'oxyde ultra-mince $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sur substrat de $\text{Si}(111)$ réalisé par Wu. et al. [144].

En particulier, les auteurs ont souligné la possibilité que certains systèmes caractérisés par un désaccord théorique de paramètre important puissent autoriser une croissance épitaxiale, par implication de mailles de surface de plus grandes dimensions dans l'épitaxie. Constituées de plusieurs mailles unitaires de surface, ces super-réseaux permettraient alors de minimiser sensiblement le désaccord de paramètre à l'interface.

Alors qu'un *mismatch* d'environ 46 % était attendu pour la croissance de l'oxyde d'aluminium sur $\text{Si}(111)$, Wu. et al. ont alors expliqué leur observation TEM d'une croissance épitaxiale par un accord de maille de deux $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(111)$ (super-réseau de l'oxyde) pour trois $\text{Si}(111)$ (super-réseau du substrat) réduisant le *mismatch* à -3 % environ.

De façon similaire dans notre système, le désaccord de paramètre théorique de 18% se trouverait ici réduit, par établissement d'une croissance épitaxiale associée à un accord de maille de « un $\text{Mg}_2\text{Si}(11-1)$ » pour « deux $\text{Si}(001)$ », à la valeur de 0.9 % dans la direction spécifique d'épitaxie $[112]\text{Mg}_2\text{Si} / [110]\text{Si}$.

Il n'existe, à notre connaissance, aucune autre étude reportant la croissance d'une couche ultra-mince de Mg_2Si monocristallin sur $\text{Si}(100)$.

Quelques travaux de la littérature reportent cependant une possible épitaxie du siliciure Mg_2Si déposé en couche mince sur substrat de $\text{Si}(111)$.

Sur la face (111) du silicium, les groupes Wigren *et al.* [145] ainsi que An *et al.* [146] ont ainsi reporté en LEED et XPS la formation autolimitée d'un siliciure de magnésium cristallin, par dépôt MBE du Mg à température ambiante. L'épaisseur de siliciure formée par ce biais s'est cependant trouvée limitée à environ 6 Å. Ces deux études constituent, semble-t-il, l'unique report de la cristallisation du Mg_2Si sur $\text{Si}(111)$ sans activation thermique extérieure (absence de dépôt en température ou recuit).

Dans le cadre d'études TEM menées cette fois-ci en température, le groupe Wang *et al.* [122] [142], ont, eux, reporté la cristallisation thermiquement activée d'un film mince de Mg_2Si sur Si(111).

Dans ces travaux, 6 nm de Mg ont été déposés par MBE sur le substrat maintenu à $-10^\circ C$, puis encapsulés à cette même température par un empilement épais de 4 nm de MgO et 100 nm de ZnO visant à éviter la désorption du magnésium pendant recuit. Après passage à l'ambiante, la formation autolimitée d'un siliciure amorphe a été observée à l'interface.

Par un recuit de trois heures à $100^\circ C$, la diffusion réactive du magnésium et silicium a alors conduit à une cristallisation du siliciure formé, pour aboutir à une configuration de type oxyde encapsulant / Mg_2Si cristallin / Si(111).

En ce qui concerne l'étude approfondie que nous avons reportée ici, l'analyse TEM de l'interface a donc permis de révéler en premier lieu la formation d'une interface cristalline, ultra-mince et très homogène entre l'oxyde et le substrat à température ambiante. Plus particulièrement, la cristallisation de ce siliciure interfacial de Mg_2Si résulterait sensiblement de sa dissociation partielle à l'origine d'une réorganisation de la matière à l'interface, dont l'oxydation à température ambiante serait l'unique force motrice [voir Chapitre II paragraphe II.4.1].

A la surface de ce siliciure cristallin, une couche ultra-mince et homogène de MgO amorphe a été observée. En bon accord avec la littérature, la nature amorphe de cet oxyde a été expliquée conjointement par l'important mismatch reporté entre le Mg_2Si et le MgO dans leurs configurations cristallines, ainsi que par l'absence de traitement thermique susceptibles de favoriser la cristallisation (du type croissance en température [128] ou homoépitaxie à basse température [141]).

L'analyse TEM « haute résolution » des directions atomiques a ensuite permis de remonter à la nature de l'empilement obtenu à l'issue du processus d'oxydation du magnésium à température ambiante.

Sur la base d'une configuration originale MgO amorphe / $Mg_2Si(11-1)$ / Si(001), une relation d'épitaxie permettant une minimisation notable des contraintes à l'interface a été identifiée. Dans la direction $[112] Mg_2Si / [110] Si$, la formation de dislocations interfaciales ordonnées dès le début de la cristallisation expliquerait alors l'épitaxie, par une faible contrainte résiduelle en compression (rappelons 0.9 %) dans la couche ultra-mince de siliciure formée.

Sur un substrat de silicium (100) à notre connaissance, Mahan *et al.* sont les seuls à avoir observé la formation d'un film mince de Mg_2Si polycristallin texturé (111), par co-déposition de magnésium et silicium en température [147].

Dans le cadre de ce travail de thèse cependant, un mécanisme particulier de cristallisation de l'interface directement lié au procédé d'oxydation du magnésium à température ambiante a été avancé. En marge de cette cristallisation spécifique quoi qu'il en soit, le siliciure ultra-mince que nous avons identifié sur la Figure II.21 semblerait constituer le premier report d'un siliciure ultra-mince de Mg_2Si cristallin obtenu, par réaction en phase solide à l'ambiante, sur Si(100).

III. Résultats condensés / condensed results

Formation du MgO en couche ultra-mince sur substrat de silicium (100) [P1-P3]

Un procédé innovant de croissance reposant sur des phases alternées de dépôt d'une monocouche atomique de magnésium suivi de son oxydation à température ambiante a été utilisé dans le but d'étudier jusqu'à l'échelle atomique la formation d'un film ultra-mince d'oxyde de magnésium sur silicium reconstruit Si(100)-(2x1).

D'une importance capitale pour former des couches d'oxyde très homogènes, chimiquement pures et présentant des interfaces bien définies avec le substrat, nous sommes focalisés sur les mécanismes fondamentaux intervenant à chacune des étapes de la croissance et plus particulièrement sur les conditions permettant d'obtenir une interface de grande qualité entre la couche ultra-mince de MgO et le substrat de silicium connu pour sa réactivité à l'oxygène.

Le mode de croissance du Mg à température ambiante a été identifié comme un procédé en deux étapes. A faible taux de couverture (0.25 monocouche) on observe la formation préliminaire d'une couche ultra-mince de siliciure de magnésium amorphe avec un gap électronique de 0.74 eV, puis la croissance couche-par-couche (soit Frank van der Merwe) du Mg en surface de ce siliciure. Les images de topographie STM ont révélé que la complétion de chaque monocouche de Mg résultait d'un processus de coalescence d'îlots 2D établi en surface de l'empilement formé par les monocouches de magnésium précédentes.

Durant l'oxydation de la monocouche de Mg à température ambiante, cette couche interfaciale de siliciure joue le rôle de barrière de diffusion aux atomes d'oxygène et empêche l'oxydation du substrat de silicium durant la formation de l'oxyde. En bon accord avec les calculs thermodynamiques réalisés, une réaction exothermique de décomposition partielle du film de Mg₂Si amorphe au profit de la formation d'oxyde de magnésium a été identifiée à l'interface, en fonction de la dose d'exposition à l'O₂. L'influence potentielle de l'énergie d'activation apportée au système par le biais de cette réaction fortement exothermique a ensuite été explorée.

L'étude *in-situ* (par STM-STs, AES et LEED) de la croissance d'une monocouche de MgO amorphe sur le substrat a révélé la formation d'un film d'oxyde ultra-mince dont l'épaisseur a été estimée à 8 Å. Très homogène en composition chimique et en épaisseur, cet oxyde présente un caractère fortement isolant associé à un gap électronique de 6 eV.

Par analyse HR-TEM *ex-situ* d'un empilement de sept monocouches de MgO formé à température ambiante, l'existence d'une couche cristalline et ultra-mince de siliciure a clairement été mise en évidence à l'interface entre l'oxyde de magnésium et le substrat.

Caractérisée par la relation d'épitaxie [112] Mg₂Si(11-1) / [110] Si(001) et un faible désaccord de paramètre de 0.9 %, la cristallisation de ce siliciure interfacial a conduit à la formation d'une interface de grande qualité avec le silicium (i.e. abrupte et non oxydée), accompagnée de faibles contraintes compressives induites dans la couche de Mg₂Si. Elle a permis de conclure à la formation d'une hétérostructure originale d'empilement MgO / Mg₂Si (11-1) / Si(001).

Depuis son caractère amorphe initial (identifié lors du dépôt de magnésium), la cristallisation ultérieure du siliciure interfacial a été expliquée comme résultant de l'énergie thermique apportée au système par la réaction de décomposition partielle du Mg_2Si en oxyde de magnésium. Favorable sur le plan thermodynamique, un tel mécanisme de cristallisation d'interface impliquant l'oxydation d'une monocouche de magnésium à température ambiante n'a, semble-t-il, jamais été observé auparavant dans le cadre de la croissance de siliciures de magnésium en couches ultra-minces.

[P1] *Surface and interface exploration of Mg deposited on Si(100) and oxidation effect on interfacial layer*
B. Sarpi, R. Daineche, C. Girardeaux, M. Bertoglio, J.P. Biberian, A. Hemeryck and S. Vizzini
Applied Physics Letters **106**, 021604 (2015)

[P3] *Oxidation of Mg atomic monolayer onto silicon: A road toward MgO_x/Mg_2Si (11-1)/Si (100) heterostructure*
B. Sarpi, N. Rochdi, R. Daineche, M. Bertoglio, C. Girardeaux, A. Baronnet, J. Perrin-Toinin, M. Djafari Rouhani, A. Hemeryck and S. Vizzini
Surface Science **642**, L1–L5 (2015)

Growth of ultra-thin MgO film on (100)-oriented silicon surface [P1-P3]

An innovating growth method, in which oxidation is performed at room temperature (RT) on a magnesium monolayer (ML) previously deposited on top of a silicon substrate, was used in an attempt to study the growth of ultra-thin magnesium oxide film onto Si(100)-(2x1) up to the atomic scale.

The formation of highly homogeneous and chemically pure oxide layers exhibiting sharp interfaces with the substrate is of crucial importance. We therefore focused on the fundamental mechanisms driving each growth step, and more precisely on how to reach a high-quality interface between the ultra-thin MgO film and the silicon substrate, highly reactive to oxygen species.

The growth mode for magnesium at RT was identified as a two-steps process. At very low coverage (0.25 ML), there is prior formation of an amorphous ultra-thin silicide layer with an electronic bandgap of 0.74 eV, followed by a layer-by-layer growth (i.e. Frank van der Merwe) of Mg on top of this silicide layer. Topographic STM images showed that the completion of each Mg monolayer resulted from the coalescence of 2D islands on top of the metallic layers, previously stacked at the silicide surface.

During RT oxidation of the Mg monolayer, this interfacial silicide layer acts as a diffusion barrier for the oxygen atoms and prevents oxidation of the silicon substrate. In agreement with thermodynamic calculations, a partial exothermic decomposition of the amorphous Mg₂Si film to a magnesium oxide was shown to occur at the interface as a function of O₂ exposure. Potential influence of the activation energy provided to the system by such highly-exothermic reaction was then explored.

The first amorphous MgO ML grown onto the substrate was studied *in-situ* (using STM-STs, AES and LEED) and revealed the growth of an ultra-thin oxide film with an estimated thickness of 8 Å. This oxide monolayer has been shown nicely homogeneous both in chemical composition and thickness, with an associated bandgap value of 6 eV indicating a strong insulating character.

Using additional HR-TEM experiments performed *ex situ* on a stacking of 7 MgO MLs grown at RT, we provided evidence of the formation of an ultra-thin silicide interlayer epitaxially grown on the silicon substrate. Related to a [112] Mg₂Si (11-1) / [110] Si(001) epitaxial relationship and a lattice mismatch as low as 0.9 %, crystallization of this interfacial silicide resulted in an abrupt and non-oxidized interface with the silicon. An original heterostructure, i.e. amorphous MgO / Mg₂Si(11-1) / Si(001), was therefore highlighted.

From its initial amorphous feature (while depositing Mg), post-crystallization of the interfacial layer was explained as a consequence of the thermal energy produced during the partial decomposition of the Mg₂Si to a magnesium oxide. In agreement with thermodynamic calculations, such crystallization mechanism related to RT oxidation of a magnesium ML has never been observed, to our knowledge, during the growth of magnesium silicide ultra-thin films.

[P1] *Surface and interface exploration of Mg deposited on Si(100) and oxidation effect on interfacial layer*
B. Sarpi, R. Daineche, C. Girardeaux, M. Bertoglio, J.P. Biberian, A. Hemeryck and S. Vizzini
Applied Physics Letters **106**, 021604 (2015)

[P3] *Oxidation of Mg atomic monolayer onto silicon: A road toward MgOx/Mg₂Si (11-1)/Si (100) heterostructure*
B. Sarpi, N. Rochdi, R. Daineche, M. Bertoglio, C. Girardeaux, A. Baronnet, J. Perrin-Toinin, M. Djafari Rouhani,
A. Hemeryck and S. Vizzini
Surface Science **642**, L1–L5 (2015)

Chapitre III. Formation d'oxyde ultra-mince de magnésium sur argent (111)

Dans ce chapitre, nous nous sommes ensuite intéressés à la croissance d'un oxyde ultra-mince de magnésium réalisée sur substrat métallique d'argent (111). Nous verrons que certaines propriétés structurales de cet oxyde n'ont été révélées qu'à partir d'une certaine épaisseur. Pour cette raison, l'investigation du système $\text{MgO}_x / \text{Ag}(111)$ a été étendue jusqu'à deux monocouches d'oxyde, qui ont été obtenues par deux cycles successifs de dépôt d'une monocouche de magnésium sur le substrat, oxydation à température ambiante et recuit à l'équilibre sous environnement ultra-vide.

I. Croissance : 1 monocouche MgO_x amorphe / $\text{Ag}(111)$

I.1. Croissance expérimentale du Mg sur substrat d'argent (111)

I.1.1. Mode de croissance suivi par AES du métal à température ambiante

L'intensité Auger pic-à-pic de la transition $\text{Ag}_-(351\text{eV})$ du substrat d'argent a été suivie de manière dynamique, en fonction du temps de dépôt. Sur la Figure III.1, ce suivi a permis d'obtenir la courbe caractéristique du mode de croissance adopté par le magnésium sur argent (111) à température ambiante.

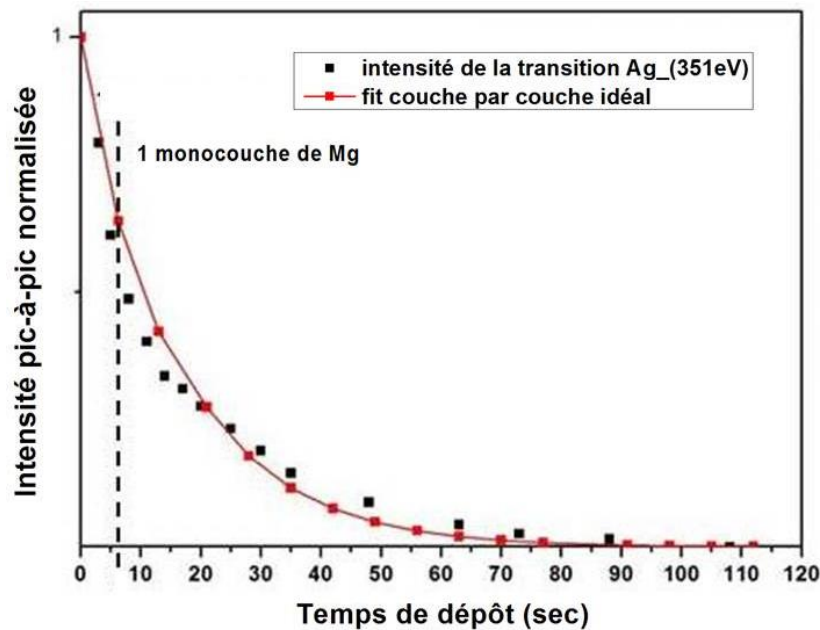


Figure III.1 : Evolution de l'intensité pic-à-pic normalisée de l'argent à 351 eV. La courbe rouge correspond à l'atténuation exponentielle théorique observée lors d'une croissance couche par couche idéale. La ligne pointillée présente le temps de dépôt de la monocouche qui sera discuté dans la suite [148].

Notons tout d'abord que le spectre Auger caractéristique de l'argent pur présente une signature spectroscopique particulière vers les basses énergies. Celle-ci se manifeste par une décroissance d'intensité de sa ligne de base, formant un pic large et faiblement intense sur la gamme 20-55eV environ [73]. Si ce pic ne semble pas avoir été identifié comme relatif à une transition Auger spécifique de l'Ag dans la littérature, il en résulte pourtant une convolution avec la signature Mg_{2p} (45eV), dont il est alors délicat de mesurer précisément l'intensité en cours de dépôt. Pour cette raison, l'évolution d'intensité de l'adsorbat n'a pas pu être fidèlement reportée. On s'intéressera donc ici uniquement au profil d'atténuation du substrat d'argent.

Sur la Figure III.1, le signal Ag_{3d} (351eV) affiche une décroissance exponentielle d'intensité avec le temps de dépôt (spectre noir), jusqu'à atténuation totale du substrat d'argent. De la même façon que nous l'avons observé sur silicium, ce profil de décroissance caractérise ici un mode Frank van der Merwe [74] de croissance « couche par couche » du magnésium sur le substrat d'Ag(111) à température ambiante.

D'autre part, l'enveloppe exponentielle obtenue dans ce cas ne présente pas de cassures suffisamment marquées pour permettre de remonter directement aux couples (intensité ; temps de dépôt) traduisant la complétion des monocouches successives de magnésium en surface. Celles-ci ont de fait été identifiées par comparaison du profil expérimental avec une courbe théorique décrivant l'atténuation exponentielle d'intensité du substrat qui serait observée dans le cadre d'une croissance couche par couche idéale (courbe rouge).

Sur la base de l'équation (II-1) d'atténuation de l'intensité, ce fit affiche une dépendance exponentielle vis-à-vis de l'épaisseur d déposée à la monocouche, du facteur géométrique du spectromètre Auger (i.e. l'angle d'acceptance du CMA) et enfin du libre parcours moyen inélastique λ_{e^-} des électrons Auger de l'argent traversant la couche d'adsorbat à l'énergie considérée.

La courbe théorique présentée Figure III.1 a ainsi été obtenue en paramétrant l'épaisseur de la monocouche déposée à $d = 2.9 \text{ \AA}$ (diamètre théorique de l'atome de Mg reporté dans la littérature [119]) et le libre parcours moyen à $\lambda_{e^-} = 9.4 \text{ \AA}$ pour les électrons Auger issus de l'argent, à l'énergie cinétique de 351 eV (via la relation empirique présentée équation (II-2)).

Le très bon accord obtenu entre le profil expérimental d'atténuation du substrat d'argent et la décroissance exponentielle attendue sur le plan théorique a confirmé l'établissement d'un mode de croissance du magnésium couche par couche, différent du mode Stranski-Krastanov reporté sur la face (100) de l'argent à température ambiante [113] [149].

Sur cette base, le temps de dépôt correspondant à la complétion de la première monocouche de magnésium en surface a été estimé à 7 secondes, soit après atténuation d'environ 35 % de l'intensité initiale du substrat. L'estimation empirique du libre parcours moyen inélastique qui a été utilisée pour le *fit* s'est révélée en bon accord avec les valeurs reportées dans la littérature [150]. L'épaisseur de la monocouche de magnésium déposée a ainsi été évaluée à 3 \AA .

1.1.2. Etude couplée de la croissance du métal par LEED et STM

L'organisation structurale et topographique du dépôt de magnésium a ensuite été suivie pour différents taux de couverture calibrés par AES, via une analyse combinée LEED et STM. Ces observations expérimentales ont dans la suite été confrontées aux calculs théoriques modélisant la croissance du Mg sur Ag(111) qui ont été obtenus dans le cadre d'une collaboration étroite avec le LAAS (Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes).

L'étude expérimentale a débuté par la caractérisation de la surface d'argent (111). L'image topographique STM de cette surface est présentée Figure III.2-a. Le cliché de diffraction correspondant est présenté Figure III.2-b.

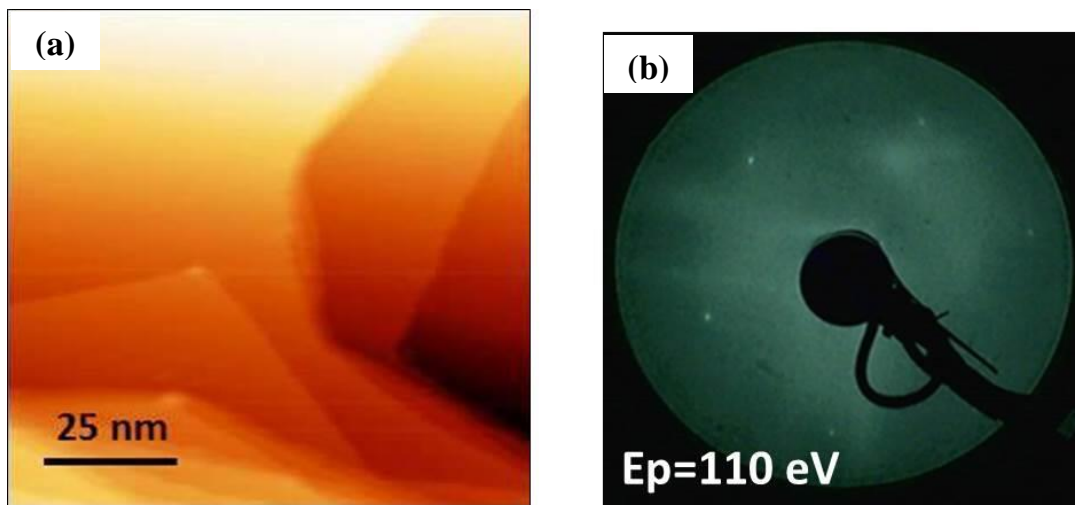


Figure III.2 : a) Image topographique STM en états occupés $100 \times 100 \text{ nm}^2$ de la surface d'Ag(111) nue ($I_t = 1 \text{ nA}$; $V = +1.2 \text{ V}$). b) cliché LEED correspondant enregistré à 110 eV [148].

Sur l'image STM du substrat nu, différents plans atomiques d'argent peuvent être observés. L'absence de contaminants témoigne ici d'une surface propre à l'échelle atomique.

Le cliché de diffraction de la Figure III.2-b révèle une structure LEED caractéristique de l'orientation Ag(111) des plans de surface de l'argent, qui présente une structure cfc avec un paramètre de réseau *bulk* de 0.408 nm [151]. Des taches de diffraction intenses et bien définies sont observées, définissant une maille de symétrie hexagonale. A l'échelle d'observation LEED, ce cliché caractérise donc une surface monocristalline d'argent (111) structurée à longue distance avec des terrasses étendues.

Cette caractérisation topographique et cristallographique de l'argent propre a été utilisée comme point de départ dans l'étude de la structuration du magnésium déposé à sa surface. L'étude couplée STM et LEED de la croissance du magnésium sur cette surface d'argent propre (111) est présentée ci-après.

a) 0.3 monocouche déposée

L'image STM correspondant au dépôt de 0.3 monocouche de Mg en surface de l'Ag(111) est présentée Figure III.3-a. Le profil de hauteur qui lui est associé est donné Figure III.3-b.

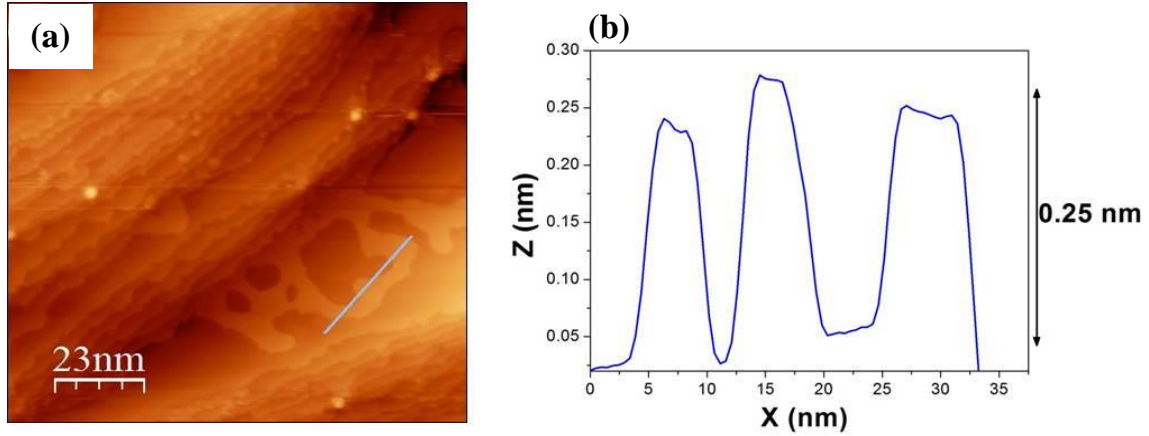


Figure III.3 : a) Image topographique STM en état occupé de la surface $100 \times 100 \text{ nm}^2$ après dépôt de 0.3 monocouche de Mg ($I_t=400 \text{ pA}$; $V=+1.4 \text{ V}$). b) profil de hauteur $z(x)$ associé.

Sur cette image, on observe un train de marches et une terrasse étendue. En surface de celle-ci, le dépôt de magnésium peut être identifié de façon directe par un contraste plus clair. Ce dépôt s'organise en un réseau continu mouillant le substrat d'argent et dont la morphologie globale pourrait être assimilée à celle observée lors d'un écoulement liquide. Aussi, le contraste uniforme de ce réseau de magnésium sur la Figure III.3-a tend à indiquer l'obtention d'un dépôt d'adsorbat homogène en épaisseur, avec une faible corrugation de surface.

Le profil de hauteur tracé sur la Figure III.3-b vient confirmer cette uniformité en épaisseur et indique d'autre part que le réseau de magnésium adsorbé présente un caractère bidimensionnel. Avec une hauteur moyenne d'environ 2.5 \AA , la structuration du magnésium apparaîtrait donc grandement compatible avec un dépôt d'épaisseur atomique mouillant la surface du substrat. Cette valeur présente aussi un bon accord avec la distance $c/2$, moitié du paramètre de réseau *bulk* $c = 0.519 \text{ nm}$ reporté pour le magnésium cristallisé dans la structure hexagonale compacte (hcp) [152]. Au niveau du train de marches présenté sur l'image, on observe enfin la présence de petits *clusters* nanométriques en très faible concentration. Ces *clusters* ont raisonnablement été attribués à une contamination résiduelle de la surface pendant l'imagerie STM.

b) 0.8 monocouche déposée

Par augmentation de la quantité déposée à hauteur de 0.8 monocouche de magnésium, la topographie de surface obtenue est donnée Figure III.4-a. En marge du profil de hauteur associé Figure III.4-c, il lui correspond le cliché de diffraction qui a été enregistré avec une énergie primaire identique à celle utilisée pour le substrat. Ce cliché LEED est présenté sur la Figure III.4-b.

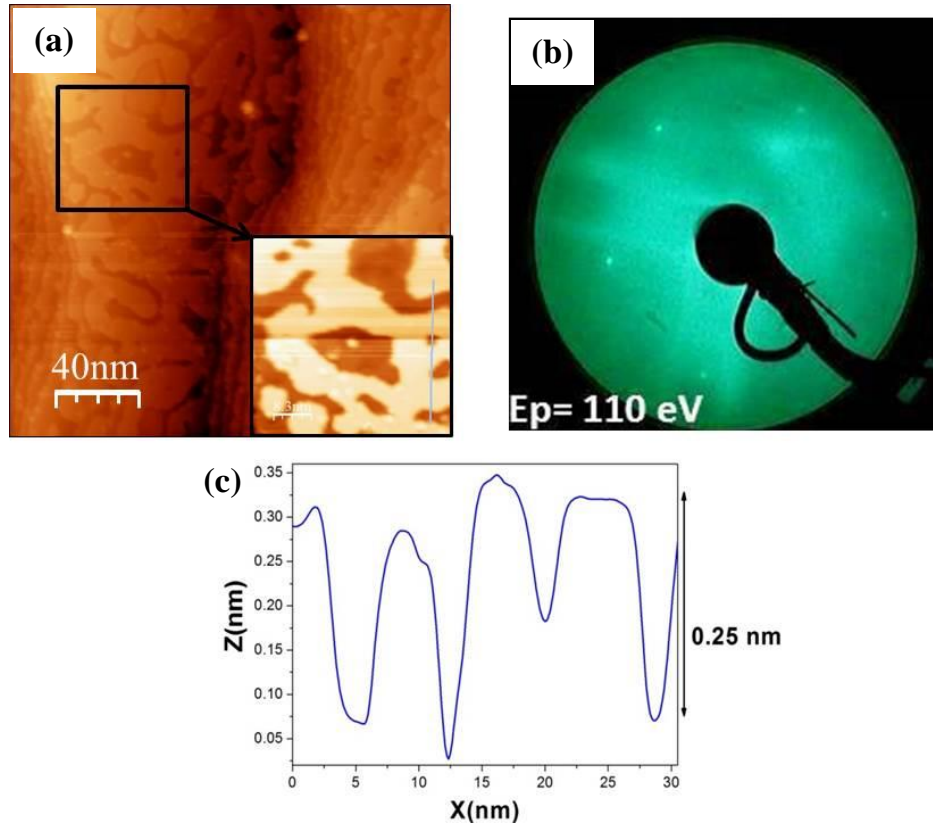


Figure III.4 : a) Image topographique STM en états occupés de la surface $200 \times 200 \text{ nm}^2$ après dépôt de **0.8 monocouche** de Mg ($I_t=400 \text{ pA}$; $V=+1.7 \text{ V}$) et zoom sur la partie encadrée de l'image. b) cliché LEED correspondant enregistré à 110 eV . c) profil de hauteur $z(x)$ le long de la ligne bleue [148].

A couverture plus importante, le dépôt de magnésium conserve une structuration sous la forme d'un réseau 2D. Comme en témoigne la Figure III.4-a, le substrat d'argent apparaît ici toujours visible sur environ 20 % de la surface analysée. Ce taux de couverture présente donc un très bon accord avec la calibration de la quantité déposée que nous avons réalisée en amont par AES.

Le profil de hauteur tracé Figure III.4-c pour le réseau de magnésium sur la partie zoomée de l'image présente une corrugation moyenne de 2.5 \AA , soit sensiblement similaire à celle évaluée à 0.3 monocouche. Confirmant le caractère bidimensionnel du dépôt, la croissance semble donc s'établir en surface du substrat par une coalescence des atomes de magnésium adsorbés, jusqu'à obtenir un film homogène et continu après dépôt d'une monocouche complète de magnésium.

Cette structuration du dépôt observée Figure III.4-a laisserait à penser que les atomes de magnésium présentent une mobilité importante sur les terrasses d'argent à température ambiante. En effet, le réseau 2D de magnésium apparaît majoritairement interconnecté, sans que d'importantes discontinuités ne soient visibles. On peut donc penser que les atomes de magnésium adsorbés en cours de dépôt diffusent depuis leur site d'adsorption initial pour venir incorporer le réseau précédemment formé en surface.

L'étude STM d'une faible épaisseur de magnésium déposée sur Ag(111) à température ambiante a précédemment été reportée par Manilla *et al.* [127]. En particulier, une topographie de surface compatible avec un mode de croissance couche par couche du Mg a été obtenue.

Suite au dépôt d'une quantité d'adsorbat voisine de la monocouche (calibrée par balance à quartz), les auteurs ont observé la formation d'îlots de magnésium homogènes de 2.6 Å d'épaisseur, en excellent accord avec les profils de hauteurs présentés ici.

Une organisation de l'adsorbat en un réseau de morphologie dendritique y a également été reportée à plus faible couverture. En considérant que cet aspect dendritique puisse découler de lacunes d'incorporation du magnésium dans le plan de dépôt, ces observations viendraient confirmer le mode d'adsorption du Mg identifié dans notre cas.

Concernant le cliché LEED du dépôt présenté sur la Figure III.4-b, une signature hexagonale similaire à celle du substrat est observée.

A ce stade de l'étude, cette structure LEED pourrait indiquer la formation d'un film monocristallin de magnésium épitaxié sur le substrat. En effet, le magnésium de structure cristallographique hcp présente des paramètres de réseau $a = b = 0.320$ nm et $c = 0.519$ nm respectivement [152]. Au regard de la symétrie hexagonale des plans Mg(0001), une croissance établie par hétéroépitaxie des plans cristallins Mg(0001) sur Ag(111) pourrait donc être envisagée. Cette configuration se manifesterait alors raisonnablement par l'observation LEED d'un réseau de diffraction hexagonal, en accord avec celui reporté sur la Figure III.4-b.

Cependant, avec un désaccord de paramètre théorique de 11% à l'interface (calculé sur la base de l'équation (II-8)), cette relation d'épitaxie induirait vraisemblablement des contraintes compressives importantes dans la couche de magnésium. Le système chercherait alors à relaxer ces contraintes en créant une densité importante de défauts dans la couche (dislocations de *misfit*), ou en utilisant par exemple une rotation du plan de surface épitaxié [voir [146]].

La signature de diffraction de type Ag(111)-(1x1) [voir Figure III.2-b] qui a été identifiée dans notre cas n'ayant affiché aucune rotation par rapport à la maille de symétrie hexagonale Ag(111), elle permettrait d'ores et déjà d'écarter cette deuxième hypothèse de relaxation. Quoi qu'il en soit, la valeur élevée du *mismatch* théorique permet raisonnablement d'émettre une réserve quant à la probabilité d'une éventuelle croissance épitaxiale des plans Mg(0001) sur Ag(111).

D'autre part, si l'on compare la structure LEED de la Figure III.4-b avec le cliché de diffraction obtenu sur l'argent propre avant dépôt [voir Figure III.2-b], les taches de diffraction obtenues à la suite du dépôt de 0.8 monocouche de magnésium en surface se révèlent ici légèrement plus diffuses, avec une faible augmentation du fond continu.

A l'énergie primaire relativement élevée de 110 eV pour laquelle la Figure III.4-b a été enregistrée, il apparaîtrait donc également possible que la quantité de Mg déposée contribue à une « extinction » progressive des taches de diffraction caractérisant la signature cristalline Ag(111) du substrat. Sur la base de cette interprétation, une structuration amorphe du dépôt ultra-mince de magnésium pourrait donc aussi être envisagée à température ambiante.

Pour confirmer l'une ou l'autre de ces hypothèses de cristallisation ou amorphisation du dépôt d'adsorbat sur Ag(111), une épaisseur de magnésium correspondant à environ deux monocouches (soit 60 % d'atténuation de l'argent) a par la suite été déposée sur le substrat à température ambiante. Avec une épaisseur déposée demeurant faible en surface, l'étude LEED (non présentée) de ce dépôt a alors confirmé une structuration amorphe du magnésium par une absence totale de taches de diffraction dans toute la gamme des hautes énergies de LEED disponibles.

Notons qu'il a précédemment été fait mention par RHEED (*Reflexion High Energy Electron Diffraction*) d'une hétéroépitaxie du magnésium sur Ag(111) à température ambiante, observée sans reconstruction après dépôt d'une monocouche sur le substrat [62]. Bien que l'incidence rasante utilisée en RHEED confère à cette technique une grande sensibilité vis-à-vis de la surface, nous pensons que l'hypothèse avancée par ces auteurs d'une signature cristalline du magnésium de type Ag(111)-(1x1)-Mg pourrait résulter, en fait, de l'observation d'une signature cristalline d'Ag(111) faiblement écartée par une épaisseur ultra-mince de Mg amorphe.

La signature LEED du substrat d'Ag(111) que nous reportons toujours (faiblement écartée) après dépôt de 0.8 monocouche de Mg sur la Figure III.4-b exclurait aussi l'éventuelle formation d'un alliage amorphe de magnésium et argent à l'interface.

Par comparaison avec notre précédente étude du système Mg / Si(100), la croissance préliminaire d'un tel alliage aurait raisonnablement conduit à une interdiffusion des espèces sur les premiers plans atomiques de surface (sensiblement 2-3 plans, soit proche de la limite de profondeur sondée en LEED). En l'absence d'une structuration à longue distance des atomes de Mg et Ag à l'interface dès les premiers stades du dépôt, une extinction totale de la signature cristalline du substrat d'Ag(111) aurait dès lors été observée par LEED à la quantité de 0.8 monocouche (proche de la saturation du substrat).

Pour illustrer ce fait, rappelons que la formation préliminaire d'une couche ultra-mince de Mg₂Si amorphe saturant le substrat a conduit à une perte totale de l'information LEED du silicium à la suite du dépôt d'uniquement 0.25 monocouche de magnésium sur Si(100). La structure LEED observée ici Figure III.4-b témoignerait donc d'une faible réactivité des espèces Mg et Ag à l'interface, dans des conditions de température ambiante.

Pour des raisons évidentes de basse dimensionnalité (liaisons pendantes des atomes de surface, énergies du surface prépondérantes, orientation cristallographique du substrat...), les mécanismes régissant dans notre cas l'adsorption d'une épaisseur ultra-mince de magnésium sur la surface sont susceptible de présenter des différences notables avec les mécanismes réactionnels observés dans le *bulk*.

Bien que la formation d'une solution solide d'argent cristallisée cfc (avec une solubilité limite de 17 at % pour le Mg [voir annexe C]) soit prédite dans le volume par le diagramme de phases Mg / Ag à température ambiante, il semblerait pourtant que nous identifions ici un comportement de croissance différent lors du dépôt de magnésium en couche ultra-mince. En l'absence d'indice de la formation d'un alliage de surface à l'ambiante, ce comportement témoignerait donc d'une faible réactivité des éléments magnésium et argent qui serait de nature à expliquer l'apparente grande mobilité caractérisant l'organisation du dépôt de magnésium sur la Figure III.4-a.

Par une faible réactivité des deux espèces en surface, les atomes de magnésium présenteraient ainsi une diffusivité suffisante pour autoriser une croissance homogène du dépôt sous la forme d'un réseau bidimensionnel mouillant le substrat, jusqu'à obtenir une couverture complète de la surface d'argent par un plan monoatomique de magnésium. Notre étude de l'interface a montré que ce processus ne semblait pas induire la formation d'un alliage de surface sur Ag(111), contrairement au système Mg / Ag(100) pour lequel la formation d'un alliage ordonné a précédemment été reportée, modifiant drastiquement le cliché LEED dès 0.5 monocouche déposée à température ambiante [113] [149].

Le mécanisme de croissance du magnésium que nous avons identifié ici présente donc une différence majeure avec notre précédente étude du système Mg / Si(100), dont l'importante réactivité mise en jeu dès les tout premiers stades du dépôt métallique a, rappelons-le, conduit à former un alliage désordonné de siliciure jouant un rôle de barrière de diffusion à l'oxygène et au magnésium.

I.2. Croissance simulée par DFT (*Density Functional Theory*)

Sur la base d'une campagne de calculs *ab initio* réalisée au LAAS sous la direction d'Anne HEMERYCK, les résultats expérimentaux qui ont été obtenus lors de l'étude de la croissance du magnésium sur Ag(111) ont ensuite pu être comparés à une série de calculs prédictifs de DFT (*Density Functional Theory*) permettant de modéliser la matière atomique pour comprendre la chimie des interactions entre atomes, molécules et surfaces / interfaces.

Le principe de cette méthode de calcul ne sera ici que brièvement présenté, pour se concentrer plus particulièrement sur les résultats théoriques qui ont été obtenus et le bon accord observé entre ces simulations et l'expérience [153]. Les calculs théoriques ont été menés en vue de modéliser la croissance de l'élément métallique, en simulant un recouvrement croissant en magnésium sur la surface d'argent (111).

I.2.1. Principe des simulations réalisées

Les calculs fondés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité ont été réalisés avec le logiciel VASP [154] [155]. Ce logiciel permet notamment de simuler des surfaces supposées infinies grâce à l'utilisation de cellule de simulation qui sont répétées périodiquement dans les trois dimensions de l'espace et utilise des ondes planes.

Le calcul consiste à réaliser une relaxation d'un système atomique donné vers son état le plus stable, par une minimisation de l'énergie totale du système ainsi que de ses forces. Pour cela, deux boucles d'itération sont utilisées : l'une sur les positions atomiques, l'autre sur la densité électronique. Le système est supposé convergé (donc relaxé) lorsque les critères de convergence sont atteints. Dans notre cas les critères qui ont été choisis sont une convergence sur l'énergie de 0.0001 eV entre deux itérations successives et des forces minimisées à 0.001 eV/Å. Ces relaxations sont réalisées à 0K.

Dans notre étude, l'adsorption d'atomes de Mg sur la surface d'Ag(111) a été réalisée en considérant différentes configurations initiales d'adsorption choisies en fonction de la topologie de la surface. A chacune de ces configurations relaxées correspond une énergie totale, résultat des interactions entre tous les atomes du système. Parmi elles, les interactions les plus favorables du point de vue énergétique ont été recherchées.

Les chemins réactionnels entre configurations énergétiquement stables ont également été déterminés. Ils ont permis d'évaluer les barrières d'activation associées à ces transitions et ainsi de déterminer leurs probabilités d'occurrence. Le chemin « d'énergie minimum » entre deux états stables a, dans notre cas, été obtenu en calculant les énergies associées à plusieurs positions intermédiaires reliant spatialement l'état initial à l'état final (méthode NEB [156]).

Dans le cadre spécifique de cette étude, le substrat d'argent a été modélisé par un empilement de 6 couches contenant 16 atomes chacune, selon une symétrie hexagonale caractéristique des plans Ag(111). Les deux couches les plus profondes ont été maintenues fixes pour simuler l'effet du *bulk*, tandis qu'un espace vide dans la direction z a permis de modéliser la surface.

Différentes configurations d'adsorption ont été envisagées, en surface du substrat ou d'une monocouche complète de magnésium adsorbé. Leurs stabilités énergétiques respectives ont été raisonnées en termes d'énergie d'adsorption E , par la relation suivante :

$$E = E_{\text{totale}} - (E_{\text{adsorbat}} + E_{\text{surface}}) \quad (\text{III-1})$$

avec les énergies E_{adsorbat} et E_{surface} calculées respectivement pour un adsorbat isolé et la surface d'un substrat nu.

I.2.2. Simulations : premiers stades d'adsorption du magnésium

Lors de la simulation du dépôt d'un atome de magnésium sur le substrat d'argent cristallisé fcc, trois sites d'adsorption énergétiquement stables ont été identifiés. Deux de ces sites ont été associés à des configurations possibles d'empilement sur la surface d'Ag(111), en position dite fcc ou hcp. Ils sont présentés Figure III.5.

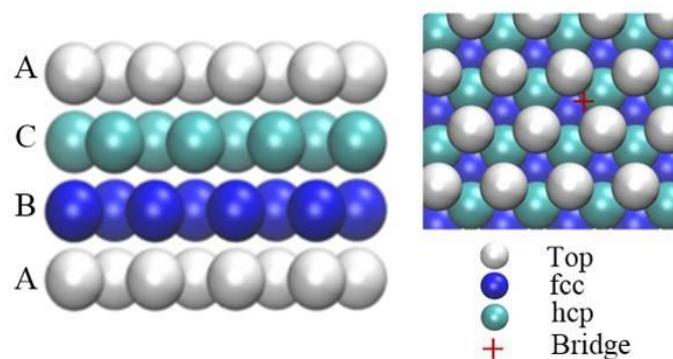


Figure III.5 : Vues de côté (gauche) et de dessus (droite) de l'empilement utilisé pour modéliser le substrat Ag(111) cristallisé fcc. Les différents sites d'adsorption possibles y sont représentés. En partant de la surface, les première et quatrième couches sont représentées en blanc (A), la deuxième couche en bleu clair (C) et la troisième couche en bleu foncé (B) [153].

a) Sites préférentiels d'adsorption et diffusivité sur le substrat

En particulier, le site d'adsorption cfc peut être considéré comme position menant à une croissance épitaxiale sur la surface. Rappelons que dans la direction [111], la structure cristalline cubique à face centrée correspond à un empilement de plans (111) de symétrie hexagonale, avec une périodicité de type A-B-C-A.

Le site hcp, quant à lui, peut donc être considéré comme une faute d'empilement menant à une configuration de type A-B-A.

Ces sites ont été identifiés comme favorables à la relaxation de l'atome de Mg adsorbé à la surface, menant à des configurations isoénergétiques caractérisées par une énergie d'adsorption de -1.43 eV. Ce caractère isoénergétique a été expliqué par la formation de trois liaisons Mg-Ag identiques (de 2.74 Å) pour chacun des deux sites potentiels d'adsorption.

Troisième site d'adsorption envisagé, la position *bridge* entre deux sites cfc et hcp adjacents existe lors de l'adsorption du premier atome mais est apparue métastable (instable sur le plan thermodynamique mais possible par la cinétique). La stabilité du site bridge a été perdue lors de l'adsorption d'un second atome au voisinage de cette configuration. Une transition du premier adatome en bridge vers le site cfc ou hcp second voisin a alors été observée sans barrière d'activation.

Le chemin de minimum d'énergie (Figure III.6) entre ces deux configurations stables a été déterminé. Depuis son site initial d'adsorption cfc, le mouvement d'un atome de Mg vers le site hcp voisin est associé à une barrière d'activation évaluée à 0.03 eV. La simulation étant effectuée à 0 K, cette barrière énergétique présente le même ordre de grandeur que l'énergie thermique apportée au système à température ambiante ($k_b \times T = 0.026$ eV lorsque $T = 298$ K).

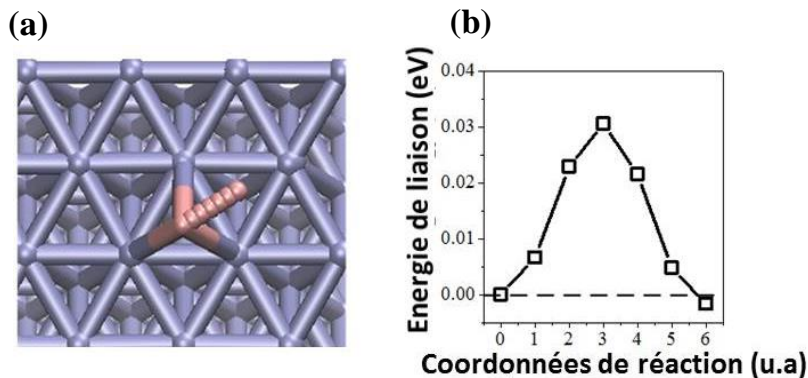


Figure III.6 : a) Vue de dessus de la diffusion d'un adatome de Mg depuis un site cfc vers un site hcp de la surface d'Ag(111). b) barrière d'activation associée à ce mécanisme [153].

Un faible apport de température autoriserait donc la diffusion de l'atome adsorbé entre les différents sites préférentiels (cfc ou hcp) de la surface d'argent (111). Sur cette base, une mobilité importante du magnésium a été prédite à température ambiante, dans les premiers stades de la croissance.

b) Interactions entre atomes d'adsorbat

Des configurations plus complexes à deux et trois atomes adsorbés ont également été simulées, pour identifier l'effet des interactions Mg-Mg sur la structuration du dépôt dans les premiers stades.

Le système à deux atomes a été testé dans différentes situations : une configuration « proches voisins » où les interactions Mg-Mg sont quantifiables et une autre configuration dans laquelle les sites d'adsorption ont été définis suffisamment éloignés sur la surface pour que les interactions entre atomes d'adsorbat puissent être négligées.

Par comparaison des énergies d'adsorption résultant de ces deux configurations distinctes, une tendance favorable aux faibles interactions entre atomes (mais existantes) a été observée, associée à une énergie d'interaction de -0.02 eV pour les atomes positionnés en proches voisins.

Concernant le système à trois atomes, différentes positions initiales d'adsorption ont été simulées. Après relaxation, une configuration d'adsorption en triangle proches voisins (sur des sites cfc ou hcp respectivement) s'est révélée être la plus stable, caractérisée par une énergie d'adsorption de -4.40 eV. Par comparaison avec un positionnement des atomes en des sites éloignés de la surface (interactions négligeables), l'énergie d'interaction associée à cette configuration triangle a été évaluée à -0.02 eV.

Il semblerait donc que le magnésium se trouve stabilisé en des sites d'adsorption proches voisins de la surface, pour lesquels l'énergie d'interaction entre atomes demeure assez faible. Ces affinités Mg-Mg conduiraient alors raisonnablement à une structuration du dépôt sous forme d'îlots compacts bidimensionnels. Les faibles énergies d'interactions obtenues autoriseraient, d'autre part, une géométrie latérale assez variable pour les structures formées. L'excellent accord entre ces tendances théoriques et nos observations expérimentales sera discuté dans la suite.

I.2.3. Simulations : effets d'interface et croissance à faible couverture

Après identification d'une structuration propice aux interactions entre atomes de magnésium dans les premiers stades de croissance, des conditions de faible taux de couverture ont été simulées. Elles ont permis d'étudier le mode de croissance adopté par le magnésium avant saturation du substrat, tout en évaluant la probabilité de formation d'un alliage de surface.

a) Structuration du dépôt sur le substrat

A la surface d'îlots 2D de magnésium préalablement formés sur l'argent, l'adsorption d'un atome a été simulée. Deux types d'îlots ont été considérés, à trois atomes (en configuration triangle mentionnée ci-avant) et six atomes de magnésium (en configuration proches voisins dans les sites cfc adjacents) respectivement.

Par rapport au nombre d'atomes d'argent constituant la surface (soit 16 atomes), ces îlots bidimensionnels peuvent donc être associés respectivement au dépôt de 0.18 monocouche (i.e. 3/16) et 0.38 monocouche (i.e. 6/16) de magnésium sur le substrat.

Pour l'adsorption d'un atome de Mg sur la configuration d'îlot à trois atomes présentée Figure III.7, une relaxation de l'atome adsorbé a été observée par incorporation, menant à la formation d'un îlot compact 2D constitué de quatre atomes. Ce mécanisme a été associé à une réorganisation de l'îlot support, dont les atomes diffusent en surface pour permettre l'insertion du quatrième atome dans le plan du dépôt. Aucune barrière d'activation n'a été révélée durant la relaxation, témoignant d'une faible énergie d'interaction entre atomes de Mg.

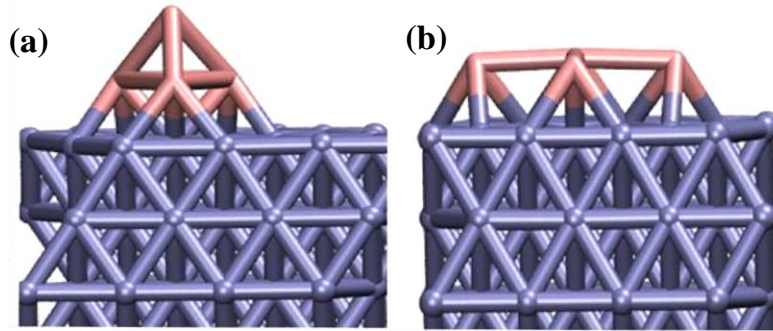


Figure III.7 : Vue de côté de l'adsorption d'un atome de Mg en surface d'un îlot 2D à trois atomes en configuration triangle proches voisins. a) avant relaxation. b) après relaxation [153].

Concernant la situation modèle d'adsorption sur un îlot à 6 atomes (non présentée), un mécanisme similaire d'insertion de l'atome superficiel a été identifié. Par réorganisation de l'îlot support, un îlot compact et bidimensionnel constitué de 7 atomes de Mg a été obtenu. Dans ce cas précis, la relaxation de l'atome adsorbé s'accompagne d'une barrière d'activation relativement faible (0.09 eV) et d'une légère déformation de la surface de l'îlot localisée en son centre. Par rapport à la position initiale d'adsorption de l'atome en surface, son incorporation au sein de l'îlot conduit à une configuration énergétiquement plus stable de -0.24 eV.

Avant saturation du substrat, une tendance favorable aux interactions entre atomes de Mg a donc été confirmée. Ces interactions apparaissent néanmoins suffisamment faibles pour conférer au dépôt une grande adaptabilité. Par augmentation de la quantité déposée, les faibles barrières d'activation reportées ici permettraient l'incorporation des atomes d'adsorbé environnants à température ambiante. Il en résulterait alors une structuration compacte et bidimensionnelle de magnésium à la surface, sans formation d'agrégats 3D.

b) Probabilité d'incorporation dans le substrat

Afin de simuler les prémices du mécanisme de formation d'un alliage de surface, la pénétration d'un atome de magnésium dans la matrice d'argent a été simulée. Dans la configuration initiale, un atome de Mg a donc été positionné sur un site d'adsorption cfc, puis inséré dans la matrice d'argent par application de contraintes forcées dans la direction z. Ce mécanisme est présenté Figure III.8.

Après relaxation, l'atome de magnésium s'est retrouvé en site substitutionnel dans le réseau de surface du substrat. Ce mécanisme s'est accompagné de l'éjection d'un atome d'argent de la matrice vers un site voisin d'adsorption cfc.

L'insertion de l'atome de magnésium dans la surface s'est révélée énergétiquement favorable, avec un gain d'énergie de -0.2 eV. Dans le cadre de cette relaxation forcée, une barrière d'activation de 0.8 eV est observée.

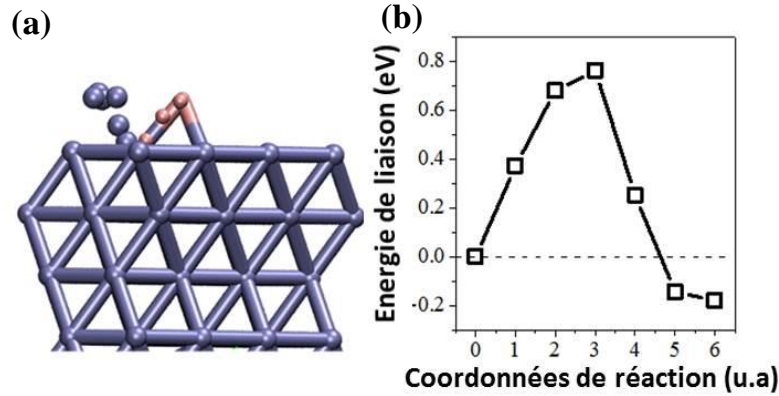


Figure III.8 : a) Vue de côté de l'insertion forcée d'un adatome de Mg en site substitutionnel de la surface d'Ag(111). Cette insertion s'accompagne de l'éjection d'un atome d'Ag vers un site cfc voisin. b) barrière d'activation associée à ce mécanisme [153].

A partir de cette prédiction, l'énergie thermique apportée au système à température ambiante (rappelons 0.026 eV environ) semblerait insuffisante pour permettre l'insertion des atomes adsorbés dans le substrat. Bien que cette configuration soit plus stable sur le plan thermodynamique, l'établissement de tout mécanisme de formation d'alliage par diffusion du magnésium dans l'argent à température ambiante a donc raisonnablement pu être écarté.

I.2.4. Simulations : mode de croissance sur une couche d'adsorbat

Les résultats de simulation obtenus avant saturation du substrat ont prédit une diffusivité importante du magnésium en surface, avec des interactions faibles mais énergétiquement favorables entre atomes adsorbés. A températures ambiante, une organisation préférentielle du dépôt sous la forme d'îlots compacts 2D a été révélée, autorisant l'incorporation d'atomes supplémentaires sans formation d'agrégats tridimensionnels ni diffusion dans la matrice du substrat. A quantité de matière déposée plus importante, ce comportement autoriserait donc la croissance d'une monocouche ultra-mince et homogène de magnésium à la surface.

Dans la suite, les simulations réalisées ont eu pour objet d'étudier l'organisation du magnésium lorsqu'il est adsorbé sur cette couche, la finalité étant d'identifier clairement le mode de croissance mis en jeu. Sur la base d'une couche d'épitaxie modélisée par 16 atomes de Mg saturant les sites cfc disponibles de la surface du substrat, différentes configurations ont alors été testées.

Deux sites préférentiels d'adsorption ont été identifiés pour cette monocouche hautement symétrique de magnésium, isoénergétiques en position cfc et hcp.

Le calcul du chemin de minimum d'énergie (Figure III.9) permettant la diffusion d'un adatome depuis son site cfc vers un site hcp voisin a révélé une barrière d'activation de 0.15 eV. Un apport relativement faible de température autoriserait donc la diffusion des atomes en surface de la monocouche de magnésium, avec une mobilité cependant plus réduite que celle observée à la surface du substrat.

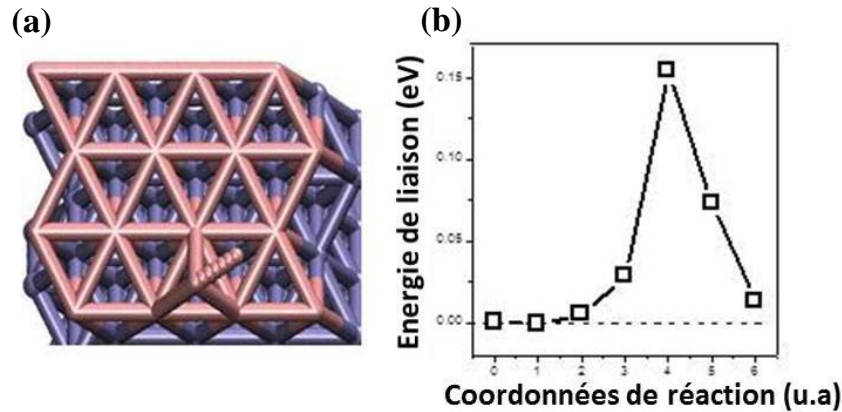


Figure III.9 : a) Vue de dessus de la diffusion d'un adatome de Mg depuis un site cfc vers un site hcp de la surface constituée d'une monocouche de magnésium déposée sur le substrat. b) barrière d'activation associée à ce mécanisme [153].

La structuration du magnésium en surface de la monocouche a également été étudiée. Pour évaluer l'influence des interactions entre atomes, une configuration d'adsorption en triangle proches voisins (cfc ou hcp) a été modélisée sur la surface.

A l'issue de la relaxation (rappelons l'obtention d'une énergie d'adsorption minimisée sur la surface), la configuration triangle initiale a été conservée sans qu'aucune diffusion des atomes ne soit observée. En particulier, une énergie d'adsorption hautement favorable de -3.50 eV a été calculée pour la configuration finale relaxée.

Par comparaison avec une situation d'adsorption à trois atomes isolés sur la surface, l'énergie d'interaction des atomes au sein de cette configuration triangle relaxée a été évaluée à -0.8 eV.

Une organisation énergétiquement favorable aux interactions entre atomes adsorbés a donc aussi été révélée en surface de la monocouche de magnésium. Avec une énergie estimée à -0.8 eV, ces interactions apparaîtraient bien supérieures à celles reportées précédemment à la surface du substrat (rappelons -0.02 eV [voir Chapitre III paragraphe I.2.2-b]). Elles témoigneraient donc d'une plus grande affinité Mg-Mg qui pourrait être interprétée comme une tendance à la cristallisation.

Le positionnement d'un adatome à la surface d'un îlot organisé dans la configuration triangle proches voisins a enfin été simulé, afin d'étudier la formation éventuelle d'agrégats 3D sur la surface.

Par diffusion des atomes de l'îlot, une insertion partielle de l'adatome a été observée de façon spontanée dans les premiers stades. Une configuration énergétiquement plus favorable de -0.2 eV a été obtenue après relaxation sur la Figure III.10. Elle a conduit à la formation d'un îlot compact à quatre atomes, dont deux situés en position *bridge* (rappelons une position métastable entre deux sites cfc et hcp adjacents). N'induisant qu'une faible augmentation d'épaisseur de l'îlot 2D obtenu, cette configuration particulière présentée Figure III.10-a pourrait être liée aux plus fortes interactions établies entre les atomes de Mg. Avec une faible barrière d'activation évaluée à 0.01 eV sur la Figure III.10-b, ce mode de relaxation permettrait ainsi l'incorporation des atomes d'adsorbat environnants au sein du dépôt à température ambiante.

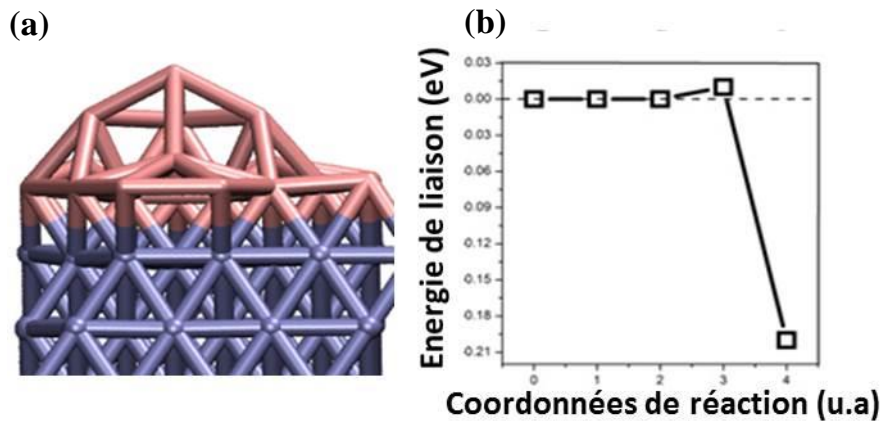


Figure III.10 : a) Vue de côté de la relaxation d'un adatome de Mg sur un îlot 2D triangulaire à trois atomes, en surface d'une monocouche de magnésium. b) barrière d'activation associée à la relaxation [153].

En surface d'une monocouche de magnésium, les simulations semblent donc prédire une organisation du dépôt grandement similaire à celle reportée directement en surface du substrat. Conditionnée par la diffusivité du Mg et des interactions plus fortes entre atomes adsorbés sur cette monocouche, il s'établirait là encore une croissance homogène et bidimensionnelle du magnésium à température ambiante, sans formations d'agrégats 3D.

I.2.5. Corrélation : calculs théoriques / résultats expérimentaux

Les calculs prédictifs réalisés par DFT ont donc mis en évidence différents mécanismes modèles régissant la structuration du magnésium déposé sur le substrat d'argent (111). Depuis les premiers stades d'adsorption des atomes sur la surface jusqu'à la structuration du dépôt observée après saturation, les informations qui ont été obtenues à différentes échelles permettent de prédire le modèle de croissance du magnésium le plus favorable sur le plan thermodynamique. Ce modèle prédictif présente une corrélation étroite avec les données expérimentales de croissance qui ont été reportées dans le cadre de cette étude.

Dans les premiers stades d'adsorption sur l'argent, une diffusivité importante du magnésium a été prédite à température ambiante, permettant aux atomes de rejoindre aisément les sites cfc et hcp les plus stables de la surface [voir Chapitre III paragraphe I.2.2-a]. Par des interactions entre adatoms énergétiquement favorables, une tendance à la formation préférentielle d'îlots compacts bidimensionnels a été reportée. De faibles énergies d'interactions (d'environ -0.02 eV) ont été évaluées entre les atomes, annonçant la probabilité d'une structuration latérale assez aléatoire du dépôt sur la surface [voir Chapitre III paragraphe I.2.2-b].

Les conditions expérimentales d'obtention des tous premiers stades d'adsorption du magnésium se sont révélées délicates à mettre en œuvre. Les paramètres utilisés ayant conduit à la calibration d'une monocouche déposée après 7 secondes [voir Chapitre III paragraphe I.1.1], il n'a de ce fait pas été expérimentalement possible d'obtenir une quantité d'atomes suffisamment faible sur la surface pour mener une étude comparative directe.

Pour autant, les tendances dégagées de ces simulations corroborent les observations STM qui ont été réalisées en dessous de la saturation du substrat [voir Chapitre III paragraphe I.1.2]. En particulier, elles apparaissent grandement compatibles avec la morphologie du réseau bidimensionnel de magnésium qui a été reportée. L'importante diffusivité des atomes prédite sur la surface expliquerait le caractère interconnecté de ce réseau d'îlots de Mg. A température ambiante, les atomes adsorbés directement sur le substrat pourraient ainsi diffuser librement en surface jusqu'à former des interactions favorables avec les atomes de magnésium environnants. Ils s'incorporeraient alors au dépôt sans désorber ni former, ci et là, de centres de nucléation d'îlots 2D indépendants.

Des quantités de matières correspondant à 0.18 monocouche et 0.38 monocouche de magnésium sur le substrat ont ensuite été modélisées. Là encore, les interactions établies entre atomes adsorbés sont apparues déterminantes, notamment au niveau du processus de relaxation des îlots 2D induit par l'adsorption d'un atome de Mg à leur surface [voir Chapitre III paragraphe I.2.3-a].

Ces interactions demeurant assez faibles, elles autoriseraient en effet une structuration dite « *liquid-like* » du dépôt, caractérisé par une géométrie latérale des îlots formés assez diffuse et une capacité à réadapter aisément leur morphologie à la présence d'adatoms environnants. Lors du dépôt ultérieur de matière à leur surface, il est apparu que le magnésium adsorbé pouvait aisément être incorporé au dépôt par une réorganisation structurale des îlots, sans pour autant induire de composantes de rugosité supplémentaires ni conduire à la formation d'agrégats 3D.

Illustrée sur la Figure III.11, une conservation de l'épaisseur des îlots a été observée pour différentes quantités de matière modélisées sur le substrat. Pour des structures constituées de six atomes ou plus, seules de faibles déformations de surface localisées au centre des îlots ont été obtenues après relaxation. Estimées à 30 pm sur la Figure III.11-b, ces déformations minimales n'ont pas été révélées lors de l'analyse topographique du dépôt par STM.

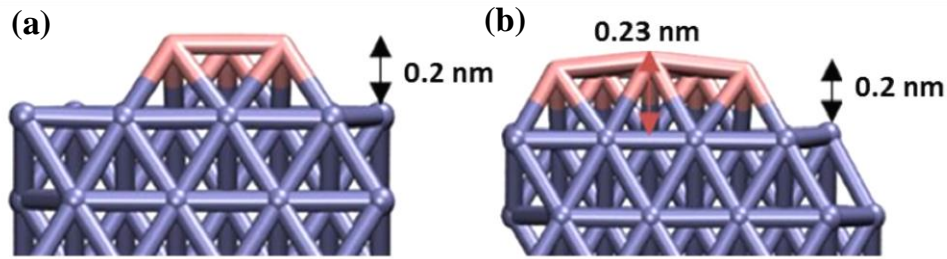


Figure III.11 : Vues de côté des configurations obtenues après relaxation sur la surface d'Ag(111). a) îlot à trois atomes de Mg en configuration triangle proches voisins (soit 0.18 monocouche). b) îlot à huit atomes de Mg ayant subi une légère déformation en son centre (soit 0.5 monocouche) [153].

Au regard des topographies STM qui ont été obtenues expérimentalement après dépôts successifs de 0.3 monocouche et 0.8 monocouche de Mg sur le substrat [voir Figures III.3-a et III.4-a], aucune influence notable de la quantité de matière déposée avant saturation n'a été révélée au niveau de la structuration adoptée par le magnésium en surface.

En marge d'une ramification importante du réseau bidimensionnel de magnésium influant sur le taux de couverture, aucune modification de l'état de surface du dépôt n'a été décelée et en particulier aucune augmentation d'épaisseur lors du passage de 0.3 à 0.8 monocouche déposée. Avec une hauteur moyenne conservée à 2.5 Å et en très bon accord avec la modélisation, ces preuves expérimentales d'une croissance bidimensionnelle sur la surface semblent donc venir confirmer un mécanisme d'incorporation du magnésium supplémentaire par réorganisation de la matière dans le plan du dépôt.

Aussi, il a été observé par STM que la morphologie latérale du réseau de magnésium rappelait l'écoulement d'un liquide sur la surface. Dans la mesure où des interactions fortes entre adatoms auraient raisonnablement conduit à une géométrie d'équilibre fixée et homogène pour le dépôt, les faibles énergies d'interactions Mg-Mg obtenues ici par simulation pourraient expliquer le comportement « *liquid-like* » qui a été observée expérimentalement [voir Chapitre III paragraphe I.1.2-a].

Avant saturation du substrat, les calculs DFT ont permis de prédire une croissance bidimensionnelle du dépôt à température ambiante. L'établissement d'un éventuel mode Volmer Weber [77] de croissance d'îlots 3D en surface du substrat a de ce fait été exclu.

En parallèle, les simulations de relaxation forcée d'un adatome de Mg jusqu'à incorporation dans la surface du substrat ont révélé une barrière d'activation bien trop élevée pour que cette situation puisse être envisagée à température ambiante. Un éventuel mécanisme de diffusion spontanée du magnésium dans la matrice d'argent a donc raisonnablement pu être écarté.

La faible probabilité de diffusion du magnésium en site substitutionnel dans la matrice d'argent illustre ici bien le fait que les interactions établies entre atomes à l'échelle de la surface diffèrent grandement de celles du volume, pour lequel la formation d'une solution solide d'argent et magnésium cristallisée cfc a été prédite par le diagramme de phases [voir Chapitre III paragraphe I.1.2-b].

Expérimentalement, la formation d'un alliage amorphe de magnésium et argent à l'interface a été exclue sur la base de l'observation LEED d'une signature cristalline du substrat toujours sondée à haute énergie après dépôt de 0.8 monocouche [voir Chapitre III paragraphe I.1.2-b]. Le report DFT d'une barrière énergétique suffisamment importante à l'ambiante pour venir s'opposer à la diffusion du magnésium dans le substrat [voir Chapitre III paragraphe I.2.3-b] s'accorderait donc bien avec cette interprétation.

En outre, l'analyse des images STM a sensiblement révélé la topographie de surface d'un dépôt n'interagissant que faiblement avec le substrat d'argent. Par comparaison avec l'état de surface spécifique que nous avons précédemment obtenu à l'interface Mg / Si(100), après croissance auto-limitée d'un siliciure amorphe de Mg₂Si [voir Figure II.8-a], aucune signature évidente de la formation d'un alliage de surface (tout du moins amorphe) n'a été observée dans ce cas précis.

En se basant sur les prédictions DFT qui ont été réalisées avant saturation, la formation d'une monocouche ultra-mince de magnésium mouillant le substrat apparaîtrait donc comme configuration la plus probable et énergétiquement stable à température ambiante, en bon accord avec nos observations expérimentales [voir Figure III.4-a].

Confirmant cette stabilité, des mécanismes énergétiquement favorables ont permis l'adsorption de seize atomes successifs de Mg sur la surface modèle d'argent (111). Par saturation des sites cfc disponibles, une monocouche ultra-mince de magnésium recouvrant le substrat a alors été obtenue après relaxation autonome du système.

En comparant cette structure aux îlots modèles obtenus avant saturation [voir Figure III.11], une augmentation de la distance Mg-Ag à 2.41 Å peut être observée. Ce phénomène pourrait être interprété comme résultant d'une accommodation du système aux contraintes issues du mismatch à l'interface [voir Chapitre III paragraphe I.1.2-b].

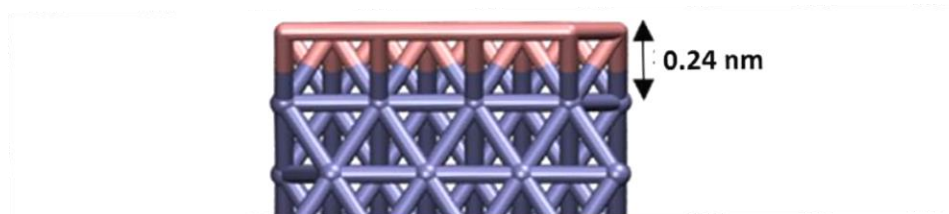


Figure III.12 : Vue de côté de la configuration obtenue après relaxation de 16 atomes de Mg adsorbés en sites cfc de la surface d'Ag(111). Cette configuration conduit à la formation d'une monocouche de magnésium en épitaxie avec le substrat [153].

La formation d'agrégats 3D et / ou d'alliage de surface par diffusion du Mg ayant déjà été réfutée à ce stade, les simulations ont alors eu pour objet de discriminer l'un ou l'autre des modes de croissance Frank van der Merwe et Stranski-Krastanov compatibles avec la formation de cette première monocouche [voir Chapitre I paragraphe I.1.3-b].

Avec une diffusivité moins élevée que celle obtenue sur l'argent, l'adsorption modélisée du magnésium sur cette couche a révélé une organisation favorable des atomes sous forme d'îlots 2D. Bien que les interactions Mg-Mg apparaissent ici plus fortes (environ -0.8 eV) que celles reportées sur le substrat, un comportement « *liquid-like* » similaire a été prédit en surface de la monocouche de magnésium, autorisant notamment l'incorporation d'adatoms supplémentaires dans le plan du dépôt sans former d'agrégats susceptibles de mener vers une croissance d'îlots tridimensionnels [voir Chapitre III paragraphe I.2.4].

Aux vues de ces prédictions, l'établissement d'un mode Stranski-Krastanov de croissance d'îlots 3D en surface de la monocouche a donc raisonnablement pu être écarté à température ambiante, confirmant à ce stade la décroissance exponentielle quasi-idéale du substrat qui a été observée par AES [voir Chapitre III paragraphe I.1.1].

Bien qu'une simulation du dépôt conduite sur plusieurs monocouches ait été nécessaire pour exclure totalement la formation d'agrégats 3D sur le plan théorique, les prédictions DFT obtenues ici sur la première monocouche viennent donc renforcer l'argument expérimental déjà solide d'établissement d'un mode Frank van der Merwe de croissance à température ambiante.

I.3. Oxydation de la première monocouche de magnésium

En soumettant cette monocouche à une procédure contrôlée d'oxydation à température ambiante suivie d'un recuit d'équilibre sous ultra-vide, une première monocouche ultra-mince d'oxyde de magnésium a alors pu être formée sur le substrat d'Ag(111). Les différentes phases d'élaboration de cette couche d'oxyde ont été suivies par AES, LEED et STM.

I.3.1. Suivi AES de la formation d'une monocouche MgO_x

Ce travail a débuté par le contrôle AES de l'oxydation d'une monocouche de Mg déposée en surface. A courant d'émission maintenu constant, la cinétique de formation d'une monocouche d'oxyde de magnésium sur le substrat d'argent a donc été suivie. Les différents spectres qui ont été obtenus sont présentés sur la Figure III.13.

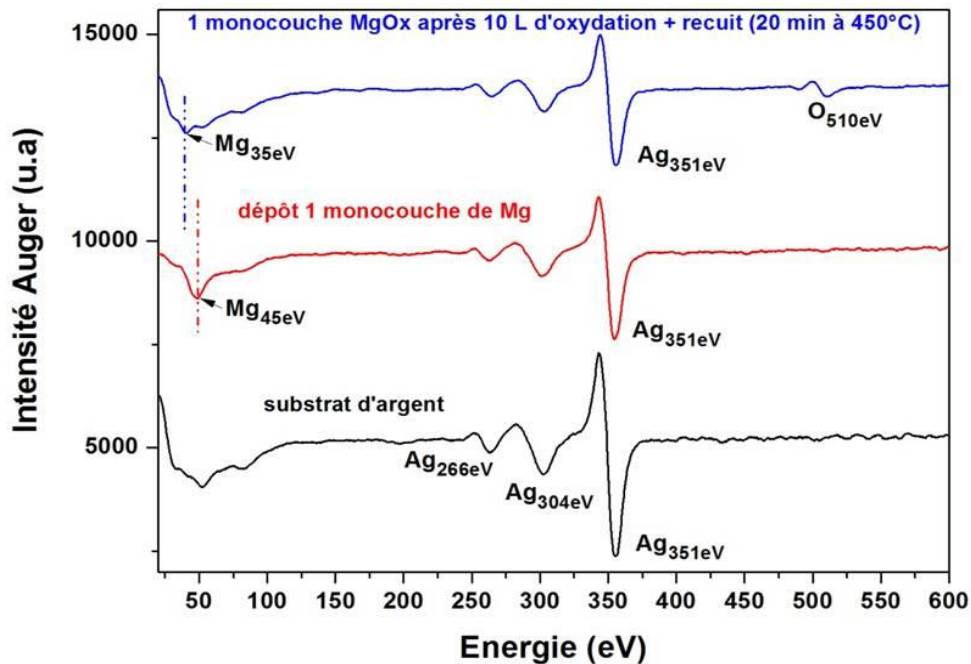


Figure III.13 : Spectres Auger enregistrés i) sur le substrat d'argent nu, ii) suite au dépôt d'une monocouche de Mg et iii) après obtention d'une monocouche MgO_x par 10 L d'oxydation du Mg déposé et recuit sous ultra-vide de 20 minutes à 450°C.

Le premier spectre présenté Figure III.13 témoigne d'une surface d'argent chimiquement pure à l'issue de la procédure de décapage ionique et recuit. On y observe le triplet caractéristique de l'argent dont la signature la plus intense apparaît à 351 eV. Sur le second spectre, on note ensuite l'apparition d'un pic de magnésium faiblement intense à 45 eV résultant du dépôt de la monocouche métallique en surface. Comme nous l'avons déjà évoqué en début de cette étude, la position énergétique de ce pic de Mg a sensiblement perturbé la mesure de son intensité (convolution avec la variation d'intensité de l'Ag propre dans cette gamme d'énergie) [voir Chapitre III paragraphe I.1.1]. Du fait de son très fort facteur de sensibilité on observe également que le pic d'argent apparaît bien plus intense que celui du Mg à la monocouche.

En accord avec la calibration obtenue via la courbe de croissance [voir Figure III.1], le dépôt d'une monocouche de magnésium en surface du substrat s'accompagne d'une atténuation du signal d'argent d'environ 35 %, correspondant à une hauteur de 3 Å pour la monocouche de magnésium que l'on sait continue et homogène.

Après oxydation de la monocouche par exposition à 10 L d'O₂, une signature Auger O_{1s}(510eV) faiblement intense est observée. Relative à l'adsorption d'oxygène en surface, l'apparition de cette signature s'est accompagnée d'un shift progressif de 10 eV vers les basses énergies, depuis la position initiale du pic Auger caractéristique du magnésium métallique Mg_{2p}(45eV). On note d'autre part que ce pic oxydé Mg_{2p}(35eV) (spectre bleu) apparaît moins intense que celui de magnésium métallique obtenu à 45 eV avant oxydation (spectre rouge). Ceci semblerait indiquer une adsorption de l'oxygène en surface de la couche de magnésium (atténuant de ce fait l'intensité du pic de Mg), dans une configuration d'empilement de type O/Mg/Ag....

De la même façon qu'il l'a été reporté pour le système MgO / Si(100) [voir Figure II.13], ce processus d'oxydation a conduit à la disparition progressive du pic de magnésium métallique, jusqu'à obtention d'une signature unique Mg_{2p}(35eV) caractéristique du magnésium oxydé. Sur cette base, une exposition à 10 L d'oxygène moléculaire a été évaluée suffisante pour oxyder totalement la monocouche de magnésium déposée en surface du substrat. Cette exposition s'est révélée en excellent accord avec la dose d'O₂ préconisée dans la littérature pour conduire à une oxydation complète d'un film ultra-mince de Mg déposé sur Ag(111) [62]. Aucune modification notable d'intensité n'a d'autre part été observée pour les différents pics à l'issue du recuit d'équilibre réalisé sous ultra-vide, témoignant de la formation d'une couche d'oxyde thermiquement stable jusqu'à au moins 450°C.

L'intensité de la signature Mg_{2p}(35eV) étant difficile à mesurer, aucune estimation semi-quantitative de la stoechiométrie du composé MgO_x obtenu n'a pu être réalisée par AES. Cependant, l'observation d'une signature du magnésium oxydé à l'énergie 35 eV semble là aussi témoigner de la formation d'un oxyde à la composition proche du MgO stoechiométrique [voir Chapitre II paragraphe II.1.2-b]. Rappelons en effet que la position énergétique de cette signature Auger du magnésium (soit Mg_{2p}(35eV)) a été reportée dans la littérature comme caractéristique de la formation du composé MgO [123]. Aussi, la faible atténuation observée pour le substrat à l'issue de la procédure d'oxydation et recuit apparaît grandement compatible avec l'obtention d'une couche d'oxyde ultra-mince, dont l'épaisseur peut raisonnablement être évaluée inférieure au nanomètre.

I.3.2. Influence structurale et topographique de l'oxydation par LEED et STM

Les modifications structurales et topographiques observées après oxydation et recuit d'une quantité de magnésium voisine d'une monocouche sur le substrat ont ensuite été suivies conjointement par LEED et STM. Ces analyses ont permis de caractériser la topographie de surface et la structure de l'oxyde MgO_x formé à l'issue de l'oxydation d'une monocouche.

La Figure III.14-a présente la topographie STM de la surface après oxydation d'un dépôt de 0.8 monocouche de magnésium par exposition à 10 Langmuirs d'oxygène moléculaire à température ambiante et recuit d'équilibre sous ultra-vide à 450°C . La Figure III.14-b correspond au cliché LEED qui a été enregistré à l'issue de cette procédure, à l'énergie primaire de 110 eV.

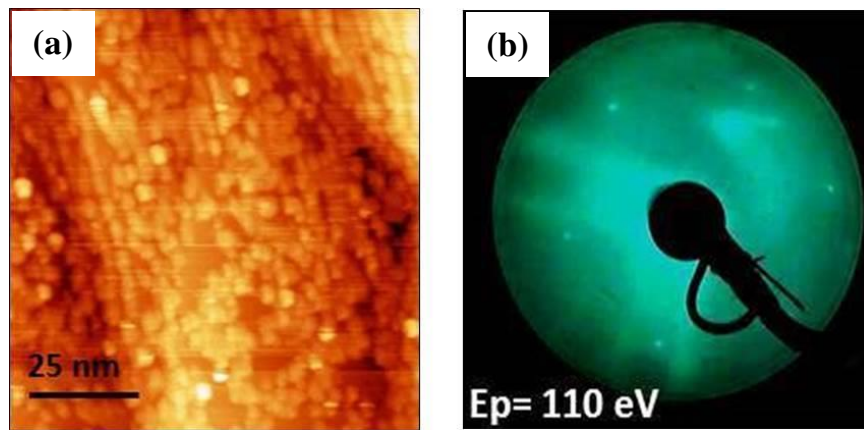


Figure III.14 : a) Image topographique STM en états occupés de la surface $100 \times 100 \text{ nm}^2$ obtenue après exposition de 0.8 monocouche de Mg à 10 L d'oxygène moléculaire et recuit ultra-vide de 20 min à 450°C ($I_t=1 \text{ nA}$; $V=+4 \text{ V}$). b) cliché LEED correspondant enregistré à 110 eV [148].

En se basant sur la topographie STM initiale du dépôt d'environ 0.8 monocouche de magnésium sur le substrat [voir Figure III.4-a], l'influence du processus d'oxydation se manifeste ici par une modification notable de l'état de surface obtenu.

D'une part, le réseau homogène et bidimensionnel obtenu initialement pour le dépôt métallique [voir Figure III.4-a] semble avoir totalement disparu.

D'autre part, on observe la formation de plots d'oxyde nanométriques, en bon accord avec la topographie d'oxyde précédemment reportée dans la littérature [127]. Si ces plots présentent des dimensions latérales voisines du nanomètre, rappelons que l'estimation d'épaisseur de la monocouche d'oxyde faite par Auger permet cependant d'envisager leur caractère 2D [voir Chapitre III paragraphe I.3.1].

Certaines zones peu étendues de l'image demeurent non recouvertes par ces signatures oxydées. Une quantité initiale de magnésium d'environ 0.8 monocouche ayant été soumise à l'oxydation, ces zones non recouvertes témoignent d'une oxydation préférentielle du magnésium déposé en surface n'affectant pas les terrasses d'argent.

Cette observation directe corrobore l'étude AES réalisée en amont, pour laquelle l'influence de l'oxydation s'est manifestée par une transition du pic de magnésium vers sa signature oxydée Mg_{2p}(35eV), sans qu'aucun déplacement énergétique relatif à l'oxydation éventuelle du pic d'argent Ag_{2p}(351eV) ne soit identifié [voir Chapitre III paragraphe I.3.1].

Témoignant d'une plus forte réactivité du Mg à l'oxygène (rappelons une enthalpie libre de formation du MgO de $-559.4 \text{ kJ.mol}^{-1}$), ce comportement peut être expliqué par la thermodynamique. Concernant l'oxyde Ag₂O susceptible d'être formé à température ambiante, des valeurs d'enthalpie ($-31.1 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et d'enthalpie libre ($-11.2 \text{ kJ.mol}^{-1}$) standard de formation ainsi que d'entropie absolue ($121.3 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) sont annoncées dans la littérature [135]. Sur la base des valeurs que nous avons précédemment reportées dans le Tableau (a) pour le composé MgO et d'après les équations (II-4) et (II-5), [voir Chapitre II paragraphe], la réaction de réduction d'un éventuel oxyde Ag₂O formé en surface par le Mg s'accompagnerait d'une enthalpie libre de réaction de $-559.4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ grandement favorable sur le plan thermodynamique.

En outre, l'établissement d'un processus d'oxydation limité au dépôt de magnésium présente également un bon accord avec certains travaux de la littérature. Lors d'une étude STM reportant notamment l'oxydation d'environ 0.5 monocouche de magnésium déposée sur Ag(111), l'exposition de la surface à une forte dose d'oxygène moléculaire (soit 450 L à température ambiante contre seulement 10 L dans notre cas) n'a révélé aucun phénomène d'oxydation des zones non recouvertes de la surface du substrat d'argent, témoignant de la formation préférentielle du composé MgO [127].

Le cliché de diffraction que nous avons obtenu pour la surface de magnésium oxydée est présenté sur la Figure III.14-b. Cette analyse a été réalisée à l'énergie primaire de 110 eV, afin de pouvoir être comparée aux clichés LEED enregistrés précédemment sur le substrat d'argent nu [voir Figure III.2-b] et suite au dépôt de 0.8 monocouche de magnésium métallique en surface [voir Figure III.4-b].

Sur le plan général, la structuration hexagonale des taches de diffraction observées Figure III.14-b témoignerait d'une signature de surface de type Ag(111)-(1x1), avec cependant une augmentation notable du fond continu par comparaison au cliché LEED qui a été enregistré sur l'argent nu avant dépôt [voir Figure III.2-b].

Rappelons que notre étude LEED de la croissance du métal a permis de conclure à une structuration amorphe de la monocouche de magnésium déposée en surface, notamment sur la base de notre report d'une extinction totale du cliché de diffraction à partir de deux monocouches déposées [voir Chapitre III paragraphe I.1.2-b].

De la même manière que nous l'avons proposé pour expliquer la signature de diffraction qui a été observée en amont (à 0.8 monocouche de Mg [voir Figure III.4-b]), notre report sur la Figure III.14-b d'une signature de diffraction similaire (i.e. de type Ag(111)-(1x1)) après oxydation pourrait sensiblement correspondre, en fait, à une signature LEED faiblement « écrantée » d'Ag(111) provenant directement de la surface d'argent à l'énergie de 110 eV.

Ce faible écrantage témoignerait, là-encore, de la formation d'une couche ultra-mince amorphe en surface. Il semblerait donc que le caractère amorphe précédemment identifié pour la monocouche de magnésium métallique soit conservé à l'issue du processus d'oxydation et de recuit.

Une étude STM de la topographie de surface résultant de l'oxydation à l'ambiante d'une monocouche de magnésium sur Ag(111) a précédemment été menée par Mantilla *et al.* [127].

Conséquence de l'oxydation, une restructuration notable du dépôt par formation de plots d'oxyde nanométriques (entre 1 et 2.5 nm) organisés en lignes a été reportée, de même qu'une apparente orientation préférentielle à environ 30° par rapport à la direction dense [110] du substrat.

Sur la base de cette observation et de différentes périodicités obtenues par traitement numérique de l'image STM de l'oxyde (transformée de Fourier), les auteurs ont conclu à la formation d'un film cristallin d'oxyde de magnésium en surface, compatible avec l'orientation (111) du MgO. Aucune signature de diffraction relative à cette structuration potentielle de l'oxyde n'a cependant été proposée par ce groupe pour appuyer leurs observations. Dans ce cas précis, l'annonce d'une structuration cristalline de l'oxyde s'est uniquement appuyée sur les périodicités mises en évidence par transformée de Fourier.

Comme nous l'avons déjà évoqué, l'oxyde de magnésium cristallise dans la structure NaCl (rappelons un réseau cfc de l'oxygène dont tous les sites octaédriques sont occupés par le Mg). A l'image du MgO, les cristaux ioniques type NaCl présentent dans la direction [111] un empilement de plans (111) successifs constitués alternativement d'un seul type d'espèce chargée (anions ou cations).

De ce fait, l'orientation cristalline MgO(111) que reportent Mantilla *et al.* en surface de l'Ag(111) révélerait plus particulièrement la formation d'un film ultra-mince d'oxyde polaire de magnésium sur le substrat [60]. La grande complexité d'obtention de cette structuration spécifique de l'oxyde sera discutée en détail dans la suite, en termes de croissance et de stabilité énergétique.

Bien que la topographie de surface observée dans le cadre de notre étude soit en très bon accord avec les images STM obtenues par Mantilla *et al.* (qui n'ont d'ailleurs été supportées par aucune mesure de diffraction dans leur cas), nous pensons que cette couche n'est pas suffisamment ordonnée pour proposer une quelconque structure. En effet, même si certaines directions préférentielles d'adsorption semblent s'établir très localement sur la Figure III.14-a, nous avons mis en évidence par LEED une absence totale d'éventuelle surstructure ainsi qu'une augmentation significative du fond continu témoignant d'un désordre établi en surface.

Nous verrons par la suite que la croissance d'une deuxième épaisseur d'oxyde (non recuite) conduit effectivement à une extinction complète du cliché LEED et donc à l'obtention d'une couche complètement amorphe.

Du point de vue structural, un désaccord de paramètre d'environ 3.1 % serait attendu lors de la croissance épitaxiale du MgO(111) sur le substrat d'Ag(111) [62]. En effet, les plans (111) du MgO de structure NaCl présentent un paramètre de réseau de 0.297 nm (rappelons 0.421 nm pour le paramètre *bulk*) très voisin du paramètre 0.288 nm des plans (111) de l'argent cristallisé cfc (contre 0.408 nm pour le paramètre *bulk*).

Ainsi, avec de faibles contraintes interfaciales induites dans la couche d'oxyde sur le plan théorique, l'épitaxie des plans MgO(111) sur la surface d'Ag(111) pourrait toutefois être envisagée. Bien que les résultats LEED et STM obtenus jusqu'ici pour la première monocouche MgO_x aillent plutôt dans le sens d'un régime de croissance amorphe sur l'Ag(111), la suite de notre travail s'est donc consacrée à explorer le rôle éventuel de couche tampon que pourrait jouer cette première monocouche MgO_x dans l'obtention d'un oxyde cristallin plus « épais ».

II. Cristallisation : 2 monocouches MgO / Ag(111)

Dans la suite, un film d'oxyde de magnésium de deux monocouches d'épaisseur a donc été formé sur la surface d'argent (111). La répétition de deux cycles successifs alternant phases de dépôt d'une monocouche de magnésium, d'oxydation à température ambiante et de recuit sous ultra-vide a été réalisée.

Une monocouche de magnésium a tout d'abord été déposée, à température ambiante, en surface de la première monocouche MgO_x formée. Les paramètres expérimentaux permettant d'obtenir cette quantité précise de magnésium en surface ont été déterminés sur la base de la calibration AES. Cette monocouche de magnésium a ensuite été exposée à 10 Langmuirs d'oxygène moléculaire à température ambiante. L'empilement O/Mg/O/Mg / Ag ainsi obtenu a ensuite été recuit sous ultra-vide. Contrairement aux campagnes systématiques de recuit à 450°C réalisées jusqu'alors, différentes températures ont été investiguées ici entre 100 et 500°C, avec la visée d'induire une cristallisation thermiquement activée de cet oxyde sur le substrat d'Ag(111).

Dans le cadre spécifique de la cristallisation d'oxydes ultra-minces structurés NaCl, la méthode de croissance par alternance de phases que nous avons utilisée ici a été décrite dans la littérature comme susceptible de favoriser préférentiellement la croissance de ces oxydes en films polaires d'orientation (111) [127] [62]. Dans la suite, la stabilité de l'empilement MgO cristallin que nous avons obtenu via ce procédé d'alternance des phases sera discutée.

II.1. Suivi AES de la formation de la deuxième monocouche MgO_x

La Figure III.15 présente la chronologie Auger des différents spectres qui ont été enregistrés à chacune des étapes de cette procédure. En particulier, le spectre reporté pour l'empilement final d'oxyde a été enregistré à la suite d'un recuit de 20 minutes à 450°C.

Le spectre bleu de la Figure III.15 a été enregistré après formation de la première monocouche ultra-mince d'oxyde de magnésium sur le substrat. Discutée précédemment lors de l'interprétation de la Figure III.13, cette configuration initiale a été utilisée comme support de croissance de la deuxième monocouche MgO_x . Conformément à l'unique signature $Mg_{(35eV)}$ identifiée sur ce spectre, le magnésium se trouve ici dans un environnement totalement oxydé [voir Chapitre III paragraphe I.3.1].

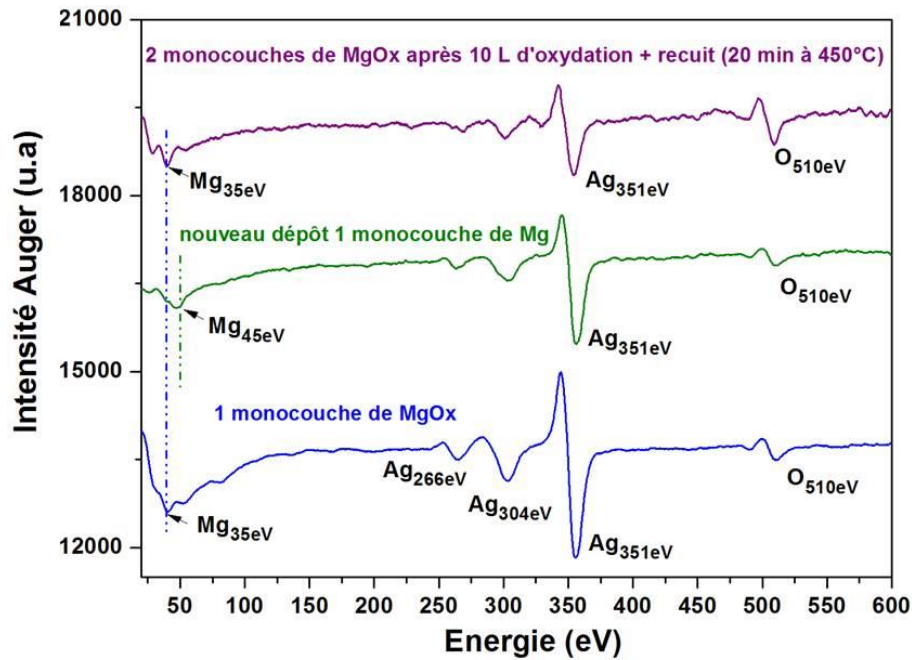


Figure III.15 : Spectres Auger enregistrés sur la première couche d'oxyde formée, suite au dépôt d'une monocouche de Mg à sa surface et après obtention de deux monocouches MgOx par exposition du Mg déposé à 10 L d'O₂ et recuit sous ultra-vide de 20 minutes à 450°C.

Au niveau du second spectre (vert), le dépôt d'une monocouche de magnésium en surface de cet oxyde ultra-mince support provoque une réapparition de la signature métallique Mg_(45eV).

On remarque d'autre part que la signature de magnésium obtenue ne se présente pas sous la forme d'un pic Auger bien défini, mais plutôt d'une composante assez large et peu intense. Cette morphologie pourrait s'expliquer par une convolution des deux signatures métallique et oxydée du Mg correspondant à la formation d'un plan de magnésium métallique adsorbé sur une surface de magnésium oxydé.

Après oxydation et recuit de cette couche métallique, le dernier spectre Auger (violet) présente une augmentation significative d'intensité de la signature d'oxygène par rapport au spectre précédent. Conséquence directe de l'adsorption d'oxygène en surface, on observe à nouveau une transition de la signature Auger du magnésium vers sa valeur oxydée Mg_(35eV). Un pic plus étroit et défini est alors obtenu, traduisant une oxydation complète de la monocouche de Mg préalablement déposée.

La formation de deux monocouches MgOx d'oxyde en surface s'accompagne d'une atténuation de 75 % du pic AES de l'argent. En utilisant les lois d'atténuation exponentielle d'intensité du substrat [voir équation (II-1)] et d'estimation du libre parcours moyen [voir équation (II-2)], l'épaisseur du film ultra-mince d'oxyde MgO_x a pu être estimée à 9.6 Å. Nous allons voir que cette augmentation d'épaisseur de l'oxyde à deux monocouches s'accompagne d'une modification notable de sa structure en température.

II.2. Signature LEED de cristallisation de l'empilement MgO

II.2.1. Suivi de la cristallisation thermiquement activée

La formation de deux empilements O/Mg/O/Mg à température ambiante a conduit à l'obtention d'une couche ultra-mince d'oxyde amorphe, pour laquelle aucune signature de diffraction n'a été observée par LEED.

Une cristallisation thermiquement activée pouvant être envisagée, des valeurs croissantes de température de recuit allant de 100°C à 500°C ont ensuite été testées. Par pas successifs de 50°C environ, chaque recuit de 15 minutes appliqué s'est accompagné d'une caractérisation LEED systématique de l'éventuelle structuration obtenue.

Depuis l'ambiante jusqu'à des températures de recuit voisines de 400°C, l'empilement formé par les deux monocouches d'oxyde a présenté une structuration amorphe, sans qu'aucune tache de diffraction ne soit révélée y compris à haute énergie de LEED. A la suite d'une procédure de recuit à 430°C cependant, une cristallisation thermiquement activée de cette épaisseur d'oxyde a été observée.

Pour une énergie primaire de 60 eV, les Figure III.16-a et Figure III.16-b présentent les clichés de diffraction qui ont été obtenus respectivement pour la surface d'Ag(111) avant dépôt et pour l'empilement final cristallisé de deux monocouches MgO après recuit ultravide de 15 minutes à 430°C. Un cliché de plus haute énergie de ce même oxyde a été enregistré sur la Figure III.16-c à 70 eV.

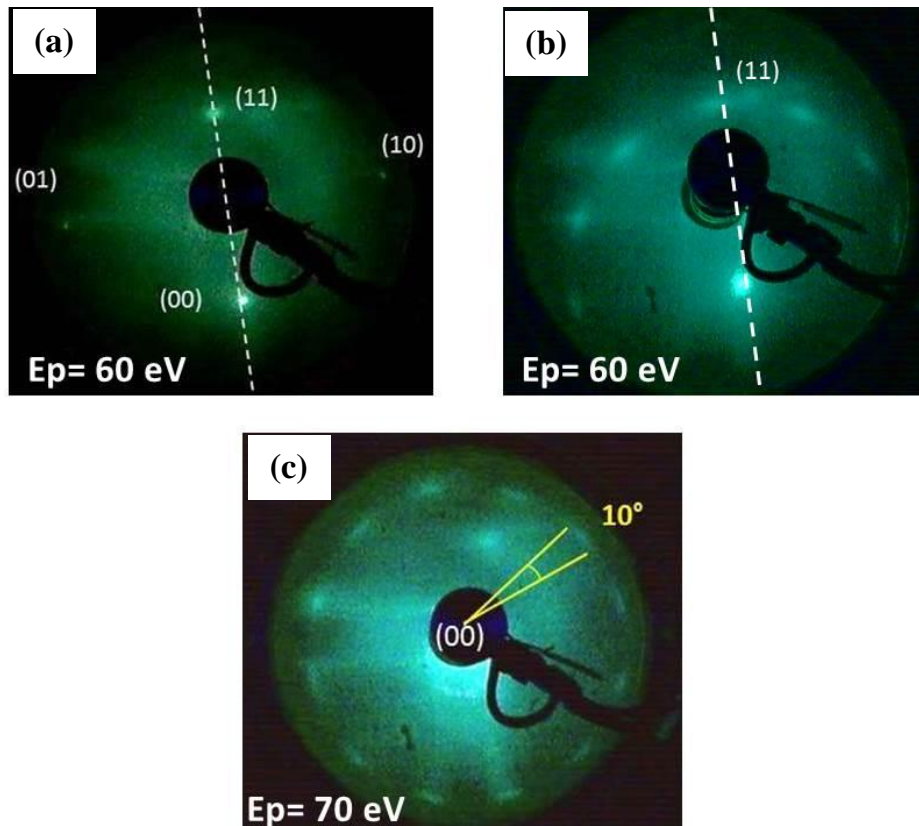


Figure III.16 : Clichés LEED enregistrés à 60 eV. a) substrat d'Ag(111) nu. b) empilement cristallin O/Mg/O/Mg obtenu après 15 minutes de recuit à 430°C. c) cliché LEED présentant le premier ordre complet de diffraction de cet oxyde cristallin à 70 eV [148].

Concernant les plans de surface d'Ag(111), les taches de diffractions obtenues sur la Figure III.16-a définissent une maille de symétrie hexagonale. Par comparaison avec le cliché de diffraction de cette même surface enregistré à l'énergie primaire de 110 eV [voir Figure III.2-b], on n'observe ici qu'une partie des taches de diffraction de l'hexagone complet.

Outre une sensibilité accrue à l'extrême surface, l'utilisation d'une faible énergie de LEED augmente en effet la longueur d'onde des électrons incidents. Induisant un espacement plus important entre les taches de diffraction, celles-ci sont alors susceptibles de sortir de la limite de détection de l'écran hémisphérique.

Les quatre taches de diffraction constitutives de la maille hexagonale observée présentent une morphologie ponctuelle. Depuis la position (00) de la tache spéculaire, la ligne pointillée qui intercepte la tache de diffraction (11) s'oriente dans une direction située à 30° de la direction dense [1-10] des atomes du substrat. Dans la suite, cette direction spécifique sera indexée comme la direction « $\sqrt{3}$ », en référence à la distance « $\sqrt{3} \times a$ » séparant les atomes adjacents dans cette direction, au sein du plan dense d'Ag(111) (où le paramètre « a » représente la distance interatomique dans les trois directions denses [1-10], [01-1] et [10-1] de l'argent (111), désorientées à 60° les unes par rapport aux autres et à l'origine de la symétrie hexagonale observée).

Ce cliché de diffraction a été utilisé comme configuration de référence dans l'étude de la structure cristalline relative à l'oxyde.

La structuration amorphe de cet oxyde ayant été établie jusqu'alors par une absence totale de signature LEED, l'observation après recuit à 430°C du cliché de diffraction de la Figure III.16-b a naturellement été attribuée au résultat de sa cristallisation thermiquement activée. Avant de proposer une indexation de ce réseau de diffraction spécifique, discuter la morphologie des taches de diffraction qui le constituent apparaît nécessaire.

Comme en témoigne le cliché LEED enregistré à 70 eV sur la Figure III.16-c, on peut observer un réseau complet constitué de 12 taches de diffraction, équidistantes de la position spéculaire (00) et formant entre taches adjacentes un angle de 30° par rapport à cette même position. D'autre part, on note une morphologie des taches sensiblement différente du caractère ponctuel caractérisant le réseau de l'argent sur la Figure III.16-a. Les taches de diffraction relatives à la structuration de l'oxyde se présentent ici sous la forme d'arcs diffus et allongés, doublés d'une décroissance d'intensité depuis le centre de chaque spot vers leurs extrémités. En prenant comme référence la position de la tache spéculaire, les extrémités de ces arcs forment entre-elles un angle mesuré à 10°.

A plus haute énergie primaire, cette morphologie spécifique des taches de diffraction s'est vérifiée jusqu'à 150 eV, par l'observation d'une structuration identique au niveau du deuxième ordre de diffraction. Les taches de diffraction obtenues (non présentées) y ont révélé la même dispersion angulaire de 10°. D'autre part, la position centrale du maximum d'intensité des spots a été conservée.

Dans une étude reportant un empilement de plans de graphène épitaxiés sur la face carbone d'un substrat SiC(0001 $\bar{1}$), des « arcs » similaires de diffraction ont précédemment été observés par LEED [157]. L'origine de cette morphologie des taches de diffraction a été attribuée à la coexistence en surface de plans de graphène faiblement désorientés à $\pm 2.2^\circ$ par rapport à la maille hexagonale du substrat. Dans ce cas, une analyse SXRD (*Surface X-Ray Diffraction*) donnant accès à l'intensité diffractée en fonction de la position radiale a révélé, à partir du centre de ces arcs, des maximums d'intensité à chacune de leurs extrémités.

En se basant sur cette étude, les arcs définissant dans notre cas la morphologie des taches de diffraction de l'oxyde pourraient raisonnablement être attribués au résultat d'un empilement de plans MgO cristallins faiblement désorientés les uns par rapport aux autres. Avec une rotation évaluée à plus ou moins 5° si l'on se réfère à la dispersion angulaire discutée en amont, ces désorientations s'opéreraient autour de directions préférentielles définies sur chaque tache de diffraction par la position centrale de leur maximum d'intensité.

Notons d'autre part que l'aspect diffus de ces arcs de diffraction pourrait également s'expliquer par un empilement de plans cristallins MgO faiblement *tiltés* les uns par rapport aux autres via des rotations hors plan. Il résulterait de cette configuration la formation d'un oxyde ultra-mince présentant une faible corrugation de sa surface.

II.2.2. Indexation de la structure cristalline de l'oxyde

La structure cristalline ultra-mince MgO susceptible d'être à l'origine de cette géométrie du réseau de diffraction a ensuite été recherchée. A partir de la dispersion spatiale des taches et des différentes relations de symétrie qui lui sont associées, deux configurations distinctes de cristallisation ont été considérées.

a) Hypothèse LEED : structuration polaire bidomaines MgO(111)

En s'appuyant sur le réseau de diffraction obtenu pour la surface d'Ag(111) propre à 60 eV (Figure III.16-a), une cristallisation de l'oxyde ultra-mince par formation de domaines structurés MgO(111) pourrait expliquer la géométrie du réseau de diffraction obtenu.

Pour appuyer cette interprétation, différentes considérations géométriques ont été annotées sur les clichés LEED de l'oxyde enregistrés à 60 et 70 eV. Elles sont présentées Figure III.17-a et Figure III.17-b respectivement.

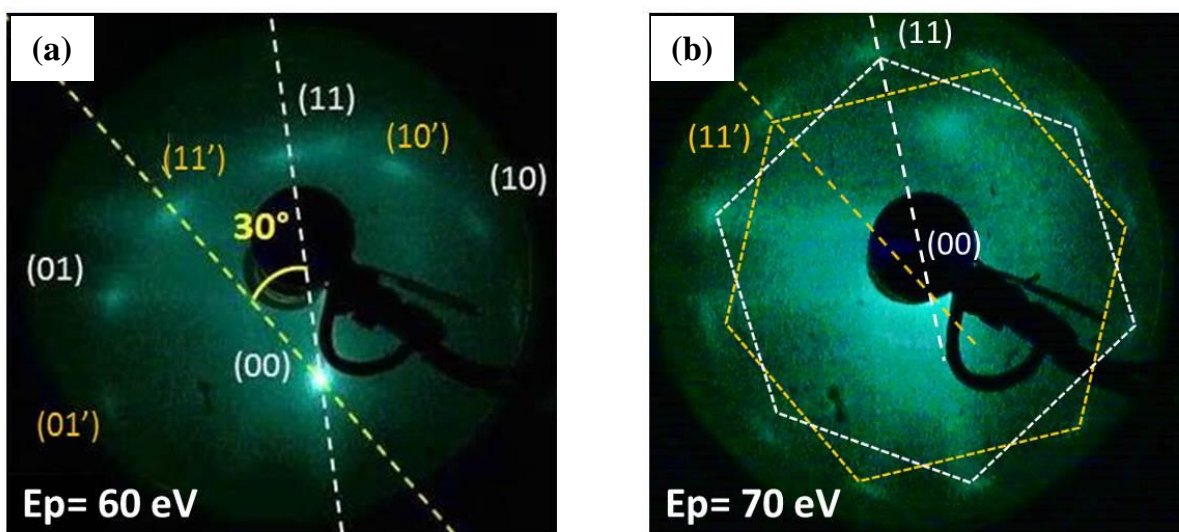


Figure III.17 : *Interprétation LEED de formation d'une structure bidomaine MgO(111) d'oxyde polaire. a) cliché à 60 eV. b) cliché à 70 eV.*

Comme en témoignent les positions indexées sur l'image Figure III.17-a, on observe d'une part la réapparition d'un réseau de taches similaire à celui précédemment obtenu pour le substrat [voir Figure III.16-a].

Au vu de l'espacement conservé entre les différents spots et la tache spéculaire, ce premier réseau définirait ainsi une maille de symétrie hexagonale, dont les vecteurs unitaires (01) et (10) forment entre eux un angle de 120° et présentent les mêmes normes que ceux de la maille du substrat d'argent. Interceptant la tache de diffraction (11) depuis la tache spéculaire (00), notons également que la direction indexée sur l'image par une ligne pointillée blanche ne présente aucune désorientation par rapport à son équivalent de la Figure III.16-a. Cette direction se trouverait donc alignée avec la direction « $\sqrt{3}$ » du substrat d'Ag(111).

Sur la base de ces observations, le premier réseau de tache considéré ici pourrait correspondre, par hétéroépitaxie en surface du substrat, à la formation d'une structure cristalline d'oxyde de magnésium Ag(111)-(1x1)-MgO.

En marge de de cette première structure, un second réseau de taches formant lui aussi une maille hexagonale de dimensions identiques pourrait de la même façon être attribué à l'oxyde sur la Figure III.17-a.

Dans ce cas spécifique, l'interception (depuis la spéculaire (00)) de la tache indexée (11') par la ligne pointillée jaune de l'image révélerait cependant une désorientation de 30° par rapport à la ligne pointillée blanche du premier domaine cristallin, soit en d'autres termes un angle de 30° avec la direction « $\sqrt{3}$ » du substrat d'Ag(111).

Cette seconde structure LEED pourrait donc indiquer la formation d'un deuxième domaine cristallin d'oxyde de magnésium, caractérisé cette fois-ci par la relation d'hétéroépitaxie Ag(111)-(1x1)R 30° -MgO.

Le cliché de diffraction enregistré à 70 eV sur la Figure III.17-b présente la configuration qui résulterait de la coexistence de ces deux domaines cristallins d'oxyde, dont chacun est représenté ici à plus haute énergie par un hexagone complet.

Cette interprétation LEED de coexistence en surface des structures d'oxyde hétéroépitaxiées Ag(111)-(1x1)-MgO et Ag(111)-(1x1)R 30° -MgO serait associée à la formation d'un empilement ultra-mince et bidomaine d'oxyde polaire MgO(111) sur le substrat.

A l'image de l'oxyde de magnésium en effet, les cristaux ioniques structurés NaCl présentent dans la direction [111] un empilement de plans (111) de symétrie hexagonale dits polaires car constitués alternativement d'un seul type d'espèce chargée (cations Mg^{2+} ou anions O^{2-} dans notre cas). Mise en évidence sur la Figure III.18-b, cette alternance de plans opposés en charge serait à l'origine du problème d'instabilité de Madelung associé à ces surfaces [60].

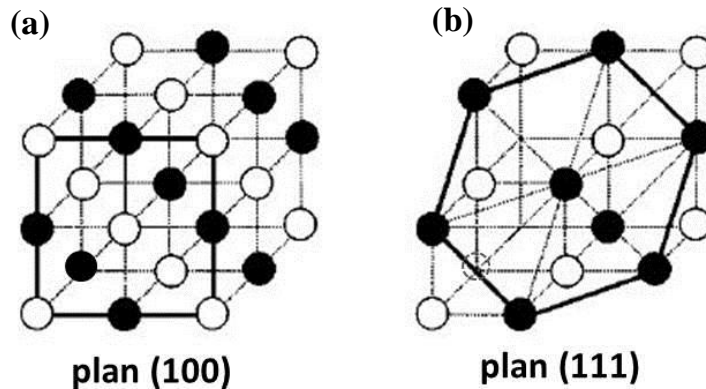


Figure III.18 : Représentation schématique de la structure NaCl et orientations des plans identifiés par un trait épais. a) orientation apolaire (100) constituée du même nombre d'anions et cations. b) orientation polaire (111) constituée d'une seule espèce chargée (anions ou cations successivement).

L'empilement de ces plans conduirait en effet à la formation d'un dipôle électrostatique dont le moment dipolaire proportionnel à l'épaisseur rendrait l'obtention d'une surface plane orientée (111) énergétiquement instable en l'état, car associée à une énergie de surface infinie par rapport à celles des faces (100) et (110) du cristal (Figure III.18-a) [60].

Instabilité de Madelung des surfaces polaires

Les stabilités respectives de ces différentes orientations cristallines doivent être raisonnées en termes d'énergie électrostatique. Considérons pour cela un ion i dans une position donnée r_i du réseau. Son énergie électrostatique E_i peut être calculée comme le produit de sa charge $q_i = ez_i$ avec le potentiel de Madelung V_i qui traduit le potentiel électrostatique appliqué en cet ion i par l'ensemble de ses voisins (anions et cations) en position r_j dans le cristal, via la relation :

$$E_i = z_i e V_i = \frac{z_i e^2}{4\pi\epsilon_0} M_i \quad (\text{III-2})$$

avec z_i le nombre de charge de l'ion i considéré, e la charge élémentaire de l'électron et ϵ_0 la permittivité du vide. En particulier le terme M_i représente ici la constante de Madelung qui, fixée par la géométrie du cristal NaCl, affiche ici une dépendance en $1/r_{ij}$ où r_{ij} correspond à la distance $|r_i - r_j|$.

Pour un cristal ionique composé d'anions et cations opposés en nombre de charge, cette constante se présente sous la forme d'une somme infinie de termes d'interaction avec tous les voisins du réseau. Par alternance de termes successivement positifs et négatifs, cette somme s'organise alors en une séquence de type : premiers voisins de charge opposée $-q_i$, seconds voisins de même charge q_i , troisièmes voisins de charge opposée $-q_i$, etc.

La dépendance affichée en $1/r_{ij}$ induisant une divergence du potentiel de Madelung, celle-ci ne permet cependant pas, en l'état, la résolution mathématique exacte de l'énergie électrostatique E_i [158]. Outre la nécessité d'appliquer des conditions spécifiques pour forcer la convergence, les solutions approchées conduisent d'autre part, et inévitablement selon les termes de l'équation (III-2), à une solution non convergée de l'énergie électrostatique des cristaux NaCl semi-infinis présentant une orientation (111).

Issue du terme $1/r_{ij}$ d'interaction Coulombienne à longue distance, cette divergence traduit l'instabilité de Madelung associée aux surfaces polaires. Par empilement d'une infinité de plans de polarité opposée dans la direction [111], le moment dipolaire obtenu conduirait dans ce cas à une énergie de surface infiniment grande pour l'orientation (111), qui ne se formerait donc pas en l'état [159].

Configurations stabilisantes théoriques

Pour permettre la résolution exacte de ce problème, Wolf a proposé une approche différente de la symétrie du cristal NaCl, en décrivant cette structure sur la base d'une maille cubique simple associé à un motif octopôle $(\text{NaCl})_4$ électriquement neutre [60]. En réduisant la dépendance du potentiel de Madelung à $1/r_{ij}^5$, une convergence de la somme des termes d'interaction a été obtenue.

D'autre part, cette approche basée sur les interactions existant au sein du cristal non plus entre charges de signes opposés, mais entre multipôles neutres, a conduit à une valeur finie d'énergie de la surface (111), plus importante d'un facteur 3 que celle de la face préférentielle (100). Au prix d'une reconstruction $p(2 \times 2)$ auto-induite [160], une structuration en octopôles du plan de surface (111) permettrait donc, sur la base théorique énoncée par Wolf, sa stabilisation.

Des observations expérimentales de stabilisation de films polaires par reconstruction de leur surface en octopôles ont précédemment été reportées dans la littérature pour les systèmes NaCl / GaAs(111) [161] et NiO / Au(111) [28].

A la suite du dépôt en couches ultra-minces de ces cristaux sur substrats maintenus en température (entre 200°C et 300°C), des signatures de surfaces orientées (111) et reconstruites $p(2 \times 2)$ ont été obtenues par diffraction. Plus particulièrement, les analyses de topographie STM ont révélé dans les deux cas la formation de domaines triangulaires sur la surface, associés à la reconstruction $p(2 \times 2)$ et entourés de trois facettes (100) formées préférentiellement.

Si cette reconstruction a largement été décrite comme unique mécanisme permettant l'obtention d'une orientation (111) à la surface des cristaux semi-infinis structurés NaCl, des configurations alternatives de stabilisation de ces surfaces polaires peuvent être envisagées dans le cas particulier des couches ultra-minces [62].

Pour cette gamme d'épaisseurs, la composante déstabilisante du moment dipolaire résultant de l'empilement d'un nombre limité de plans (111) demeurerait suffisamment faible pour autoriser, de manière autonome, la stabilisation de ces surfaces polaires non reconstruites [127].

En particulier, un mécanisme de stabilisation par modification de l'état de charge a été proposé par Tsukada *et al.* [61]. Lié à une modification notable de la structure électronique du film polaire par rapport aux propriétés affichées par le *bulk*, les auteurs ont envisagé que la composante déstabilisante créée par le champ électrostatique macroscopique dans la direction [111] pourrait être compensée par une réduction de l'état de charge dans les plans de surface (oxygène) et d'interface (magnésium) avec le substrat.

En modélisant un cristal polaire autosupporté de MgO(111) par deux empilements successifs Mg / O, les simulations de structure électronique révéleraient un comportement métallique du plan Mg d'interface qui, par un recouvrement de bandes, permettrait une réduction notable de la charge positive dans cette couche. De façon similaire, une augmentation du niveau d'énergie de la bande de valence viserait à diminuer le gap du plan d'oxygène de surface, autorisant alors le passage des électrons dans la bande de conduction et du même coup une réduction importante de la charge négative en surface.

Dans ces conditions, Tsukada *et al.* font l'hypothèse qu'une réduction de la charge des plans de surface et interface à hauteur de moitié par rapport aux plans anioniques et cationiques du MgO(111) *bulk* annulerait le champ électrostatique macroscopique associé à l'orientation polaire et autoriserait alors sa stabilisation en couches ultra-minces.

Bien que la stabilisation d'une surface polaire MgO(111) en couche mince ait déjà été observée sans reconstruction sur Ag(111) par diffraction RHEED [62], il est important d'envisager, à ce stade, toutes les structures potentielles permettant d'expliquer les clichés LEED qui ont été obtenus.

b) Hypothèse LEED : structuration en trois domaines MgO(100)

A partir de la disposition des taches de diffraction relatives à l'oxyde sur la Figure III.16-c, il est important de mentionner qu'une interprétation du cliché LEED alternative à la structuration bidomaines MgO(111) discutée jusqu'ici pourrait aussi être envisagée. Cette seconde interprétation a été mise en évidence sur le cliché de diffraction de l'oxyde présenté Figure III.19.

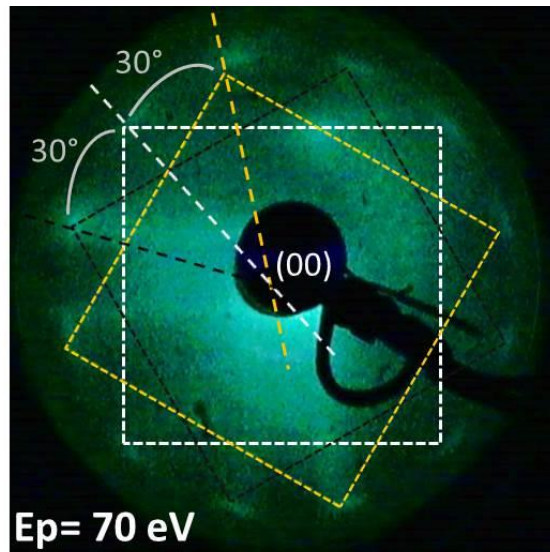


Figure III.19 : Interprétation LEED de formation d'une structure d'oxyde constituée de trois domaines cristallins MgO(100) désorientés à 30°. Ce cliché de diffraction a été enregistré à 70 eV.

Comme en témoigne la Figure III.19, la structuration LEED qui a été obtenue serait également compatible avec l'observation de trois réseaux carrés de diffraction présentant entre eux une rotation de 30° autour de la direction normale à la surface.

Cette dispersion équidistante des 12 taches de diffraction par rapport à la tache spéculaire (00) révélerait dans ce cas la coexistence en surface de trois domaines cristallins MgO(100) désorientés successivement à 30° dans le plan du dépôt.

Concernant le système NiO / Au(111), une structuration similaire en trois domaines désorientés d'oxyde (100) a précédemment été observée, à l'issue du dépôt d'un film ultra-mince de Ni (à partir d'une monocouche) à température ambiante sous atmosphère d'oxygène moléculaire [28].

c) Configuration préférentielle

Alors que deux configurations distinctes de cristallisation d'empilement MgO peuvent raisonnablement être envisagées par l'étude du cliché de diffraction LEED à ce stade, ces deux hypothèses semblent cependant s'accorder sur le fait qu'une relation d'hétéroépitaxie s'établit entre le film ultra-mince d'oxyde cristallin et le substrat d'argent (111).

Rappelons qu'un faible désaccord de paramètre d'environ 3.1 % serait attendu lors de la croissance épitaxiale du MgO(111) sur le substrat d'Ag(111) [voir Chapitre III paragraphe I.3.2].

En considérant le paramètre de réseau de 0.211 nm associé aux plans (100) du MgO structuré NaCl (rappelons 0.421 nm pour le paramètre *bulk*), l'hétéroépitaxie de l'oxyde MgO(100) sur la surface d'Ag(111) s'accompagnerait, elle, d'un désaccord élevé de paramètre théorique estimé à -27 %.

Bien que ces estimations théoriques ne tiennent pas compte des différentes rotations de maille de l'oxyde caractérisant les deux configurations d'épitaxie envisagées, la formation d'un empilement ultra-mince cristallisé MgO(100) sur la surface d'Ag(111) s'accompagnerait donc vraisemblablement de contraintes en tension très importantes dans la couche.

Il est possible que la structuration tridomaines supposée puisse participer à une relaxation partielle de ces contraintes dans le plan. Quoiqu'il en soit, le *mismatch* théorique de -27 % associé à une éventuelle épitaxie des plans MgO(100) rendrait cette configuration de croissance difficilement envisageable.

En s'appuyant sur ce raisonnement et compte tenu du faible désaccord de paramètre attendu pour l'orientation MgO(111), nous pensons que l'interprétation LEED de formation d'un empilement MgO ultra-mince constitué de deux domaines cristallins orientés (111) mérite, à ce titre, d'être retenue comme la plus probable.

En accord avec notre interprétation, une étude de la croissance du MgO sur Ag(111) par phases alternées de dépôt métallique et oxydation à température ambiante a été proposée par Kiguchi *et al.* [62]. Pour des épaisseurs d'oxyde allant jusqu'à 5 monocouches déposées en surface, l'hétéroépitaxie d'un empilement ultra-mince de plans polaires MgO(111) a été reportée par RHEED, sans reconstruction de surface ni rotation par rapport à la maille du substrat.

Bien qu'aucune caractérisation topographique de la surface d'oxyde n'ait été proposée, les auteurs ont associé leur interprétation RHEED à une structuration métastable de l'oxyde polaire de magnésium à température ambiante. Le terme de métastabilité y a été employé en référence au mécanisme de reconstruction $p(2 \times 2)$ de la surface énoncé par Wolf [voir Chapitre III paragraphe II.2.2-a], qui n'a pas été observé dans ce cas.

Concernant la cristallisation de l'oxyde ultra-mince que nous reportons, l'identification LEED d'un domaine cristallin orienté $\text{Ag}(111)-(1 \times 1)\text{-MgO}$ pourrait correspondre à l'oxyde hétéroépitaxié $\text{MgO}(111)$ que proposent Kiguchi *et al.* à température ambiante. Notre interprétation du cliché de diffraction présenté Figure III.17-b révèle toutefois la coexistence d'un second domaine d'oxyde polaire à la surface, en rotation de 30° par rapport à la maille de l' $\text{Ag}(111)$. Le caractère bidomains de cet oxyde polaire pourrait sensiblement résulter de l'activation thermique qui a été apportée au système pendant la phase de recuit.

L'épaisseur d'oxyde déposée est apparue jouer un rôle déterminant dans sa cristallisation thermiquement activée. Rappelons d'ailleurs que l'empilement résultant de deux monocouches MgO_x a révélé une structuration initialement amorphe à température ambiante, avant qu'une cristallisation thermiquement activée ne soit obtenue à la température de 430°C .

Renforçant l'hypothèse d'obtention d'une structure stabilisée sur l' $\text{Ag}(111)$, la signature spécifique de diffraction de l'oxyde a été conservée jusqu'à au moins 500°C , température limite de recuit qui a été investiguée. Aussi, cette structure cristalline s'est révélée énergétiquement stable dans le temps à l'échelle d'observation du LEED, après avoir séjourné plusieurs jours consécutifs à température ambiante dans l'environnement ultra-vide de la chambre d'analyse.

II.3. Topographie STM de l'oxyde cristallin MgO

La topographie STM résultant de cette cristallisation d'empilement MgO sur l' $\text{Ag}(111)$ a ensuite été étudiée. Cette analyse a révélé un état de surface sensiblement différent de celui observé plus tôt pour l'oxyde, lors de l'étude de la première monocouche MgO_x [voir Figure III.14-a]. En particulier, les caractéristiques topographiques obtenues à haute résolution sur la surface présentent une corrélation étroite avec l'interprétation LEED d'une structuration polaire de l'oxyde à grande échelle qui a été proposée.

II.3.1. Topographie STM de l'oxyde cristallin à grande échelle

La Figure III.20-a donne la topographie STM correspondant à une surface d' $\text{Ag}(111)$ propre. La Figure III.20-b présente, quant à elle, la topographie de surface obtenue après cristallisation de l'oxyde formé par empilement de deux monocouches MgO . Il lui correspond le profil de hauteur $z(x)$ donné Figure III.20-c, le long de la ligne bleue de l'image.

En ce qui concerne l'état de surface du substrat d'argent (111) avant dépôt (Figure III.20-a), on retrouve des caractéristiques identiques à celles obtenues à plus grande échelle sur la Figure III.2-a [voir Chapitre III paragraphe I.1.2]. La partie insérée en bas à droite de cette figure correspond à la résolution atomique obtenue par STM pour cette surface d'argent.

On y observe clairement la symétrie hexagonale des atomes constitutifs des plans d'Ag(111), ainsi que l'orientation des atomes dans la direction [1-10] (rappelons une des trois directions denses de l'Ag(111)). Cette image de résolution atomique a servi de référence pour l'étude topographique haute résolution de l'oxyde qui sera présentée dans la suite.

Après cristallisation de l'oxyde ultra-mince formé par empilement de deux monocouches MgO, la Figure III.20-b témoigne d'un état de surface différent de celui obtenu en amont, vers une monocouche d'oxyde [voir Figure III.14-a].

En effet, les signatures de l'oxydation sous forme d'amas nanométriques précédemment identifiées à 0.8 monocouche d'oxyde [voir Chapitre III paragraphe I.3.2] semblent avoir laissé place, après dépôt de l'empilement O/Mg/O/Mg/Ag(111) recuit à 450°C, à une surface plus homogène d'oxyde cristallisé.

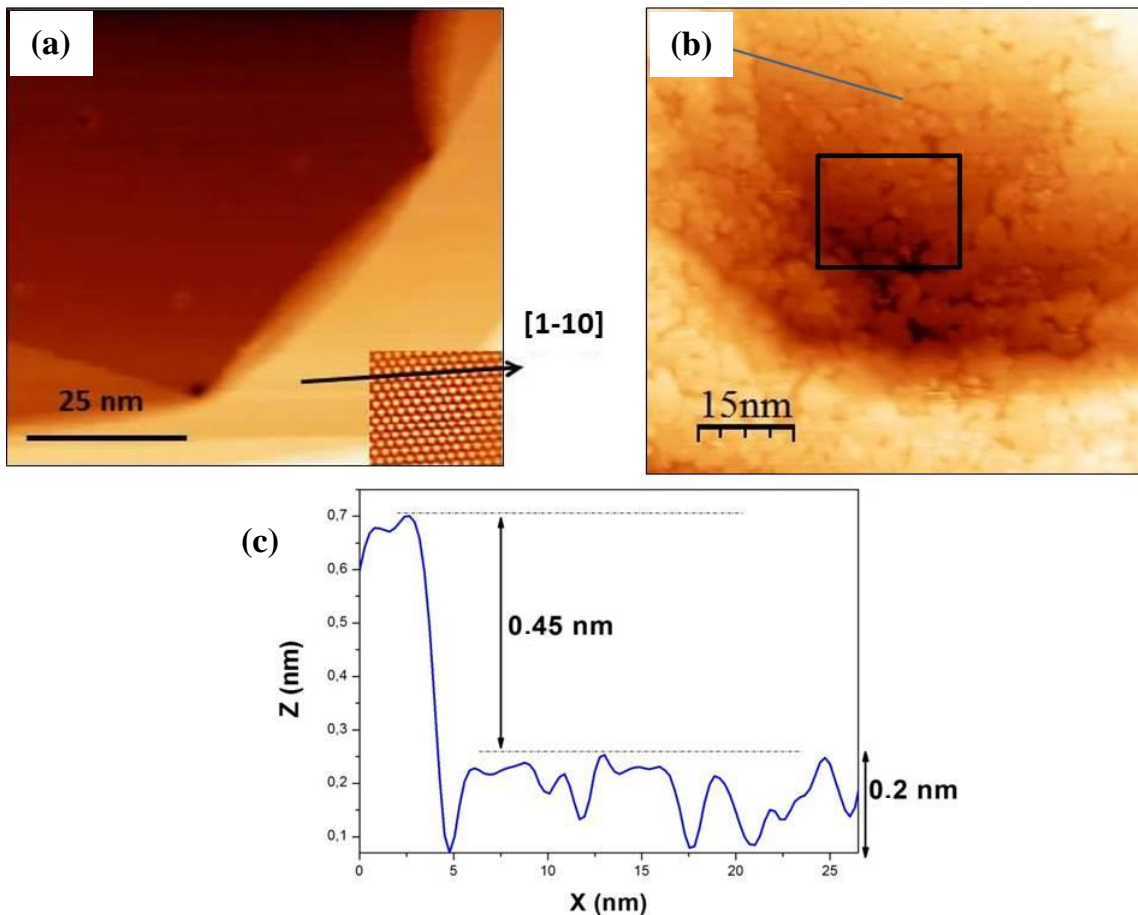


Figure III.20 : a) Topographie STM en états occupés $75 \times 75 \text{ nm}^2$ de la surface d'argent (111) propre ($I_t=1 \text{ nA}$; $V=+0.3 \text{ V}$). L'image de résolution atomique associée donne la périodicité des atomes d'Ag dans la direction [1-10]. b) topographie STM en états occupés de la surface cristalline d'oxyde $65 \times 65 \text{ nm}^2$ formé par deux monocouches MgO ($I_t=200 \text{ pA}$; $V=+3.6 \text{ V}$).

La zone encadrée donne un aperçu des dimensions de l'image STM haute résolution présentée dans la suite Figure III.21. c) profil de hauteur $z(x)$ de la surface d'oxyde tracé le long de la ligne bleue [148].

Par observation directe de l'image, cet état de surface résulte vraisemblablement d'une coalescence de « *flakes* » d'oxyde MgO bidimensionnels, dont certains peuvent être mis en évidence par la présence de discontinuités sur les terrasses de la Figure III.20-b.

A partir du profil de hauteur tracé Figure III.20-c, ces « *flakes* » 2D semblent couvrir le substrat de manière homogène, résultant en une faible corrugation de la surface évaluée à environ 2 Å sur chacune des terrasses. D'autre part, la hauteur de marche mesurée à 4.5 Å sur la Figure III.20-b pourrait correspondre, en considérant la distance inter réticulaire de 2.36 Å séparant les plans d'Ag(111) [127], à une terrasse diatomique d'argent recouverte par une couche ultra-mince d'oxyde homogène en épaisseur.

Il est possible que la corrugation mesurée ici sur les terrasses d'oxyde provienne d'un processus visant à relaxer des faibles contraintes issues du désaccord de paramètre à l'interface MgO(111) / Ag(111) (rappelons 3.1 % [voir Chapitre III paragraphe I.3.2]). Une faible ondulation des plans de surface par un phénomène de *buckling* non résolu dans ce cas précis pourrait être envisagée comme le témoignage d'une surface d'oxyde relaxée. Ce type de relaxation constituerait d'autre part une origine possible de la morphologie particulière (i.e. arcs) des taches de diffraction relatives à la cristallisation de l'oxyde [voir chapitre III paragraphe II.2.1].

Quoi qu'il en soit, la topographie de surface présentée Figure III.20-b témoigne d'une couverture homogène des terrasses d'argent par un film d'oxyde ultra-mince et à la surface faiblement corruguée. Avec un état de surface bien différent de celui observé en amont lors de la formation de la première monocouche MgOx [voir Figure III.14-a], la topographie d'oxyde présentée III.20-b confirmerait d'autre part le rôle de couche d'interface tampon que semble avoir joué la première monocouche dans la cristallisation thermiquement activée de l'oxyde final.

II.3.2. Topographie STM haute résolution

En vue d'étudier à une échelle plus locale la structuration de surface de l'oxyde cristallin formé, une image topographique STM a été enregistrée à haute résolution. Issue de l'analyse d'une petite zone sélectionnée sur la Figure III.20-b, cette image haute résolution est présentée sur la Figure III.21.

La topographie obtenue à grande échelle sur la Figure III.20-b a révélé, rappelons-le, une surface homogène d'oxyde présentant toutefois quelques discontinuités de faible corrugation (0.2 nm). A plus haute résolution, ces discontinuités semblent révéler l'existence de domaines nanostructurés de MgO en surface, distinctement observables au niveau de la Figure III.21. D'une taille latérale de 5 à 10 nm environ, ces domaines d'oxyde présentent un bon accord avec les dimensions des « *flakes* » mises en évidence sur le profil de hauteur présenté Figure III.20-c.

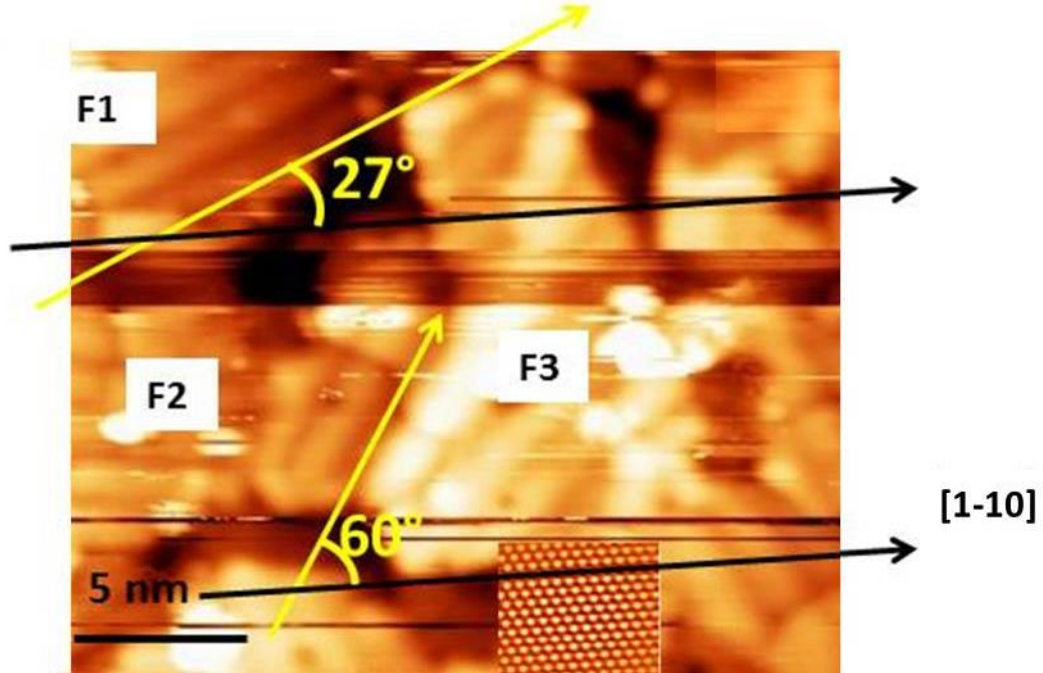


Figure III.21 : Image topographique STM en états occupés d'une zone $27 \times 20 \text{ nm}^2$ de la surface cristalline d'oxyde présentée en amont Figure III.20-b ($I_t=200 \text{ pA}$; $V=+3.6 \text{ V}$). On y observe des lignes d'oxyde nanostructurées et orientées selon trois directions préférentielles indexées sur les domaines F1, F2 et F3. L'image de résolution atomique associée rappelle la périodicité des atomes d'Ag dans la direction [1-10] [148].

Avec une seule orientation préférentielle observée sur chacun des domaines structurés de la Figure III.21, ces lignes d'oxyde semblent témoigner de domaines cristallins anisotropes. En particulier, trois orientations préférentielles distinctes peuvent être identifiées sur l'image, au niveau des domaines indexés respectivement F1, F2 et F3. Ces orientations spécifiques sont référencées sur la Figure III.21, par rapport à la direction [1-10] des atomes d'argent.

D'une part, la direction préférentielle observée pour les lignes d'oxyde dans le domaine F2 ne présente qu'une faible désorientation par rapport à la direction atomique [1-10] du substrat (inférieure à 4°). Les lignes constitutives du domaine F3, quant à elles, apparaissent sensiblement désorientées par rapport à cette même direction, avec un angle mesuré à 60° sur l'image.

Ces deux domaines nanostructurés présenteraient un bon accord avec notre observation LEED préliminaire d'un domaine cristallin $\text{Ag}(111)-(1 \times 1)\text{-MgO}$ pour lequel, rappelons, des « arcs » de diffraction ont été obtenus [voir Chapitre III paragraphe II.2.2-a].

En considérant qu'une faible désorientation des lignes d'oxyde du domaine F2 puisse contribuer à la morphologie spécifique de ces taches de diffraction, ce domaine orienté dans une direction sensiblement similaire à la direction dense [1-10] d'Ag(111) correspondrait alors à une structure d'oxyde épitaxiée directement sur le substrat, sans rotation de sa maille de surface.

Avec une désorientation de 60° par rapport à la direction dense [1-10] de l'Ag(111), les lignes nanostructurées d'oxyde appartenant au domaine F3 se trouveraient quant à elles alignées dans la direction [10-1], deuxième des trois directions denses de la surface d'Ag(111). Le domaine F3 révélerait de ce fait, lui aussi, une structure d'oxyde épitaxiée sur le substrat sans rotation de maille.

Sur la base de ce raisonnement, les domaines nanostructurés F2 et F3 apparaîtraient donc tous deux compatibles avec la première structure d'oxyde Ag(111)-(1x1)-MgO que nous avons identifiée par LEED.

D'autre part, les lignes nanostructurées d'oxyde du domaine F1 présentent sur l'image une désorientation mesurée à 27° par rapport à la direction [1-10] des atomes d'argent. Cette rotation pourrait donc s'apparenter au second domaine cristallin qui, caractérisée en LEED par la relation d'hétéroépitaxie Ag(111)-(1x1)R 30° -MgO [voir Figure III.17-a], témoignerait ici d'une rotation de sa maille hexagonale de 30° par rapport à celle du substrat.

Au vu de la morphologie présentée par les arcs de diffraction de l'oxyde sur la Figure III.16-c et plus particulièrement de leur dispersion angulaire mesurée à 10° [voir Chapitre III paragraphe II.2.1], la rotation de 27° observée au niveau du domaine F1 apparaîtrait compatible avec la formation d'un domaine nanostructuré d'oxyde faiblement désorienté. Avec une légère désorientation évaluée à 3° par rapport à la direction préférentielle des lignes d'oxyde obtenue à 30° de la direction [1-10] du substrat, cette rotation du domaine F1 pourrait donc également contribuer à la morphologie d'arcs diffus qui a été obtenue pour les taches de diffraction de l'empilement MgO cristallisé.

A haute résolution, le caractère directionnel des lignes nanostructurées constituant chacun des domaines MgO imagés a conduit à l'identification d'une anisotropie de la surface.

Ce caractère pourrait être interprété comme une manifestation de relaxation possible des contraintes résiduelles de la couche. On pourrait donc envisager que l'anisotropie des domaines cristallins participe également à la stabilisation de la surface polaire.

Cependant, l'origine de ce caractère directionnel n'ayant pas été établie de façon claire, celui-ci pourrait aussi résulter des conditions difficiles d'imagerie qui caractérisent la topographie STM haute résolution présentée Figure III.21. Avec une épaisseur d'oxyde voisine du nanomètre et une valeur de gap électronique élevée (qui sera discutée dans la suite), l'application nécessaire d'une tension de polarisation de 3.6 V sur une zone réduite de la surface pourrait avoir participé, par une absence de résolution suffisante sur l'image, à l'observation de domaines anisotropes.

II.4. Propriétés électroniques de l'oxyde polaire par STS

Après augmentation de l'épaisseur d'oxyde à deux monocouches et cristallisation thermiquement activée en surface du substrat, les propriétés électroniques de l'empilement cristallin final de MgO ont enfin été étudiées par STS. Cette analyse a permis d'associer à l'oxyde ultra-mince formé une valeur de son gap électronique. Nous allons voir que le comportement électronique de cet empilement ultra-mince d'oxyde identifié comme polaire présente des différences notables avec celui reporté dans la littérature pour des couches de même orientation formées à température ambiante sur Ag(111), témoignant de mécanismes de stabilisation raisonnablement différents.

Sur une gamme de plus ou moins 7 volts, les variations observées du courant tunnel ont été enregistrées en fonction de la tension de polarisation pointe / échantillon. Ces variations ont permis d'établir les profils $I(V)$ caractéristiques d'une monocouche de magnésium déposée sur l'Ag(111), de la première monocouche amorphe MgO_x formée et de l'empilement cristallin de deux monocouches MgO obtenu après recuit ultra-vide de 20 min à 450 °C. Ces résultats sont présentés sur la Figure III.22.

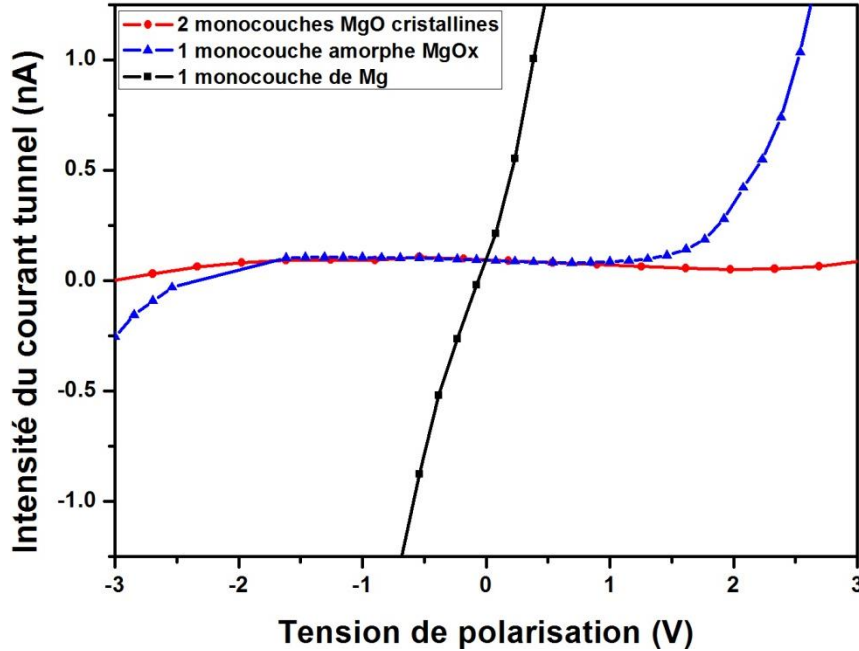


Figure III.22 : Profils $I(V)$ moyennés sur une aire de scan de $100 \times 100 \text{ nm}^2$ pour une monocouche de magnésium métallique, une monocouche amorphe d'oxyde MgO_x et l'empilement cristallin de deux monocouches MgO déposés sur Ag(111) [148].

Comparé au comportement métallique observé après dépôt d'une monocouche de magnésium sur le substrat, les profils $I(V)$ obtenus pour une monocouche d'oxyde amorphe et deux monocouches cristallines MgO présentent un comportement isolant marqué par une absence de densité d'états sur une large gamme de tensions. Les conductances différentielles normalisées obtenues par dérivation numérique des spectres $I(V)$ de ces deux épaisseurs d'oxyde sont données Figure III.23-a et Figure III.23-b respectivement.

A partir des profils tracés Figure III.23-a et Figure III.23-b, des valeurs de gap électronique de 2.6 eV et 5.2 eV peuvent être respectivement associées à la première monocouche d'oxyde amorphe et à l'empilement cristallin de deux monocouches MgO sur le substrat. Comme l'indique la valeur doublée du gap obtenue à l'issue du dépôt d'une deuxième épaisseur d'oxyde ultra-mince sur la surface et cristallisation de l'empilement final, on observe ici une variation importante du caractère isolant de l'oxyde en fonction de son épaisseur.

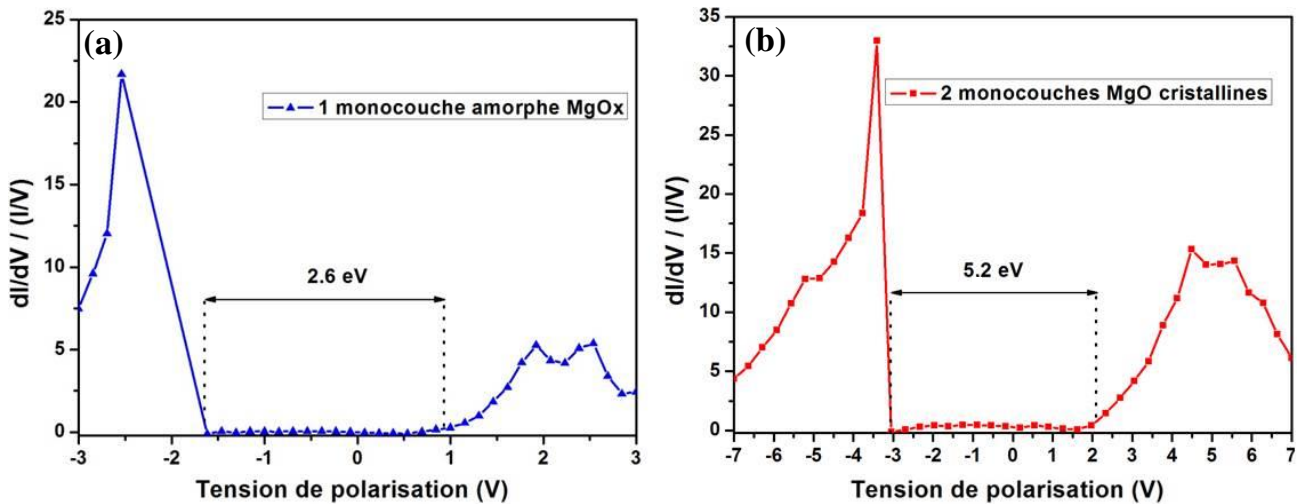


Figure III.23 : Conductances différentielles normalisées obtenues par dérivation numérique des spectres $I(V)$ relatifs aux deux épaisseurs d'oxyde formées sur Ag(111). a) une monocouche amorphe MgOx. b) empilement cristallin de deux monocouches MgO après recuit de 20 min à 450°C [148].

Rappelons que cette tendance a précédemment été mise en évidence lors de l'étude MgO / Fe(001) menée par Klaua *et al.* [134]. Entre 2 et 5 monocouches de MgO déposées sur le substrat, des valeurs de gap croissantes avec l'épaisseur d'oxyde formé ont été observées, jusqu'à obtenir après 5 monocouches un gap électronique caractéristique de l'oxyde de magnésium sous sa forme *bulk* (soit 7.83 eV) [voir Chapitre II paragraphe II.3].

Les valeurs de gap reportées dans notre cas apparaissent de ce fait grandement compatibles avec la formation de films d'oxyde ultra-minces sur la surface d'Ag(111).

De la même manière que nous l'avons précédemment observé pour le système MgO / Si(100), les profils de gaps électroniques obtenus ici présentent une légère dissymétrie favorable à l'établissement d'un courant tunnel depuis les états occupés de l'oxyde vers la pointe. Outre la corrélation évidente entre la valeur du gap et les tensions élevées de polarisation qui se sont avérées nécessaires pour réaliser l'étude topographique STM de la surface d'oxyde final [voir Chapitre III paragraphe II.3.2], l'origine de cette dissymétrie n'a pas été clairement expliquée.

Dans le cadre de cette étude, la Figure III.22-b semble donc avoir révélé un comportement fortement isolant pour l'empilement MgO ultra-mince qui, aux vues des résultats complémentaires LEED et STM obtenus, présente une structure cristalline hautement compatible avec la formation d'un oxyde polaire [voir Chapitre III paragraphes II.2.2-a et II.3.2]. Aussi, comme nous l'avons mentionné en amont, certains reports de la littérature ont envisagé une participation de la structure électronique à la stabilisation de cette orientation polaire spécifique, dans le cas des cristaux ioniques ultra-minces structurés NaCl [voir Chapitre III paragraphe II.2.2-a].

Concernant l'oxyde de magnésium en couches ultra-minces, rappelons que Kiguchi *et al.* ont émis l'hypothèse d'obtention d'un empilement métastable d'oxyde polaire de magnésium non reconstruit sur Ag(111), par phases alternées de dépôt métallique et oxydation à température ambiante [62]. Sur la base des travaux menés par Tsukada *et al.* [61], les auteurs ont proposé que la stabilité de la structure d'oxyde obtenue dans leur cas pouvait découler d'une modification de l'état de charge des couches oxygène de surface et magnésium d'interface, visant à compenser partiellement le champ électrostatique dans la direction [111].

Tandis qu'une réduction du gap de la couche d'oxygène de surface permettrait l'évacuation d'une partie de la charge négative par la conduction des électrons, un effet de charge image conduirait à une diminution de la charge positive de la couche de magnésium à l'interface avec le substrat, de sorte que la structure polaire de magnésium non reconstruite puisse résider dans un état métastable à température ambiante.

En présence de ce mécanisme de stabilisation spécifique, un comportement métallique ou semi-conducteur à faible gap serait donc attendu pour l'empilement polaire.

Dans le cas particulier de leur structure Ag(111)-(1x1)-MgO non reconstruite obtenue à l'ambiante, Kiguchi *et al.* ont appuyé cette hypothèse de compensation de l'état de charge par observation EELS et UPS (*Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*) d'une présence de densité électronique d'état au niveau de Fermi, pour des épaisseurs allant de une à cinq monocouches d'oxyde de cette orientation spécifique [162].

Avec un gap électronique mesuré à 5.2 eV dans notre cas, la structure électronique de l'empilement MgO ultra-mince pour lequel nous avons proposé une structuration polaire bidomaines présenterait donc une différence remarquable avec le comportement métallique associé à l'oxyde ultra-mince non reconstruit que reportent Kiguchi *et al.* à l'ambiante.

Cette différence majeure permettrait raisonnablement d'exclure le mécanisme initialement proposé par Tsukada *et al.* [voir Chapitre III paragraphe II.2.2-a] de compensation de la charge par modification de la structure électronique de l'oxyde polaire du panel des configurations stabilisantes susceptibles d'être mises en jeu ici.

En bon accord avec l'observation d'un comportement isolant, il est important de noter que certaines études de la littérature ont reporté une stabilisation d'oxyde polaire de magnésium en couches ultra-minces, dans des configurations différentes des mécanismes modèles de reconstruction p(2x2) ou compensation de l'état de charge [voir Chapitre III paragraphe II.2.2-a] qui ont été énoncés jusqu'ici.

Xue *et al.* ont notamment reporté en LEED la croissance d'un film ultra-mince de MgO(111) par alternance de phases de dépôt métallique à l'ambiante et oxydation en température [63]. Une cristallisation de cet oxyde sur un substrat de Mo(110) a été identifiée, sans reconstruction de la surface. Par interruption de certains des cycles de cette croissance alternée (conduisant à l'obtention d'empilements terminés magnésium ou oxygène) des propriétés électroniques sensiblement différentes ont été observées en fonction de la nature de la couche de surface. En particulier, tandis que les empilements impairs terminés Mg ont présenté une densité d'états au niveau de Fermi, les empilements pairs terminés oxygène ont révélés, quant à eux, un comportement fortement isolant qui a été identifié conjointement par EELS et UPS.

Un gap électronique élevé a ainsi été obtenu dès la première monocouche d'oxyde déposée sur le substrat, jusqu'à atteindre une valeur de gap caractéristique du MgO *bulk* à partir de trois monocouches. Bien qu'aucun mécanisme précis de stabilisation n'ait été proposé dans ce cas, Xue *et al.* ont fait l'hypothèse que le procédé de croissance par alternance de phases puisse, par hétéroépitaxie, conduire à l'obtention d'une énergie de surface polaire suffisamment faible pour éviter la transition vers l'orientation MgO(100) énergétiquement plus stable.

Avec une structuration d'oxyde similaire à celle obtenue par Kiguchi *et al.* [62] à température ambiante (en particulier sans reconstruction $p(2 \times 2)$ de la surface), l'orientation polaire du MgO/Mo(110) reportée par Xue *et al.* en température semblerait donc indiquer une stabilisation possible de cette structure en couche ultra-mince, tout en conservant un comportement électronique fortement isolant.

Dans le cadre d'une étude cette fois-ci théorique, Goniakowski *et al.* ont également envisagé la possibilité de stabilisation de l'oxyde polaire de magnésium dans une configuration particulière, sous la forme de plans (0001) de structure graphitique [163].

Reportée comme phase de transition induite sous pression entre systèmes cristallins cubiques (zinc blende vers NaCl) [164], cette structure « *graphite-like* » permettrait une stabilisation de l'oxyde ultra-mince en supprimant le moment dipolaire issu de l'empilement de plans MgO(111), résultant en une superposition de plans hexagonaux de type (0001) où coexistent anions et cations. Pour de faibles épaisseurs d'oxyde de magnésium déposées sur Ag(111), une cristallisation *graphite-like* du MgO apparaîtrait donc énergétiquement stable et présenterait dans le cas idéal un caractère isolant.

Notons que dans le cadre de modélisations de la structure de bande associée à la forme *graphite-like* du MgO (notée h-MgO), des calculs *ab initio* ont conduit à l'estimation d'un gap électronique compris entre 3 et 4 eV [165], soit inférieur à celui communément reporté dans la littérature pour la structure bulk du MgO sous sa forme cristalline NaCl (rappelons 7.8 eV)

Goniakowski *et al.* ont d'ailleurs proposé ce mécanisme de possible structuration *graphite-like* de l'oxyde comme susceptible d'expliquer la stabilité de la structure MgO(111)/Ag(111) obtenue expérimentalement par Kiguchi *et al.*. Dans ce cas particulier, rappelons que l'oxyde polaire obtenu (caractérisé par RHEED et UPS) a présenté un comportement métallique. Celui-ci a été interprété par Kiguchi *et al.* comme le témoignage d'un mécanisme de stabilisation par modification de l'état de charge [162]. Dans leur interprétation alternative, Goniakowski *et al.* ont préféré attribuer ce caractère métallique à l'existence de possibles défauts d'empilements au sein d'une structure d'oxyde stabilisée *graphite-like*. Ces défauts auraient alors pour effet de modifier les propriétés électroniques de la couche de MgO [163].

A ce titre, plusieurs études ont révélé que l'introduction de défauts au sein d'empilements de couches structurées *graphite-like* était susceptible de modifier leurs propriétés électroniques de façon significative [166]. Illustrant parfaitement ce fait, le découplage électronique observé pour les feuillets de graphène épitaxiés sur la face carbone du SiC a notamment été attribué à l'existence même de défauts rotationnels d'empilement entre les plans de graphène successifs [157].

De la même façon que discuté précédemment pour le MgO, des calculs DFT ont également montré qu'un gap électronique proche de 2.8 eV serait attendu pour une structure graphite-like d'AlN idéale (notée h-AlN), soit là-encore une valeur inférieure au gap attendu pour l'AlN structuré sous sa forme wurtzite bulk (5 eV) [166].

Une étude expérimentale (STM) du système AlN/Ag(111) a pu mettre en évidence la formation de cette structure h-AlN en couche mince, obtenue par une croissance épitaxiale sur Ag(111) avec un gap mesuré à environ 2.7 eV par UPS [167].

Dans le cadre de notre étude, bien que l'imagerie STM n'ait pas pu confirmer la formation d'une éventuelle structure *graphite-like* à l'échelle atomique, les caractéristiques structurales (LEED) et propriétés électroniques (STS) qui ont été révélées pour l'oxyde ultra-mince n'excluraient pourtant pas la formation d'une telle structure. On pourrait donc envisager qu'une possible structuration h-MgO puisse participer à la stabilité de la surface polaire MgO(111) que nous avons obtenue.

Supportée par nos résultats expérimentaux, l'analyse proposée ici permettrait d'ores et déjà d'écarter raisonnablement deux des principaux mécanismes de stabilisation rencontrés dans la littérature, à savoir la reconstruction $p(2 \times 2)$ en octopôles énoncée par Wolf [60] (nous n'avons pas observé cette reconstruction) et la compensation de l'état de charge proposée par Tsukada *et al.* [61] qui conduirait elle, en toute rigueur, à l'observation d'un caractère métallique de la couche (un caractère isolant a été décelé dans notre cas).

En vue d'atteindre de bonnes conditions de résolution atomique durant notre étude STM de la surface de l'oxyde de magnésium ultra-mince, il apparaît à ce stade nécessaire d'augmenter la taille des domaines cristallins qui le constituent (à environ 20 nm de taille latérale). Il serait donc intéressant dans la suite d'optimiser les paramètres de croissance et de cristallisation de cet oxyde, en se basant notamment sur des procédures spécifiques de traitement thermique similaires à celles précédemment reportées pour les systèmes NiO / Au(111) [28] ou MgO / Mo(110) [63]. En particulier, l'utilisation d'un substrat peu réactif à l'oxygène tel que l'argent autoriserait par exemple d'activer thermiquement l'étape d'oxydation de la monocouche métallique, de même que la mobilité des atomes de Mg sur la surface, via un procédé de croissance par alternance de phases durant lequel le substrat d'Ag(111) serait maintenu en température.

III. Résultats condensés / condensed results

Formation du MgO en couche ultra-mince sur substrat d'argent (111) [P2-P4]

Des phases alternées de dépôt d'une monocouche de magnésium, oxydation à température ambiante et recuit d'équilibre sous ultra-vide ont été utilisées dans le but d'étudier les mécanismes de formation d'une monocouche d'oxyde de magnésium puis de l'empilement de deux monocouches MgO à la surface d'un substrat d'argent (111).

En amont de l'étude de l'oxydation, un mode de croissance couche par couche (i.e. Frank van der Merwe) a été identifié pour le magnésium à température ambiante, différent de celui reporté dans la littérature sur substrat d'Ag(100) [113]. Les analyses LEED-STM couplées au potentiel prédictif des calculs *ab initio* (obtenus en étroite collaboration avec nos partenaires du LAAS (Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes) de Toulouse) ont révélé que la croissance du Mg à température ambiante se trouvait régie par une grande mobilité et une faible réactivité des adatoms de Mg sur la surface d'argent, de même qu'une forte tendance aux interactions entre atomes de magnésium adsorbés.

Ce comportement d'adsorption conduit à la formation d'un réseau bidimensionnel de magnésium dont la croissance par diffusion et coalescence d'adatoms de Mg conduit à l'obtention d'un film homogène continu et ultra-mince de magnésium (d'épaisseur estimée à 3 Å par AES), mouillant parfaitement la surface d'argent à la monocouche. En excellent accord avec le calcul théorique d'une barrière de diffusion beaucoup trop importante pour être surmontée à température ambiante, aucune formation d'alliage interfacial n'a été observée lors de l'étude LEED de la croissance, tandis que la formation en surface d'un alliage structuré Mg-Ag a, elle, été reportée dans la littérature sur la face (100) de l'argent [149].

L'oxydation de la monocouche de magnésium à température ambiante influence de façon notable la morphologie du dépôt et conduit à une couverture totale du substrat par un film ultra-mince de MgO constitué de plots d'oxyde nanométriques. Un comportement amorphe a été identifié par LEED pour cette monocouche d'oxyde, en bon accord avec les images topographiques STM obtenues qui ont révélé une surface corruguée et désordonnée. Aucune modification de l'état de surface du dépôt ni cristallisation de la monocouche MgO n'ont été observées à la suite du recuit d'équilibre sous environnement ultra-vide qui a été réalisé à la température de 450°C. Aux vues du faible désaccord de paramètre théorique de 3.1% qui serait en faveur d'une croissance épitaxiale du MgO sur l'Ag(111), cette première monocouche de MgO pourrait sensiblement jouer le rôle de support pour la croissance cristalline d'un film d'oxyde de magnésium plus épais, notamment dans la direction [111] du MgO. Cette configuration a été explorée dans la suite.

Dans cette optique, la croissance d'un empilement de deux monocouches MgO (d'épaisseur estimée à 9.6 Å par AES) a donc été réalisée sur Ag(111) par répétition de deux cycles successifs de dépôt d'une monocouche de Mg et oxydation à température ambiante suivi d'un recuit sous ultra-vide.

Initialement amorphe à l'issue de la croissance (i.e. avant recuit), une cristallisation thermiquement activée de cet oxyde ultra-mince de magnésium a été obtenue après recuit sous ultra-vide à 430°C. Deux réseaux distincts de diffraction de l'oxyde aux signatures respectives Ag(111)-(1x1)-MgO et Ag(111)-(1x1)R30°-MgO ont ainsi été observés en LEED, grandement compatibles avec la croissance épitaxiale d'une hétérostructure MgO(111) bidomaines dont l'orientation cristalline traduirait ici la formation d'un film ultra-mince d'oxyde polaire sur la surface d'Ag(111) [62].

Les analyses de microscopie et spectroscopie à effet tunnel ont révélé la topographie d'une surface d'oxyde faiblement corruguée à grande échelle et constituée de domaines structurés de MgO qui ont été identifiés comme anisotropes à haute résolution.

En surface de ces domaines, des lignes d'oxyde orientées préférentiellement dans des directions spécifiques définies par rapport aux trois directions denses des atomes de la surface d'Ag(111) ont été observées, à raison d'une seule orientation préférentielle par domaine structuré. Chacun de ces domaines orientés de MgO a pu être associée à l'un des deux réseaux de diffraction de l'oxyde identifiés par LEED, renforçant de ce fait le solide argument de formation d'un film ultra-mince d'oxyde polaire de magnésium constitué en surface de deux domaines cristallins MgO(111) désorientés à 30°.

Des mesures STS réalisées sur cet oxyde ultra-mince ont révélé un gap électronique de 5.2 eV caractéristique d'un comportement isolant (gap de 7.8 eV dans le MgO *bulk*). Les configurations potentielles de stabilisation de cette surface d'oxyde polaire (et donc intrinsèquement instable) ont enfin été discutées, sur la base d'études ayant reporté expérimentalement ou sur le plan théorique la formation de films polaires ultra-minces stabilisés. Si les mécanismes susceptibles de participer à la stabilisation de ce film ultra-mince de MgO(111) n'ont pas clairement été identifiés dans notre cas, deux des configurations stabilisantes communément proposées dans la littérature (i.e. reconstruction de surface en octopôles [60] et compensation de l'état de charge [61]) ont pu être écartées du panel des configurations potentielles, pour s'orienter vers des mécanismes de stabilisation plus complexes à l'image d'une structuration *graphite-like* du MgO(111) [163].

[P2] *Ultra-thin MgO (111)-polar sheets grown onto Ag (111)*

B. Sarpi, R. Daineche, C. Girardeaux, A. Hemeryck, and S. Vizzini
Applied Surface Science **361**, 259–264 (2016)

[P4] *A perfect wetting of Mg monolayer on Ag(111) under atomic scale investigation: first principles calculations, scanning tunneling microscopy and Auger spectroscopy*

A. Migaou, B. Sarpi, M. Guiltat, K. Payen, R. Daineche, G. Landa, S. Vizzini and A. Hemeryck
Journal of Chemical Physics **144**, 194708 (2016)

Growth of ultra-thin MgO film on (111)-oriented silver surface [P2-P4]

Alternate cycles of magnesium monolayer (ML) deposition, room-temperature (RT) oxidation and thermal annealing under UHV conditions were used to study the growth mechanisms of one MgO ML and two stacked MgO MLs on a (111)-oriented silver substrate.

Prior to oxide formation, a layer-by-layer growth mode (i.e. Frank van der Merwe) was identified for Mg while deposited onto Ag(111) at RT. This is in contrast with the growth mode reported elsewhere on Ag(100) substrate [113]. Both LEED-STM experiments and *ab initio* calculations (obtained in close cooperation with a simulation group from the LAAS laboratory, Toulouse, France) showed that Mg growth at RT was driven by high mobility, low reactivity and close-packing trend of the Mg adatoms at the silver surface.

Such adsorption behavior results in the formation of a two-dimensional adsorbate pattern in which the adsorbed Mg atoms incorporate successively during deposition, until a continuous, homogeneous and ultra-thin magnesium film (3 Å thick as estimated by AES) perfectly wets the silver surface. Strongly supported by a theoretical activation barrier too high to be overcome at RT, no interfacial alloy formation was deduced from LEED investigation of the deposit, while structured Mg-Ag surface alloy has been reported in the literature for (100) silver orientation [149].

RT oxidation of the magnesium ML drastically influences the deposit morphology and induces ultra-thin MgO film made of oxide nano-dots covering the substrate. LEED investigation indicated an amorphous behavior for this magnesium oxide monolayer, in agreement with the corrugated and highly disordered surface which was obtained from topographic STM images. No noticeable changes in terms of deposit morphology nor crystallization of the MgO ML were observed as a result of thermal annealing under UHV conditions at 450°C. Since a theoretical lattice mismatch as small as 3.1 % would be in favor of MgO epitaxial growth onto Ag(111), the first MgO ML could be expected to play the role of a growth template for thicker MgO film becoming crystalline along the [111] direction.

To explore this epitaxial configuration, two stacked MgO MLs (9.6 Å thick as estimated by AES) were grown on Ag(111) by performing two successive cycles of adsorption of Mg monolayer and RT oxidation followed by thermal annealing under UHV conditions.

While an amorphous feature was first observed for this ultra-thin oxide film (i.e. prior to performing thermal annealing), a thermally enhanced crystallization was evidenced after annealing at 430°C. The emergence of two distinct diffraction patterns of Ag(111)-(1x1)-MgO and Ag(111)-(1x1)R30°-MgO was deduced from LEED observation. Highly compatible with a two-domains MgO(111) heterostructure epitaxially grown on Ag(111), a polar oxide ultra-thin film was therefore evidenced [62].

Supported by tunneling microscopy and spectroscopy, the oxide surface topography was characterized as being composed of structured MgO patches with slight extended corrugations and anisotropic structure. They also displayed preferential orientation toward defined directions (one per patch) with respect to the three-fold close packed direction of silver atoms in Ag(111). Each of these structured patches orientations could be assigned to one of the two diffraction patterns previously identified using LEED, thus strongly indicating formation of an ultra-thin MgO polar film made of 30° rotated MgO crystalline domains in surface.

An electronic band gap of 5.2 eV associated with an insulating behavior was deduced for the ultra-thin oxide film using STS experiments. Possible stabilization configurations of this polar (therefore intrinsically unstable) oxide surface were finally discussed, in the light of previous works reporting experimentally or theoretically formation of stabilized ultra-thin polar films. While the mechanisms potentially able to stabilize the MgO(111) ultra-thin film we report here remain unclear, two of the commonly proposed ones in the literature (i.e. octopolar surface reconstruction [60] and charge compensation [61]) could be eliminated from the panel of configurations. A possible stabilization mechanism involving a graphite-like MgO structure was then discussed [163].

[P2] *Ultra-thin MgO (111)-polar sheets grown onto Ag (111)*

B. Sarpi, R. Daineche, C. Girardeaux, A. Hemeryck, and S. Vizzini
Applied Surface Science **361**, 259–264 (2016)

[P4] *A perfect wetting of Mg monolayer on Ag(111) under atomic scale investigation: first principles calculations, scanning tunneling microscopy and Auger spectroscopy*

A. Migaou, **B. Sarpi**, M. Guiltat, K. Payen, R. Daineche, G. Landa, S. Vizzini and A. Hemeryck
Journal of Chemical Physics **144**, 194708 (2016)

Conclusion générale

En conclusion, ce travail de thèse a tout d'abord abouti au développement d'un bâti expérimental spécifique permettant de faire croître des couches ultra-minces d'oxyde sur différents types de substrats, avec un contrôle avancé des paramètres de la croissance. Le panel des techniques expérimentales disponibles au sein de ce bâti a permis l'analyse *in-situ* et multi-échelle des propriétés physico-chimiques de ces couches à chacune des étapes de leur formation, depuis la nature des interfaces établies avec le substrat jusqu'aux propriétés de l'oxyde final.

Une méthode originale de croissance basée sur l'alternance des phases de dépôt d'une monocouche atomique de magnésium suivi de son oxydation à température ambiante a été mise en place pour former des couches ultra-minces d'oxyde de magnésium homogènes, chimiquement pures et présentant une grande qualité d'interface avec les substrats d'argent et de silicium.

En particulier, nous avons pu étudier finement les mécanismes régissant la formation de ces interfaces durant les premiers stades de la croissance du magnésium, dans les systèmes Mg/Si(100) et Mg/Ag(111) [P1, P2, P4].

Nous avons observé dans le premier cas que le substrat très réactif de silicium conduisait à la formation d'un alliage interfacial de Mg_2Si amorphe, jouant alors successivement le rôle de barrière de diffusion aux atomes de magnésium puis aux atomes d'oxygène lors de l'oxydation d'un plan atomique de Mg.

D'autre part, nous avons montré qu'en surface du substrat d'argent moins réactif, la croissance du magnésium s'établissait couche par couche sans observer de formation d'alliage de surface. La grande mobilité des atomes de magnésium sur la surface s'est d'ailleurs traduite par l'observation d'un comportement « *liquid-like* » qui a été expliqué sur le plan théorique grâce aux résultats de la modélisation *ab initio*.

Après avoir réalisé une exploration attentive de ces interfaces et identifié les différents mécanismes régissant la croissance du métal, nous avons mis en évidence des mécanismes d'oxydation d'un plan atomique de magnésium bien différents selon la nature du substrat mis en jeu [P1, P2, P3].

Dans le cas du silicium, la formation d'une monocouche d'oxyde amorphe à température ambiante a eu pour effet de cristalliser la couche interfaciale de Mg_2Si , dans un processus de dissociation partielle du siliciure initialement amorphe en MgO. Energétiquement favorable et fortement exothermique, cette réaction induite par adsorption d'oxygène en surface a conduit à l'obtention d'une hétérostructure inédite d'empilement MgO / [112] Mg_2Si (11-1) / [110] Si(001). Bien que non-cristalline, la couche ultra-mince d'oxyde présente en surface de cet empilement s'est révélée d'une grande homogénéité en

épaisseur et en composition chimique, avec un comportement fortement isolant caractérisé par un gap électronique de 6 eV.

Réalisée sur substrat d'Ag(111), l'application de notre méthode de croissance par alternance de phases à la formation d'un oxyde d'empilement O/Mg/O/Mg / Ag(111) a conduit, quant à elle, à l'obtention d'une couche ultra-mince d'oxyde polaire MgO(111) après recuit sous environnement ultra-vide. Les mécanismes de stabilisation de cette structure d'oxyde polaire présentant un comportement isolant ont été discutés.

Avec une visée fondamentale, ce travail de thèse s'est focalisé sur la réactivité et la compréhension des mécanismes intervenant en surface et aux interfaces lors de la formation d'oxydes de basse dimensionnalité. En perspective des aspects fondamentaux discutés dans ce manuscrit, il serait très intéressant d'intégrer ces couches d'oxyde dans des dispositifs plus appliqués. Cette intégration permettrait par exemple de mesurer les propriétés électriques de ces oxydes (par des mesures type C(V), I(V)), mais aussi de quantifier notamment l'effet TMR au sein de jonctions tunnel magnétiques dans lesquelles notre travail de compréhension des mécanismes de formation de l'oxyde pourrait être utilisé au profit de la croissance d'une couche ultra-mince de MgO sur silicium.

Concernant la surface polaire de MgO mise en évidence sur Ag(111), il serait crucial de déterminer précisément la structure d'oxyde mise en jeu à l'échelle atomique, par une optimisation des paramètres de croissance qui permettrait alors d'analyser des domaines cristallins sensiblement plus étendus. Outre l'aspect fondamental de la compréhension des mécanismes participant à la stabilisation de ces surfaces polaires qui suscite à lui seul un vif intérêt, la confirmation du mécanisme stabilisant que nous avons proposé dans le cadre de ce travail pourrait avoir des implications importantes. En particulier, ces couches de MgO nanostructurées, stables et isolantes pourraient constituer des supports de choix pour la croissance de films moléculaires ou plans de silicène, en vue d'en mesurer les propriétés électroniques sans influence potentielle de la nature du substrat.

[P1] *Surface and interface exploration of Mg deposited on Si(100) and oxidation effect on interfacial layer*
B. Sarpi, R. Daineche, C. Girardeaux, M. Bertoglio, J.P. Biberian, A. Hemeryck and S. Vizzini
Applied Physics Letters **106**, 021604 (2015)

[P2] *Ultra-thin MgO (111)-polar sheets grown onto Ag (111)*
B. Sarpi, R. Daineche, C. Girardeaux, A. Hemeryck, and S. Vizzini
Applied Surface Science **361**, 259–264 (2016)

[P3] *Oxidation of Mg atomic monolayer onto silicon: A road toward MgOx/Mg₂Si (11-1)/Si (100) heterostructure*
B. Sarpi, N. Rochdi, R. Daineche, M. Bertoglio, C. Girardeaux, A. Baronnet, J. Perrin-Toinin, M. Djafari Rouhani, A. Hemeryck and S. Vizzini
Surface Science **642**, L1–L5 (2015)

[P4] *A perfect wetting of Mg monolayer on Ag(111) under atomic scale investigation: first principles calculations, scanning tunneling microscopy and Auger spectroscopy*
A. Migaou, B. Sarpi, M. Guitat, K. Payen, R. Daineche, G. Landa, S. Vizzini and A. Hemeryck
Journal of Chemical Physics **144**, 194708 (2016)

Références

- [1] R. Jansen, *Nat. Mater.*, vol. 11, p. 400, 2012.
- [2] D. Buchanan, *IBM J. Res. Dev.*, vol. 43, p. 245, 1999.
- [3] J. Robertson, *Eur. Phys. J.-Appl. Phys.*, vol. 28, p. 265, 2004.
- [4] R.M. Wallace et G.D. Wilk, *Crit. Rev. Solid State*, vol. 28, p. 231, 2003.
- [5] H.L. Meyerheim, R. Popescu, N. Jedrecy, M. Vedpathak, M. Sauvage-Simkin, R. Pinchaux, B. Heinrich et J. Kirschner, *Phys. Rev. B*, vol. 65, p. 144433, 2002.
- [6] X.G. Zhang, W.H. Butler et A. Bandyopadhyay, *Phys. Rev. B*, vol. 68, p. 092402, 2003.
- [7] K.L. Choy, *Prog. Mater. Sci.*, vol. 48, p. 57, 2003.
- [8] M. Leskela et M. Ritala, *Thin Solid Films*, vol. 409, p. 138, 2002.
- [9] M.A. Herman et H. Sitter, «Molecular Beam Epitaxy», *springer-Verlag Berlin Heidelberg*, 1996.
- [10] S. Olivier, J.M. Ducéré, C. Mastail, G. Landa, A. Estève et M. Djafari Rouhani, *Chem. Mater.*, vol. 20, p. 1555, 2008.
- [11] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki et K. Ando, *Nat. Mater.*, vol. 3, p. 868, 2004.
- [12] A.E. Yakshin, I.I. Khodos, I.M. Zhelezniak et A.I. Erko, *Optics Com.*, vol. 118, p. 133, 1995.
- [13] B. Hun Lee, L. Kang, R. Nieh, W. Qi et J. Lee, *App. Phys. Lett.*, vol. 76, p. 1926, 2000.
- [14] Y.M. Sun, J. Lozano, H. Ho, H.J. Park, S. Veldman et J.M. White, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 161, p. 115, 2000.
- [15] C. Yang, H. Fan, S. Qiu, Y. Xi et Y. Fu, *J. Non-Cryst. Sol.*, vol. 355, p. 33, 2009.
- [16] L. Yan, C.M. Lopez, R.P. Shrestha, E.A. Irene, A.A. Suvorova et M. Saunders, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, p. 142901, 2006.
- [17] E.P. Gusev, E. Cartier, D.A. Buchanan, M. Gribelyuk, M. Copel, H. Okorn-Schmidt et C. D'Emic, *Microelec. Engen.*, vol. 59, p. 341, 2001.
- [18] M. Tallarida, M. Weisheit, K. Kolanek, M. Michling, H.J. Engelmann et D. Schmeisser, *J. Nanopart. Res.*, vol. 13, p. 5975, 2011.
- [19] H. Wang et K. Fu, *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 31, p. 06F101, 2013.

- [20] K. Kulki, M. Ritala, T. Pilvi, T. Aaltonen, J. Aarik, M. Lautala et M. Leskela, *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 118, p. 112, 2005.
- [21] S. Olivier, J.M. Ducéré, C. Mastail, G. Landa, A. Estève et M. Djafari Rouhani, *Chem. Mater.*, vol. 20, p. 1555, 2008.
- [22] C. Mastail, C. Lanthony, S. Olivier, J.M. Ducéré, G. Landa, A. Estève, M. Djafari Rouhani, N. Richard et A. Dkhissi, *Thin Solid Films*, vol. 520, p. 4559, 2012.
- [23] K. Kulki, T. Aaltonen, J. Aarik, J. Lu, M. Ritala, S. Ferrari, A. Harsta et M. Leskela, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, p. F75, 2005.
- [24] C. Chang, Y. Chiou, C. Hsu et T. Wu, *Electrochem. Solid State Lett.*, vol. 10, p. G5, 2007.
- [25] M.M. Frank, Y.J. Chabal et G.D. Wilk, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, p. 4758, 2003.
- [26] A.J. Elliot, G.A. Malek, R. Lu, S. Han, H. Yu, S. Zhao et J.Z. Wu, *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 85, p. 073904, 2014.
- [27] C. Tusche, H.L. Meyerheim, N. Jedrecy, G. Renaud et J. Kirschner, *Phys. Rev. B*, vol. 74, p. 195422, 2006.
- [28] H. Hannemann, C.A. Ventrice Jr., T.H. Bertrams, A. Brodde et H. Neddermeyer, *Phys. Stat. Sol. (a)*, vol. 146, p. 289, 1994.
- [29] J.L. Vassent, A. Marty, B. Gilles et C. Chantillon, *J. Cryst. Growth*, vol. 219, p. 434, 2000.
- [30] B.D. Yu et J.S. Kim, *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 125408, 2006.
- [31] A. Ouvrard, J. Neibauer, A. Ghalgaoui, C. Barth, C. R. Henry et B. Bourguignon, *J. Phys. Chem.*, vol. 115, p. 8034, 2011.
- [32] C.Y. Su, M. Frederickx, M. Menghini, L. Dillemans, R. Lieten, T. Smets, J.W. Seo et J.P. Locquet, *Thin Solid Films*, vol. 520, p. 4508, 2012.
- [33] H. Oughaddou, S. Vizzini, B. Aufray, B. Ealet, J.M. Gay, J.P. Bibérian et F.A. D'Avitaya, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, p. 4167, 2006.
- [34] S. Vizzini, H. Oughaddou, K. Nguyen, B. Aufray, B. Ealet, J.P. Bibérian, J.L. Lazzari, C. Coudreau, J.M. Gay et F.A. D'Avitaya, *J. Cryst. Growth*, vol. 305, p. 26, 2007.
- [35] S. Vizzini, H. Houghaddou, J.Y. Hoarau, J.P. Bibérian et B. Aufray, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, p. 173111, 2009.
- [36] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich et J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 61, p. 2472, 1988.
- [37] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach et W. Zin, *Phys. Rev. B*, vol. 39, p. 4828, 1989.
- [38] C. Chappert, A. Fert et F. Nguyen Van Dau, *Nat. Mater.*, vol. 6, p. 813, 2007.

- [39] A. Fert, *Rev. Mod. Phys.*, vol. 80, p. 1517, 2008.
- [40] M. Julliere, *Phys. Lett. A*, vol. 54, p. 225, 1975.
- [41] M. Bowen, M. Bibes, A. Barthélémy, J.P. Contour, A. Anane, Y. Lemaitre et A. Fert, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, p. 233, 2003.
- [42] T. Miyazaki et N. Tezuka, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 139, p. L231, 1995.
- [43] J.S. Moodera, L.R. Kinder, T.M. Wong et R. Maservey, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 74, p. 3273, 1995.
- [44] D. Wang, C. Nordman, J. Daughton, Z. Qian et J. Fink, *IEEE Trans. Magn.*, vol. 40, p. 2269, 2004.
- [45] C. Lerouge, «Nanosciences, Microélectronique, Matériaux,» *Etats-Unis Sciences Physiques*, n°17, 2003.
- [46] S. Yuasa et D.D. Djayaprawira, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 40, p. R337, 2007.
- [47] M. Bowen, V. Cros, F. Petroff, A. Fert, C. Martinez Boubeta, J.L. Costa-Kramer, J.V. Anguita, A. Cebollada, F. Briones, J.M. de Teresa, L. Morellon, M.R. Ibarra, F. Guell, F. Peiro et A. Cornet, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, p. 1655, 2001.
- [48] J. Mathon et A. Umerski, *Phys. Rev. B*, vol. 63, p. 220403, 2001.
- [49] W.H. Butler, X.G. Zhang, T.C. Schultess et J.M. MacLaren, *Phys. Rev. B*, vol. 63, p. 54416, 2001.
- [50] W. Wulfhekel, M. Klaua, D. Ullmann, F. Zavaliche, J. Kirschner, R. Urban, T. Monchesky et B. Heinrich, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, p. 509, 2001.
- [51] S. Datta et B. Das, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 56, p. 665, 1990.
- [52] S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S. von Molna'r, M.L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova et D.M. Treger, *Science*, vol. 294, p. 1488, 2001.
- [53] A. Fert et H. Jaffrès, *Phys. Rev. B*, vol. 64, p. 184420, 2001.
- [54] B.C. Min, K. Motohashi, J.C. Lodder et R. Jansen, *Nat. Mater.*, vol. 5, p. 817, 2006.
- [55] X. Lou , C. Adelman, S.A. Crooker, E.S. Garlid, J. Zhang, K.S.M. Reddy, S.D. Flexner, C.J. Palmstrøm et P.A. Crowell, *Nat. Phys.*, vol. 202, p. 3197, 2007.
- [56] I. Appelbaum, B. Huang et D.J. Monsma, *Nature*, vol. 447, p. 295, 2007.
- [57] S. Dash, S. Sharmal, R. Patell, M. d. Jong et R. Jansen, *Nature*, vol. 462, p. 491, 2009.
- [58] P. Casey, G. Hughes, E. O'Connor, R.D. Long et P.K. Hurley, *J. Phys: Conf. Series*, vol. 100, p. 042046, 2008.
- [59] J. Goniakowski, F. Finocchi et C. Noguera, *Rep. Prog. Phys.*, vol. 71, p. 016501, 2008.

- [60] D. Wolf, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 68, p. 3315, 1992.
- [61] M. Tsukada et T. Hoshino, *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 51, p. 2562, 1982.
- [62] M. Kiguchi, S. Entani et K. Saiki, *Phys. Rev. B*, vol. 68, p. 115402, 2003.
- [63] M. Xue et Q. Guo, *J. Chem. Phys.*, vol. 127, p. 054705, 2007.
- [64] A. Barbier, C. Mocuta, H. Kühlenbeck, K.F. Peters, B. Richter et G. Renaud, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, p. 2897, 2000.
- [65] S. Stanescu, C. Boeglin, A. Barbier et J.P. Deville, *Surf. Sci.*, vol. 549, p. 172, 2004.
- [66] W. Weiss et W. Ranke, *Prog. Surf. Sci.*, vol. 70, p. 1, 2002.
- [67] A. H. Compton et S. K. Allison, «X-Rays in Theory and Experiments,» p. 1, 1954.
- [68] P. Auger, *J. Phys. Radium 6*, vol. 183, 1925.
- [69] P. W. Palmberg, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 13, 1968.
- [70] P. W. Palmberg, *Anal. Chem.*, vol. 45, 1973.
- [71] H. Reather, *Springer Tracts in Modern Physics*, vol. 38, p. 85, 1965.
- [72] L. Harris, *J. Appl. Phys.*, vol. 39, p. 1419, 1968.
- [73] K.D. Childs, B.A. Carlson, L.A. Lavanier, J.F. Moulder, D.F. Paul, W.F. Stickle et D.G. Watson, «Handbook of Auger Spectroscopy,» *Third Edition. Physical Electronics Inc.*, 1995.
- [74] F.C. Frank et J.H. van der Merwe, *Proc. R. Soc. London A*, vol. A 198, p. 205, 1949.
- [75] L. Gonzales, *Phys. Rev. B*, vol. 24, p. 3245, 1981.
- [76] J.W.A. Sachtler et G.A. Somorjai, *Surf. Sci.*, vol. 110, p. 19, 1981.
- [77] M. Volmer et A. Weber, *Z. Phys. Chem.*, vol. 119, p. 277, 1926.
- [78] M.M.R. Evans, J.C. Gluckstein et J. Nogami, *Phys. Rev. B*, vol. 53, p. 4000, 1996.
- [79] V. Musolino, A. Dal Corso et A. Selloni, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 83, p. 2761, 1999.
- [80] I.N. Stranski et L. Krastanov, *Akad. Wiz. Lit. Mainz Math.-Nat. Kl. Lib.*, vol. 146, p. 797, 1939.
- [81] J. Giergiel, J. Shen, J. Woltersdorf, A. Kirilyuk et J. Kirschner, *Phys. Rev. B*, vol. 52, p. 8528, 1995.
- [82] E. Lundgren, J. Alvarez, X. Torrelles, K.F. Peters et H. Isern, *Phys. Rev. B*, vol. 59, p. 2431, 1999.

- [83] W.K. Burton, N; Cabrera et F.C. Frank, *Phyl. Trans. Roy. Soc. London A*, vol. 243, p. 99, 1951.
- [84] M.A. Van Hove, W.H. Weinberg et C.M. Chan, «Low Energy Electron Diffraction», *Springer Series in Surface Science*, 1986.
- [85] E. Wood, *J. Appl. Phys.*, vol. 35, p. 1306, 1964.
- [86] G. Binning, H. Rohrer, C. Gerber et E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 49, p. 57, 1982.
- [87] C. Cohen-Tannoudji, B. Dui, F. Laloe et I. Hermann, «Mécanique Quantique», p. 39, 1973.
- [88] J. Tersoff et D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, p. 1998, 1983.
- [89] J. Tersoff et D. R. Hamann, *Phys. Rev. B*, vol. 31, p. 805, 1985.
- [90] A. Selloni, P. Carnevali, E. Tosatti et C.D. Chen, *Phys. Rev. B*, vol. 31, p. 2602, 1985.
- [91] J. Simmons, *J. Appl. Phys.*, vol. 34, p. 1793, 1963.
- [92] R.J et Hamers, «Methods of tunneling spectroscopy with the STM,» *New York, VCH*, chapitre 4, 1993.
- [93] J-Y Veuillen, F. Hiebel, L. Magaud, P. Mallet et F. Varchon, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 43, p. 374008, 2010.
- [94] V. Maurice, G. Despert, S. Zanna, M.-P. Bacos et P. Marcus, *Nat. Mater.*, vol. 3, p. 687, 2004.
- [95] L. Montelius, M. Pistol et L. Samuelson, *Ultramicroscopy*, vols. 42-44, p. 210, 1992.
- [96] R.M. Feenstra, J.A. Stroscio et A.P. Fein, *Surf. Sci.*, vol. 181, p. 295, 1987.
- [97] R. Hamers, *Ann. Rev. of Phys. Chem.*, vol. 40, p. 531, 1989.
- [98] J.A. Stroscio, R. M. Feenstra et A.P. Fein, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 57, p. 2579, 1986.
- [99] A. Biedermann, O. Genser, W. Hebenstreit, M. Schmid, J. Redinger, R. Podloucky et P. Varga, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 76, p. 4179, 1996.
- [100] S.N. Sahu, R.K. Choudhury et P. Jena, «Nano-scale Materials: From Science to Technology», *Nova Science Publishers, Inc. New York*, p. 15, 2006.
- [101] Y. Kawashima, H. Tanabe, T. Ikeda, H. Itoh et T. Ichinokawa, *Surf. Sci.*, vol. 319, p. 165, 1994.
- [102] R.E. Schlier et H.E. Farnsworth, *J. Chem. Phys.*, vol. 30, p. 917, 1959.
- [103] R.J. Hammers, R.M. Tromp et J.E. Demuth, *Phys. Rev. B*, vol. 34, p. 5343, 1986.
- [104] J. Schoemaker, L.W. Burggraf et M.S. Gordon, *J. Chem. Phys.*, vol. 112, p. 2994, 2000.

- [105] R.J. Hamers, R.M. Tromp et J.E. Demuth, *Phys. Rev. B*, vol. 34, p. 5343, 1986.
- [106] B. Sarpi, R. Daineche, C. Girardeaux, M. Bertoglio, F. Derivaux, J.P. Biberian, A. Hemeryck et S. Vizzini, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, p. 021604, 2015.
- [107] D.C. Jackson, T.E. Gallon et A. Chambers, *Surf. Sci.*, vol. 36, p. 381, 1973.
- [108] M.R.J. van Buuren, C.L. Griffiths et H. van Kempen, *Surf. Sci.*, vol. 314, p. 172, 1994.
- [109] O. Kubo, A.A. Saranin, A.V. Zotov, T. Harada, T. Kobayashi, N. Yamaoka, J.-T. Ryu, M. Katayama et K. Oura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 39, p. 3740, 2000.
- [110] A. Barbier, *Surf. Sci.*, vol. 406, p. 69, 1998.
- [111] M. Seah, *J. Phys. F: Met. Phys.*, vol. 3, p. 1538, 1973.
- [112] S. Tanuma, C.J. Powell et D.R. Penn, *Surf. Interface Anal.*, vol. 17, p. 911, 1991.
- [113] C. Tegenkamp, M. Michailov, J. Wollschläger et H. Pfnür, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 151, p. 40, 1999.
- [114] P. Hutchison, M.M.R. Evans et J. Nogami, *Surf. Sci.*, vol. 411, p. 99, 1998.
- [115] D.J. Chadi, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 43, p. 43, 1979.
- [116] R.M. Tromp, R.G. Smeenk et F.W. Saris, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 46, p. 9392, 1981.
- [117] P. Krüger et J. Pollmann, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 74, p. 1155, 1995.
- [118] R. Wolkov, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 68, p. 2636, 1992.
- [119] E. Clementi, D.L. Raimondi et W.P. Reinhardt, *J. Chem. Phys.*, vol. 38, p. 1686, 1963.
- [120] A. Vantomme, G. Langouche, J.E. Mahan et J.P. Becker, *Microelec. Eng.*, vol. 20, p. 273, 2000.
- [121] M.R.J. van Buuren, F. Voermans et H. van Kempen, *J. Phys. Chem.*, vol. 99, p. 9519, 1995.
- [122] X.-N. Wang, Y. Wang, J. Zou, T.-C. Zhang, Z.-X. Mei, Y. Guo, Q.-K. Xue, X.-L. Du, X.-N. Zhang, X.-D. Han et Z. Zhang, *Chinese Phys. B*, vol. 18, p. 1674, 2009.
- [123] M. Bennett, J. Murday et N. Turner, *J. Electron Spectros. Relat. Phenom.*, vol. 12, p. 375, 1977.
- [124] S.A. Flodström et C.W.B. Martinsson, *Surf. Sci.*, vol. 118, p. 513, 1982.
- [125] H. Wriedt, *Bull. Alloy Phase Diag.*, vol. 8, p. 227, 1987.
- [126] B. Sarpi, N. Rochdi, R. Daineche, M. Bertoglio, C. Girardeaux, A. Baronnet, J. Perrin-Toinin, M. Djafari Rouhani, A. Hemeryck et S. Vizzini, *Surf. Sci.*, vol. 642, p. L1-L5, 2015.

- [127] M. Mantilla, N. Jedrecy, R. Lazzari et J. Jupille, *Surf. Sci.*, vol. 602, p. 3089, 2008.
- [128] G.X. Miao, J.Y. Chang, M.J. van Veenhuizen, K. Thiel, M. Seibt, G. Eilers, M. Münzenberg et J.S. Moodera, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, p. 142511, 2008.
- [129] M. Ning, Y.Y. Mi, C.K. Ong, P.C. Lim et S.J. Wang, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 40, p. 3678, 2007.
- [130] P. Casey, E. O'Connor, R. Long, B. Brennan, S. Ikrasnikov, D. O'Connell, P. Hurley et G. Hughes, *Microelec. Eng.*, vol. 86, p. 1711, 2009.
- [131] R.C. Whited, C.J. Flaten et W.C. Walket, *Solid State Commun.*, vol. 13, p. 1903, 1973.
- [132] V.V. Afanas'ev, A. Stesmans, K. Cherkaoui et P.K. Hurley, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, p. 052103, 2010.
- [133] R.J. Powell, *J. Appl. Phys.*, vol. 41, p. 2424, 1970.
- [134] M. Klaua, D. Ullmann, J. Barthel, W. Wulfhekel, J. Kirschner, R. Urban, T.L. Monchesky, J.F. Cochran et B. Heinrich, *Phys. Rev. B*, vol. 64, p. 134411, 2001.
- [135] J. Dean, Lange's handbook of chemistry, Mc Graw Hill Book Co., New York, NY, 1974.
- [136] I. Barin et G. Platzki, «Thermodynamical data of pure substances», VCH: Weinheim, 1995.
- [137] Q. Xiao, Q. Xie, X. Shen, J. Zhang, Z. Yu et K. Zhao, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, p. 7800, 2011.
- [138] I. Kogut et M.-C. Record, *Thin Solid Films*, vol. 522, p. 149, 2012.
- [139] A. Kohn, A. Kovacs, T. Uhrmann, T. Dimopoulos et H. Brückl, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, p. 042506, 2009.
- [140] D. Fork, F. Ponce, J. Tramontana et T. Geballe, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 58, p. 2294, 1991.
- [141] X.N. Wang, Y. Wang, Z.X. Mei, J. Dong, Z.Q. Zeng, H.T. Yuan, T.C. Zhang, X.L. Du, J.F. Jia, Q.K. Xue, X.N. Zhang, Z. Zhang, Z.F. Li et W. Lu, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, p. 151912, 2007.
- [142] Y. Wang, X.N. Wang, Z.X. Mei, X.L. Du, J. Zou, J.F. Jia, Q.K. Xue, X.N. Zhang et Z. Zhang, *J. Appl. Phys.*, vol. 102, p. 126102, 2007.
- [143] O. Madelung, U. Rössler et M. Schulz, «Non-tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I», Springer Berlin Heidelberg, 1998.
- [144] S.Y. Wu, M. Hong, A.R. Kortan, J. Kwo, J.P. Mannaerts, W.C. Lee et Y.L. Huang, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, p. 091908, 2005.
- [145] C. Wigren, J.N. Anderson, R. Nyholm et U.O. Karlsson, *Surf. Sci.*, vol. 289, p. 290, 1993.
- [146] K.S. An, R.J. Park, J.S. Kim, C.Y. Park, S.B. Lee, T. Abukawa, S. Kono, T. Kinoshita, A. Kakizaki et T. Ishii, *J. Appl. Phys.*, vol. 78, p. 1151, 1995.

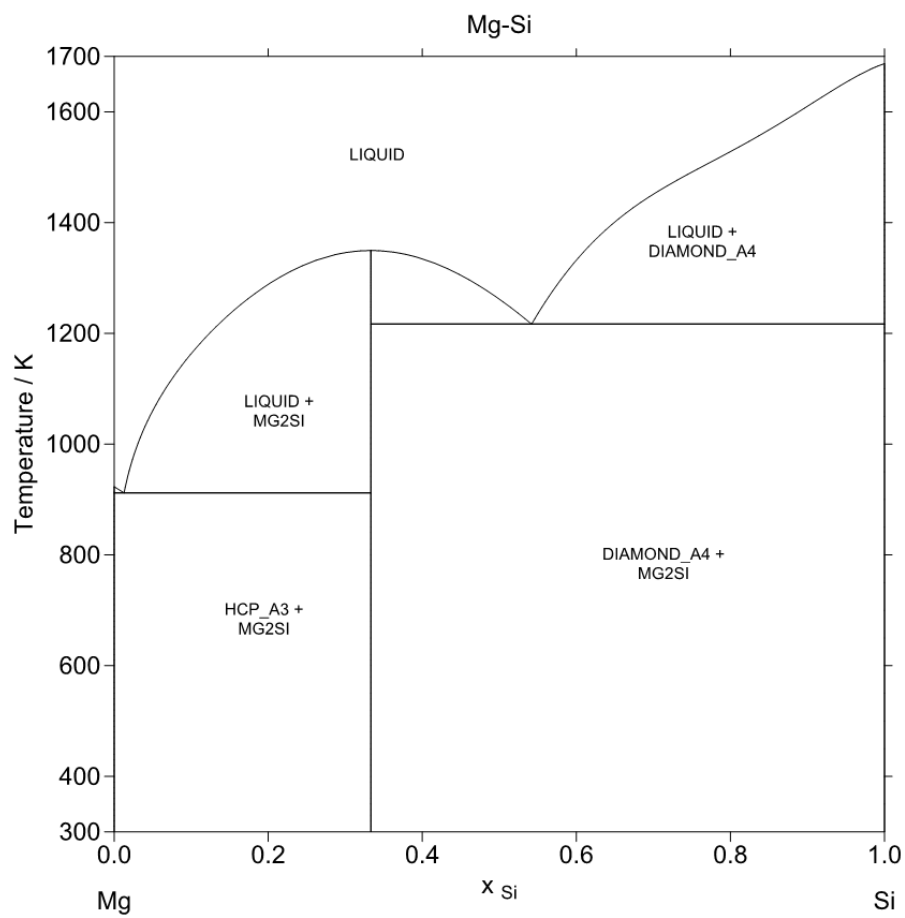
- [147] J.E. Mahan, A. Vantomme, G. Langouche et J.P. Becker, *Phys. Rev. B*, vol. 54, p. 16965, 1996.
- [148] B. Sarpi, R. Daineche, C. Girardeaux, A. Hemeryck et S. Vizzini, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 361, p. 259, 2016.
- [149] R. Moroni, F. Bisio et L. Mattera, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 212, p. 224, 2003.
- [150] C. Powell et A. Jablonski, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 28, p. 21, 1999.
- [151] W. Davey, *Phys. Rev.*, vol. 25, p. 753, 1925.
- [152] J. Hanawalt, H. Rinn et L. Frevel, *Anal. Chem.*, vol. 10, p. 475, 1938.
- [153] A. Miagou, B. Sarpi, M. Guiltat, K. Payen, R. Daineche, G. Landa, S. Vizzini et A. Hemeryck, *J. Chem. Phys.*, vol. 144, p. 194708, 2016.
- [154] G. Kresse et J. Furthmuller, *Phys. Rev. B*, vol. 54, p. 11169, 1996.
- [155] G. Kresse et J. Furthmuller, *Computational Mat. Sci.*, vol. 6, p. 15, 1996.
- [156] G. Henkelman, B.P. Uberuaga et H. Jonsson, *J. Chem. Phys.*, vol. 113, p. 9901, 2000.
- [157] J. Hass, F. Varchon, J.E. Millan-Otoya, M. Sprinkle, N. Sharma, W.A. de Heer, C. Berger, P.N. First, L. Magaud et E.H. Conrad, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 125504, 2008.
- [158] E. Madelung, *Z. Phys.*, vol. 19, p. 524, 1918.
- [159] A.C. Shi et M. Wortis, *Phys. Rev. B*, vol. 37, p. 7793, 1988.
- [160] F. Finocchi, A. Barbier, J. Jupille et C. Noguera, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, p. 136101, 2004.
- [161] K. Saiki, Y. Nakamura et A. Koma, *Surf. Sci.*, vol. 269, p. 790, 1992.
- [162] R. Arita, Y. Tanida, S. Entani, M. Kiguchi, K. Saiki et H. Aoki, *Phys. Rev. B*, vol. 69, p. 235423, 2004.
- [163] J. Goniakowski et C. Noguera, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, p. 215702, 2004.
- [164] M. Wilson et P.A. Madden, *J. Phys. Condens. Matter.*, vol. 14, p. 4629, 2002.
- [165] A. Schleife, F. Fuchs, J. Furthmuller et F. Bechstedt, *J. Kor. Phys. Soc.*, vol. 53, p. 2811, 2008.
- [166] E. d. A. Junior, F. d. B. Mota, C. d. Castilho, A. Kakanakova-Georgieva et G. Gueorguiev, *Eur. Phys. J. B*, vol. 85, p. 48, 2012.
- [167] P. Tsipas, S. Kassavetis, D. Tsoutsou, E. Xenogiannopoulou, E. Golias, S.A. Giamini, C. Grazianetti, D. Chiappe, A. Molle, M. Fanciulli et A. Dimoulas, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, p. 251605, 2013.
- [168] M. Copel, M. Gribelyuk et E.P. Gusev, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, p. 436, 2000.

[169] S. Yuasa, T. Nagahama et Y. Suzuki, *Science*, vol. 297, p. 234, 2002.

[170] M. Brause, B. Braun, D. Ochs, W. Maus-Friedrichs et V. Kempter, *Surf. Sci.*, vol. 398, p. 184, 1998.

[171] A. d. Rooij, *ESA J. Eur. Space Agen.*, vol. 13, p. 363, 1989.

Documents annexes

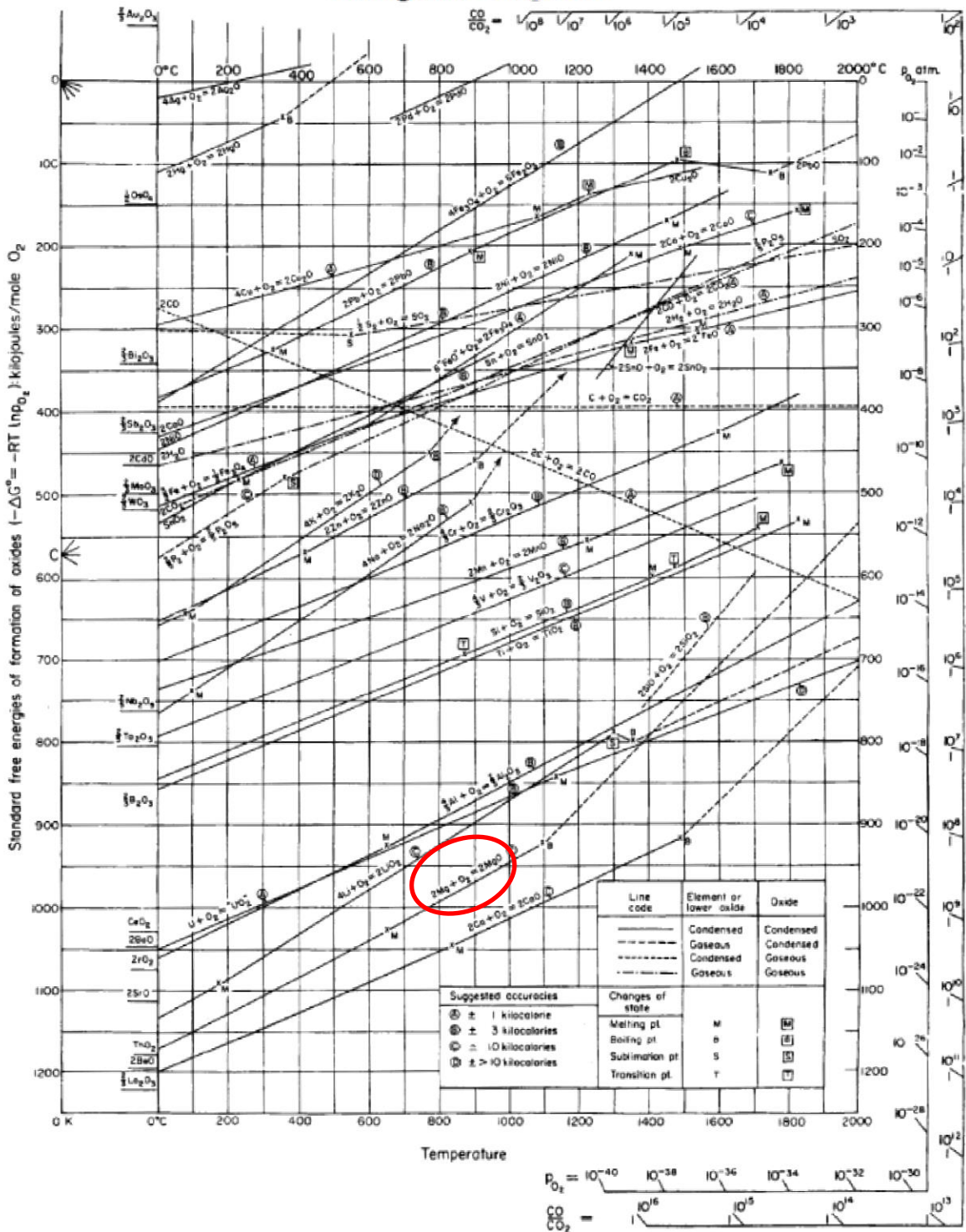


Pressure/Pa	Transformation Temperatures / K
1.01325E5	1216.62
	1687.00
	1349.49
	911.88
	923.00

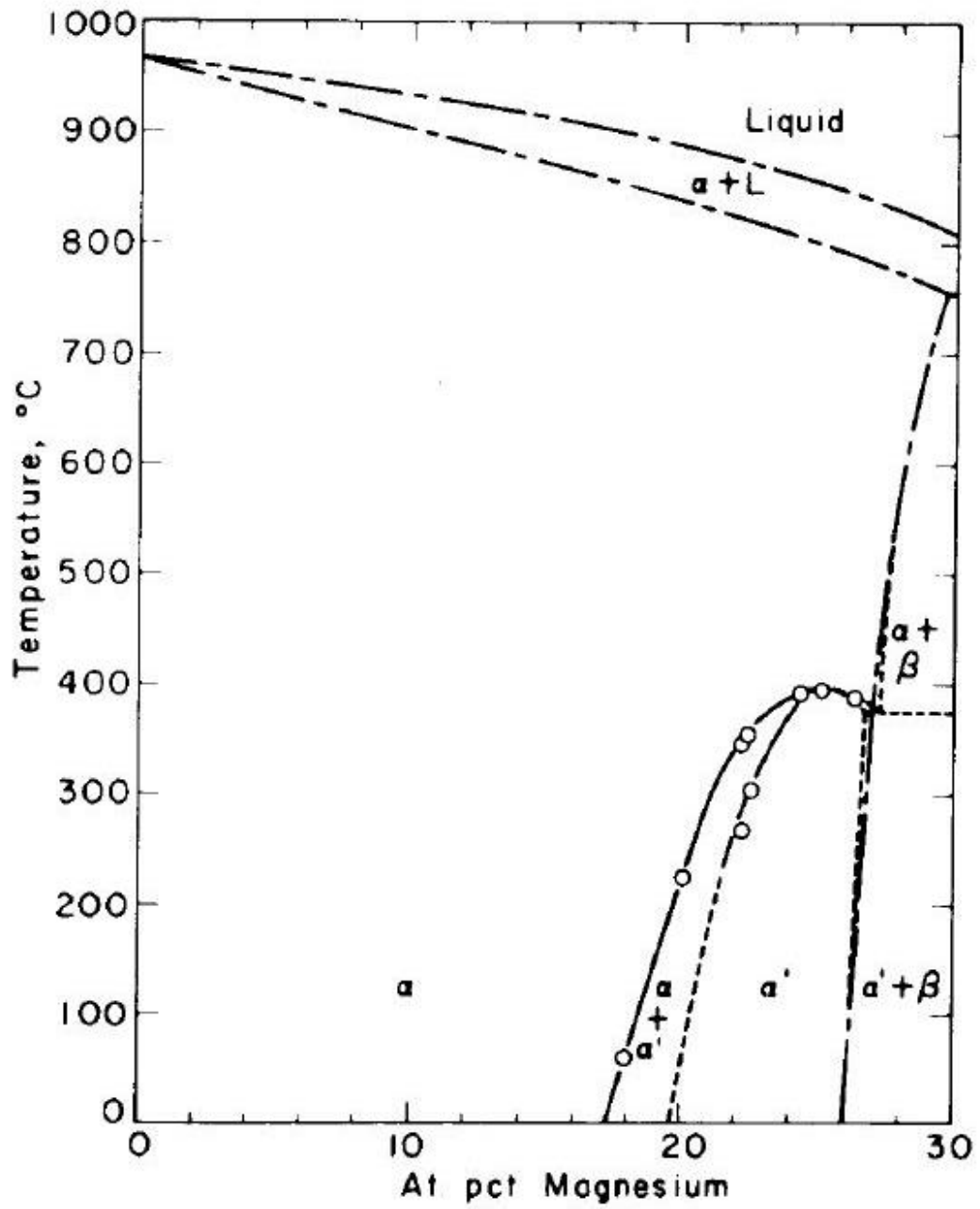
Calculated: 17:25:00 14-JUL-2003
 Data file: D:\atf\Data\assessments\mg\DEF.MPI
 Results file: D:\atf\Data\assessments\mg\DEF.NBR
 Log file: D:\atf\Data\assessments\mg\MT1.LOG

Annexe A : diagramme de phases Mg-Si.

Ellingham Diagrams



Annexe B : diagramme d'Ellingham.



Annexe C : diagramme de phases Mg-Ag localisé dans la gamme de 0 à 30 at. % de magnésium.