

UNIVERSITE DE LIMOGES

Ecole Doctorale Science et Ingénierie en Matériaux,
Mécanique, Energétique et Aéronautique

Laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitement de Surface

Thèse N° 25.2012

Thèse

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Discipline : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

présentée et soutenue le 12 juillet 2012 par

Ahmad FAKIH

**Étude de l'évolution thermique de surfaces vicinales de
monocristaux d'alumine α . Réalisation de substrats gabarits pour
l'élaboration de nanostructures auto-organisées**

Thèse dirigée par Elsa THUNE et René GUINEBRETIERE

JURY ;

Rapporteur

Olivier Durand Professeur des Universités INSA de Rennes, Lab. FOTON-OHM
Jacques Cousty Directeur de recherche CEA Lab. IRAMIS SPCSI, Gif sur Yvette

Examineur

Pascal Andrezza Maître de Conférences Université d'Orléans, Lab. CRMD
Pascal Tristant Professeur des Universités Université de Limoges, Lab. SPCTS
Elsa Thune Maître de Conférences ENSCI, Lab. SPCTS, Limoges
René Guinebretière Professeur des Universités ENSCI, Lab. SPCTS, Limoges

Invité

David Babonneau Chargé de recherche CNRS Lab. Institut P', Poitiers

À mes parents

YA RAB

Remerciements

Le travail exposé dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS), unité mixte de recherche CNRS n° 6638, à Limoges, grâce au support financier de la région Limousin. Je tiens à remercier Madame AGNES SMITH, Madame CÉCILE PAGNOUX directrices successives de l'ENSCI et Monsieur THIERRY CHARTIER, Directeur du SPCTS, de m'avoir accueilli.

Je remercie vivement Monsieur OLIVIER DURANT, Professeur à l'Institut National des Sciences Appliquées (INSA) de Rennes et Monsieur JACQUES COUSTY, Directeur de recherche au CEA de Saclay, qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger cette thèse.

Je remercie vivement Monsieur PASCAL TRISTANT, Professeur à l'École Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Limoges (ENSIL), d'avoir accepté de juger ce travail et de participer à ce jury, en tant que président.

Je remercie tout particulièrement Monsieur RENE GUINEBRETIERE, Professeur à l'École Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (ENSCI) qui a dirigé ce travail. Je tiens à le remercier pour la rigueur dont il a fait preuve à chaque instant. J'ai pu bénéficier de son aide scientifique valeureuse et de ses précieux conseils. Que son apport inestimable soit ici remercié.

Je remercie sincèrement Madame ELSA THUNE, Maître de Conférences à l'ENSCI, pour son encadrement de ce travail. Elle m'a transmis tout au long de cette thèse, sa méthodologie pour analyser les résultats. Je tiens à la remercier pour sa disponibilité ainsi que pour son aide précieuse notamment en matière de microscopie à force atomique. Je lui suis très reconnaissant.

Ces études ont été menées en collaboration, je voudrais donc remercier DAVID BABONNEAU, Maître de Conférences à l'institut Pprime, au

département de Physique et Mécanique des Matériaux de l'Université de Poitiers. Je tiens à le remercier pour avoir partagé avec nous les longues nuits à l'ESRF ainsi que pour la modélisation des clichés GISAXS.

Mes remerciements vont également à l'ensemble du personnel technique et administratif de l'ENSCI et du laboratoire qui a contribué, de près ou de loin, à l'accomplissement de ce travail. En particulier, je remercie Messieurs PIERRE-MARIE GEFFROY et GERARD LABORDERIE pour leur soutien et leurs nombreux conseils scientifiques que nous avons pu avoir durant le montage du four sous atmosphère contrôlée. Je tiens à remercier Monsieur ALEXANDRE BOULLE pour son aide en diffraction des rayons X.

Je suis heureux de remercier l'ensemble de mes collègues et amis thésards durant ces quelques années : WAEL, ALEXANDRE, MATTHIEU, DEBORAH, DEYANA, CLAIRE, LISE et ALI pour leur sympathie, leur amitié et leurs moments passés en leur compagnie. Je remercie également les différents étudiants ayant réalisé leur stage de PFE/Master en lien avec mon sujet de thèse, ainsi que tous mes amis avec qui j'ai passé des moments inoubliables entre PARIS et LILLE.

Je ne saurais oublier de remercier ma famille, mon cousin ABDALLAH CHIHADIH et AMINA pour leurs aides et soutien moral constant qui m'ont permis de mener à bien ces travaux.

Table des matières

Introduction.....	7
Chapitre 1 : Contexte et bibliographie	
I. Les surfaces vicinales.....	11
I.1. Généralités.....	12
I.2. Les surfaces vicinales d'alumine α	13
I.2.1. Description cristallographique de l'alumine α	13
I.2.1.1. Structure en volume.....	13
I.2.1.2. Structure en surface.....	14
I.2.1.3. Stabilité des surfaces.....	15
I.2.2. Description cristallographique des surfaces vicinales de l'alumine α	18
II. Mécanismes de croissance des marches.....	18
II.1. Défauts ponctuels et coefficients d'auto-diffusion dans l'alumine α	18
II.1.1. Etudes de la diffusion des atomes d'oxygène.....	19
II.1.2. Etudes de la diffusion des atomes d'aluminium.....	20
II.2. Mise en paquet de marches.....	21
II.2.1. Facettage (Création de paquets de marches).....	21
II.2.2. Coalescence des facettes.....	23
II.2.3. Aspect thermodynamique de la croissance des marches.....	25
II.3. Représentation microscopique et modèle de facettage.....	26
II.3.1. Description quantique de Mullins.....	27
II.3.2. Modèle de Burton Carbera et Frank (BCF).....	28
III. Evolution des surfaces vicinales d'alumine lors de traitements thermiques.....	32
III.1. Influence de l'angle de miscut.....	32
III.2. Influence de la température.....	35
III.3. Influence de la durée du traitement thermique.....	37
III.4. Influence de la nature de l'atmosphère du traitement thermique.....	39
IV. Conclusion.....	42
V. Références.....	43

Chapitre 2 : Techniques expérimentales mises en œuvre

I.	Préparation des échantillons.....	51
I.1.	Orientation et découpage.....	51
I.2.	Traitements thermiques	53
I.2.1.	Four sous air	53
I.2.2.	Four sous atmosphère contrôlée	53
II.	La Microscopie à Force Atomique (Atomic Force Microscopy, AFM)	54
II.1.	Principe et mode de fonctionnement du microscope à force atomique.....	55
II.1.1.	Le mode contact ou statique.....	56
II.1.2.	Les modes dynamiques	57
II.2.	Dispositifs utilisés	58
II.3.	Interprétation des images obtenues	60
II.3.1.	La fonction «planefit»	60
II.3.2.	La fonction «flatten»	60
II.3.3.	La fonction «auto-corrélation».....	61
III.	Diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante.....	63
III.1.	Principe général.....	63
III.2.	Dispositif utilisé	64
III.1.	Modélisation des clichés GISAXS	66
IV.	Références.....	69

Chapitre 3 : Mise en ordre monodimensionnelle de marches sur des surfaces vicinales d'alumine α (001)

I. Structuration de la surface : mise en ordre de marches.....	71
I.1. Observation de la surface brute	71
I.2. Processus de mise en ordre.....	72
I.3. Croissance de la taille des marches durant un traitement thermique isotherme....	73
II. Influence des conditions du traitement thermique et de l'angle de miscut sur la mise en ordre de marches.....	76
II.1. Influence de la température sur la mise en ordre de marches	76
II.1.1. Etude de l'évolution des surfaces après un traitement thermique isochrone.....	76
II.1.2. Etude de l'évolution des surfaces en fonction de la durée et de la température ...	76
II.2. Influence de l'angle de miscut sur la taille des marches	83
II.3. Détermination de la nature des espèces diffusantes lors du processus de mise en paquet de marches	94
III. Conclusion	99
IV. Références	101

Chapitre 4 : Création réseau bidimensionnel de marches sur des surfaces vicinales d'alumine α (001)

I. Mise en évidence de la formation d'un réseau bidimensionnel de marches	103
II. Transition du réseau monodimensionnel au réseau bidimensionnel de marches.	113
III. Influence de l'angle de miscut et des conditions du traitement thermique sur la mise en ordre 2D.....	117
III.1. Influence de l'angle de miscut.....	117
III.2. Influence du taux d'oxygène dans l'atmosphère.....	118
IV. Conclusion.....	120
V. Références.....	121

Conclusion générale.....123

Introduction

Les systèmes nanostructurés comportant des îlots déposés sur des surfaces d'oxyde présentent un grand intérêt fondamental et technologique. Dans de tels systèmes, le contrôle de l'organisation, de la forme et de la taille des îlots est d'une importance primordiale puisque ces caractéristiques déterminent les propriétés physiques finales

Au sein du groupe « Nanostructures et précurseurs céramiques » du laboratoire Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surfaces (SPCTS), plusieurs études ont été réalisées sur l'élaboration de dépôts (zircone, oxyde d'étain) déposés sur des substrats nanostructurés tels que des surfaces vicinales d'oxyde. En effet, les surfaces vicinales, obtenues après la découpe d'un monocristal selon un plan voisin mais différent d'un plan cristallographique dense, présentent naturellement des marches atomiques et ont tendance à minimiser leur énergie de surface en formant des paquets de marches (facettes). L'utilisation de ce type de surface doit permettre de « piéger » les nanoparticules déposer ultérieurement le long des marches et de réaliser des nanostructures organisées.

Les dépôts sur de telles surfaces sont réalisés au sein du SPCTS essentiellement par une méthode sol-gel suivi de traitements thermiques à haute température. Ces traitements thermiques permettent de maîtriser la cristallisation des phases recherchées et la croissance des cristaux formés. Afin de contrôler la position et la taille des futures nanoparticules déposées sur ces substrats nanostructurés, une bonne connaissance de l'évolution de la surface du substrat sous traitement thermique à toute température est évidemment nécessaire.

Le but de cette étude est donc de réaliser des substrats gabarits pour l'élaboration de ces nanostructures en étudiant l'évolution de la morphologie des surfaces vicinales de monocristaux d'alumine α (001) (ou encore appelées surfaces vicinales de saphir) en fonction des différents paramètres de traitement thermique.

Ce manuscrit se compose de quatre chapitres. Dans le premier chapitre, les bases bibliographiques nécessaires à la compréhension de l'étude sont rappelées. Un accent particulier est mis sur la description des surfaces vicinales et plus particulièrement sur les surfaces vicinales d'oxyde. Nous présenterons également au cours de ce chapitre les différentes conditions de traitement thermique (température, durée et atmosphère), ainsi que

les caractéristiques des substrats (angle de miscut, orientation de la surface). Ce chapitre comporte également une synthèse des différents modèles qui permettent de décrire la diffusion des marches sur une telle surface.

Nous présenterons dans le deuxième chapitre les techniques de caractérisation utilisées, avant d'aborder dans le troisième chapitre, la mise en ordre monodimensionnelle des marches sur des surfaces vicinales de saphir ainsi que le contrôle de cette mise en ordre.

Le quatrième chapitre sera dédié à l'étude de la création d'un réseau bidimensionnel de marches, qui en ce qui concerne les surfaces vicinales d'alumine α (001), est un résultat tout à fait original. Nous discuterons également dans ce chapitre l'influence de l'angle de miscut, de la température et de la durée du traitement thermique sur l'évolution de ce réseau bidimensionnel.

Chapitre 1

Contexte et bibliographie

Sommaire

I. Les surfaces vicinales.....	11
I.1. Généralités	12
I.2. Les surfaces vicinales d'alumine α	13
I.2.1. Description cristallographique de l'alumine α	13
I.2.1.1. Structure en volume.....	13
I.2.1.2. Structure en surface	14
I.2.1.3. Stabilité des surfaces	15
I.2.2. Description cristallographique des surfaces vicinales de l'alumine α	18
II. Mécanismes de croissance des marches	18
II.1. Défauts ponctuels et coefficients d'auto-diffusion dans l'alumine α	18
II.1.1. Etudes de la diffusion des atomes d'oxygène.....	19
II.1.2. Etudes de la diffusion des atomes d'aluminium.....	20
II.2. Mise en paquet de marches	21
II.2.1. Facettage (Création de paquets de marches)	21
II.2.2. Coalescence des facettes	23
II.2.3. Aspect thermodynamique de la croissance des marches.....	25
II.3. Représentation microscopique et modèle de facettage.....	26
II.3.1. Description quantique de Mullins.....	27
II.3.2. Modèle de Burton Carbera et Frank (BCF)	28
III. Evolution des surfaces vicinales d'alumine lors de traitements thermiques.....	32
III.1. Influence de l'angle de miscut	32
III.2. Influence de la température	35
III.3. Influence de la durée du traitement thermique.....	37
III.4. Influence de la nature de l'atmosphère du traitement thermique.....	39
IV. Conclusion	42
V. Références.....	43

Ce chapitre rappelle le contexte général ainsi que les bases bibliographiques nécessaires à la compréhension de l'étude. Nous présenterons dans ce chapitre, l'état de l'art des connaissances sur les surfaces vicinales en nous focalisant sur les surfaces vicinales de monocristaux d'alumine α (saphir). Une description cristallographique détaillée de ces surfaces est présentée ainsi qu'une analyse des différents mécanismes de diffusion des marches et les modèles théoriques décrivant ces phénomènes.

I. Les surfaces vicinales

Les physiciens du solide s'intéressent de plus en plus à des objets de dimensions réduites, que cela soit pour découvrir des propriétés fondamentales nouvelles ou pour des applications technologiques. L'étude des surfaces à l'échelle nanométrique révèle, dans certains cas, l'existence d'une structuration périodique spontanée et ordonnée de la surface avec des périodes allant de 1 à 100 nm [1]. Ces surfaces auto-organisées peuvent servir de gabarit pour la croissance de nano-structures périodiques et auto-assemblées de grande densité [2,3,4]. Différents types de nanostructuration de surface (reconstructions des surfaces, réseau de dislocations ...) ont été explorés et des surfaces à marches dites surfaces vicinales sont de plus en plus employées comme gabarits pour faire croître des nanostructures ordonnées [5,6].

Ces surfaces sont utilisées, par exemple, pour faire croître des nanostructures à une dimension telles que les fils quantiques (« Quantum Wires ») [7] ou pour faire apparaître un alignement d'îlots le long des marches du substrat [5,6,8,9,10]. Les surfaces vicinales peuvent également être utilisées pour éliminer des défauts au sein d'une couche épitaxiée comme des dislocations d'interface et des fautes d'empilement [11,12], des parois d'antiphase [13,14], ou encore pour sélectionner une orientation préférentielle dans le plan [15].

Les surfaces vicinales *d'oxyde* sont utilisées dans certaines applications [16,17,18]. Pourtant, les propriétés de ces surfaces d'oxyde, souvent essentielles pour certaines applications, restent mal connues. Les physiciens de surface, qui ont longuement développé des concepts et accumulé des résultats sur les surfaces de métaux ou de semi-conducteurs, cherchent encore à répondre à des questions élémentaires sur les propriétés superficielles des oxydes (polarité, énergie de surface...) [19].

Les surfaces d'oxyde ont été peu étudiées en comparaison des surfaces des métaux et des semi-conducteurs. En effet, il y a très peu d'études dans la littérature relatives aux surfaces

vicinales d'oxyde, notamment concernant leur évolution morphologique [20,21,22]. Cet état de fait n'est pas lié à un manque d'intérêt mais bien plus aux difficultés expérimentales que soulèvent leur étude. D'autre part, la modélisation d'une surface d'oxyde reste difficile car les données expérimentales manquent afin de valider l'approche théorique utilisée.

I.1. Généralités

Une surface vicinale est une surface dont l'orientation est voisine d'un plan cristallographique dense [23]. La désorientation par rapport à ce plan cristallographique est typiquement située entre 0 et 15°. Comme la position des atomes en surface est imposée de façon discrète par le réseau cristallin, la surface des atomes n'est plus un plan mais présente un réseau de marches dont la hauteur correspond à la distance entre deux plans cristallographiques consécutifs. Initialement, la surface est formée d'une succession de marches élémentaires de hauteur atomique (h) séparées par des terrasses parallèles aux plans cristallographiques de longueur (L), comme le montre la figure 1.

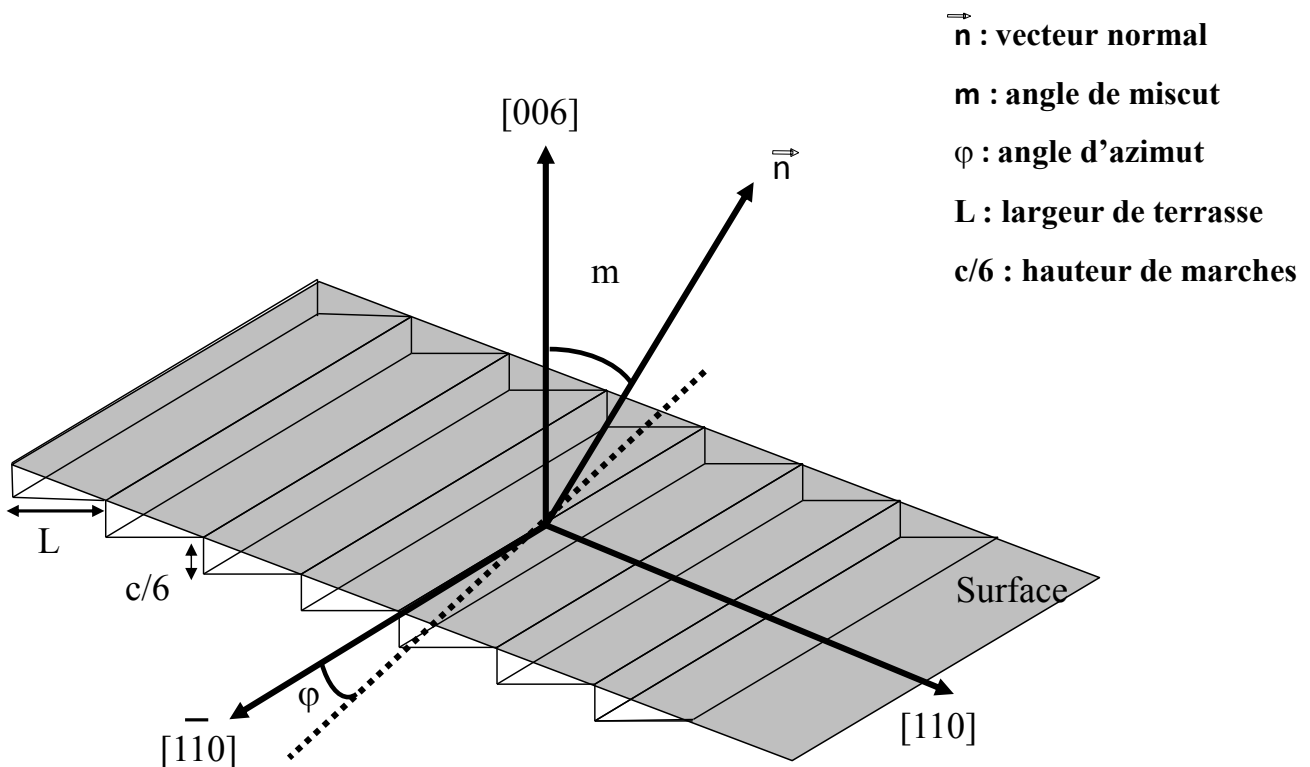


Figure 1 : schéma d'une surface vicinale idéale taillée selon les plans (001).

La taille des terrasses est directement reliée à l'angle m de découpe, dit « angle de miscut ». Cet angle est défini comme l'angle entre la surface moyenne du monocristal et le plan cristallographique dense considéré. Ces surfaces vicinales peuvent également avoir un

autre angle dit « angle d'azimut φ » défini comme l'angle entre le bord des marches et un plan cristallographique dense normal au plan cristallographique considéré.

I.2. Les surfaces vicinales d'alumine α

I.2.1. Description cristallographique de l'alumine α

Les monocristaux d'alumine α , appelés saphir, peuvent être utilisés comme substrats pour le dépôt de couches minces métalliques (croissance d'un film de cuivre sur l'alumine, par exemple [24]). De plus, leur utilisation pour le dépôt de couches de matériaux semi-conducteurs tels que le GaN et ses dérivés occupent une place importante dans la littérature [25,26,27]. Afin de mieux comprendre leur évolution, nous allons étudier leur structure plus en détail.

I.2.1.1. Structure en volume

L'alumine α présente une structure rhomboédrique de groupe spatial $R\bar{3}c$. Comme tous les systèmes rhomboédriques, sa structure peut être décrite dans une structure de symétrie hexagonale en utilisant une maille cristalline plus large [28]. Les paramètres de maille sont alors $a = b = 4,7588 \text{ \AA}$ et $c = 12,992 \text{ \AA}$ [29,30]. Une maille de la structure de l'alumine projetée dans le plan (001) est représentée figure 2.

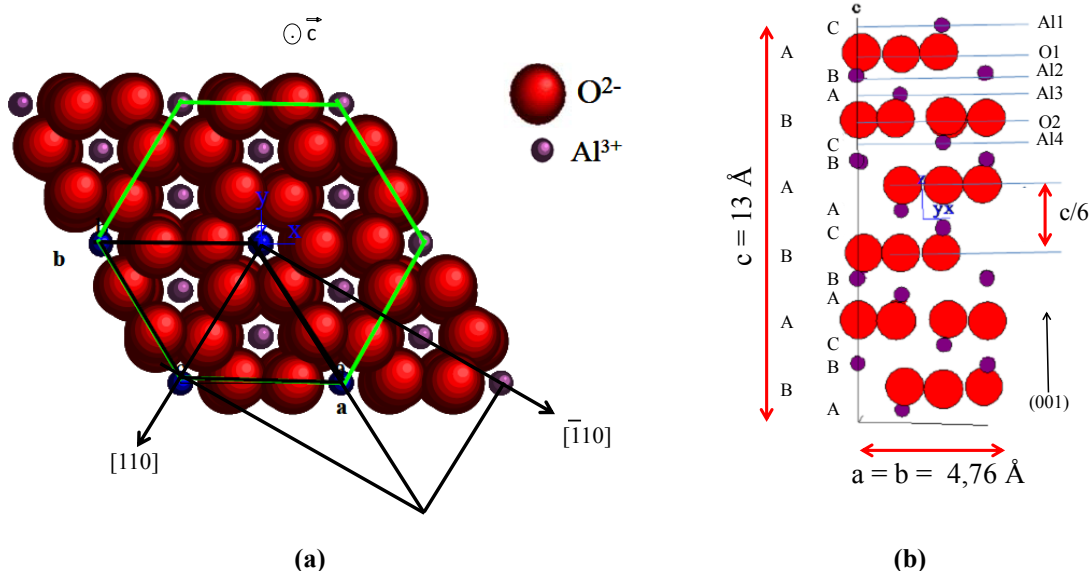


Figure 2 : représentation de la structure d'alumine α :
(a) visualisation des plans (001) (b) visualisation des plans (001) en projection selon [010] [31]

Cette structure est décrite comme un empilement de plans d'atomes d'oxygène intercalés par deux plans d'aluminium selon l'axe \bar{c} . Chaque atome d'aluminium est lié à six

atomes d'oxygène voisins, tandis que chaque atome d'oxygène est lié à quatre atomes d'aluminium [32]. On considère usuellement que les couches d'atomes d'oxygène suivent un empilement AB de type hexagonal compact tandis que les couches d'atomes d'aluminium suivent un empilement ABC de type cubique à faces centrées (Figure 2b) [33]. La distance entre deux plans d'atomes d'oxygène consécutifs est $c/6 = 2,16 \text{ \AA}$ [34]. Chaque atome d'aluminium est séparé par une distance de $1,842 \text{ \AA}$ de ses trois premiers voisins d'oxygène, se situant à $0,8 \text{ \AA}$ au-dessus des atomes d'aluminium de la surface [32]. La distance entre les atomes d'oxygène est de $2,511 \text{ \AA}$. Chacun de ces atomes d'oxygène est entouré de deux atomes d'aluminium situés dans des plans différents.

I.2.1.2. Structure en surface

La structure cristalline d'une surface ne peut être rigoureusement la même que celle observée en volume. La complexité des structures d'oxyde soulève une difficulté particulière, car pour une orientation fixée de la surface, le motif atomique peut généralement se terminer de plusieurs façons. La surface (001) de l'alumine α peut être théoriquement terminée, selon les conditions de préparation, soit par un plan d'oxygène, soit par un plan d'aluminium ou encore par deux plans d'aluminium [30]. La figure 3 montre les trois terminaisons possibles.

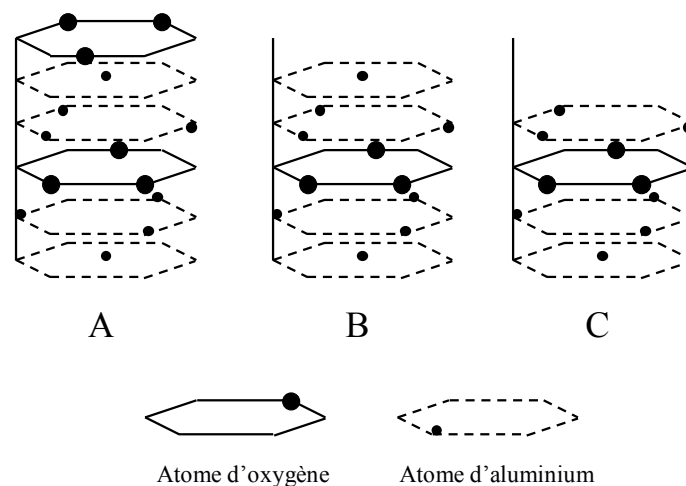


Figure 3 : trois terminaisons possibles de la surface d'alumine α (001),
A : un plan d'oxygène, **B :** 2 plans d'aluminium, **C :** un plan d'aluminium [30].

Lorsque la surface se termine par les atomes d'oxygène, terminaison A (Figure 3A), la séquence est 3O/Al/Al/3O/Al/Al, et la surface, dans ce cas, est polaire [35]. La suppression de ce plan d'oxygène donne une autre terminaison, B (Figure 3B), qui correspond à deux plans consécutifs d'aluminium avec une séquence Al/3O/Al/Al/3O/Al, dans ce cas, la surface est

chargée, mais non polaire. D'après diverses expériences [36,37] et des calculs théoriques [28,29] sur la structure atomique de la surface, la terminaison C qui est constituée d'un plan d'aluminium semble être la plus stable [38,39] (Figure 3C).

I.2.1.3. Stabilité des surfaces

Pour une orientation donnée, la plupart des cristaux peuvent donc présenter plusieurs terminaisons, mais toutes n'ont pas la même stabilité. En effet, les surfaces les plus stables sont celles sur lesquelles le nombre de liaisons anion-cation coupées est le plus faible, puisque chaque liaison coupée coûte de l'énergie électrostatique. Le critère de nombre de liaisons coupées est bien connu en physique des surfaces métalliques, par contre, très peu de calcul *ab-initio* quantique ont pu, jusqu'à présent, prédire systématiquement les stabilités relatives des diverses faces des oxydes. Des approches atomistiques ont été utilisées pour calculer les énergies de surface des composés de structures NaCl ou corindon ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$, alumine α) [40,41,42].

Théoriquement, la stabilité de la surface peut être assurée par la modification des positions relatives des atomes de la surface par rapport à celles qu'ils occuperaient si la surface était idéale : les atomes vont donc se déplacer pour atteindre une nouvelle position d'équilibre. Il y a donc une évolution de la structure cristalline de la surface à travers les phénomènes suivants : la relaxation, qui traduit une variation des distances entre les plans, l'ondulation, et la reconstruction de surface qui induit un changement de la structure atomique de surface (Figure 4).

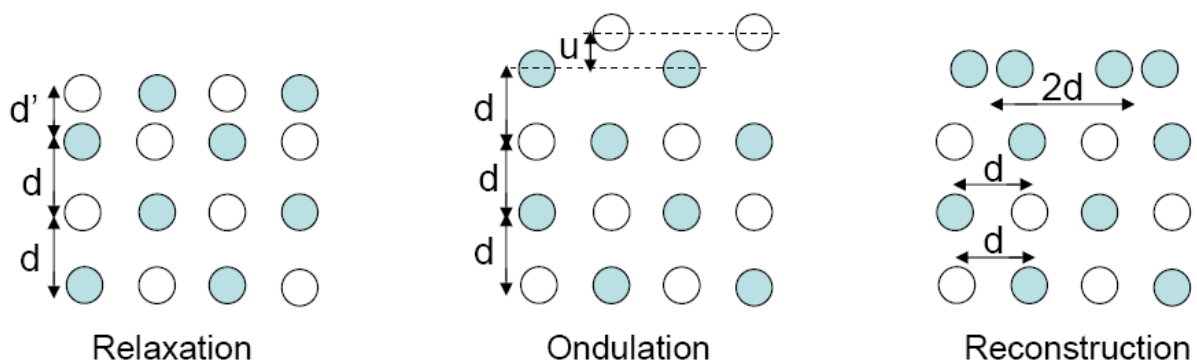


Figure 4 : phénomènes de relaxation, ondulation et reconstruction [43].

Nous allons décrire dans les paragraphes suivants ces phénomènes dans le cas général et nous nous attacherons à présenter l'importance de ces phénomènes dans le cas de surfaces d'oxyde et plus particulièrement de l'alumine α .

a) La relaxation de surface

Il s'agit d'un changement d'écartement entre le dernier plan atomique et le plan sous-jacent. L'effet de la relaxation peut toucher plusieurs plans au voisinage de la surface. Cette distorsion est souvent accompagnée d'ondulation lorsque la surface contient à la fois des anions et des cations. Le mécanisme de relaxation pour les oxydes isolants résulte d'une compétition entre les effets de liaison chimique (covalence) et les effets électrostatiques [44]. La diminution de l'énergie sous l'effet de relaxation a été démontrée dans les calculs de Mackrodt et al. [45] et Lawrence et al. [46] consacrés aux oxydes de structure corindon : $\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \alpha$. L'approche atomistique de ces auteurs inclut une correction de polarisation et des interactions de paires d'origine non coulombienne allant jusqu'aux troisièmes voisins. Les auteurs trouvent que les effets de relaxation diminuent l'énergie de surface d'un facteur deux environ, en accord avec le calcul ab-initio réalisé sur l'alumine α [47]. Dans le cas de l'alumine α , la face (001) serait la face la plus stable après relaxation. En effet, il apparaît que, avant la relaxation, le classement des faces par énergie de surface croissante est le suivant :

$$(102) < (110) < (101) < (001) < (100)$$

Mais une fois la relaxation prise en compte, l'ordre devient :

$$(001) < (100) < (102) < (110) < (101)$$

Dans cette terminaison, une forte relaxation de surface du plan terminal d'aluminium peut être observée selon l'axe \bar{c} [48]. Des résultats issus de modèles ab-initio (Hartree-Fock, fonctionnelle de densité,...) ont montré que ce plan terminal pourrait être relaxé de 0,4 à 0,7 Å selon l'axe \bar{c} [48]. Les atomes d'aluminium de la couche supérieure se déplacent vers le volume, devenant presque coplanaires avec leurs plus proches atomes d'oxygène voisins, alors que les atomes d'oxygène se déplacent vers la surface pour garder approximativement constante la longueur de liaison Al-O [28]. Une variation de la distance interatomique est alors observée, la distance Al-O diminue de 1,842 à 1,67 Å tandis que celle entre les atomes d'oxygène augmente de 2,511 à 2,612 Å.

b) L'ondulation de surface

Cette distorsion concerne les plans constitués à la fois d'anions et de cations. Les anions se déplacent, le plus souvent, vers l'extérieur et les cations vers l'intérieur, ce qui crée une ondulation de surface. Cet effet est très général et n'est pas issu des propriétés spécifiques de l'atome d'oxygène. Ce phénomène d'ondulation peut être décrit par une relaxation spécifique

des anions et des cations, due à la disymétrie dans les forces qui s'exercent sur les deux espèces.

c) La reconstruction de surface

La reconstruction, quant à elle, correspond à un déplacement des atomes parallèlement à la surface, formant alors un nouveau réseau bidimensionnel de paramètres différents de ceux du réseau volumique. Il faut alors spécifier de combien la maille de surface est multipliée dans chacune des deux directions et éventuellement de quel angle elle est tournée par rapport à la maille de volume : dans la notation de Wood [43], on parle par exemple de la reconstruction $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R9^\circ$ [49] de la face (001) de l'alumine α , avec une maille dilatée de $\sqrt{31}$ dans la direction \vec{a} et \vec{b} et tournée de 9° par rapport à la projection de la maille de volume.

Les diagrammes de diffraction d'électrons lents (LEED) et les images de microscopie à effet tunnel (STM) de surfaces d'oxyde faiblement conducteurs permettent de caractériser la reconstruction en surface, par exemple de la surface de TiO_2 [50] ou de la surface (001) de $SrTiO_3$ [51,52]. Dans le cas des surfaces d'alumine α , lors de traitements thermiques à 1000, 1200, 1250, 1300 et 1400 °C sous vide (10^{-8} mbar), la face (001) présente une succession de diagrammes de reconstruction : (1x1), (2x2), $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R30^\circ$, $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})R30^\circ$ et $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R9^\circ$ [30,48,49,53,54,55,56,57]. Ces reconstructions correspondent à des compositions de surfaces distinctes : la teneur en oxygène de la surface diminue quand la température de traitement thermique augmente. La reconstruction $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R9^\circ$ extrêmement stable a été discutée par divers auteurs [28,44] : selon certains, elle correspond à des zones d'empilement compactes de deux plans Al(111) séparés par un défaut de périodicité hexagonale [58]. La transformation (1x1)- $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R9^\circ$ est réversible [53]. En chauffant la structure $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R9^\circ$ à 1000-1200 °C sous une pression de 10^{-4} Torr en oxygène, la structure (1x1) est restaurée [44].

D'autre part, Barth et Reichling [57] ont réussi à observer la reconstruction $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R9^\circ$ à partir d'une image à résolution atomique de la surface d'alumine obtenue par AFM en mode non contact (NC-AFM). La même reconstruction a été observée un peu plus tard par Wang et al. [59] en NC-AFM mais la résolution des images ne permet pas d'identifier les mailles hexagonales avec des domaines rotationnels sur chaque terrasse.

I.2.2. Description cristallographique des surfaces vicinales d'alumine α

Comme nous l'avons déjà défini précédemment (Cf. § I.1), une surface vicinale est une surface créée par la découpe d'un monocristal selon un plan légèrement désorienté par rapport à un plan cristallographique dense. Compte-tenu de la structure cristalline de l'alumine, il est possible de faire apparaître des marches de morphologie différente en fonction de la façon dont l'échantillon est coupé. Pour des surfaces vicinales dont le monocristal n'est pas taillé selon une direction cristallographique dense, il a déjà été observé qu'il pouvait apparaître un réseau de marches désordonnées et ondulées. Ce type de microstructure a été observé pour plusieurs matériaux tels que le silicium (111) [60] et la magnésite (001) [61]. Dans le cas de l'alumine α dont le monocristal est taillé selon les plans (001) avec un angle m de miscut non nul, la surface présente des marches élémentaires qui correspondent à la distance entre deux plans d'oxygène $c/6 = 2,16 \text{ \AA}$ [62,63] séparées par des terrasses de largeur L dépendant de l'angle de miscut m . Plus l'angle de miscut est élevé, plus les terrasses sont petites [20].

II. Mécanismes de croissance des marches

La stabilisation d'une surface est assurée grâce à la diffusion de ses atomes qui cherchent à trouver un état d'énergie plus faible. La diffusion dans les solides est en général rendue possible par la présence de défauts ponctuels dans la structure cristalline [64]. En effet, la présence de ces défauts influence fortement les processus de diffusion et inversement, l'étude de la diffusion fournit des données précieuses sur les défauts. Nous allons dans cette partie, d'abord présenter quelques rappels concernant la notion de défauts ponctuels dans le cas d'un cristal puis dans le cas particulier de l'alumine α . Nous exposerons ensuite les différents mécanismes de diffusion dans le cas des surfaces vicinales.

II.1. Défauts ponctuels et coefficients d'auto-diffusion dans l'alumine α

Un cristal parfait, défini par une répartition parfaitement périodique d'atomes dans les trois directions de l'espace, ne peut pas exister dans la réalité. Il existe toujours des défauts

ponctuels¹ qui viennent perturber l'organisation de la structure idéale. Ces défauts ponctuels peuvent être également créés pendant les traitements thermiques. Un traitement thermique à haute température permet d'augmenter la concentration de ces défauts. Cette concentration en défauts est considérablement modifiée lorsque le traitement thermique est effectué dans une atmosphère réactive (oxydante ou réductrice) [65,66].

Dans le cas de l'alumine α , la diffusion peut être caractérisée par la mesure des coefficients d'auto-diffusion de l'oxygène et de l'aluminium. Depuis les premières mesures effectuées par Oishi et Kingery en 1960 [67], de nombreux travaux ont permis la détermination des coefficients de diffusion dans l'alumine et divers mécanismes ont été proposés pour expliquer le transport de matière dans cet oxyde. Une revue des principales études est présentée dans les paragraphes II.1.1 et II.1.2.

II.1.1. Etudes de la diffusion des atomes d'oxygène

Oishi et Kingery [67] ont utilisé des monocristaux élaborés par la méthode de Verneuil. Ils ont observé deux régimes de diffusion : l'un à haute température ($T > 1650$ °C) est attribué à un mécanisme intrinsèque correspondant à la formation soit de défauts de Schottky soit de défauts de Frenkel, l'autre, à plus basse température ($T < 1650$ °C), est expliqué par une diffusion des dislocations introduites dans les échantillons lors de leur préparation.

Reed et Wuensch [68] ont mené leurs expériences à partir de monocristaux élaborés par la méthode de Czochralski et contenant peu de dislocations. La plupart des mesures des coefficients de diffusion de l'oxygène est effectuée grâce à l'introduction d'un traceur ^{18}O dans l'alumine. Le profil de diffusion ^{18}O est ensuite déterminé par spectroscopie de masse après traitement thermique de diffusion. Dans cette étude, le traceur a été introduit à partir d'une couche d' $\text{Al}_2^{18}\text{O}_3$ produite par oxydation de films d'aluminium par l'oxygène ^{18}O . Des gradients de concentration ont été mesurés à l'aide d'une sonde ionique sur des profondeurs allant de 0,3 à 0,4 μm . Les résultats obtenus sur des échantillons pré-cuits 4 heures à 1500 °C conduisent à une énergie d'activation assez élevée (8,14 eV). La diffusion est interprétée par un mécanisme lacunaire extrinsèque contrôlé par le silicium, impureté majoritaire dans les cristaux.

¹ Une présentation détaillée des défauts sera présentée au § II.3.

Une étude plus approfondie a été menée par une équipe de chercheurs sur les mêmes alumines monocristallines et polycristallines [69,70,71,72,73,74,75]. Ils ont pu déterminer des valeurs de coefficients de diffusion de l'oxygène dans des monocristaux d'alumine [73]. Le traceur ^{18}O a été suivi par spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS). Les résultats obtenus sur les échantillons traités à des températures entre 1500 et 1720 °C conduisent à une énergie d'activation de 6,53 eV, valeur qui est en bon accord avec celle trouvée par Reed et Wuensch.

II.1.2. Etudes de la diffusion des atomes d'aluminium

Contrairement à celle de l'oxygène, l'auto-diffusion de l'aluminium a été peu étudiée. Les premières mesures ont été faites par Paladino et Kingery [76] qui ont déterminé les coefficients de diffusion dans des polycristaux en utilisant le traceur ^{26}Al . Les résultats obtenus sur des échantillons traités dans la gamme de température 1670-1905 °C conduisent à une énergie d'activation de 5 eV. Ils interprètent leurs résultats sur la base d'une migration des ions Al^{3+} par les sites octaédriques inoccupés du réseau [77].

Depuis cette étude, Gordon et al. [78,79] se sont intéressés, par l'intermédiaire d'expériences de fluage, à l'auto-diffusion de l'aluminium dans Al_2O_3 . Ils ont trouvé une valeur du E_a de 5,6 eV (1350-1550 °C) qui est en bon accord avec celle que l'on peut extrapoler des résultats de Paladino et Kingery.

D'autres auteurs ont considéré que les coefficients de diffusion en volume de l'oxygène et de l'aluminium sont les mêmes, quel que soit le type d'alumine considéré (monocristallin ou polycristallin). Cette hypothèse est vérifiée pour des alumines dopées à l'yttrium [75,72]. Les résultats obtenus concernant la diffusion de l'aluminium sur des échantillons d'alumine traités dans une gamme de température 1540-1697 °C conduisent à une énergie d'activation de 5,3 eV.

Les défauts ponctuels jouent un rôle crucial sur la diffusion de l'oxygène et l'aluminium dans l'alumine. Les énergies d'activation mesurées dans le volume se situent entre 5 et 8 eV pour l'oxygène et environs 5 eV pour l'aluminium. Notons que pour la diffusion en surface de l'alumine peu de données existent et les mécanismes de diffusion en surface de l'alumine restent encore mal connus [80,81].

II.2. Mise en paquet de marches

II.2.1. Facettage (Création de paquets de marches)

La stabilisation d'une surface correspond à la minimisation de son énergie $\gamma(\vec{n})$, qui est l'énergie nécessaire par unité de surface pour créer une surface d'orientation cristallographique quelconque [82]. Cette énergie de surface, liée à la rupture des liaisons chimiques lors de la création d'une surface, est une grandeur essentielle en physique des surfaces cristallines.

Sur une face dense, à température nulle, la surface est plate. A température non nulle, il se forme des lacunes et des ad-atomes. A plus haute température, il apparaît à la surface des domaines plats de différentes hauteurs et délimités par des marches.

L'énergie libre d'une marche isolée sur une face dense s'écrit :

$$F = U - TS, \text{ avec } U \text{ l'énergie interne et } S \text{ l'entropie} \quad (1)$$

A haute température, le terme entropique va grandir et dépasser en valeur absolue le terme d'énergie interne. L'énergie libre d'une marche devenant négative, les marches prolifèrent à la surface : c'est la transition rugueuse [83].

Dans le cas des surfaces vicinales, la transition rugueuse se produit à haute température. Les surfaces vicinales ont une énergie de formation de défauts beaucoup plus faible que les faces denses. Les surfaces vicinales peuvent donc être rugueuses pour des températures très inférieures à la température de fusion [84].

A basse température (sous la température de transition rugueuse notée T_R) les marches sont pratiquement droites. A haute température (au-dessus de T_R), les marches fluctuent fortement sous l'effet de l'excitation thermique et commencent à diffuser. Ce phénomène de diffusion des marches se traduit par l'augmentation de la largeur des terrasses.

Deux instabilités différentes de marches peuvent être observées : la mise en paquets des marches (Figure 5b) et le méandrage (Figure 5c).

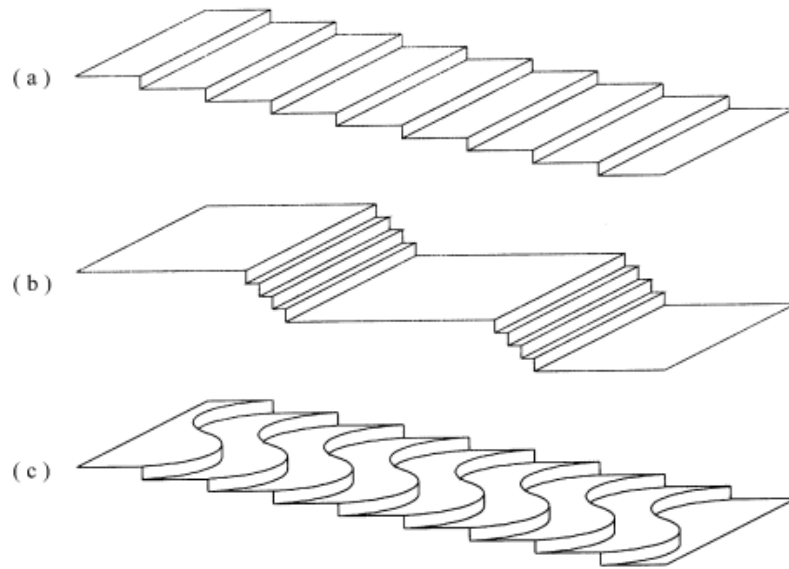


Figure 5 : schémas des différentes évolutions des surfaces vicinales (a) surface contenant des marches de hauteur mono-atomique (élémentaires) régulièrement espacées, (b) surface vicinale comportant des paquets de marches et (c) surface vicinale comportant des marches ondulées [60].

La mise en paquets de marches (« step-bunching » en anglais) est liée à l'instabilité de l'espacement entre marches voisines. Les marches tendent à se grouper ici et là, en formant des facettes et des larges terrasses (Figure 5b) parallèlement aux plans cristallographiques denses [85].

Par contre, le méandrage est le nom donné à une instabilité de la forme de marches qui présente une ondulation du bord des marches (Figure 5c) [86].

Pendant le facettage, les marches élémentaires se relient en approchant leur bord de marche et en se joignant au milieu de la terrasse pour former des marches de hauteur plus grande. Ce mécanisme s'apparente à celui de la fermeture éclair (Figure 6).

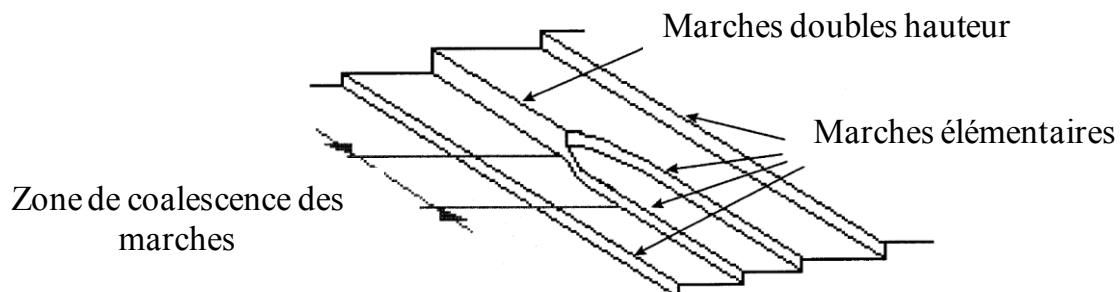


Figure 6 : schéma représentatif de coalescence des marches élémentaires par le mécanisme de fermeture éclair [20]

II.2.2. Coalescence des facettes

Au-dessus de la température de transition rugueuse T_R , les marches élémentaires commencent à se regrouper et se mettent en paquet. Cette mise en paquet de marches décrite dans le paragraphe précédent est la première étape dans le processus de la minimisation de l'énergie de surface. La surface révèle donc après la mise en paquets de marches une séquence alternative d'une ou deux larges terrasses suivies par un groupe de terrasses plus étroites (appelées macromarches) formant des escaliers. La seconde étape de ce processus est la coalescence des facettes, qui intervient pour des durées de traitement thermique très longues [85]. Les facettes formées après la mise en paquet de marches (Figure 7a) coalescent pour donner des facettes et des terrasses plus larges (Figure 7b).

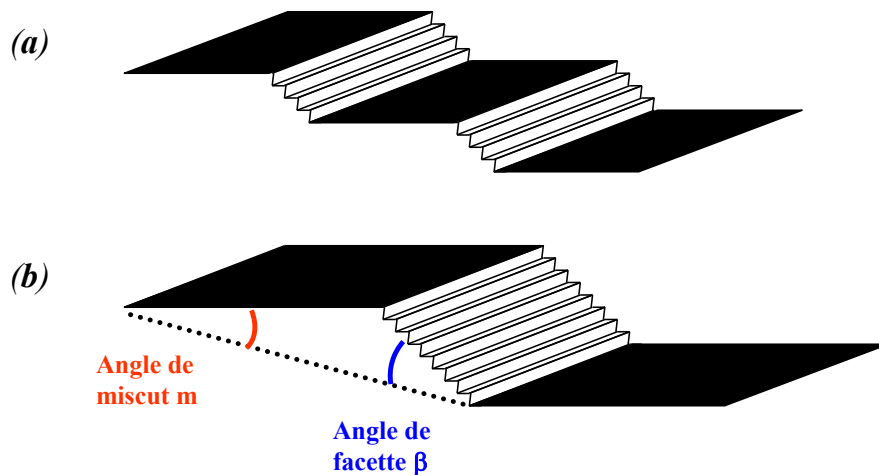


Figure 7 : schémas d'évolution de la largeur des facettes (a) avant et (b) après la coalescence.

L'augmentation de la largeur des facettes entraîne une augmentation du nombre des marches élémentaires se regroupant pour former la macromarche. Ce phénomène de coalescence des facettes est gouverné par la différence de potentiels chimiques entre les facettes adjacentes. Les changements de direction cristallographique des macromarches peuvent être suivis par la mesure de l'angle de facette, β (Cf. Figure 7b). Cet angle augmente pendant le phénomène de coalescence des facettes pour atteindre une valeur critique α_c . Au-delà de cet angle, les facettes ne peuvent plus coalescer et la stabilisation de la surface est assurée. Il a été montré que la périodicité des marches à l'équilibre dépend de l'angle de miscut ainsi que de l'angle des facettes, β [87].

D'après Mullins [88], le facetage de la surface commence par la nucléation d'une facette individuelle. En étudiant des surfaces vicinales de saphir taillées selon les plans (100) et (001)

avec des angles de miscut de 1 à 2°, et après un traitement thermique à 1400 °C pour différentes durées de 1, 2, 4, 6 et 12 h, Heffelfinger et al. [63,89,90] ont trouvé que le facettage passe par une série d'étapes distinctes qui commence par le regroupement de marches élémentaires de hauteur $c/6$. La coalescence de ces marches forme plusieurs facettes qui fusionnent pour recouvrir toute la surface. La figure 8 montre les principales étapes de réarrangement des marches d'une surface vicinale d'alumine α (001) après un traitement thermique sous air à 1400 °C.

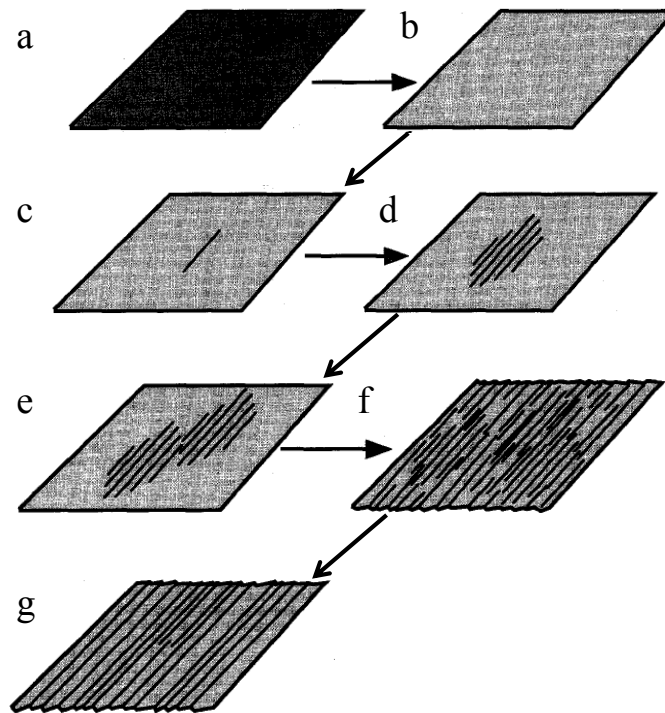


Figure 8 : réorganisation des marches à l'échelle de l'échantillon : (a) surface vicinale initiale, (b) lissage de la surface, (c) nucléation et croissance d'une facette, (d) formations de domaines de facettes, (e) interaction des facettes, (f) étape initiale du grossissement des facettes, (g) étape finale du grossissement des facettes [63].

La croissance de la facette individuelle (Figure 8c) donne naissance à une autre facette adjacente, due à la distorsion causée par la formation de la facette individuelle. Les interactions entre les facettes donnent naissance à un domaine de facettes sur la surface d'alumine (Figure 8d). Ces facettes vont grandir jusqu'à une taille définie par leurs forces répulsives. De part l'interaction entre facettes, la taille des facettes individuelles devient limitée par la formation de facettes de part et d'autre des facettes d'origine. Il peut y avoir une valeur critique de largeur de facette à laquelle une facette individuelle induit la formation des nouvelles facettes adjacentes. La coalescence du domaine de facette donne la morphologie finale de la surface.

II.2.3. Aspect thermodynamique de la croissance des marches

On sait que l'énergie $\gamma(\vec{n})$ (par unité de surface) d'une surface varie avec son orientation cristallographique. Pour une surface vicinale, $\gamma(\vec{n})$ est élevée et l'énergie correspondante à une aire S est donnée par le produit γS . Il se peut que l'on gagne de l'énergie en modifiant le profil de la surface pour qu'elle présente des facettes dont l'orientation correspond à des faibles valeurs de $\gamma(\vec{n})$ tout en gardant son orientation moyenne, même si dans cette transformation on augmente la surface totale. Ce résultat a été démontré dès les années 1950 par Herring [91] qui a proposé une construction géométrique relativement complexe en se basant sur la construction de Wulff [92] pour déterminer la forme d'équilibre du cristal. Cependant le calcul de $\gamma(\vec{n})$ pour une direction quelconque nécessite d'atteindre des mailles élémentaires de grande taille. Les progrès numériques récents permettent de calculer cette énergie avec plus de précision. Ce problème du facettage a été repris dans de nombreux travaux [93,94] sous forme plus algébrique en étudiant le comportement de l'énergie libre de facette. Le problème de la forme d'équilibre d'un cristal à température non nulle, notamment la transition rugueuse, a été beaucoup discuté car l'utilisation de modèles énergétiques simplifiés permet d'écrire des formulations analytiques [84,93,95]. Cette construction indique que les surfaces planes se décomposent en collines et vallées afin de réduire l'énergie de surface. Ainsi, la structure de la surface qui se développe à partir du processus de facettage dépend de l'orientation de la surface avant le facettage.

Considérons une surface vicinale formée d'une succession de terrasses d'orientation (h_0, k_0, l_0) séparées par des marches de hauteur monoatomique, dont le plan de marche a pour indices de Miller (h_1, k_1, l_1) . Au-dessus de la température de transition rugueuse (T_R), et dans le but de minimiser l'énergie de surface, les marches commencent à se regrouper pour former des terrasses et des facettes plus grandes (Figure 9). Ces facettes macroscopiques d'orientations (h_0, k_0, l_0) et (h_2, k_2, l_2) parallèles aux plans cristallographiques denses présentent des énergies de surface plus faibles que celle de la surface vicinale initiale.

La condition de stabilité vis à vis du facettage est simple : une aire S d'une surface vicinale d'orientation \vec{n} se transforme en facettes de normale \vec{n}_1 (aire S_1) et de normale \vec{n}_2 (aire S_2) si [23] :

$$\gamma(\vec{n})S > \gamma_1(\vec{n}_1)S_1 + \gamma_2(\vec{n}_2)S_2 \quad (2)$$

en désignant par γ , γ_1 et γ_2 les énergies de surface correspondantes, par unité de surface, de S , S_1 et S_2 .

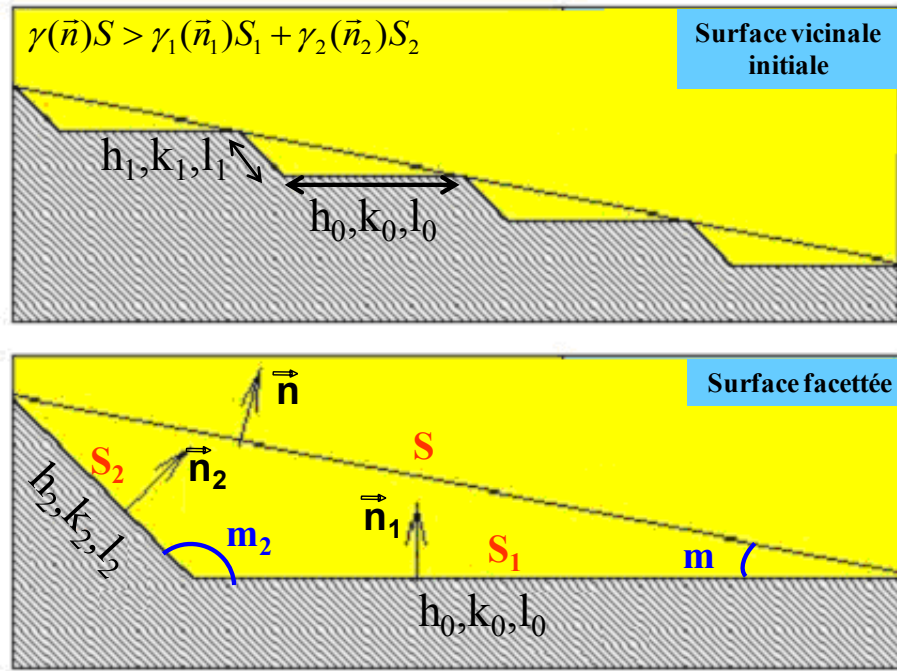


Figure 9 : schémas des différentes étapes du facettage d'une surface vicinale [23]

Il est donc possible de calculer l'énergie libre de surface faiblement désorientée d'un angle m en considérant ces surfaces comme étant composées de terrasses séparées par des marches élémentaires. Ainsi, l'énergie libre d'une surface peut être écrite sous la forme suivante :

$$F(\tan m) = \frac{\gamma}{\cos m} > \left(\frac{1 - \tan m}{\tan m_2}\right)\gamma_1 + \left(\frac{\tan m}{\tan m_2}\right)\left(\frac{\gamma_2}{\cos m_2}\right) \quad (3)$$

où m est l'angle entre S et S_2 et m_2 l'angle entre les deux facettes S_1 et S_2 .

Cette condition est équivalente à la construction de Herring [91] et a une interprétation géométrique simple : la surface S d'orientation \vec{n} est instable si son point représentatif dans

un diagramme $\frac{\gamma}{\cos m} = F(\tan m)$ est au-dessus de la droite joignant les points de coordonnées

$(0, \gamma_1)$ et $(\tan m_2, \frac{\gamma_2}{\cos m_2})$ et stable dans le cas contraire (voir [23,94] pour plus de détails).

II.3. Représentation microscopique et modèle de facettage

Suivant les modes de préparation (par clivage, fracture ou polissage), la structure des surfaces réelles peut varier. Dans le cas d'une surface cristalline d'orientation voisine d'un plan dense, la description microscopique d'une telle surface est basée sur le modèle TSK (Terrace-Step-Kink) introduit par E. E. Gruber et al. [96]. Selon ce modèle, la surface présente généralement différents types de défauts. Des approches, expérimentales et

théoriques, ont été développées pour expliquer les instabilités morphologiques des surfaces. Des techniques nouvelles de haute résolution, telles que le STM ont permis d'observer les éléments fondamentaux de la morphologie d'une surface comme les terrasses, les marches, les crans, les ad-atomes ... (Figure 10) et par suite, de montrer que le mécanisme de croissance de marches est directement lié aux mouvements de ces défauts.

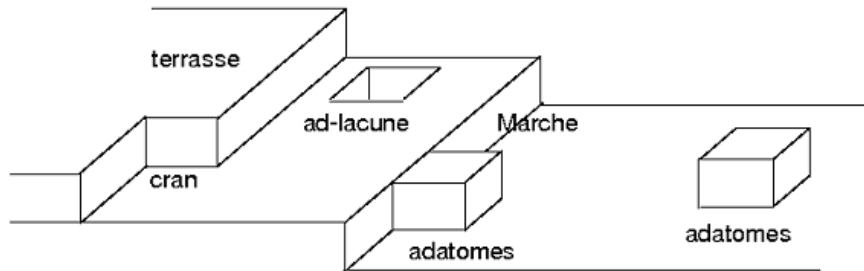


Figure 10 : défauts de surface selon le modèle TSK.

Historiquement, deux approches différentes ont été utilisées pour décrire l'évolution de la morphologie de la surface : la description quantique de Mullins et le modèle Burton, Cabrera et Frank (BCF) [94]. Nous allons les présenter ci-dessous.

II.3.1. Description de Mullins

Dans les années 1950, Mullins a proposé une approche pour étudier la cinétique de facettage [97]. L'intérêt de cette approche est la possibilité de définir l'énergie libre totale de la surface de telle manière que le potentiel chimique de la surface peut être dérivé comme une fonction analytique de la pente de la surface. L'énergie libre de surface F peut être écrite généralement comme l'intégrale de la tension de surface $\gamma(\vec{n})$:

$$F = \int_A \gamma(\vec{n}) dS \quad (4)$$

avec A représentant l'aire de la surface à marches.

Un attachement/détachement d'un atome sur la surface crée une variation de l'énergie de surface et par suite de ses dérivées. Le potentiel chimique est défini comme la moyenne du changement de l'énergie de surface pour enlever un atome d'une position (x, y) de la surface. Le potentiel chimique peut donc s'écrire comme suit :

$$\mu(x, y) = \Omega_v \frac{\partial F}{\partial z(x, y)} \quad (5)$$

avec Ω_v le volume occupé par un atome et F l'énergie libre de surface.

Mullins a introduit des équations différentielles décrivant la mobilité de la surface pour les différents modes de diffusion. Dans le cas d'une diffusion superficielle, il a considéré que la masse est conservée et la vitesse peut être écrite comme une équation différentielle dont la solution est une fonction d'amplitude $A(t) \sim \exp(-t/\tau)$ où t est le temps et $\tau = \tau(L)$ est une constante qui dépend de la période L .

Il a trouvé $\tau(L) \sim L^2$ dans le cas d'un mécanisme d'évaporation/condensation, $\tau(L) \sim L^4$ pour la diffusion superficielle et $\tau(L) \sim L^3$ dans le cas de la diffusion en volume [98].

En 1961, Mullins a expliqué le processus de croissance de marches en appliquant ces équations différentielles sur des surfaces périodiques. Il a remarqué que la largeur des facettes suit une loi de puissance, telle que la largeur de la facette est proportionnelle à t^x où t est le temps de croissance de la facette et x est l'exposant [99]. Selon le mécanisme de diffusion, x peut être égal à 1/4, 1/3 et 1/2 respectivement pour la diffusion de surface, de volume et pour le processus d'évaporation/condensation.

D'autres auteurs [100] ont trouvé que le processus de croissance d'une facette suit la même loi de puissance, mais avec une valeur de x égale à 0,23 pour le processus d'évaporation/condensation et 0,13 pour la diffusion de surface. D'autres théoriciens [101] ont prédit que la largeur des facettes suit une loi logarithmique en fonction du temps t . Ils suggèrent que la croissance des facettes est liée à la formation de nouvelles marches, qui agissent sur la cinétique de croissance des facettes.

II.3.2. Modèle de Burton Carbera et Frank (BCF)

Le modèle quantique proposé par Mullins n'est applicable que pour des températures supérieures à la température de transition rugueuse (T_R). Il y a eu plusieurs essais pour appliquer cette approche en dessous de T_R mais la première difficulté est liée au fait que l'on ne connaît pas la forme analytique de l'énergie libre de surface et que le potentiel chimique donné par l'équation (3) n'est pas bien défini en dessous de T_R . Une autre approche a donc été développée pour décrire l'évolution de la morphologie de la surface en se basant sur le mouvement des atomes à la surface. C'est le modèle de croissance par avancée de marches (« step flow ou step motion») proposé par Burton et al. [102] et connu sous le nom du modèle BCF pour Burton, Carbera et Frank. Dans cette approche, la morphologie de surface est décrite par le mouvement des marches après une adsorption ou désorption des atomes.

On s'est longtemps demandé si l'ad-atome était instantanément adsorbé dans le site d'adsorption le plus proche de son point d'impact sur la surface ou si son énergie cinétique était dissipée en partie par une migration sur la surface. Sous l'effet de la température, les ad-atomes peuvent diffuser ce qui leur permet, d'une part, de trouver le site d'adsorption le plus stable et en particulier de s'attacher aux marches et, d'autre part, de se lier à d'autres ad-atomes. Les ad-atomes de la surface migrent vers les marches adjacentes et ont une probabilité K_+ de s'attacher à la marche qui borde la terrasse en haut et K_- de s'attacher à la marche vers le bas (Figure 11).

Le modèle BCF a expliqué l'instabilité des marches en termes d'avancement des bords de marches via le mécanisme de transport des atomes à destination et en provenance des terrasses adjacentes. Dans ce cas, tous les atomes s'attacheront à une marche adjacente avec la même probabilité et la vitesse d'avancée des marches dépendra de la largeur des terrasses adjacentes. Selon ce modèle, les positions des terrasses sont annotées X_i (en positions atomiques) et par conséquent, la largeur de la terrasse n en nombre d'atomes est simplement donnée par la différence : $W_n = X_{n+1} - X_n$ (Figure 11).

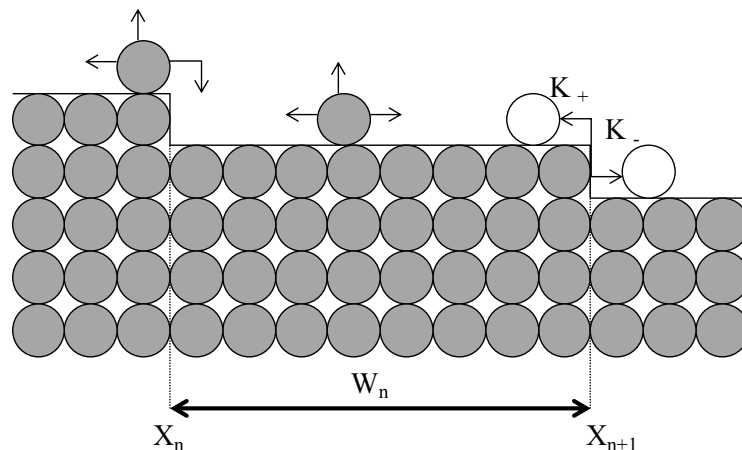


Figure 11: illustration des différents paramètres dans le modèle BCF [94]

En réalité, il faut tenir compte d'une barrière énergétique plus importante en bord de marche, qui augmente la barrière de diffusion vue par un ad-atome lors de la descente d'une marche monoatomique (Figure 12). C'est l'effet Schwoebel [103]. Cette notion a été initialement introduite dans le contexte de mouvement de marches comme étant une barrière additionnelle dans la diffusion des atomes pour passer d'une terrasse à une autre en franchissant une marche. Le potentiel vu par un ad-atome au niveau de la marche n'est pas symétrique, et par suite, la probabilité pour un atome venant de la terrasse supérieure de s'attacher au bord inférieur de la marche est plus faible que celle d'un atome venant de la terrasse inférieure.

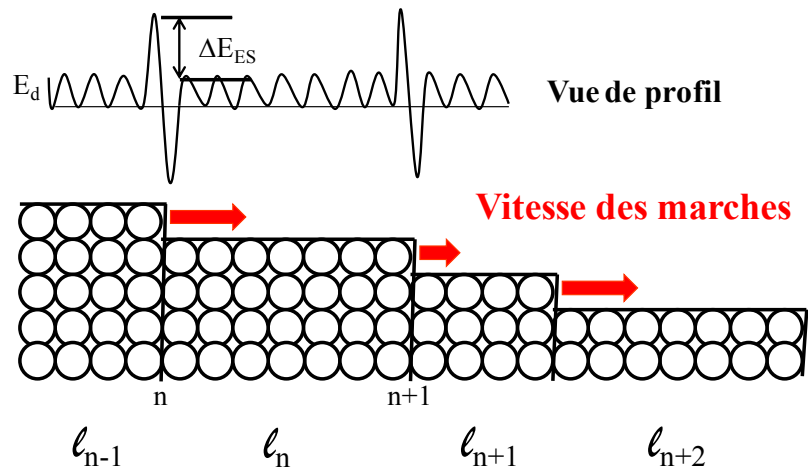


Figure 12 : potentiel d'un ad-atome sur une surface vicinale et mécanisme d'échange d'ad-atomes. E_d : barrière de diffusion sur la terrasse, ΔE_{ES} : barrière Ehrlich-Schwöbel [104].

Cette variation de probabilité due à l'effet Schwoebel peut agir sur l'évolution de la largeur des terrasses sur la surface [105]. Supposons qu'à un moment donné, la marche $n+1$ a subi un déplacement de façon à augmenter la largeur de la terrasse en arrière ℓ_n , et par suite, la terrasse ℓ_{n+1} en face de la marche $n+1$ se rétrécit. La vitesse de la marche n dominée par le transfert des atomes vers la large terrasse ℓ_{n-1} est plus grande que celle de la marche $n+1$, dominée par le transfert des atomes vers la grande terrasse ℓ_n en amont. La terrasse la plus large ℓ_n va devenir encore plus large alors que la terrasse ℓ_{n+1} va se rétrécir. Finalement, la marche n fusionne avec la marche $n+1$ pour former une marche double. C'est la première étape de la formation de la mise en paquet de marches.

Ce phénomène de mise en paquet de marches peut être activé lors d'un traitement thermique [106] ou lors de la croissance des couches [107]. Ainsi, la présence d'adsorbats sur des surfaces présentant des marches élémentaires séparées par de larges terrasses modifie ces surfaces et augmente la hauteur de marche par la formation de facettes [108]. L'effet des adsorbats a été observé aussi bien sur les métaux que sur les semi-conducteurs et les oxydes. La présence d'oxygène sur une surface d'Al(110) conduit au facettage de cette surface qui se compose en deux facettes (331) et (111). Par contre, Latyshev et al. [109] ont observé en cours de sublimation que la présence d'impuretés retarde localement l'avancée d'une marche. De même, en croissance, l'incorporation d'impuretés en bord de marches freine l'avancée de cette marche [110].

L'avancement des marches est assuré grâce aux différents mécanismes d'adsorption ou de désorption des atomes sur la surface. Mullins a considéré [88], comme on l'a vu dans le

paragraphe précédent, que l'évolution de la largeur des facettes est liée aux modes de transport de la matière qui peuvent contribuer au mouvement des marches. Plusieurs auteurs ont étudié les différentes situations de transport des atomes possibles sur une surface vicinale [111,112,113]. La figure 13 illustre ces mécanismes. Une explication plus détaillée de ces mécanismes est disponible dans la revue de Jeong et Williams [94].

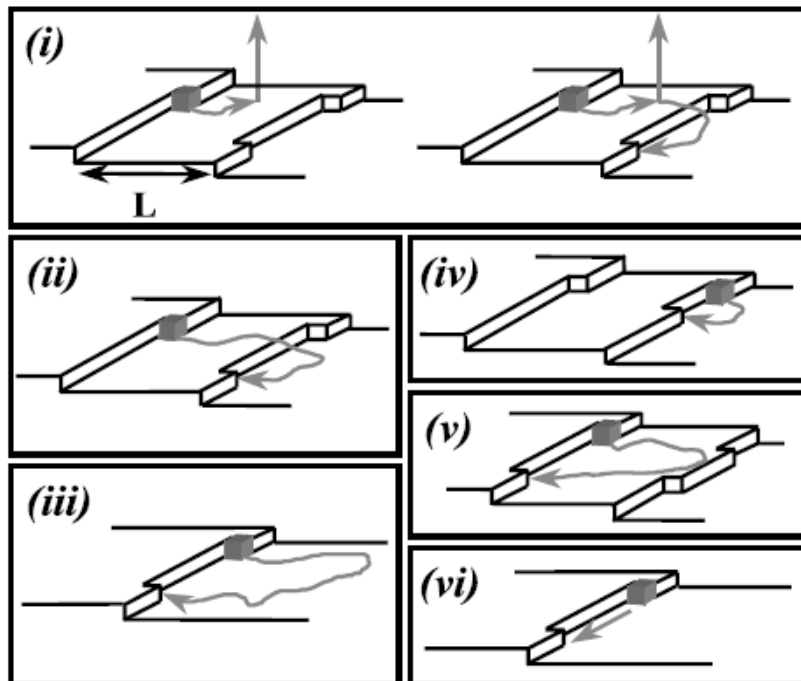


Figure 13 : différentes situations de transport de la matière au bord de marches [114].

- i. *Equilibre avec la phase gazeuse* : les atomes du bord des marches se dirigent vers les terrasses et s'échangent avec la phase gazeuse.
- ii. *Echange rapide des atomes entre les bords de marches* : la diffusion des terrasses est très rapide et les atomes échangés viennent des bords de marches voisines.
- iii. *Emission du bord de marche, diffusion rapide sur une même terrasse* : cette situation a été étudiée par Bartelt et al. [115] et Giesen et al. [116] qui ont considéré que les atomes diffusés viennent de crans du bord des marches. La cinétique d'attachement/détachement des atomes d'un bord de marches vers les terrasses est lente par rapport à la diffusion des atomes sur les terrasses. Les atomes émis à partir d'un bord sont capturés, après une petite diffusion sur la terrasse, par le même bord de marche mais sur un autre site.
- iv. *Emission du bord de marche, diffusion lente sur une même terrasse* : la densité d'atomes sur les terrasses près des bords de marche diffère de la densité à l'équilibre sur les sites de terrasse éloignés de marches.

- v. *Echange rapide des atomes entre deux sites d'un même bord de marche en présence d'une large barrière Ehrlich-Schwoebel en bord de marche* : les hypothèses de base sont les mêmes que le cas (ii), sauf que le bord de marche lui-même est le réservoir d'atomes. L'attachement des atomes au bord de la marche est interdit à cause d'une barrière d'Ehrlich-Schwoebel très grande; les atomes qui s'approchent du bord de marche à partir de la terrasse supérieure rebondissent.
- vi. *Saut des atomes le long du bord de marches* : encore une fois, le bord de marche joue aussi le rôle de réservoir d'atomes mais l'échange des atomes avec la terrasse est interdit.

Ces mécanismes ont été illustrés par de nombreux résultats expérimentaux obtenus sur des surfaces vicinales de métaux : Cu(001) [117,118,116], Cu(111) [119], Ag(111) [120], Au(110) [121], Pb(111) [122] et Pt(111) [123]. Très peu de données expérimentales sur des surfaces vicinales d'oxyde existent. On peut néanmoins citer les résultats obtenus sur les surfaces vicinales d'alumine [124,125].

III. Evolution des surfaces vicinales d'alumine lors de traitements thermiques

Différents paramètres tels que l'angle de miscut, la température, la durée et l'atmosphère du traitement thermique peuvent agir sur la morphologie des surfaces vicinales. Nous présenterons dans les paragraphes qui suivent une revue bibliographique de l'effet de ces paramètres sur la morphologie des surfaces vicinales d'alumine α (001).

III.1. Influence de l'angle de miscut

La surface, résultant de la découpe d'un monocristal selon un plan légèrement désorienté par rapport à un plan cristallographique dense, présente des marches élémentaires séparées par des terrasses parallèles aux plans cristallographiques denses. Si la surface obtenue après la découpe est périodique, il est donc possible de relier géométriquement l'angle de miscut m à la largeur des terrasses L par :

$$L = \frac{h}{\tan m} \quad (6)$$

Rappelons que la surface obtenue après la découpe d'un monocristal n'est pas périodique quel que soit l'angle de miscut. Cependant, pour des surfaces de faible angle de miscut (inférieur à 1°), la surface résultante présente une forme d'escaliers avec des larges terrasses L séparées

par des marches de hauteur h correspondant à la périodicité du cristal (Figure 14a). Plus l'angle de miscut est élevé, plus les terrasses sont a priori petites et plus la hauteur de marches est petite. Par contre, la découpe du monocristal avec un angle de miscut très élevé (supérieur à 5°) diminue la largeur des terrasses mais augmente la hauteur des marches qui les séparent. Dans le cas de l'alumine α , il a été montré que la hauteur minimale de marche correspond à la distance $c/6$ qui sépare deux plans d'oxygène consécutifs. La découpe du monocristal crée des marches avec des hauteurs n fois $c/6$. Cependant, l'augmentation de l'angle de miscut entraîne une augmentation de la hauteur de marches. Cette augmentation de hauteur entraîne une augmentation des forces d'interaction répulsives à courte distance entre les marches [94,126,127] et par suite une augmentation de la vitesse de mise en paquet de marches [126,128,129]. Pour les angles de miscut plus grands, la surface présente, des terrasses de faibles indices de Miller et moins larges que celles des surfaces ayant des angles de miscut faibles mais séparées par des marches beaucoup plus nombreuses avec n plus grand (Figure 14b).

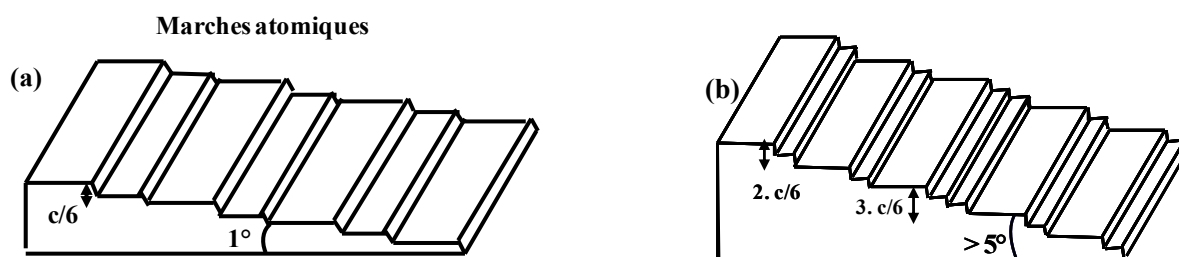


Figure 14 : schéma de surfaces vicinales d'angle de miscut (a) $< 2^\circ$ et (b) entre 5 et 10° .

L'influence de l'angle de miscut sur l'évolution des marches d'une surface vicinale d'alumine α (001) a été discuté par L. Pham Van et al. [85]. Ces auteurs ont trouvé que pour des surfaces vicinales d'angles de miscut différents, mais toujours relativement faibles ($0,5^\circ$; $0,8^\circ$ à $1,2^\circ$ et 4°) et traitées thermiquement sous air pendant 1 h à 1500°C , la vitesse de coalescence de marches diminue avec l'angle de miscut. Plus l'angle de miscut est élevé et plus la vitesse de coalescence de marche est faible (Figure 15).

La surface d'angle de miscut de $0,5^\circ$ (Figure 15a) montre des terrasses de 500 nm de large séparées par des macromarches de 1,2 nm de hauteur. Une augmentation de l'angle de miscut de $0,8^\circ$ à $1,2^\circ$ (Figure 15b) diminue la largeur des terrasses qui deviennent beaucoup moins larges pour une surface d'angle de miscut de 4° (Figure 15c).

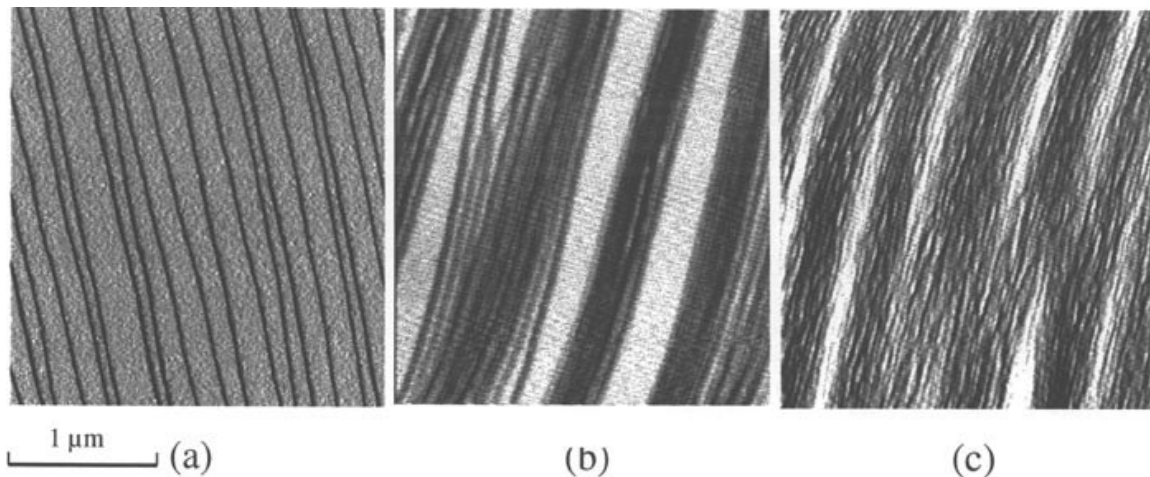


Figure 15 : images AFM de surfaces vicinales d'alumine α (001) possédant différents angles de miscut après un traitement thermique sous air de 1 h à 1500 °C (a) 0,5°, (b) 0,8 à 1,2° et (c) 4° [85]

D'autre part, la figure 16 montre l'évolution de la morphologie de surfaces vicinales d'alumine α (001) d'angle de miscut de 0,06° et 0,4° traitées sous air pendant 1 h à 1400 °C. La mesure de la hauteur de marches, réalisée à partir de ces images AFM, montre que la surface vicinale d'angle de miscut de 0,06° présente des marches de hauteur moyenne de 2,2 nm. Ces marches atteignent une hauteur plus grande de 3,2 nm pour la surface d'angle de miscut de 0,4°.

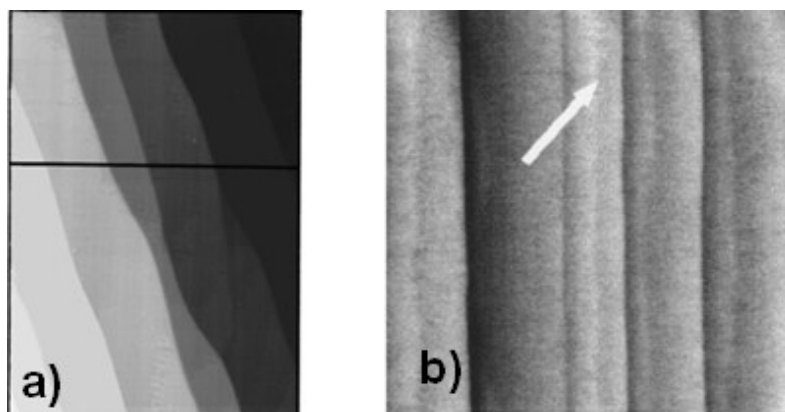


Figure 16 : images AFM de surfaces vicinales d'alumine (001) présentant deux angles de miscut différents traitées sous air pendant 1h à 1400 °C (a) image AFM ($3 \times 3 \mu\text{m}^2$) pour l'angle de miscut de 0,06°, (b) image AFM ($1,2 \times 1,2 \mu\text{m}^2$) pour l'angle de miscut de 0,4°
La flèche sur la figure (b) indique une zone de coalescence de marches [62].

Nous avons vu dans cette partie l'influence de l'angle de miscut sur la taille et la morphologie des marches. En effet, la taille des marches est directement liée à l'angle de miscut : une augmentation de cet angle entraîne une diminution de la largeur des terrasses, quel que soit le traitement thermique.

III.2. Influence de la température

Plusieurs effets de la température peuvent être relevés, ils concernent des effets de vibrations ou de diffusion. Les effets de vibrations de surface montrent qu'une surface n'a pas la même énergie de surface $\gamma(\bar{n})$ selon la température. De plus, l'augmentation de la température induit une plus grande diffusion surfacique et volumique des atomes et L. Pham Van et al. [20] ont constaté que les mécanismes de croissance des marches pour un traitement thermique à 1250 °C et 1500 °C sont différents : à 1250 °C, la croissance des marches a lieu selon des phénomènes de diffusion surfacique [130]; alors que pour un traitement thermique à température supérieure le phénomène d'évaporation-condensation est prépondérant.

De plus, il a été observé que les marches élémentaires se regroupent tout d'abord par paire. Quelques études détaillées ci-dessous (Yoshimoto et al. [62], Pham Van et al. [20]) se sont concentrées sur l'étude de l'évolution de la hauteur des marches.

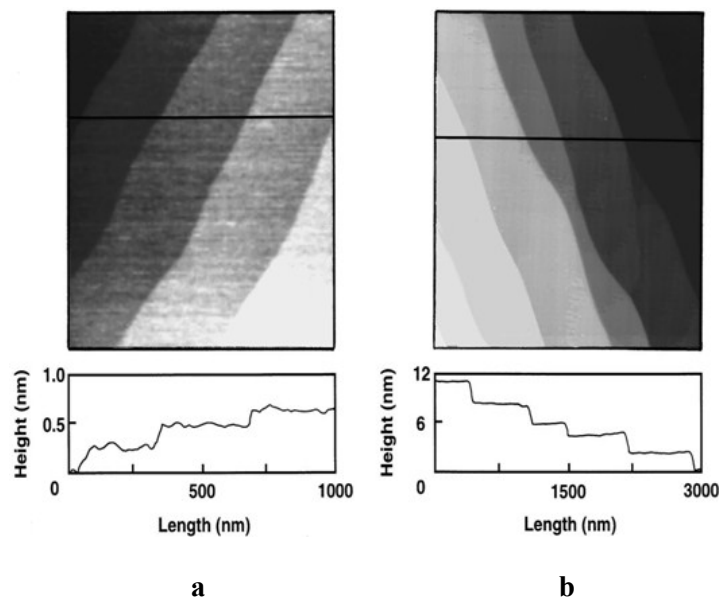


Figure 17 : images AFM de surfaces vicinales d'alumine d'angle de miscut de $0,06^\circ$ avec les profils correspondants : (a) après un traitement thermique sous air de 1 h à 1000 °C ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$), (c) après un traitement thermique sous air de 1 h à 1400°C ($3 \times 3 \mu\text{m}^2$) [62]

Théoriquement parlant et d'après l'équation 6, une surface vicinale brute d'angle de miscut $0,06^\circ$ est supposée périodique après la découpe et devrait présenter des terrasses de 206 nm de largeur séparées par des marches de hauteur moyenne de 0,216 nm. La surface traitée à 1000 °C présente des marches élémentaires de hauteur $c/6 = 0,22$ nm avec des terrasses un peu plus large (250 nm) (Figure 17a). A 1400 °C, la surface présente des marches de hauteur moyenne de 2,2 nm, correspondant à $n=10$ fois la hauteur des marches élémentaires

(Figure 17c). Une augmentation de la température entraîne donc une augmentation de la hauteur de marches.

Afin de quantifier cette augmentation, Pham Van et al. [20] a mesuré la hauteur des marches en fonction de la température du traitement thermique (Figures 18 et 19).

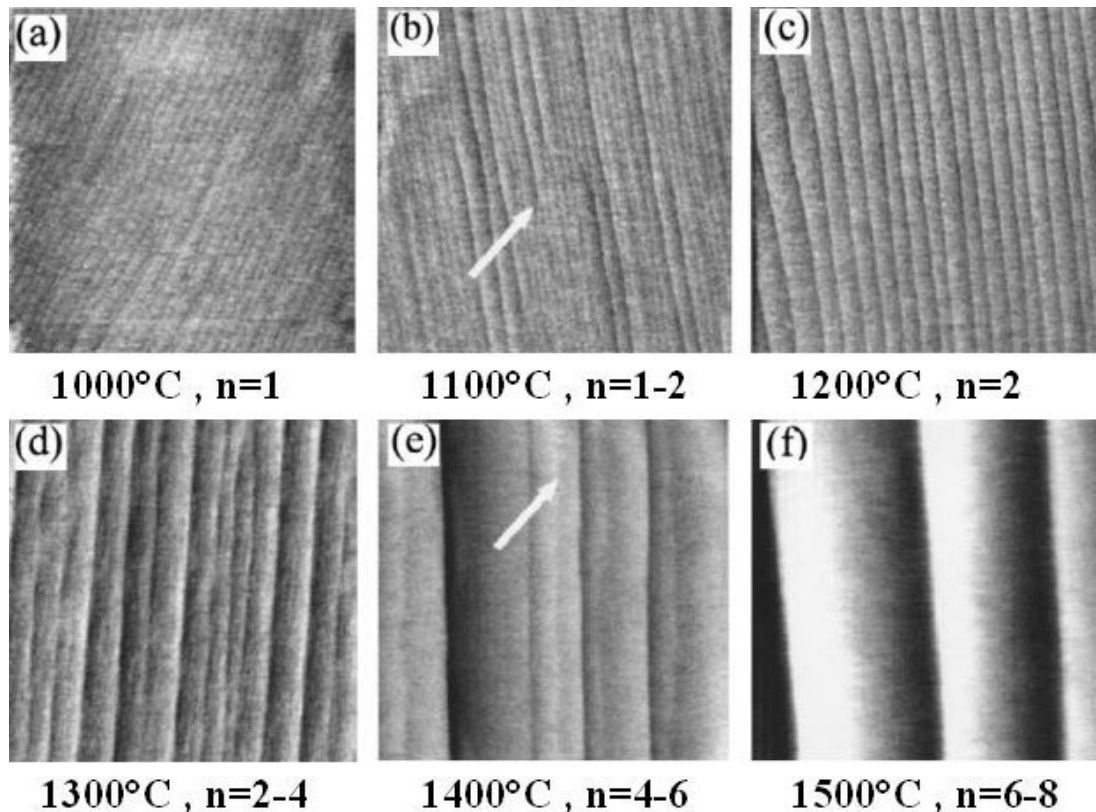


Figure 18 : images AFM ($1,2 \times 1,2 \mu\text{m}^2$) de surface d'alumine α (001) d'angle de miscut de $0,4^\circ$ traitée sous air pendant 1 h aux températures indiquées [20]. Le nombre n indique le nombre de marches élémentaires qui séparent les terrasses.

Un traitement thermique à 1100 °C induit la coalescence de quelques marches élémentaires par le phénomène de fermeture éclair pour former des marches de hauteur double de 0,4 nm [20] (La flèche sur la figure 18b indique une zone de coalescence de marches). Ce processus est visiblement favorisé à haute température. En effet, la plupart des marches élémentaires se combine et forme des marches de hauteur double. A 1300 °C, la hauteur des marches varie de 0,4 à 0,88 nm. Après un traitement thermique à 1500 °C, la hauteur de marches est comprise entre 1,32 et 1,76 nm. A 1300 °C et 1400 °C, on peut également observer des marches élémentaires et des marches de hauteur multiple de $c/6$ (indiquées par une flèche sur la figure 18b et 18e). Pour chaque température, la distribution de la hauteur de marches a été reportée à la figure 19. Ces histogrammes montrent que la diffusion des marches élémentaires est très faible à 1000 °C (grand pourcentage de marches de hauteur $c/6$). Le traitement thermique à

1100 °C induit la coalescence de quelques marches élémentaires ce qui se traduit par l'augmentation en pourcentage de marches de hauteur $2*c/6$. A 1200 °C, la plupart des marches élémentaires se regroupent. L'histogramme correspondant montre la disparition des marches de hauteur $c/6$ et l'augmentation de celles de hauteur $2*c/6$.

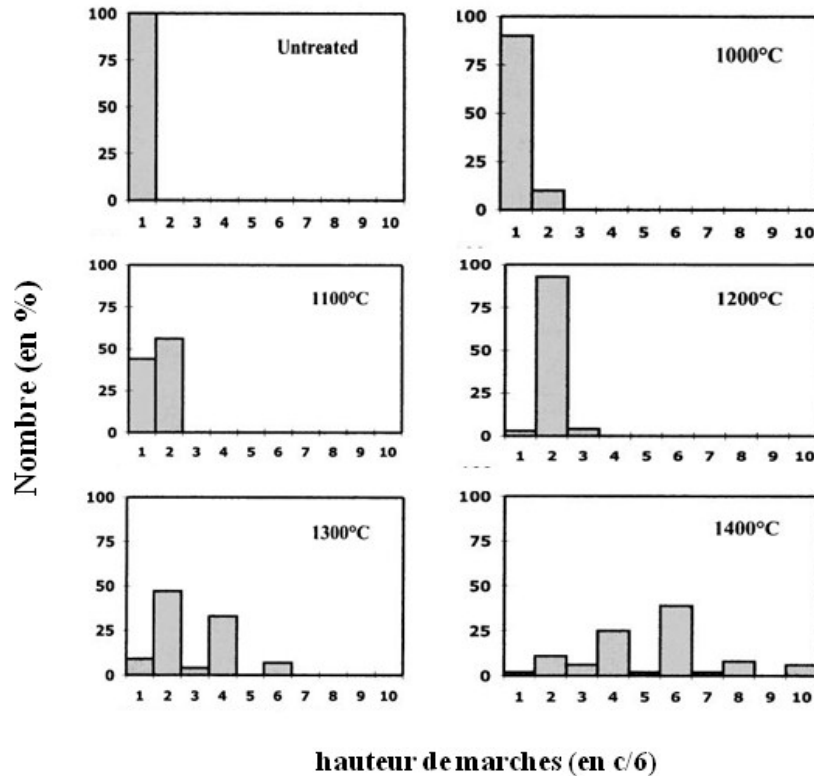


Figure 19 : *histogramme du nombre de marches de multiple hauteur de $c/6$ pour chaque température. ($n=1,2,\dots, 10$) [20].*

De plus, le traitement thermique à des températures comprises entre 1300 °C et 1400 °C induit l'augmentation du pourcentage de marches de hauteur multiple de $c/6$. On peut trouver des marches de hauteur $4*c/6$, $6*c/6$ et même $8*c/6$.

L'augmentation de la température lors d'un traitement thermique implique une augmentation de la hauteur de marches. Celles-ci se regroupent de façon non aléatoire puisqu'il a été montré qu'elles se regroupent par paire. Cette préférence de croissance par paire serait due à une plus forte interaction entre les atomes d'oxygène des couches successives, qu'une interaction entre les atomes d'aluminium des différentes couches.

III.3. Influence de la durée du traitement thermique

Si l'angle de miscut et la température de traitement thermique jouent un rôle important sur la taille, la hauteur, la période et la morphologie des marches, nous pouvons évidemment penser

que la durée du traitement thermique aura également une grande influence sur l'évolution des marches des surfaces vicinales. Une étude en fonction de la durée du traitement thermique permet de pouvoir étudier la croissance des marches aux premiers instants et de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu.

La figure 20 montre l'évolution de la période de marches et de la densité de nœuds d'une surface vicinale d'alumine α (001) d'angle de miscut de 1 à 2° traitée thermiquement à 1400 °C en fonction de la durée de traitement thermique [63].

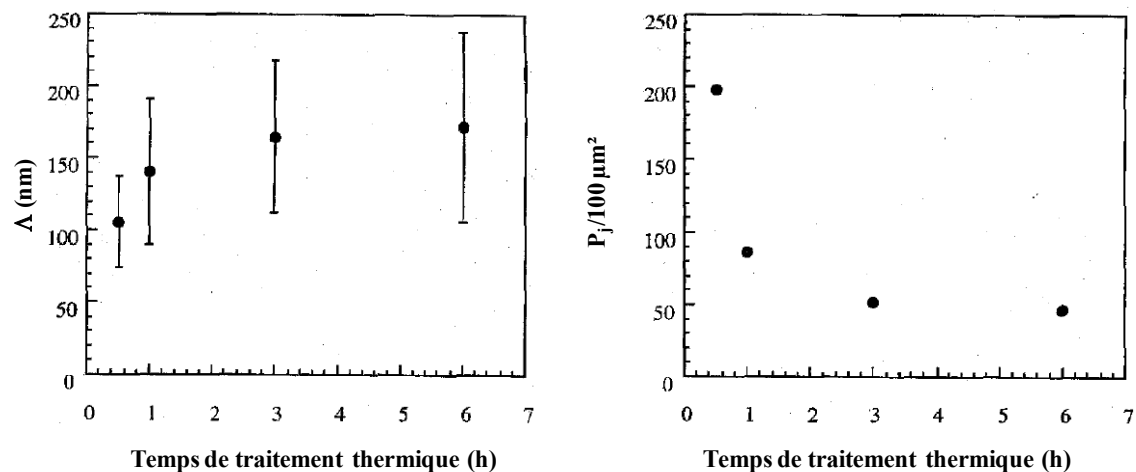


Figure 20 : évolution de (a) la période des marches et de (b) la densité des nœuds d'une surface vicinale d'alumine α (001) d'angle de miscut de 1 à 2° après un traitement thermique à 1400°C pour des durées allant de 30 min à 6 h.[63].

Il apparaît que la période des marches augmente rapidement après de faibles durées de traitement thermique pour atteindre une valeur constante de 160 nm après 6 h de traitement thermique (Figure 20a). Si l'on mesure Λ , la distance entre deux facettes adjacentes, en fonction de la durée du traitement thermique, on s'aperçoit que celle-ci suit la même loi de puissance de type t^x décrite précédemment (Cf. § II.3.1). Nous avons récemment montré que dans le cas de surfaces vicinales d'alumine (001) à forts angles de miscut, 10°, traitées à 1250 °C pour des durées comprises entre 30 min et 32h, la période suit également une loi en puissance [130]. Nous détaillerons cet aspect dans le chapitre 3.

La figure 20b montre que le nombre de nœuds (jonction entre 2 facettes) diminue rapidement avec la durée de traitement thermique pour arriver à une valeur constante après 6 h de traitement thermique où la surface présente une période maximale. Le nombre de nœuds est également une donnée importante dans le mécanisme de coalescence des facettes. La période des marches peut augmenter grâce au mouvement et à l'élimination des nœuds. Une

diminution de la densité des nœuds est associée à une augmentation de la période des marches.

III.4. Influence de la nature de l'atmosphère de traitement thermique

Comme nous l'avons déjà indiqué précédemment (Cf. § III.3.1), plusieurs modes de transport de matière contribuent à l'évolution d'une surface vicinale pendant le traitement thermique : la diffusion en surface, le transport par évaporation/condensation et la diffusion en volume. Ces modes de transport de la matière dépendent de différents paramètres externes tels que la température, la durée et l'atmosphère de traitement thermique. Pour des températures intermédiaires, la diffusion en surface est généralement le processus dominant. Le transport par la vapeur devient important aux températures élevées et sur des grandes échelles de longueur. Dans ce contexte, seule la nature de l'atmosphère du traitement thermique peut modifier le mode de diffusion. En effet, la réponse d'une surface d'oxyde dépend fortement de la nature de l'atmosphère de traitement thermique (oxydante ou réductrice). Lorsqu'un solide est traité thermiquement dans une atmosphère contenant l'un de ses constituants (par exemple un oxyde sous oxygène), il devient sur-stœchiométrique pour ce constituant. Inversement un oxyde traité thermiquement sous vide devient sous-stœchiométrique en oxygène. La diffusion atomique par les surfaces d'oxyde est gérée par la mobilité des atomes d'oxygène sur la surface. Un traitement thermique à haute température et sous atmosphère inerte nous permet d'éliminer ou d'affaiblir le facteur de transport de la matière par voie gazeuse (évaporation/condensation), ainsi un traitement thermique sous oxygène peut augmenter la mobilité des atomes d'oxygène de la surface et par suite accélérer le phénomène de diffusion de la matière.

L. Pham Van et al. ont étudié l'influence de l'atmosphère du traitement thermique sur la morphologie des surfaces vicinales d'alumine α . Ils ont montré que la tendance des marches élémentaires à se regrouper en paires pour former des marches de hauteur $2n \cdot c/6$ (Figure 21a) n'est pas la même après un traitement sous très faible pression d'oxygène (10^{-4} mbar) [21]. La mesure de la hauteur des marches dans ce cas montre que les marches préfèrent se regrouper en $(3n \pm 0,5) \cdot c/6$ (Figure 21b). Le passage de $2n$ (marche double) à $3n$ indique une augmentation des plans atomiques impliqués dans le phénomène de relaxation de la surface d'alumine et qui dépend de la composition chimique de la surface. Ceci est dû à la diminution

du taux d'O₂ avec la température. En effet, la surface vicinale d'alumine sous vide se termine par un plan d'aluminium, tandis qu'elle se termine par un plan d'oxygène à l'air [21].

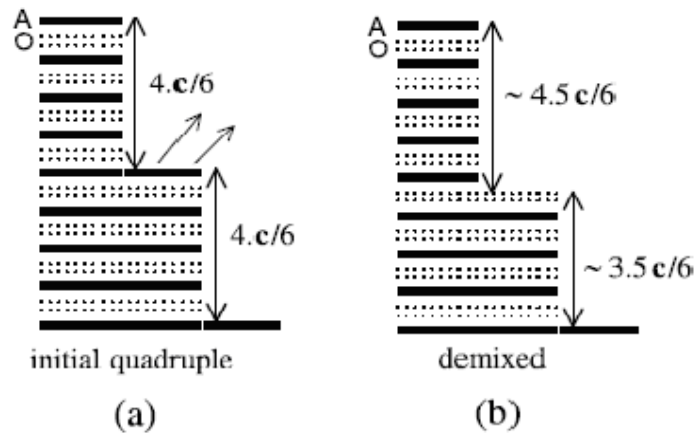


Figure 21 : (a) modèle d'une surface après un traitement thermique sous air avec une hauteur de $4 \cdot c/6$, (b) schéma de la formation des marches de hauteur de $3,5$ et $4,5 \cdot c/6$. La flèche indique la disparition des atomes d'oxygène après un traitement thermique à 10^{-4} mbar [21].

De plus, L. Pham Van et al. ont remarqué que la surface traitée à 10^{-4} mbar pendant 20 minutes à 1400 °C ne possède pas la même reconstruction sur toute la surface. Deux reconstructions ont été trouvées sur une telle surface : les reconstructions $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ et $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R9^\circ$ ce qui donnent nécessairement deux morphologies de marches différentes. Les images AFM de ces deux reconstructions sont présentées à la figure 22.

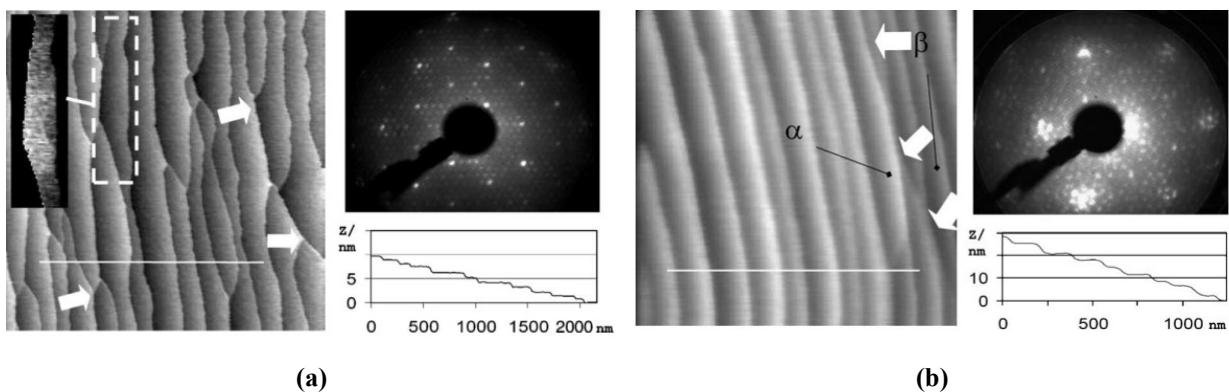


Figure 22 : images AFM avec les clichés LEED correspondants de la surface vicinale d'alumine α (001) traitée à 1400 °C sous UHV, (a) image AFM ($3,3 \times 3,3 \mu\text{m}^2$) de la surface de reconstruction $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ et (b) image AFM ($1,7 \times 1,7 \mu\text{m}^2$) de la surface de reconstruction $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R9^\circ$ [21].

Pour une reconstruction $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$, la surface présente des marches de $1,21$ nm, ainsi qu'un grand nombre de nœuds qui bloquent la diffusion de ces marches (profil de la figure

22a). Par contre, la reconstruction $(\sqrt{31}\times\sqrt{31})R9^\circ$ donne des marches plus régulières de hauteur de 2,112 nm (profil de la figure 22b). L. Pham Van a montré que cette variation de morphologie de surface est due aux différents phénomènes de relaxation de la surface d'alumine et à différentes forces répulsives probablement engendrées par différentes terminaisons de la surface.

L'influence de l'atmosphère de traitement thermique a été également étudiée par J. Wang [59] sur des surfaces vicinales d'alumine α (001) d'angle de miscut de $0,5^\circ$. La figure 23(a) présente une image AFM de la surface exposée durant 20 minutes au bombardement ionique d'argon (1 KV) suivie d'un traitement thermique de 6 h à 1000°C sous ultra-vide. La surface montre une forte rugosité avec une morphologie présentant des motifs qui ont l'air de se répéter. Cependant, un traitement thermique à 10^{-4} mbar d' O_2 pendant 2 h à 1100°C conduit à la formation de terrasses avec un grand nombre de crans et d'îlots d'atomes de 0,2 nm de hauteur (Figure 23b). Une longue durée de traitement thermique de 6 h donne des terrasses de 30 à 50 nm de large séparées par des marches de 0,2 nm de hauteur (Figure 23c).

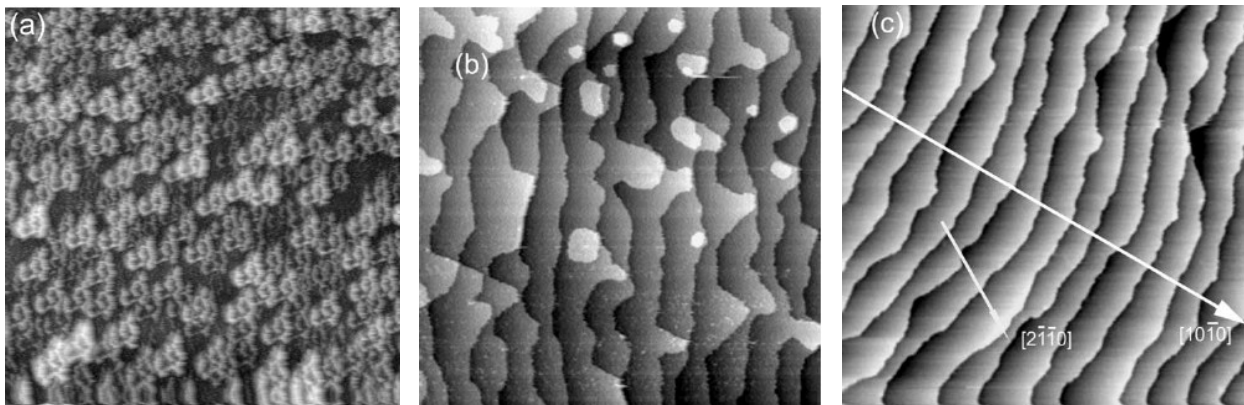


Figure 23 : images AFM ($500 \times 500 \text{ nm}^2$) de la surface vicinale d'alumine α (001) après : (a) un bombardement ionique d'Ar suivi par un traitement thermique de 6 h à 1000°C sous UHV, (b) après 2h de traitement thermique sous 10^{-4} mbar d' O_2 à 1100°C et (c) après 4h de traitement thermique sous 10^{-4} mbar d' O_2 à 1100°C [59].

L'étude par LEED de la surface traitée à 10^{-4} mbar d' O_2 pendant 6 h à 1100°C montre qu'elle présente une reconstruction de $(\sqrt{31}\times\sqrt{31})R9^\circ$.

Comme nous venons de le voir, la nature de l'atmosphère de traitement thermique joue un rôle prépondérant dans l'évolution de la morphologie des surfaces vicinales. Dans le cas d'oxyde, il apparaît évident qu'une atmosphère sur- ou sous-saturée en oxygène conduit à des reconstructions de surface et des morphologies de marches différentes. Dès lors, la hauteur des marches sous air, multiple pair de $c/6$, sera plutôt égale à

($3n \pm 0,5$)*c/6 lors d'un traitement thermique sous très faible pression d'oxygène (10^{-4} mbar).

IV. Conclusion

Les surfaces vicinales d'oxyde, comme les surfaces vicinales de métaux ou de semi-conducteurs, présentent des instabilités morphologiques au-dessus de leur température de transition rugueuse (T_R). Différents modèles théoriques ont été développés pour décrire ces instabilités morphologiques. Le caractère isolant de la plupart des surfaces d'oxyde empêche l'utilisation de la microscopie à effet tunnel. Ce manque de résultats expérimentaux, sans observation à haute résolution de la surface d'oxyde, ne permet pas d'affiner les modèles théoriques qui décrivent correctement les mouvements des atomes sur une telle surface.

L'étude de l'évolution des marches sur les surfaces vicinales d'alumine α montre que le phénomène de croissance des marches dépend essentiellement des conditions de traitement thermique (température, durée et atmosphère du traitement thermique).

- L'angle de miscut détermine la largeur des terrasses après traitement thermique : plus l'angle de miscut est petit, plus les terrasses sont grandes. *Il est important de noter que tous les travaux réalisés jusqu'à présents sur les surfaces vicinales d'alumine α ont mis en œuvre des angles de miscut inférieurs à 5° .*
- Une augmentation de la température entraîne une augmentation de la hauteur des marches, celle-ci variant sous différentes atmosphères.
- Dans le cas de surfaces vicinales d'oxyde, il apparaît évident que la mobilité des atomes d'oxygène sur la surface est un facteur prépondérant dans le mécanisme de croissance des marches.

Nous utiliserons au cours de ce travail des substrats d'alumine α taillés de 1 à 10° par rapport aux plans (001) du saphir. Ces substrats seront traités thermiquement sous différentes conditions. L'évolution de la morphologie des marches sera suivie par microscopie à force atomique (AFM) et diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante (GISAXS). La description de ces techniques de caractérisation est donnée au chapitre 2.

V. Références

- ¹ F. Leroy, *Diffusion centrale des rayons X en incidence rasante appliquée à l'étude in-situ de la croissance de nanostructures : vers la croissance auto-organisée*, Thèse, Grenoble (2004).
- ² S. Rousset, B. Croset, V. Repain, Y. Girard, G. Prévot, V. Repain, S. Rohart, *Self-organized epitaxial growth on spontaneously nano-patterned templates*, C.R. Physique 6 (2005) 33.
- ³ C. Teichert, *Self-organized semiconductor surfaces as templates for nanostructured magnetic thin films*, Appl. Phys. A 76 (2003) 653.
- ⁴ P.L. Chen, C.T. Kuo, T.G. Tsai, B.W. Wu, C.C. Hsu, F.M. Pan, *Self-organized titanium oxide nanodot arrays by electrochemical anodization*, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 2796.
- ⁵ V. Repain, J.M. Berroir, S. Rousset, J. Lecoœur, *Growth of self-organized cobalt nanostructures on Au(111) vicinal surfaces*, Surf. Sci. 447 (2000) L152.
- ⁶ H. Lichtenberger, M. Mühlberger, F. Schäffler, *Ordering of Si_{0.55}Ge_{0.45} islands on vicinal Si(001) substrates: Interplay between kinetic step bunching and strain-driven island growth*, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 131919.
- ⁷ M. Hernández-Vélez, *Nanowires and 1D arrays fabrication: An overview*, Thin Sol. Films 495 (2006) 51.
- ⁸ Q. Cai, W. Zhou, *Fabrication of well-aligned Er nanowires on vicinal silicon (001) surfaces*, J. Phys. Cond. Matter 16 (2004) 6835.
- ⁹ R.F. Dou, J.F. Jia, M.J. Xu, M.H. Pan, K. He, L.J. Zhang, Q.K. Xue, *Growth of single-domain monatomic In chain arrays on the vicinal Si(001) surface*, Physica E 25 (2005) 660.
- ¹⁰ S. Rousset, V. Repain, G. Baudot, Y. Garreau, J. Lecoœur, *Self-ordering of Au(111) vicinal surfaces and application to nanostructure organized growth*, J. Phys. Cond. Matter 15 (2003) S3363.
- ¹¹ Y. Garreau, A. Coati, A. Zobelli, J. Creuze, *Magic heteroepitaxial growth on vicinal surfaces*, Phys. Rev. Lett. 91 (2003) 116101.
- ¹² X.R. Huang, J. Bai, M. Dudley, B. Wagner, R.F. Davis, Y. Zhu, *Step-controlled strain relaxation in the vicinal surface epitaxy of nitrides*, Phys. Rev. Lett. 95 (2005) 086101.
- ¹³ H. Zheng, L. Salamanca-Riba, R. Ramesh, H. Li, *Suppression of antiphase domain boundary formation in Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ films grown on vicinal MgO substrates*, Appl. Phys. Lett. 85 (14) (2004) 2905.
- ¹⁴ L. Maurice, J. Briatico, D.G. Crété, J.P. Contour, O. Durand, *Effects of surface miscuts on the epitaxy of YBa₂Cu₃O_{7-δ} and NdBa₂Cu₃O_{7-γ} on SrTiO₃ (001)*, Phys. Rev. B 68 (2003) 115429.
- ¹⁵ F. Shulze, A. Dadgar, J. Bläsing, A. Krost, *Influence of buffer layers on metalorganic vapor phase epitaxy grown GaN on Si(001)*, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 4747.
- ¹⁶ T.J. Minvielle, R.L. White, M.L. Hildner, R.J. Wilson, *Temperature dependence of the epitaxial growth of Pt on basal-plane sapphire*, Surf. Sci. 366 (1996) L755.
- ¹⁷ I. Stara, V. Nehasil, V. Matolin, *Influence of substrate structure on activity of alumina supported Pd particles: CO adsorption and oxidation*, Surf. Sci. 365 (1996) 69.
- ¹⁸ J.G. Mavroides, J.A. Kafalas, D.F. Kolaris, *Photoelectrolysis of water in cells with SrTiO₃ anodes*, Appl. Phys. Lett. 28 (1976) 241.
- ¹⁹ A Marmier, A Lozovoi, M.W Finnis, *The α alumina (0001) surface : relaxations and dynamics from shell model and density functional theory*, J. Eur. Ceram. Soc. 23 (2003) 2729.
- ²⁰ L. Pham Van, O. Kurnosikov, J. Cousty, *Evolution of steps on vicinal (0001) surfaces of α-alumina*, Surf. Sci. 411 (1998) 263.
- ²¹ L. Pham Van, J. Cousty, C. Lubin, *Step heights and terrace terminations of a vicinal (0001) α-alumina surface annealed in UHV*, Surf. Sci. 549 (2004) 157.
- ²² S. Benedetti, P. Torelli, P. Luches, E. Gualtieri, A. Rota, S. Valeri, *Preparation and characterization of MgO stepped surfaces*, Surf. Sci. 601 (2007) 2636.
- ²³ F. Raouafi, C. Barreateau, D. Spanjaard, and M. C. Desjonquères, *Stability of vicinal metal surfaces: From semi-empirical potentials to electronic structure calculations*, Phys. Rev. B 66 (2002) 045410.

- ²⁴ S. Gota, M. Gautier, L. Douillard, N. Thromat, J.P. Duraud, P. Le Fèvre, *Influence of the substrate oxidation state in the growth of copper clusters on Al₂O₃(0001) surface: a XANES and EXAFS study*, Surf. Sci. 323 (1995) 163.
- ²⁵ P.E. Dyer, S.R. Jackson, P.H. Key, W.J. Metheringham, M.J.J. Schmidt, *Excimer laser ablation and film deposition of Ti:sapphire*, Appl. Surf. Sci. 96-98 (1996) 849.
- ²⁶ N. Yoshimoto, T. Matsuoka, T. Sasaki, A. Katsui, *Photoluminescence of InGaN films grown at high temperature by metalorganic vapor phase epitaxy*, Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 2251.
- ²⁷ D. Lu, D.I. Florescu, D.S. Lee, V. Merai, J.C. Ramer, A. Parekh, E.A. Armour, *Sapphire substrate misorientation effects on GaN nucleation layer properties*, J. Cryst. Growth 272 (2004) 353.
- ²⁸ T.J. Godin, J.P. LaFemina, *Atomic and electronic structure of the corindum (α -alumina) (0001) surface*, Phys. Rev. B 49 (1994) 7691.
- ²⁹ J. Guo, D.E. Ellis, D.J. Lam, *Electronic structure and energetics of sapphire (0001) and (1-102) surfaces*, Phys. Rev. B 45 (1992) 13647.
- ³⁰ J. Toofan, P.R. Watson, *The termination of the α -Al₂O₃ (0001) surface: a LEED crystallography determination*, Surf. Sci. 401 (1998) 162.
- ³¹ E. A. Soares, M. A. Van Hove, C. F. Walters, and K. F. McCarty, *Structure of the α -Al₂O₃ (0001) surface from low-energy electron diffraction: Al termination and evidence for anomalously large thermal vibrations*, Phys. Rev. B 65 (2002) 195405.
- ³² J. Sun, T. Stirner, A. Matthews, *Structure and surface energy of low index surfaces of stoichiometric α -Al₂O₃ and α -Cr₂O₃*, Surf. Coatings Tech. 201 (2006) 4205.
- ³³ Y. Kim, T. Hsu, *A reflection electron microscope (REM) study of α -Al₂O₃ (0001) surfaces*, Surf. Sci. 258 (1991) 131.
- ³⁴ P. R. Ribic, G. Bratina, *Behavior of the (0001) surface of sapphire upon high-temperature annealing*, Surf. Sci. 601 (2007) 44.
- ³⁵ P.W. Tasker, *The stability of ionic crystal surfaces*, J. Phys. C : Solid State Phys. 12 (1979) 4977.
- ³⁶ P. Guénard, G. Renaud, A. Barbier, M. Gautier-Soyer, *Determination of the α -Al₂O₃ (0001) surface relaxation and termination by measurements of crystal truncation rods*, Surf. Rev. Lett. 5 (1998) 321.
- ³⁷ T. Suzuki, S. Hishita, K. Oyoshi, R. Souda, *Structure of α -Al₂O₃ (0001) surface and Ti deposited on α -Al₂O₃ (0001) substrate; CAICISS and RHEED study*, Surf. Sci. 437 (1999) 289.
- ³⁸ P.J. Eng, T.P. Trainor, G.E. Brown Jr., G.A. Waychunas, M. Newville, S.R. Sutton, M.L. Rivers, *Structure of the hydrated α -Al₂O₃ (0001) surface*, Science 288 (2000) 1029.
- ³⁹ J. Ahn, J.W. Rabalais, *Composition and structure of the Al₂O₃ {0001}-(1 \times 1) surface*, Surf. Sci. 388 (1997) 121.
- ⁴⁰ P. Hartman, *The attachment energy as a habit controlling factor. III. Application to corundum*, J. Crystal. Growth 49 (1980) 166.
- ⁴¹ J. Bassieres, R. Baro, *Détermination de la forme d'équilibre de cristaux d'hématite α -Fe₂O₃. I. Préviation théorique par la méthode de P. Hartman*, J. Crystal. Growth 18 (1973) 225.
- ⁴² M. Causa, R. Dovesi, C. Pisani, C. Roetti, *Ab initio characterization of the (0001) and (1010) crystal faces of α -alumina*, Surf. Sci. 215 (1989) 259.
- ⁴³ E. A. Wood, *Vocabulary of surface crystallography*, J. Appl. Phys. 35 (1964) 1306.
- ⁴⁴ C. Noguera, *Physique et Chimie des surfaces d'oxydes*, Eyrolles (1995) 47.
- ⁴⁵ W. C. Mackrodt, R.J. Davey, S.N. Black, R. Docherty, *The morphology of α -Al₂O₃ and α -Fe₂O₃ : The importance of surface relaxation*, J. Cryst. Growth 80 (1987) 441.
- ⁴⁶ P. J. Lawrence, S. C. Parker, P.W. Tasker, *Computer simulation studies of perfect and defective surfaces in Cr₂O₃*, J. Am. Ceram. Soc. 71 (1988) C 389.
- ⁴⁷ I. Manassidis, A. De-Vita, J.M. Gillan, *Structure of the (0001) surface of α -Al₂O₃ from first principles calculations*, Surf. Sci. Lett 285 (1993) L517.
- ⁴⁸ J. Ahn, J. W. Rabalais, *Composition and structure of the Al₂O₃ {0001}-(1 \times 1) surfaces*, Surf. Sci. 388 (1997) 121.
- ⁴⁹ G. Renaud, B. Villette, I. Vilfan, A. Bourret, *Atomic structure of the α -Al₂O₃ (0001) ($\sqrt{3}1 \times \sqrt{3}1$)R \pm 9° Reconstruction*, Phys. Rev. Lett. 73 (1994) 1825.

- ⁵⁰ P. Zschack, J.B. Cohen, Y.W. Chung, *Structure of the TiO₂ (100) (1x3) surface determined by glancing angle X ray diffraction and low energy electron diffraction*, Surf. Sci. 262 (1992) 395.
- ⁵¹ D. Kienzle, B. Quezada, L. Marks, *SrTiO₃ (001) ($\sqrt{13}\times\sqrt{13}$)R33 \pm 7° Surface Reconstruction*, Microscopy and Microanalysis 15 (2009) 1022.
- ⁵² D.T. Newell, A. Harrison, F. Silly, and M. R. Castell, *SrTiO₃ (001)-(5 \times 5)-R26 \pm 6° reconstruction: A surface resulting from phase separation in a reducing environment*, Phys. Rev. B 75 (2007) 205429.
- ⁵³ C.C. Chang, *LEED studies of the (0001) face of α -alumina*, J. Appl. Phys. 39 (1968) 5570.
- ⁵⁴ T.M. French and G.A. Somorjai, *Composition and surface structure of the (0001) face of α -alumina by low-energy electron diffraction*, J. Phys. Chem. 74 (1970) 2489.
- ⁵⁵ S. Baik, D.E. Fowler, J.M. Blakely, R. Raj, *Segregation of Mg to the (0001) surface of doped sapphire*, J. Am. Ceram. Soc. 68 (1985) 281.
- ⁵⁶ M. Gautier, J.P. Duraud, L. Pham Van, M.J. Gaittet, *Modifications of α -Al₂O₃ (0001) surfaces induced by thermal treatments or ion bombardment*, Surf. Sci. 250 (1991) 71.
- ⁵⁷ C. Barth, M. Reichling, *Imaging the atomic arrangements on the high-temperature reconstructed α -Al₂O₃(0001) surface*, Nature 414 (2001) 54.
- ⁵⁸ M. Gautier, J.P. Duraud. *Formation of metal-ceramic interfaces: A surface science approach*, J. Phys. III 4 (1994) 1779.
- ⁵⁹ J. Wang, A. Howard, R.G. Egdell, J.B. Pethica, J.S. Fooord, *Arrangement of rotational domains of the ($\sqrt{31} \times \sqrt{31}$)R \pm 9° reconstruction of Al₂O₃ (0001) revealed by non-contact AFM*, Surf. Sci. 515 (2002) 337.
- ⁶⁰ H. Minoda, *Direct current heating effects on Si (111) vicinal surfaces*, J. Phys.: Condens. Matter 15 (2003) S3255.
- ⁶¹ K. Sangwal, P. Gorostiza, F. Sanz, J. Borc, *Study of the nature and distribution of elementary steps on the (100) cleavage faces of MgO single crystals by atomic force microscopy*, Cryst. Res. Technol. 35 (2000) 959.
- ⁶² M. Yoshimoto, T. Maeda, T. Ohnishi, H. Koinuma, O. Ishiyama, M. Shinohara, M. Kubo, R. Miura, and A. Miyamoto, *Atomic-scale formation of ultrasmooth surfaces on sapphire substrates for high quality thin film fabrication*, Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 2615.
- ⁶³ J.R. Heffelfinger, C.B. Carter, *Mechanism of surface faceting and coarsening*, Surf. Sci. 389 (1997) 188.
- ⁶⁴ D. Bernache-Assolant, *Chimie Physique du Frittage*, Ed Hermès, Paris (1993).
- ⁶⁵ M.K. Loudjani, C. Haut, *Influence of the oxygen pressure on the chemical state of yttrium in polycrystalline α alumina, Relation with microstructure and Mechanical Toughness*, J. Eur. Ceram. Soc. 16 (1996) 1099.
- ⁶⁶ F. Ferey, *Thermoluminescence et frottement de l'alumine α ultra pure dopée par le zirconium, le thorium, le calcium, ou le cerium*. Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, (2002) France
- ⁶⁷ Y. Oishi, W.D. Kingery, *Self diffusion of oxygen in single crystal and polycrystalline aluminum oxide*, J. Chem. Phys. 33 (1960) 480.
- ⁶⁸ D.J. Reed, B.J. Wuensch, *Ion-Probe Measurement of Oxygen Self Diffusion in Single Crystal Al₂O₃*, J. Am. Ceram. Soc. 63 (1980) 88.
- ⁶⁹ D. Prot, C. Miloche, C. Monty, *Oxygen self diffusion in subboundaries of alumina single crystal*, J. Phys. Colloques 51 (1990) C1-1027.
- ⁷⁰ D. Prot, *Autodiffusion de l'oxygène en volume et aux joints dans l'alumine alpha*, Thèse, Université Paris VI (1991).
- ⁷¹ M. Le Gall, B. Lesage, J. Bernardini, *Self diffusion in α -Al₂O₃ : I, Aluminium diffusion in single crystals*, Phil. Mag. A, 70 (1994) 761.
- ⁷² M. Le Gall, A. M. Huntz, B. Lesage, C. Monty, J. Bernardini, *Self diffusion in α -Al₂O₃ and growth rate of alumina scales formed by oxidation: effect of Y₂O₃ doping*, J. Mater. Sci. 30 (1995) 201.
- ⁷³ D. Prot, C. Monty, *Self diffusion in α -Al₂O₃ : II. Oxygen diffusion in undoped single crystals*, Phil. Mag. A. 73 (1996) 899.

- ⁷⁴ M. Le Gall, A. M. Huntz, B. Lesage, C. Monty, *Self diffusion in α -Al₂O₃ III. Oxygen diffusion in single crystals doped with Y₂O₃*, Phil. Mag. A, 73 (1996) 919.
- ⁷⁵ D. Prot, M. Le Gall, B. Lesage, A. M. Huntz, C. Monty, *Self diffusion in α -Al₂O₃ : IV. Oxygen grain boundary self diffusion in undoped and Ytria doped alumina polycrystals*, Phil. Mag. A. 73 (1996) 935.
- ⁷⁶ A.E. Paladino, W.D. Kingery, *Aluminium Ion Diffusion in Aluminium oxide*, J. Chem. Phys. 37 (1962) 957.
- ⁷⁷ A.E. Paladino, R.L. Coble, *Effect of grain boundaries on diffusion controlled Process in Aluminium oxide*, J. Am. Ceram. Soc. 46 (1963) 133.
- ⁷⁸ P.A. Lessing, R.S. Gordon, *Creep of polycrystalline alumina, pure and doped with transition metal impurities*, J. Mater. Sci. 12 (1977) 2291.
- ⁷⁹ Y. Ikuma, R.S. Gordon, *Enhancement of the diffusional creep of polycrystalline Al₂O₃ by simultaneous doping with manganese and titanium*, J. Mater. Sci. 17 (1982) 2961.
- ⁸⁰ A. H. Heuer, *Oxygen and aluminium diffusion in α -Al₂O₃ : how much do we really understand ?*, J. Eur. Ceram. Soc. 28 (2008) 1495.
- ⁸¹ R.H. Doremus, *Oxidation of alloys containing aluminum and diffusion in Al₂O₃*, J. Appl. Phys. 95 (2004) 3217.
- ⁸² A. Zangwill, *Physics at surfaces*, Cambridge University press (1988).
- ⁸³ J. Villain et A. Pimpinelli, *Physique de la croissance cristalline*, éd. Eyrolles, Aléa Saclay (1995)
- ⁸⁴ L. Barbier, L. Masson, J. Cousty, B. Salanon, *Roughening of vicinal surfaces and step-step interactions : application to Cu(1,1,11) by means of statistical analysis of STM images*, Surf. Sci. 345 (1996) 197.
- ⁸⁵ O. Kurnosikov, L. Pham Van, J. Cousty, *High-temperature transformation of vicinal (0001) α -Al₂O₃ surfaces: an AFM study*, Surf. Interface Anal. 29 (2000) 608.
- ⁸⁶ A. Pimpinelli, A. Videcoq et M. Vladimirova, *Kinetic surface patterning in two-particle models of epitaxial growth*, Appl. Surf. Sci. 175-176 (2001) 55.
- ⁸⁷ I. V. Marchenko and Y. A. Parshin, *Elastic Properties of the Crystal Surface*, Sov. Phys. JETP 52 (1980) 129.
- ⁸⁸ W.W. Mullins, *Theory of Linear Facet Growth During Thermal Etching*, Phil. Mag. 6 (1961) 1313.
- ⁸⁹ J.R. Heffelfinger, M.W. Bench, C.B. Carter, *On the faceting of ceramic surfaces*, Surf. Sci. 343 (1995) L1161.
- ⁹⁰ J.R. Heffelfinger, M.W. Bench, C.B. Carter, *Steps and the structure of the (0001) α -alumina surface*, Surf. Sci. 370 (1997) L168.
- ⁹¹ C. Herring, *Some theorems of the free energies of crystal surfaces*, Phys. Rev. 82 (1951) 87.
- ⁹² R. Vanselow, R. Howe, *Chemistry and Physics of Solid Surfaces VII*, Springer, Berlin, (1988).
- ⁹³ H.J. Schulz, *Equilibrium shape of crystals*. J. Phys. Colloques, 46 (1985) C3-309.
- ⁹⁴ H.C. Jeong, E.D. Williams. *Steps on surfaces: experiment and theory*, Surf. Sci. Rep. 34 (1999) 171.
- ⁹⁵ C. Rottman, M. Wortis. *Exact equilibrium crystal shapes at nonzero temperature in two dimensions*, Phys. Rev. B, 24 (1981) 6274.
- ⁹⁶ E. E. Gruber, W. W. Mullins, *On the theory of anisotropy of crystalline surface tension*, J. Phys. Chem. Solids. 28 (1967) 875.
- ⁹⁷ W.W. Mullins, *Theory of thermal grooving*, J. Appl. Phys. 28 (1957) 333.
- ⁹⁸ W. W. Mullins, *"Solid Surface Morphologies Governed by Capillarity:" in Metal Surfaces: Structure, Energetics and Kinetics*, American Society of Metals, Ohio (1963).
- ⁹⁹ W.W. Mullins, *Theory of Linear Facet Growth During Thermal Etching*, Phil. Mag. 6 (1961) 1313.
- ¹⁰⁰ F. Liu, H. Metiu, *Dynamics of phase separation of crystal surfaces*, Phys. Rev. B 48 (1993) 5808.
- ¹⁰¹ J.D. Shore, D.J. Bukman, *Phase separation of crystal surfaces: A lattice gas approach*, Phys. Rev. E 51 (1995) 4196.
- ¹⁰² W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank. *The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces*, Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A 243 (1951) 299.
- ¹⁰³ R. L. Schwoebel, E. J. Shipsey, *Step motion on crystal surfaces*, J. Appl. Phys. 37, (1966) 3682.

- ¹⁰⁴ L. Douillard, *Instabilités cinétiques de croissance, aspects expérimentaux*, Cargèse (2003).
- ¹⁰⁵ P. Bennema, G.H. Gilmer, in: P. Hartman (Ed.), *Crystal Growth: An Introduction*, North Holland, Amsterdam, (1973) 263.
- ¹⁰⁶ S. L. Skala, S. T. Chou, K. Y. Cheng, J. R. Tucker, J. W. Lyding, *Scanning tunneling microscopy of step bunching on vicinal GaAs(100) annealed at high temperatures*, Appl. Phys. Lett. 65 (1994) 722.
- ¹⁰⁷ M. Krishnamurthy, A. Lorke, M. Wassermeier, D. R. M. Williams, and P. M. Petroff, *Molecular-beam epitaxial growth mechanisms of (Al,Ga) As on vicinal GaAs surfaces: Self-organization and step bunching*, J. Vac. Sci. Technol. B 11 (1993) 1384.
- ¹⁰⁸ G. A. Somorjai, M. A. van Hove, *Adsorbate-induced restructuring of surfaces*, Prog. Surf. Sci. 30 (1989) 201.
- ¹⁰⁹ A.V. Latyshev, A.L. Aseev, A.B. Krasilnikov, S.I. Stenin, *Transformations on clean Si(111) stepped surface during sublimation*, Surf. Sci. 213 (1989) 157.
- ¹¹⁰ D. Kandel, J. D. Weeks, *Step bunching as a chaotic pattern formation process*, Phys. Rev. Lett. 69 (1992) 3758.
- ¹¹¹ A. Pimpinelli, J. Villain, D.E. Wolf, J.J. Métois, J.C. Heyraud, I. Elkinani, G. Unimin, *Equilibrium step dynamics on vicinal surfaces*, Surf. Sci. 295 (1993) 143.
- ¹¹² B. Blagojevic, P.M. Duxbury, in: P.M. Duxbury, T.J. Pence (Eds.), *Dynamics of crystal surfaces and interfaces*, Plenum, New York (1997) 1.
- ¹¹³ S.V. Khare, T.L. Einstein, *Unified view of step-edge kinetics and fluctuations*, Phys. Rev. B 57 (1998) 4782.
- ¹¹⁴ T. T. T. Nguyen, *Structure et cinétique de mise à l'équilibre d'une surface vicinale (1-102) de saphir étudiée par microscopie à force atomique*, Thèse, Service de Physique et Chimie des Surfaces et Interfaces (SPCI), CEA Saclay (2008).
- ¹¹⁵ N.C. Bartelt, J.L. Goldberg, T.L. Einstein, E.D. Williams, *The equilibration of terrace width distributions on stepped surfaces*, Surf. Sci. 273 (1992) 252.
- ¹¹⁶ M. Giesen-Seibert, F. Schmitz, R. Jentjens, H. Ibach, *Time fluctuations of steps on Cu(11n) surfaces investigated by temperature variable tunneling microscopy*, Surf. Sci. 329 (1995) 47.
- ¹¹⁷ M. Poensgen, J.F. Wolf, J. Frohn, M. Giesen, H. Ibach, *Step dynamics on Ag(111) and Cu(100) surfaces*, Surf. Sci. 274 (1992) 430.
- ¹¹⁸ L. Masson, L. Barbier, J. Cousty, B. Salanon, *Statistical analysis of STM images and measurement of the step-step interaction on Cu vicinal surfaces*, Surf. Sci. 317 (1994) L1115.
- ¹¹⁹ M. Giesen, G.S. Icking- Konert, *Equilibrium fluctuations and decay of step bumps on vicinal Cu (111) surfaces*, Surf. Sci. 412-413 (1998) 645.
- ¹²⁰ F. Mugele, A. Rettenberger, J. Boneberg, P. Leiderer, *Step roughness on Ag(111) investigated by STM: a systematic study of tip influence*, Surf. Sci. 377-379 (1997) 62.
- ¹²¹ L. Kuipers, M.S. Hoogeman, J.W.M. Frenken, H.V. Beijeren, *Step and kink dynamics on Au(110) and Pb(111) studied with a high-speed STM*, Phys. Rev. B 52 (1995) 11387.
- ¹²² S. Speller, W. Heiland, A. Beidermann, E. Platzgummer, C. Nagl, M. Schmid, P. Varga, *An STM study of the step structure of Pb(110) and Pb(111)*, Surf. Sci. 331-333 (1995) 1056.
- ¹²³ M. Giesen, G.S. Icking- Konert, D. Stapel, H. Ibach, *Step fluctuations on Pt(111) surfaces*, Surf. Sci. 366 (1996) 229.
- ¹²⁴ T. T. T. Nguyen, D. Bonamy, L. Phan Van, J. Cousty, L. Barbier, *Scaling and universality in the kinetic smoothing of interfaces: Application to the analysis of the relaxation of rough vicinal steps of an oxide surface*, EPL 89 (2010) 60005.
- ¹²⁵ T. T. T. Nguyen, D. Bonamy, L. Phan Van, L. Barbier, J. Cousty, *Coarsening of two-dimensional Al₂O₃ islands on vicinal (1,-1,0,2) sapphire surfaces during annealing in air*, Surf. Sci. 602 (2008) 3232.
- ¹²⁶ J. Tersoff, Y. H. Phang, Z. Zhang, M. G. Lagally, *Step-bunching instability of vicinal surfaces under stress*, Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 2730.
- ¹²⁷ E. D. Williams, R. J. Phaneuf, J. Wei, N. C. Bartelt, T. L. Einstein, *Thermodynamics and statistical mechanics of the faceting of stepped Si(111)*, Surf. Sci. 294 (1993) 219.

¹²⁸ R. J. Phaneuf, N. C. Bartelt, E. D. Williams, W. Świąch, E. Bauer, *Low-energy electron-microscopy investigations of orientational phase separation on vicinal Si(111) surfaces*, Phys. Rev. Lett. 67 (1991) 2986.

¹²⁹ J. L. Lin, D. Y. Petrovykh, J. Viernow, F. K. Men, D. J. Seo, F. J. Himpsel, *Formation of regular step arrays on Si(111) 7x7*, J. App. Phys. 84 (1998) 255.

¹³⁰ E. Thune, A. Boulle, D. Babonneau, F. Pailloux, W. Hamd, R. Guinebretière, *Nanostructured sapphire vicinal surfaces as templates for the growth of self-organized oxide nanostructured*, Appl. Surf. Sci. 256 (2009) 924.

Chapitre 2

Techniques expérimentales mises en œuvre

Sommaire

I.	Préparation des échantillons.....	51
I.1.	Orientation et découpage	51
I.2.	Traitements thermiques.....	53
I.2.1.	Four sous air	53
I.2.2.	Four sous atmosphère contrôlée	53
II.	La Microscopie à Force Atomique (Atomic Force Microscopy, AFM)	54
II.1.	Principe et mode de fonctionnement du microscope à force atomique	55
II.1.1.	Le mode contact ou statique	56
II.1.2.	Les modes dynamiques.....	57
II.2.	Dispositifs utilisés.....	58
II.3.	Interprétation des images obtenues	60
II.3.1.	La fonction «planefit».....	60
II.3.2.	La fonction «flatten».....	61
II.3.3.	La fonction «auto-corrélation»	61
III.	Diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante	63
III.1.	Principe général.....	63
III.2.	Dispositif utilisé	64
III.1.	Modélisation des clichés GISAXS.....	66
IV.	Références.....	69

Au cours de ce chapitre, nous présenterons le protocole de préparation des échantillons ainsi que les différents fours utilisés pour la réalisation des traitements thermiques. Ensuite, nous décrirons les deux techniques de caractérisation utilisées : la microscopie à force atomique (AFM) et la diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante (GISAXS).

I. Préparation des échantillons

Les substrats avec lesquels nous avons travaillé sont fabriqués par la société MTI corporation (Richmond, Californie) qui fait croître ses monocristaux d'alumine α par la méthode de tirage mise au point par Czochralski.

I.1. Orientation et découpage

Chaque monocristal est ensuite découpé en tranches selon un angle de miscut, garanti à plus ou moins $0,5^\circ$ par le fabricant par rapport aux plans cristallographiques (006) du monocristal. Pour notre étude, l'angle de miscut a été choisi égal à $1, 5$ ou 10° . Afin que les marches se développent de manière rectiligne, l'angle d'azimut a été choisi égal à 0 [1].

Les substrats de dimensions $10 \times 10 \times 0,5$ mm sont polis par un polissage mécano-chimique de telle sorte que la rugosité garantie par le fabricant soit inférieure à 10 \AA .

Les substrats doivent être préalablement caractérisés par diffraction des rayons X afin de déterminer l'orientation des facettes (006). Cette orientation est indiquée par une marque faite à la pointe diamant sur l'échantillon comme le montre la figure 1.

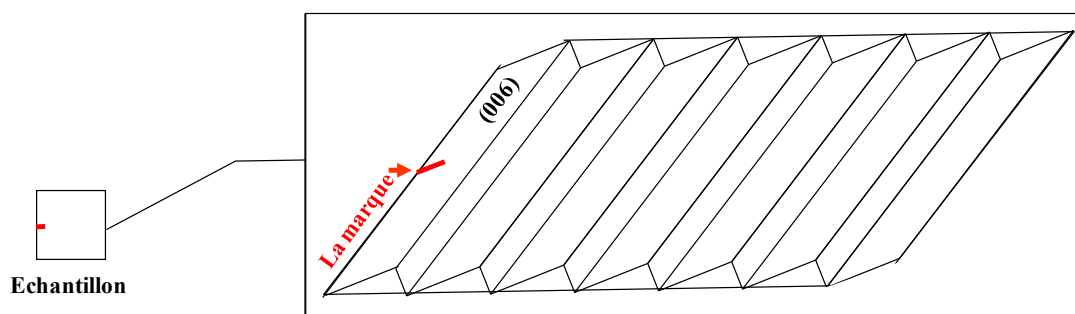


Figure 1 : représentation schématique de la surface vicinale d'alumine α (001) avec une marque indiquant l'orientation des facettes.

L'orientation des marches des monocristaux d'alumine α a été déterminée avec un diffractomètre développé au laboratoire [2,3]. Ce diffractomètre est basé sur la géométrie Debye-Scherrer. Il se compose d'une source de rayons X classique à tube scellé utilisant une

anode en cuivre et fonctionne sous 37,5 kV et 28 mA, d'un monochromateur asymétrique à lame de quartz courbe permettant d'obtenir un faisceau monochromatique convergent de longueur d'onde $\lambda_{CuK\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$ et d'un détecteur courbe à localisation (INEL CPS 120). L'échantillon est placé sur un porte-échantillon au centre du cercle de détection et est étudié en réflexion sous incidence fixe.

L'échantillon est irradié sous un angle d'incidence $\omega = \theta_B \pm m$, où θ_B est l'angle de Bragg des plans (006) de l'alumine ($\theta_B = 20,8^\circ$) et m est l'angle de miscut. Suivant la valeur de ω , la marque est placée sur l'échantillon du faisceau incident ou du faisceau diffracté. Si $\omega = \theta + m$, les facettes (006) sont du côté du faisceau diffracté (Cf. Figure 2).

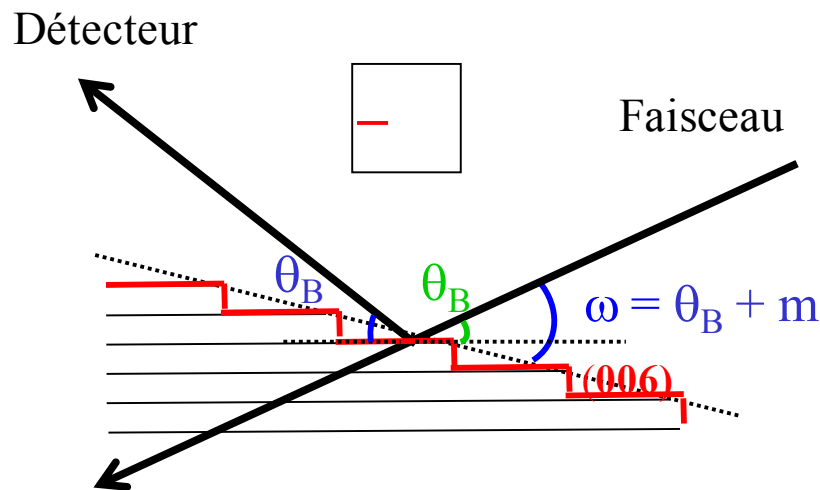


Figure 2 : principe d'orientation d'un monocristal d'alumine α .

L'ajustement de l'angle d'incidence ω est assuré par le mouvement de rotation du porte-échantillon. L'angle ω est ajusté de telle sorte que l'intensité diffractée par les plans (006) soit maximale.

Les substrats de 1 cm^2 , ainsi orientés, ont été ensuite découpés en quatre à l'aide d'une scie à fil diamant de diamètre $250 \text{ }\mu\text{m}$. Les échantillons subissent ensuite un cycle de nettoyage afin d'enlever toute contamination de surface ainsi que les traces de colle laissées lors de la découpe à la scie à fil. Pour ce faire, le monocristal est trempé pendant 10 min dans de l'acétone dans un bac à ultrasons. Cette opération est répétée deux fois. Enfin, le monocristal est placé dans de l'eau osmosée. Les échantillons sont séchés par un jet d'argon, et rangés dans une boîte à l'abri d'éventuelles contaminations.

I.2. Traitements thermiques

Après avoir été orientés et découpés, les échantillons subissent des traitements thermiques sous air ou sous atmosphère contrôlée afin d'étudier les mécanismes de croissance des marches. Différents fours ont donc été utilisés.

I.2.1. Four sous air

Les traitements thermiques sous air ont été effectués dans un four ascenseur à haute température fourni par la société Pyrox et équipé de résistances super Khantal permettant d'atteindre des températures de l'échantillon proches de 1600 °C. Le four est muni d'une régulation en température se faisant par le biais de deux thermocouples Pt / Pt – Rh (10%). Un des thermocouples est placé en périphérie de la chambre de cuisson mesurant ainsi la température près des résistances et un autre est situé au milieu de la chambre de cuisson et permet de connaître la température près de l'échantillon. L'échantillon est placé dans un petit creuset d'alumine cylindrique de hauteur 1 cm et de diamètre 1,5 cm et fermé par un couvercle en alumine. Ce creuset est positionné sur une plaque d'alumine de hauteur 7 cm et de diamètre 7 cm. Cet ensemble est mis verticalement dans le four grâce à un moteur de façon à ce que le bout ouvert à l'air soit orienté vers le haut.

Les échantillons sont introduits dans le four préalablement chauffé à la température voulue, et le chronomètre est démarré lorsque la température mesurée au niveau du creuset atteint 85 % de la température souhaitée.

I.2.2. Four sous atmosphère contrôlée

Les traitements thermiques réalisés sous atmosphère contrôlée (neutre (argon) ou saturée en oxygène) nécessitent de travailler avec un four à enceinte fermée pouvant supporter des chocs thermiques forts et répétés dans le temps. En effet, des traitements thermiques de courte durée étant réalisés, une trempe thermique des échantillons est préconisée. Nous avons utilisé un four constitué d'une canne munie d'un thermocouple au bout de laquelle est placé l'échantillon (Cf. Figure 3). Le tube en alumine, qui peut coulisser horizontalement le long de la canne pour ouvrir et fermer le four, permet de travailler dans une enceinte fermée dont l'étanchéité est assurée par deux vannes placées de part et d'autre du tube. Il est possible de faire le vide dans cette enceinte grâce à un système de pompage et également de contrôler la pression et le flux de gaz circulant à travers le four grâce à un manomètre, un débitmètre ainsi que des bulleurs. La température maximale d'utilisation de ce four est égale à 1400°C.

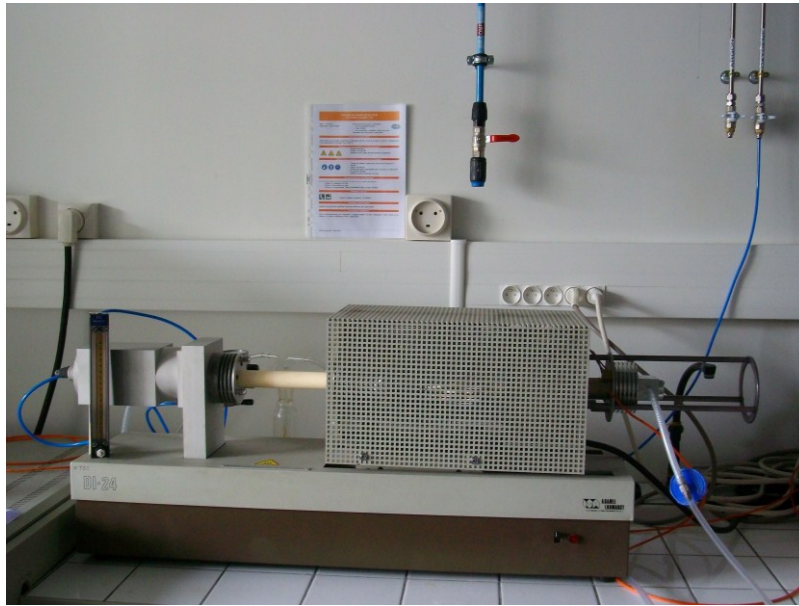


Figure 3 : *photographie du four utilisé pour des traitements thermiques sous atmosphère contrôlée.*

Les échantillons sont introduits dans le four chauffé à la température voulue. Un pompage de 5 minutes est effectué avant d'introduire le gaz au débit désiré dans l'enceinte du four. L'échantillon est sorti lorsque le chronomètre affiche la durée souhaitée.

II. La Microscopie à Force Atomique (Atomic Force Microscopy, AFM)

Le caractère isolant de la plupart des surfaces d'oxyde, y compris le saphir, empêche l'utilisation de la microscopie à effet tunnel et par suite de suivre par cette méthode l'évolution des marches sur de telles surfaces. La microscopie à force atomique permet d'imager une surface (isolante ou conductrice) en mesurant les forces d'interaction entre l'extrémité d'une pointe qui balaye la surface de l'échantillon, à une distance de quelques Angströms, sous un asservissement contrôlé par des céramiques piézo-électriques. L'AFM s'avère être une méthode d'observation non destructive très performante pour l'observation des surfaces de saphir, d'autant plus que la préparation des échantillons est rapide.

Dans cette étude, l'AFM sera utilisé pour faire des images topographiques. Nous en extrairons des informations telles que la morphologie de la surface, la taille des marches et leur répartition spatiale.

II.1. Principe et mode de fonctionnement du microscope à force atomique

Le principe de fonctionnement de l'AFM dérive directement de celui du STM inventé en 1982 par Binnig, Rohrer et al. [4]. Il est basé sur le principe du balayage et de la rétroaction d'une pointe au-dessus de la surface à observer. Il consiste à balayer la surface de l'échantillon avec une pointe dont le rayon de courbure est de 10 à 20 nm tout en mesurant les forces d'interaction entre la pointe et la surface (Figure 4). A force d'interaction maintenue constante par exemple (hauteur variable), il est possible de reconstituer la topographie de l'échantillon.

Un tube en céramique piézoélectrique assure à la fois le balayage de la surface x-y et le contrôle de la position de la pointe par rapport à la surface de l'échantillon. La très grande sensibilité de ces céramiques offre une précision en z meilleure que 10^{-2} nm. La sonde de l'AFM est une pointe ultra-fine, idéalement de dimension atomique, intégrée à l'extrémité d'un micro-levier flexible (cantilever) et sensible à des forces plus faibles que les forces interatomiques. Ces interactions peuvent être des forces de van der Waals, des forces électrostatiques, des forces magnétiques ou encore des forces de répulsion ionique.

Les déflexions du micro-levier résultant des variations de force entre la pointe et l'échantillon lors du balayage sont mesurées par une détection optique. Un faisceau laser est focalisé sur l'extrémité du micro-levier puis réfléchi dans une photodiode coupée en deux ou quatre cadrans. La déflexion du levier provoque un déplacement du faisceau réfléchi sur la diode et donc une variation de la différence de tension mesurée entre les différentes parties du photodétecteur.

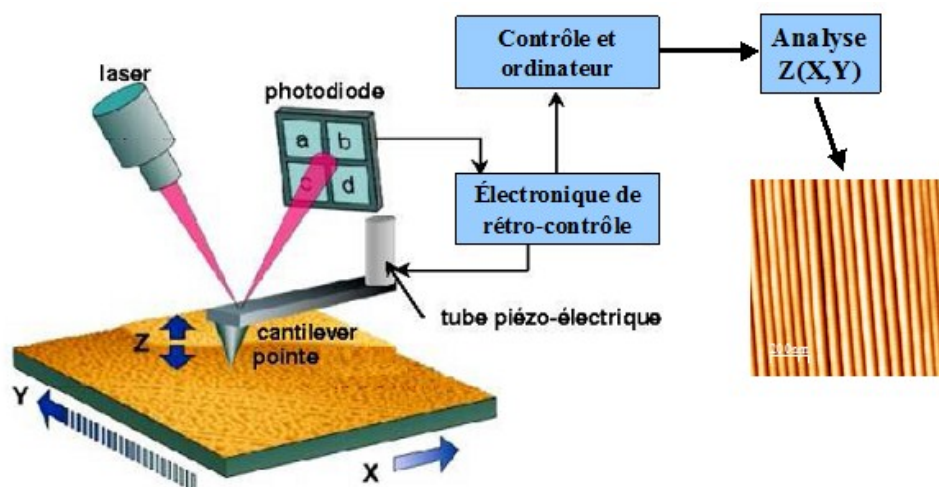


Figure 4 : représentation schématique du principe de l'AFM utilisant comme système de détection la déflexion optique d'un faisceau laser.

L'AFM peut fonctionner selon plusieurs modes que l'on peut classer en deux grandes catégories : les modes statiques et les modes dynamiques.

II.1.1. Le mode contact ou statique

Lorsque la pointe se rapproche de la surface de l'échantillon, les nuages électroniques des atomes composant la pointe rentrent en contact avec les nuages électroniques des atomes situés en surface de la zone analysée : l'interaction entre ces nuages crée une force répulsive. La portée de ces forces ne s'étend que sur de très faibles distances ; elles sont responsables de la déflexion du micro-levier d'une façon quasi-statique selon la loi de Hooke $F = k \cdot d$, où k est la raideur du levier et d sa déflexion verticale. Les variations de ces forces de répulsion imposées par le relief de la surface de l'échantillon sont exploitées pour enregistrer des images. Il existe deux modes de fonctionnement en mode contact : le mode "force constante" et le mode "force variable ou hauteur constante".

a) mode force constante

C'est le mode le plus couramment utilisé en mode contact, il est analogue au mode courant constant de la microscopie à effet tunnel où la déflexion du cantilever est maintenue constante grâce à une boucle d'asservissement, qui pilote le déplacement de la céramique piézo-électrique sous l'échantillon. La précaution à prendre dans ce mode de fonctionnement est de respecter une vitesse maximale de déplacement de la surface par rapport à la pointe afin que la boucle d'asservissement couplée au système mécanique de la céramique piézo-électrique ait le temps de réagir correctement. Cette méthode permet de mesurer les variations en hauteur de l'ordre de 0,01 nm.

b) mode force constante ou hauteur constante

Dans ce mode, la hauteur de l'échantillon est maintenue constante et la déflexion du cantilever est enregistrée. Le contraste dans l'image est alors obtenu à partir des variations de l'intensité mesurées entre les deux cadrans du photodétecteur puisque, pour suivre le profil de la surface, le micro-levier est contraint de se déplacer suivant l'axe z. Ce mode donne également des informations topographiques mais il introduit une limite dans le choix de l'échantillon : il doit être très peu rugueux de manière à ce que le cantilever puisse suivre la surface sans être endommagé. Ce mode est généralement utilisé pour obtenir des images à l'échelle atomique.

II.1.2. Les modes dynamiques

Dans le mode dynamique, la surface est imagée en faisant osciller le cantilever près de sa fréquence de résonance (Cf. Figure 5). La fréquence de résonance est propre à chaque levier car elle dépend de sa géométrie et de sa masse. Typiquement, les fréquences d'oscillations sont de quelques dizaines à quelques centaines de kHz.

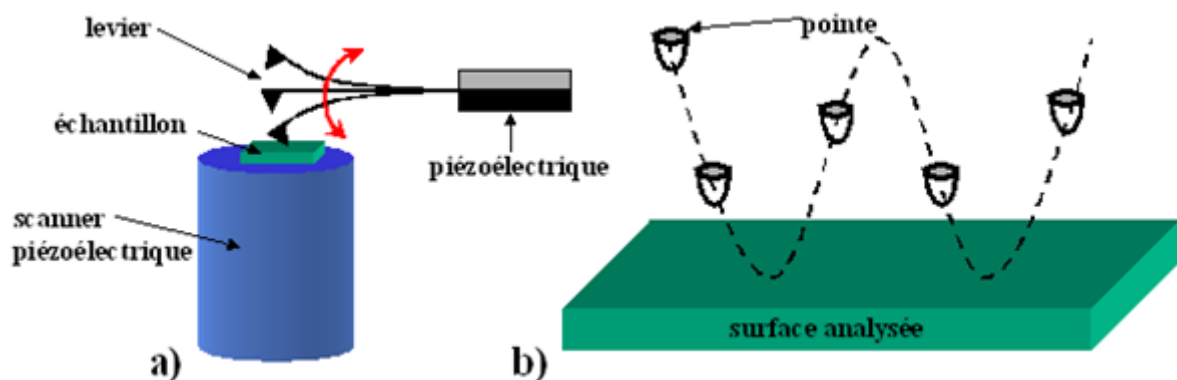


Figure 5 : schéma de principe du microscope fonctionnant en mode dynamique.

Suivant le mode de détection, on mesure :

- ❖ soit la modification de l'amplitude d'oscillation à une fréquence donnée (technique de **modulation d'amplitude AM-AFM**) : ce mode est appelé aussi mode "Contact Intermittent" ou "Tapping" en anglais. Dans ce cas, la fréquence de travail est légèrement inférieure à la fréquence de résonance et l'amplitude de vibration est assez grande (10-100 nm). La pointe est approchée de la surface de l'échantillon jusqu'à ce qu'elle frappe celle-ci à chaque cycle. Dès lors, l'amplitude de vibration du levier est limitée par l'interaction répulsive pointe-surface. Le balayage à amplitude de vibration constante permet d'obtenir une image topographique de la surface.
- ❖ Soit la variation de la fréquence de résonance (technique de **modulation de fréquence FM-AFM**) : ce mode est aussi appelé Non-Contact AFM (NC-AFM). Ce mode a été proposé par Albrecht et al. [5] afin d'utiliser l'AFM en mode dynamique sous ultravide. En effet, si l'on maintient l'amplitude d'oscillation du cantilever constante et égale à une consigne A_0 à l'aide d'une boucle de régulation, on peut étudier l'effet des interactions pointe/surface sur les changements de la fréquence de résonance f_0 de l'oscillateur. Ce changement de fréquence, qui se produit de façon quasi instantanée, de l'ordre de l'inverse d'une période d'oscillation $1/f_0$ est mesuré par un démodulateur de fréquence.

Parmi ces modes, c'est le mode "Tapping" qui est le plus communément utilisé. La qualité de l'image obtenue en AFM n'est pas reliée simplement à la faible valeur du rayon de courbure de la pointe mais elle dépend également du type d'échantillon à observer. Même si la résolution atomique a été obtenue par AFM sur des échantillons en couches [6], ce niveau de résolution n'est possible que dans des cas particuliers. En règle générale, plus l'échantillon est dur et plat, plus la résolution spatiale est élevée. Le contrôle précis de l'interaction entre la pointe et l'échantillon en mode dynamique en équilibrant la contribution des forces attractives ou répulsives peut améliorer la résolution [7].

Nous avons donc réalisé l'ensemble des observations en mode contact intermittent "Tapping" pour obtenir les images topographiques.

II.2. Dispositifs utilisés

Au début de la thèse, nous ne disposions pas au laboratoire d'un AFM de qualité suffisante pour réaliser ce type de mesure, nous avons donc réalisé nos observations à l'aide du microscope Multimode de la société Veeco (Figure 6) situé à l'Institut Pprime, au département de Physique et Mécanique des Matériaux de l'Université de Poitiers. Depuis environ 1 an, nous disposons au sein de notre laboratoire d'un microscope 5500 de la société Agilent (Figure 7). A l'aide de ces deux montages, nous avons réalisé des images topographiques de très bonne résolution sur des monocristaux d'alumine α (001) afin d'extraire des informations quantitatives sur la mise en ordre des surfaces.

Les différences techniques de ces deux appareils sont décrites ci-après.

- Le Multimode piloté par Nanoscope III de la société Veeco (Figure 6), situé à l'Institut Pprime de l'Université de Poitiers, est un microscope à "pointe fixe". En effet dans ce type d'AFM, la pointe est fixe et c'est l'échantillon qui se déplace au-dessous de la pointe. Cet AFM utilise un scanner dont l'étendue maximum de balayage est de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$.
- Le microscope 5500 piloté par Picoview 8 de la société Agilent (Figure 7), situé au Centre Européen de la Céramique à Limoges, est un microscope à "pointe balayée". En effet dans ce type d'AFM, l'échantillon est fixe et la pointe balaye la surface. Cet AFM utilise un scanner dont l'étendue maximum est de $9 \times 9 \mu\text{m}^2$.

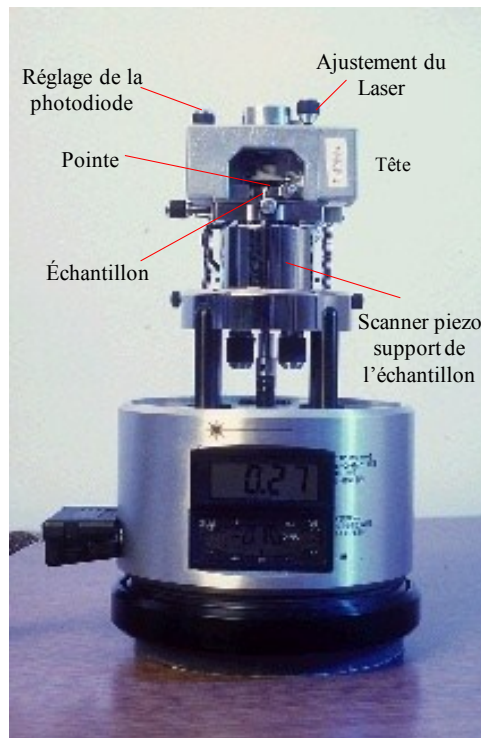


Figure 6 : photo du Multimode utilisé à l'institut P'.

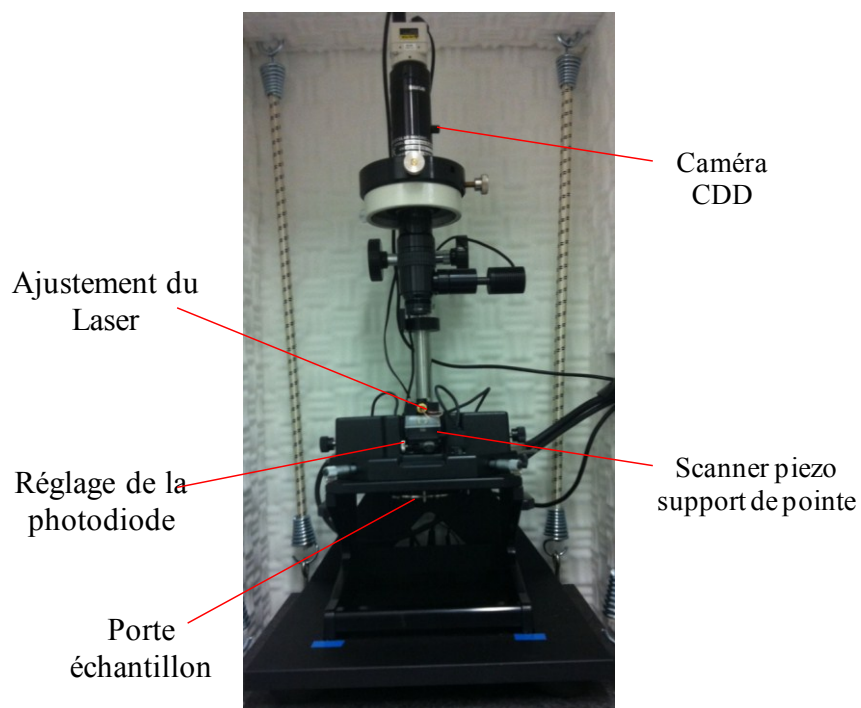


Figure 7 : photo de l'AFM utilisé au CEC.

La forme et la taille de la pointe sont des paramètres essentiels pour la microscopie à force atomique. Afin que l'analyse se fasse localement à l'échelle atomique, il faut que la pointe soit la plus fine possible. L'extrémité de cette pointe peut être modélisée par une sphère de rayon de courbure inférieure à 10 nm. Les pointes utilisées lors de nos observations sont des pointes

adaptées au mode contact intermittent. La caractéristique essentielle des micro-leviers est leur constante élastique k . On utilise des micro-leviers en silicium avec une grande constante de raideur qui varie de 3 à 80 N/m, revêtu ou non d'une couche de 30 nm d'aluminium. Le revêtement augmente la réflexion du faisceau laser et empêche la lumière d'interférer à l'intérieur du levier. Les dimensions des micro-leviers sont environs de 3 μm d'épaisseur, 225 μm de longueur et 28 μm de largeur.

II.3. Interprétation des images obtenues

L'analyse et l'interprétation des images topographiques obtenues requièrent une attention toute particulière afin d'extraire les valeurs de la période et de la hauteur des marches. Les images sont traitées à l'aide du logiciel WSxM développé par Nanotec Electronica [8]. Plusieurs traitements sont d'abord appliqués sur les images brutes pour corriger les courbures et/ou les inclinaisons qui sont dues à la non planéité de l'échantillon et à son positionnement sur le porte-échantillon (Figure 8a).

II.3.1. La fonction «planefit»

La fonction «*planefit*» corrige les images brutes et enlève l'inclinaison par ajustement global sur l'ensemble de l'image en soustrayant à chaque pixel le plan moyen, estimé à partir de l'image brute tel que (Figure 8b) :

$$Z_{(x,y)\text{planefit}} = Z_{(x,y)\text{brute}} - \langle Z_{(x,y)} \rangle \quad (1)$$

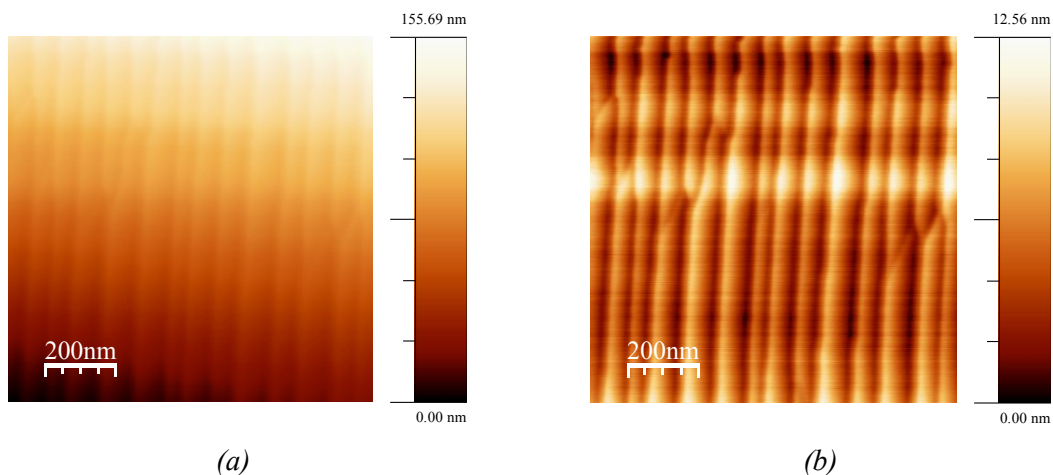


Figure 8 : image topographique d'une surface vicinale d'alumine α (001) traitée pendant 32 heures sous air à 1250°C. (a) image brute (b) corrigée par la fonction «planefit».

II.3.2. La fonction «flatten»

Afin de s'affranchir des variations de hauteur (c'est à dire suivant l'axe Oz) qui peuvent survenir au cours de la réalisation d'une image, variations qui sont dues principalement aux dérives thermiques et mécaniques du tube piézoélectrique sur lequel est fixée la pointe ou l'échantillon, la fonction «flatten» qui soustrait à chaque ligne sa hauteur moyenne est appliquée. Cette fonction permet une meilleure observation du relief des surfaces observées (Figure 9b).

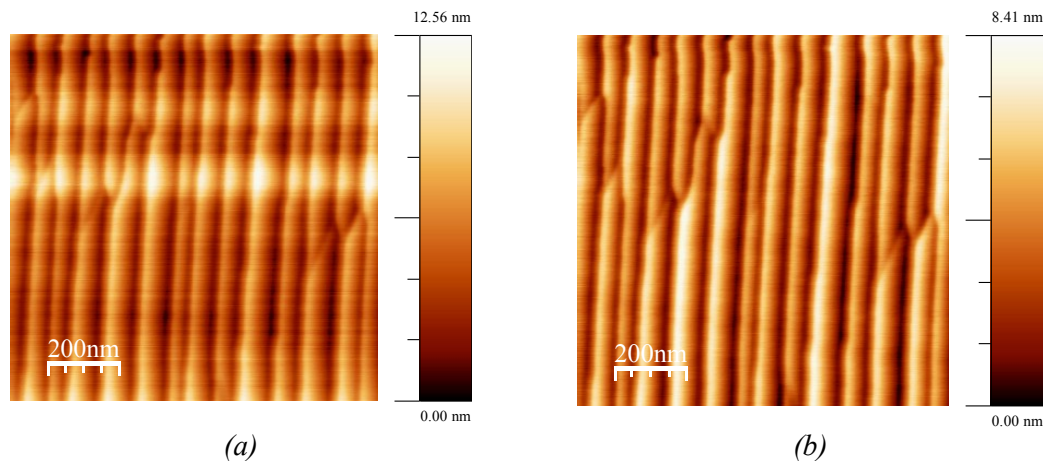


Figure 9 : image topographique d'une surface vicinale d'alumine α (001) traitée pendant 32h sous air à 1250°C. (a) image 8b (b) image 8b corrigée par la fonction «flatten».

II.3.3. La fonction «auto-corrélation»

Les surfaces vicinales nanostructurées peuvent présenter une périodicité. Afin de pouvoir mesurer la période des marches, nous avons utilisé la fonction d'auto-corrélation [9,10], qui est la convolution d'un signal avec lui-même décalé d'une distance r . La fonction d'auto-corrélation peut être écrite simplement sous la forme :

$$C(\vec{r}) = \langle h(\vec{r}_0)h(\vec{r} + \vec{r}_0) \rangle \quad (2)$$

où \vec{r} représente le vecteur de décalage d'un point quelconque de la surface par rapport à un autre point de la surface repéré par le vecteur \vec{r}_0 .

$h(\vec{r})$ est la hauteur du point repéré par le vecteur \vec{r} .

La période de ces profils ainsi que l'amortissement en fonction de la distance apportent une information directe sur le degré d'organisation de la surface observée. La fonction d'auto-corrélation appliquée à une image AFM d'une surface traitée pendant 32 heures à 1250°C

montre l'existence de deux harmoniques à $n \times 80$ nm (Figure 10), où n est un entier naturel, démontrant que la surface est ordonnée à longue distance selon une dimension.

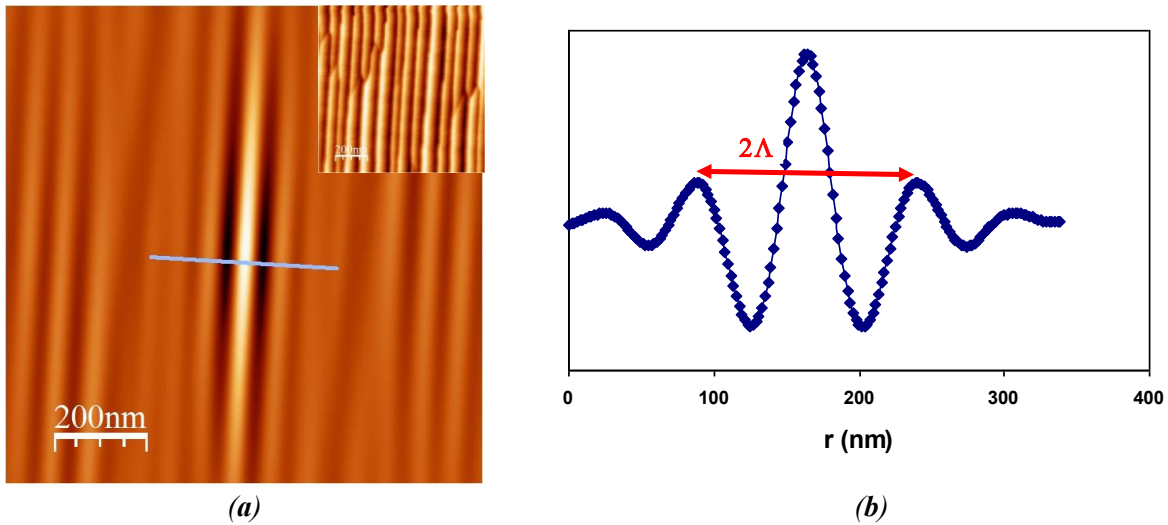


Figure 10 : (a) image auto-corrélée d'une surface vicinale d'alumine α (001) présentant des marches périodiques (en insert) [11], (b) profil issu de l'image auto-corrélée perpendiculairement aux marches.

Pour chaque échantillon, plusieurs images ont ainsi été traitées et une valeur moyenne de la période a pu être mesurée.

Un autre paramètre important pour notre étude est la hauteur des marches, celle-ci a pu être mesurée à partir de profils extraits des images après traitement par les fonctions «*planefit*» et «*flatten*». La hauteur correspond à la distance verticale d'une crête au premier creux voisin (Figure 11). Pour chaque échantillon, plusieurs profils ont ainsi été tracés pour extraire une valeur moyenne de la hauteur des marches.

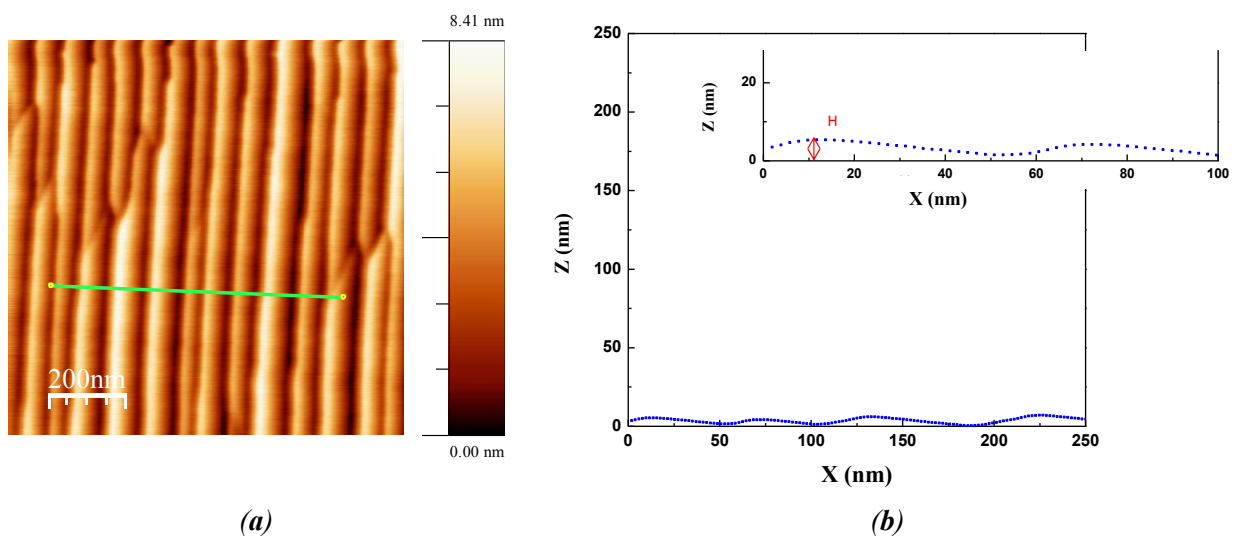


Figure 11 : (a) image traitée par la fonction «*planefit*» et «*flatten*», (b) profil utilisé pour mesurer la hauteur des marches (en insert : pour plus de lisibilité, l'échelle en Z est divisée par 40).

III. Diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante

La méthode de diffusion centrale des rayons X en incidence rasante (en anglais GISAXS pour Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering) connaît un essor considérable. Elle permet en effet d'obtenir, de façon non destructive, une information statistique moyenne sur l'ensemble de l'échantillon. Elle permet notamment d'analyser avec une grande sensibilité la morphologie et l'organisation des îlots déposés sur un substrat aussi bien que des nanostructures enterrées sous une surface.

D'une manière générale, la technique de diffusion aux petits angles est ancienne [12]. Cependant, les premières expériences en incidence rasante ne furent réalisées aux Etats-Unis qu'à la fin des années 1980 sur un montage de laboratoire à anode tournante pour l'étude des premiers stades de croissance de films d'or [13,14]. Au cours des années 1990, des expériences de diffusion centrale sous incidence rasante ont été développées par le groupe de A. Naudon en France au LURE pour l'étude de nanoparticules métalliques noyées dans des matrices de carbone [15,16]. A partir de ces années, un certain nombre de montages expérimentaux dédiés à l'analyse par GISAXS de nanostructures sont apparus sur des lignes de lumière européennes autour des sources de rayonnement synchrotron (ESRF, HASYLAB) [17,18].

Expérimentalement, l'une des difficultés de cette méthode réside dans le choix de l'angle d'incidence, son contrôle permettant de faire varier la pénétration des rayons X dans l'épaisseur du matériau. Selon que les entités diffusantes sont déposées sur sa surface ou incrustées sous celle-ci, l'angle d'incidence α sera respectivement très proche de l'angle critique, α_c , du matériau considéré ou supérieur à α_c .

Dans notre cas, la diffusion centrale des rayons X aux petits angles en incidence rasante sera la technique adoptée pour analyser à une échelle au moins millimétrique, les phénomènes de mise en ordre de surfaces vicinales d'alumine α . Des informations statistiques sur la période et la hauteur des marches ainsi que sur l'orientation et le degré d'ordre à longue distance sont ainsi accessibles.

III.1. Principe général

Le principe de base est illustré sur la figure 12. Un faisceau monochromatique de rayons X irradie l'échantillon avec un angle d'incidence très petit et très proche de l'angle critique du substrat α_c . Ce faible angle d'incidence, qui ne dépasse pas quelques dixièmes de

degré, permet de diminuer le parcours des rayons X dans le substrat et ainsi d'accroître l'intensité diffusée par la surface qui n'est plus noyée par les contributions de volume. En effet, en travaillant à des angles de sortie de l'ordre du degré et en utilisant une longueur d'onde de l'ordre de l'Angström, la norme du vecteur de diffusion $q = k_f - k_i$ est de l'ordre de $0,01 \text{ nm}^{-1}$ à 1 nm^{-1} , ce qui permet de sonder des distances allant de quelques nanomètres à une centaine de nanomètres dans l'espace réel. La collecte du signal diffusé est en général assurée par un détecteur bidimensionnel placé à une distance de l'échantillon de l'ordre du mètre.

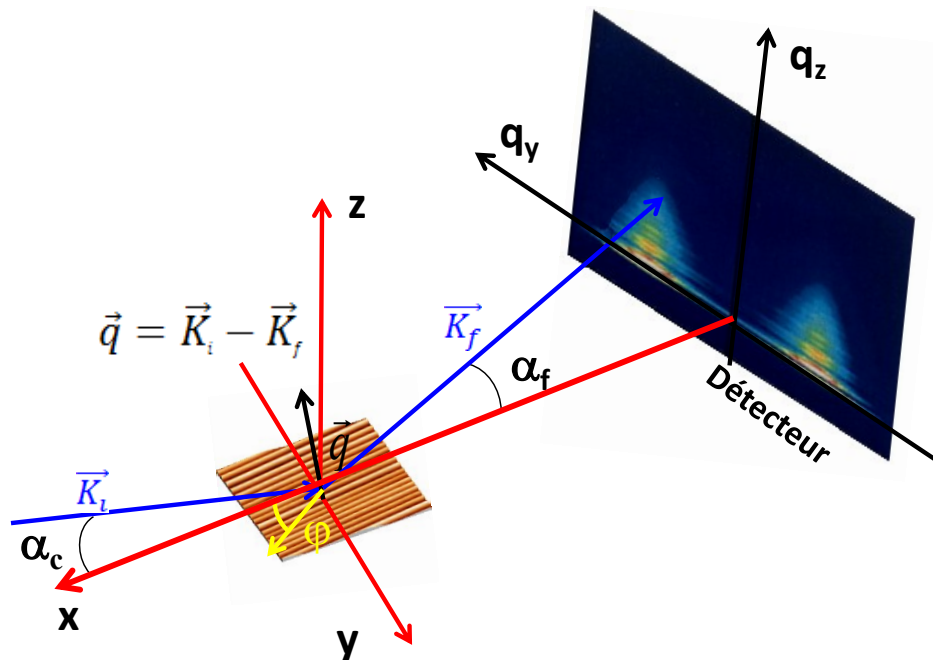


Figure 12 : schéma de principe des dispositifs de mesure de diffusion centrale des rayons X en incidence rasante.

Le faisceau réfracté, qui est une onde évanescente, se propage parallèlement à la surface du substrat. En faisant varier α_c , la profondeur sondée dans le matériau offre la possibilité de sonder des interfaces enterrées, des systèmes multicouches ou des agrégats dans une matrice.

III.2. Dispositif utilisé

Toutes les mesures de diffusion centrale des rayons X ont été réalisées sur la ligne de lumière française BM02 de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) à Grenoble. L'ensemble de ces mesures, ainsi que leur interprétation, ont été réalisées en collaboration avec David Babonneau de l'Institut Pprime, au département de Physique et Mécanique des Matériaux de l'Université de Poitiers

La ligne BM02 utilise une source avec un domaine d'énergie de 5 à 25 keV avec une haute résolution en énergie $\delta E/E \sim 10^{-4}$. Pour une meilleure résolution d'énergie la ligne présente une optique pseudo-symétrique, composée de deux miroirs recouverts de Pt à l'entrée et à la sortie d'un monochromateur double de Si(111). Le faisceau incident est parallélisé grâce au premier miroir afin d'obtenir une monochromatisation excellente par le cristal de silicium. Le deuxième monochromateur est courbé de manière à focaliser horizontalement le faisceau [19]. Une vue schématique du chemin parcouru par le faisceau est présentée à la figure 13.

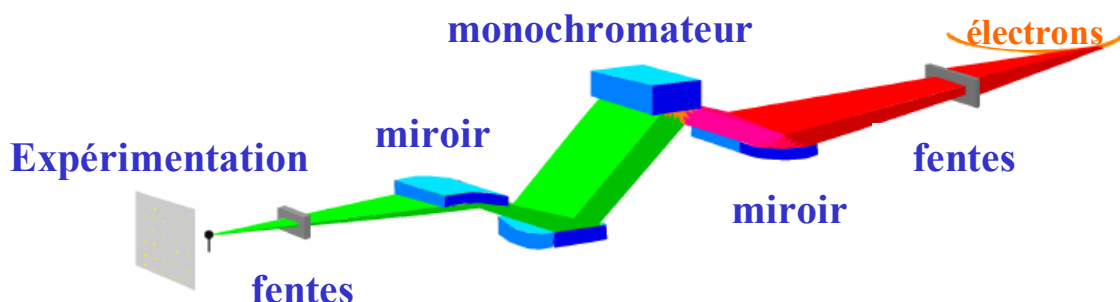


Figure 13 : principaux éléments optiques sur la ligne BM02 [19].

Les expériences de diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante ont été réalisées à l'ESRF avec une source d'énergie de 10 keV. Nous avons utilisé, au cours de ces expériences, un goniomètre "7-cercle" composé d'un berceau d'Euler pour déposer et déplacer l'échantillon d'une façon très précise (Figure 14). Le changement des angles est contrôlé par des moteurs dont la résolution est supérieure à $0,001^\circ$. L'intensité diffusée $I(\vec{q})$ est collectée sur un détecteur CCD bidimensionnel placé perpendiculairement à la surface de l'échantillon à une distance de 2620 mm de celui-ci.



Figure 14 : le goniomètre 7-cercle utilisé [19].

L'acquisition de l'ensemble du signal peut donc être effectuée en une seule mesure, à condition de ne pas saturer le détecteur en masquant les faisceaux réfléchis à l'aide d'un puits (beam stop) placé le long de l'axe q_z .

III.1. Modélisation des clichés GISAXS

Pour interpréter les clichés obtenus par GISAXS, l'approximation de Born (c'est-à-dire de diffusion simple) n'est généralement pas valable. En effet, le principe même de la technique est de mettre à profit l'effet de réflexion totale, un phénomène dépendant de la diffusion multiple, pour sonder les nano-objets. Il est donc nécessaire de traiter la diffusion avec un formalisme approprié. La théorie dynamique des rayons X permet de dépasser cette difficulté, mais son utilisation est délicate et peu intuitive. L'approximation de monodispersité locale est souvent utilisée pour des systèmes polydisperses. Le calcul de l'intensité diffusée est plus compliqué car il faut tenir compte des couplages entre la taille, la forme, l'orientation et la position des nano-objets voisins. Cette approximation s'appuie sur l'hypothèse que les tailles et les séparations des nano-objets voisins sont corrélés et qu'autour de chaque nano-objet, les nano-objets voisins sont de taille similaire. L'intensité diffusée $I(\vec{q})$ est alors la somme, pondérée par la distribution de taille $N(W)$, des intensités diffusées par des domaines de nano-objets ayant la même taille.

Cette hypothèse sur le système ne se justifie vraiment que dans des cas bien particuliers. Cependant, en pratique, cette expression est largement utilisée pour calculer l'intensité diffusée dans divers systèmes et permet en général d'interpréter au moins qualitativement les données de GISAXS. Une approche plus simple est celle de l'approximation de Born de l'onde distordue (DWBA en anglais, Distorted Wave Born Approximation) qui permet de traiter la diffusion avec un formalisme approprié. Cette approximation est une méthode de perturbation au premier ordre semblable à l'approximation de Born mais avec un état de référence qui n'est pas l'onde incidente et qui peut être calculé de façon exacte à partir des coefficients de Fresnel et où les fluctuations de densité électroniques agissent comme un potentiel perturbateur.

Un programme d'analyse FitGISAXS a été développé par David Babonneau [20] afin d'interpréter ces données expérimentales. Ce programme, basé sur les approximations décrites précédemment, fournit des outils de simulation qui permettent de calculer l'intensité GISAXS des nano-objets déposés en deux ou trois dimensions. Il est écrit dans le langage de

programmation de IGOR Pro version 6, fournissant un code qui fonctionne sur Macintosh et les systèmes d'exploitation Windows.

La figure 15 illustre les différents modèles de facteurs de forme qui sont actuellement disponibles et qui peuvent être utilisés pour simuler l'intensité diffusée.

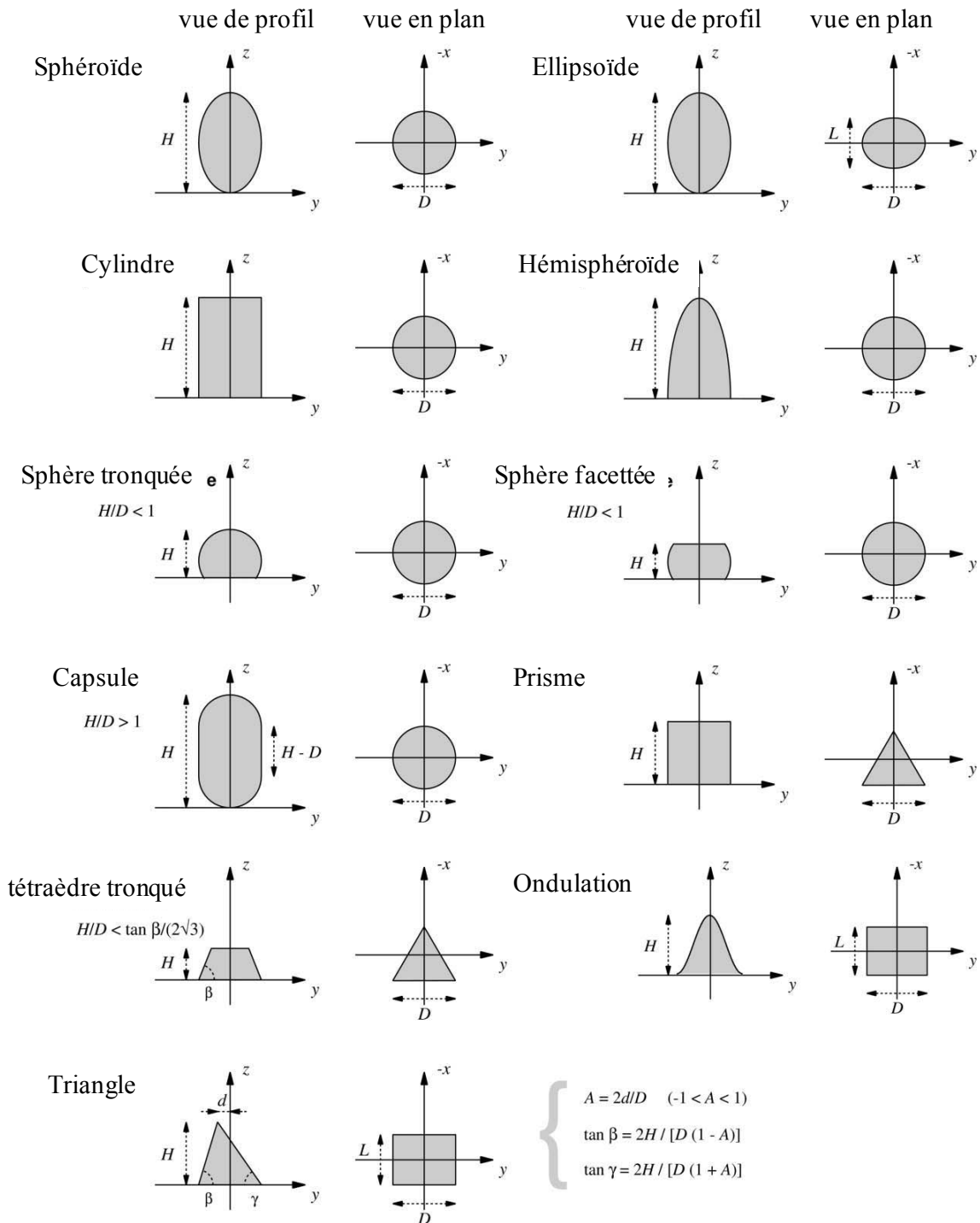


Figure 15 : les différents facteurs de forme actuellement inclus dans FitGISAXS [20].

La figure 16 illustre le modèle utilisé pour simuler les images GISAXS obtenues.

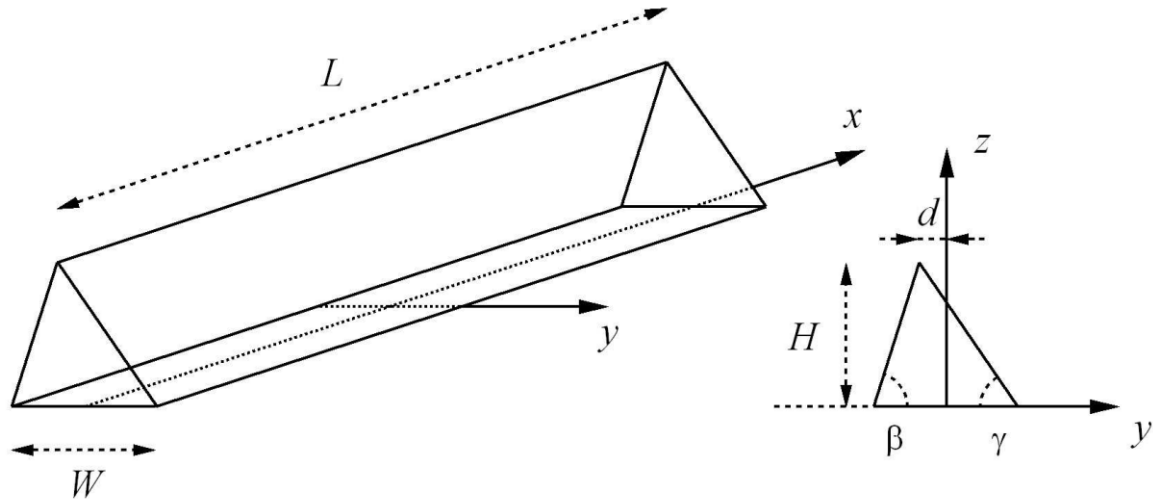


Figure 16 : modèle utilisé pour l'analyse des clichés GISAXS.

Dans ce modèle, l'intensité diffusée dans l'approximation de monodispersité locale est donnée par :

$$I(\vec{q}) \propto \int_0^W |F(\vec{q})|^2 S(\vec{q}) N(W) dW \quad (3)$$

où $F(\vec{q})$ est le facteur de forme des objets diffusants calculé dans le cadre de l'approximation de Born de l'onde distordue en supposant une surface avec un profil variant entre un triangle quelconque et isocèle,

$S(\vec{q})$ est le facteur de structure calculé en supposant que la période des marches est égale à leur largeur W avec une longueur de corrélation ξ_w qui donne une information sur la qualité de l'ordre local,

$N(W)$ est la distribution de taille (largeur W) des marches, supposée log-normale avec une largeur à mi-hauteur σ_w (signature de l'homogénéité de la surface à l'échelle macroscopique).

Les outils expérimentaux de caractérisation, que nous venons de décrire, sont ceux que nous avons mis en œuvre tout au long de ce travail pour obtenir les résultats qui font l'objet des prochains chapitres.

IV. Références

- ¹ O. Kurnosikov, L. Pham Van, J. Cousty, *High temperature transformation of vicinal (0001) α -Al₂O₃ surfaces : an AFM study*, Surf. Interface Anal. 29 (2000) 608.
- ² O. Masson, R. Guinebretière, A. Dauger, *Reflection asymmetric powder diffraction with flat-plate sample using a Curved Position-Sensitive detector (INEL CPS 120)*, J. Appl. Cryst. 29 (1996) 540.
- ³ R. Guinebretière, A. Boulle, O. Masson, A. Dauger, *Instrumental aspects in X-ray diffraction on polycrystalline materials*, Powder Diffraction 20 (2005) 294.
- ⁴ G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, *Surface studies by scanning tunneling microscopy*, Phys. Rev. Lett., 49 (1982) 57.
- ⁵ T. R. Albrecht, P. Grutter, D. Horne, C.J. Rugar, *Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity*, J. Appl. Phys. 69 (2) (1991) 668.
- ⁶ F. Ohnesorge, G. Binnig, *True atomic resolution by atomic force microscopy through repulsive and attractive forces*, Science 260 (1993) 1451.
- ⁷ A. San Paulo, R. Garcia, *High-resolution imaging of antibodies by tapping-mode atomic force microscopy: attractive and repulsive tip-sample interaction regimes*, Biophys. J. 78 (2000) 1599.
- ⁸ I. Horcas, R. Fernandez, J. M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero and A. M. Baro, *A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology*, Rev. Sci. Instrum. 78 (2007) 013705.
- ⁹ C. Teichert, *Self-organization of nanostructures in semiconductor heteroepitaxy*, Phys. Rep. 365 (2002) 335.
- ¹⁰ M. Raible, S.J. Linz, P. Hänggi, *Amorphous thin film growth: Minimal deposition equation*, Phys. Rev. E 62 (2000) 1691.
- ¹¹ E. Thune, A. Boulle, D. Babonneau, F. Pailloux, W. Hamd, R. Guinebretière, *Nanostructured sapphire vicinal surfaces as templates for the growth of self-organized oxide nanostructures*, App. Surf. Sci. 256 (2009) 924.
- ¹² A. Guinier, G. Fournet, *Small-angle scattering of X-rays*, New-York: John Wiley & Sons, Inc. (1955) 6.
- ¹³ J. R. Levine, J. B. Cohen, Y. W. Chung, P. Georgopoulos, *Grazing incidence small angle X ray scattering: new tool for studying thin film growth*. J. Appl. Crystallogr. 22 (1989) 528.
- ¹⁴ J. R. Levine, J. B. Cohen, Y. W. Chung, *Thin film island kinetics: a grazing incidence small angle X ray scattering study of gold on glass*. Surf. Sci. 248 (1991) 215.
- ¹⁵ A. Naudon, D. Thiaudière. *Grazing incidence small angle X ray scattering. Morphology of deposited custers and nanostructure of thin films*. J. Appl. Crystallogr. 30 (1997) 822-827.
- ¹⁶ A. Naudon, D. Babonneau. *Characterization of aggregates in very thin layers by small angle X ray scattering using grazing incidence*. Z. Metallkd. 88 (1997) 596.
- ¹⁷ M. Schmidbauer, T. Wiebach, H. Raidt, M. Hanke, R. Kohler, H. Wawra. *Ordering of self assembled Si_{1-x} Ge_x islands studied by Grazing incidence small angle X ray scattering and atomic force microscopy*. Phys. Rev. B 58 (1998) 6763.
- ¹⁸ V. Holy, T. Roch, J. Stangl, A. Daniel, G. Bauer, T. H. Metzger, Y. H. Zhu, K. Brunner, G. Abstreiter. *Grazing incidence small angle X ray scattering study of self organized SiGe wires*. Phys. Rev. B 63 (2001) 7229.
- ¹⁹ N. Boudet and J. F. Bézar, *D2AM, status, highlights and plans for upgrade of the French anomalous CRG beam line at ESRF*, (2009)
- ²⁰ D. Babonneau, *FitGISAXS: software package for modelling and analysis of GISAXS data using IGOR Pro*, J. Appl. Cryst. 43 (2010) 929.

Chapitre 3

Mise en ordre monodimensionnel de marches sur des surfaces vicinales d'alumine α (001)

Sommaire

I.	Structuration de la surface : mise en ordre de marches.....	71
I.1.	Observation de la surface brute.....	71
I.2.	Processus de mise en ordre	72
I.3.	Croissance de la taille des marches durant un traitement thermique isotherme	73
II.	Influence des conditions du traitement thermique et de l'angle de miscut sur la mise en ordre de marches.....	76
II.1.	Influence de la température sur la mise en ordre de marches	76
II.1.1.	Etude de l'évolution des surfaces après un traitement thermique isochrone	76
II.1.2.	Etude de l'évolution des surfaces en fonction de la durée et de la température ...	76
II.2.	Influence de l'angle de miscut sur la taille des marches.....	83
II.3.	Détermination de la nature des espèces diffusantes lors du processus de mise en paquet de marches	94
III.	Conclusion	99
IV.	Références	101

Dans ce travail, nous avons étudié l'évolution morphologique des surfaces vicinales d'alumine α (001) durant des traitements thermiques réalisés dans une gamme de température de 600 à 1500°C. Nous présenterons dans la première partie de ce chapitre la mise en ordre de marches sur des surfaces vicinales d'alumine α (001) taillées à 10° par rapport aux plans (00 ℓ). Après une étude qualitative, nous analyserons de façon quantitative l'évolution de la taille des marches lors d'un traitement thermique isotherme. La deuxième partie concernera le contrôle de cette mise en ordre de marches en changeant les conditions de traitement thermique (température et atmosphère du traitement thermique) et l'angle de miscut.

I. Structuration de la surface : mise en ordre de marches

I.1. Observation de la surface brute

Les substrats utilisés sont des substrats d'alumine α (001) taillés à 10° par rapport aux plans (00 ℓ) le long de la direction [110]. La morphologie de la surface a été étudiée par AFM en mode tapping sous atmosphère et température ambiantes. Les observations par AFM et GISAXS réalisées sur cet échantillon ne montrent aucune structure particulière (Figure 1).

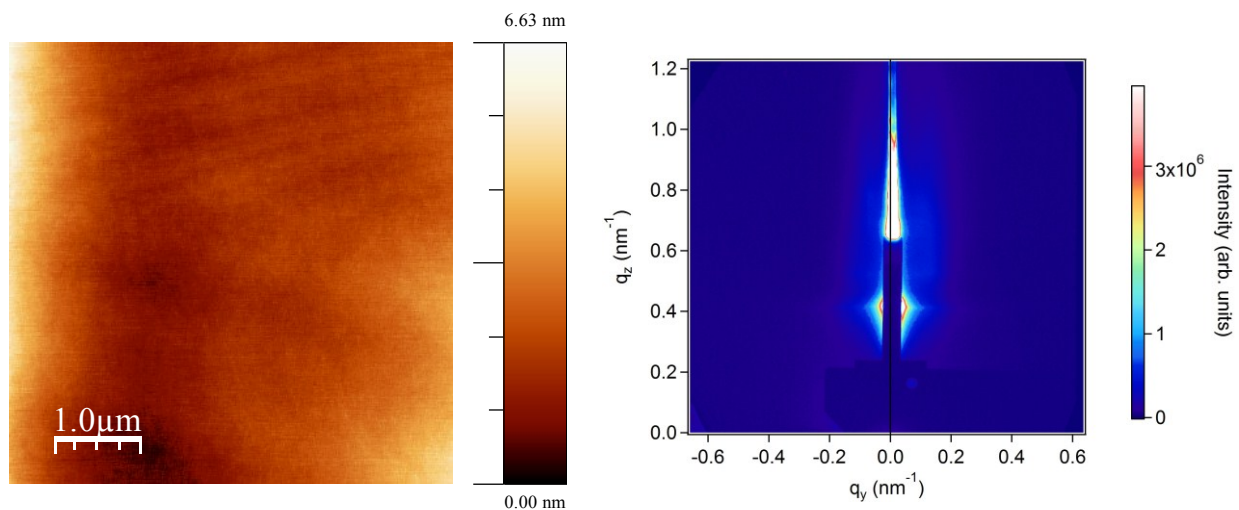


Figure 1 : image AFM topographique et cliché GISAXS d'une surface vicinale d'alumine α (001) brute d'angle de miscut de 10° .

En réalité, la morphologie de la surface n'est pas identifiable par les moyens de caractérisation du type AFM car les largeurs des marches sont probablement inférieures au rayon de courbure de la pointe (de 10 à 20 nm). D'autres auteurs ont pu observer par AFM le relief d'une surface vicinale d'alumine α (001) brute mais taillée sous un très faible angle de

miscut ($0,06^\circ$). L'augmentation de l'angle de miscut entraîne une diminution de la largeur de terrasses et par suite, réduit la capacité de l'AFM d'identifier la morphologie de la surface. D'autre part, l'absence du signal de diffusion montre que les marches élémentaires présentes ne sont pas organisées de façon périodique.

Jusqu'à 1000°C , la morphologie des surfaces n'est pas modifiée. Les échantillons traités à 1000°C pendant des durées faibles ne présentent aucune structuration. Nous n'avons pu observer une structuration périodique de la surface qu'à partir de 32 heures de traitement thermique à 1000°C . Afin de suivre en détail l'évolution de cette nanostructuration de la surface d'alumine α (001), nous avons donc choisi de travailler à 1250°C .

Nous allons présenter dans la partie suivante le processus de mise en ordre qui apparaît sur les surfaces vicinales d'alumine α (001) d'angle de miscut de 10° ainsi que le phénomène de croissance de la taille des marches lors d'un traitement thermique isotherme.

I.2. Processus de mise en ordre des marches

La figure 2 illustre la mise en ordre de marches qui se produit sur une surface vicinale d'alumine α (001) d'angle de miscut de 10° traitée à 1250°C sous air pendant 1 h. L'image AFM montre que la surface présente, après 1 heure de traitement, une structuration périodique de marches avec une période Λ d'environ 30 nm.

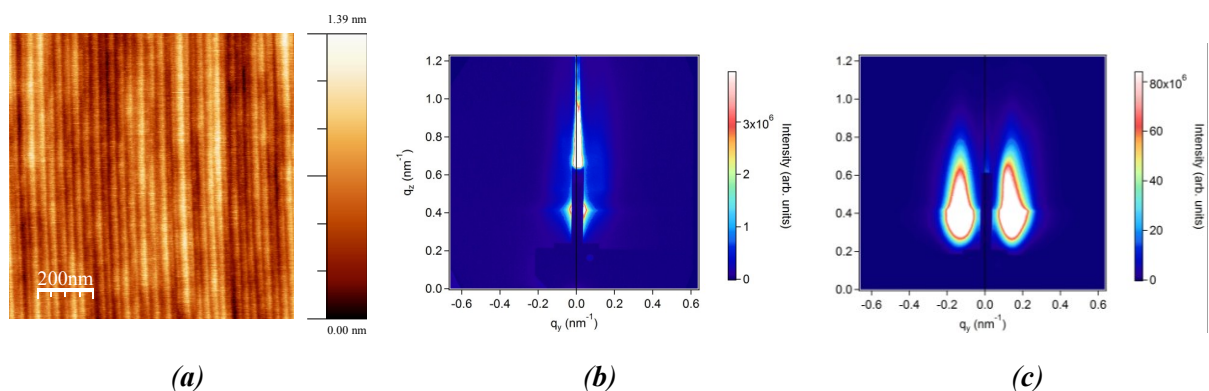


Figure 2 : (a) image AFM topographique d'une surface vicinale d'alumine α (001) traitée à 1250°C sous air pendant 1 h (b) et (c) clichés GISAXS de surfaces vicinales d'alumine α (001) brute et traitée à 1250°C sous air pendant 1 h.

Il reste cependant que l'observation de ces surfaces par AFM est intrinsèquement locale et l'extraction d'informations quantitatives passe souvent par plusieurs processus de traitement d'image. La diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante permet d'analyser, cette fois-ci, à une échelle au moins millimétrique, les phénomènes de mise en ordre de ce type de

surfaces. Comme rappelé au chapitre 2, des informations statistiques sur la période et la hauteur des marches ainsi que sur l'orientation et le degré d'ordre à longue distance sont ainsi accessibles [1,2]. Les figures 2a et 2b montrent deux clichés de diffusion centrale des rayons X en incidence rasante des surfaces vicinales d'alumine α (001) taillés selon un angle de 10° par rapport aux plans (00 ℓ) brute et traitée à 1250°C pendant 1 h.

La figure 2b présente clairement deux tiges de diffusion qui attestent la mise en ordre des marches sur la surface vicinale d'alumine α (001) après un traitement thermique de 1 heure. Ces deux tiges de part et d'autre de la tige spéculaire masquée par un puits vertical (beam stop) sont dues à des effets d'interférences constructives entre les ondes diffusées par les marches. Elles révèlent la distance caractéristique entre les marches et sont présentes parce que la structure est périodique.

I.3. Croissance de la taille des marches durant un traitement thermique isotherme

L'évolution morphologique des surfaces vicinales d'alumine α (001) taillées à 10° par rapport aux plans (00 ℓ) le long de la direction [110] et traitées à 1250°C pendant différentes durées est illustrée par la série des images présentée figure 3. Chaque substrat a été traité pendant une durée comprise entre 30 minutes et 32 heures.

Après 1 heure de traitement, une période Λ d'environ 25 nm a été mesurée. Une augmentation de la durée du traitement thermique entraîne logiquement une augmentation de la période des marches. Il est clair d'après les images AFM que la morphologie de la surface évolue jusqu'à une certaine durée avant de devenir stable. Cette observation est confirmée par la mesure de la période des marches après chaque traitement thermique. Au bout de 4 heures, une période Λ de 54 nm est mesurée. Cette période augmente au cours du temps pour atteindre 72 nm après 16 h. La surface évolue très peu après un traitement thermique prolongé de 32 h et présente une répartition périodique des marches en une dimension avec une période Λ d'environ 80 nm¹.

La figure 4 montre deux clichés GISAXS des surfaces vicinales d'alumine α (001) taillés selon un angle de 10° par rapport aux plans (00 ℓ) traitées à 1250°C pendant 1 et 16 heures. Il est clair d'après ces clichés GISAXS que la morphologie de la surface évolue avec la durée de traitement thermique. La période Λ étant liée à la position des pics par $\Lambda \approx 2\pi/\Delta q_y$, où Δq_y est

¹ Ces valeurs ont été obtenues par la fonction d'auto-corrélation à partir des images AFM.

la moitié de la distance entre les deux pics. Lorsque la durée augmente, les deux tiges se rapprochent indiquant que la période augmente. La période des marches Λ augmente de 30 nm ($t = 1$ h) à 50 nm ($t = 16$ h) et ce qui est en bon accord avec les valeurs extraites des images AFM en tenant compte des incertitudes de mesures sur les images AFM..

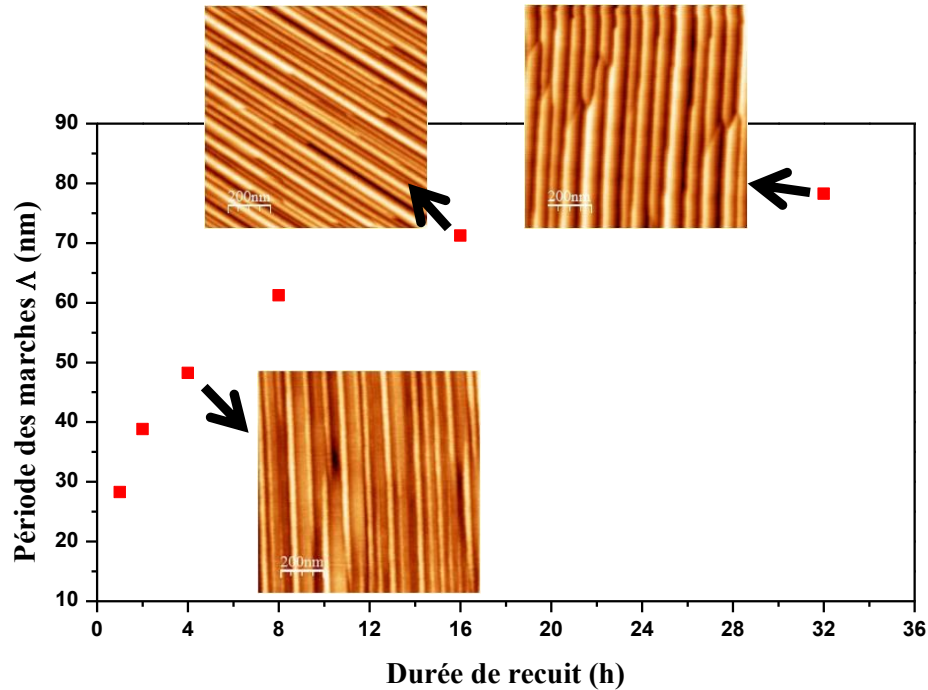


Figure 3 : évolution de la période Λ des marches en fonction de la durée du traitement thermique à 1250 °C pour des substrats d'alumine α (001) d'angle de miscut de 10°.

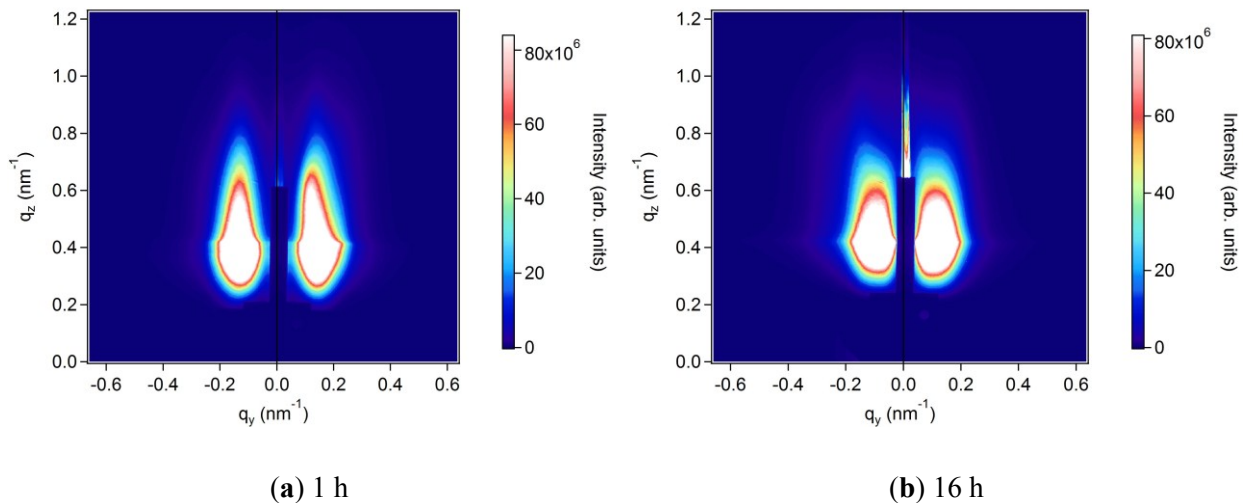


Figure 4 : clichés GISAXS de surfaces vicinales d'alumine α (001) d'angle de miscut de 10° traitées à 1250 °C pendant (a) 1 h et (b) 16 h.

Nous avons mesuré systématiquement, à partir des images AFM, la hauteur des marches et établi ainsi les probabilités $P(H(t))$ caractérisant la distribution de la hauteur des marches $H(t)$

après chaque durée de traitement thermique à 1250°C. Ces probabilités de hauteur de marches $P(H(t))$ sont reportées à la figure 5 pour des surfaces vicinales d'alumine α (001) d'angle de miscut de 10° traitées à 1250°C pendant 1, 2, 4, 8, 16 et 32 heures. Nous avons tracé les probabilités de hauteur de marches $P(H(t))$ en fonction de la hauteur de marches minimale $c/6$ trouvée sur une surface vicinale d'alumine α (001) et qui correspond à la distance entre deux plans d'oxygène consécutifs.

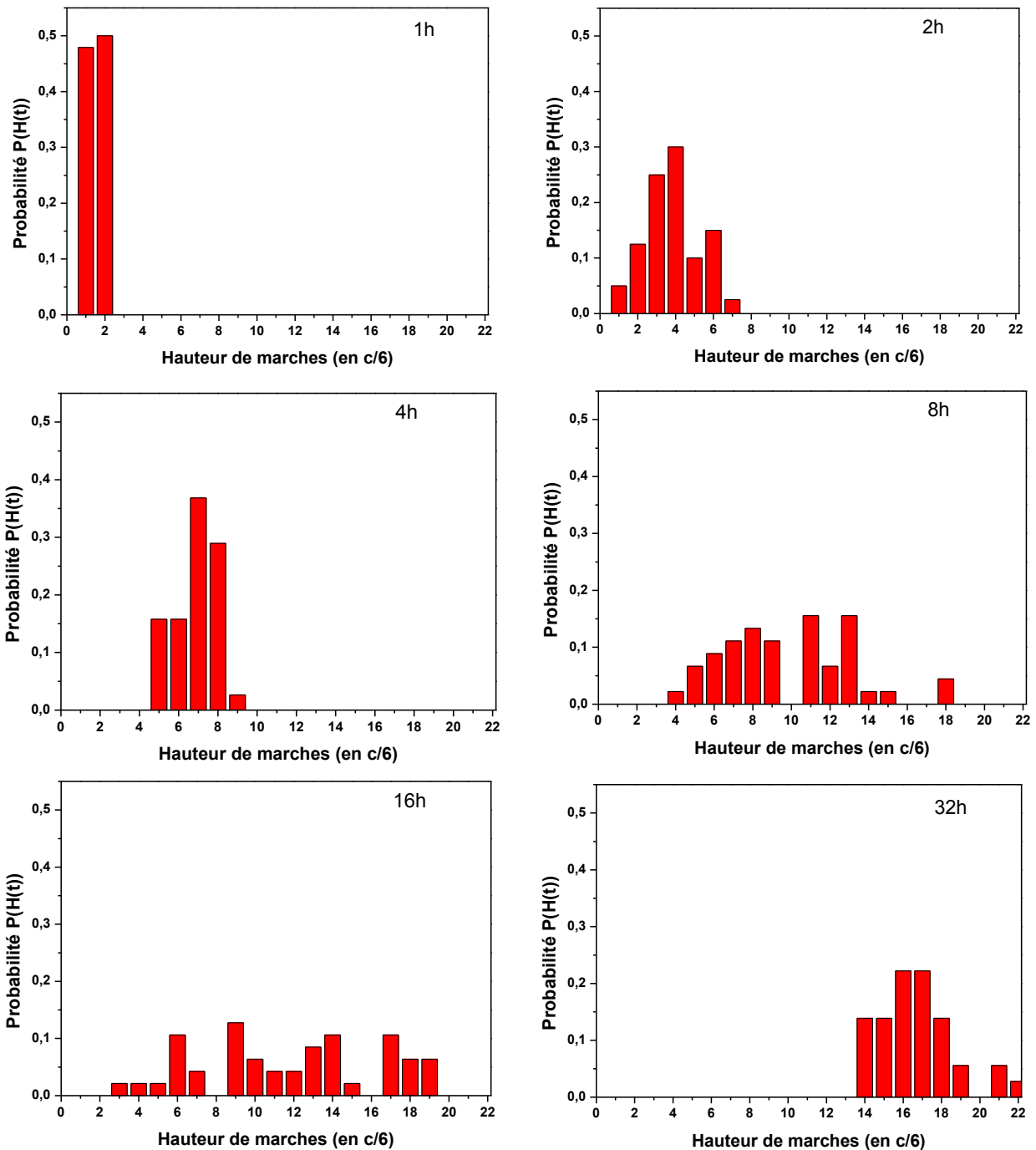


Figure 5 : probabilité de hauteur des marches pour différentes durées de traitement thermique à 1250°C sur des surfaces vicinales d'alumine α (001).

On remarque que la distribution de la hauteur de marches varie en fonction de la durée de traitement thermique. Tout d'abord, la surface ne présente que des marches de hauteur $c/6$ et $2*c/6$ après 1 heure de traitement thermique à 1250 °C. L'augmentation de la durée de traitement thermique élargit la distribution de la hauteur de marches et entraîne une augmentation de la hauteur moyenne des marches. La probabilité de présence des marches de hauteur $c/6$ et $2*c/6$ diminue après 2 heures de traitement thermique. La surface présente des marches de différentes hauteurs qui varient de 1 à 7 fois $c/6$. La distribution de la hauteur de marche continue à s'élargir pour des durées de traitement thermique plus grandes. La surface présente des marches de hauteurs très différentes et qui varient de $3*c/6$ à $19*c/6$ après 16 heures de traitement thermique. Les variations de hauteur des marches sont associées à des évolutions de la distribution d'intensité diffusée selon q_z . L'augmentation de la hauteur devrait être associée à une concentration du signal aux faibles valeurs de q_z . Cependant comme le montre les mesures en AFM, cette augmentation de la valeur moyenne est associée à un élargissement de la distribution de hauteur. Le signal de diffusion devient donc relativement étendu selon q_z .

II. Influence des conditions du traitement thermique et de l'angle de miscut sur la mise en ordre de marches

II.1. Influence de la température sur la mise en ordre de marches

II.1.1. Etude de l'évolution des surfaces après un traitement thermique isochrone

Pour une meilleure compréhension du processus de mise en ordre des marches, une série d'observations a été faite après des traitements thermiques isochrones (16 h) à des températures croissantes allant de 1000 °C à 1500 °C pour des surfaces vicinales d'alumine α (001) taillées à 10° par rapport aux plans (00 $\bar{0}$). La figure 6 montre une image AFM pour chaque température de traitement thermique.

Les échantillons traités pendant 1 ou 16 heures à 1000 °C présentent sensiblement la même morphologie. À partir de 1125 °C, la surface présente quelques marches de hauteur $h = 3*c/6$ avec une période de 23 nm. Le traitement thermique à 1250°C induit la coalescence de ces marches pour former des marches de hauteur plus grande de $17*c/6$. La surface présente une

structure périodique avec une période de 73 nm. Ce processus de croissance des marches est favorisé à des températures plus élevées. À 1500°C, la plupart de ces marches se combinent et forment des marches avec une hauteur de 20 à 22 fois $c/6$ et une période de 125 nm.

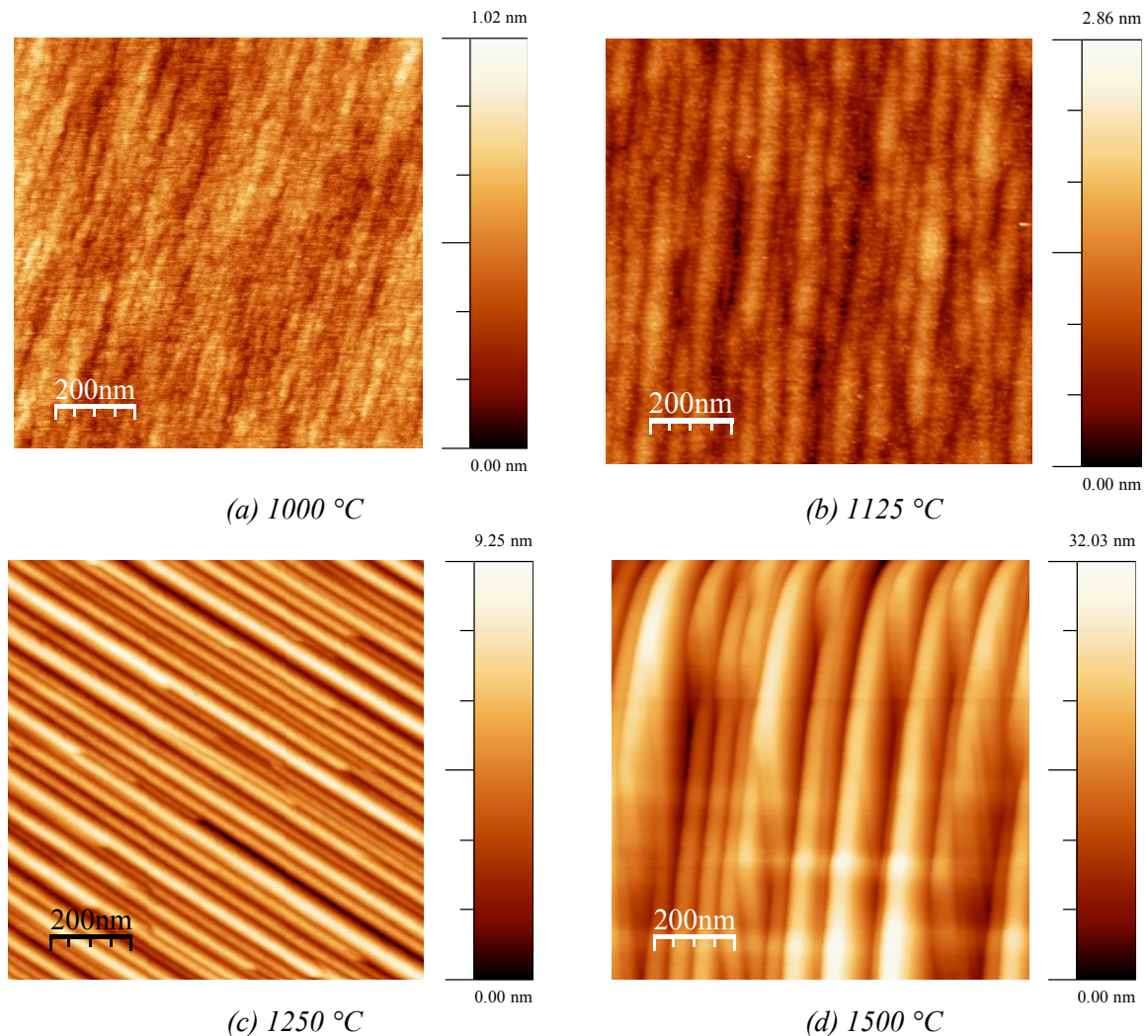


Figure 6 : images AFM topographiques de surfaces vicinales d'alumine α (001) d'angle de miscut de 10° traitées à différentes températures pendant 16 heures. (a) 1000 °C (b) 1125 °C, (c) 1250 °C et (d) 1500 °C.

Ces mêmes échantillons ont été étudiés par GISAXS. Les clichés expérimentaux et simulés sont reportés à la figure 7. L'analyse de la décroissance de l'intensité diffusée, suivant q_y , depuis l'origine du réseau réciproque, est caractéristique de la taille des marches. Après un traitement thermique de 1000°C, la surface n'est pas périodique et on n'observe pas de tiges de diffusion. À partir de 1125 °C, on voit des tiges de diffusion. L'intensité diffusée est étendue, la distance entre les deux pics est grande, et la période des marches est donc petite, environ égale à 27 ± 8 nm. Le signal de diffusion se concentre ensuite progressivement vers l'origine du réseau réciproque quand la température augmente. Ceci correspond à un accroissement de

la période des marches lié aux phénomènes de coalescence par paquets de marches. La surface présente une structure périodique avec une période de 30 ± 18 nm et 43 ± 28 nm respectivement après un traitement thermique à 1250 °C et 1500 °C. Les incertitudes trouvées par GISAXS sont relativement grandes ce qui est dû à une distribution de taille assez large. En outre, la configuration utilisée (distance échantillon-détecteur / énergie) ne permet pas de voir des distances supérieures à 75 nm. En conséquence, les valeurs mesurées de la période des marches diffèrent de celles obtenues en l'AFM car les distributions en taille sont tronquées.

La figure 7 montre également que l'intensité diffusée perpendiculairement à la surface évolue en fonction de la température. On remarque que les tiges de diffusion deviennent de plus en plus allongées, suivant q_z , quand la température augmente. Nous avons conclu, à partir de la distribution de la hauteur de marches présentée à la figure 5, que la surface présente des marches de hauteurs très différentes qui varient de $3 \cdot c/6$ à $19 \cdot c/6$ après 16 heures de traitement thermique à 1250 °C. Cette variation de la distribution de la hauteur de marches est confirmée par la forme allongée des tiges de diffusion à 1250 °C. À 1500 °C, les tiges de diffusion deviennent très allongées après 16 heures de traitement thermique. Ceci prouve que la surface tend à avoir une distribution de la hauteur de marches plus large.

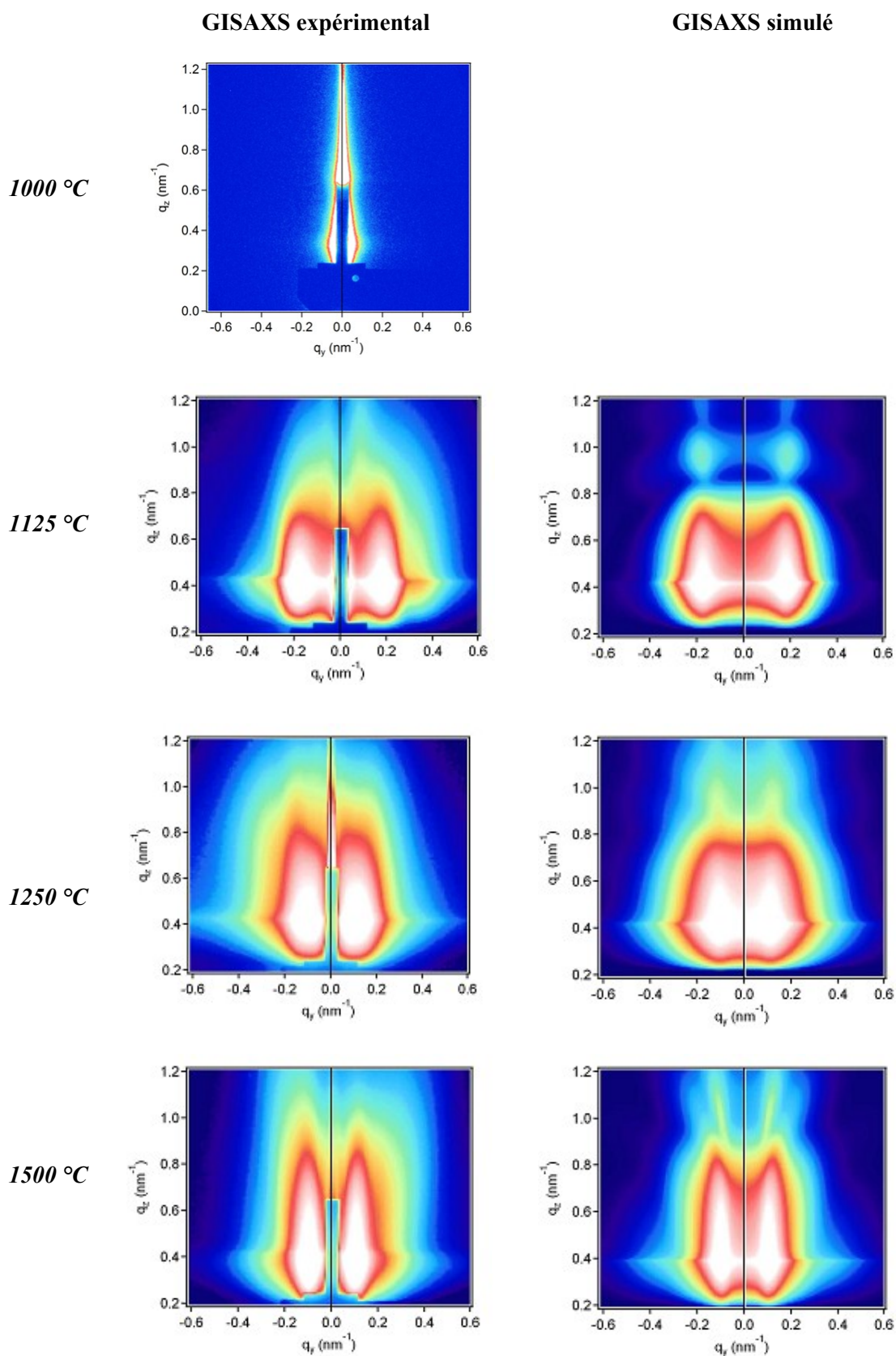


Figure 7 : clichés GISAXS (échelle logarithmique) de surfaces vicinales d'alumine α (001) d'angle de miscut de 10° traitées à différentes températures pendant 16 heures. (a) 1000 °C (b) 1125 °C (c) 1250 °C et (d) 1500 °C.

II.1.2. Etude de l'évolution des surfaces en fonction de la durée et de la température

Dans la suite, nous avons regroupé les résultats sur l'évolution de la morphologie des surfaces en fonction de la température et de la durée du traitement thermique afin de mieux identifier les mécanismes de mise en ordre des marches. À partir des images AFM, nous avons évalué la période et la hauteur des marches après traitement thermique à 1000, 1250 et 1500 °C pendant des durées allant de 30 minutes à 64 heures (Figure 8a).

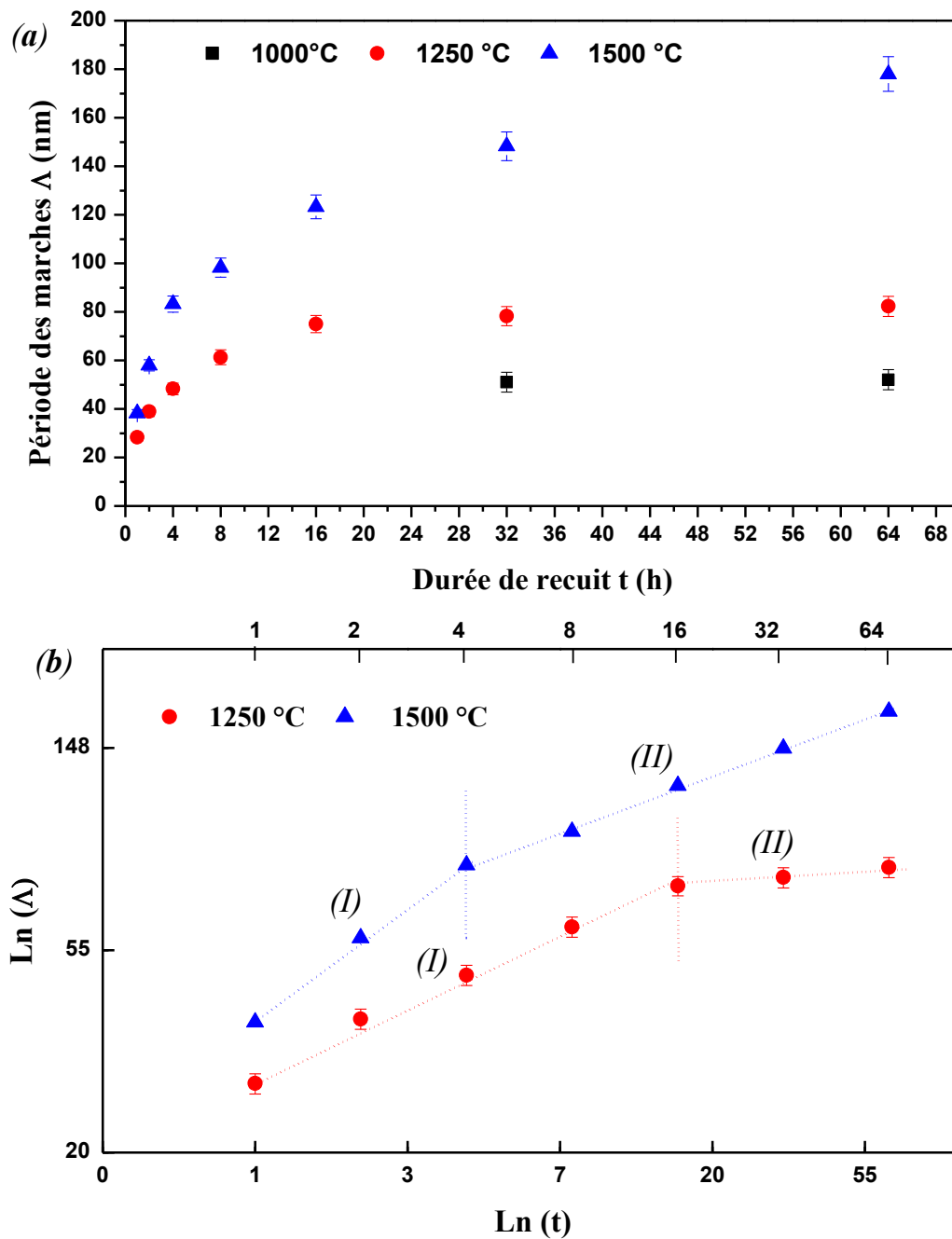


Figure 8 : (a) évolution de la période des marches Λ de surfaces vicinales d'alumine α (001) d'angle de miscut de 10° traitées à 1000, 1250 et 1500°C. (b) évolution de $\ln \Lambda$ en fonction de $\ln(t)$.

À 1000 °C, la surface présente après 32 heures de traitement thermique une période de marches Λ environ égale à 50 nm. Cette valeur ne varie pas lorsque la durée du traitement thermique est de 64 heures. À 1250 °C, la période des marches évolue avant de devenir stable après 32 heures. Par ailleurs, à 1500 °C, Λ est proche de 100 nm après 4 heures de traitement thermique, elle atteint 180 nm après 64 heures de traitement thermique. Les barres d'erreur reflètent l'incertitude des mesures de la période de marches obtenues par autocorrélation.

En reportant les valeurs de la période des marches $\Lambda(t)$ en fonction du temps dans un diagramme log-log, nous avons pu distinguer deux régimes de croissance pour chaque température de traitement thermique à 1250 °C et 1500 °C (Figure 8b) : à 1250 °C, on trouve un régime (I) entre 1 h et 16 h et un autre (II) entre 16 h et 64 h. À 1500 °C, le premier régime (I) se situe entre 1 h et 4 h tandis que le deuxième régime (II) commence beaucoup plus tôt, dès 4 h. Ce changement de régime correspondrait à un ralentissement de la croissance de la période des marches. Une interprétation de ce changement de régime sera proposée dans le chapitre IV.

Pendant le premier régime (I), la période, quelle que soit la température de traitement thermique, suit une loi de croissance de type t^x , où t est le temps de croissance des facettes et x est l'exposant indiquant le mécanisme de croissance des marches. Ce mécanisme de croissance des marches peut être interprété comme un mouvement des marches élémentaires d'un paquet de marches à un autre gouverné par leur différence de potentiel chimique. Les mécanismes de croissance des marches ne seraient donc pas les mêmes pendant le deuxième régime.

Pour le régime (I), suivant la valeur de x , différents phénomènes de diffusion mis en œuvre ont pu être identifiés. À 1250 °C, nous avons trouvé une valeur de $x = 0,26 \pm 0,05$ ce qui correspond, d'après la littérature, à une diffusion surfacique [3]. Pour 1500 °C, la valeur de x augmente et est égale à $0,54 \pm 0,05$. Ces valeurs trouvées sont en bon accord avec celles obtenues par Mullins qui sont égales à 1/4 et 1/2 respectivement pour la diffusion de surface et pour le processus d'évaporation/condensation. Il apparaît donc que la diffusion en surface est le mécanisme prédominant dans la coalescence des marches à 1250 °C tandis qu'à 1500 °C, c'est le processus de diffusion par évaporation/condensation qui est le mécanisme principal.

La figure 9a montre l'évolution de la hauteur de marches en fonction de la durée du traitement thermique à 1000, 1250 et 1500 °C pour des surfaces vicinales d'alumine α (001) taillées à

10° par rapport aux plans (00 ℓ). Pour des traitements thermiques à 1000 °C, la hauteur des marches après 32 heures de traitement thermique est égale à 0,44 nm, ce qui correspond à deux ou trois marches élémentaires. Par ailleurs, la hauteur de marche évolue rapidement lors de traitements thermiques à 1250 et 1500 °C pour atteindre des hauteurs respectivement de 4 et 7 nm après 32 heures de traitement thermique.

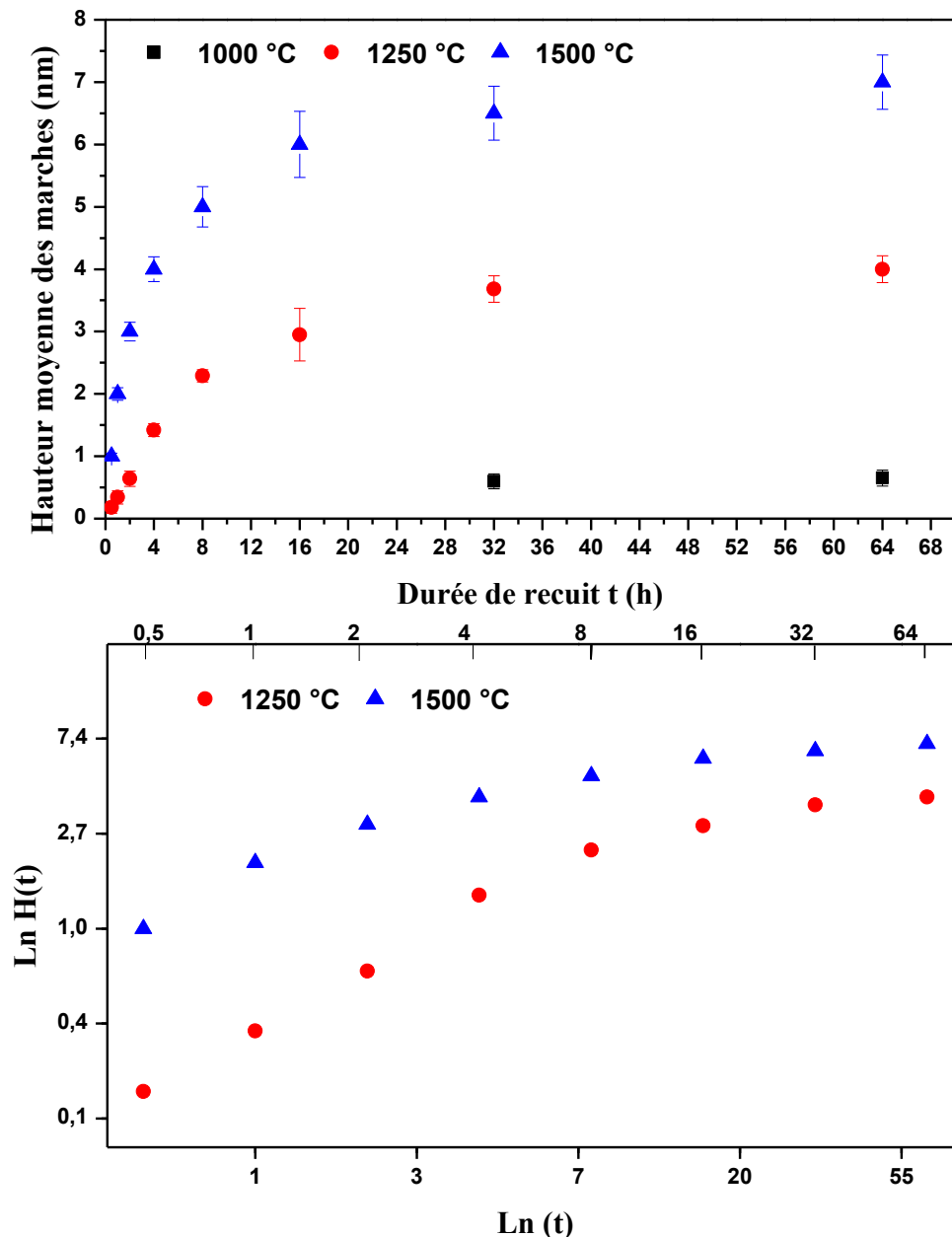


Figure 9 : (a) évolution de la hauteur des marches $H(t)$ de surfaces vicinales d'alumine α (001) d'angle de miscut de 10° traitées à 1000, 1250 et 1500°C (b) évolution de $\ln H(t)$ en fonction de $\ln t$.

En reportant les valeurs de la hauteur de marches $H(t)$ en fonction du temps dans un diagramme log-log, nous avons remarqué que la hauteur des marches augmente en fonction

du temps jusqu'à une certaine durée (8h), au-delà, la hauteur évolue très peu à 1250 et 1500 °C.

Dans cette première partie, nous avons mis en évidence, la mise en ordre des marches obtenue après traitement thermique pour des surfaces vicinales d'alumine α (001) taillées à 10 ° par rapport aux plans (00 $\bar{0}$). Nous avons également montré que la période et la hauteur des marches sur ces surfaces sont considérablement affectées par la température du traitement thermique.

Nous allons étudier dans la 2^{ème} partie de ce chapitre l'influence de l'angle de miscut, de la température et de l'atmosphère du traitement thermique sur la mise en ordre des marches.

II.2. Influence de l'angle de miscut sur la taille des marches

L'influence de l'angle de miscut sur l'évolution de la morphologie des marches a été suivie par AFM et GISAXS. La figure 10 montre les clichés GISAXS expérimentaux et simulés en fonction de l'angle de miscut pour des surfaces vicinales d'alumine α (001) traitées à 1250 °C pendant 1 heure. On observe très clairement que les tiges de diffusion s'éloignent du centre de réseau réciproque lorsque l'on augmente l'angle de miscut. Pour des surfaces d'angle de miscut de 1°, la distance entre les deux tiges de diffusion est petite indiquant que les marches sont donc de grandes tailles. Elles présentent une période de l'ordre de 39 nm. On trouve des marches de période de 34 et 31 nm respectivement pour des surfaces d'angle de miscut de 5 et 10°.

Afin d'étudier l'effet de l'angle de miscut sur la cinétique de formation des paquets de marches, une série d'observations AFM a été faite après des traitements thermiques à 1250 °C pendant des durées croissantes allant de 1 h à 64 heures pour des surfaces vicinales d'alumine α (001) taillées de 1, 5 et 10° par rapport aux plans (00 $\bar{0}$). Les images caractéristiques sont reportées à la figure 11. La taille des marches augmente en fonction de la durée du traitement thermique quel que soit l'angle de miscut. Par contre, les marches obtenues sur des surfaces d'angle de miscut de 1° présentent des terrasses très larges par rapport à celles obtenues sur des surfaces d'angle de miscut de 5 et 10°.

De la même façon que pour l'influence de la température, nous avons tracé l'évolution de la période des marches en fonction de la durée du traitement thermique pour les trois angles de miscut étudiés à T = 1250 °C (Figure 12a). Il est clair, d'après l'allure de la courbe pour les

surfaces d'angle de miscut de 5° , que la morphologie de la surface évolue jusqu'à une certaine durée de traitement thermique (32 heures), au-delà la surface évolue très peu. Ces observations montrent qu'une surface d'angle de miscut de 5° continue à évoluer en fonction du traitement au moins jusqu'à une durée de traitement thermique de 64 heures.

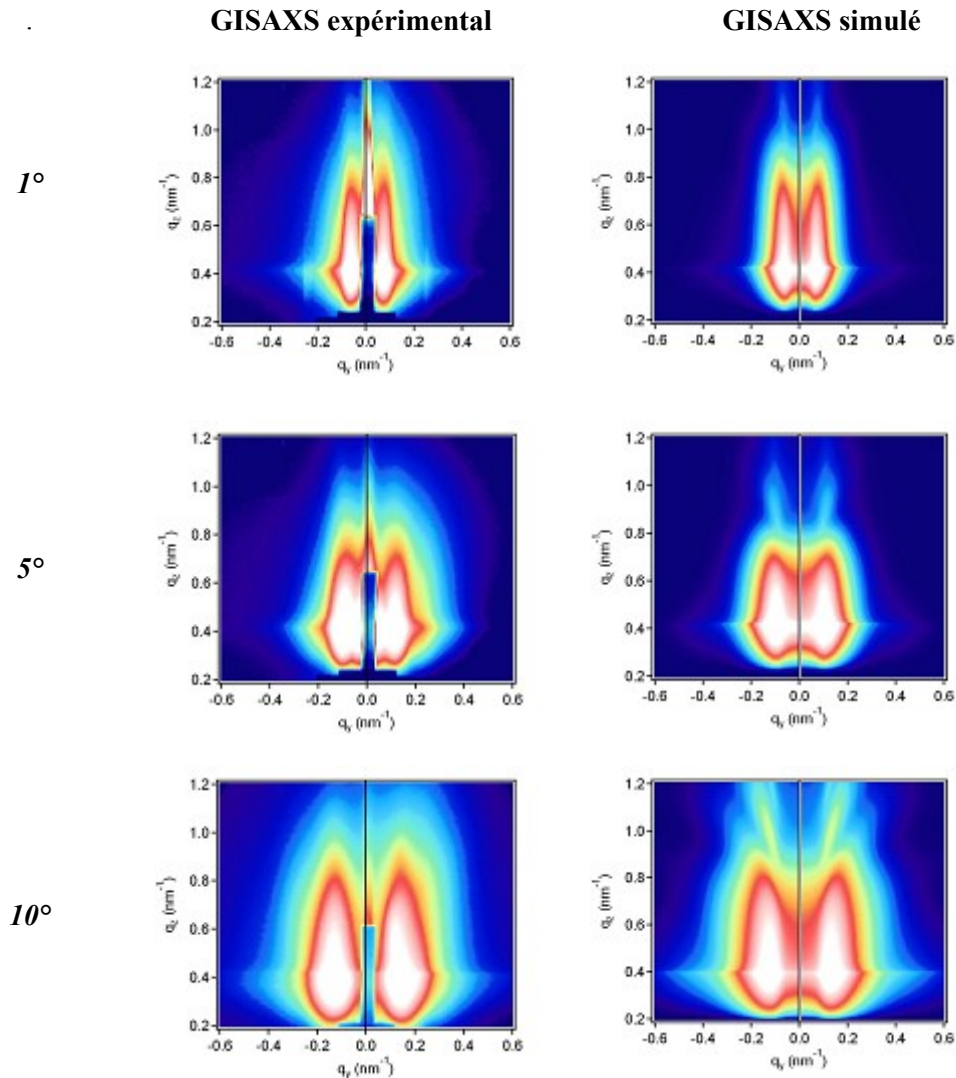


Figure 10 : clichés GISAXS (échelle logarithmique) de surfaces vicinales d'alumine α (001) d'angles de miscut de (a) 1° (b) 5° et (c) 10° traitées à 1250°C pendant 1 heure.

Par ailleurs, on remarque d'après les images AFM que la période des marches évolue très rapidement en fonction de la durée du traitement thermique pour des surfaces d'angle de miscut de 1° . La période augmente au cours du temps pour atteindre 170 nm après 32 heures. Cette valeur continue à augmenter pour des durées de traitement thermique plus longues. On obtient une répartition périodique des marches en une dimension avec une période Λ environ égale à 230 nm après 64 heures de traitement thermique.

En reportant les valeurs de la période de marches Λ en fonction du temps dans un diagramme log-log, nous avons remarqué qu'on ne trouve le deuxième régime de croissance (II) que pour les surfaces d'angle de miscut de 10° (Figure 12b). Il semble qu'il y ait un ralentissement de la cinétique de croissance des marches lorsque l'angle de miscut augmente. L'influence de l'angle de miscut sur l'apparition du deuxième régime de croissance sera discutée en détail au cours du chapitre 4.

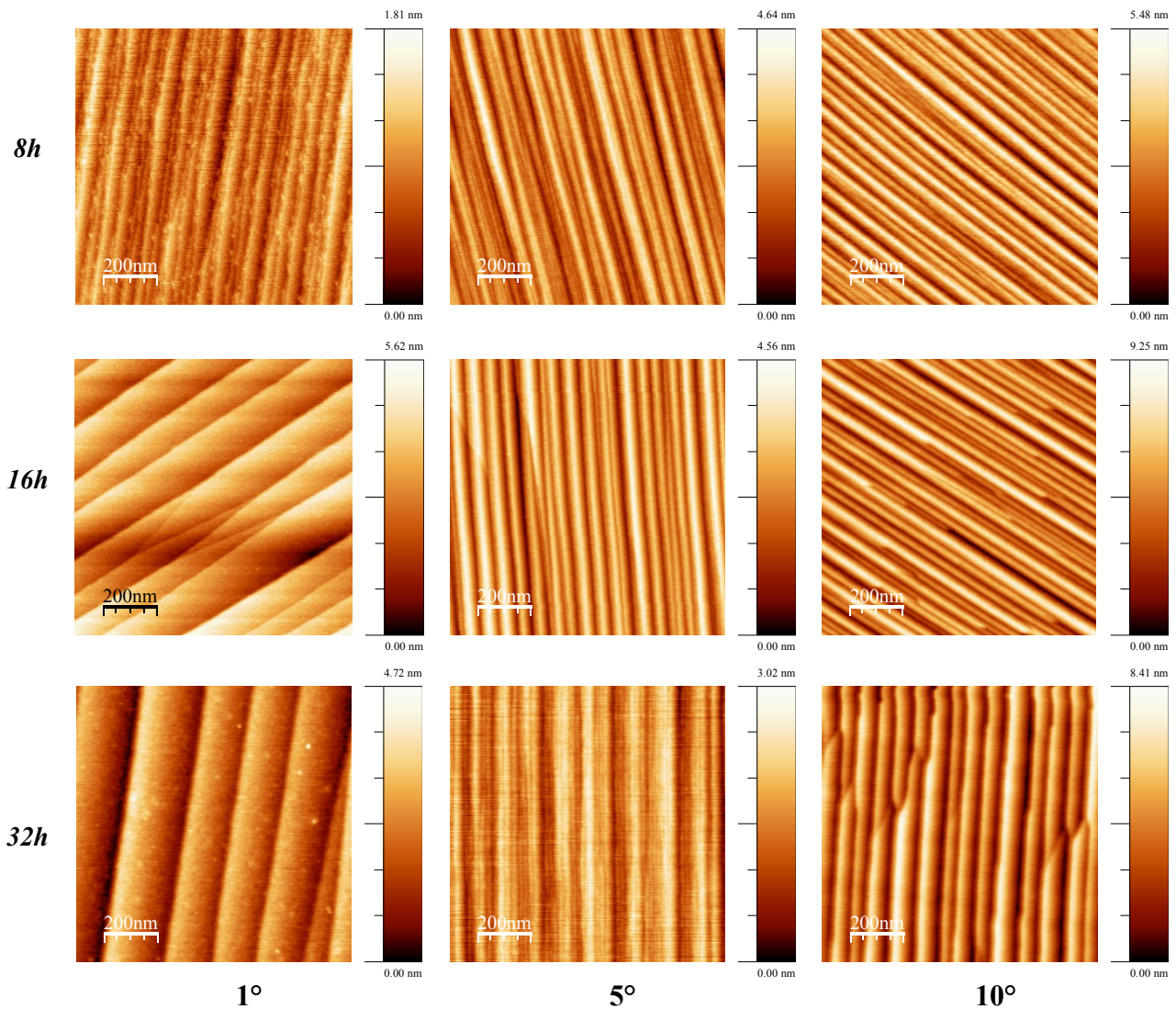


Figure 11 : images AFM topographiques de surfaces vicinales d'alumine α (001) d'angle de miscut égal à 1° , 5° ou 10° et traitées à 1250°C sous air pendant 8, 16 et 32 heures.

Nous avons montré précédemment que les mécanismes de croissance des marches varient avec la température de traitement thermique et qu'une valeur de $x = 0,26 \pm 0,05$ a été trouvée pour des surfaces vicinales d'alumine α (001) d'angle de miscut de 10° après un traitement thermique à 1250°C qui correspond à une diffusion en surface. De plus, ces mécanismes diffèrent également en fonction de l'angle de miscut pour la même température de traitement

thermique. A 1250 °C, nous avons trouvé une valeur de $x = 0,52 \pm 0,05$ pour des surfaces d'angle de miscut de 1°, ce qui correspond à une diffusion par évaporation-condensation. Par ailleurs, une valeur de $x = 0,28 \pm 0,05$ a été trouvée pour des surfaces vicinales d'alumine α (001) d'angle de miscut de 5°, correspondant à une diffusion en surface.

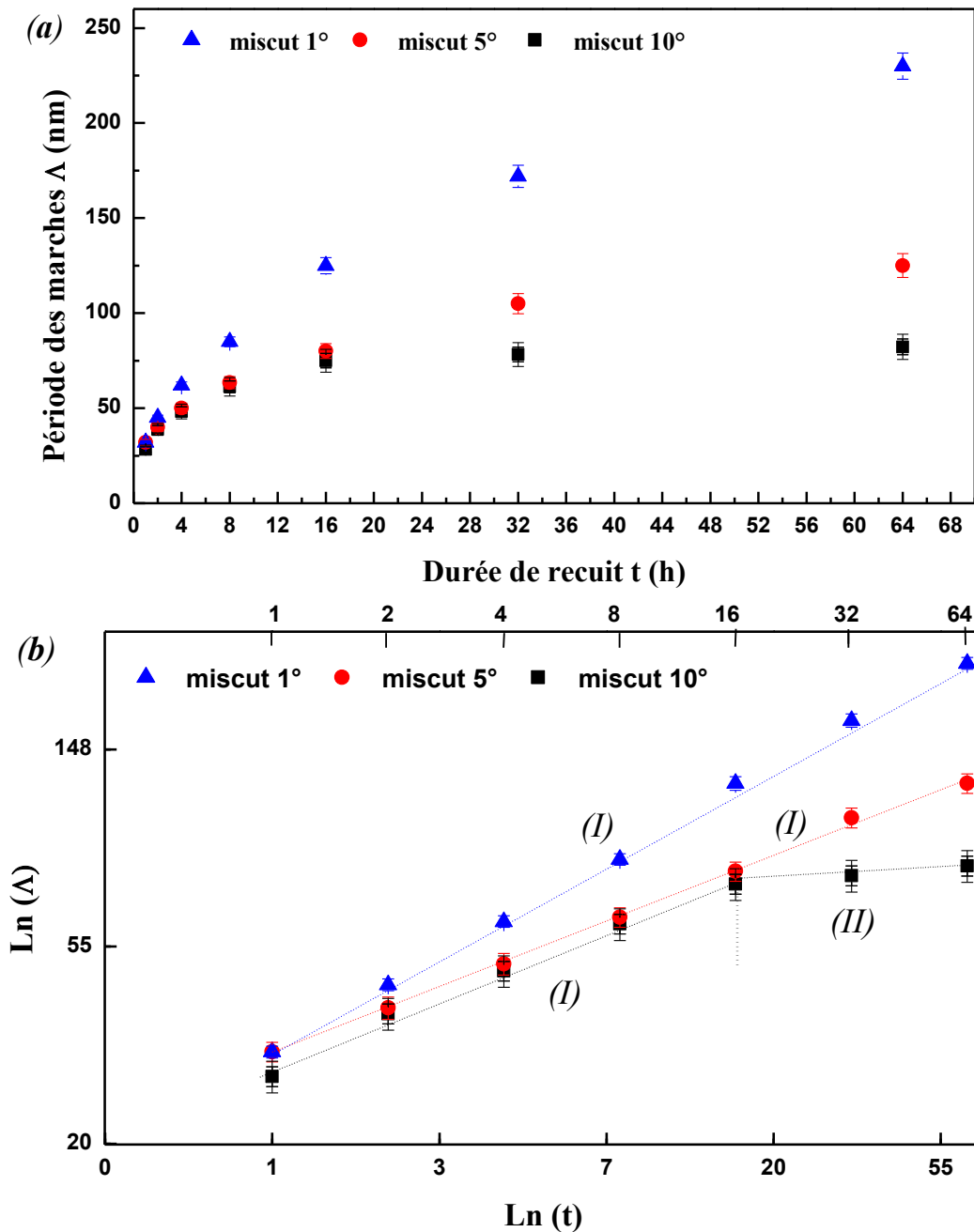


Figure 12 : (a) évolution de la période des marches Δ en fonction de la durée du traitement thermique pour des surfaces vicinales d'alumine α (001) d'angles de miscut de 1°, 5° et 10° après traitement à 1250 °C (b) évolution de $\ln \Delta$ en fonction de $\ln(t)$.

La figure 13a montre l'évolution de la hauteur de marches en fonction de la durée du traitement thermique à 1250 °C pour des surfaces vicinales d'alumine α (001) d'angles de miscut de 1°, 5° et 10° par rapport aux plans (00 \bar{l}).

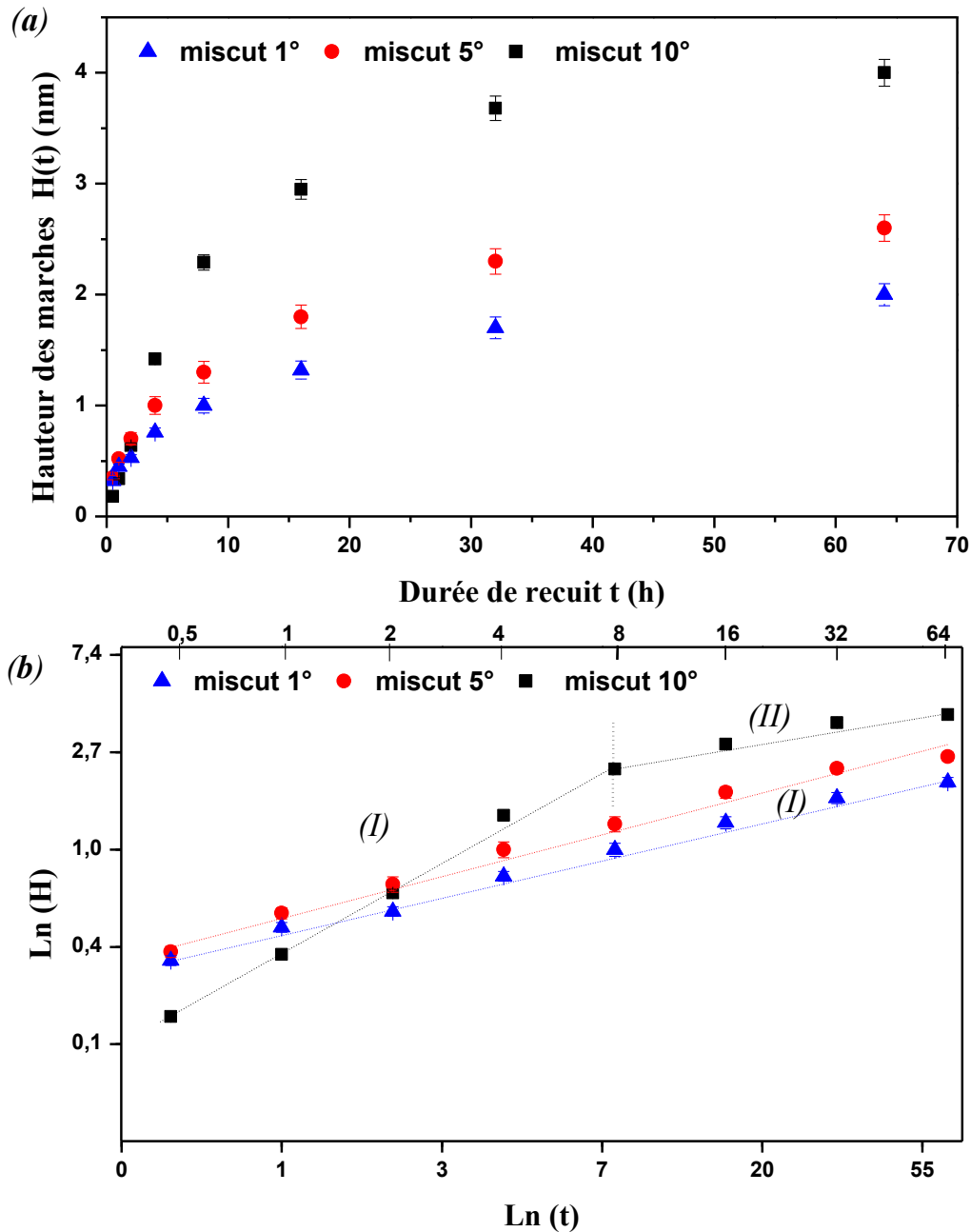


Figure 13 : (a) évolution de la hauteur des marches $H(t)$ en fonction de la durée du traitement thermique pour des surfaces vicinales d'alumine α (001) d'angles de miscut de 1°, 5° et 10° après traitement à 1250 °C (b) évolution de $\ln H(t)$ en fonction de $\ln(t)$.

On peut remarquer que la hauteur de marche évolue en fonction de la durée du traitement thermique pour atteindre une valeur de l'ordre de 2 et 2,5 nm après 64 heures de traitement thermique respectivement pour des surfaces d'angle de miscut de 1° et 5°. Par ailleurs la

hauteur de marche, pour des surfaces vicinales d'alumine α (001) d'angle de miscut de 10° , atteint 4 nm après 64 heures de traitement thermique.

De la même façon, en reportant les valeurs de la hauteur de marches $H(t)$ en fonction du temps t dans un diagramme log-log, nous avons remarqué qu'on ne trouve le deuxième régime de croissance que pour les surfaces d'angle de miscut de 10° (Figure 13b). D'après ce qui précède, nous pouvons conclure que les processus de diffusion des marches ne sont pas les mêmes pour les surfaces vicinales d'alumine α (001) de faibles et grands angles de miscut. Nous détaillons dans les paragraphes qui suivent ces différents mécanismes de diffusion.

Nous récapitulons dans le tableau 1, les différents mécanismes et régimes identifiés en fonction de l'angle de miscut et de la température.

Miscut	Température	Régime I		Régime II
		x	Mécanisme de croissance	
1°	1250 °C	0,52	Evaporation/condensation	Non
5°	1250 °C	0,28	Diffusion surfacique	Non
10°	1250 °C	0,26	Diffusion surfacique	Oui à partir de 16 h
10°	1500 °C	0,54	Evaporation/condensation	Oui à partir de 4 h

Tableau 1 : différents processus de croissance des marches identifiés sur les surfaces vicinales d'alumine α (001).

Pour une meilleure compréhension de l'effet de l'angle de miscut sur la taille des marches (période et hauteur), une série d'observations AFM a été faite après des traitements thermiques isochrones (32 h) à des températures croissantes allant de 1000 °C à 1500°C pour des surfaces vicinales d'alumine α (001) d'angles de miscut de 1° , 5° et 10° par rapport aux plans (000).

La figure 14 montre clairement l'effet de l'angle de miscut sur la morphologie finale des marches après 32 heures de traitement thermique à 1000 et 1375 °C. Après traitement thermique à 1000 °C pendant 32 heures, les échantillons présentent des marches avec une période qui varie entre 20 et 60 nm. Le processus de croissance des marches est favorisé à des températures plus élevées. La période des marches augmente après un traitement thermique à 1375 °C. Elle atteint une valeur très grande de 300 nm environ pour des surfaces vicinales

d'alumine α (001) d'angle de miscut de 1° . Cette période est beaucoup plus grande que celles obtenues pour des surfaces d'angle de miscut de 5° et 10° qui présentent une période de 130 et 100 nm après 32 heures de traitement thermique à 1375°C .

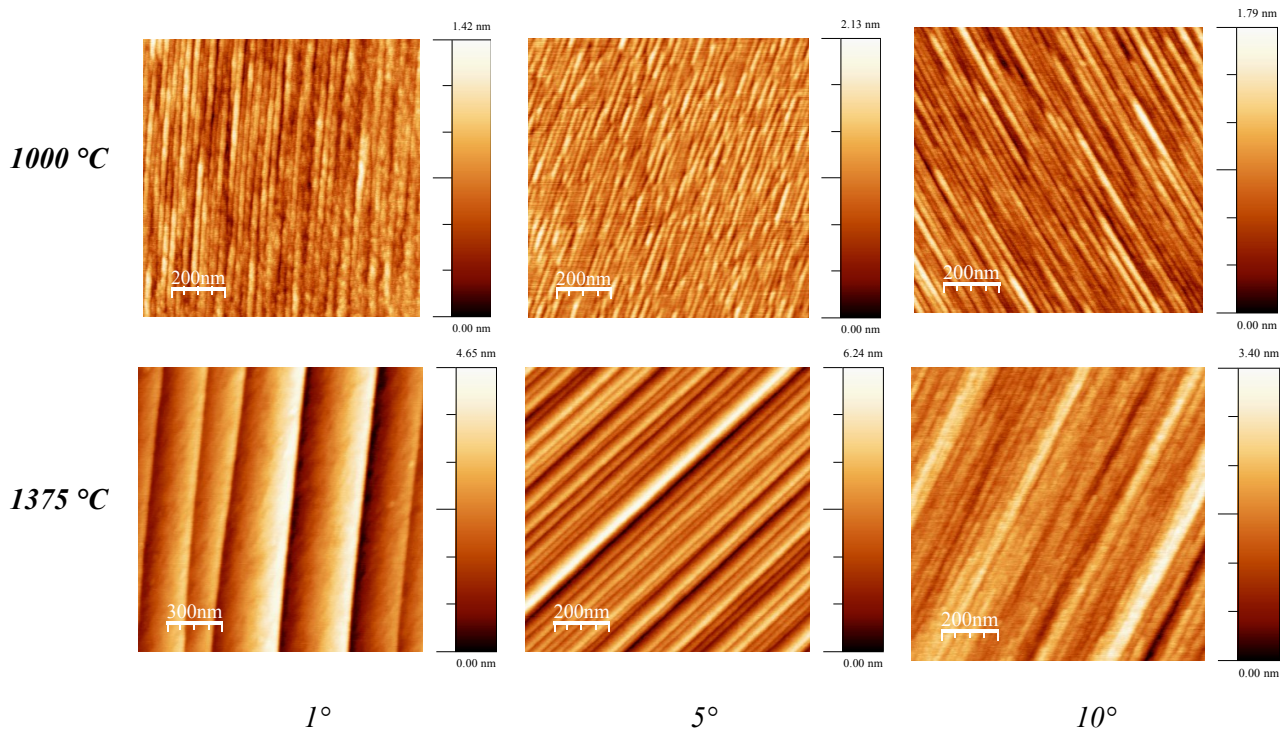


Figure 14 : images AFM topographiques de surfaces vicinales d'alumine α (001) d'angles de miscut de 1° , 5° et 10° traitées pendant 32 heures à 1000 et 1375°C .

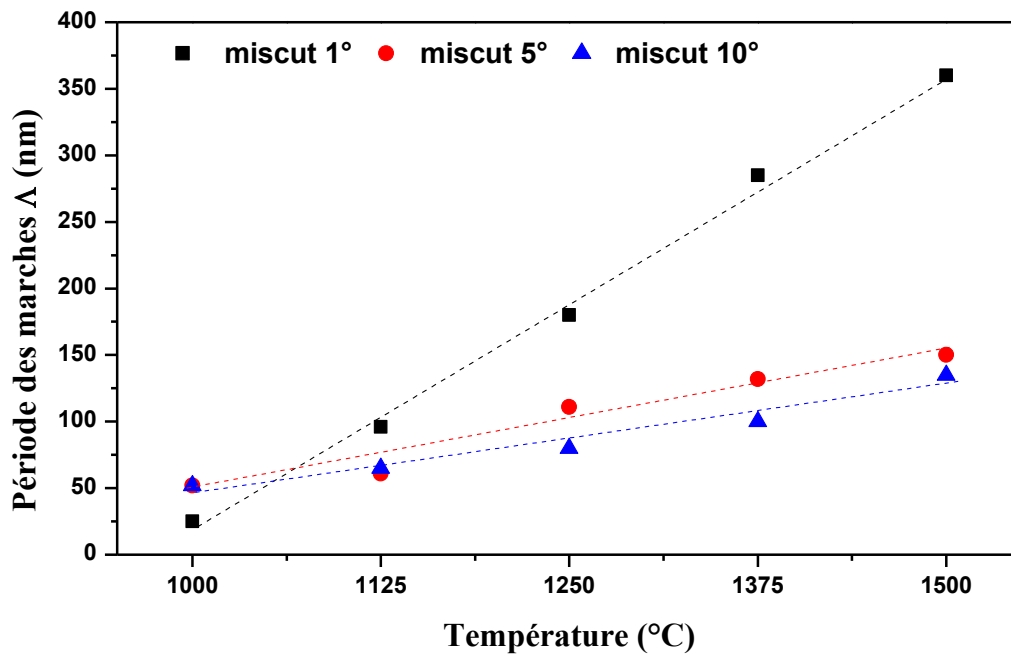
Il est généralement considéré que les marches se repoussent entre elles et que la distance créée par cette répulsion assure la stabilité de la surface [4]. Si la surface présente une succession périodique de terrasses de largeur L séparées par des marches de même hauteur $n \cdot c/6$, les forces répulsives sont presque égales et les marches ont besoin de plus d'énergie pour se mettre en paquet. Cette hypothèse est en bon accord avec nos résultats expérimentaux. Les surfaces vicinales d'alumine α (001) d'angle de miscut de 1° ne se stabilisent pas rapidement lors de traitements thermiques à 1250°C . La surface présente, après 32 heures de traitement thermique, une répartition 1D de marches avec une période de 172 nm (Figure 12a). Néanmoins, ces forces répulsives diffèrent d'une surface à une autre selon l'angle de miscut, ce qui détermine le nombre de marches élémentaires séparant les terrasses. Une augmentation de l'angle de miscut entraîne un rétrécissement des terrasses et une augmentation de la hauteur moyenne des marches qui les séparent. Par ailleurs, quand la hauteur des marches, qui sépare deux terrasses consécutives, n'est pas constante, on peut trouver sur la surface des marches de hauteur variable et par suite des forces répulsives différentes.

De ce point de vue, les surfaces taillées à 1° par rapport aux plans (00 $\bar{0}$) nécessitent une durée de traitement thermique longue avant de se stabiliser puisque la surface présente après la découpe des terrasses de largeurs différentes séparées par des marches de faible hauteur. Par contre, les surfaces vicinales d'angle de miscut de 10° se stabilisent rapidement après 16 heures de traitement thermique car la surface présente des terrasses moins larges séparées par des marches de hauteur plus élevée.

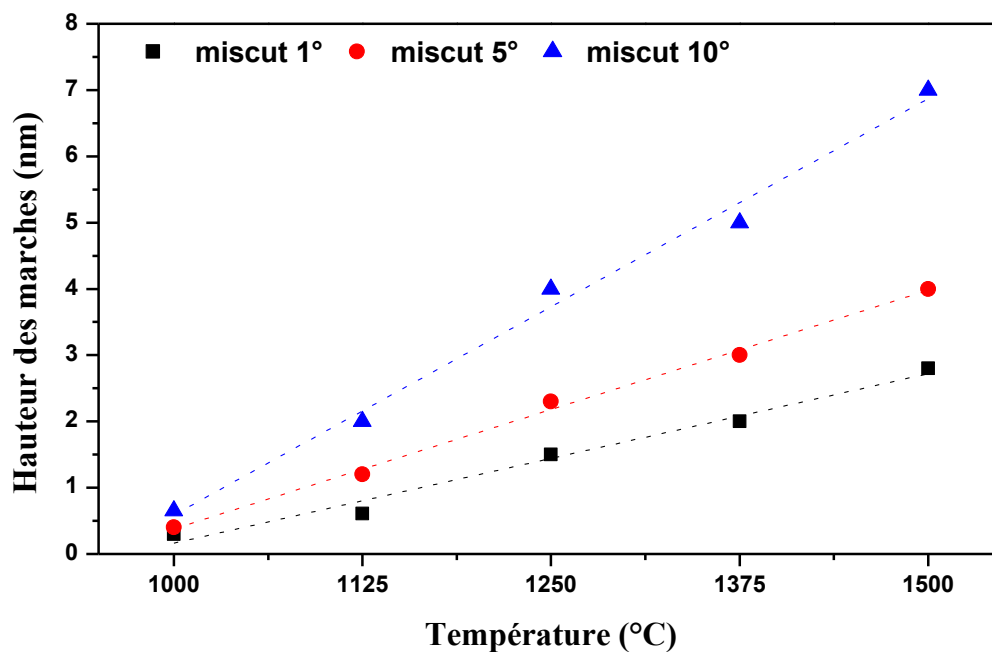
Afin d'identifier les mécanismes de diffusion qui agissent lors des traitements thermiques des surfaces vicinales d'alumine α (001) de faibles et grands angles de miscut, des mesures de la période Λ et de la hauteur des marches ont été reportées pour des surfaces vicinales d'alumine α (001) d'angle de miscut de 1° , 5° et 10° et traitées à 1000, 1125, 1250, 1375 et 1500 °C (Figure 15).

La période des marches augmente avec la température du traitement thermique quel que soit l'angle de miscut. On peut remarquer que les périodes des marches sont très proches pour les surfaces d'angle de miscut de 5° et 10° . Par contre, la période des marches évolue beaucoup plus vite pour des surfaces d'angle de miscut de 1° . On obtient une mise en ordre avec une période de l'ordre de 360 nm pour des surfaces vicinales d'alumine α (001) d'angle de miscut de 1° traitées à 1500 °C. Cette valeur est beaucoup plus grande que celles obtenues pour des surfaces d'angle de miscut de 5° et 10° .

La figure 15 montre également que la hauteur des marches augmente avec la température du traitement thermique pour les trois angles de miscut. De plus, on remarque que la hauteur des marches augmente très rapidement avec l'angle de miscut. Pour des surfaces vicinales d'alumine α (001) d'angle de miscut de 1° , la hauteur des marches atteint une valeur de 2,8 nm après un traitement thermique à 1500 °C pendant 32 heures. Cette hauteur de marches est plus faible que celles obtenues pour des surfaces d'angle de miscut plus grands. On trouve des hauteurs de marches de 4 et 7 nm respectivement pour des surfaces vicinales d'alumine α (001) d'angles de miscut de 5° et 10° .



(a)



(b)

Figure 15 : évolution de (a) la période et de (b) la hauteur des marches en fonction de la température du traitement thermique pour des surfaces vicinales d'alumine α (001) d'angles de miscut de 1°, 5° et 10° traitées durant 32 heures.

En résumé, nous avons trouvé que la hauteur et la période des marches augmentent lors du traitement thermique. De plus, une augmentation de l'angle de miscut entraîne une diminution de la largeur des terrasses et une augmentation de la hauteur des marches.

La figure 16 schématise le profil d'une surface vicinale d'alumine α (001) avec ses grandeurs caractéristiques.

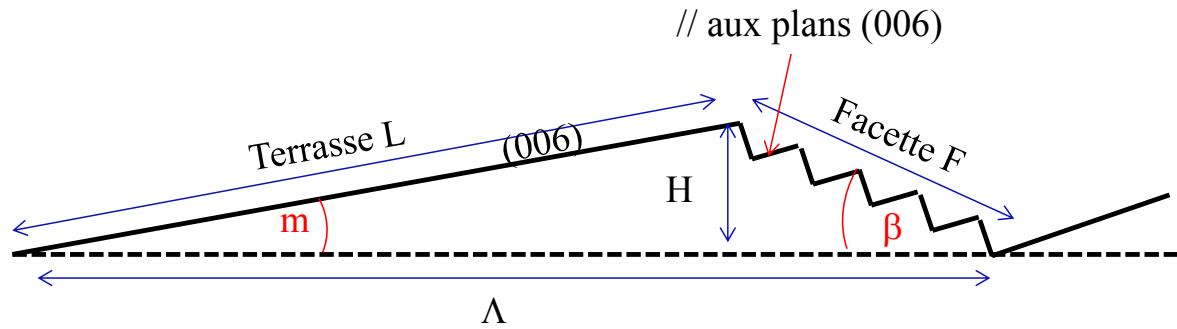


Figure 16 : représentation schématique de surface vicinale d'alumine α (001) avec ses grandeurs caractéristiques : Λ : période des marches, H : hauteur des marches, L : largeur des terrasses, F : largeur des facettes, α : angle de miscut et β : angle des facettes.

À partir des valeurs de la période Λ et de la hauteur H des marches, nous avons calculé, pour chaque angle de miscut α , la largeur des terrasses L et celle de facettes F ainsi que l'angle des facettes β par rapport à l'horizontale. Nous avons par ailleurs montré par des mesures de diffraction des rayons X que l'angle de miscut ne varie pas quelle que soit la température et la durée de traitement thermique. L'évolution des autres paramètres détermine donc la forme du profil après traitement thermique.

Nous avons illustré à la figure 17 l'évolution des profils des surfaces vicinales d'alumine α (001) d'angles de miscut de 1° , 5° et 10° en fonction de la durée de traitement thermique.

Pour un miscut égal à 10° (Figure 17c) : la période de marches augmente en fonction de la durée du traitement thermique. Cette surface présente à $t = 32$ h une répartition périodique des marches en une dimension avec une période Λ environ égale à 80 nm. L'augmentation de Λ est associée à une augmentation de H , de L et de F ainsi que de β . Lorsque la surface devient stable H , L , F et β atteignent leur valeur critique. La surface vicinale d'alumine α (001) d'angle de miscut de 10° évolue très peu au-delà de β égal à 4° et une hauteur de marches de 4 nm.

Pour un miscut égal à 5° (Figure 17b) : l'évolution du profil de la surface d'angle de miscut de 5° est similaire à celle de la surface d'angle de miscut de 10° . Cette fois ci, la surface devient stable après 64 heures de traitement thermique avec une période Λ de 125 nm et une hauteur de marches H de 2,4 nm. L'angle des facettes β est de l'ordre de $1,5^\circ$.

Pour un miscut égal à 1° (Figure 17a) : La période des marches augmente en fonction de la durée du traitement thermique mais la surface n'est pas stable même après 64 heures. Elle

présente une répartition périodique des marches avec une période de 230 nm et une hauteur de 2 nm. Le tracé d'évolution du profil montre que la largeur des facettes augmente très rapidement en fonction de la durée du traitement thermique. Le profil de la surface tend donc vers un triangle isocèle de côté $L = F$ et d'angle de miscut α et de facette β égaux.

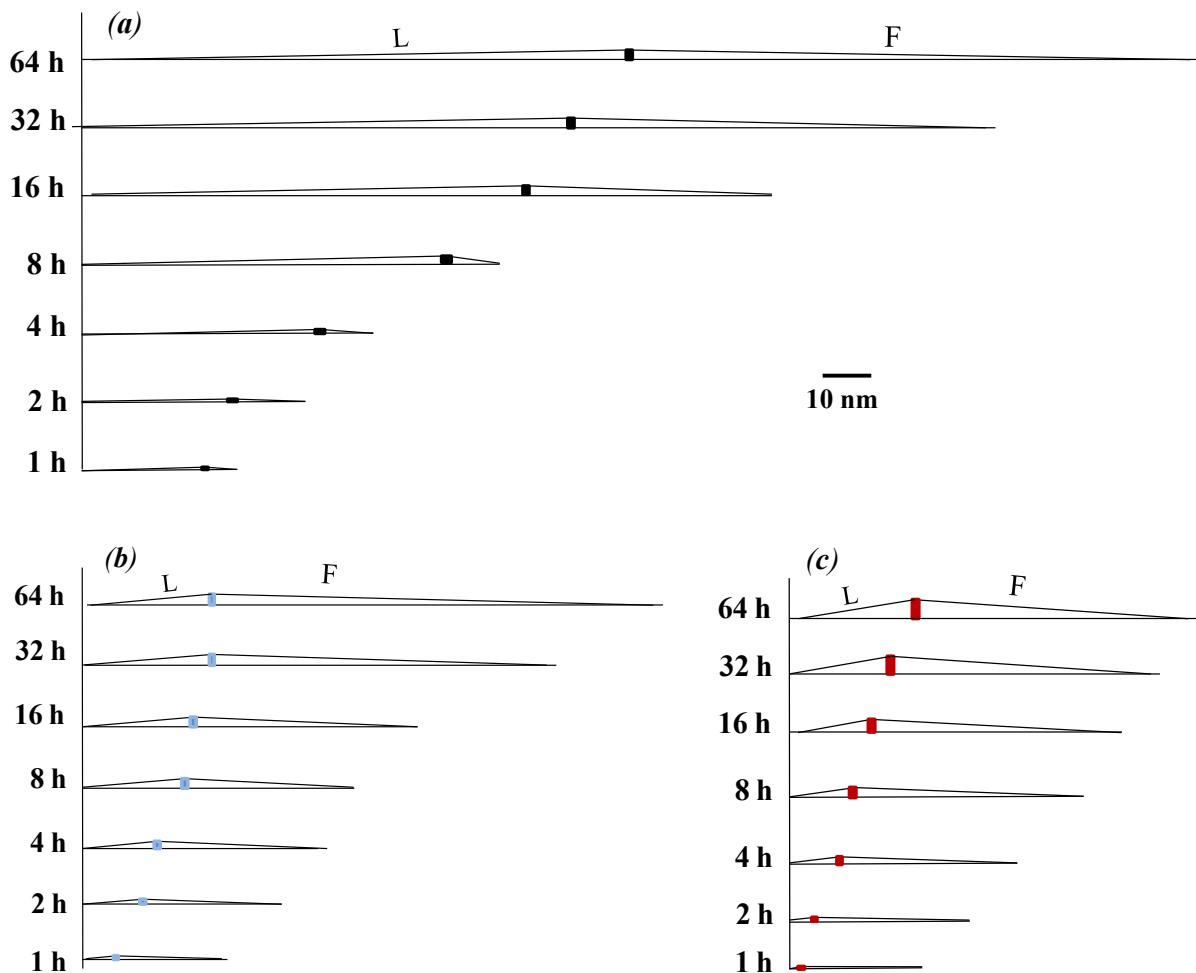


Figure 17 : évolution des profils en fonction de la durée du traitement thermique pour les surfaces vicinales d'alumine α (001) d'angles de miscut de (a) 1° (b) 5° et (c) 10° traitées à 1250°C .

Afin d'interpréter les profils d'évolution de ces surfaces vicinales d'alumine α (001), le rapport L/H a été mesuré. La figure 18 montre l'évolution du rapport L/H en fonction de la durée du traitement thermique à 1250°C pour les surfaces vicinales d'alumine α (001) d'angles de miscut de 1° , 5° et 10° .

Pour des angles de miscut de 5° et 10° , le rapport L/H évolue avec la durée de traitement thermique jusqu'à une certaine durée (32 heures) au-delà il devient stable. Ces surfaces deviennent stables après 64 heures de traitement thermique à 1250°C . La forme d'équilibre pour ces surfaces est donc un triangle quelconque de côtés L inférieur à F .

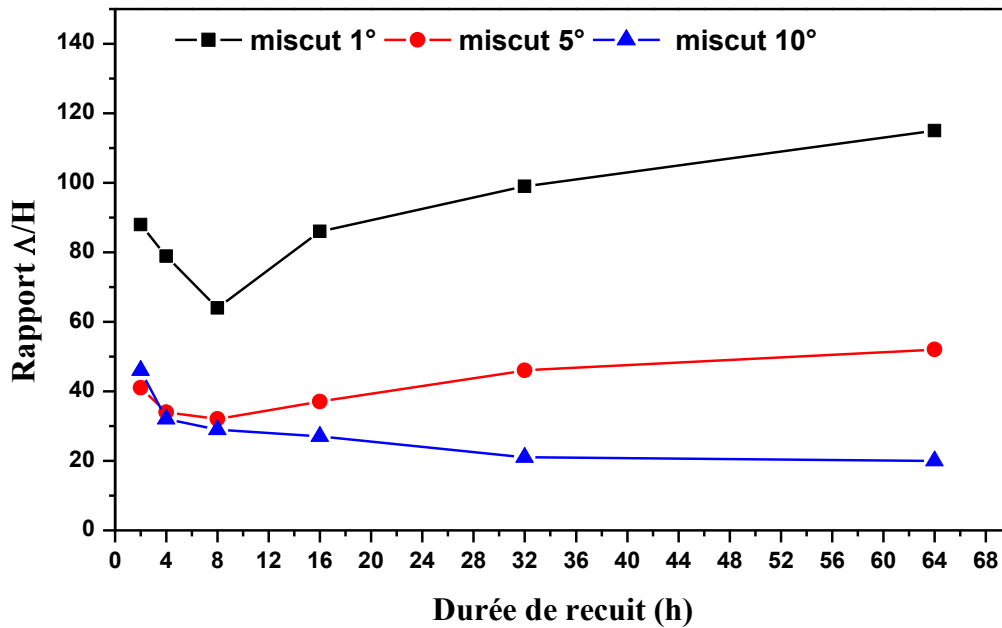


Figure 18 : évolution du rapport Λ/H en fonction de la durée du traitement thermique pour les surfaces vicinales d'alumine α (001) d'angles de miscut de 1° , 5° et 10° traitées à 1250°C .

Pour un angle de miscut de 1° , le rapport Λ/H évolue très rapidement avec la durée du traitement thermique à 1250°C et ne semble donc pas encore être stable après 64 heures. L'évolution du profil montre que la surface tend vers un triangle isocèle de côtés $L = F$ et d'angles de miscut α et de facette β égaux.

II.3. Détermination de la nature des espèces diffusantes lors du processus de mise en paquet de marches

Dans le but d'identifier les mécanismes de diffusion qui assurent la mobilité des atomes d'oxygène et d'aluminium sur la surface vicinale d'alumine α (001), l'énergie d'activation E_a du processus de coalescence des marches a été mesurée. La figure 19 montre les énergies d'activation pour des surfaces vicinales d'alumine α (001) d'angles de miscut de 1° , 5° et 10° traitées pendant 32 heures sous air à 1000, 1125, 1250, 1375 et 1500°C .

La valeur de la pente de la droite donne l'énergie d'activation correspondant au mécanisme de croissance. Nous avons trouvé une énergie d'activation E_a de 2,1 eV pour des surfaces vicinales d'alumine α (001) d'angle de miscut de 1° . Cette énergie d'activation est très proche de la valeur mentionnée par Phan Van et al ($E_a = 2\text{ eV}$) obtenue dans des conditions similaires [5]. Selon ces auteurs, cette énergie d'activation correspond à une diffusion des lacunes d'aluminium en volume [5]. Par ailleurs, l'énergie d'activation de la croissance des

marches pour des miscuts de 5° et 10° est très faible avec une valeur de 0,92 et 0,71 eV respectivement.

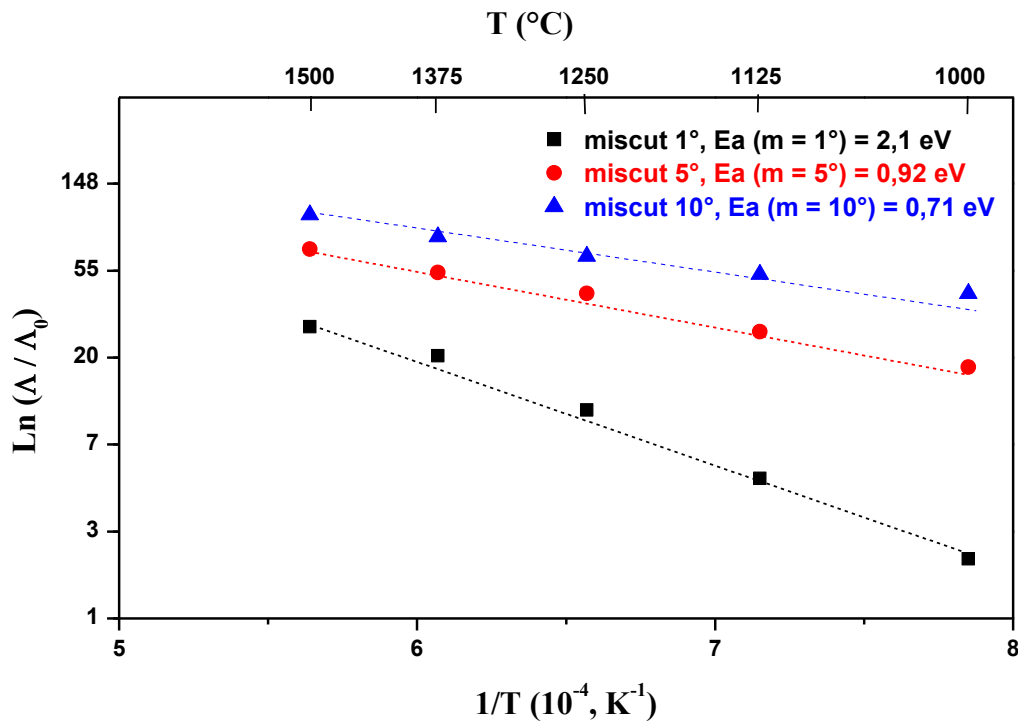


Figure 19 : tracés d'Arrhenius de l'évolution de la période des marches à des températures comprises entre 1000 et 1500 $^\circ\text{C}$ pour des surfaces vicinales d'alumine α (001) d'angles de miscut de 1° , 5° et 10° .

Avant d'interpréter ces valeurs d'énergie d'activation, rappelons-nous que le phénomène de mise en paquet de marches est lié à la diffusion des atomes de la surface [6,7,8,9,10,11,12]. La théorie classique de Burton, Cabrera et Frank suppose que les marches émettent et adsorbent des atomes vers la terrasse supérieure et vers la terrasse inférieure avec la même probabilité [13,14]. D'autres auteurs ont montré que la cinétique d'attachement n'est pas identique et qu'il existe une barrière énergétique (barrière Ehrlich-Schwoebel, ES) qui limite l'attachement des atomes [15]. Le potentiel associé à la diffusion des atomes sur la surface vicinale est donc très affecté par la hauteur des marches [15]. De plus, il a été montré que la diffusion des atomes à la surface est liée à la distance parcourue par l'atome le long des terrasses avant de s'attacher aux bords de marches [7,16,17].

Nous avons trouvé pour des surfaces vicinales d'alumine α (001) d'angle de miscut de 1° une énergie d'activation de 2,1 eV ce qui correspondrait à une diffusion des lacunes d'aluminium [5]. Or, sur ces surfaces, les atomes doivent traverser des larges terrasses avant de s'incorporer aux bords de marches. Par ailleurs, ces surfaces d'angle de miscut de 1° présentent des marches de hauteur moins élevée que celles des surfaces d'angle de miscut

plus grand et par suite une barrière énergétique associée au franchissement des bords de marche moins élevée. Ceci permet aux atomes de franchir la barrière d'énergie et de s'incorporer plus facilement aux bords des marches que sur les surfaces d'angles de miscut plus élevés. D'autre part, l'augmentation de l'angle de miscut entraîne une diminution de la largeur des terrasses et par suite une diminution de la distance parcourue par l'atome. Par contre, cette augmentation de l'angle de miscut entraîne également une augmentation de la hauteur des marches et par suite une augmentation de la barrière énergétique vue par l'atome.

Les atomes arrivent au bord d'une marche après avoir dissipé une certaine énergie pour traverser la terrasse correspondante. L'énergie dissipée dépend donc de la largeur de terrasse parcourue. Or, les terrasses sont beaucoup plus larges pour des surfaces **d'angle de miscut de 1°**, c'est donc la **diffusion des atomes sur les terrasses** qui est le **facteur limitant**.

Pour les surfaces d'angle de miscut de 5° et 10°, les atomes arrivés aux bords des marches doivent franchir une barrière énergétique plus élevée car la hauteur des marches est nettement plus élevée. Lorsque les atomes n'arrivent pas à franchir cette barrière, la surface est stable. Cette barrière énergétique, créée par **la hauteur des marches**, devient le **facteur limitant** dans le mécanisme de diffusion des marches pour **les surfaces de grand angle de miscut**.

Afin d'identifier la nature des espèces diffusées lors du phénomène de la mise en ordre de marches, des traitements thermiques sous atmosphères contrôlées ont été réalisés. En effet, il a été montré qu'un traitement thermique sous UHV entraînait un changement de la structure de surface [18]. Sous vide à 1250°C, la structure de la surface obtenue a une géométrie en $(\sqrt{3}1 \times \sqrt{3}1)R9^\circ$ alors que pour la même température sous air, la géométrie est de (1×1) . Ceci est dû à l'absence de condensation des atomes d'oxygène à la surface de l'échantillon traité thermiquement dans le vide.

La figure 20 montre l'évolution de la période des marches pour des surfaces vicinales d'alumine α (001) taillées à 10° par rapport aux plans (00 ℓ) traitées à 1250 °C sous air ou sous argon pendant des durées croissantes allant de 1 h à 32 heures.

La mesure de la période de marches montre que les traitements thermiques sous argon conduisent à une croissance beaucoup plus lente des marches. On obtient des marches avec une période de 24 nm après 32 heures de traitement thermique sous argon (contre 80 nm sous air).

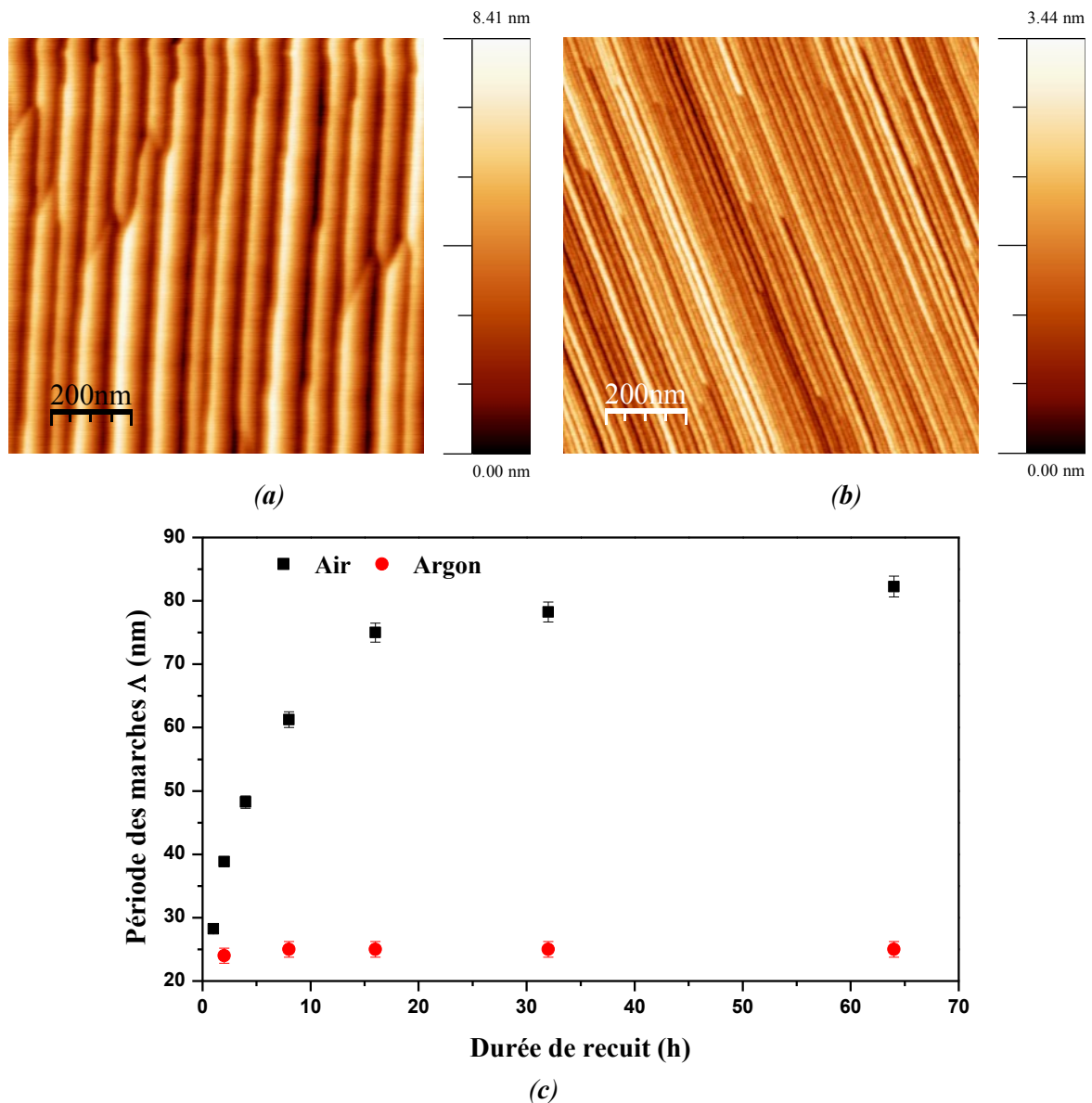


Figure 20 : images AFM topographiques d'une surface vicinale d'alumine α (001) d'angle de miscut de 10° et traitées pendant 32 heures à 1250°C (a) sous air (b) sous argon. (c) évolution de la périodicité des marches en fonction du temps et de l'atmosphère du traitement thermique

Ces observations ont été confirmées par GISAXS. La figure 21 montre la différence de position des tiges de diffusion pour des surfaces vicinales d'alumine α (001) d'angle de miscut de 10° traitées à 1250°C sous air et sous argon pendant 16 heures.

On observe très clairement que les tiges de diffusion sont proches pour des traitements thermiques sous air et qu'elles sont beaucoup plus éloignées pour les surfaces obtenues par traitement thermique sous argon. Les périodes mesurées par GISAXS sont de 70 nm et 26 nm pour les traitements réalisés respectivement sous air et sous argon.

A l'inverse, lorsque l'angle de miscut est de 1° , le changement d'atmosphère du traitement thermique de l'air à l'argon ne modifie pas la cinétique de croissance de la période des marches. La figure 22 montre les images AFM de surfaces vicinales d'alumine α (001) d'angle de miscut de 1° traitées sous argon à 1250°C pendant 32 h. On remarque que la surface présente, même en absence d'oxygène, des marches de grandes tailles. La période des marches est alors environ 220 nm.

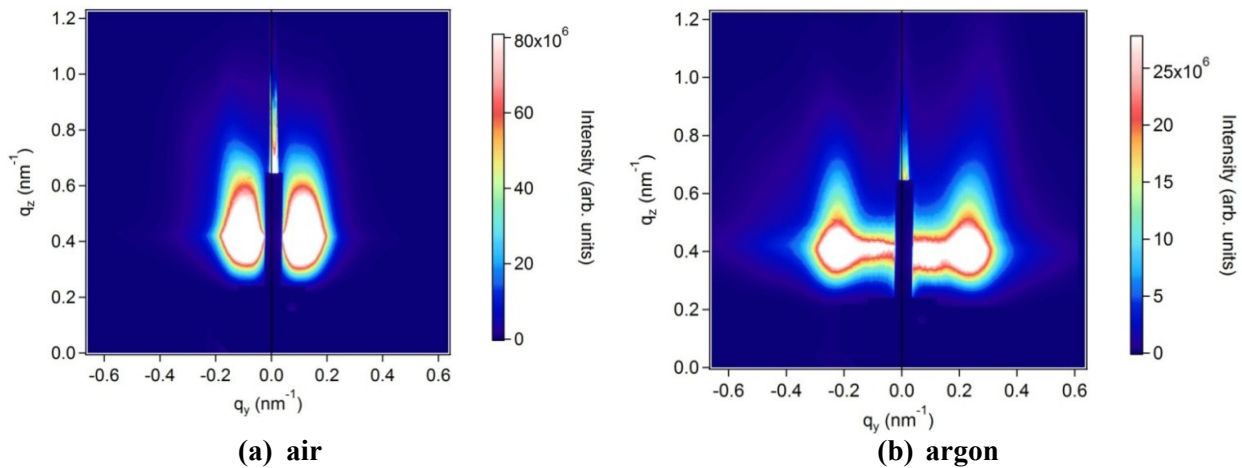


Figure 21 : images GISAXS de surfaces vicinales d'alumine α (001) d'angle de miscut de 10° traitées pendant 16 heures à 1250°C (a) sous air et (b) sous argon.

Ces traitements thermiques sous argon montrent clairement que les processus limitant la croissance des marches ne sont pas les mêmes pour les petits et les grands angles de miscut. **La diffusion des atomes d'aluminium est le facteur limitant pour les surfaces de petit angle de miscut tandis que la diffusion de l'oxygène est celui des surfaces de grands angles de miscut.**

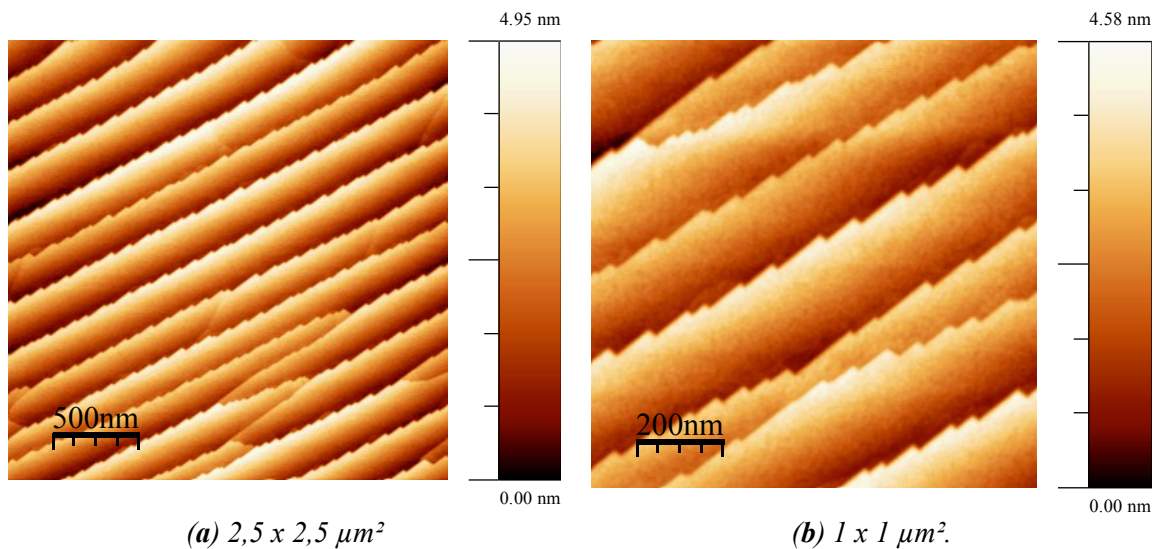


Figure 22 : images AFM topographiques de surfaces vicinales d'alumine α (001) d'angle de miscut de 1° traitées sous argon à 1250°C pendant 32 h.

III. Conclusion

Il est important de pouvoir maîtriser la croissance des marches pour pouvoir adapter la taille de ces marches et leur répartition aux dimensions caractéristiques de la nanostructure que l'on souhaite déposer dessus. Dans ce chapitre, l'évolution des surfaces vicinales d'alumine α (001) lors du traitement thermique a été étudiée par AFM et GISAXS. Les images AFM et GISAXS montrent que la surface présente une mise en ordre sous traitement thermique. A partir des analyses quantitatives de la période et de la hauteur des marches, nous avons montré que ces surfaces se stabilisent après un certain temps avec une période de marches dépendante de l'angle de miscut. Une augmentation de l'angle de miscut entraîne une diminution de la période des marches. Par ailleurs, ces marches augmentent en hauteur quand l'angle de miscut augmente.

De plus, nous avons conclu que les phénomènes de diffusion régissant la croissance des marches ne sont pas les mêmes pour les petits et les grands angles de miscut. Des mesures de l'énergie d'activation associée à cette croissance ont montré qu'elle diminue quand l'angle de miscut augmente. L'énergie d'activation E_a , égale à 2,1 eV pour des surfaces d'angle de miscut de 1° , correspond à une diffusion de lacunes d'aluminium en volume. L'énergie d'activation pour des angles de miscut égaux à 5° et 10° est différente, elle semble correspondre à la diffusion d'oxygène à la surface.

Dans ce chapitre, nous avons également expliqué l'influence du facteur limitant dans les mécanismes de diffusion des marches. Ce facteur limitant change lorsque l'angle de miscut

change. La diffusion des atomes d'aluminium est limitée par la largeur des terrasses pour les surfaces de petit angle de miscut tandis que la diffusion de l'oxygène serait limitée par la hauteur des marches pour les grands angles de miscut. Le mécanisme de croissance de la période des marches devient très lent pour des traitements thermiques sous argon montrant ainsi que la cinétique de ce processus est certainement limitée par la vitesse de diffusion de l'oxygène.

Ces études expérimentales, que nous venons de présenter, ont montré que la surface passe par deux régimes de croissance : le premier régime (I) correspond à la mise en ordre monodimensionnel de marches et à sa croissance tandis que le régime (II) correspond à un autre mécanisme qui se superpose au premier et semble le ralentir. L'étude de ce deuxième régime fait l'objet du dernier chapitre.

IV. Références

- ¹ S. Camelio, D. Babonneau, D. Lantiat, L. Simonot, F. Pailloux, *Anisotropic optical properties of silver nanoparticle arrays on rippled dielectric surfaces produced by low-energy ion erosion*, Phys. Rev. B 80 (2009) 155434
- ² D. Babonneau, *Etude de matériaux nanostructurés préparés par faisceaux d'ion*, HDR (2009) Université de Poitiers.
- ³ W.W. Mullins, *Theory of Linear Facet Growth During Thermal Etching*, Phil. Mag. 6 (1961) 1313.
- ⁴ V.A. Shchukin, D. Bimberg, *Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces*, Rev. Mod. Phys. 71 (1999) 1125.
- ⁵ L. Pham Van, O. Kurnosikov, J. Cousty, *Evolution of steps on vicinal (0001) surfaces of α alumina*, Surf. Sci. 411 (1998) 263.
- ⁶ S. Song, M. Yoon, S. Mochrie, G. Stephenson, S. Milner, *Faceting kinetics of stepped Si(113) surfaces: Dynamic scaling and nano-scale grooves*, Surf. Sci. 372 (1997) 37.
- ⁷ H.-C. Jeong, E. D. Williams, *Steps on surfaces: Experiment and theory*, Surf. Sci. Rep. 34 (1999) 171.
- ⁸ T. Ogino, H. Hibino, Y. Homma, *Kinetics and thermodynamics of surface steps on semiconductors*, Crit. Rev. Solid state. Mat. Sci. 24 (1999) 227.
- ⁹ J. W. M. Frenken, *Are Vicinal Metal Surfaces Stable?*, Phys. Rev. Lett. 82 (1999) 3500.
- ¹⁰ E. D. Williams, *Surface steps and surface morphology: understanding macroscopic phenomena from atomic observations*, Surf. Sci. 299 (1994) 502.
- ¹¹ C. Jayakaprash, C. Rottman, W. F. Saam, *Simple model for crystal shapes: Step-step interactions and facet edges*, Phys. Rev. B 30 (1984) 6549.
- ¹² C. Herring, *in Structure and Properties of Solid Surfaces*, edited by R. Gomer and C. S. Smith, University of Chicago Press, Chicago, 5 (1953).
- ¹³ W. K. Burton, N. Cabrera, F. Frank, *The Growth of Crystals*, Phil. Trans. R. Soc. 243 (1951) 413.
- ¹⁴ W. K. Burton, N. Cabrera and F. C. Frank. *The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces*, Phil. Trans. Roy. Soc. 243A, (1950) 299.
- ¹⁵ R. L. Schwoebel et E. J. Shipsey, *Step motion on crystal surfaces*, J. Appl. Phys. 37 (1966) 3682.
- ¹⁶ S.V. Khare, T.L. Einstein, *Unified view of step-edge kinetics and fluctuations*, Phys. Rev. B 57 (1998) 4782.
- ¹⁷ A. Pimpinelli, J. Villain, D.E. Wolf, J.J. Métois, J.C. Heyraud, I. Elkinani, G. Unimin, *Equilibrium step dynamics on vicinal surfaces*, Surf. Sci. 295 (1994) 143.
- ¹⁸ L. Pham Van, J. Cousty, C. Lubin, *Step heights and terrace terminations of a vicinal (0001) α -alumina surface annealed in UHV*, Surf. Sci. 549 (2004) 157.

Chapitre 4

Création d'un réseau bidimensionnel de marches sur des surfaces vicinales d'alumine α (001)

Sommaire

I.	Mise en évidence de la formation d'un réseau bidimensionnel de marches	103
II.	Transition du réseau monodimensionnel au réseau bidimensionnel de marches..	113
III.	Influence de l'angle de miscut et des conditions du traitement thermique sur la mise en ordre bidimensionnel.....	117
	III.1. Influence de l'angle de miscut.....	117
	III.2. Influence du taux d'oxygène dans l'atmosphère.....	120
IV.	Conclusion.....	121
V.	Références.....	122

Nous avons montré au cours du 3^{ème} chapitre que les traitements thermiques sous atmosphère neutre induisent une croissance très lente des marches et que la cinétique de ce processus est limitée par la vitesse de diffusion de l'oxygène. Afin d'identifier le rôle de la diffusion de l'oxygène sur la morphologie des surfaces vicinales d'alumine α (001), des traitements thermiques sous atmosphère saturée en oxygène pendant des durées allant de 30 minutes à 48 h ont été réalisés.

Nous présenterons dans la première partie de ce chapitre l'évolution morphologique des surfaces vicinales d'alumine α (001) taillées à 10° par rapport aux plans (00 ℓ) et traitées à 1250°C sous atmosphère saturée en oxygène. Ensuite, nous analyserons l'évolution de la taille des marches lors de ces traitements thermiques. La deuxième partie sera consacrée à l'étude de la transition du réseau de marches monodimensionnel au réseau bidimensionnel de marches ainsi qu'à l'étude de l'influence des conditions de traitements thermiques sur ce réseau bidimensionnel de marches.

I. Mise en évidence de la formation d'un réseau bidimensionnel de marches

L'évolution morphologique des surfaces vicinales d'alumine α (001) taillées à 10° par rapport aux plans (00 ℓ) le long de la direction [110] et traitées sous oxygène pur ($P_{\text{O}_2} = 1\text{bar}$, 50 mL/min) à 1250°C pendant différentes durées (de 8 à 48 h) est montrée figures 1 et 2. Pour un traitement thermique de 8 h, on obtient tout d'abord un réseau monodimensionnel (1D) de marches orientées parallèlement à la famille de plans (00 ℓ) de l'alumine α (Figure 1a). Cette mise en ordre monodimensionnelle présente une période de 42 nm. Progressivement, la structure évolue avec la création d'un autre réseau de marches. Après un traitement thermique de 9 h, des marches orthogonales aux précédentes, apparaissent par endroit (Figure 1b). Après 10 h de traitement thermique, la surface commence à présenter d'une façon non homogène une mise en ordre bidimensionnel de marches comme le montre le zoom de l'image AFM en insert dans la figure 1c.

A partir d'un recuit de 16 h, la morphologie des substrats apparaît totalement bidimensionnelle. La structure ne présente plus cet enchaînement de terrasses dans une seule direction (Figure 2).

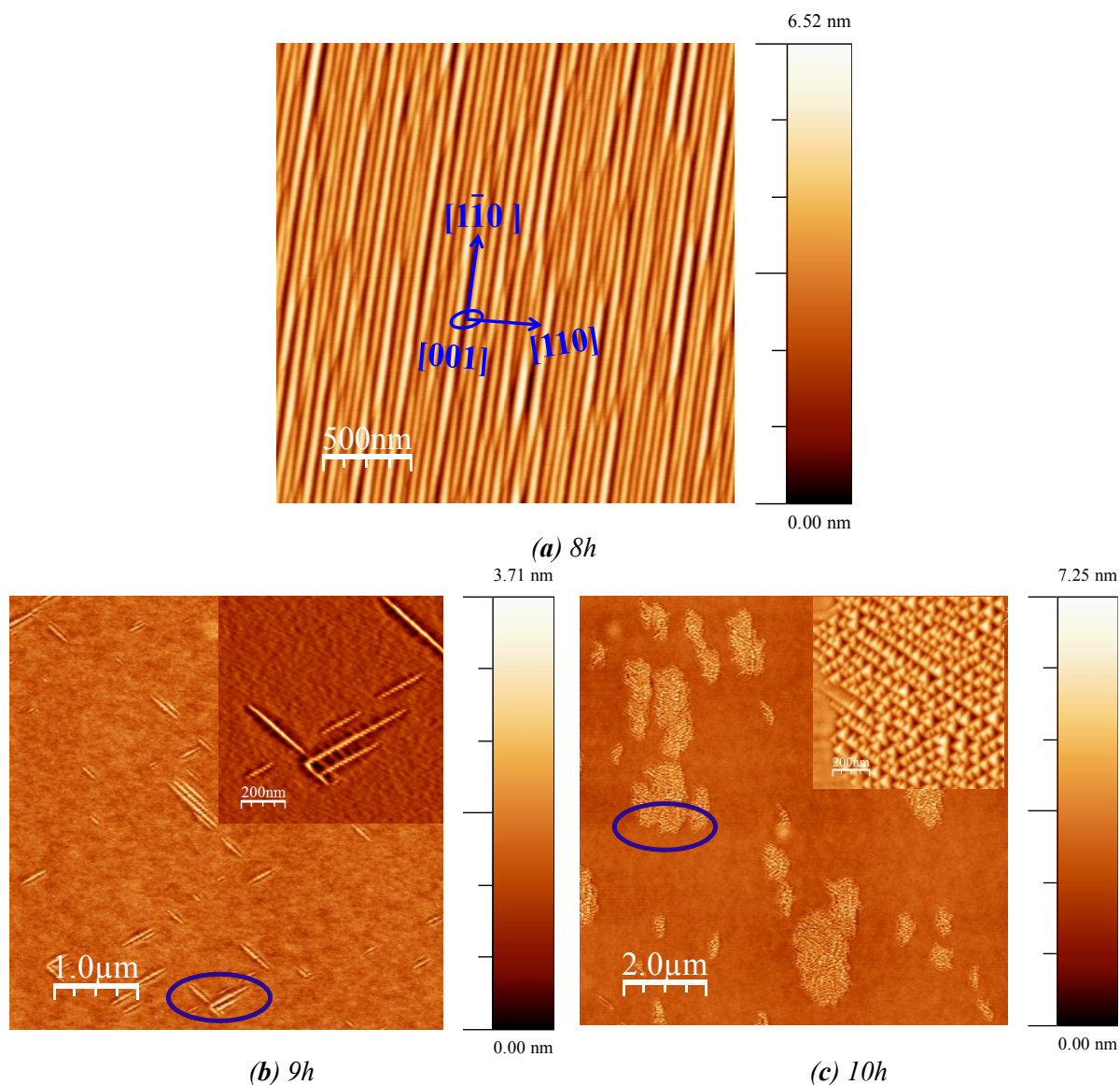


Figure 1 : images AFM de surfaces vicinales d'alumine α (001) d'angle de miscut de 10° et traitées à 1250°C sous $P_{\text{O}_2} = 1\text{bar}$ pendant (a) 8h (b) 9h et (c) 10h.

La mise en ordre dans deux directions est prononcée et la fonction d'auto-corrélation montre que la surface présente deux périodes de marches périodiques dans deux directions orthogonales (Figure 3).

Après 16h, la période observée dans le sens d'orientation des marches (1) sur la figure 3 est environ égale à 46 nm tandis que celle dans la direction perpendiculaire est égale à 32 nm. De plus, du fait de l'augmentation de la durée du recuit, la hauteur des marches est plus importante : $8 \cdot c/6$ (à 8h) à $16 \cdot c/6$ (à 16h). Après 32h, cette morphologie est conservée, mais cette structure n'est pas encore uniforme. Une évolution semble encore possible. En effet, après 48h, la structure présente des marches plus grandes. Leur hauteur est plus importante

($26 \cdot c/6$) et leur géométrie est bien définie. Les périodicités atteignent des valeurs de l'ordre de 40 nm (Figure 2c).

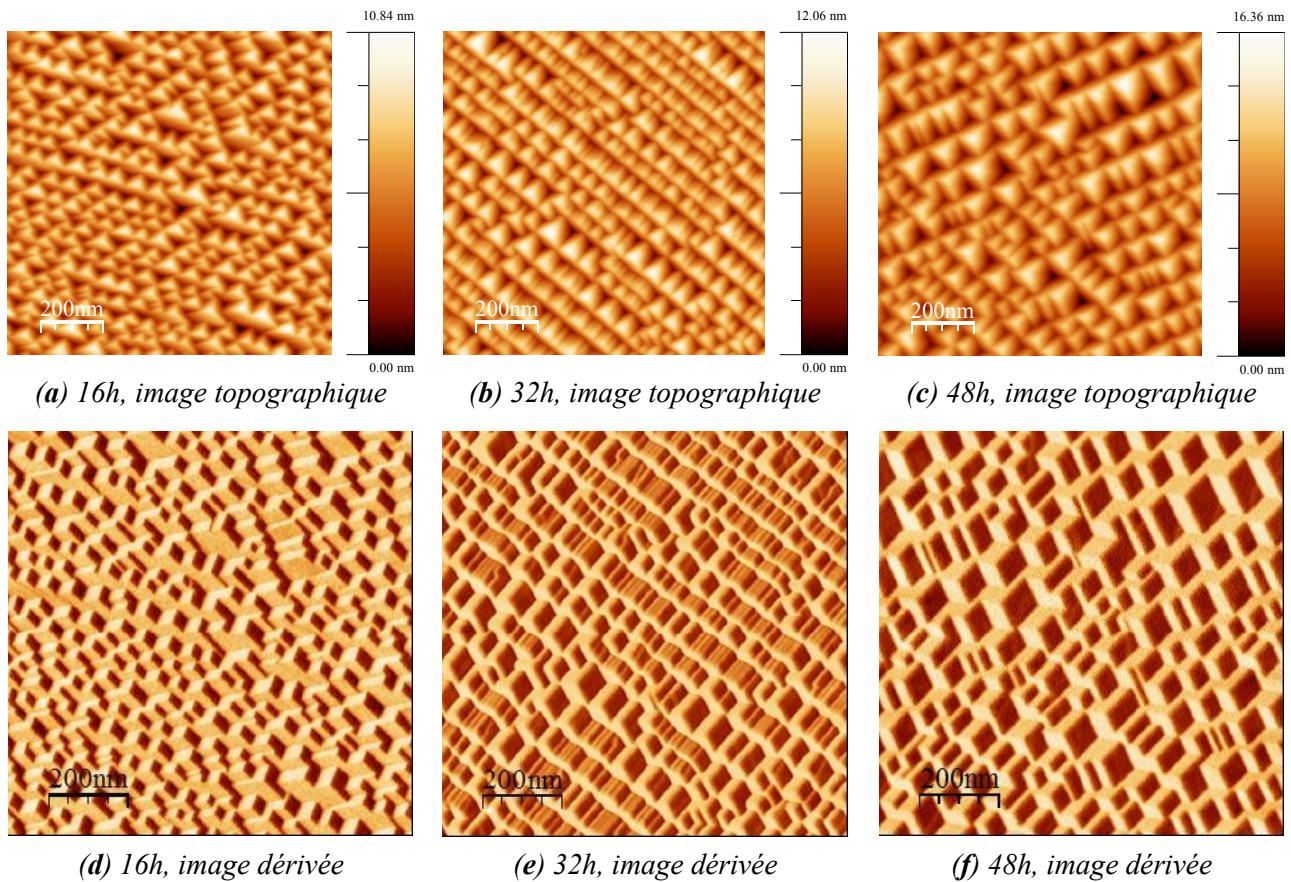


Figure 2 : images AFM de surfaces vicinales d'alumine α (001) d'angle de miscut de 10° et traitées à 1250°C sous $P_{\text{O}_2} = 1\text{bar}$ pendant (a) 16h (b) 32h et (c) 48h.

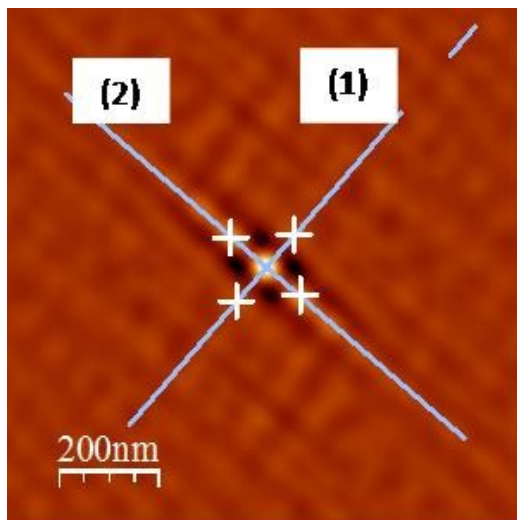


Figure 3 : image auto-corrélée de la surface vicinale d'alumine α (001) d'angle de miscut de 10° traitée à 1250°C sous $P_{\text{O}_2} = 1\text{bar}$ pendant 16h.
 (1) périodicité suivant la direction d'orientation des marches
 (2) périodicité suivant la perpendiculaire à la direction

L'existence de cette structure bidimensionnelle a été confirmée par GISAXS. Tout d'abord, nous avons montré à l'aide de mesures dans deux directions orthogonales, que cette structure bidimensionnelle n'existe pas pour des durées de traitement thermique inférieures à 8 heures. La figure 4 montre deux clichés de diffusion centrale des rayons X en incidence rasante des surfaces vicinales d'alumine α (001) taillées selon un angle de 10° par rapport aux plans (00 ℓ) et traitées à 1250°C pendant 8 heures.

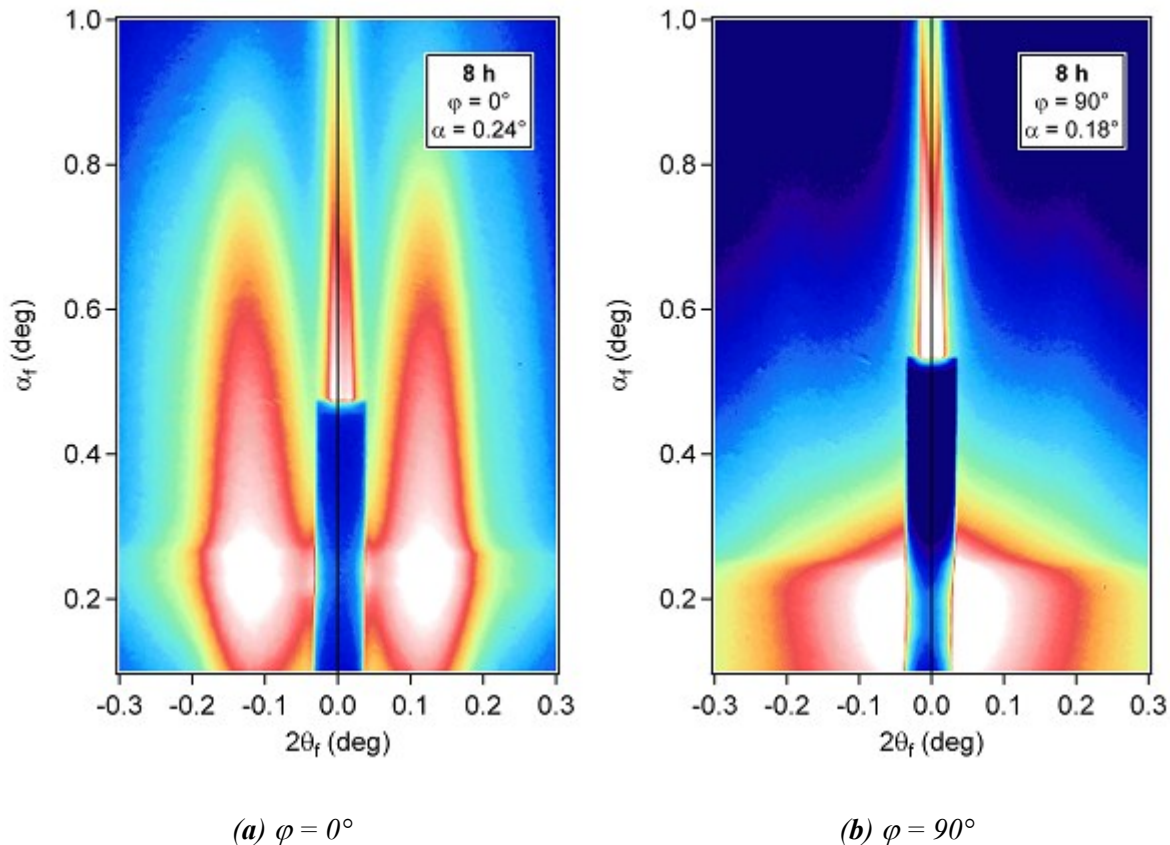


Figure 4 : clichés GISAXS (échelle logarithmique) d'une surface vicinale d'alumine α (001) d'angle de miscut de 10° et traitées sous oxygène à 1250°C pendant 8 h. α et φ sont respectivement les angles d'incidence et d'azimut des rayons X sur la surface.

On observe en effet très clairement des tiges de diffusion placées symétriquement par rapport à l'origine du réseau réciproque pour un angle d'azimut $\varphi = 0^\circ$. Lorsque l'on tourne en φ , les tiges de diffusion disparaissent (Figure 4b).

La figure 5 montre les clichés GISAXS expérimentaux et simulés des surfaces vicinales d'alumine α (001) taillées selon un angle de 10° par rapport aux plans (00 ℓ) et traitées sous oxygène à 1250°C pendant 2, 4 et 8 h. Ces clichés GISAXS ont été pris avec un angle d'azimut φ de 0° , c'est à dire le faisceau étant parallèle aux marches.

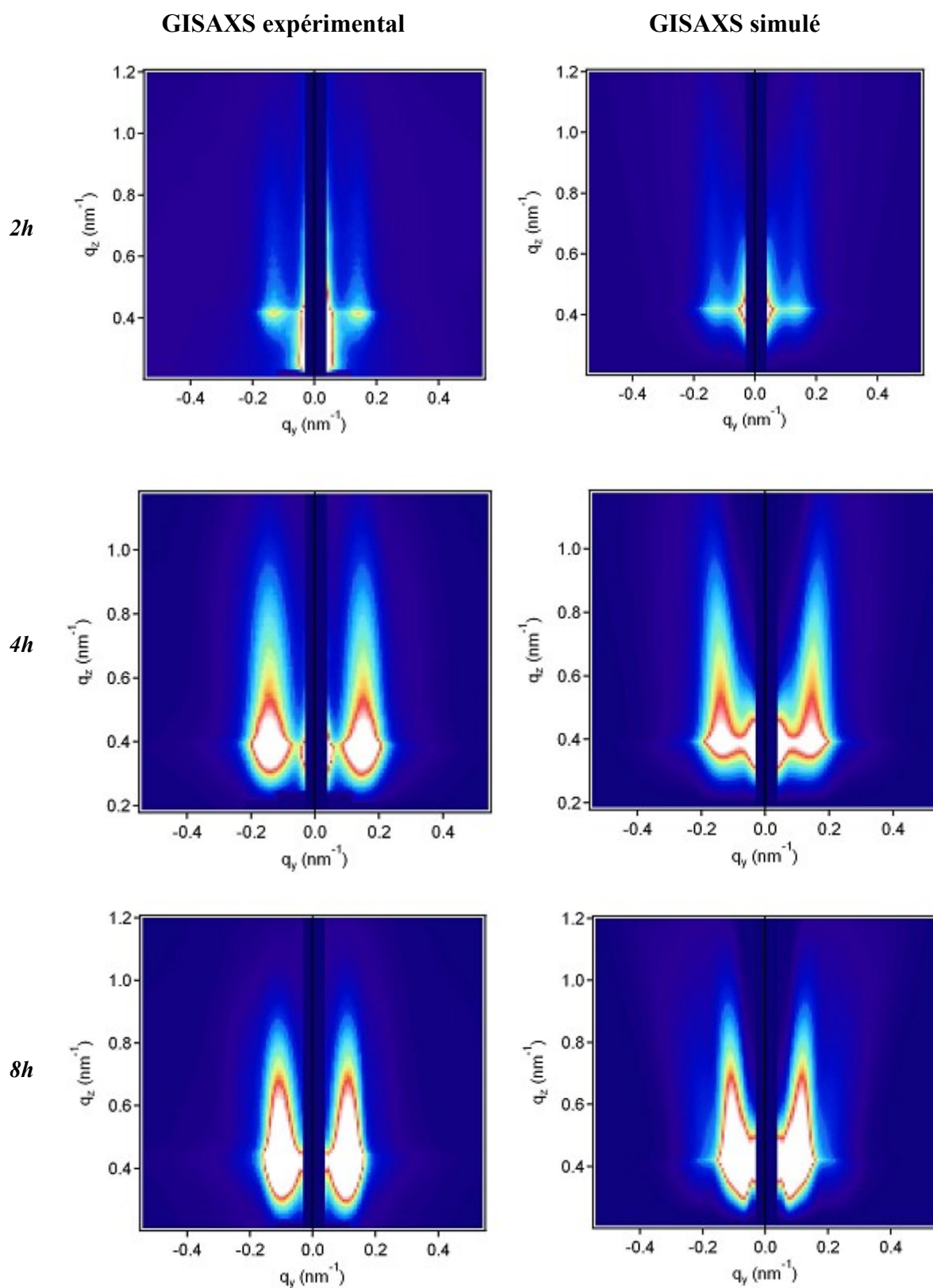


Figure 5 : clichés GISAXS de surfaces vicinales d'alumine α (001) d'angle de miscut de 10° traitées sous oxygène à 1250°C pendant 2, 4 et 8 h.

La décroissance de l'intensité diffusée, suivant q_y , depuis l'origine du réseau réciproque est caractéristique de la taille des marches. Au début, l'intensité diffusée est étendue, la distance entre les deux tiges est grande et la période des marches est donc petite (32,5 nm à $t = 2$ h). Puis, elle se concentre progressivement vers l'origine du réseau réciproque quand la durée augmente révélant un accroissement de la période des marches (42 nm à $t = 8$ h).

Nous avons montré par AFM qu'un deuxième réseau de marches, orthogonal au premier, se forme mais de façon beaucoup plus lente pour des durées de traitement thermique t supérieures à 8 h. La figure 6 montre les clichés GISAXS expérimentaux et simulés des surfaces vicinales d'alumine α (001) taillées selon un angle de 10° et traitées sous oxygène à 1250°C pendant 16 h. Ces clichés GISAXS ont été pris avec un angle d'azimut de 0 et 90° .

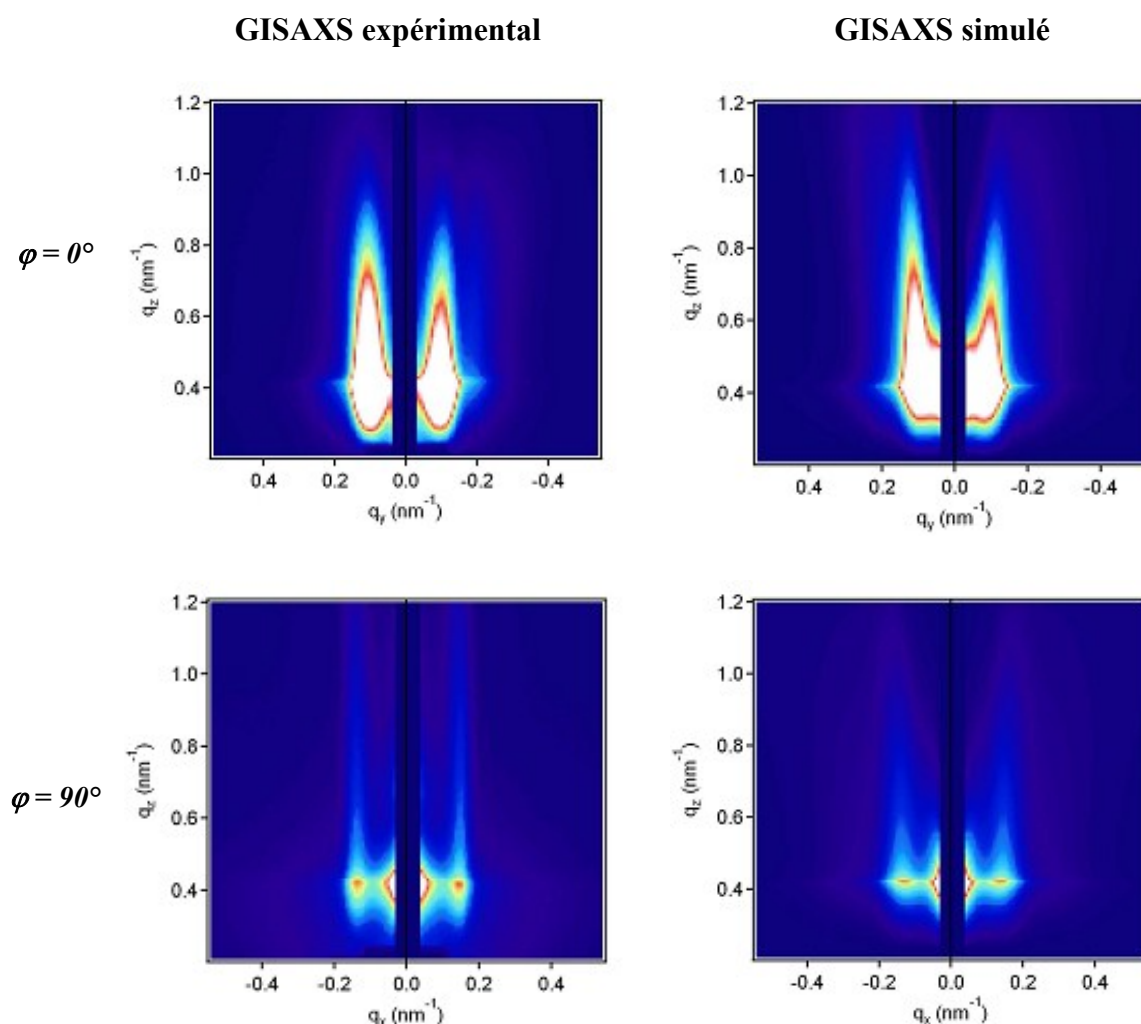


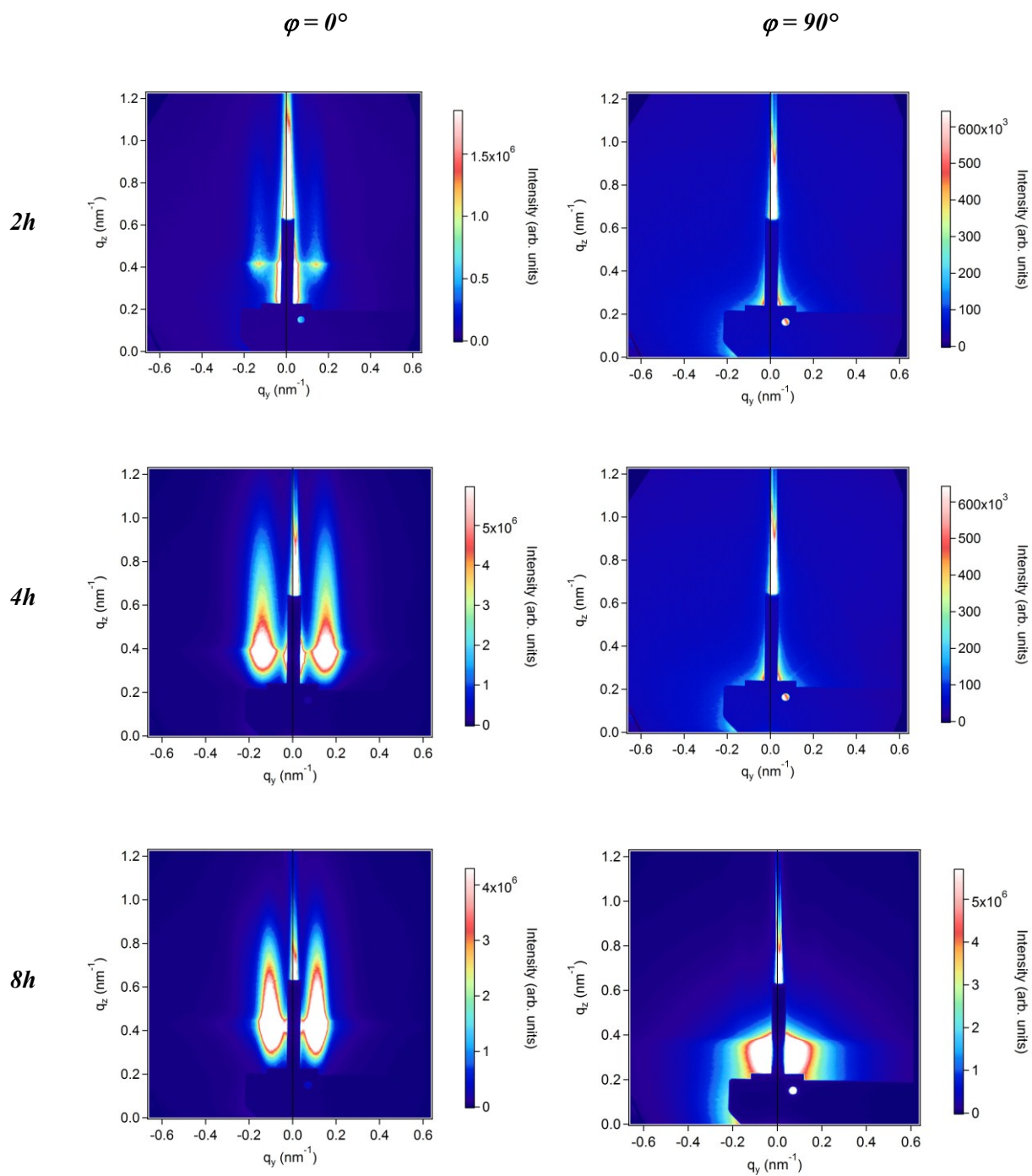
Figure 6 : clichés GISAXS de surfaces vicinales d'alumine α (001) d'angle de miscut de 10° traitées sous oxygène à 1250°C pendant 16 h.

On observe les tiges de diffusion de part et d'autre part du puits pour φ égal à 0° et 90° ce qui prouve le caractère bidimensionnel de l'organisation de la surface. Pour φ égal à 0° , la distance entre les deux tiges de diffusion est petite indiquant que les marches sont donc de grandes tailles. Elles présentent une période de l'ordre de 46 nm. Par contre, cette distance est plus grande dans la direction orthogonale ($\varphi = 90^\circ$) ; la période est alors de 32 nm. Les valeurs mesurées en GISAXS sont en bon accord avec celles mesurées par AFM.

Nous récapitulons à la figure 7 les clichés GISAXS des surfaces vicinales d'alumine α (001) taillées selon un angle de 10° par rapport aux plans (00 ℓ) et traitées sous oxygène à 1250°C en fonction de la durée de traitement thermique (de 2 à 48 h) suivant φ égal 0° et 90° .

Comme observé en AFM, après 2 heures de traitement thermique, on obtient tout d'abord une mise en ordre monodimensionnelle avec une période de marche de 30 nm. Cette période augmente au cours du traitement thermique et arrive à 42 nm après 8 h. Pour des traitements thermiques de 9 h on commence à observer le début de la formation d'un deuxième réseau de marches orthogonal au premier. Cet ordonnancement bidimensionnel devient plus prononcé pour des durées de traitement thermique plus longues. On peut remarquer que la période de la première série de marches évolue très peu pour des durées de traitement thermique supérieures à 16 heures.

Les valeurs des périodes étant différentes dans les deux directions, il apparaît donc que ce réseau bidimensionnel est rectangulaire. Afin de mieux connaître sa forme, nous avons réalisé une cartographie du réseau réciproque pour des surfaces traitées sous oxygène à 1250°C pendant 48 heures. Les clichés GISAXS dans les directions de $\varphi = 0^\circ$, 50° et 90° sont reportés figure 8.



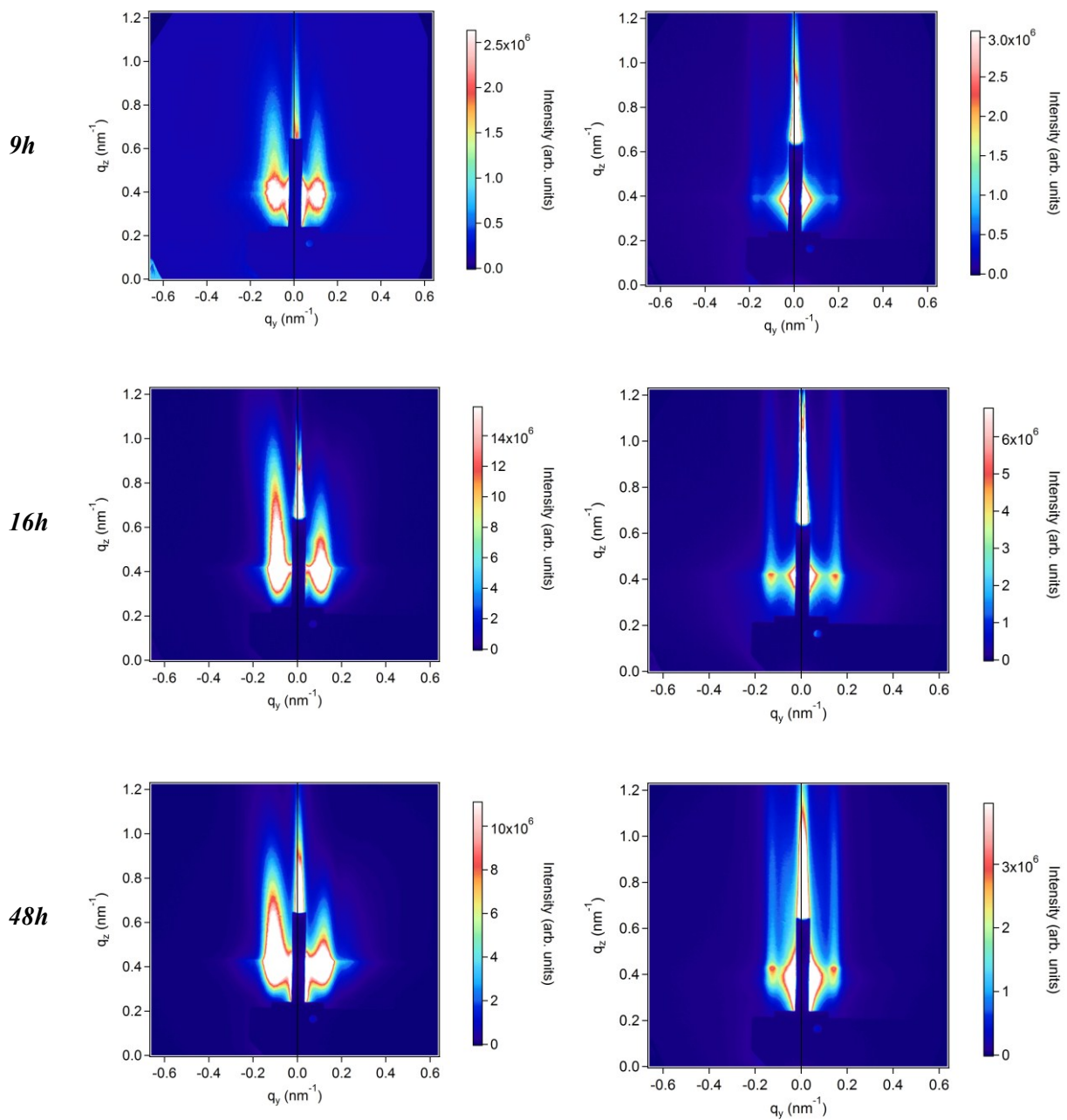


Figure 7 : clichés GISAXS de surfaces vicinales d'alumine α (001) d'angle de miscut de 10° traitées sous oxygène à 1250°C pendant 2, 4, 8, 9, 16 et 48 h.

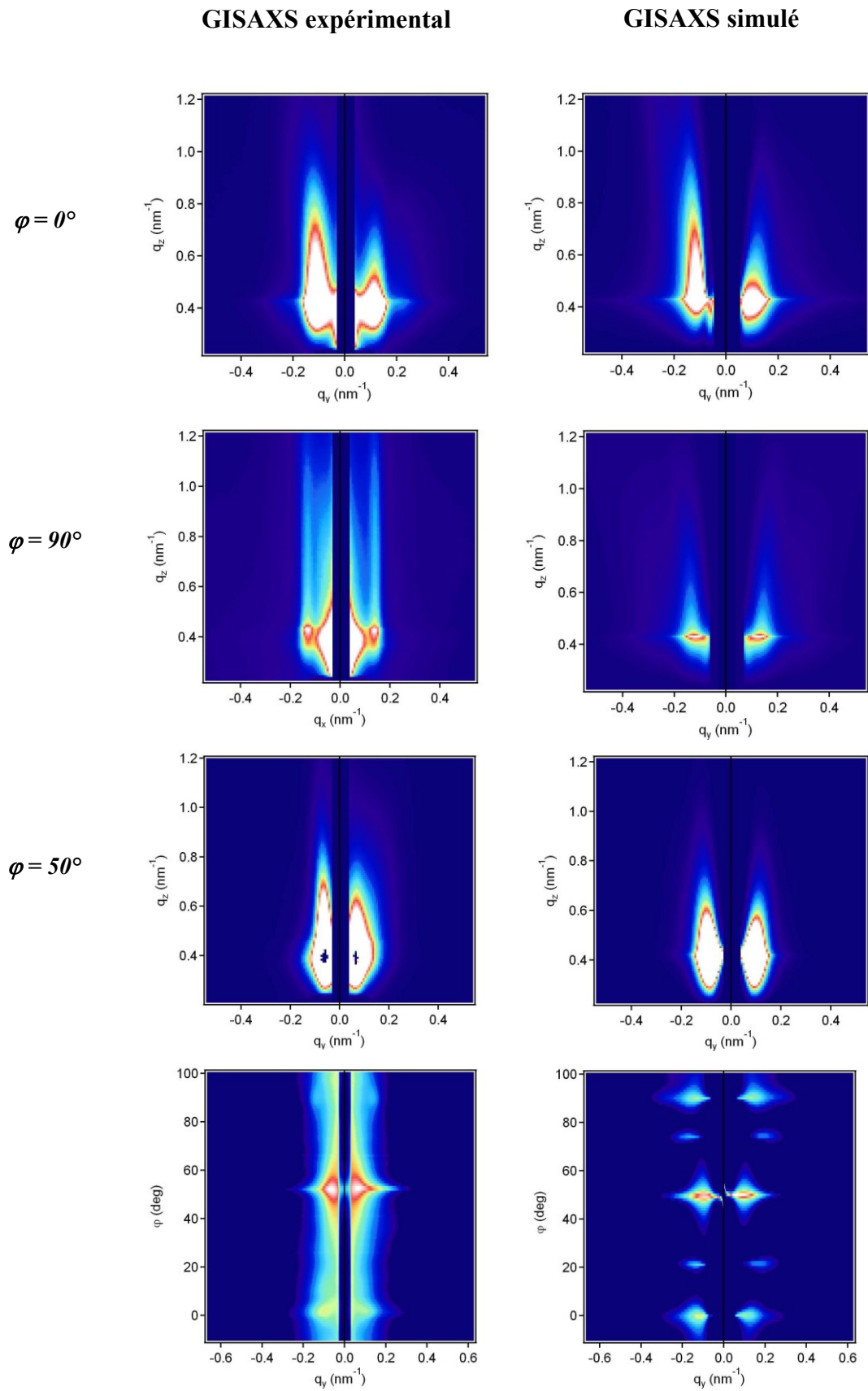


Figure 8 : clichés GISAXS de surfaces vicinales d'alumine α (001) d'angle de miscut de 10° traitées sous oxygène à 1250°C pendant 48 h.

Cette cartographie du réseau réciproque montre qu'on obtient les tiges de diffusion pour φ égal à 0° , 50° et 90° . Les tiges de diffusion obtenues pour φ égal à 0° et 90° permet de définir un réseau rectangulaire de côtés 82 et 63 nm. Les clichés GISAXS montrent qu'on observe les tiges de diffusion pour un angle φ de 50° . Ces tiges de diffusion à φ égal à 50° prouvent que la base de ce réseau bidimensionnel est un rectangle. En effet, si le réseau était un carré, les tiges seraient observées à φ égal à 45° . La connaissance de la distance entre les tiges observées, à $\varphi = 0$ et $\varphi = 90^\circ$, permet de déterminer la longueur des côtés du réseau rectangulaire et donc la longueur de la diagonale. Nous avons toutefois noté que la distance entre les tiges observées à φ égal à 50° ne correspond pas à la longueur de cette diagonale. Ces distances entre tiges deviennent toutefois compatibles entre elles si l'on suppose l'existence d'un réseau rectangulaire centré. Avec cette hypothèse, nous avons modélisé la distribution d'intensité obtenue par la combinaison de l'ensemble des cartes (q_y, q_z) enregistrées tous les 1° en fonction de φ . Ces tracés, expérimentaux et calculés, sont en bon accord (Cf. Figure 8). La surface est donc constituée d'un ensemble d'objets à base rectangulaire et côtés triangulaires. Ces objets forment un réseau rectangulaire centré périodique.

Le tableau 1 récapitule les différentes valeurs expérimentales déduites de ces clichés.

	$\varphi = 0^\circ$	$\varphi = 90^\circ$
	L_x (nm)	l_y (nm)
2h	66	...
4h	72	...
8h	84	...
9h	74	58
16h	88	64
48h	82	63

Tableau 1 : données expérimentales pour chaque durée de traitement thermique à 1250°C .

II. Transition du réseau monodimensionnel au réseau bidimensionnel de marches

Nous avons montré au cours du chapitre 3 que l'on distingue deux régimes de croissance à 1250 °C et 1500 °C en reportant les valeurs de la période de marches Λ en fonction du temps dans un diagramme log-log (Figure 9b du chapitre 3). Nous avons également mentionné que le premier régime (I) correspond à la croissance des facettes et leur coalescence tandis que le deuxième régime (II) correspond à un ralentissement de la croissance de la période de marches. Nous détaillerons dans ce paragraphe ce deuxième régime de croissance.

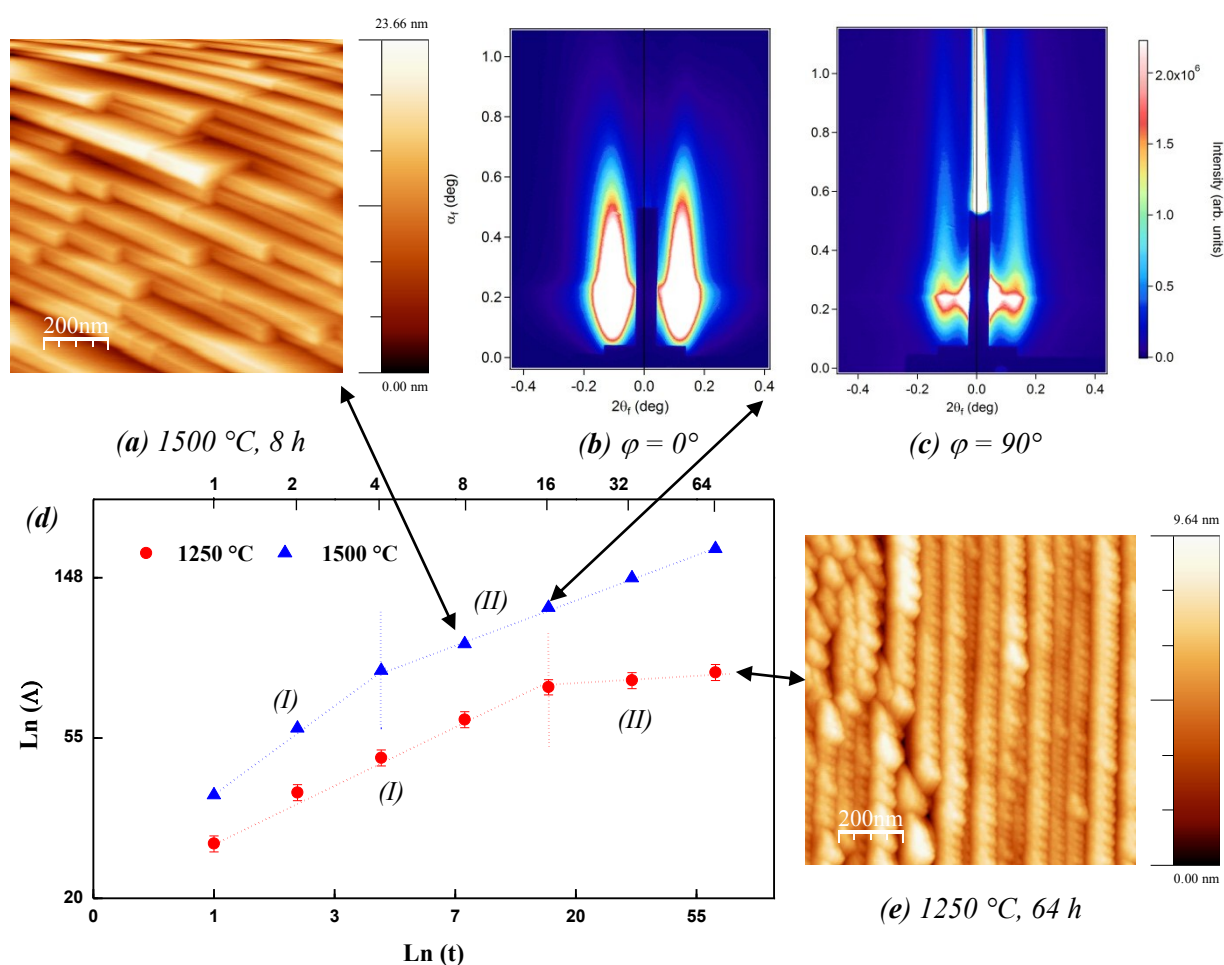


Figure 9 : (a) image AFM de surface vicinale d'alumine α (001) d'angle de miscut de 10° traitée sous air à 1500 °C pendant 8 h.

(b) et (c) clichés GISAXS de surface vicinale d'alumine α (001) d'angle de miscut de 10° traitée sous air à 1500 °C pendant 16 h.

(d) évolution de $\ln \Lambda$ en fonction de $\ln(t)$ pour des surfaces vicinales d'alumine α (001) d'angle de miscut de 10° traitées à 1250 et 1500°C sous air

(e) image AFM de surface vicinale d'alumine α (001) d'angle de miscut de 10° traitée sous air à 1250 °C pendant 64 h.

La figure 9a montre que le deuxième régime (II) commence après 4 heures de traitement thermique à 1500 °C. Ce changement de régime correspond à un ralentissement de la croissance de la période des marches. L'influence de ce changement de régime apparaît très clairement pour des durées de traitements thermiques plus longues. La figure 9e montre une image AFM d'une surface vicinale d'alumine α (001) taillée à 10° par rapport aux plans (00 \bar{l}) et traitée à 1250 °C sous air pendant 64 heures. Les marches présentent des crans qui semblent être les prémisses d'une deuxième famille de marches orthogonale à la première.

La figure 10 montre l'évolution de la période de marches en fonction du temps pour des surfaces vicinales d'alumine α (001) d'angle de miscut de 10° traitées à 1250 °C sous différentes atmosphères de traitement thermique : air, argon et atmosphère saturée en oxygène.

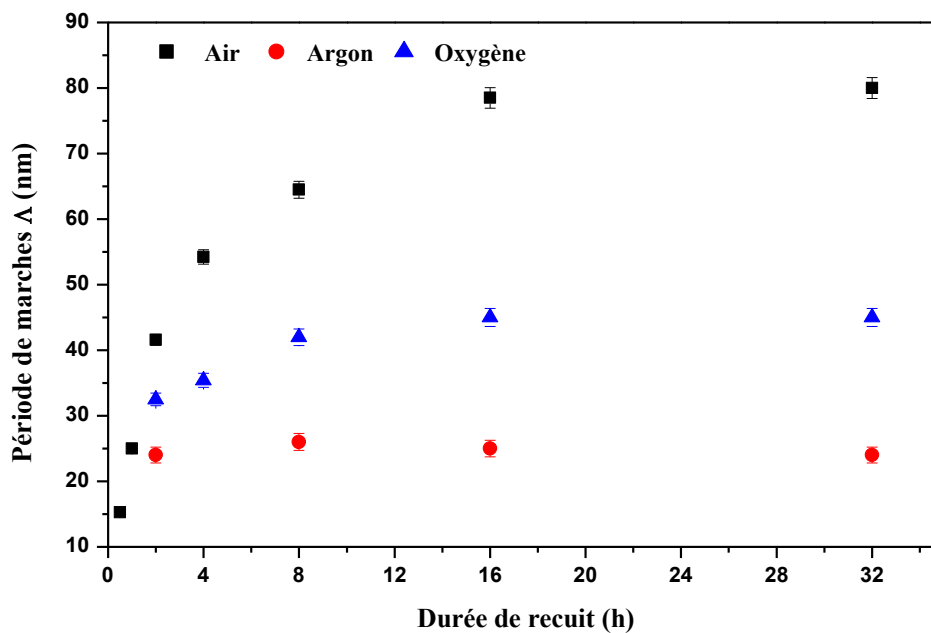


Figure 10 : évolution de la période des marches à 1250 °C sous air, argon et oxygène (miscut 10°).

Sous air, la période de marches évolue avec la durée du traitement thermique et atteint une valeur de 80 nm après 32 heures et la surface présente une mise en ordre monodimensionnel de marches. Les traitements thermiques sous argon conduisent à une croissance beaucoup plus lente des marches (25 nm). Par ailleurs, le traitement thermique sous atmosphère saturée en oxygène n'accélère pas la croissance de la période des marches. La surface évolue sous oxygène et présente une mise en ordre monodimensionnel avec une période de l'ordre de 42 nm après 8 heures de traitement thermique. Une durée de traitement encore plus longue

n'augmente pas la période des marches mais provoque l'apparition de la mise en ordre bidimensionnel des marches. L'apparition de la nouvelle famille de marches limite la croissance de la période de marches parce que la diffusion des atomes d'oxygène est sans doute partagée dans les deux directions orthogonales.

Nous venons de montrer que le traitement thermique sous oxygène n'accélère pas la cinétique de croissance des marches ce qui est en contradiction avec les résultats obtenus sur d'autres surfaces d'oxyde [1,2,3]. Par contre, le traitement thermique sous oxygène favorise le processus d'incorporation des atomes d'oxygène aux bords de marches et par suite accélère la formation des crans aux bords de marches et l'apparition de l'ordre bidimensionnel. Par ailleurs, ce phénomène limite la croissance de la première famille de marches.

Il a été déjà montré que le taux de formation des crans aux bords de marches augmente lorsque la distance entre les marches est petite [4]. De ce point de vue, la mise en ordre bidimensionnel sur les surfaces traitées sous air à 1250 °C n'est possible qu'après 64 heures de traitement thermique. Malgré cette longue durée de traitement thermique, la mise en ordre bidimensionnel n'est pas parfaite, ce qui est probablement due au faible nombre de crans formés aux bords de marches. Ces crans présentent des sites préférentiels pour l'incorporation des atomes d'oxygène aux bords de marches. Le nombre de ces sites contrôle la cinétique de formation du réseau bidimensionnel. Pour le traitement thermique sous oxygène, la mise en ordre bidimensionnel apparaît beaucoup plus tôt. La faible distance entre les marches (moitié de celle sous air) favorise la création des crans aux bords de marches et par suite accélère l'incorporation des atomes d'oxygène.

Afin de déterminer l'influence des crans sur la cinétique d'apparition de la mise en ordre bidimensionnel, nous avons étudié des surfaces taillées avec un angle d'azimut non nul. Nous avons choisi des surfaces vicinales d'alumine α (001) d'angle de miscut et d'azimut de 10°. La figure 11 montre les images AFM de ces surfaces traitées sous air à 1250 °C pendant 32 et 64 heures.

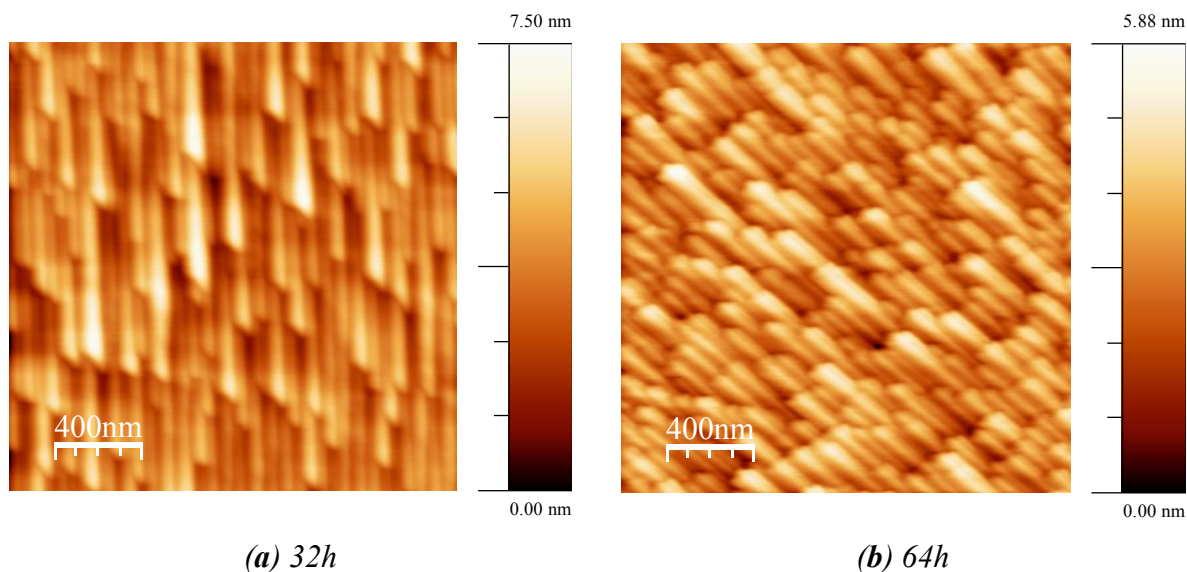


Figure 11 : images AFM de surfaces vicinales d'alumine α (001) d'angles de miscut et d'azimut de 10° traitées sous air à 1250°C pendant (a) 32 h et (b) 64 h.

On remarque que les marches évoluent dans les deux directions orthogonales lorsque la durée du traitement thermique augmente. La mise en ordre bidimensionnel semble apparaître après 32 heures de traitement sous air à 1250°C . La surface présente une période de marches de 74 nm avec une densité de crans très élevée. Ce réseau bidimensionnel est beaucoup plus développé que celui observé sur les substrats d'alumine α (001) sans angle d'azimut traité pendant 64 heures sous air à 1250°C . Malgré la grande densité de crans sur ces surfaces, elles ne présentent pas une mise en ordre bidimensionnel aussi bien définie que celle obtenue sous atmosphère saturée en oxygène.

III. Influence de l'angle de miscut et des conditions du traitement thermique sur la mise en ordre bidimensionnel

III.1. Influence de l'angle de miscut

La figure 12 montre l'influence de l'angle de miscut sur la mise en ordre bidimensionnel de marches. On remarque d'après le diagramme log-log des valeurs de la période de marches Λ en fonction du temps qu'on ne trouve le deuxième régime de croissance que pour les surfaces d'angle de miscut de 10° (Figure 12d).

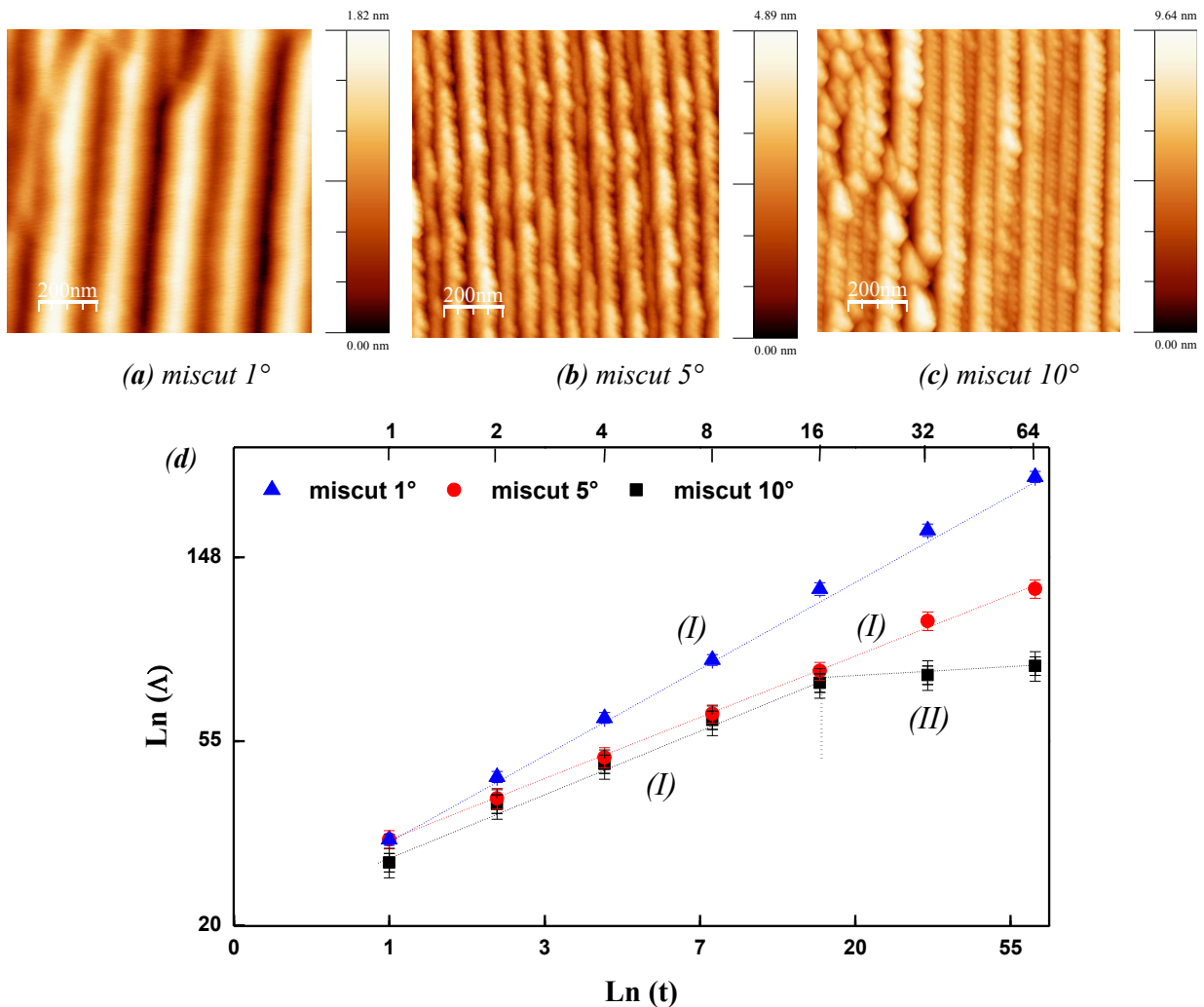


Figure 12 : images AFM de surfaces vicinales d'alumine α (001) d'angles de miscut de (a) 1° (b) 5° et (c) 10° et traitées sous air à 1250 °C pendant 64 h (d) évolution de $\ln \Lambda$ en fonction de $\ln (t)$ pour des surfaces d'alumine α (001) d'angles de miscut de 1°, 5° et 10° après traitement thermique à 1250 °C.

Pour les surfaces d'angle de miscut de 10°, la mise en ordre bidimensionnel a été observée après 64 heures de traitement thermique sous air à 1250 °C. La figure 12c montre que les marches ne sont pas rectilignes et que la surface tend à avoir une nouvelle famille de marches dans la direction perpendiculaire. Cependant, l'apparition d'une structure bidimensionnelle homogène sur toute la surface nécessite des durées de traitement thermique très longues. D'autre part, cette morphologie de marches est bien moins prononcée pour des surfaces d'angle de miscut de 5° (Figure 12b). Il apparaît néanmoins que le deuxième régime de croissance est proche. Par contre, les surfaces d'angle de miscut de 1° ne présentent pas la même morphologie de marches : les marches sont rectilignes (Figure 12a) et ne présentent pas de deuxième régime de croissance (Figure 12d).

Afin d'accélérer la formation de cette mise en ordre bidimensionnel et d'identifier si l'angle de miscut a une influence sur la cinétique de formation de la deuxième famille de marches,

des surfaces vicinales d'alumine α (001) d'angles de miscut de 1° , 5° et 10° ont été traitées pendant 16 heures à 1250°C sous une atmosphère saturée en oxygène. La figure 13 montre les images AFM pour chaque angle de miscut.

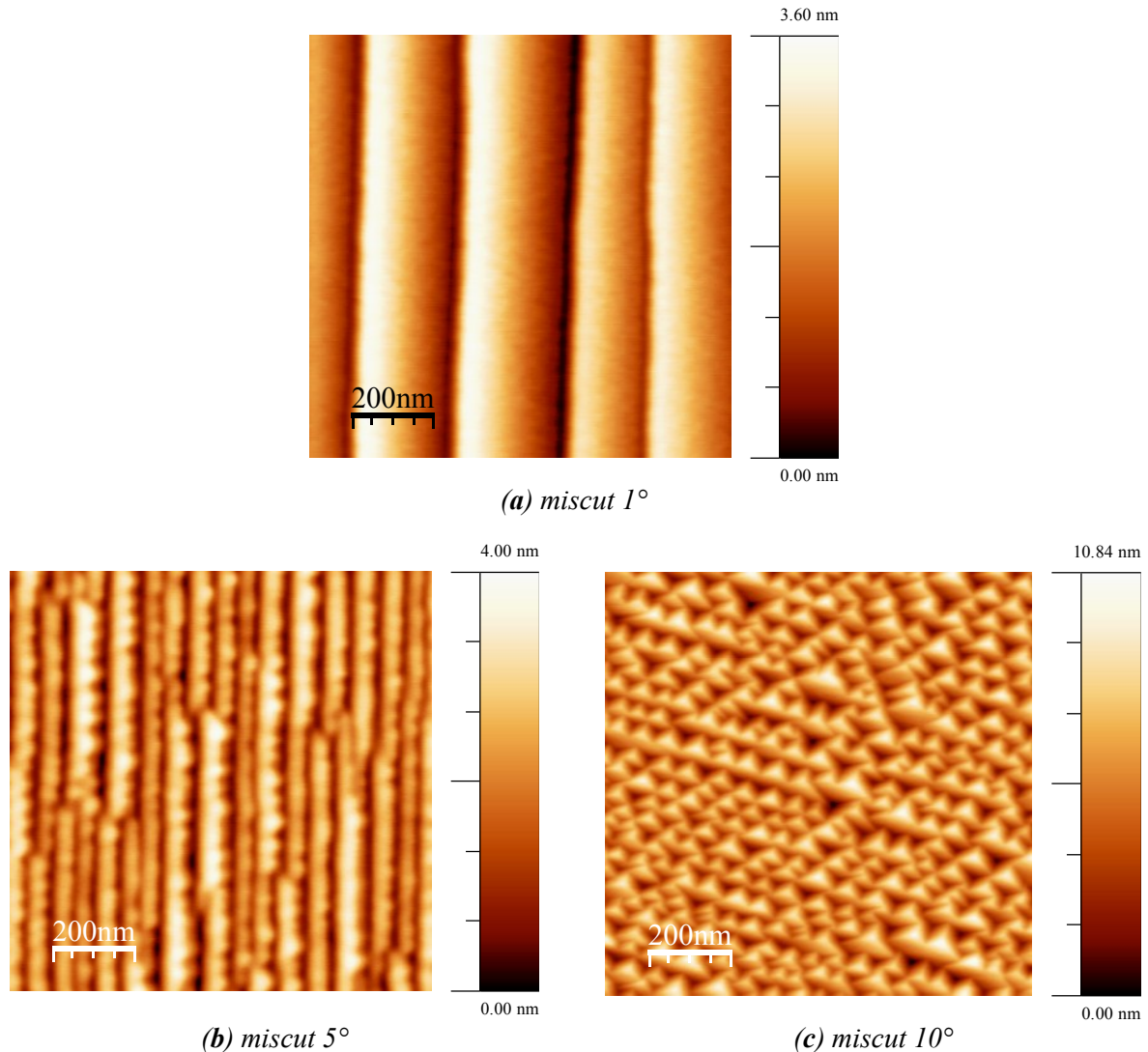


Figure 13 : images AFM de surfaces vicinales d'alumine α (001) d'angles de miscut de 1° , 5° et 10° traitées sous oxygène à 1250°C pendant 16 h sous $P_{\text{O}_2}=1$ bar.

Pour les surfaces d'angle de miscut de 10° , la mise en ordre bidimensionnel est très bien prononcée. Cependant, elle n'apparaît pas pour les surfaces d'angle de miscut de 5° . Les marches présentent un très grand nombre de crans et la surface tend à avoir une nouvelle famille de marches dans la direction perpendiculaire. D'autre part, les surfaces d'angle de miscut de 1° présentent des marches rectilignes avec une période de 250 nm.

III.2. Influence du taux d'oxygène dans l'atmosphère

La figure 14 montre l'influence de l'atmosphère de traitement thermique sur la cinétique de formation de mise en ordre bidimensionnel pour des substrats d'alumine α (001) taillés à 10° par rapport aux plans (00 \bar{l}) le long de la direction [110] et traités à 1250°C sous atmosphère saturée en oxygène $P_{\text{O}_2} = 1\text{bar}$ avec un débit de 25 et 50 mL/min.

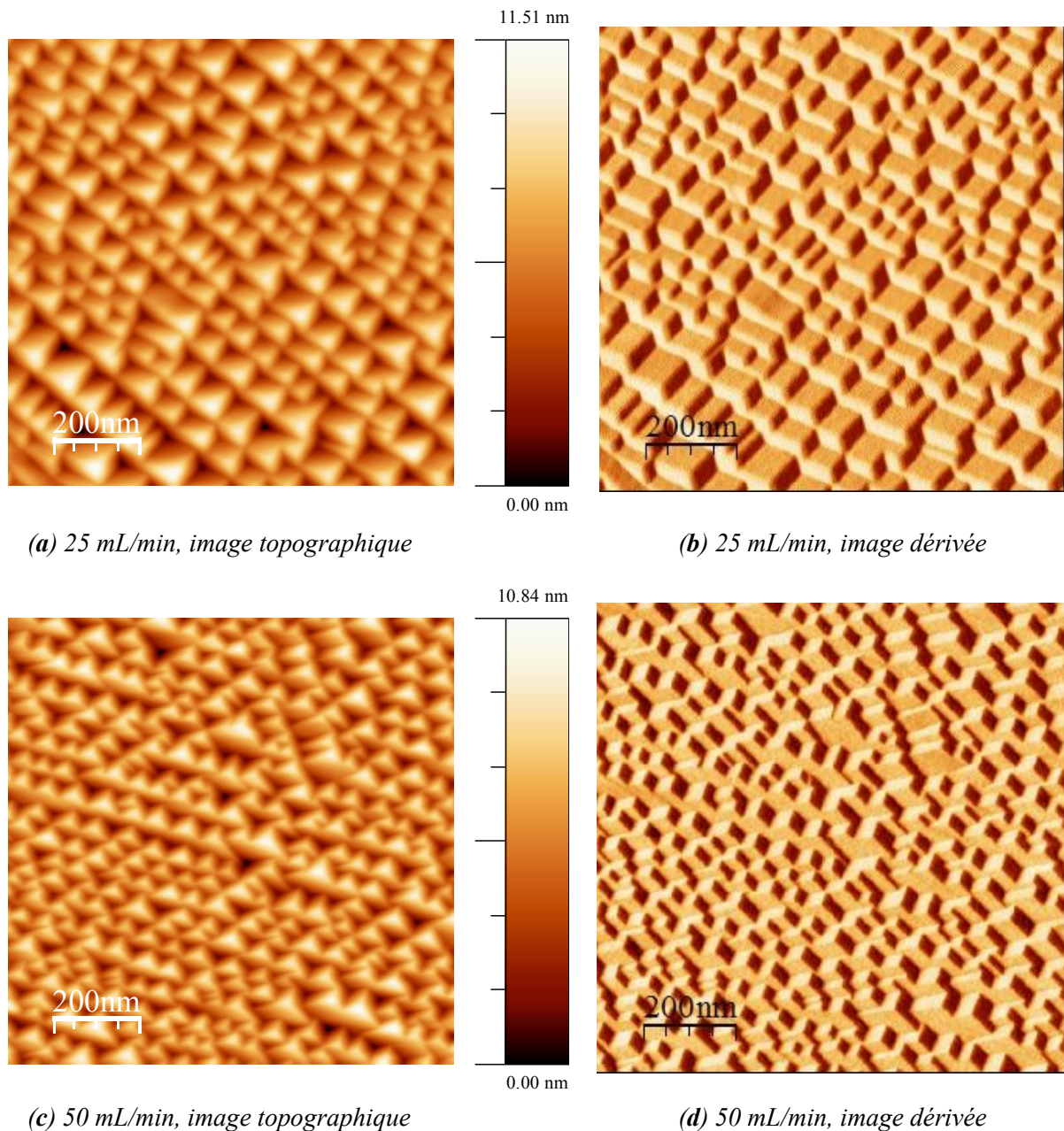


Figure 14 : images AFM topographiques et dérivées de surfaces vicinales d'alumine α (001) d'angle de miscut de 10° traitées à 1250°C pendant 16 h sous atmosphère saturée en oxygène avec une débit de (a) 25 mL/min et (b) 50 mL/min.

L'influence du débit du gaz apparaît très clairement sur la taille et le nombre de marches. La figure 14(a-b) montre que la surface traitée avec un débit de 25 mL présente des marches de taille plus grande que celles obtenues avec un débit de 50 mL (Figure 14c-d). L'augmentation du débit accélérerait la création des crans et par suite limiterait la croissance de la taille des marches. Ceci prouve que la cinétique de la mise en ordre bidimensionnel est liée au taux d'oxygène qui contrôle le processus de création des crans et la taille des marches.

IV. Conclusion

En conclusion, la mise en ordre bidimensionnel des marches sur des surfaces vicinales d'alumine α (001) a été étudiée par AFM et GISAXS. L'évolution de la nouvelle famille de marches, orthogonale à la première, a été suivie après une succession de recuits à 1250 °C sous atmosphère saturée en oxygène. Cette mise en ordre bidimensionnel est contrôlée par le taux d'oxygène dans l'atmosphère qui influence le processus de création des crans aux bords de marches. Ces crans jouent le rôle de sites préférentiels pour l'incorporation des atomes d'oxygène aux bords de marches et limitent la croissance de la première famille des marches.

De plus, nous avons démontré que cette mise en ordre bidimensionnel apparaît après des traitements thermiques sous air mais avec une cinétique beaucoup plus lente. Le changement de l'angle de miscut, quant à lui, joue sur la cinétique de formation de la nouvelle famille de marches. La création de ce réseau bidimensionnel sur des surfaces vicinales d'alumine α (001) est d'autant plus aisée que l'angle de miscut est grand

Cette mise en ordre bidimensionnel de marches est très originale. Elle n'a à notre connaissance jamais été observée sur des surfaces d'alumine α ou sur d'autres types de surfaces d'oxyde.

V. Références

- 1 B. Stäuble-Pümpin, B. Ilge, V.C. Matijasevic, P.M.L.O. Scholte, A.J. Steinfert, F. Tuinstra, *Atomic force microscopy study of (001) SrTiO₃ surfaces*, Surf. Sci. 369 (1996) 313.
- 2 G.B. Cho, M. Yamamoto, Y. Endo, *Surfaces features of self-organized SrTiO₃(001) substrates inclined in [100] and [110] directions*, Thin Sol. Films 80 (2004) 464.
- 3 H. Wen-fei, L. Lin, W. Tian-sheng, L. Wei, T. Hong-jie, T. Yong-jun, C. Ying-fei, *Atomic Force Microscopy of Surface Reconstructed SrTiO₃ Vicinal Substrates for Epitaxial Growth of YBa₂Cu₃O_{7- δ} Thin Films*, Chin Phys. Lett. 16 (1999) 853.
- 4 N. Reinecke, S. Reiter, S. Vetter, E. Taglauer, *Steps, facets and nanostructures: investigations of Cu(11n) surfaces*, Appl. Phys. A 75 (2002) 1.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif initial de ce travail de thèse était d'étudier les comportements des marches de surfaces vicinales d'alumine α (001) lors de traitements thermiques et d'identifier les mécanismes mis en jeu afin d'utiliser ces surfaces comme substrats gabarits pour l'auto-organisation de nanoparticules. Dans ce but, l'évolution morphologique des surfaces vicinales d'alumine α (001) a été suivie expérimentalement par microscopie à force atomique (AFM) et diffusion centrale des rayons X en incidence rasante (GISAXS).

Dans ce travail, les mécanismes de mise en « paquet de marches » ont été étudiés en fonction des angles de taille des monocristaux (1° , 5° et 10°) et des conditions de traitement thermique. Les substrats ont été traités à des températures allant de 1000 à 1500 °C pendant des durées de 0,5 à 64 h et sous différentes atmosphères (air, neutre et saturée en oxygène). L'un des objectifs était d'identifier des situations où les surfaces structurées sont stables pour que l'ordonnement des structures déposées sur celles-ci puisse être obtenu sans modification de ces surfaces gabarits.

L'observation de ces surfaces a permis de distinguer deux morphologies différentes : la première correspond à une mise en ordre monodimensionnel des marches et la seconde à une mise en ordre bidimensionnel.

La mise en ordre monodimensionnel des marches a été suivie après une série de traitements thermiques sous air en mesurant la période et la hauteur de marches. Nous avons montré que la période des marches évolue avec le temps et se stabilise après une certaine durée et qu'elle dépende de l'angle de miscut. Une augmentation de l'angle de miscut entraîne en effet une diminution de la période des marches. Par ailleurs, la hauteur des marches augmente quand l'angle de miscut augmente.

Concernant les mécanismes de diffusion des marches, nous avons pu montrer que les phénomènes de diffusion ne sont probablement pas les mêmes pour les petits et les grands angles de miscut. Des mesures de l'énergie d'activation pour cette diffusion ont montré que

l'énergie d'activation diminue quand l'angle de miscut augmente. L'énergie d'activation E_a égale à 2,1 eV trouvée pour des surfaces d'angle de miscut de 1° correspond à une diffusion de lacunes d'Al en volume. L'énergie d'activation pour des angles de miscut de 5 et 10° correspond à la diffusion d'oxygène à la surface. De plus, la diffusion des atomes d'Al est sans doute limitée par la largeur des terrasses pour les surfaces de petit angle de miscut tandis que la diffusion de l'oxygène serait limitée par la hauteur des marches pour les grands angles de miscut. Une étude complémentaire a été réalisée sous argon afin d'identifier le rôle de l'oxygène sur la morphologie de la surface d'alumine α . Nous avons montré que le mécanisme de diffusion des marches devient très lent pour des traitements thermiques sous argon montrant ainsi que la cinétique de ce processus est certainement limitée par la vitesse de diffusion de l'oxygène.

La mise en ordre bidimensionnel de marches est un résultat très original et a été obtenue après traitement thermique sous atmosphère saturée en oxygène. Cette morphologie de marches n'a jamais été observée sur des surfaces d'alumine α ou sur d'autres types de surfaces d'oxyde. Elle se distingue par l'apparition d'une nouvelle famille de marches orthogonale à la première. L'apparition de cette nouvelle famille de marches résulte de l'incorporation des atomes d'oxygène aux bords de marches. Cette mise en ordre bidimensionnel est contrôlée par le taux d'oxygène dans l'atmosphère, contrôlant à son tour le processus de création des crans aux bords des marches. Ces crans jouent probablement le rôle de sites préférentiels pour l'incorporation des atomes d'oxygène aux bords de marches et limitent ainsi la croissance de la première famille de marches.

La forme de ce réseau bidimensionnel a été examinée par GISAXS en réalisant la cartographie du réseau réciproque sur un échantillon traité sous oxygène pendant 48 heures. Nous avons observé les tiges de diffusion pour des angles d'azimut φ de 0° , 50° et 90° ce qui permet de définir un réseau rectangulaire centré.

Nous avons de plus montré que cette mise en ordre bidimensionnel apparaît après des traitements thermiques sous air mais avec une cinétique beaucoup plus lente. Le changement de l'angle de miscut influe sur la cinétique de formation de la nouvelle famille de marches. La création du réseau bidimensionnel sur des surfaces vicinales d'alumine α (001) de faibles angles de miscut nécessite des traitements thermiques très longs à des températures très élevées ($>1250^\circ\text{C}$, $>64\text{ h}$).

Enfin, nous avons réussi au cours de ce travail à définir les conditions expérimentales qui permettent d'obtenir des substrats gabarits stables pour l'auto-organisation de nanoparticules. En outre, nous avons montré que l'on peut contrôler la structuration des marches de ces gabarits en fonction des conditions du traitement thermique et de l'angle de miscut.

Afin de confirmer nos hypothèses de mécanismes de croissance, l'étude par SIMS par exemple, de l'incorporation d'¹⁸O durant le traitement thermique permettrait de confirmer l'incorporation de l'oxygène aux bords de marches. D'autre part, des expériences de GISAXS sont en cours de préparation afin de déterminer avec précision la forme des objets diffusant sur les surfaces présentant un réseau bidimensionnel.

Résumé

Les systèmes nanostructurés comportant des îlots hétéroépitaxiés synthétisés sur des surfaces d'oxyde présentent un grand intérêt fondamental et technologique. Dans de tels systèmes, le contrôle de l'organisation, de la forme et de la taille des îlots est d'une importance primordiale puisque ces caractéristiques déterminent les propriétés physiques finales. L'utilisation des surfaces vicinales, présentant des marches périodiques semble être une méthode intéressante pour pouvoir auto-organiser des nanoparticules à la surface d'un substrat. Ce travail est consacré à l'étude approfondie du comportement des marches de surfaces vicinales de saphir sous traitement thermique. L'un des objectifs de ce travail est d'identifier des situations où les surfaces structurées sont suffisamment stables pour être utilisées comme substrats gabarits.

Les substrats ont été traités à des températures allant de 1000 à 1500°C pendant des durées de 0,5 à 64 h et sous différentes atmosphères (air, neutre et saturée en oxygène). La morphologie des surfaces a été suivie par microscopie à force atomique (AFM) et diffusion centrale sous incidence rasante (GISAXS). L'observation de ces surfaces a permis de distinguer deux morphologies de surface : la première correspond à une mise en ordre monodimensionnelle des marches et la seconde morphologie à une mise en ordre bidimensionnelle. Au cours de ce travail, nous avons d'une part montré que l'on peut contrôler la structuration des marches en fonction des conditions du traitement thermique et de l'angle de taille et d'autre part discuté les mécanismes de diffusion et de mise en ordre des marches.

Mots-Clés : Surfaces vicinales, AFM, GISAXS, nanostructuration

Abstract

Nanostructured systems based on heteroepitaxial islands grown onto oxide surfaces are attracting intensive interest due to both the fundamental significance and potential application. In such nanosystems, the control of the shape, and the size of the islands is of prime importance in determining the overall physical properties. In addition, many of the applications so far envisaged also require precise arrangement of these structures into ordered arrays. The use of vicinal surfaces, which show atomic step separated by terraces or facet, appears as an attractive mean to produce self-organized arrays of nanostructures. This work is devoted to the detailed study of the step behaviour on vicinal surfaces of sapphire under annealing treatment. One of the objectives of this work is to identify situations, where the structured surfaces are enough stable to be used as templates.

The substrates were annealed from 1000 to 1500 °C during different times ranging from 0.5 to 64 h and under various environments (air, neutral and oxygen-saturated). The surface morphology was characterized by Atomic Force Microscopy (AFM) and Grazing Incidence Small-Angle X-ray Scattering (GISAXS). The observation of these surfaces allowed us to identify two surface morphologies: the first one corresponds to a one-dimensional ordering of steps and the second one to a two-dimensional ordering. During this work, we have demonstrated that we can control the step-ordering as a function of annealing conditions and miscut angle. Furthermore diffusion mechanisms and step-ordering processes are discussed.

Keywords : Vicinal surface, AFM, GISAXS, nanostructuration