



**HAL**  
open science

# ELABORATION ET CARACTERISATION D'OXYDES D'ALUMINIUM ULTRA-MINCES POUR UNE APPLICATION AUX JONCTIONS TUNNELS MAGNETIQUES

Sébastien Vizzini

► **To cite this version:**

Sébastien Vizzini. ELABORATION ET CARACTERISATION D'OXYDES D'ALUMINIUM ULTRA-MINCES POUR UNE APPLICATION AUX JONCTIONS TUNNELS MAGNETIQUES. Physique [physics]. Université de la Méditerranée - Aix-Marseille II, 2008. Français. NNT: . tel-00343700

**HAL Id: tel-00343700**

**<https://theses.hal.science/tel-00343700>**

Submitted on 2 Dec 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE DE LA MEDITERRANEE  
AIX-MARSEILLE II

FACULTE DES SCIENCES DE LUMINY

163, avenue de Luminy  
13288 MARSEILLE Cedex 09

**THESE DE DOCTORAT**

*Spécialité : Sciences des matériaux*

Présentée par

**Sébastien VIZZINI**

*en vue d'obtenir le grade de Docteur de l'Université de la Méditerranée*

ELABORATION ET CARACTERISATION D'OXYDES  
D'ALUMINIUM ULTRA-MINCES POUR UNE  
APPLICATION AUX JONCTIONS TUNNELS  
MAGNETIQUES

*Date de soutenance : le 25 septembre 2008*

*Devant le jury composé de*

Paola De Padova	(rapporteur)
Patrick Soukiassian	(rapporteur)
Bernard Aufray	(Directeur de thèse)
Hamid Oughaddou	(Tuteur de thèse)
François-Arnaud d'Avitaya	
Claude Henry	



Ce travail de thèse a été réalisé au Centre Interdisciplinaire de Nano-sciences de Marseille. (CINaM-CNRS). Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur Claude Henry, Directeur du CINaM pour son accueil au sein du laboratoire mais également pour sa participation dans le jury de thèse et pour le vif intérêt qu'il a porté à ce travail.

J'adresse de vifs remerciements à Paola Depadova et Patrick Soukhiassian d'avoir accepté d'être rapporteur de ce manuscrit.

Je remercie vivement Bernard Aufray et Hamid Oughaddou, mes co-directeurs de thèse. Merci Messieurs pour tout ce que vous m'avez enseigné, pour votre grande passion pour la physique et la recherche expérimentale, pour votre humour, votre disponibilité et votre confiance....

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Guy Tréglià, responsable de la formation doctorale pour son soutien et son aide sans faille tout au long de ces années.

Je tiens à remercier vivement Guy Lelay, pour sa participation très active à ce travail de thèse. Merci beaucoup de m'avoir fait découvrir, avec Bernard, la photoémission en rayonnement synchrotron, et pour le reste.

Mes remerciements sont également adressés à Jean-Paul Bibérian, pour son aide précieuse tout au long de ce travail.

Je remercie vivement François Arnaud d'Avitaya, d'avoir suivi de près tout ce travail depuis le début. Merci de m'avoir permis par votre soutien financier, de présenter nos résultats dans plusieurs conférences internationales et d'avoir eu des conditions de travail optimales.

Des remerciements particuliers sont dirigés à Jean Yves Hoaroux pour son grand soutien dans la maintenance du bâti expérimental et pour tous ses conseils en ultra-vide.

Je voudrais enfin remercier toutes les personnes avec qui j'ai aimé travailler et échanger pendant ces années. Je pense à Daniel Ferry, Philippe Dumas, Alain Rangis, Philippe Binzi, Franck Jandar, Bruno Géli, Benjamin Demerdjan, Benedicte Ealet, André Saul, Dominique Destres, Hubert Klein, Daniel Vielzeuf, Eric Moyen, Alain Baronnet ....

Je dédie ce travail à ma douce Aurélie et à mes deux merveilleux enfants, mon petit Louis et ma belle Anna.

# Table des matières

<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>7</b>
<b>CHAPITRE I : OUTILS D'ANALYSE, DISPOSITIFS ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX</b> .....	<b>10</b>
<b>I. APPAREILLAGE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b> .....	<b>11</b>
I.1. LA SPECTROSCOPIE D'ELECTRONS AUGER (AES).....	12
I.1.1. Principe .....	12
I.1.2. Appareillage .....	12
I.1.3. Analyse semi quantitative .....	14
I.2. LA MICROSCOPIE A EFFET TUNNEL (STM).....	16
I.2.1. L'effet tunnel .....	16
I.2.2. Application à la topographie .....	16
I.2.3. Modèle de Tersoff et Hamann et interprétation des images STM .....	17
I.3. LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS (PES) .....	19
I.3.1. Principe .....	19
I.3.2. Sources de lumières .....	21
I.4. DIFFRACTION D'ELECTRONS LENTS (LEED).....	21
I.5. MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE (AFM) .....	22
I.5.1. Descriptif et principe de fonctionnement.....	22
I.5.2. Modes opératoires de l'AFM .....	23
I.5.2.1. Mode contact.....	23
I.5.2.2. Mode contact intermittent .....	23
I.5.2.3. Mode non-contact.....	23
I.5.2.4. Limites et résolutions de l'AFM. ....	23
I.6. LA SPECTROSCOPIE DE PERTES D'ENERGIE D'ELECTRONS (EELS) .....	25
I.6.1. Principe .....	25
I.6.2. Analyse .....	25
I.6.3. Appareillage.....	27
I.7. SECONDARY NEUTRAL MASS SPECTROSCOPY (SNMS).....	27
I.8. MICROSCOPE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (TEM).....	28
<b>II. DISPOSITIFS ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX</b> .....	<b>29</b>
II.1. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX .....	29
II.1.1. Dispositif expérimental au laboratoire .....	29
II.1.2. Le rayonnement synchrotron ELLETRA en Italie .....	31
II.2. PROTOCOLE EXPERIMENTAL .....	33
II.2.1. Préparation des échantillons de Silicium (100) et d'argent (111) .....	33
II.2.2. Atomic Layer Deposition and Oxidation (ALDO).....	33

<b>CHAPITRE II : ETUDE DE L'OXYDE D'ALUMINIUM REALISE PAR ALDO SUR AG (111) .....</b>	<b>35</b>
I. ELABORATION ET ETUDE DE LA CROISSANCE DE L'OXYDE PAR ALDO. .....	36
I.1. CROISSANCE DE L'ALUMINIUM SUR L'ARGENT (111) .....	36
I.2. OXYDATION DE LA MONOCOUCHE D'ALUMINIUM A TEMPERATURE AMBIANTE .....	40
I.3. STABILITE THERMIQUE DE LA COUCHE D'ALUMINIUM OXYDEE : .....	42
I.3.1. Dissolution d'une monocouche d'aluminium métallique .....	42
I.3.2. Dissolution de la monocouche d'aluminium oxydé.....	43
II. ETUDE MORPHOLOGIQUE DE L'OXYDE TUNNEL.....	45
II.1. LA SURFACE D'ARGENT ORIENTEE (111).....	45
II.2. LE DEPOT D'ALUMINIUM.....	46
<b>DISCUSSION ET INTERPRETATION : .....</b>	<b>48</b>
II.3. LA COUCHE D'OXYDE REALISEE PAR ALDO RECUITE A 400°C SOUS ULTRA- VIDE.....	49
<b>DISCUSSION ET INTERPRETATION : .....</b>	<b>50</b>
II.4. UN OXYDE TRES HOMOGENE FORMANT UNE BARRIERE TUNNEL.....	52
III. PROPRIETES ELECTRONIQUES ET MESURE DU GAP.....	56
IV. DEPOT DE PLOMB SUR L'OXYDE ALDO .....	60
IV.1. ETUDE STM .....	61
IV.2. ETUDE EELS .....	63
V. CONCLUSION DU CHAPITRE II .....	65
<b>CHAPITRE III : ETUDE DE L'OXYDE D'ALUMINIUM REALISE PAR ALDO SUR UN SUBSTRAT DE SILICIUM HYDROGENE ORIENTE (100) .....</b>	<b>66</b>
I. ELABORATION DE L'OXYDE.....	67
I.1. SUIVI AES DE LA FORMATION DE L'OXYDE.....	67
I.2. COMPOSITION DE L'OXYDE .....	68
II. MORPHOLOGIE ET HOMOGENEITE DE L'OXYDE REALISE SUR Si(100)-H .....	70

II.1. RUGOSITE DE SURFACE MESUREE PAR AFM .....	70
II.2. ETUDE REALISEE PAR TEM .....	71
III. PROPRIETES ELECTRONIQUES .....	74
III.1. RESULTATS EELS .....	74
III.2. RESULTATS PES .....	75
IV. OXYDE ALDO COMME BARRIERE DE DIFFUSION AU COBALT .....	77
IV.1. RESULTATS AES .....	77
IV.2. RESULTATS SNMS .....	78
IV.3. RESULTATS TEM .....	80
IV.4. CONCLUSION .....	80
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>82</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>84</b>
<b>ANNEXE 1 : DIAGRAMMES DE PHASE .....</b>	<b>87</b>
<b>ANNEXE 2 : ARTICLES .....</b>	<b>88</b>

# Introduction

Alors que l'électronique classique agit sur la charge de l'électron pour le mettre en mouvement et créer des courants électriques ; l'électronique de spin ou Spintronique[1] utilisera cette propriété quantique remarquable de l'électron qu'est le spin (moment magnétique lié au fait que l'électron est en rotation sur lui-même) pour agir sur la mobilité des électrons et ouvrir un champ d'application incroyable dans le domaine de la miniaturisation des systèmes de stockage et de détection, d'information.

Bien que l'influence du spin sur la mobilité des électrons dans les conducteurs ferromagnétiques soit connue depuis longtemps, l'existence de courants polarisés en spin, initialement suggérée par Sir Nevil Mott 1936 [2], ne sera démontrée que plus tard dans le travail de thèse d'Albert Fert en 1968 [3]. Mais il faudra attendre l'évolution des techniques de dépôt sous ultra-vide dans les années 88 pour que ce concept donne lieu au Prix Nobel de physique attribué conjointement en 2007 à Albert Fert et Peter Grunberg pour leur découverte de la magnétorésistance géante GMR.

Cet effet GMR est obtenu en créant un courant d'électrons dans une structure composée de deux couches magnétiques de coercivité différentes séparées par une couche non magnétique (par exemple Fer/Chrome/Cobalt). Un changement de résistance important est observé lorsque sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, les aimantations macroscopiques des couches magnétiques successives, basculent d'un état antiparallèle à un état parallèle aligné [4,5]. Cet empilement de couches ultra minces, berceau de la GMR, peut être imaginé comme une vanne de spins commandée par champ magnétique.

Un effet de magnétorésistance similaire à la GMR, appelé magnétorésistance tunnel TMR, a été observé dans des jonctions tunnel métal/isolant/métal, dans lesquelles les deux électrodes métalliques sont magnétiques [6]. Dans ces jonctions appelées MTJ (Magnetic Tunnel Junctions), les électrons peuvent franchir la couche isolante par effet tunnel et on note qu'un comportement similaire est observé, à savoir une variation importante de la résistance de la jonction lorsque les directions relatives des aimantations des couches ferromagnétiques varient. Cet effet permet d'envisager d'utiliser ces jonctions tunnel comme cellules de stockage dans des mémoires non volatiles.

Dans ces mémoires, appelées MRAM (Magnetic Random Access Memory) [7] l'information n'est plus stockée sous la forme d'une charge dans une capacité, comme c'est le cas des mémoires semi-conductrices de type DRAM (Dynamic Random Access Memory) ou Flash, mais sous la forme d'une direction d'aimantation dans la jonction tunnel magnétique.

Dans ces jonctions tunnels magnétiques, la couche isolante qui sépare les deux couches métalliques, joue un rôle prépondérant dans le transport des électrons polarisés au travers de cette jonction [8]. Cette couche doit être suffisamment fine (quelques nanomètres) pour permettre aux électrons de franchir cette barrière tunnel et bien contrôlée pour obtenir une couche isolante homogène, avec un bon contrôle des interfaces métal/oxyde.

L'oxyde d'aluminium, largement utilisé dans l'industrie [9], peut être un bon candidat comme couche isolante dans la jonction tunnel. La conjonction entre une volonté industrielle de mieux contrôler cette couche d'oxyde d'aluminium et la maîtrise de techniques expérimentales ultra-vide au laboratoire ont conduit à ce travail de thèse. Nous avons ainsi



mis au point un procédé original dit ALDO (atomic layer Deposition and Oxidation) [10] pour élaborer un oxyde d'aluminium ultra mince pouvant être employé dans la jonction tunnel magnétique (MTJ).

Cette méthode présentée ci-après a pour objectif de contrôler atomiquement la croissance de l'oxyde.

Nous avons ensuite réalisé une large étude des propriétés physico-chimiques de l'oxyde, en utilisant sous environnement ultra-vide au laboratoire, un panel d'outils extrêmement puissants dans les analyses de surface. Nous verrons que les propriétés révélées pourraient bien être compatibles avec une utilisation de cet oxyde comme barrière tunnel dans la jonction tunnel magnétique.

Ce document comprend trois chapitres. Après avoir présenté plus précisément la méthode de fabrication de l'oxyde dite ALDO, nous présenterons dans le chapitre I les techniques d'analyse ainsi que le dispositif expérimental que nous avons utilisé au cours de ce travail. Dans le chapitre II et le chapitre III sont présentés les résultats expérimentaux obtenus au cours de l'étude de l'oxyde d'aluminium ultra mince réalisé respectivement sur un substrat d'argent orienté 111 et sur un substrat de silicium hydrogéné orienté 100.

## Méthode **ALDO** (Atomic Layer Deposition and Oxidation)

Les oxydes d'aluminium en couches minces sont très souvent obtenus à partir d'alliages binaires métalliques contenant de l'aluminium. Une oxydation à haute température (supérieure à 1000°C) de ces alliages sous une pression d'oxygène proche de  $10^{-6}$  Torr permet, grâce au processus de ségrégation superficielle de l'Al, d'obtenir de fines épaisseurs d'oxyde d'aluminium. Cette méthode de croissance a été très largement utilisée pour croître des couches d'oxydes sur divers substrats de Ni<sub>3</sub>Al (100), CoAl (100), TiAl (111) ou encore Ni<sub>3</sub>Al (111) et NiAl (100) [11-15]. L'oxyde d'aluminium obtenu par cette méthode est toujours de type Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec des épaisseurs variant de 0,6 à 0,8 nm et des gaps électriques mesurés entre 3 et 8 eV. Une autre méthode consiste à déposer sous ultra vide un film mince d'Al métallique puis d'effectuer un recuit en présence d'oxygène et à suffisamment haute température pour permettre les processus d'interdiffusion de l'oxygène et de l'Aluminium. Les fronts de diffusion étant toujours très difficiles à contrôler, c'est une méthode qui ne permet pas toujours d'obtenir des interfaces avec le substrat suffisamment abruptes, et une nature d'oxyde homogène dans tout le film. Il existe également les méthodes utilisant les techniques de pulvérisation cathodique [16]. Celles-ci permettent de réaliser des oxydes amorphes, donc avec beaucoup de défauts, mais relativement bien homogène.

La méthode que nous proposons dans cette étude pour réaliser l'oxyde d'aluminium en couches minces est différente de toutes ces méthodes.

Elle consiste à faire croître l'oxyde couches par couche. Cette procédure originale appelée ALDO (Atomic Layer Deposition and Oxidation) et que nous avons développée dans ce travail consiste à répéter autant de fois que nécessaire les étapes suivantes :

1. Dépôt d'une monocouche atomique d'aluminium à température ambiante sous ultra vide
2. Oxydation de cette monocouche atomique à température ambiante ( $P_{O_2} \approx 10^{-6}$  Torr)
3. Recuit de mise en équilibre **sous ultra vide**

L'originalité de cette méthode réside dans le fait que le processus d'oxydation étant réalisé à température ambiante et sous faible pression d'oxygène, est naturellement auto limité aux seuls atomes de la surface (pas de diffusion). Il permet donc de fixer le nombre d'atomes d'oxygène par plan d'Aluminium. Ce nombre d'atomes reste constant également pendant le recuit de mise en équilibre, car celui-ci étant effectué sous ultra vide (donc sans apport d'oxygène) ne permet plus les processus d'interdiffusion.

Comme nous le verrons par la suite cette méthode originale permet d'obtenir un oxyde artificiel de stoechiométrie proche de AlO. Il est constitué d'alternance de plans Al/O/Al/O/..., de façon très homogène. Il forme avec le substrat (métallique ou semi conducteur) une interface abrupte à l'échelle atomique. Le gap est de l'ordre de 6,5 eV. Cette méthode a été testée sur deux types de substrats, un substrat d'Argent (111) [17] qui est un substrat modèle avec lequel nous avons débuté cette étude et mis au point étape par étape le protocole et un substrat de Silicium (100) hydrogéné [18], qui nous a permis de poursuivre et valider la méthode.

# CHAPITRE I : Outils d'analyse, dispositifs et protocoles expérimentaux

## I. Appareillage et Techniques expérimentales

De manière générale, lorsque l'on observe un objet, l'image obtenue est complètement dépendante du moyen d'observation.

En Astrophysique par exemple si l'on observe les rayonnements infra rouges provenant de l'espace ou les rayonnements ultra violet, alors l'espace nous apparaît complètement différent. A cette notion s'ajoute celle de l'échelle d'observation, en effet une surface peu nous paraître très plane et même parfaite pour une observation optique à grande échelle, tandis qu'à l'échelle atomique, cette même surface peut être complètement rugueuse et déstructurée. Et de la même manière une information provenant d'un endroit très localisé de la surface peut ne pas du tout rendre compte de ce qu'est la surface dans son ensemble.

Il est donc nécessaire de choisir des outils d'analyses variés et complémentaires, et de rester vigilant quand aux résultats obtenus.

L'oxyde d'aluminium en films minces est caractérisé sous ultra-vide par différentes techniques expérimentales, telles que, la spectroscopie d'électrons Auger (AES), la diffractions d'électrons lents (LEED), la spectroscopie de pertes d'énergies d'électrons (EELS), la microscopie à effet tunnel (STM), la spectroscopie de photoémission (PES, XPS), la microscopie électronique en transmission (TEM), et la microscopie à force atomique (AFM). Le but étant de réaliser une analyse multi-échelle et de déterminer au mieux les caractéristiques physico-chimiques de ces films d'oxyde ultra minces.

Dans ce chapitre, quelques généralités sur ces différentes sondes ainsi que sur les dispositifs expérimentaux utilisés sont présentées. Les techniques TEM, et SNMS sont très succinctement présentées dans la mesure où nous avons seulement utilisé quelques résultats ponctuels obtenus dans le cadre de collaborations extérieures.

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

La spectroscopie d'électrons Auger permet l'identification de la nature chimique des atomes présents sur les tous premiers plans atomiques en surface et, dans certains cas, d'en évaluer leurs concentrations respectives.

Lors des études de croissance, la spectroscopie d'électrons Auger apporte des informations importantes comme la détection d'impuretés ou la quantité de matière déposée.

### I.1.1. Principe

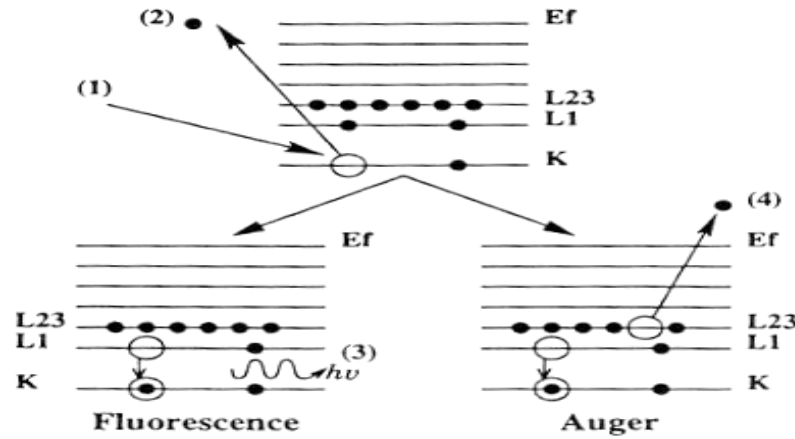
Un atome bombardé par un faisceau d'électrons éjecte un électron d'une couche interne (couche K par exemple). La lacune électronique ainsi créée va être comblée par un électron d'une couche supérieure (couche L<sub>1</sub>, par exemple). L'excès d'énergie (E<sub>K</sub>-E<sub>L1</sub>) peut soit être émis sous forme d'un photon : **c'est la fluorescence X** [19], soit servir à éjecter un électron d'une couche supérieure (couche L<sub>23</sub>) : **c'est l'émission Auger** [20] (figure 1).

La probabilité de désexcitation par émission Auger est prépondérante pour les éléments légers alors que la fluorescence X est dominante pour les éléments lourds.

L'énergie cinétique de l'électron Auger correspondant à la transition KL<sub>1</sub>L<sub>23</sub> décrite est :

$$E_C = E_K - E_{L1} - E^*_{L23} - e\phi \quad (1.1)$$

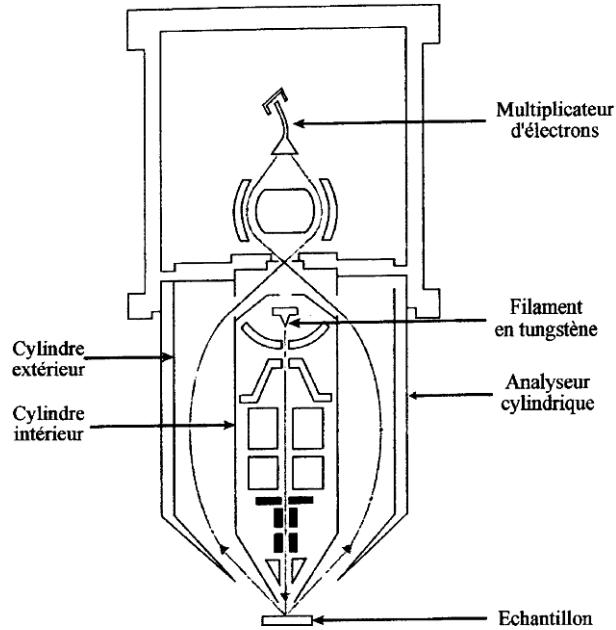
E<sub>K</sub> et E<sub>L1</sub> sont les énergies de liaisons des électrons des couches K et L<sub>1</sub>, E\*<sub>L23</sub> représente l'énergie de liaison en présence du trou dans la couche L<sub>23</sub> et φ le potentiel de sortie de l'électron.



**Figure 1** : Représentation schématique de l'effet Auger et de la fluorescence X. (1) électron incident, (2) : électron éjecté, (3) : photon X d'énergie  $h\nu = E_K - E_{L1}$ , (4) : électron Auger d'énergie cinétique  $E_c = E_k - E_{L1} - E_{L23} - e\phi$

### I.1.2. Appareillage

Les électrons Auger réémis sont analysés par un spectromètre du type CMA [21] (Analyseur à Miroirs Cylindriques) (figure 2) constitué de deux cylindres concentriques autour du canon à électrons placé sur l'axe en face de la surface. Les électrons collectés sont focalisés sur la fenêtre d'entrée d'un multiplicateur d'électrons.



**Figure 2 :** Représentation du CMA (cylindrical mirror analyser).

Le CMA permet l'acquisition Auger selon deux modes différents :

**a- Le mode comptage d'impulsions :**

On récolte directement sur le multiplicateur d'électrons un courant proportionnel au nombre d'électrons  $N(E)$  ayant l'énergie  $E$  arrivant sur le multiplicateur d'électrons de type *channeltron*. L'avantage est l'utilisation d'un courant incident de quelques nano ampères qui permet de ne pas dégrader la surface de la couche étudiée. On utilise ce mode pour la spectroscopie de pertes d'énergie (EELS) décrite ci-après.

**b- Le mode analogique ou dérivé :**

On superpose à la tension appliquée sur le cylindre une tension sinusoïdale. Cette tension de modulation nous permet, à l'aide d'une détection synchrone, de collecter un signal proportionnel à  $dN(E)/dE$  [22], afin que les pics Auger sortent mieux du fond continu.

**c- Conditions d'utilisation du spectromètre Auger :**

Les conditions d'analyse utilisées lors de l'acquisition des spectres sont :

Energie primaire des électrons incidents :  $E_p = 2700 \text{ eV}$

Courant d'émission :  $50 < I_e < 100 \text{ } \mu\text{A}$

Haute Tension du *channeltron*  $U=2000\text{V}$

Acquisition des spectres en mode dérivée (le mode comptage n'a été utilisé que pour les mesures EELS)

Amplitude de modulation : 4 V pic à pic

### I.1.3. Analyse semi quantitative

#### a- A partir des facteurs de sensibilité :

Il est possible dans certains cas, en supposant une distribution homogène près de la surface des différents éléments chimiques d'un échantillon (pas de ségrégation), de déterminer à partir de l'intensité de leurs pics Auger leurs fractions atomiques. Ces fractions atomiques  $C_x$  pour ces éléments sont calculées par la relation :

$$C_x = \frac{I_x}{S_x} \left( \sum_i \frac{I_i}{S_i} \right)^{-1} \quad (1.3.1)$$

Où  $I_i$  est l'intensité du signal pic à pic pour l'élément  $i$  et  $S_i$  le facteur de sensibilité de l'élément  $i$ .

Les facteurs de sensibilités sont répertoriés dans le Hand book of Auger Electron Spectroscopy [23]. Ils peuvent être aussi calculés par la relation suivante :

$$S_{i,j,k}^0 = \frac{I_{i,j,k}^0}{I_{Ag}^0} \quad (1.3.2)$$

$I_i^0$  est la hauteur pic à pic du signal Auger de l'élément  $i$  pour un échantillon pur et  $I_{Ag}^0$  la hauteur pic à pic du signal Auger à 351 eV pour un échantillon d'argent pur.

#### b- A partir du mode de croissance

Le mode de croissance peut être déduit des courbes obtenues en reportant l'intensité de transitions Auger du substrat et de l'adsorbat en fonction du temps de dépôt (pour un flux de matière de l'élément déposé constant). Ces intensités suivent des variations simples pour un mode de croissance donné. Ces variations diffèrent suffisamment d'un mode à l'autre pour les distinguer. On différencie 4 modes de croissance :

##### - Franck van der Merwe [24]:

Croissance couche par couche. Initialement, la première couche formée doit être complète avant la croissance de la seconde. On devrait observer, en principe, sur les courbes Auger une succession de droites dont les cassures indiquent la formation de chaque monocouche. En pratique, les variations des intensités des signaux Auger mesurés présentent des allures exponentielles qui correspondent aux enveloppes de ces segments de droite. Des

exemples, désormais académiques, de ce mode sont reportés dans la littérature, exemple Co/Cu(100) [25]

**- Stranski-Krastanov [26]:**

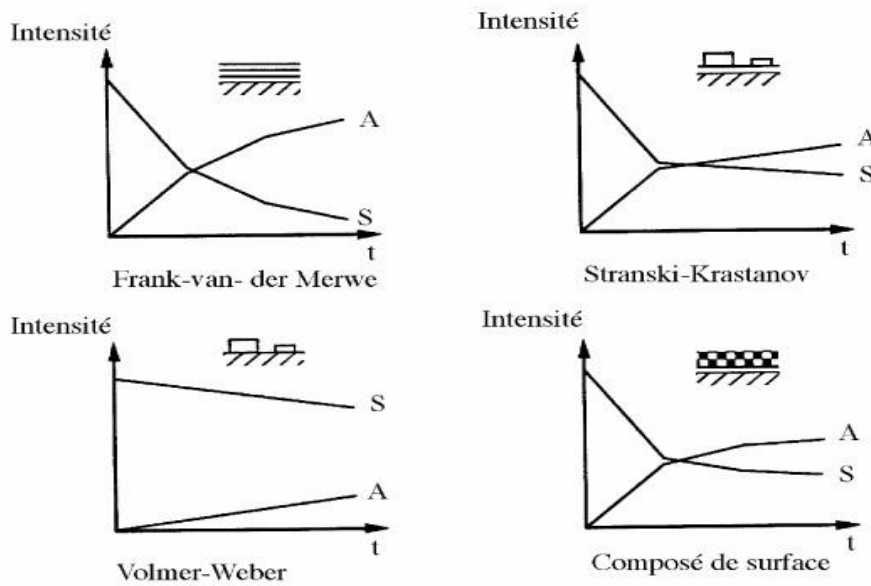
Croissance correspondant à la formation d'une mono-couche complète (voire de quelques couches) suivie de la croissance de cristallites 3D. L'évolution des signaux Auger peut présenter une ou plusieurs cassures puis une variation plus lente. C'est le mode de croissance typiquement de Co/Pt(110) [27] ou de Fe/Cu(001) [28].

**- Volmer-Weber [29] :**

Croissance directe de cristallites 3D sur le substrat. Les signaux Auger varient continûment, on n'observe pas de cassures. Mn/Si(111) [30] ou encore Cu/MgO(100) [31] sont des exemples de ce type de croissance.

**- Composé de surface défini [32] :**

La courbe de dépôt présente des cassures suivies de paliers où les intensités Auger des deux éléments n'évoluent presque plus. Du fait que le composé contient des fractions constantes d'atomes d'adsorbat et de substrat, les signaux Auger de ces derniers restent constants.



**Figure 3 :** Modes de croissance (A = Adsorbat et S = Substrat)

En conclusion, la spectroscopie Auger nous permet de connaître les éléments présents en surface, dans certains cas les concentrations relatives ainsi que le mode de croissance.



## I.2. La microscopie à effet tunnel (STM)

Le microscope à effet tunnel (STM) a été mis au point en 1982 par Binnig et Rohrer [33] à qui il a valu le prix Nobel en 1986. Il est le premier de la famille des microscopes en champ proche (STM, AFM, SNOM [34]), dont le principe repose sur la mesure d'une propriété physique  $\sigma$  par une sonde locale. Le déplacement parallèlement à une surface de cette sonde permet d'obtenir une cartographie de  $\sigma$  avec une très haute résolution. Dans le cas du STM, la mesure représente un relevé topographique de la densité électronique de la surface à l'échelle atomique.

### I.2.1. L'effet tunnel

Un électron est représenté par sa fonction d'onde dont le carré du module donne sa densité de probabilité de présence. Ainsi il existe partout à la fois dans l'espace avec une probabilité plus ou moins élevée. Lorsqu'on place sur son chemin une barrière de potentiel, un électron de plus faible énergie ( $E$ ) que celle-ci peut la traverser et exister des deux côtés de la barrière [35]. Il est important de noter que la probabilité de traverser la barrière décroît exponentiellement avec la largeur de la barrière (figure 4), si  $\Phi$  est la hauteur de la barrière, le courant tunnel est donné par :

$$I \propto e^{-2Kd} \quad \text{avec} \quad K = \sqrt{\frac{2m(\Phi - E)}{\hbar^2}} \quad (2.1)$$

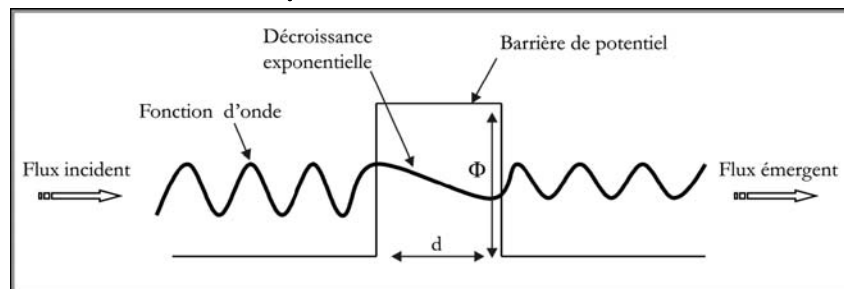
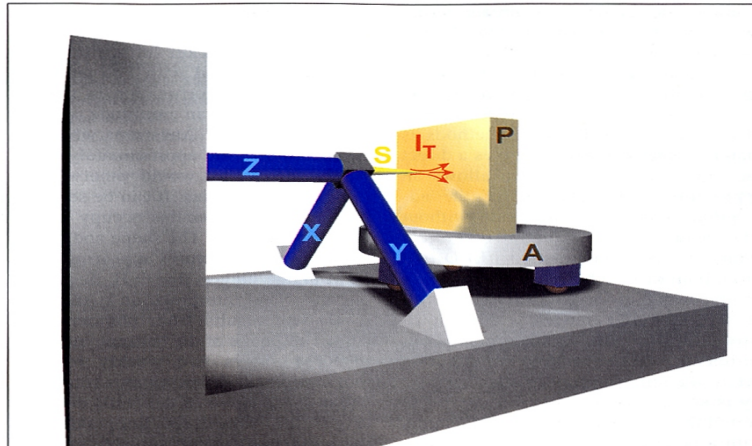


Figure 4 : l'effet tunnel

### I.2.2. Application à la topographie

Dans un métal les électrons de conduction sont très délocalisés. En surface, la fonction d'onde électronique ondule au rythme des atomes et s'étend sur quelques Angströms en dehors du matériau. Il suffit donc d'appliquer une tension entre une pointe conductrice et un échantillon, et d'approcher la pointe très près de la surface sans la toucher physiquement, pour que les électrons puissent passer par effet tunnel de la pointe vers la surface ou inversement selon le signe de la tension.

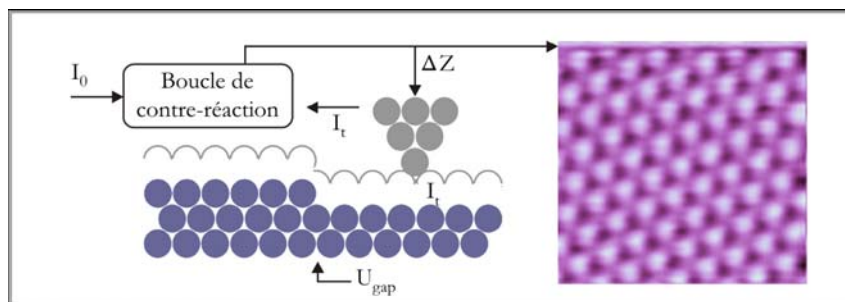


**Figure 5 :** Microscope à effet tunnel, la pointe (S) est approchée très près de la surface de l'échantillon (P).

En appliquant une tension, un courant tunnel  $I_t$  s'installe entre la pointe et la surface. Les déplacements de la pointe sont assurés par des céramiques piézo-électriques formant un tripode (X, Y, Z).

Le courant tunnel est proportionnel au coefficient de transmission T [36]. C'est la dépendance exponentielle du courant tunnel avec la distance qui confère au STM sa très grande sensibilité aux variations de hauteur de la surface.

Pour obtenir une topographie de la surface, il suffit alors de déplacer la pointe parallèlement à la surface et d'enregistrer les variations du courant tunnel (figure 6).



**Figure 6 :** Topographie en mode courant constant

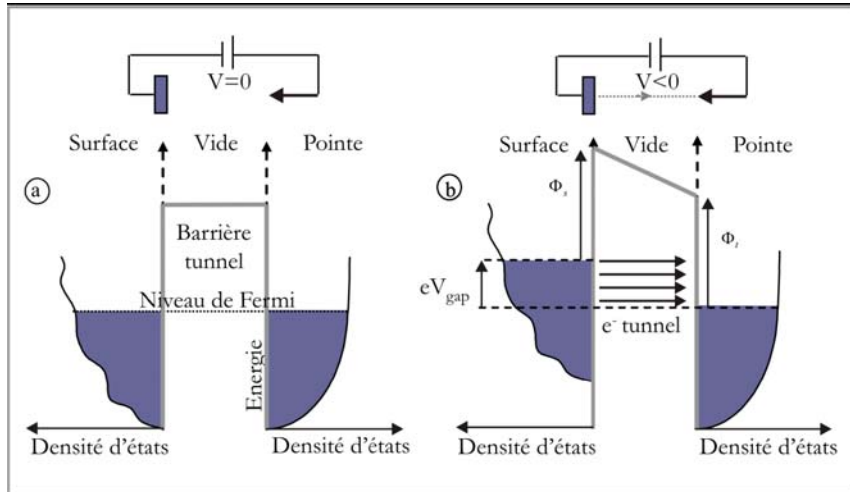
Le STM fonctionne généralement en mode courant constant. Une boucle de contre réaction commande alors le déplacement vertical de la pointe de façon à maintenir le courant mesuré  $I_t$  à une valeur de consigne  $I_0$ . L'enregistrement des variations d'altitude de la pointe donne un relevé topographique de la surface et la résolution verticale est de l'ordre de  $10^{-4}$  nm. La résolution latérale quant à elle est essentiellement limitée par la taille de l'apex, c'est-à-dire par le rayon de courbure de la pointe qui, à son extrémité, est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Dans les cas standard, la résolution latérale est de l'ordre de 0.01nm

### I.2.3. Modèle de Tersoff et Hamann et interprétation des images STM

A l'échelle atomique, une image STM ne représente pas la topographie exacte de l'échantillon observé, mais les variations locales de la densité d'état. Un calcul à été effectué par Tersoff et Hamann [37] pour évaluer le courant tunnel.

En modélisant la pointe par une sphère et une fonction d'onde de type s, le courant tunnel est donné par l'expression :

$$I(r_0, V) = \frac{e^2 V}{\hbar} \beta \int_{E_F + eV}^{E_F} dE \rho_s(\vec{r}_{//}, E) \rho_t(E - eV) T(E, V, z) \quad (3.1)$$



**Figure 7 :** (a) pas de tension, pas de courant - b) courant tunnel avec une tension négative appliquée sur l'échantillon, les états vides de la pointe sont convolués par les états occupés de l'échantillon

Avec  $\rho_s(\vec{r}_{//}, E)$  la densité d'état locale (LDOS) de la surface à la verticale de la pointe,  $\rho_t(E - eV)$  la densité d'état (DOS) de la pointe,  $T(E, V, z)$  le coefficient de transmission au travers de la barrière tunnel. La figure 7 schématise la relation donnée par Tersoff et Hamann. On comprend alors que le courant tunnel est proportionnel à la densité d'états locale de l'échantillon convoluée par celle de la pointe, le tout intégré entre la masse et le potentiel appliqué. Une tension de gap ( $U_{\text{gap}}$ ) positive appliquée à l'échantillon donnera une cartographie des états vides de l'échantillon, alors qu'une tension négative donnera une cartographie des états pleins au voisinage du niveau de Fermi. L'interprétation des images STM est par conséquent délicate, puisque les corrugations mesurées ne correspondent pas nécessairement à des variations topographiques, mais plutôt aux variations de la densité d'état locale.

### I.3. La spectroscopie de photoélectrons (PES)

Cette technique repose sur l'interaction entre les photons d'un faisceau primaire et les électrons des atomes de l'échantillon à analyser. En effet les photons incidents peuvent transférer une partie de leur énergie aux électrons du matériau à analyser. Si cette énergie est suffisante, des électrons de l'échantillon peuvent en être éjectés : c'est l'effet photoélectrique. Cet effet a été découvert par Einrich Herzt en 1887 et expliqué par Einstein en 1905 [38]. Cette technique consiste à analyser la distribution en énergie des électrons photo-emis et nous donne donc des informations importantes sur les niveaux de cœur ou sur les états de valence du matériau sondé (nature chimique, environnement chimique, niveaux interdits...etc).

#### I.3.1. Principe

Un échantillon est soumis à un rayonnement de photons d'énergie  $h\mu$ . Si l'énergie de ces photons est supérieure à l'énergie d'un niveau électronique ( $L1$  par exemple) d'un atome, des électrons peuvent être éjectés de ce niveau (figure 8). L'énergie cinétique de ces photoélectrons à la sortie de l'échantillon est :

$$E_c = h\mu - E_{Ll} - \phi \quad (3.1.1)$$

Avec :

$h\mu$  l'énergie du photoélectron,  $E_{Ll}$  l'énergie de liaison du niveau  $L1$  et  $\phi$  le travail de sortie de l'échantillon.

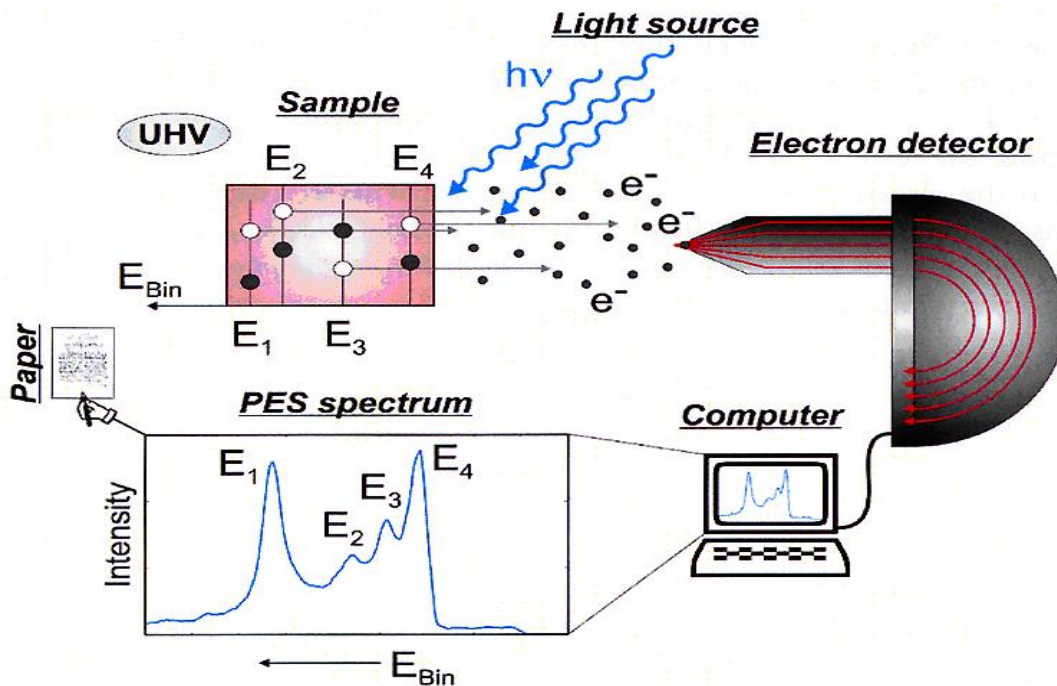
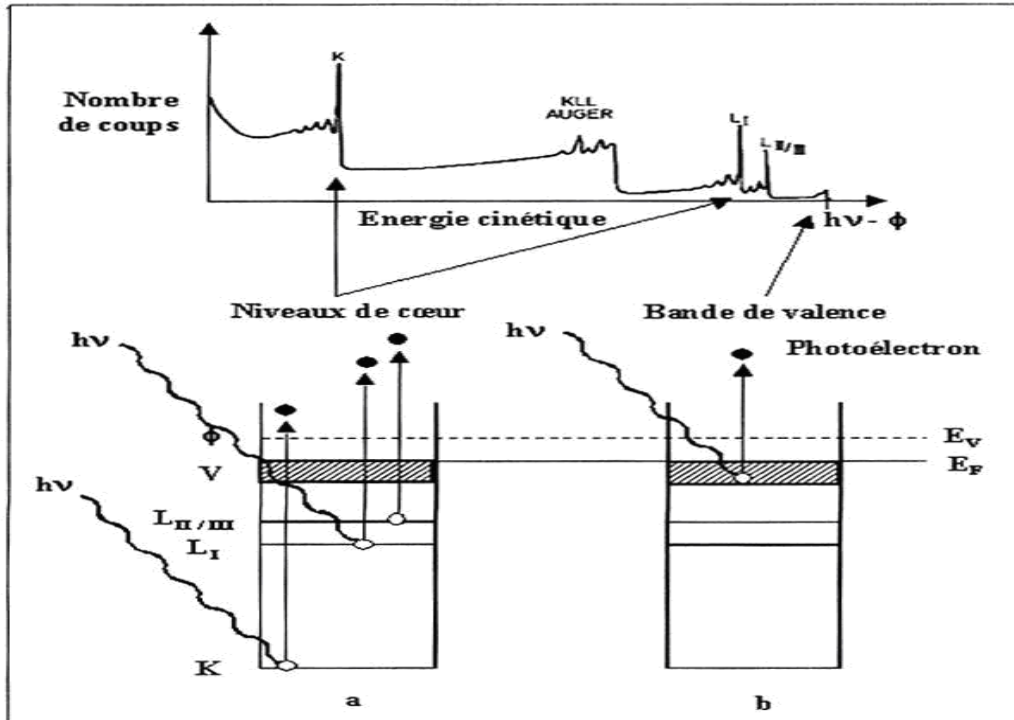


Figure 8 : Principe de la spectroscopie de photo électrons

Les électrons sont collectés par un analyseur hémisphérique par exemple qui mesure l'énergie cinétique. A partir de l'énergie cinétique des électrons, nous pouvons, en suivant la

relation (3.1.1), déterminer les énergies de liaisons de ces électrons et obtenir plusieurs informations suivant que les électrons proviennent des niveaux de cœur ou des niveaux de valence.

La figure 9 présente un spectre typique représentant le nombre de photoélectrons en fonction de leurs énergies cinétiques (ou de liaison). Sur ces spectres sont observés des pics des niveaux de cœur, des pics d'électrons Auger et des pics de la bande de valence.



**Figure 9 :** Spectre de PES, montrant la bande de valence, les niveaux de cœur et les transitions Auger.

➤ **La spectroscopie des niveaux de cœur**

Les niveaux de cœur sont des niveaux électroniques profonds fortement localisés.

**a- Analyse chimique :**

Les énergies de liaisons des niveaux de cœur sont caractéristiques de l'atome spécifique. En comparant les énergies de liaisons répertoriées dans le Handbook [39] avec les énergies mesurées on peut déterminer la nature chimique des éléments constituant l'échantillon.

**b- Environnement Chimique et oxydation :**

L'énergie des niveaux de cœur peut être modifiée si l'environnement chimique d'un atome change. Le signe et l'amplitude du déplacement d'énergie traduisent le sens et l'importance du transfert de charge. Par exemple, lors de l'oxydation de l'aluminium, le signal d'aluminium va être décalé en énergie et la mesure de ce déplacement peut nous indiquer son degré d'oxydation [39].

➤ **La spectroscopie des bandes de valence :**

Les états de valence sont des niveaux électroniques peu profonds et fortement délocalisés participant à la liaison chimique. Cette spectroscopie qui fournit des renseignements sur la structure électronique de l'échantillon analysé peut nous permettre de mettre en évidence l'ouverture d'un gap et d'en mesurer la valeur.

**I.3.2. Sources de lumières**

Pour éjecter des électrons des niveaux de cœur, la lumière incidente doit être assez énergétique et doit typiquement avoir des énergies proches des rayons X (100eV-10 KeV). Les deux grands moyens pour produire cette lumière sont les suivants :

**a- Le Rayonnement de freinage ou *Bremsstrahlung* :**

Cette production repose sur le fait que toute charge dont la vitesse varie, en valeur absolue ou en direction, rayonne. Ainsi des électrons accélérés sur une cible vont être freinés ou déviés par le champ électrique des noyaux de la cible et produire un flux de photons dont le spectre sera large et continu.

**Le rayonnement synchrotron** que nous avons utilisé dans le cadre de cette thèse, repose sur ce principe. Cependant les électrons ne sont pas freinés par une cible, mais déviés en passant dans une série d'aimants de polarités alternées que l'on appelle onduleurs. Ainsi un flux de photons d'une grande brillance est créé et sera ensuite dirigé vers les utilisateurs (beam line). Il est possible grâce à des monochromateurs, de sélectionner une longueur d'onde précise dans ce spectre large suivant les besoins de l'expérience.

**b- La Fluorescence X :**

Cette émission de photons X est issue de la désexcitation radiative d'un électron vers une couche profonde (cf Auger). Les photons incidents utilisés généralement lors des expériences XPS proviennent de la désexcitation de la raie  $K\alpha$  d'une cible soit de magnésium (1253,6 eV), d'Aluminium ou de cuivre.

Nous avons utilisé toutes ces sources de lumière pour nos expériences de Spectroscopie de photoélectrons

**I.4. Diffraction d'électrons lents (LEED)**

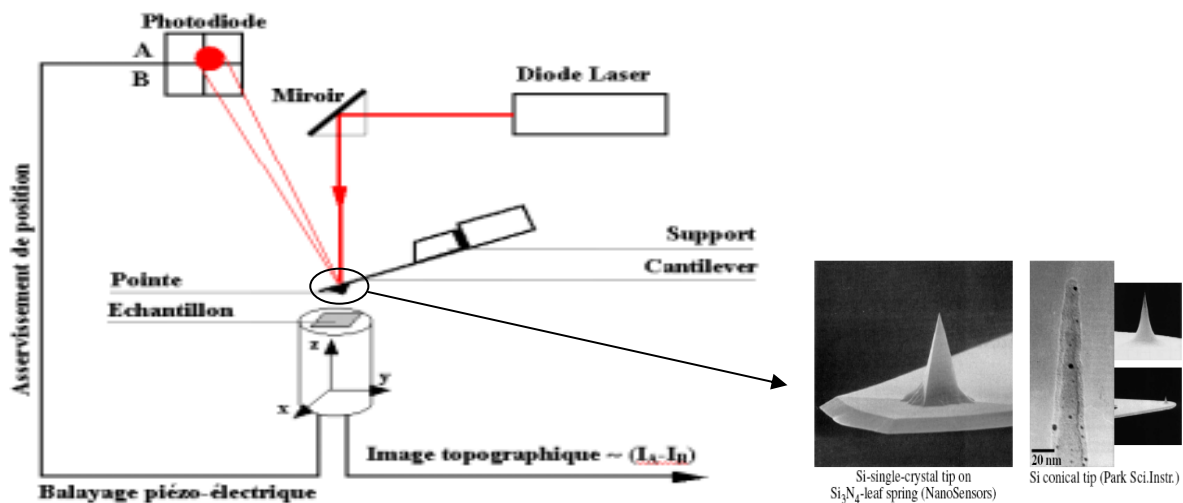
La diffraction d'électrons lents est basée sur l'analyse de la distribution spatiale de l'intensité des électrons rétro diffusés élastiquement par un cristal soumis à un bombardement d'électrons monocinétiques de faible énergie (entre 10 et 300 eV). Elle permet, après analyse des intensités diffractées, de déterminer la structure cristallographique de la surface des échantillons monocristallins. Cette technique est largement décrite dans la littérature [40]

## I.5. Microscopie à force atomique (AFM)

L'émergence de la technique STM au début des années 80 a inspiré le développement de nouveaux microscopes à sonde locale dont le microscope à force atomique ("Atomic Force Microscope": AFM). Mis au point par Binnig, Quate et Gerber [41] en 1986, l'AFM offre en outre l'avantage de pouvoir imager, à l'air ou en milieu humide, tout type de surfaces conductrices ou semi-conductrices, mais également des surfaces isolantes. Les paragraphes suivants sont dédiés à la description du microscope à force atomique, son principe de fonctionnement selon différents modes. Nous ferons le point sur les limites et la résolution du microscope.

### I.5.1. Descriptif et principe de fonctionnement.

Comme illustré sur la figure 10, un microscope à force atomique est muni d'une sonde constituée d'une pointe pyramidale soutenue par un bras de levier souple (cantilever), des actionneurs à base de céramiques piézo-électriques, d'une photodiode à quatre cadrans capable de détecter la position d'un faisceau laser, provenant d'une source laser, qui se réfléchit sur la face arrière de la pointe.



**Figure 10** : Principe de fonctionnement du microscope à force atomique

Cette pointe balaye la surface à examiner à une distance suffisamment proche pour que la force entre la pointe et l'échantillon, ou son gradient, puisse servir de moyen de régulation. Le schéma illustre le principe de fonctionnement de l'AFM : la pointe peut être déplacée dans le plan (x, y) de l'échantillon et suivant l'axe z perpendiculairement à la surface.

Ainsi, si la pointe rencontre une aspérité, le spot laser se déplacera verticalement vers le haut sur la photodiode. La boucle de régulation enverra un signal sur le mouvement vertical z pour baisser l'échantillon et donc diminuer l'interaction pointe échantillon pour retrouver le signal photodiode au centre de ce capteur : la pointe suit alors un contour adjacent à celui de la surface (voir fig. 2). Connaissant l'étalonnage de la céramique z, on peut remonter à la hauteur de l'aspérité.



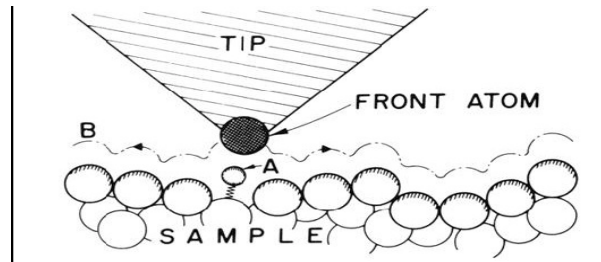


Figure 11 : Contour suivi par la pointe AFM sous l'effet de l'interaction

## I.5.2. Modes opératoires de l'AFM

### I.5.2.1. Mode contact

Appelé également "mode contact continu", le mode contact consiste à réguler la position du spot sur la photodiode en utilisant les forces répulsives apparaissant à très courtes distances entre la pointe et la surface. La pointe est ainsi maintenue en contact permanent avec la surface et se déplace de manière iso force parallèlement à celle-ci. La force d'appui de la pointe est fixée par l'utilisateur et peut aller de quelques nN à des dizaines de nN.

### I.5.2.2. Mode contact intermittent

Le mode contact intermittent ou "mode *tapping*", est de loin le plus utilisé. Son principe consiste à faire vibrer le levier à sa fréquence propre de résonance (typiquement de l'ordre de la centaine de kHz) et de l'amener à proximité de la surface, jusqu'à interaction due essentiellement aux forces répulsives. L'introduction d'une force supplémentaire change la fréquence de résonance de la pointe et il en résulte une réduction de l'amplitude d'oscillation du levier. La rétroaction se fait alors sur l'amplitude d'oscillation et permet d'ajuster la distance pointe échantillon afin de maintenir l'amplitude constante.

### I.5.2.3. Mode non-contact

En mode non-contact le levier est excité, soit par excitation thermique, soit par une piézo-céramique, à la fréquence propre du levier et à une amplitude d'environ 15 nm. L'interaction (cette fois ci dans le régime attractif) pointe-échantillon réduit la fréquence propre de l'oscillateur harmonique ( $\Delta\omega = \omega\Delta k / 2k$   $\Delta k / k \ll 1$ , avec  $\Delta\omega = \partial F / \partial z$ ) ainsi que son amplitude. Ces deux quantités peuvent servir le signal d'entrée pour la boucle de réglage, laquelle maintient la pointe pendant son balayage sur des lignes de  $\partial F / \partial z = \text{constante}$ . Le mode non contact est bien adapté aux échantillons sensibles aux forces latérales apparaissant pendant le mouvement de balayage dans les modes contact et intermittent. C'est dans ce mode que les résultats de ce travail ont été obtenus.

### I.5.2.4. Limites et résolutions de l'AFM.



Plusieurs artefacts interviennent lors de l'imagerie d'une surface. Le plus important est la convolution entre la surface des objets imagés et la forme de pointe. Cet artefact survient quand la taille des objets imagés devient comparable voire inférieure au rayon de courbure de l'apex de la pointe. Dans ce cas, la taille réelle est extraite de la taille apparente de l'objet.

Outre les sensibilités aux perturbations (acoustiques et électromagnétiques) et aux dérives thermiques et mécaniques, les actionneurs piézo-électriques peuvent présenter des non linéarités ou des hystérésis lors des déplacements, ce qui peut également induire des artefacts. Des précautions expérimentales sont prévues par le constructeur afin de réduire ces effets parasites pendant l'imagerie.

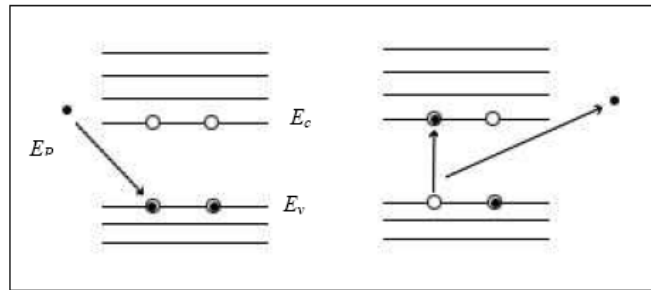
La résolution de l'appareil est essentiellement liée au rayon de courbure de l'apex de la pointe. Les pointes sont en contact ou très proches du contact et les pointes trop fines s'usent rapidement.

La résolution latérale est de l'ordre de quelques nanomètres, mais la résolution verticale est par contre de l'ordre de l'angström : on peut aisément visualiser des marches atomiques [42,43] sur une surface propre, conductrice ou isolante.

## I.6. La spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons (EELS)

### I.6.1. Principe

La technique de spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons permet d'obtenir des informations sur la structure électronique, et en particulier, sur le gap énergétique d'un matériau isolant ou semi-conducteur [44]. Lorsqu'elle est pratiquée en mode réflexion, et c'est le cas dans cette étude, elle consiste à étudier la distribution en énergie des électrons secondaires rétro diffusés lors du bombardement de la cible, au voisinage de l'énergie du pic élastique. La différence d'énergie entre celle du pic élastique et celles des pics secondaires nous donne l'énergie d'activation des processus concernés. Le principe de création d'une perte d'énergie simple est schématisé par la figure 12.

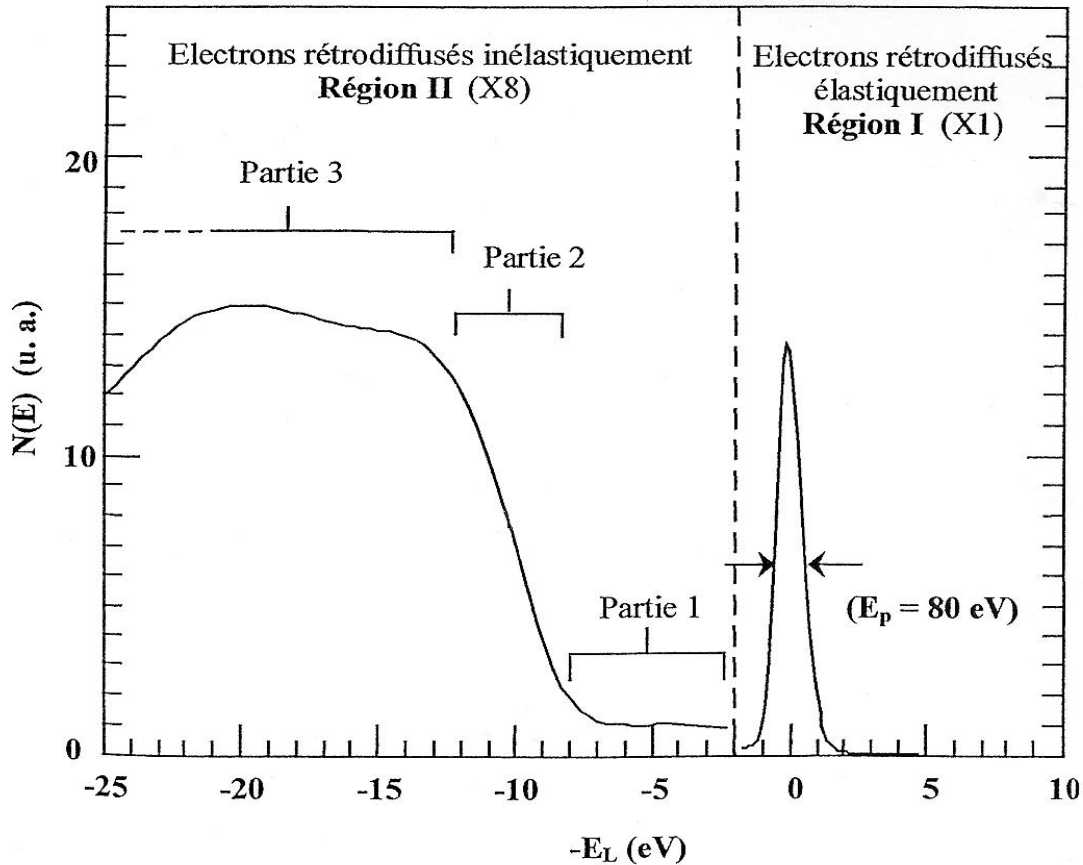


**Figure 12 :** Représentation schématique du processus de perte d'énergie dans le cas d'une perte simple : (1) ionisation d'un niveau haut de la bande de valence par un électron incident d'énergie  $E_p$  (2) l'électron expulsé passe ici au bas de la bande de conduction. L'électron primaire est diffusé avec une énergie  $E_{\text{finale}} = E_p - (E_c - E_v)$

### I.6.2. Analyse

Pour extraire les informations du fond continu, il est d'usage d'exploiter le signal correspondant à  $-E \cdot d^2N(E)/dE^2$ . On travaillera ici en mode comptage d'impulsions qui permet d'analyser directement le produit de l'énergie cinétique par la distribution des électrons secondaires récoltés ( $E \cdot N(E)$ ) rendant l'exploitation et la compréhension des spectres plus simple [45]. Un des avantages est également de travailler avec des courants d'électrons primaires très faibles ( $<1\text{nA}$ ).

Nous donnons en exemple sur la figure 13 la distribution  $N(E)$  en fonction de l'énergie perdue  $E_L$  par les électrons incidents rétro diffusés par un film de  $\text{SiO}_2$ , après collision avec la cible. Notons que le spectre brut a subi auparavant un lissage numérique et une division par  $E$



**Figure 13 :** Distribution en énergie des électrons secondaires d'un film de SiO<sub>2</sub> thermique (d = 15 nm) .

Le spectre EELS peut être décomposé en deux régions distinctes :

a- La première région (région I) correspond au pic élastique. Les électrons ont été rétro diffusés élastiquement ce qui signifie qu'ils n'ont pas perdu d'énergie. A faible énergie c'est le processus d'interaction le plus probable et le pic élastique est donc le plus intense. Rappelons simplement que c'est ce pic qui est utilisé dans les techniques de diffraction d'électrons (paragraphe 2). Par souci de clarté, il n'est généralement pas représenté sur les spectres de perte. Son énergie est prise comme origine des énergies de perte (EELS).

b- La deuxième région (région II) qui correspond aux électrons primaires ayant subi une collision inélastique, peut être divisée en trois parties :

La partie 1 met en jeu des pertes d'énergie relativement faibles (quelques eV). Elle correspond à des transitions électroniques entre le haut de la bande de valence (HBV) et des états localisés dans la bande interdite ou des transitions entre ces états et le bas de la bande de conduction (BBC). On peut également observer dans cette partie des transitions dues à l'excitation de plasmons de surfaces.

La partie 2, représentant des pertes d'énergie intermédiaires, correspond à des transitions entre le HBV et le BBC. Si l'on considère un cristal isolant parfait, c'est à dire sans défaut, il n'y a

pas d'état dans la bande interdite du matériau : la bande de valence est pleine, la bande de conduction est vide. Les premières pertes seront produites par interaction des électrons incidents avec les électrons du HBV du solide. Ces électrons seront excités vers le (BBC) bas de la bande de conduction si l'énergie primaire atteint et dépasse légèrement celle de la largeur de la bande interdite.

La partie 3 correspond à des pertes d'énergie plus importantes, de quelques dizaines d'eV, qui peuvent être attribuées à des transitions entre états étendus de la BV et de la BC, ou ici encore à des oscillations collectives d'électrons (plasmons de volume et de surface).

Durant notre étude, nous nous sommes essentiellement intéressés à la partie 1 de la région II qui est associée à la signature de transitions du haut de la bande de valence vers le bas de la bande de conduction et permet l'évaluation du gap électrique et à l'excitation de plasmons.

### **I.6.3. Appareillage**

Pour les mesures de pertes, nous avons utilisé le même CMA (cylindrical mirror analyser) que celui utilisé pour la spectroscopie d'électrons Auger (Paragraphe 1.2).

#### **Conditions d'utilisation du spectromètre pour les mesures EELS :**

Conditions d'analyse utilisées lors de l'acquisition des spectres :

Energie primaire des électrons incidents :  $E_p = 80 \text{ eV}$

Courant d'émission :  $100 < I_e < 150 \text{ } \mu\text{A}$

Haute Tension channeltron  $U=2000\text{V}$

Acquisition des spectres en mode comptage (contrairement au mode dérivé utilisé pour les mesures AES)

## **I.7. Secondary Neutral Mass Spectroscopy (SNMS)**

Cette méthode d'analyse chimique consiste à bombarder la surface de l'échantillon par des ions issus d'un plasma (d'argon par exemple). Une partie de la matière en surface est alors pulvérisée puis ionisée. Ces ions secondaires sont alors accélérés vers un spectromètre de masse. Il est possible ainsi de connaître la composition chimique en fonction de la profondeur sondée.

## I.8. Microscope Electronique en Transmission (TEM)

Son principe peut être compris à partir de celui d'un microscope photonique classique : une gerbe d'électrons est condensée sur une partie d'échantillon (de l'ordre de quelques nanomètres au dixième de millimètre). Une lentille magnétique permet de former une image de l'objet avec les électrons qui interagissent fortement avec la matière traversée. L'échantillon est très mince : de 10 à 100 nm. Les électrons sont repris par un jeu de lentilles formant une image agrandie de l'objet.

L'amélioration des performances par rapport à un microscope optique tient à la très faible longueur de l'onde associée à l'électron accéléré : elle est de l'ordre de 1 picomètre ( $10^{-12}$  m) contre 500 à 800 nanomètres (environ  $10^{-6}$  m) pour les photons de la lumière visible.

## II. Dispositifs et protocoles expérimentaux

Dans cette partie nous présenterons le bâti expérimentale du laboratoire, siège principal de nos analyses, mais également d'autres dispositifs expérimentaux comme l'instrument utilisant le rayonnement Synchrotron ELLETRA à Trieste ou encore le bâti expérimentale du laboratoire de *Surface and Plasma Physics* à Prague qui nous ont permis d'effectuer des analyses.

### II.1. Dispositifs expérimentaux

#### II.1.1. Dispositif expérimental au laboratoire

L'étude de films d'oxydes ultra minces menée avec les techniques présentées dans ce chapitre, nécessite un environnement protégé de toutes contaminations dans lequel règne un vide poussé ( $10^{-10}$  torr). Le bâti expérimental est constitué de trois chambres en acier inoxydable, chacune équipée de son propre groupe de pompage (pompe primaire, turbo et ionique).

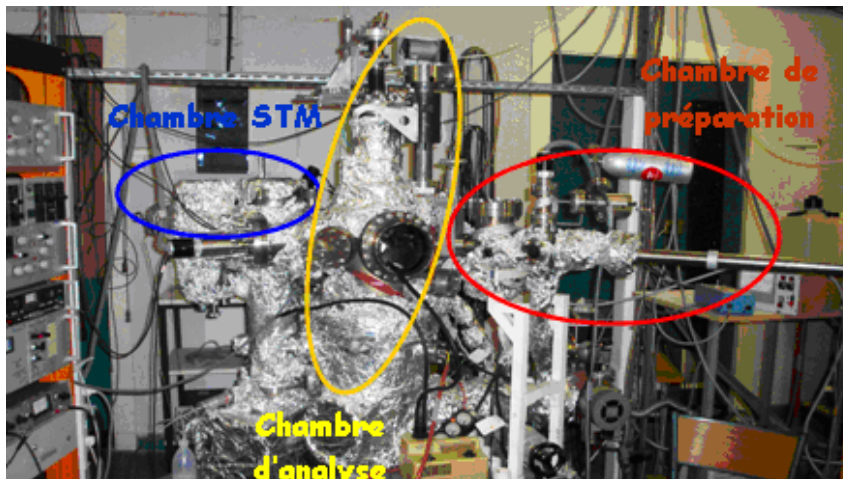


Figure 14 : Bâti ultra-vide en cours d'étuvage

Le dispositif expérimental est constitué d'un sas d'introduction accolé à l'enceinte principale. Ce sas est également utilisé pour le nettoyage de la surface de l'échantillon grâce à un canon à ions. Au centre de la chambre principale est monté, sur un axe de rotation, un porte échantillon chauffant à quatre degrés de liberté permettant de positionner facilement l'échantillon devant l'optique du diffractomètre d'électrons lents, le spectromètre d'électrons Auger ou devant l'évaporateur d'aluminium pour réaliser le dépôt (figure 15). L'aluminium est évaporé au moyen d'un évaporateur constitué d'un creuset en alumine chauffé par effet Joule. Nous disposons également de plusieurs entrées de gaz et notamment une entrée pour l'oxygène moléculaire.

Les expériences de microscopie et de spectroscopie à effet tunnel ont été réalisées dans la troisième enceinte ultravide accolée à l'enceinte principale dans laquelle se trouve le microscope à effet tunnel.

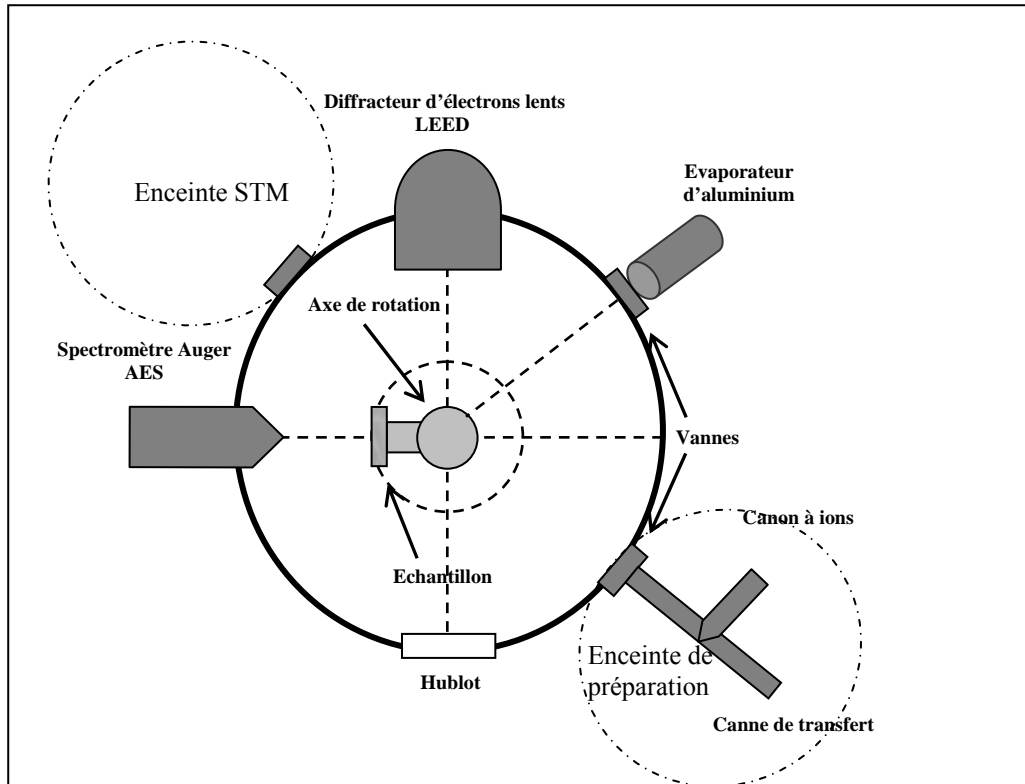


Figure 15 : Schéma du bâti ultravide

### Systèmes étudiés :

Nous avons étudié la croissance et l'oxydation de films minces d'aluminium sur deux types de substrats, à savoir des échantillons mono-cristallins d'argent orienté 111 et de silicium hydrogéné orienté 100.

- Echantillon d'argent orienté (111)

L'échantillon utilisé est un monocristal d'argent acheté à la société Hollandaise " Surface Preparation Laboratory ". Il se présente sous la forme d'une pastille de 6 mm de diamètre et de 3 mm d'épaisseur avec deux fentes sur les cotés pour sa fixation sur le porte échantillon. Il est très purs (5N) avec une désorientation  $\sim 0.1^\circ$ .

- Echantillon de silicium orienté (100)

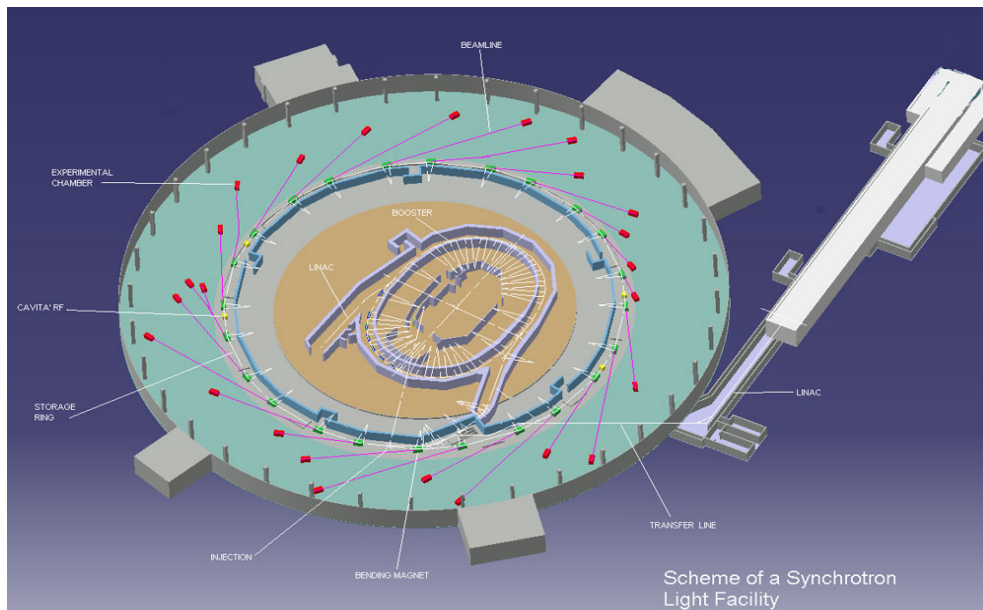
Les échantillons utilisés sont des « wafer » mono-cristallins de Si (100) commerciaux. Ils présentent une résistivité de  $6 \Omega \cdot \text{cm}$  et sont faiblement dopés p.

### II.1.2. Le rayonnement synchrotron ELLETRA en Italie

Le rayonnement synchrotron est le rayonnement électromagnétique émis par des électrons qui se déplacent à des vitesses ultra-relativistes sur des trajectoires courbes. Ce rayonnement permet d'explorer la matière et de découvrir son organisation atomique.

#### Principe de fonctionnement

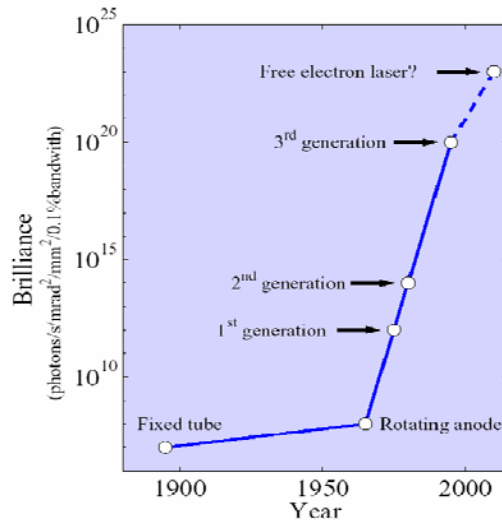
Avant leur injection dans l'anneau de stockage, les électrons sont produits et accélérés par un injecteur. Cet injecteur peut être un accélérateur linéaire ou circulaire (*booster*). L'anneau de stockage est constitué de sections de droites raccordées par des aimants de courbure qui infléchissent la trajectoire des électrons. C'est l'accélération des électrons qui produit le rayonnement synchrotron. Or, dans un anneau de stockage, la vitesse des électrons reste constante. En revanche, la direction de leur vitesse varie lorsqu'ils sont déviés. Ils émettent alors de la lumière dans la direction tangente à leur trajectoire. Cette lumière est collectée dans des lignes de lumière. Ces lignes peuvent recevoir la lumière émise lors du passage des électrons dans les aimants de courbure ou dans des onduleurs. Un onduleur étant un dispositif s'insérant dans une section droite d'un synchrotron. Dans un onduleur, les électrons passent au milieu d'une série d'aimants de polarités alternées. Ils décrivent alors un mouvement en sinusoïdal. Chaque paquet d'électrons émet des photons dans une grande gamme spectrale ; ils sont guidés le long des lignes de lumière vers les diverses expériences. Un monochromateur adapté (cristaux pour les X durs, réseaux holographiques pour l'UV lointain et les X mous) permet de sélectionner les longueurs d'onde d'intérêt.



**Figure 16 :** Schéma d'un grand instrument utilisant le rayonnement synchrotron

Il y a environ une vingtaine de synchrotrons en Europe. Trois générations de synchrotrons coexistent encore. La première génération était constituée d'anneaux de collisions (par exemple : ACO, DCI à Orsay). Suivit de la seconde génération, des anneaux dédiés au rayonnement synchrotron (BESSY à Hambourg) où le faisceau ne provenait que des aimants de courbure. Puis, la troisième génération (ESRF à Grenoble, ELETTRA à Trieste) avec l'introduction des éléments d'insertion (onduleurs ou wigglers). Enfin, une nouvelle génération se profile avec les lasers à électrons libre (LEL's).





**Figure 17 :** Les différentes générations du rayonnement synchrotron

Les expériences réalisées à ELLETRA ont été effectuées sur la ligne de photoémission VUV.

## II.2. Protocole expérimental

Après préparation des substrats et introduction sous ultra-vide, nous suivons toujours le même protocole expérimental qui sera décrit ci-dessous.

### II.2.1. Préparation des échantillons de Silicium (100) et d'argent (111)

- **Préparation Ex-situ du substrat de Silicium :**

La préparation de surface consiste à plonger l'échantillon dans une solution de 10% HF pendant 50 seconds suivis par un rinçage avec à l'eau dé-ionisée. Le but est de passiver les liaisons pendantes du Si avec de l'hydrogène. Les échantillons sont par la suite introduits immédiatement dans le sas d'introduction du bâti expérimentale.

- **Préparation *in situ* du substrat d'Argent : Décapage ionique**

On introduit l'échantillon d'argent dans l'enceinte d'introduction et on décape la surface par un bombardement ionique d'atomes d'Ar ( $P_{Ar} = 5.10^{-5}$  Torr) afin d'enlever les impuretés de surface telles que : le carbone, l'oxygène ou d'éventuelles molécules parasites.

Ce décapage est systématiquement suivi d'un recuit à 400°C dans l'enceinte principale pour recristalliser la surface.

Une fois les échantillons préparés et introduits sous ultra-vide, on effectue systématiquement une analyse AES-LEED qui nous permet de vérifier la propreté et la cristallinité de la surface avant de réaliser l'oxyde par la méthode ALDO (Atomic Layer Deposition and Oxydation).

### II.2.2. Atomic Layer Deposition and Oxidation (ALDO)

Les « n » couches d'oxyde sont obtenues en répétant « n » fois les étapes suivantes :

- Dépôt de la monocouche atomique d'aluminium

Le dépôt de la monocouche d'aluminium à température ambiante s'effectue dans l'enceinte principale. Il est réalisé par évaporation de l'aluminium par effet Joule. La pression dans l'enceinte au cours du dépôt est de l'ordre de  $10^{-9}$ Torr et le taux d'évaporation est proche de 0,5 monocouche par minute. On contrôle systématiquement la surface par AES après le dépôt.

- Oxydation à température ambiante

L'évaporateur est ensuite rétracté de l'enceinte principale et isolé sous vide par une vanne dans une enceinte annexe. On introduit alors dans l'enceinte principale une pression d'oxygène moléculaire ( $O_2$ ) de  $10^{-6}$  Torr pendant quelques minutes. On suit simultanément par AES les variations des signaux Auger d'argent, d'oxygène et d'aluminium au cours de l'oxydation.

Rappelons que l'unité permettant de mesurer l'exposition d'un gaz sur une surface est le Langmuir L. En effet en considérant un coefficient de collage de 1,00 (toutes les molécules se fixent sur la surface) il faut soumettre une surface à 1L de l'élément que l'on souhaite déposer

pour que celle-ci soit couverte d'une monocouche atomique de cet élément. Le Langmuir correspond à l'exposition d'un gaz à la pression de  $10^{-6}$  Torr pendant 1 s.

Pour l'oxydation de la monocouche atomique, nous avons soumis la surface à 60 Langmuir ( $10^{-6}$  Torr d'oxygène pendant une minute) à température ambiante.

Après pompage de l'oxygène, on enregistre un dernier spectre Auger.

L'échantillon est enfin recuit dans l'enceinte principale sous ultra-vide pendant 10 minutes à  $400^{\circ}\text{C}$ .

# **CHAPITRE II : Etude de l'oxyde d'aluminium réalisé par ALDO sur Ag (111)**

## I. Elaboration et étude de la croissance de l'oxyde par ALDO.

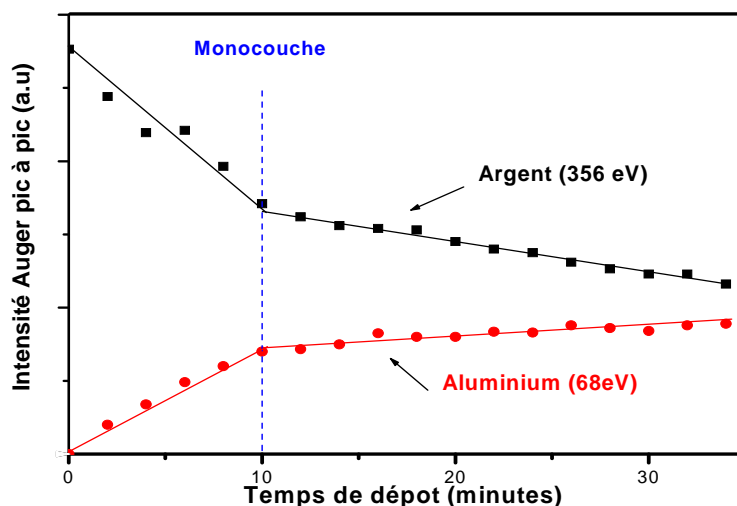
### ETUDE AES-LEED

#### I.1. Croissance de l'aluminium sur l'argent (111)

Avant le dépôt, la surface d'un monocristal d'argent orientée (111) est nettoyée par des cycles de bombardement ionique de 45 minutes suivis d'un recuit à 400°C pour recristalliser la surface. A la fin, un spectre Auger est enregistré pour s'assurer de la propreté de la surface. Le protocole expérimental suivi par la suite consiste à placer l'échantillon d'argent successivement devant l'évaporateur d'aluminium pendant un temps constant puis devant le spectromètre d'électrons Auger pour enregistrer l'intensité pic à pic des signaux Auger de l'aluminium et de l'argent. Signalons que, pour des raisons d'encombrement dans l'enceinte ultra-vide, la distance entre l'évaporateur et l'échantillon est seulement de quelques centimètres (~10 cm) ce qui provoque systématiquement une augmentation de quelques dizaine de degrés la température du substrat.

#### Résultats :

Les courbes présentées sur la figure 18 correspondent à l'évolution des intensités pic à pic du signal Auger de l'aluminium à 68 eV et celui de l'argent 356 eV en fonction du temps de dépôt.



**Figure 18 :** Intensités pic à pic des signaux Auger de l'argent (356 eV) et de l'aluminium (68 eV) en fonction du temps de dépôt.

On observe sur cette courbe une diminution du signal d'argent suivi d'un changement de pente après environ 10 min de dépôt. De façon concomitante, on observe une augmentation

linéaire du signal d'aluminium suivi d'un changement de pente pour un même temps de dépôt.

### Interprétation et discussion :

A partir de la forme des cinétiques de dépôt il est possible généralement de remonter au mode de croissance de l'élément déposé [46].

La courbe de croissance présentée en figure 18 est caractéristique d'un mode de croissance de type Stranski-Krastanov. En effet la première cassure correspond à une atténuation de 40% du signal d'argent très proche de la valeur attendue après dépôt d'une monocouche d'aluminium (38%). Cette dernière valeur est obtenue à partir de l'équation [47] :

$$I^{Ag}(d) = I_0^{Ag} \times \exp\left(-\frac{d}{\lambda \cos(\theta)}\right) \quad (1)$$

$I^{Ag}(d)$  et  $I_0^{Ag}$  sont respectivement l'intensité du pic d'argent après dépôt d'une épaisseur d'aluminium déposée  $d$  et celui de l'argent propre.  $\cos(\theta)$  est le facteur géométrique du CMA qui prend en compte le fait que les électrons sont collectés sous un angle  $\theta = 42.1^\circ$  par rapport à la normale de l'échantillon.  $\lambda$  est le libre parcours moyen inélastique des électrons Auger à 356 eV à travers la couche d'aluminium déposé.

$\lambda$  peut être déterminé à partir de la loi empirique ci-dessous (qui s'applique uniquement pour les énergies supérieures à 40 eV) [48]:

$$\lambda \approx \frac{\sqrt{E}}{2} \quad (2)$$

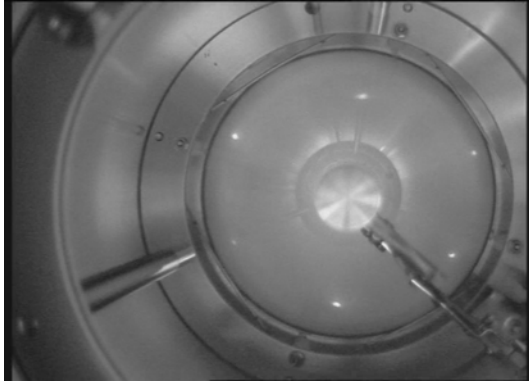
Pour  $E = 351$  eV, on trouve  $\lambda \approx 8 \text{ \AA}$  en bon accord avec d'autres mesures [49]

Si on prend  $d = 2.86 \text{ \AA}$  (épaisseur d'une monocouche d'aluminium) on trouve une atténuation de (38%) proche de notre valeur expérimentale.

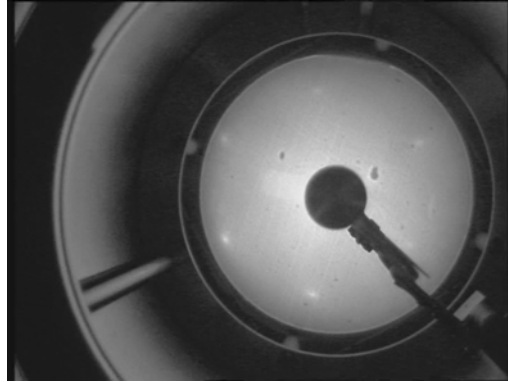
Au delà de la monocouche, les signaux Auger évoluent très lentement ce qui est généralement la signature de la formation d'îlots 3D

Nous avons utilisé cette courbe de croissance essentiellement pour calibrer précisément le temps de dépôt nécessaire pour obtenir une monocouche d'aluminium. Le dépôt d'une monocouche atomique est, rappelons le, la première étape de la méthode ALDO.

Les observations LEED réalisées sur le substrat d'argent et après dépôt de la monocouche d'aluminium sont présentées sur les Figures 19 et 20.

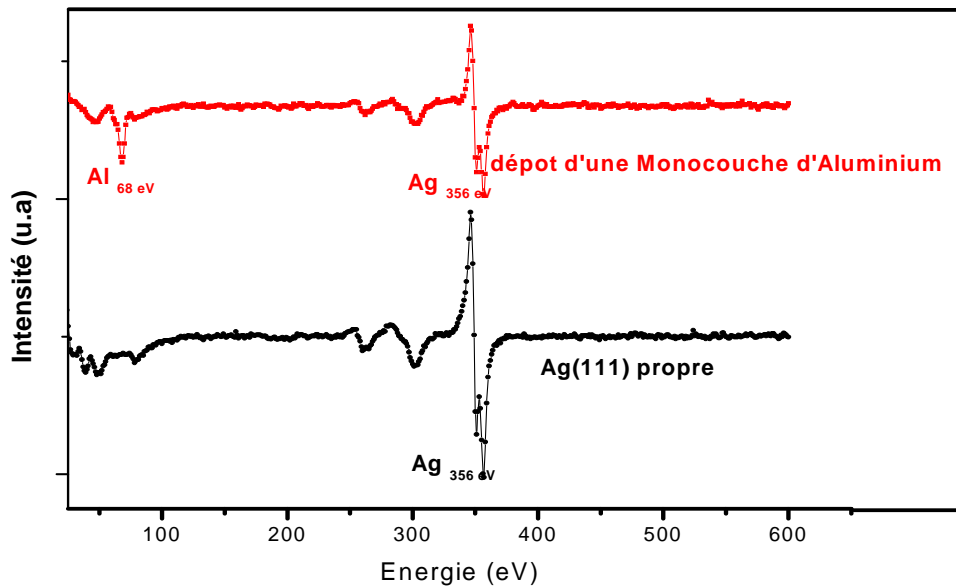


**Figure 19 :** Diagramme LEED de la surface d'Argent (111) ( $E_p=70$  eV)



**Figure 20 :** Diagramme LEED d'un dépôt d'une monocouche d'aluminium sur Ag(111) ( $E_p=70$  eV)

On observe que l'aluminium n'induit pas (ou peu) de modifications du diagramme LEED. A part le fond continu qui devient très marqué, on n'observe pas de tâches supplémentaires de diffraction. Ces observations peuvent être interprétées comme la signature d'une monocouche désordonnée d'aluminium ou bien une monocouche présentant des petits domaines ordonnés. La figure 21 présente deux spectres Auger enregistrés avant et après dépôt de la monocouche. Le dépôt n'induit aucun contaminant identifiable par Auger.



**Figure 21 :** Spectres Auger de la surface d'Ag (111) (en bas) et après dépôt d'une monocouche d'Al (en haut).

La cinétique de croissance que l'on obtient est quelque peu différente de celle obtenue lors d'une étude similaire par Polanski et Toenni [50] notamment au-delà de la première

monocouche. En ce qui concerne les tout premiers stades de la croissance (jusqu'à la formation de la première monocouche), les résultats sont très comparables : même variation linéaire du signal Auger de l'Al avec une atténuation du signal d'Ag comparable et un diagramme LEED caractéristique d'une couche désordonnée (pas de taches supplémentaires et une augmentation importante du fond continu). Au delà de cette monocouche, les auteurs observent une cinétique caractéristique d'une croissance couche par couche ce que nous n'observons pas [50]. Cette différence pourrait être due au fait que notre échantillon n'est pas exactement à température ambiante mais à une température probablement plus élevée due à une augmentation systématique de la température pendant le processus d'évaporation. Cette montée en température de l'échantillon pendant le temps de dépôt est difficile à évaluer car elle dépend bien sûr du temps d'exposition mais, en règle générale, elle est au moins égale à 40°. Cette différence de température pourrait être à l'origine du passage d'un mode de croissance couche par couche à une croissance en îlots.

L'étude plus détaillée menée par Wilhelmus et al. [51] sur ce même système apporte une explication au désordre (observé par LEED) de la première monocouche épitaxiée. Il attribue ce désordre à la formation d'une couche mixte au tout début du dépôt i.e. la formation d'un alliage de surface. En effet les auteurs observent sur les spectres Auger en tout début de croissance, un pic supplémentaire, relativement peu intense, mais qu'ils attribuent à la formation d'un composé superficiel de type  $Ag_2Al$ . Ce pic augmente jusqu'à un taux de couverture proche de la demi monocouche puis diminue. Ces auteurs supposent donc que la croissance commence par la formation d'un alliage de surface de type  $Ag_2Al$  qui est complété jusqu'à la monocouche par de l'Al métallique formant ainsi une couche mixte désordonnée. Notons que la formation d'un alliage de surface au début de la croissance est tout à fait probable puisque le système Al-Ag présente une forte tendance à l'ordre mais la résolution et la sensibilité de notre spectromètre Auger ne nous a pas permis de détecter ce pic supplémentaire de faible intensité qui serait caractéristique de l'alliage. Cependant la formation d'une couche mixte désordonnée nous semble en désaccord avec une variation linéaire du pic Auger de l'Al (68 eV) en fonction du temps de dépôt. Une variation linéaire est plutôt la signature d'une croissance homogène et continue. Nous proposons un autre scénario plus en accord avec l'ensemble des résultats expérimentaux notamment suite à l'étude réalisée par STM de la formation de cette première MC (voir chapitre suivant).

Au-delà de la première monocouche on peut noter que dans notre étude, comme dans celle de Polanski et Toenni [50], aucune modification du diagramme LEED n'est observée, alors que, au cours du dépôt inverse i.e. d'argent sur aluminium, la formation de la phase hcp  $\zeta$  ( $Ag_2Al$ ) est effectivement observée [52]. L'absence ou la présence de cette phase intermétallique plus épaisse induisant un diagramme LEED, pourrait être lié à la différence des processus de diffusion suivant que c'est l'Al qui est déposé sur l'Ag ou le contraire. En effet, dans le cas de l'Ag sur Al, en plus des forces motrices liées au gradient de concentration et à la tendance à l'ordre du système (la chimie) il y a une forte tendance de l'Al à ségréger en surface. Ainsi on peut penser que les atomes d'aluminium, du fait de cette tendance à ségréger en surface, migrent plus facilement vers la surface pour venir former l'alliage avec les atomes d'Ag, alors que pour le dépôt inverse, seule la tendance à l'ordre et le gradient de concentration sont moteur à la diffusion. Autrement dit si la température n'est pas suffisante, dans le cas de l'Al sur l'Ag, l'alliage de surface sera nécessairement limité à la toute première couche atomique. Même dans notre cas où la température est légèrement supérieure à la température ambiante, il n'y a pas formation d'alliage après la première MC mais plus probablement formation d'îlots 3D.

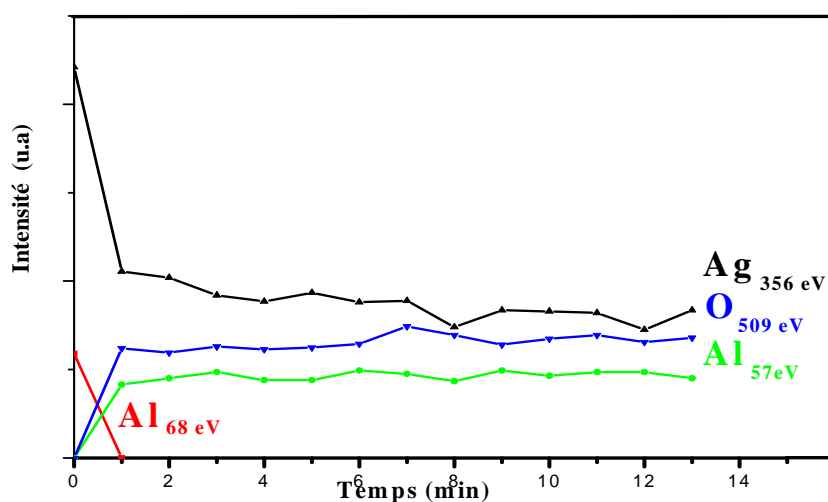


## I.2. Oxydation de la monocouche d'aluminium à température ambiante

Après dépôt d'une monocouche d'aluminium, la cellule d'évaporation est retirée dans une chambre annexe où elle est maintenue sous ultra vide. La chambre d'analyse est alors soumise à un flux d'oxygène ( $4 \cdot 10^{-6}$  Torr) pendant 15 min (900 Langmuir). Le processus d'oxydation est suivi en permanence en Auger.

### Résultats :

La figure 22 présente l'évolution des signaux Auger de l'aluminium, de l'oxygène et de l'argent en fonction du temps d'exposition à l'oxygène moléculaire.



**Figure 22 :** Evolution des signaux Auger de l'argent (356 eV), de l'oxygène (509 eV), de l'Aluminium métallique (68 eV) et de l'Aluminium oxydé (57 eV) en fonction du temps d'oxydation.

On observe une décroissance rapide ( $\sim$  une minute) du signal d'argent accompagnée de l'apparition du pic d'oxygène. On observe de façon concomitante la disparition du signal Auger à 68 eV de l'aluminium métallique et l'apparition d'un signal à 57 eV correspondant à de l'aluminium oxydé.

### Interprétation et discussion :

On peut noter que l'oxydation est très rapide ( $\sim$  1 minute) et complète car tout l'aluminium est oxydé. La réaction est auto limitée aux atomes de surface car les signaux Auger n'évoluent plus une fois que tout l'aluminium est oxydé.

Il faut noter également que le pic Auger correspondant à l'aluminium oxydé (57 eV) est moins intense que celui correspondant à l'aluminium métallique (68 eV). Ceci va dans le sens d'un recouvrement de l'aluminium par l'oxygène et donc très probablement d'un empilement de type ...Ag/Ag/Ag/Al/O

Cette structure en couches successives est également corroborée par la forte atténuation du signal d'argent. De plus nous avons montré que dans les mêmes conditions d'oxydation une

surface d'argent propre ne s'oxydait pas, en bon accord avec la faible réactivité connue de l'argent. Il n'est donc pas surprenant que l'oxydation se limite aux seuls atomes d'aluminium.

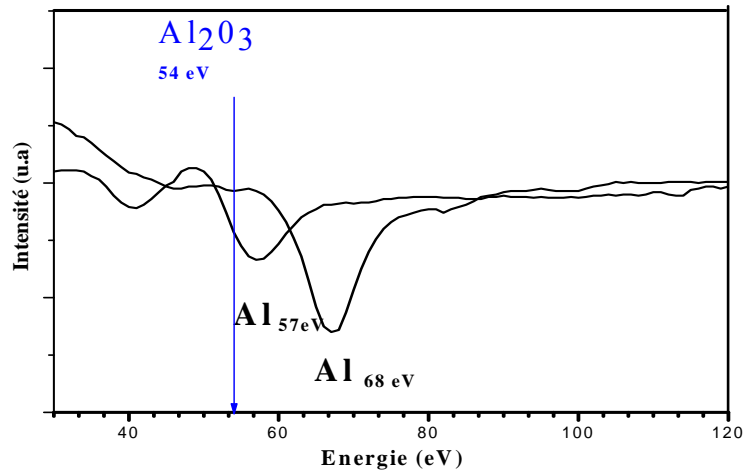
A partir des atténuations de l'argent observées lors du dépôt de la monocouche d'aluminium et de son oxydation, il est possible d'estimer l'épaisseur de l'oxyde ainsi réalisé.

L'atténuation totale du signal d'argent à 356 eV due au dépôt d'aluminium et à son oxydation est égale à 76 % soit  $\frac{I_{Ag}(e)}{I_0^{Ag}} = 24\%$

En supposant le même libre parcours moyen des électrons que précédemment ( $\lambda \approx 8 \text{ \AA}$ ), l'équation 1 nous donne une épaisseur moyenne de l'oxyde de  $7,9 \pm 0,2 \text{ \AA}$

Cette épaisseur est très comparable aux valeurs trouvées dans d'autres systèmes (exemple : monocouche d'aluminium oxydée sur TiAl(111) : 6 Å et sur CoAl(100) :  $7,1 \pm 0,7 \text{ \AA}$  [53,54])

La Figure 23 montre le pic Auger de l'aluminium avant et après oxydation.



**Figure 23 :** Effet de l'oxydation sur le pic d'aluminium métallique à 68 eV.

La transition Auger correspondant à la monocouche oxydée est décalée de 3 eV (vers les hautes énergies) par rapport la transition de l'aluminium du composé  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ce décalage montre que l'oxyde formé par cette méthode n'est pas de l'alumine. Le degré d'oxydation de l'aluminium est dans ce cas plus faible que pour l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Ceci n'est pas surprenant dans la mesure où le processus d'oxydation se limite à un phénomène de chimisorption, c'est-à-dire d'oxydation limitée à la monocouche de surface, fixant ainsi le nombre d'atomes d'oxygène. Les atténuations des pics d'aluminium et d'argent montrent que l'oxygène reste en surface favorisant un empilement du type  $\text{Ag}/\text{Ag}/\text{Al}/\text{O}$ .

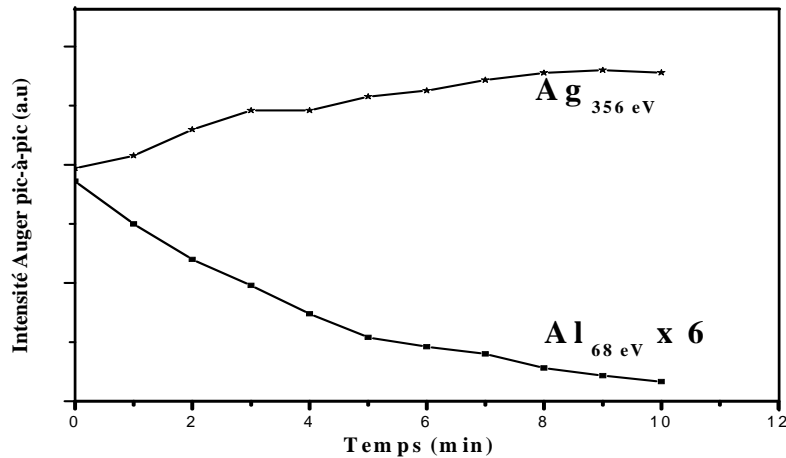
L'oxyde ainsi formé est un oxyde artificiel, qui se distingue nettement de l'oxyde très stable  $\text{Al}_2\text{O}_3$  par une signature spectroscopique à 57 eV (contre 54 eV pour l'alumine).

### I.3. Stabilité thermique de la couche d'aluminium oxydée :

L'objectif est de réaliser une couche d'oxyde stable thermiquement. Pour pouvoir comparer, nous avons dans un premier temps étudié la dissolution d'une monocouche d'aluminium métallique puis, dans un deuxième temps, la dissolution d'une monocouche d'aluminium oxydée. De façon générale le recuit de la monocouche d'aluminium oxydée constitue la dernière étape de la méthode ALDO.

#### I.3.1. Dissolution d'une monocouche d'aluminium métallique

Après dépôt d'une monocouche d'aluminium, nous avons suivi l'intensité des signaux Auger de l'argent et de l'Aluminium à une température constante (200°C). La figure 24 présente cette cinétique de dissolution.



**Figure 24 :** Cinétique de dissolution de l'aluminium dans l'Argent à 200°C

L'intensité du signal d'argent augmente jusqu'à une valeur constante tandis que le signal de l'aluminium ne cesse de décroître jusqu'à disparaître.

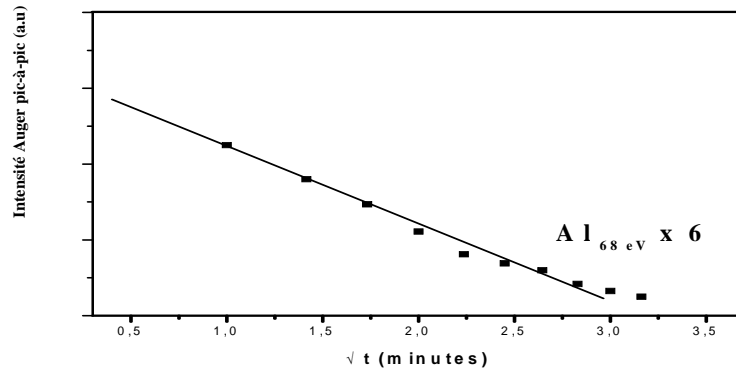
#### Interprétation et discussion :

En supposant que l'intensité du signal Auger de l'aluminium est directement proportionnelle à la concentration d'aluminium en surface  $C_S(t)$  (grâce à la faible solubilité) on peut analyser cette cinétique en suivant le formalisme de Fick :

$$C_S(t=0) - C_S(t) = 2 \times C_V(x=0,t) \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (3)$$

Où  $C_S(t)$  est la concentration de surface au cours du temps,  $C_S(t=0)$  la concentration de surface au temps  $t=0$ .  $C_V(x=0,t)$  est la concentration volumique d'aluminium près de la surface et  $D$  le coefficient de diffusion volumique d'aluminium dans l'argent.

Sur la figure 25, nous avons reporté les variations de la concentration en surface de l'aluminium en fonction de la racine carrée du temps.

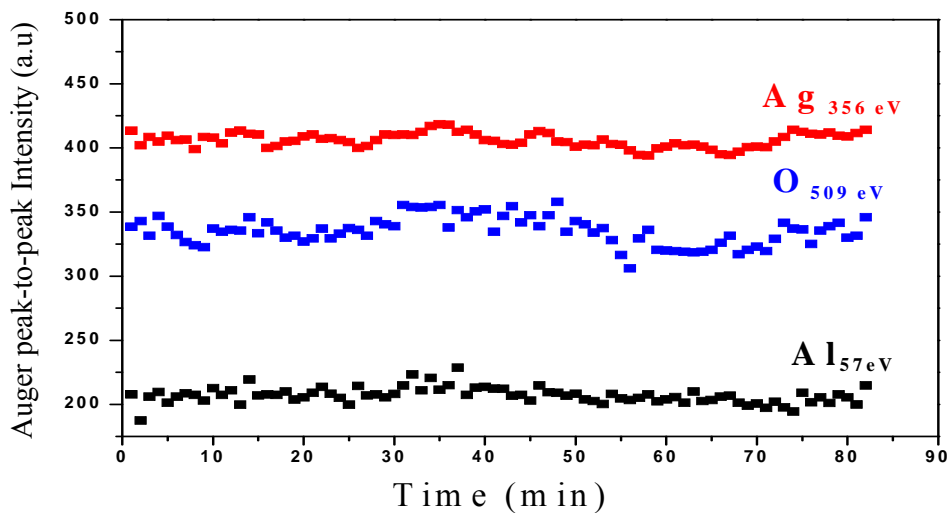


**Figure 25 :** Signal Auger de l'aluminium en fonction de la racine carrée du temps pendant un recuit à 200°C

On observe une décroissance quasi linéaire qui montre que  $C_V(x=0,t)$  est constant pendant la cinétique. En supposant que ce paramètre reste égal à la limite de solubilité de l'aluminium dans l'argent à la température de l'expérience (8.75 at. %) [55], la pente de la figure 25 nous permet de calculer un coefficient de diffusion  $D = 1.3 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 / \text{s}$ . On notera que cette valeur est un ordre de grandeur plus faible que celle déduite à partir des expériences réalisées à haute température,  $D = 1.31 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 / \text{s}$  [56]. Cette différence pourrait être attribuée à la tendance à la ségrégation de surface qui, de façon générale, tend à ralentir la dissolution.

### I.3.2. Dissolution de la monocouche d'aluminium oxydé

Nous avons suivi les signaux Auger de l'argent, de l'aluminium et de l'oxygène pendant un recuit à 500°C d'une monocouche d'aluminium préalablement oxydée à 60L à température ambiante. Cette montée en température est réalisée sous ultra-vide donc sans apport d'oxygène supplémentaire à la quantité fixée par le processus de chimisorption. Cette cinétique est représentée sur la figure 26.



**Figure 26 :** Evolution des signaux Auger de l'aluminium, de l'oxygène et de l'argent pendant un recuit à 500°C sous ultra vide, d'une monocouche d'aluminium oxydée à 60 L

De façon surprenante, on observe que l'intensité des signaux Auger reste constante en fonction du temps. Aucune diffusion d'aluminium ou d'oxygène n'est observée par AES dans le substrat d'argent.

Alors que pour un recuit à 200°C, l'aluminium diffuse dans l'argent en quelques minutes, une fois oxydé, cette monocouche d'aluminium reste d'une grande stabilité. Tout se passe comme si l'oxygène retenait en surface les atomes d'aluminium. Ce comportement thermique a été également observé pour deux et trois monocouches d'oxyde réalisées par ALDO.

L'oxyde superficiel ainsi réalisé est donc thermiquement très stable jusqu'à une température au moins égale 500°C.

## II. Etude morphologique de l'oxyde tunnel

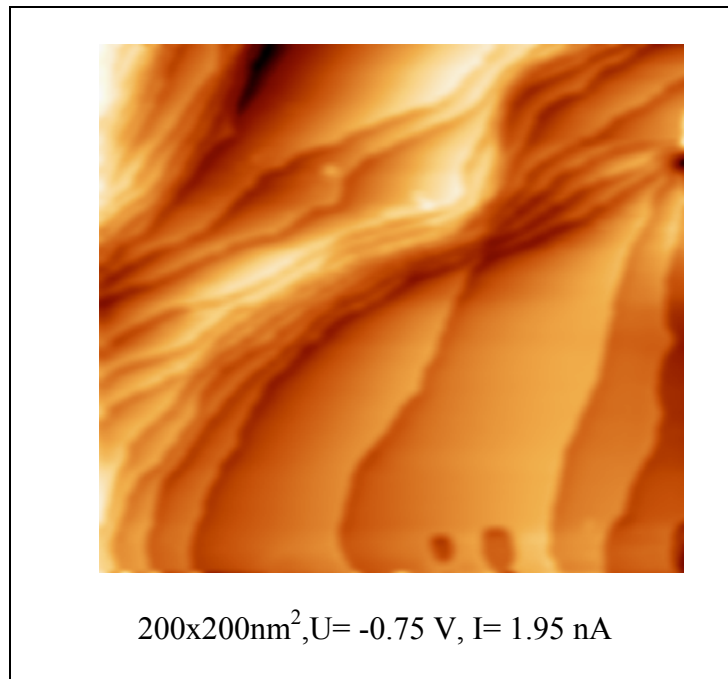
### ETUDE STM/STS

#### II.1. La surface d'argent orientée (111)

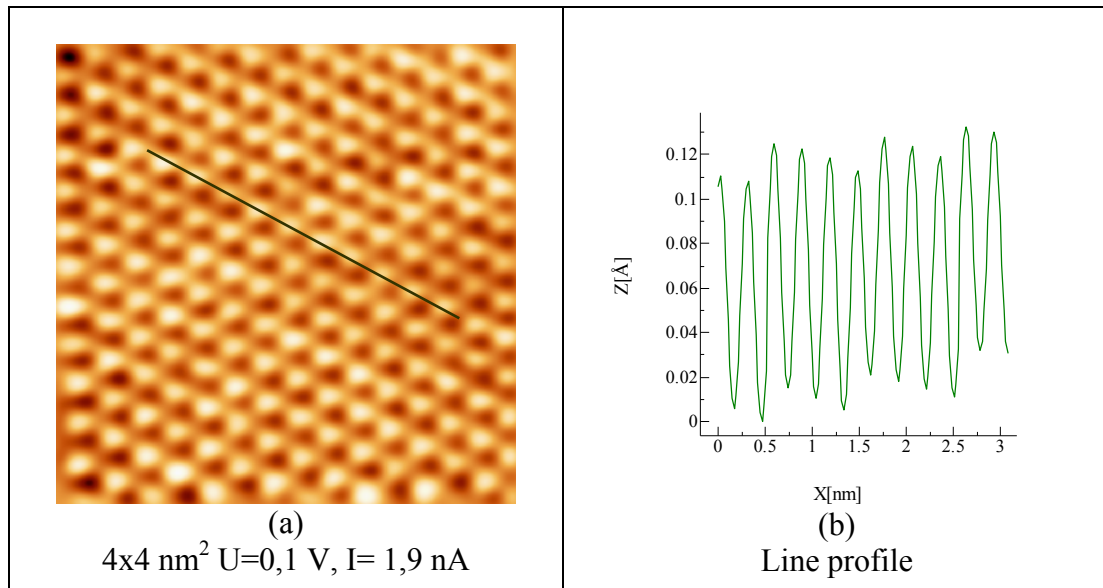
Après avoir contrôlé par Auger la propreté de la surface, nous avons enregistré quelques images STM caractéristiques de la surface propre

La figure 27 présente une image STM d'une large zone ( $200 \times 200 \text{ nm}^2$ ) caractéristique de la surface propre d'argent. On observe de larges terrasses de l'ordre de 50 à 100 nm de largeur. On observe également la présence, au milieu des terrasses, de larges îlots de lacunes qui sont mobiles à température ambiante puisqu'il est possible de les voir se déplacer (ou changer de forme) en enregistrant des images de la même zone à quelques minutes d'intervalles. De la même manière on observe parfois de petits îlots d'atomes d'argent situés en adatome qui sont également très mobiles à température ambiante.

La figure 28 présente une image STM en résolution atomique (après traitement) obtenue sur une terrasse. La distance inter-atomique mesurée est en parfait accord avec la distance attendue entre deux atomes d'argent formant un plan dense (111) ( $d=0,29 \text{ nm}$ ).



**Figure 27** : Image STM de la surface d'argent (111) après décapage et recuit à 400°C



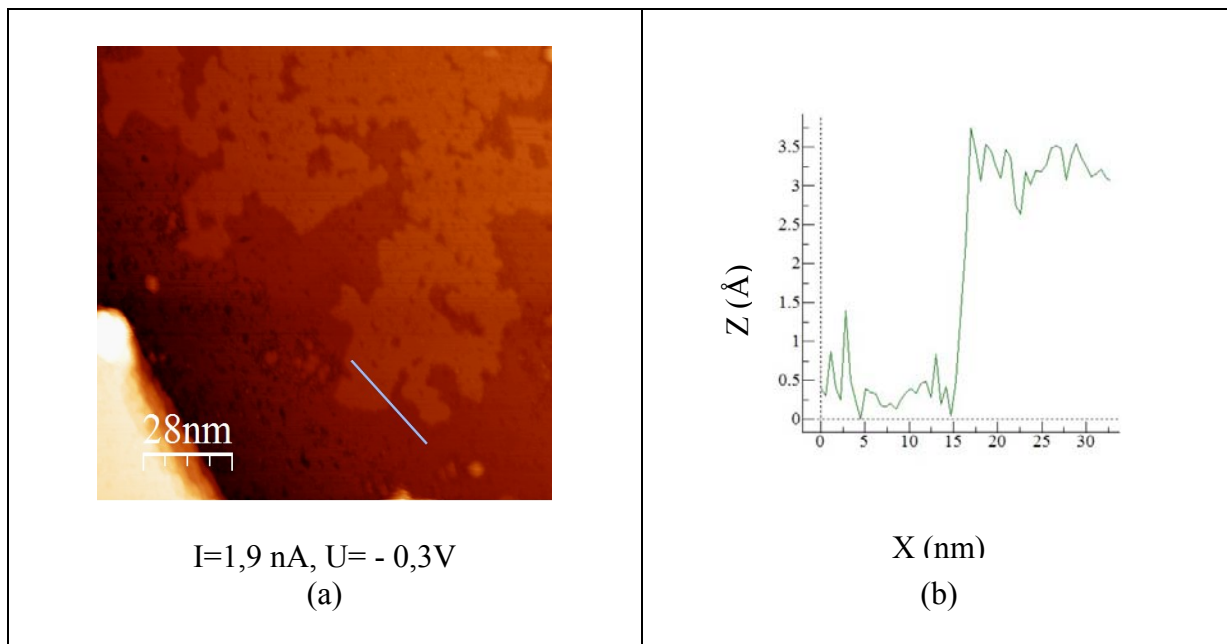
**Figure 28 :** Images STM (a) Résolution atomique obtenue sur une terrasse d'argent. (b) profil suivant le trait noir.

## II.2. Le dépôt d'aluminium

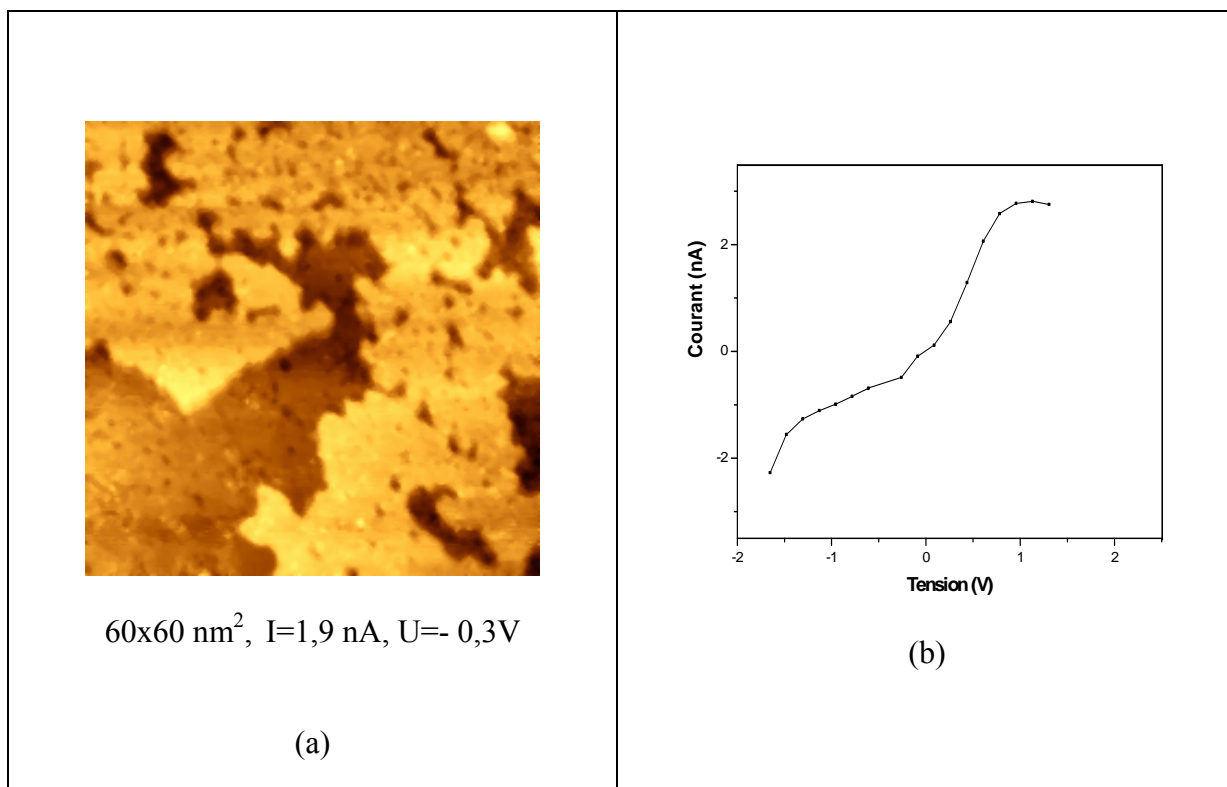
Les images des figures 29 et 30 ont été enregistrées après un dépôt de 0,7 MC d'aluminium environ. La morphologie de la surface consiste en de larges îlots 2D d'Aluminium en bon accord avec une croissance continue et homogène de la première MC jusqu'à la complétion. Le profil présenté en figure 29 b montre que l'épaisseur de ce plan est en bon accord avec un plan d'aluminium ( $d=0.285$  nm). La rugosité ainsi que l'aspect très découpé des bords d'îlots suggèrent une possible réaction entre la couche d'Aluminium et l'Argent formant un alliage de surface. De ce point de vue ces images, semblent confirmer les interprétations de la référence [51] sans toutefois permettre de préciser la nature et la structure atomiques de cet alliage.

Nous avons reporté sur la Figure 30 b une mesure de spectroscopie tunnel (STS) réalisée sur la surface présentée en figure 30 a. Cette courbe représente une moyenne de mesures  $I$  (V) enregistrées sur un grand nombre de points de la surface. Le caractère métallique attendu de la surface est bien vérifié.

La Figure 31 présente une image (états pleins) STM enregistrée pour un taux de couverture d'aluminium proche de la monocouche atomique. On observe également un désordre important avec notamment la formation de petites marches très rugueuses et très découpées.

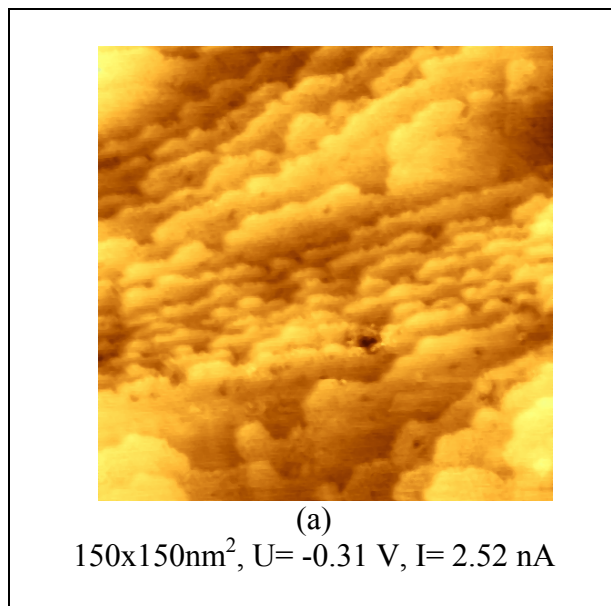


**Figure 29 :** (a) Image STM (états pleins) pour un dépôt de 0,7 ML d'aluminium. (b) profil suivant la ligne bleu.



**Figure 30 :** (a) Image STM (états pleins) pour un dépôt de 0,7 ML d'aluminium. (b) Mesures STS enregistrées effectuées sur la surface (a) pendant l'enregistrement.





**Figure 31** : Image STM (états pleins) pour un dépôt d'aluminium proche de la monocouche atomique.

#### Discussion et interprétation :

Les images STM sont, dans une certaine mesure, en bon accord avec les courbes de croissance obtenues par Spectroscopie d'électrons Auger. Les figures 29 et 30 mettent en évidence une épaisseur déposée homogène sur l'argent pour les taux de couverture proche de 0,7 MC. Cependant la couche d'aluminium présente un certain désordre, caractérisé par la présence de défauts, de lacunes, et une importante rugosité en bon accord avec les observations LEED montrant, après dépôt, aucune surstructure et une augmentation importante du fond continu.

Rappelons que la formation dès les premiers stades du dépôt d'un alliage de surface a été proposée par Wilhelmus et al. [51]. De façon générale, la formation d'un alliage de surface de type  $\text{Ag}_2\text{Al}$  est hautement probable, car le système Al-Ag est à tendance à l'ordre (cf diagramme des phases volumique). Il reste cependant étonnant que cette tendance à l'ordre provoque seulement un alliage désordonné (ou seulement ordonné à très courte distance) alors qu'on aurait pu s'attendre, comme sur la plupart des systèmes bimétalliques de ce type, à une surstructure de type  $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$  dont la stoechiométrie, à 2D, est précisément  $\text{Ag}_2\text{Al}$ . On peut penser que pour ce système, la température ambiante n'est peut être pas suffisante pour ordonner à grande distance l'alliage et une étude à plus haute température reste à faire pour vérifier ce point. Si la formation d'un alliage de surface au cours des premiers stades de la croissance est très probable (entre 0 et 0.5 MC), il reste une ambiguïté pour le mode de croissance entre 0.5 et 1 MC. En effet la cinétique Auger étant parfaitement linéaire en fonction du temps de dépôt, dans tout le domaine de la MC, on voit mal la formation d'un alliage de surface  $\text{Ag}_2\text{Al}$  « complété par la suite par des atomes d'aluminium issus du dépôt formant ainsi une couche mixte désordonnée » comme le suggère Wilhelmus et al. [51]. Autrement dit, on ne voit pas bien comment des atomes d'Aluminium arrivant par dessus l'alliage pourrait former une monocouche dense et continue comme le suggère la variation linéaire de la cinétique Auger dans ce domaine et comme le montre les images STM. Il paraît donc plus probable que si le désordre apparent est effectivement provoqué dans un premier temps par la substitution des atomes d'Ag par les atomes d'Aluminium pour former l'alliage

de surface (jusqu'à 0.3 – 0.5 MC), pour les taux de couverture supérieurs, (entre 0.5 et 1 MC), on peut imaginer un phénomène de désalliage qui permet de former une MC continue d'Aluminium pur. Ce phénomène de désalliage pourrait être provoqué par la forte tendance à la ségrégation de l'Al rendant plus favorable (énergie de surface plus faible) la formation d'une monocouche complète, i.e. un plan dense d'Al, que la formation d'un alliage à seulement 33% d'atomes d'aluminium. Bien que nous n'ayons pas de preuves formelles d'un tel mécanisme il nous semble d'avantage en accord avec l'ensemble des observations expérimentales (Auger, LEED et STM). Par ailleurs ce phénomène d'alliage – désalliage pendant le dépôt de la monocouche a été déjà observé et décrit de façon précise sur un autre système [57].

### II.3. La couche d'oxyde réalisée par ALDO recuite à 400°C sous ultra- vide

Rappelons que la couche d'oxyde d'aluminium est réalisée par oxydation à 60 L de la monocouche d'aluminium à température ambiante. Après avoir pompé l'oxygène, on réalise un recuit à 400°C sous ultra vide. Rappelons également que l'épaisseur de l'oxyde formé correspond alors à  $d=0,8$  nm.

L'imagerie STM a été possible pour des tensions pointe échantillon variant entre -3 et -4 Volts,

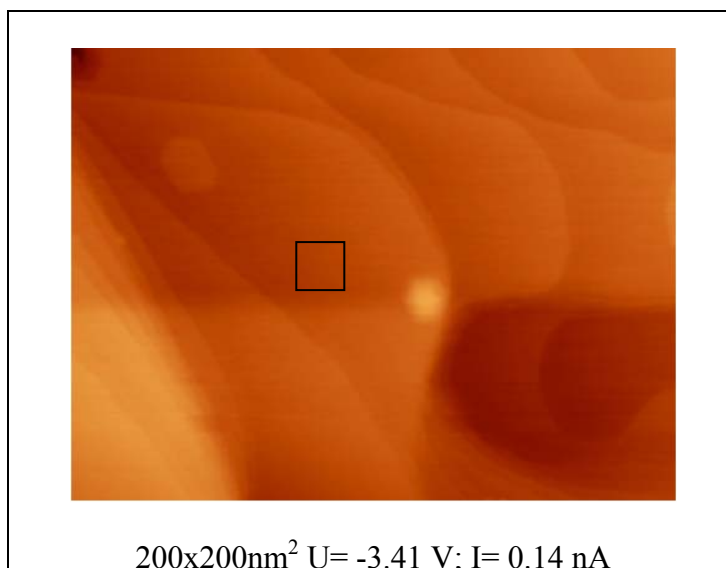
#### **Résultats :**

La figure 32 présente une image STM de l'oxyde ALDO de  $200 \times 200 \text{ nm}^2$ . De façon inattendue, on observe à nouveau de larges terrasses très lisses de 50 à 100nm de largeur et les bords de marches ne sont plus dentelés. Il semble que l'on retrouve la morphologie de la surface d'argent propre avec la bonne hauteur des marches (0,29nm).

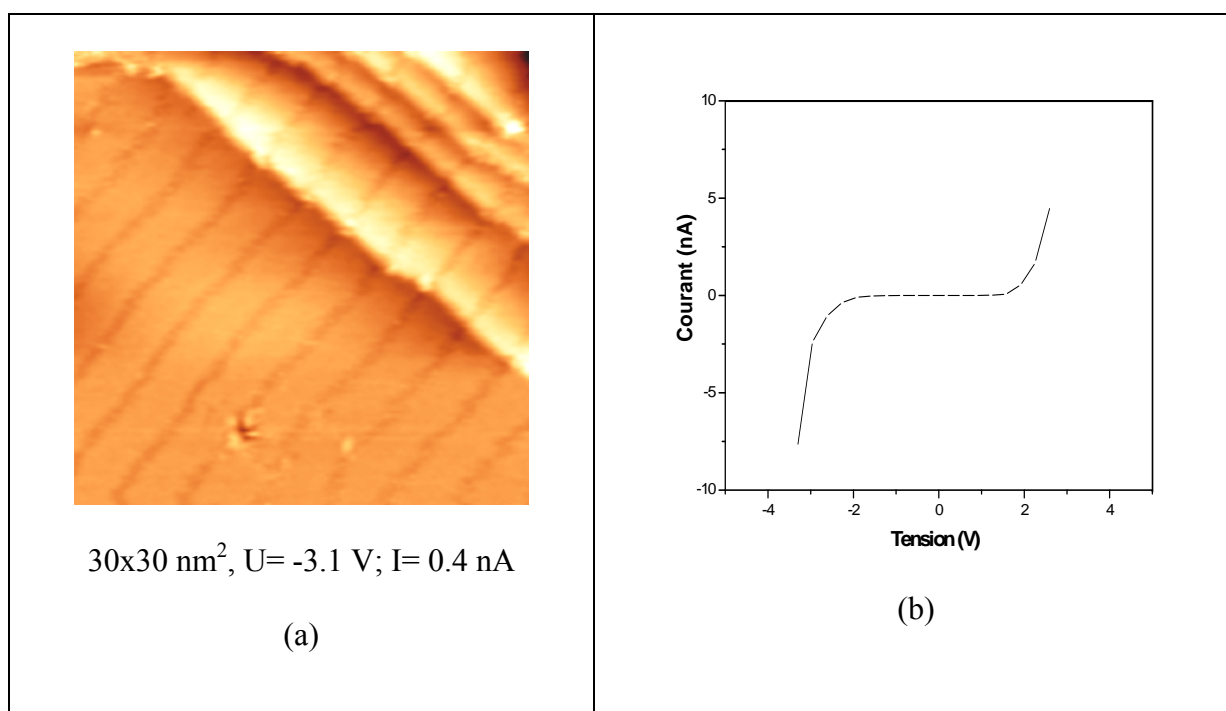
La figure 33 (a) est une image à plus grande résolution ( $30 \times 30 \text{ nm}^2$ ) obtenue en se focalisant sur une terrasse d'oxyde. On observe une structuration de l'oxyde en bandes de 3,7 nm de largeur qui couvre l'ensemble de la surface d'oxyde observée.

Des mesures STS sont présentées en figure 33 (b) et correspondent à la moyenne d'un grand nombre de mesures  $I(V)$  enregistrés sur la surface correspondante (figure 33 (a)).

La courbe obtenue est caractéristique d'un oxyde avec un gap électrique proche de 5 eV.



**Figure 32 :** Image STM (états pleins) d'une couche d'oxyde d'aluminium obtenu par un cycle ALDO et recuite à 400°C.



**Figure 33 :** Image STM (états pleins) de la surface d'oxyde d'aluminium formé par un cycle ALDO et recuite à 400°C. L'image (a) illustre avec une meilleure résolution les bandes formées par l'oxyde. La figure (b) résulte d'une mesure STS qui montre l'ouverture d'un gap après oxydation de la monocouche d'Aluminium.

### Discussion et interprétation :

Un contraste fort est observé entre les images enregistrées avant et après la phase d'oxydation (plus le recuit) de l'aluminium. Il apparaît un fort lissage de la surface d'aluminium (très

rugueuse et désordonnée, cf. figure 31) qui nous permet d'obtenir une surface d'oxyde très plane et présentant de larges terrasses très bien définies (figure 32).

Il est probable qu'au cours de l'oxydation, le processus de chimisorption d'oxygène joue un rôle prépondérant dans ce lissage. En effet, au cours de l'oxydation, les atomes d'oxygènes recouvrent la surface et se lient avec les atomes d'aluminium, fixant ainsi une quantité d'aluminium proche de la monocouche atomique. On peut penser que l'aluminium en excès, s'il y en a, va diffuser dans le volume d'argent sous l'effet du recuit. En effet le diagramme de phase Al-Ag prévoit une solubilité de l'aluminium dans l'argent (annexe) et on a vu que dès 200°C l'aluminium diffuse dans le volume d'argent. La couche d'oxyde ainsi "révélée" apparaît homogène et plane, s'accordant très bien avec la morphologie du substrat d'argent.

Aucune structure n'est observée par LEED. Ceci peut être expliqué par la très grande périodicité des bandes (3,7 nm), et également par un désordre local de l'oxyde.

Les bandes suivent la « direction  $\sqrt{3}$  » du substrat mais sont diffuses par endroit, et présentent un aspect parfois irrégulier qui laisse penser à un effet de contraintes exercées sur la couche d'oxyde (effet de taille entre argent et oxyde).

#### II.4. Un oxyde très homogène formant une barrière tunnel

Les couches d'oxyde ultra-mince doivent être parfaitement homogènes en épaisseur, en composition et en structure atomique pour former une barrière tunnel la plus uniforme possible dans la jonction tunnel magnétique.

Nous avons imaginé suite à des résultats STM obtenus par une équipe de l'ENS chimie de Paris [58] une méthode basée sur la microscopie à effet tunnel pour vérifier la qualité et l'homogénéité d'une couche d'oxyde réalisé par ALDO.

En effet il est possible dans le cas d'un oxyde ultra mince réalisé sur un substrat métallique, d'imager par STM le substrat au travers de l'épaisseur d'oxyde grâce à l'effet tunnel.

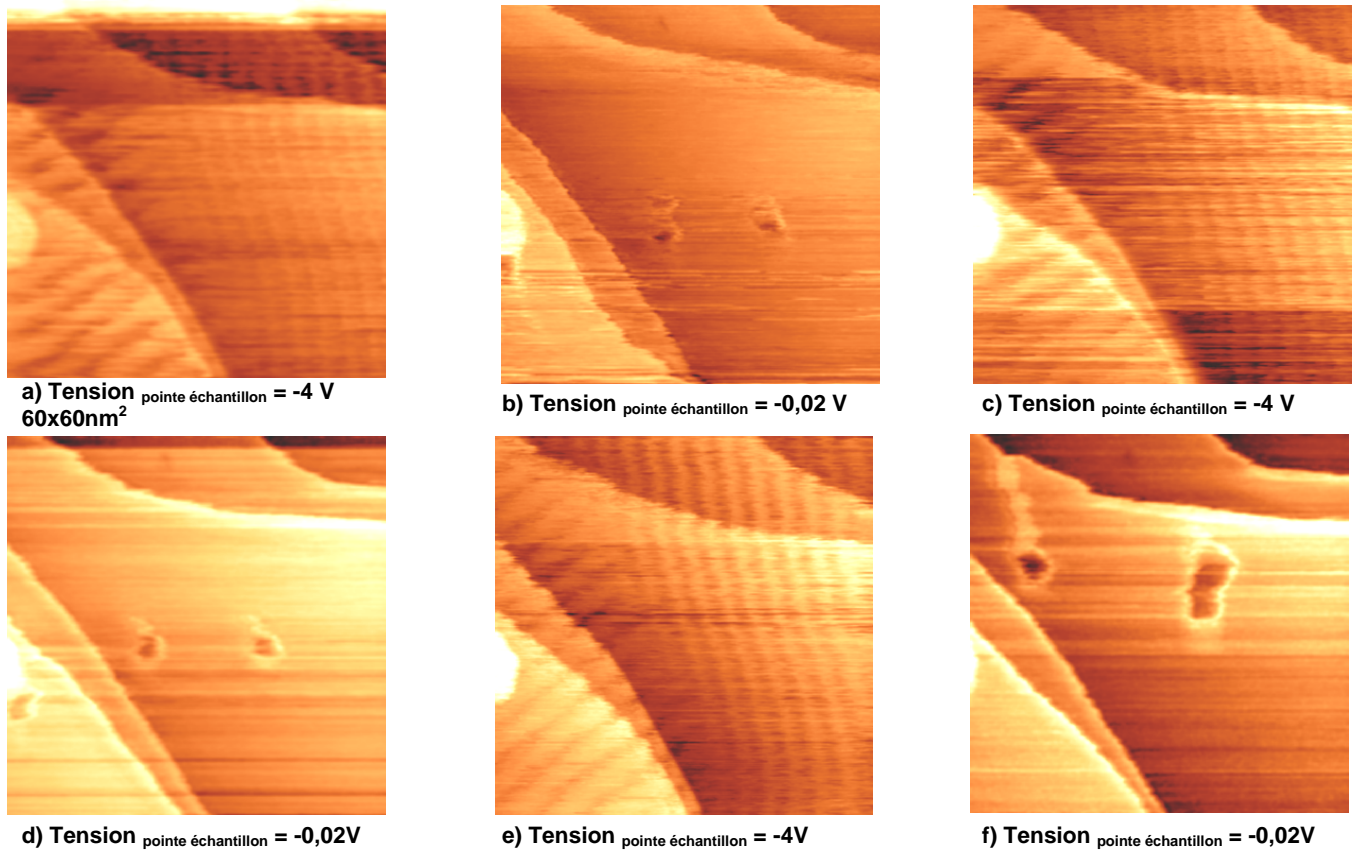
L'obtention de cette image topographique de l'interface métal/oxyde, n'est possible que pour un oxyde très plat, très homogène et d'épaisseur ultrafine [58].

##### **Résultats :**

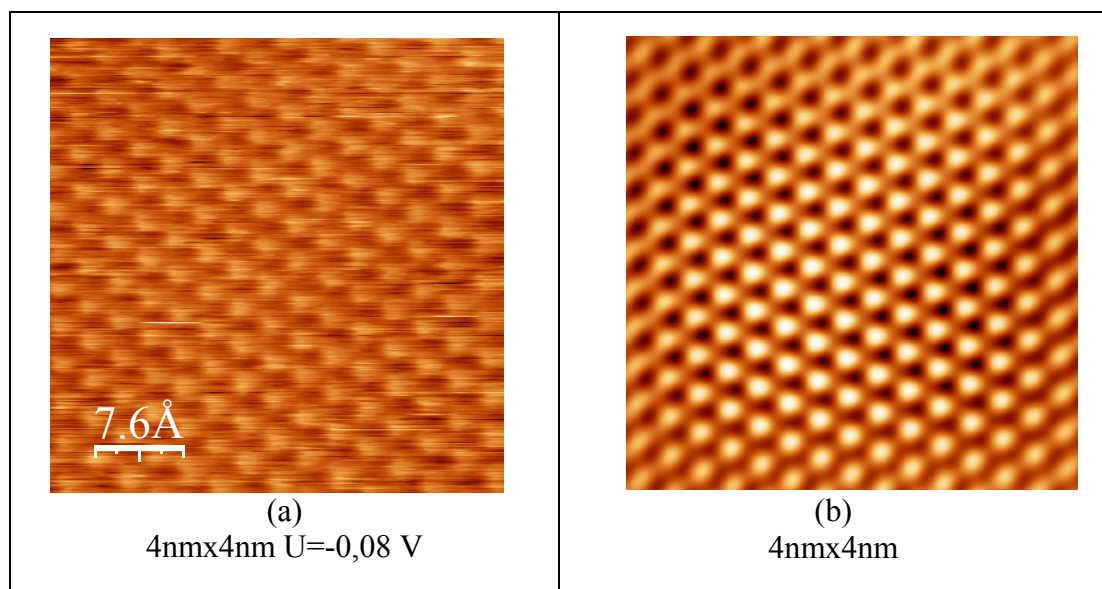
La figure 34 présente les images STM (états pleins) en fonction de la tension pointe-échantillon. Ces images sont enregistrées sur une même zone de (60x60nm<sup>2</sup>) de la surface d'oxyde d'aluminium réalisé par un cycle ALDO et recuit à 400°C.

On observe que suivant les conditions de tension, il est possible d'imager l'oxyde, caractérisé par des bandes de 3,7 nm de largeur (tension pointe-échantillon proche de -4V) ou imager le substrat d'argent au travers de la couche d'oxyde (tension pointe-échantillon de quelques millivolts). Ainsi nous avons changé les conditions de tension pendant l'acquisition, et on a pu observer une alternance d'images obtenues en condition de forte tension (a, c, e) puis obtenues en condition de faible tension (b, d, f). Les images sont présentées suivant un ordre chronologique.

La figure 35 est une résolution atomique obtenue dans les conditions de faible tension pointe-échantillon.



**Figure 34 :** Imagerie STM de la surface d'oxyde d'aluminium (a, c, e) ou du substrat d'argent au travers de l'oxyde (b, d, f) suivant les conditions de tension pointe échantillon



**Figure 35 :** Résolution atomique de la face (111) d'argent imagée au travers de l'oxyde d'aluminium tunnel. (a) image brute, (b) image traitée.

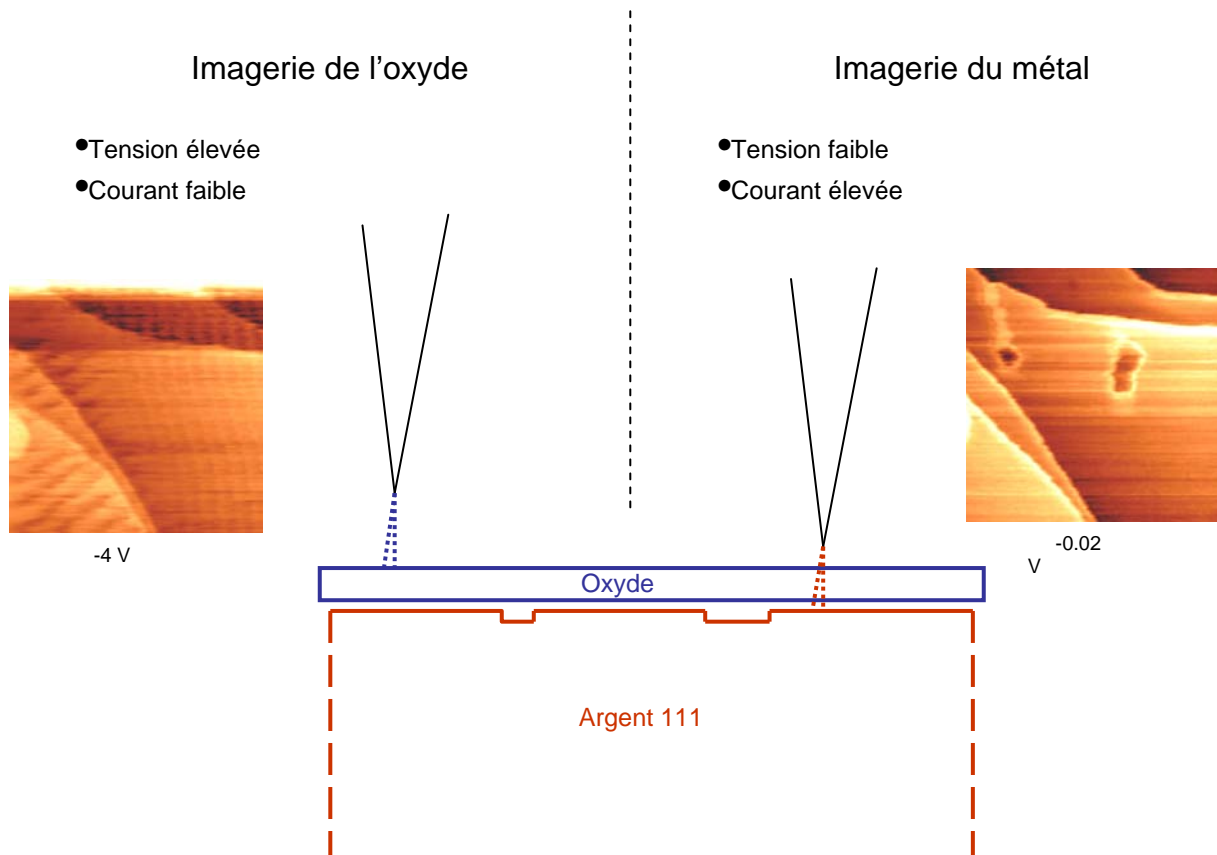
**Discussion et interprétation :**

Nous obtenons une très bonne résolution du substrat au travers de la couche d'oxyde de 8 Angstrom, jusqu'à la résolution atomique de cette surface d'argent orientée (111). Ces résultats attestent de l'homogénéité en épaisseur de la couche d'oxyde.

En effet une variation trop importante de l'épaisseur de l'oxyde implique de grosses variations du courant tunnel pendant le balayage rendant impossible par exemple une résolution atomique de l'argent qui nécessite une grande stabilité du courant tunnel. L'oxyde est sans doute très plat.

Les images très reproductibles, sur toute la surface, des bandes d'oxyde nous amènent à penser que l'oxyde est assez homogène en structure et présente une plus faible concentration de défauts que les films minces de type  $Al_2O_3$  préparés par d'autres méthodes. Cependant, il est nécessaire de confirmer cette hypothèse en mesurant le gap électronique de l'oxyde ALDO et en comparant cette valeur avec les gaps mesurés dans les couches minces d'oxyde  $Al_2O_3$  (la présence de défauts diminue la valeur du gap).

Rappelons que l'imagerie de la surface de l'oxyde se fait pour des tensions pointe échantillon assez élevés ( $\sim -4$  V) pour permettre aux électrons issus de la bande de valence de l'oxyde d'être collectés par la pointe métallique au niveau de fermi. Pour imager le métal, il est nécessaire de s'approcher au plus près de la surface en augmentant le courant de consigne du STM pour sonder les électrons proches du niveau de fermi (avec une tension faible) présents dans le substrat d'argent (figure 36).



**Figure 36 :** Imagerie du substrat d'argent au travers de l'oxyde d'aluminium ultra-mince suivant les conditions courant/tension du STM

Dans cette configuration, l'oxyde joue le rôle d'une barrière supplémentaire à franchir (avec celle du vide) pour les électrons provenant du métal [59].

Il semble que l'oxyde ainsi réalisé convienne très bien comme barrière tunnel pour des jonctions magnétiques.

On observe également sur les terrasses d'argent, une diffusion d'îlots de lacunes pendant l'expérience (images b, d, f).

La diffusion d'atomes d'argents en interactions avec l'oxyde n'est envisageable que pour des interactions Argent-oxyde très faibles (même si les interactions argent-oxyde sont suffisamment fortes pour créer la structure en bandes de l'oxyde).

Une étude théorique récente basée sur des calculs DFT (Density functional theory) de l'interaction entre des atomes d'argents et des surfaces d'alumines ont montrés que la nature des ces interactions varie fortement suivant que les atomes d'argents sont liés aux atomes d'aluminium ou aux atomes d'oxygène de l'oxyde [60]. En particulier dans le cas d'une interaction Argent-Aluminium entre le substrat et l'oxyde, les énergies de liaisons Ag-Al calculées sont faibles et la diffusion d'atomes d'argent est très probable pour de faibles énergies d'activation. Par contre une interaction Argent-Oxygène induirait une très forte énergie de liaison avec une très grande barrière de diffusion aux atomes d'argent.

La diffusion d'îlots de lacunes d'argent observée est donc en très bon accord avec l'empilement proposé à partir des atténuations Auger à savoir un empilement de type O/Al/Ag(111).



### III. Propriétés électroniques et mesure du gap

#### ETUDE EELS

La barrière tunnel d'oxyde ultra mince joue un rôle très important dans la jonction tunnel magnétique. En effet le courant tunnel est directement lié aux propriétés physiques de cette barrière tunnel. D'après la formule (2.1) (2.1.1 techniques d'analyse), le courant tunnel dépend de l'épaisseur de la barrière (distance à franchir par les électrons) mais également de la hauteur de la barrière (potentiel à franchir).

La hauteur de la barrière est une grandeur physique directement reliée au gap électronique de l'oxyde.

Il est donc nécessaire de déterminer ce gap pour évaluer la hauteur de la barrière et ainsi mieux contrôler l'effet tunnel dans cette jonction.

Nous avons effectué des mesures de perte d'énergie d'électrons (EELS) dans le but de déterminer le gap électrique de l'oxyde.

#### Résultats

La figure 37 présente les spectres EELS enregistrés aux différentes étapes de la préparation d'une épaisseur d'oxyde. Le spectre gris correspond aux mesures de pertes effectuées sur le substrat d'argent propre, le spectre vert est enregistré après dépôt de la monocouche atomique, et le rouge après oxydation de cette monocouche atomique à température ambiante.

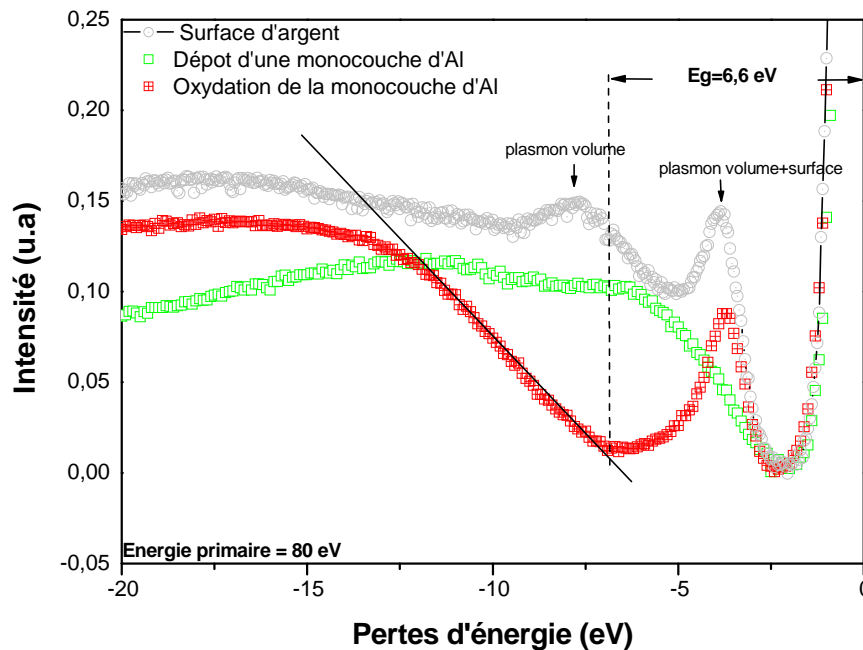
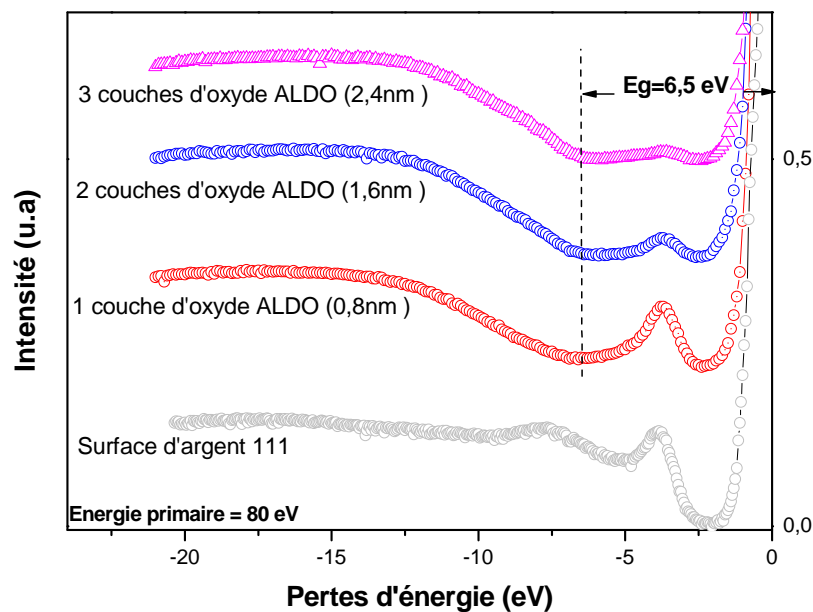


Figure 37 : Spectres EELS enregistrés sur l'argent propre, après dépôt d'une monocouche d'aluminium à température ambiante, et après l'oxydation cette couche à RT.

On observe sur le spectre gris (surface d'argent) la présence de deux pics qui correspondent à l'excitation d'un plasmon de volume à 7,6 eV et d'un pic à 3,7 eV dû à la double excitation d'un plasmon de volume et de surface. Ces deux plasmons sont connues pour le substrat d'argent [61].

Après le dépôt d'aluminium, les deux pics dus aux plasmons de l'argent ne sont plus observés. Après oxydation on enregistre l'ouverture d'un gap à une valeur de 6,6 eV avec la présence au milieu de ce gap d'un pic proche de 3,7 eV.

La figure 38 présente les spectres EELS enregistrés sur le substrat d'argent puis après réalisation de différentes épaisseurs d'oxydes par ALDO sur l'argent.



**Figure 38 :** Spectres EELS enregistrés sur l'argent propre, et pour différentes épaisseurs d'oxyde ALDO (de 0,8 à 2,4nm)

Le gap électronique mesuré pour différentes épaisseurs d'oxyde est constant et proche de 6,5 eV. Ce gap n'évolue pas avec l'épaisseur de l'oxyde, et ce jusqu'à au moins sept épaisseurs d'oxyde ( $\approx 5$ nm).

On note que le pic à 3,7 eV présent dans le gap de l'oxyde diminue avec l'épaisseur de l'oxyde. Pour des épaisseurs supérieures à 3 couches d'oxyde, ce pic n'est plus observé par EELS.

### Discussion et interprétations :

Le gap électrique d'un oxyde d'aluminium réalisé en couches minces présente souvent une valeur bien plus faible que le gap mesuré dans un volume d'oxyde d'aluminium [62]. Cette diminution s'explique par la présence significative de défauts dans les couches minces qui induisent des niveaux électroniques dans le gap [63] et diminuent donc celui-ci.

Par exemple le gap mesuré par XPS dans des couches minces d'alumine  $\gamma$  réalisées sur un substrat d'Al(111) est de 2,5 eV alors que la valeur du gap d'un échantillon volumique d'alumine  $\gamma$  est de 8,7 eV [64].

Ainsi la valeur du gap des couches d'oxyde réalisées par ALDO (6,5 eV) est effectivement plus faible que celle du gap d'alumine volumique (8,7 eV).

Il faut noter cependant que ce gap est supérieur aux gaps mesurés dans des couches minces d'oxyde, réalisées par des méthodes différentes de la méthode ALDO, sur un bon nombre de substrats.

En particulier, les gaps mesurés dans des couches minces de 0.7 nm, d'oxyde d'aluminium amorphe, de stœchiométrie  $Al_2O_3$ , réalisées sur CoAl (111) et  $Ni_3Al$ (100) sont de **3,2 eV** [65, 66,67]. Ces gaps sont mesurés avec la même technique EELS que nous utilisons.

Rappelons que la croissance et l'oxydation de notre monocouche d'Aluminium se fait à température ambiante. En effet les températures très importantes (entre 400K et 1100K) mises en jeu pour activer la diffusion de l'oxygène dans les autres méthodes peuvent former de nombreux défauts et réduire d'avantage le gap.

Il faut noter cependant que ce gap de 6.5eV est consistant avec le gap mesuré dans des couches minces cristallines d'aluminium oxydé sur un substrat de  $Ni_3Al$  (111) (le gap mesuré étant proche de 8 eV) [14].

Il est à noter que la valeur du gap à 6,5 eV est très proche de la valeur estimée par STS (environ 5 eV) sur une même couche d'oxyde.

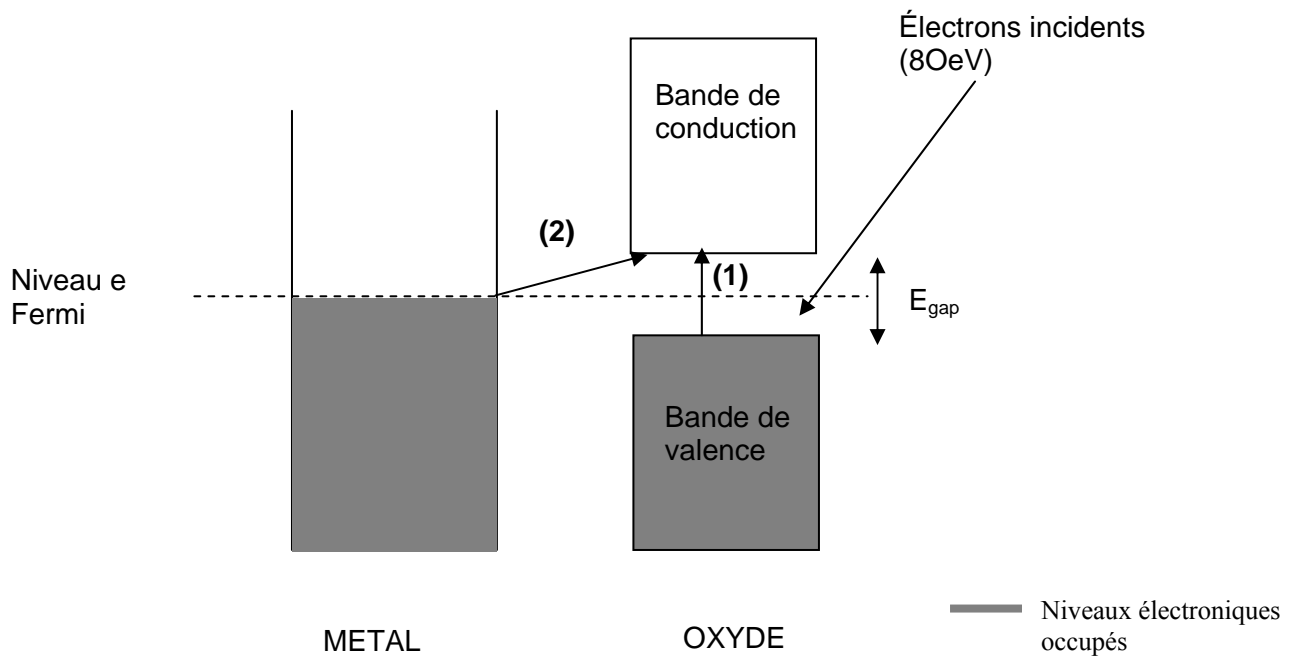
La présence d'un pic dans le gap à la valeur de 3,7 eV peut être envisagée de deux façons.

La première est de penser que ce pic est lié au plasmon de surface de l'argent. Il faut noter que ce pic, à la valeur du plasmon de surface de l'argent, disparaît après chaque dépôt d'aluminium et on le retrouve après chaque oxydation de l'aluminium jusqu'à une épaisseur limite (2,5 nm).

L'hypothèse, qui consiste à attribuer ce pic au plasmon de surface de l'argent, semble peu probable. Les constantes diélectriques du vide (=1) et de l'oxyde ( $\approx 1,3$  [68]) sont bien différentes et induisent obligatoirement un grand décalage dans l'énergie d'excitation du plasmon. Ainsi les plasmons créés à l'interface métal/air et à l'interface métal/oxyde ne peuvent pas apparaître à la même énergie.

La deuxième interprétation peut être envisagée comme un effet d'interface métal/oxyde. En effet le pic à 3,7 eV diminue avec l'épaisseur de l'oxyde. Une transition inter bande plus faible que le gap peut être envisagée (voir figure 39). Les électrons proches du niveau de Fermi dans le métal, peuvent être excités vers la bande de conduction de l'oxyde, induisant une transition inter bande qui correspond à la moitié du gap électronique soit une valeur proche de 3,7 eV.

L'atténuation de ce pic serait liée à l'épaisseur déposée et à la profondeur d'échappement des électrons d'énergie cinétique (80 eV). Cette atténuation varie exponentiellement avec l'épaisseur.



**Figure 39 :** Les électrons incidents lors des mesures EELS permettent (1) le saut d'électrons de la bande de valence de l'oxyde vers la bande de conduction (pour une énergie échangée  $E_{gap}$ ) ou alors (2) un saut entre le niveau de fermi du métal et la bande de conduction de l'oxyde (pour une énergie échangée  $E_{gap}/2$ )

## IV. Dépôt de Plomb sur l'oxyde ALDO

### ETUDE AES/STM

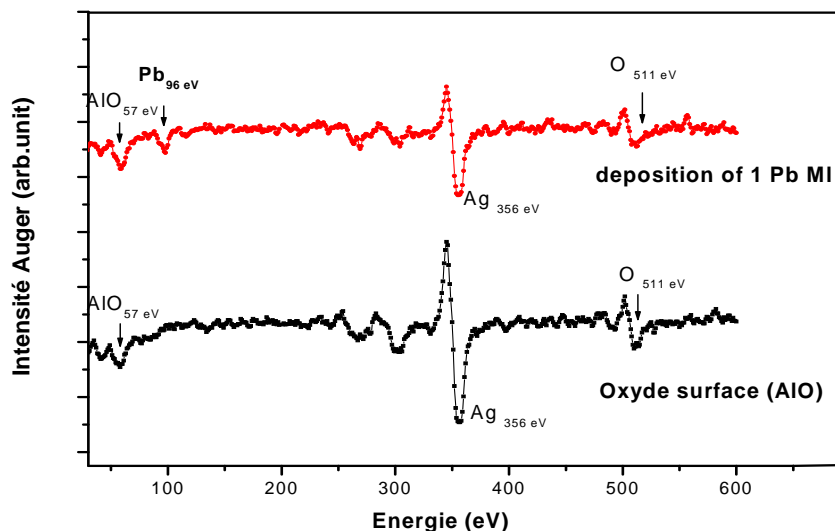
La couche d'oxyde ALDO doit permettre la transmission d'électrons par effet tunnel au travers de la jonction. Cependant, pour des fonctionnements en température, il est très important que l'oxyde soit aussi une barrière de diffusion aux atomes métalliques pour éviter tout transport de matière dans cette jonction.

Nous avons testé cette propriété de barrière de diffusion essentiellement dans le cas du cobalt (comme nous le verrons par la suite) mais nous avons également testé cette propriété de façon ponctuelle dans le cas du plomb. Les résultats sont présentés dans cette partie car, bien que inattendus, ils permettent une bonne vérification de nos hypothèses concernant l'origine du pic de perte à 3.7 eV.

Nous avons suivis par Auger, LEED, EELS et STM le dépôt à température ambiante d'une monocouche atomique de plomb sur une épaisseur d'oxyde de 8 Å réalisé par la procédure ALDO

### Résultats :

La figure 40 présente les spectres Auger enregistrés à température ambiante avant et après le dépôt d'une monocouche de Plomb sur une seule épaisseur d'oxyde ALDO.



**Figure 40 :** Spectres Auger enregistrés avant et après le dépôt d'une monocouche de Plomb sur une couche d'oxyde AlO.

Ces deux spectres ont été enregistrés dans les mêmes conditions ce qui permet de comparer les intensités des pics avant et après le dépôt de plomb.

Le spectre noir est caractéristique de la surface de l'oxyde réalisé par la méthode ALDO avec un pic d'aluminium oxydé (proche d'un oxyde de type AlO) à 57 eV et un pic d'oxygène à 511 eV. Le pic d'argent à 356 eV (transition MNN) est également détecté car l'épaisseur de l'oxyde est relativement faible (8 angströms).

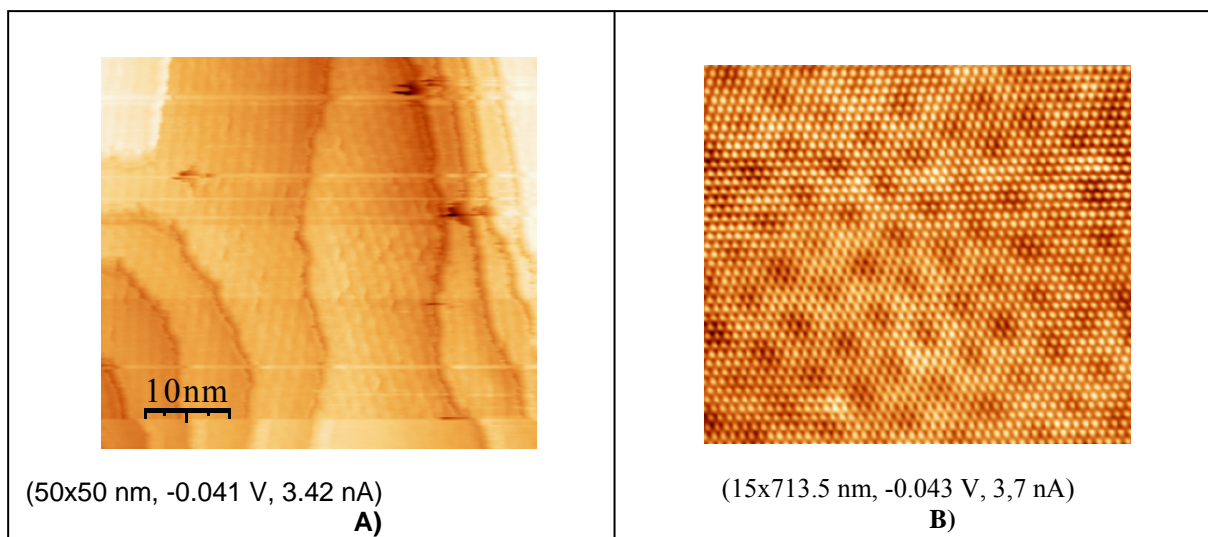
Le spectre enregistré après le dépôt d'une monocouche de plomb est présenté en rouge sur la figure 40. On observe l'apparition d'un pic à 95 eV, caractéristique de la transition Auger du plomb. On observe également une atténuation du signal d'Argent à 356 eV alors que les deux signaux caractéristiques de l'oxyde ALDO, l'aluminium oxydé à 57 eV et l'oxygène à 511 eV ne sont pas affectés.

Au regard des atténuations, il semblerait que le plomb ait diffusé très rapidement au travers de l'oxyde pour s'intercaler entre le substrat d'argent et la couche d'oxyde. Ceci apparaît surprenant puisque l'expérience est réalisée à température ambiante et que seulement quelques secondes séparent la fin du dépôt (5 minutes environs) de l'analyse de la surface par Auger

#### IV.1. Etude STM

##### Résultats :

La figure 41 présente les images STM enregistrées après le dépôt d'une monocouche de Plomb sur une épaisseur d'oxyde.



**Figure 41 :** A) Structure Moiré observée après dépôt d'une monocouche de Plomb sur 8 Å d'oxyde ALDO, B) résolution atomique du plan dense de plomb à l'interface métal / oxyde.

Ces images ont été enregistrées en conditions de faible tension, donc dans des conditions où il est possible d'imager la surface du métal au travers de l'oxyde. La figure 41 A) présente une surstructure Moiré couvrant des terrasses de plus de 15 nm de large. Cette surstructure liée au dépôt de plomb est résolue atomiquement sur la figure 41 B où on peut vérifier qu'il s'agit

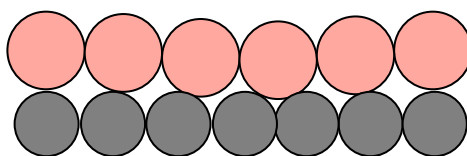
bien d'atomes de plomb formant un plan dense (111) avec une distance inter atomique de 0,35 nm.

Pour comprendre l'origine de cette structure, il faut se reporter au travail de thèse de Julie Dalmas [69] qui a étudié au sein du groupe, la croissance du plomb sur l'argent (111).

En effet cette structure Moiré est caractéristique de la monocouche de Pb déposée sur une surface d'Ag(111), ce qui signifie que ces images STM nous montrent une organisation du dépôt de plomb à la surface du substrat d'argent **sous** l'oxyde tunnel.

### Le système Pb/Ag(111)

Le système Pb/Ag (111) présente une forte tendance à la démixtion (large domaine de non miscibilité), un fort désaccord de maille et une énergie de surface bien plus faible pour le plomb que pour l'argent. L'étude de ce système a révélée de façon surprenante, la formation d'un alliage de surface ordonné de type  $Ag_2Pb$  pour un dépôt correspondant à un tiers de monocouche. Pour un dépôt de plomb plus important, proche de la monocouche atomique, un phénomène de désalliage est observé avec la formation d'un plan dense de plomb à la surface donnant naissance à la structure Moiré. Rappelons que cet effet Moiré est dû à un désaccord paramétrique de maille qui induit une variation de hauteur périodique donnant cet aspect particulier à la surface. En effet, 5 distances inter atomiques Pb-Pb correspondent parfaitement à 6 distances Ag-Ag ce qui induit cette ondulation qui forme dans le plan la structure Moiré.



**Figure 42** : Epitaxie parallèle du plan dense de Pb (111) sur Ag (111)

### Interprétation :

La structure observée par STM sous la couche d'oxyde est identique à la structure obtenue après le dépôt d'une monocouche de plomb sur l'argent (111) [70]. Les observations Auger confirment que le plomb a diffusé à travers les 8 angströms d'oxyde ALDO à température ambiante et dans un temps très court (quelques minutes) pour former un plan dense épitaxié sur l'argent (111). L'imagerie STM du plan dense de plomb (111) sous l'oxyde est possible car, rappelons le, l'oxyde ALDO peut devenir transparent aux électrons suivant les conditions de tension pointe échantillon (pour des tensions faibles).

La couche d'oxyde ALDO, est donc une très mauvaise barrière de diffusion pour le Plomb. Cependant nous ne connaissons pas les mécanismes responsables de cette diffusion surprenante à température ambiante. Comme nous le verrons par la suite nous avons étudié la diffusion d'autres éléments au travers de cette barrière tunnel (Cobalt et aluminium). Pour ces métaux, l'oxyde présente une bonne barrière de diffusion et l'effet décrit dans cette partie semble spécifique au dépôt de plomb. Il est à noter, qu'ici encore, ces résultats montrent que

les interactions argent-oxyde sont très faibles, car le plomb après diffusion au travers de l'oxyde peut s'ordonner à l'interface entre l'argent et l'oxyde.

Le caractère tunnel de l'oxyde n'est pas modifié avec la présence de plomb puisque il est possible d'imager en résolution atomique le plan dense de plomb sous les 8 angströms d'oxyde ALDO.

Le cliché LEED obtenu après le dépôt de plomb présente un fort fond continu très probablement lié au désordre de l'oxyde en surface.

Précisons pour finir que les images STM en condition de grande tension, montrent un oxyde amorphe et plat mais les bandes caractéristiques de l'oxyde ALDO ne sont plus observées.

## IV.2. Etude EELS

Nous avons enregistré un spectre EELS après le dépôt d'une monocouche de plomb sur les 8 angströms d'oxyde ALDO.

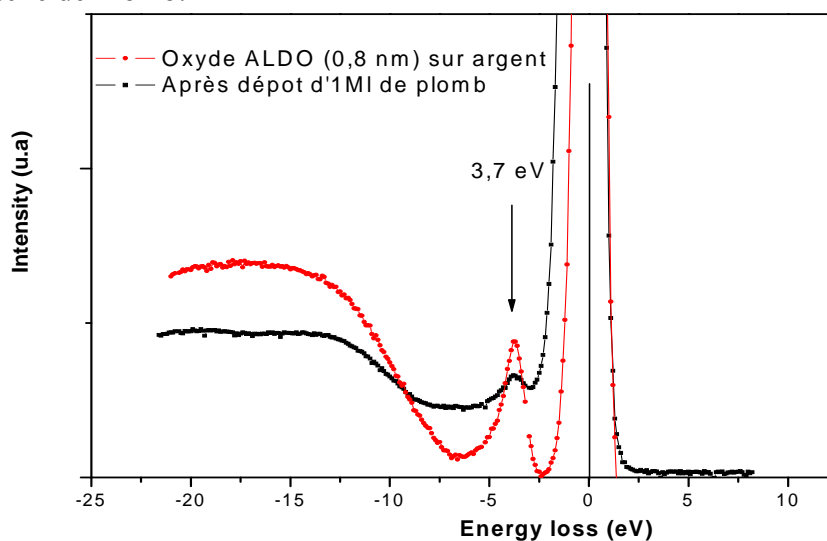
Nous avons ensuite caractérisé par EELS le système Plomb sur Argent (111) avec l'enregistrement d'un spectre, sur un échantillon d'argent 111, puis l'enregistrement d'un spectre après le dépôt d'une monocouche de plomb sur l'argent.

### Résultats

La figure 43 présente les spectres EELS enregistrés avant et après le dépôt d'une monocouche de plomb sur l'oxyde ALDO. L'énergie primaire est de 80 et 81 eV respectivement.

On constate un petit élargissement du pic élastique lié à la variation de l'énergie cinétique utilisé. On retrouve un spectre caractéristique d'une surface d'oxyde avec une valeur de gap proche de celle de l'oxyde ALDO sans la couche de plomb. Ce résultat est en accord avec les observations AES, LEED et STM, qui montrent que la monocouche de plomb se place à l'interface Argent-oxyde laissant l'oxyde ALDO en surface.

On note également la présence d'un pic à 3,7 eV, à la même valeur que celui observé sans la monocouche de Plomb.



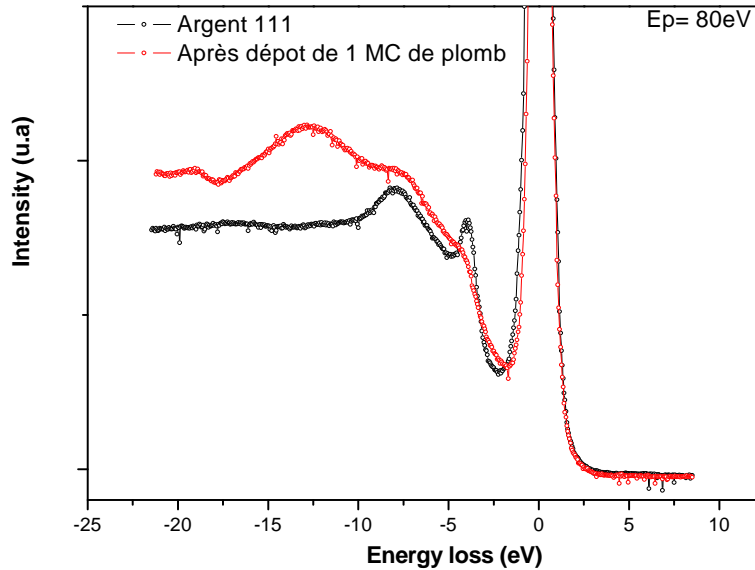
**Figure 43 :** Spectre EELS enregistré avant et après le dépôt d'une monocouche de plomb sur la surface d'un oxyde déposé sur Ag(111) par la méthode ALDO (0.8 nm d'épaisseur).



Ce pic à 3.7 eV, comme dans la discussion précédente, pourrait être dû soit à un plasmon de surface de l'Argent (car situé à la même énergie) soit, de façon plus probable, à une transition de type : niveau de fermi du métal bas de la bande de conduction de l'oxyde.

Pour vérifier à nouveau cette interprétation nous avons effectué des mesures de pertes avant et après le dépôt de plomb sur un substrat d'argent (111) propre. Pour que les spectres soient comparables nous avons utilisé une énergie primaire de 80 eV.

On observe sur le spectre noir correspondant à l'argent propre, les deux pics caractéristiques de l'excitation de plasmons. Après le dépôt d'une monocouche de plomb (spectre rouge), on observe que ces deux pics sont fortement atténués.



**Figure 44 :** Spectres EELS enregistrés avant (noir) et après (rouge) le dépôt d'une monocouche de plomb sur un substrat d'argent (111) propre.

### Interprétation :

Ces résultats apportent donc un argument supplémentaire dans la discussion sur l'origine de ce pic à 3,7 eV en présence d'un oxyde en surface.

En effet il est clairement montré ici (figure 44) que le plasmon de surface de l'argent (également à 3,7 eV) est complètement atténué par le dépôt d'une MC de plomb.

Ainsi dans la configuration AlO/Pb/Ag(111) le pic à 3,7 eV ne peut pas être lié à l'excitation d'un plasmon de l'argent.

De façon indirecte ces résultats confirment donc notre interprétation que ce pic n'est pas lié à un plasmon d'interface (entre le métal et l'oxyde) mais plus probablement à une transition inter bande entre le niveau de fermi du métal (l'argent ou le plomb) et la bande de valence de l'oxyde.

## V. Conclusion du chapitre II

Cette étude a permis l'élaboration d'une méthode originale de croissance d'oxyde qui consiste à le faire croître couche atomique par couche atomique. En effet les résultats AES ont permis d'optimiser la calibration du dépôt de la monocouche d'aluminium, et de contrôler précisément chaque étape de la méthode.

On a pu vérifier que cette méthode, et particulièrement le processus de chimisorption d'oxygène à la surface de l'aluminium (favorisé par une oxydation à température ambiante), permet la fabrication d'un oxyde artificiel qui présente une large stabilité thermique jusqu'à 500°C [71]. Le caractère original de cet oxyde est confirmé par les différentes techniques d'investigation. Les analyses AES ont montré que la signature spectroscopique et la composition de notre oxyde (proche d'AlO) sont différentes des couches minces d'alumine largement étudiées. Les mesures de pertes EELS associées aux mesures STS ont permis de mesurer un gap très supérieur aux gaps mesurés dans les films d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur CoAl(100) ou Ni<sub>3</sub>Al(100)[11-12] et en très bon accord avec les gaps mesurés dans les couches d'alumines de meilleur qualité (cristallines, homogènes) formées sur Ni<sub>3</sub>Al(111) ou encore NiAl(100)[14-15]. L'étude STM nous a permis de vérifier l'homogénéité en épaisseur de cet oxyde avec en particulier la première monocouche d'oxyde qui mouille parfaitement le substrat d'argent.

Les mesures STM ont montré que suivant les conditions d'imagerie, cet oxyde pouvait être transparent aux électrons, leur autorisant un passage par effet tunnel de grande qualité, avec notamment l'imagerie en résolution atomique du substrat d'argent, ou d'une couche de plomb, au travers d'une épaisseur de 0,8 nm d'oxyde.

Des résultats surprenants tels que la diffusion de lacunes d'argent à l'interface argent-oxyde, ou encore l'auto organisation d'un plan dense de plomb entre l'argent et l'oxyde ont mis en évidence des interactions argent-oxyde très faibles et permettent d'ajouter quelques résultats expérimentaux aux prédictions théoriques publiées par Meyer et al [60] en 2007.

# **CHAPITRE III : Etude de l'oxyde d'aluminium réalisé par ALDO sur un substrat de silicium hydrogéné orienté (100)**

## I. Elaboration de l'oxyde

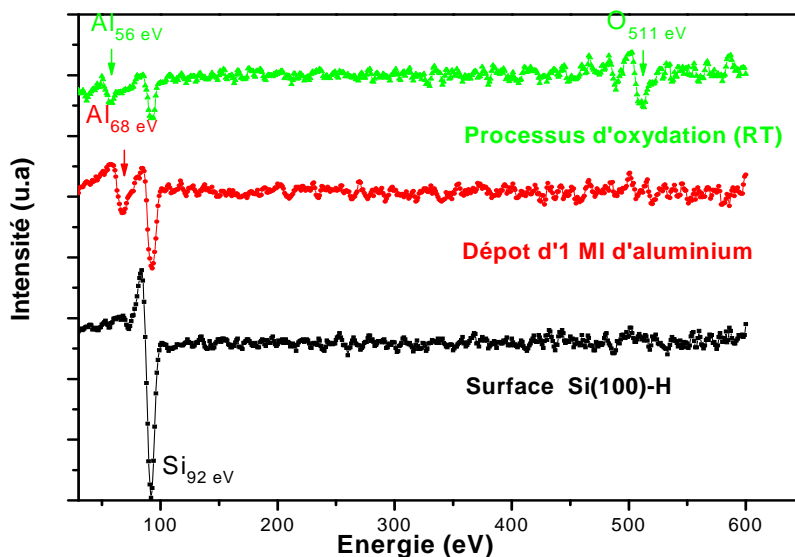
### ETUDE AES

Après un traitement chimique qui consiste à passiver la surface de silicium orientée 100 par hydrogénation (*cf chapitre I*), l'échantillon est introduit sous ultra-vide. Nous avons enregistré les spectres Auger à chaque étape de la formation de l'oxyde. Les 3 étapes sont, rappelons le, le dépôt d'une monocouche atomique d'aluminium (à température ambiante), l'oxydation de cette monocouche ou chimisorption d'oxygène sur cette couche (à température ambiante) puis un recuit à 500°C sous ultra vide.

#### I.1. Suivi AES de la formation de l'oxyde

##### Résultats :

La figure 45 présente les spectres Auger enregistrés, sur le substrat de silicium hydrogéné, après dépôt de la monocouche d'aluminium, et après son oxydation. Ces deux spectres ont été enregistrés dans les mêmes conditions ce qui permet de comparer les intensités des pics.



**Figure 45 :** Spectres Auger enregistrés aux différentes étapes de la croissance d'une couche d'oxyde sur Si(100)-H

Le spectre enregistré sur l'échantillon de silicium hydrogéné, montre que la surface est propre, aucun contaminant n'est détecté par Auger. Seul le pic caractéristique de la transition LMM du silicium est observé. Le spectre enregistré après le dépôt de la monocouche d'aluminium, met en évidence l'apparition du pic caractéristique de la transition KLL à 68 eV de l'aluminium. Le signal du silicium à 92 eV est atténué de 52 % après le dépôt d'aluminium. On note que le dépôt n'induit aucune contamination de la surface observable

par Auger. La chimisorption d'oxygène sur la surface, fait apparaître un pic d'oxygène à 511eV (transition KLL). On note que le pic d'aluminium à 68 eV est décalé après cette oxydation vers une valeur à 56 eV. Le pic de silicium est encore atténué de 32% après l'oxydation.

Cette étude Auger montre qu'aucun contaminant (observable par AES) ne vient polluer la surface durant la préparation de l'oxyde. La signature spectroscopique de l'oxyde (56eV) est bien différente de l'alumine de type  $Al_2O_3$  (54eV).

Le substrat de silicium n'est pas oxydé au cours de cette préparation (aucun décalage du pic à 92eV n'est observé). L'oxygène déposé ne semble donc pas diffusé vers l'interface à la température ambiante.

Ceci est en accord avec les atténuations Auger qui, comme sur l'argent, indique un empilement Al/O sur le substrat, dans ce cas il semble être du type Si/Si/Si/Al/O.

A partir de l'atténuation total du signal de silicium hydrogéné (84%), on peut déterminer, en suivant la loi d'atténuation (I 2), l'épaisseur qui correspond à un cycle ALDO. On estime cette valeur à  $0,7 \pm 0,2$  nm, en très bon accord avec l'estimation faite sur le substrat d'argent.

Cette couche d'oxyde est stable jusqu'à 500°C. Aucune variation d'intensité des pics d'aluminium, d'oxygène ou de silicium n'est observée au cours du recuit.

## I.2. Composition de l'oxyde

La spectroscopie d'électrons Auger permet dans certains cas de déterminer les concentrations relatives d'éléments constituant un alliage homogène.

Nous avons utilisé cet aspect quantitatif de l'analyse Auger pour déterminer la composition chimique de notre oxyde pour une épaisseur d'oxyde, supposée homogène, réalisée par la méthode ALDO.

### Résultats :

La figure 46 présente un spectre Auger enregistré sur une épaisseur d'oxyde qui correspond à 3 cycles ALDO ( $\approx 2$  nm).

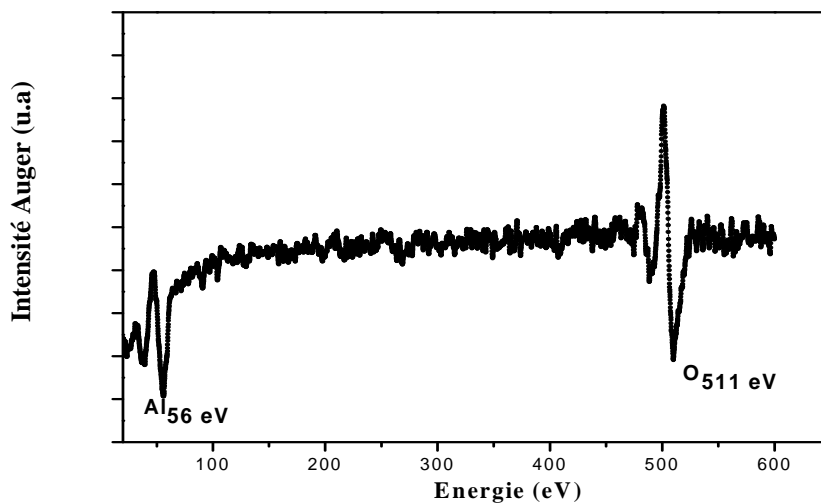


Figure 46 : Spectre Auger enregistré après la formation de trois couches d'oxyde ALDO

Pour ce dépôt de trois couches, on observe que le signal du silicium à 92 eV n'est plus observé. Cela montre le caractère homogène de l'épaisseur d'oxyde, car dans le cas d'une croissance en îlots, le signal de silicium serait toujours détecté.

En supposant donc que les atomes d'aluminium et d'oxygènes sont repartis de façon aléatoires dans l'oxyde et qu'il n'y a pas de variations de composition à la surface nous pouvons évaluer la concentration relative des deux éléments en présence : l'aluminium et l'oxygène. On peut ainsi évaluer la composition de l'oxyde.

En utilisant les facteurs de sensibilités  $S_{Al} = 0.25$  and  $S_O = 0.5$  pour l'aluminium et l'oxygène [72].

Les fractions atomiques  $C_x$  pour ces éléments sont calculées par la relation :

$$C_x = \frac{I_x}{S_x} \left( \sum_i \frac{I_i}{S_i} \right)^{-1}$$

Où  $I_i$  est l'intensité du signal pic à pic pour l'élément  $i$ .

A partir des intensités mesurées sur la figure 46, nous obtenons une composition chimique très proche de **AlO** (51% Al, 49% O)

Pour conclure, la méthode ALDO permet une croissance contrôlée de l'oxyde (oxydation complète de l'aluminium sans oxyder le silicium). L'oxyde obtenu semble artificiel (signature spectroscopique originale, composition proche de AlO) et présente une grande stabilité jusqu'à 700°C sur un substrat de Silicium 100 hydrogéné.

## II. Morphologie et Homogénéité de l'oxyde réalisé sur Si(100)-H

### ETUDE PAR AFM/TEM

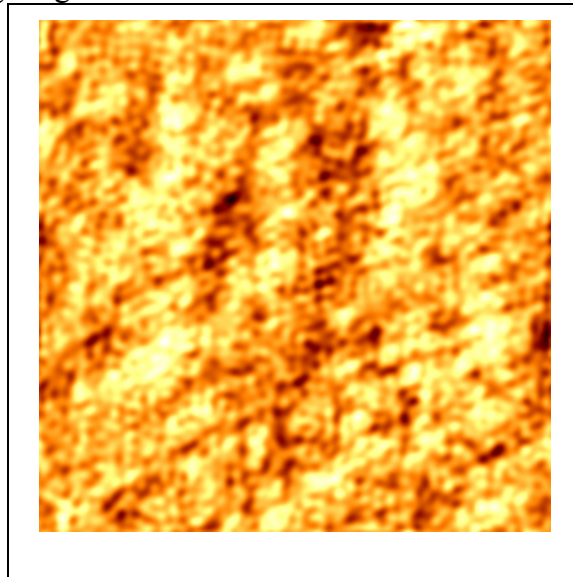
Nous avons vu que la couche d'oxyde employée dans la jonction tunnel magnétique, doit être parfaitement homogène en épaisseur pour le bon fonctionnement de la mémoire MRAM. Les mesures de microscopie à force atomique (AFM) réalisées au laboratoire et les mesures de microscopie électronique en transmission réalisées à Oxford dans le cadre d'une collaboration, sont présentées dans cette partie qui s'intéresse à l'homogénéité de la couche d'oxyde et à l'étude de l'interface Oxyde-Silicium.

#### II.1. Rugosité de surface mesurée par AFM

Après hydrogénation de la surface de silicium, l'échantillon est analysé ex-situ par AFM en mode non contact pour déterminer la rugosité de surface

- **Etat de surface du substrat de Silicium hydrogéné**

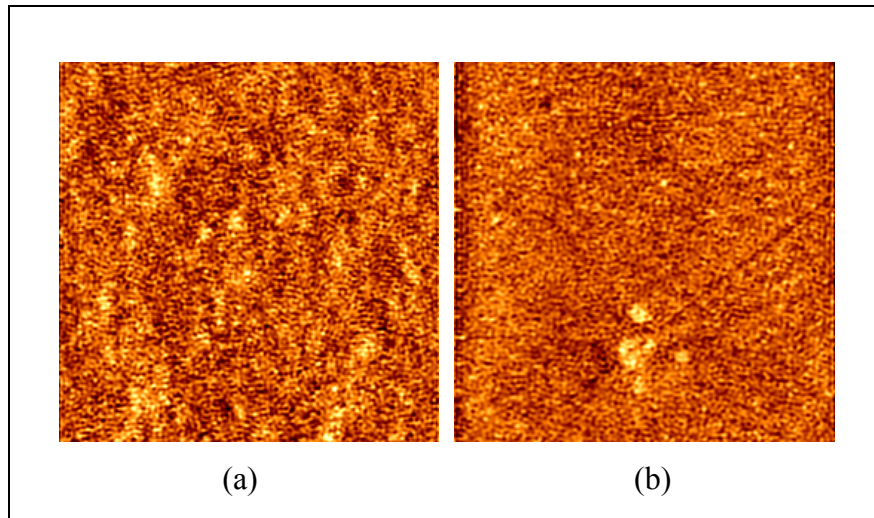
La figure 47 présente une image AFM de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ . La valeur de l'écart type moyen (Root-Mean-Square,  $\text{RMS}=0.45 \text{ nm}$ ) est petite ce qui est une signature d'une faible rugosité de surface du silicium hydrogéné.



**Figure 47** : image AFM ( $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ ) enregistrée en mode non contact sur un substrat de Si(001)-H ( $\text{RMS}=0.45 \text{ nm}$ ).

- **Etat de surface de l'oxyde réalisé par ALDO**

Les figures (48a-48b) présentent les deux images AFM obtenues après dépôt par ALDO d'une couche et de trois couches d'oxyde respectivement sur le silicium hydrogéné. Les valeurs de RMS sont très voisines ce qui indique que l'état des deux surfaces n'est pas très différents.



**Figure 48** : Images AFM enregistrées en mode non contact ( $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ) : (a) après réalisation d'une couche d'oxyde (RMS= 0.42nm), (b) après réalisation de trois couches d'oxyde AlO (RMS= 0.61nm).

La croissance de l'oxyde par cette méthode n'augmente pas ou très peu la rugosité de surface. On a même observé qu'après un dépôt de cinq couches d'oxyde (5 cycles ALDO) la rugosité n'excède pas 0,7 nm. Ceci confirme une croissance quasiment bidimensionnelle de l'oxyde avec une épaisseur homogène.

## II.2. Etude réalisée par TEM

Les échantillons réalisés in-situ par dépôts de trois couches d'oxyde (3 cycles ALDO) sur le Silicium (001)-H suivi d'un dépôt de 50 nm de Cobalt (épitaxie par jet moléculaire (MBE)) ont été analysés par TEM (microscopie électronique en transmission).

Le choix du Cobalt est bien entendu motivé par le fait que le Cobalt est un ferromagnétique largement utilisé dans les jonctions Tunnels. Une partie de ce manuscrit s'attache d'ailleurs à l'étude de la diffusion du Cobalt dans ce type d'empilement. Dans cette partie cependant seule l'interface silicium oxyde nous intéresse.

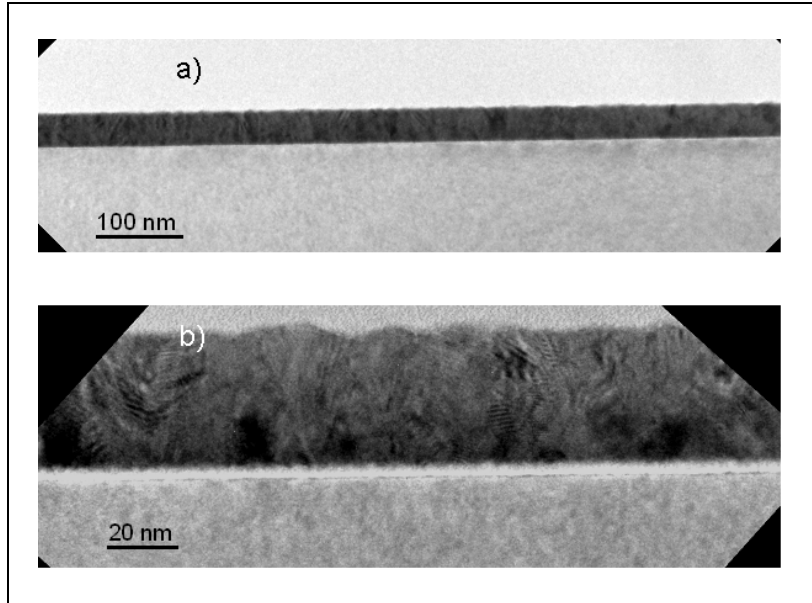
### Résultats et interprétation

Les échantillons préparés par amincissement mécanique et polissage ont été analysés par microscopie électronique en transmission à haute résolution (MET-HR)



La Figure 49 montre une image de l'empilement Co/AIO/Si où le Silicium est orienté suivant l'axe Si <011>.

A cette grandeur la couche d'oxyde apparaît très homogène en épaisseur avec une interface silicium oxyde bien marquée.

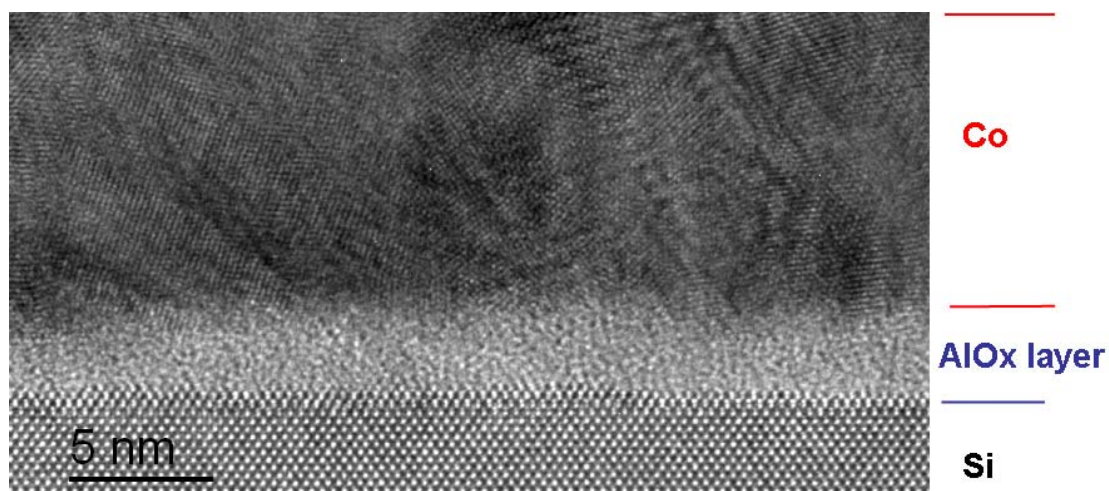


**Figure 49 :** Image TEM de l'empilement Co / AIO / Si à différentes échelles. Le substrat de silicium a été orienté suivant l'axe [110]

L'image HR-TEM (Figure 50) met en évidence la structure atomique du substrat (on voit les colonnes atomiques du silicium). La couche d'oxyde (3cycles ALDO) apparaît amorphe à cette échelle et ce « désordre » est confirmé par la diffraction d'électrons lents.

Cependant l'oxyde est homogène en épaisseur et les défauts du type « pinholes » ne sont pas observés.

L'interface Silicium-oxyde est atomiquement abrupte à cette échelle d'observation avec une rugosité très faible de 0.4 nm.



**Figure 50 :** Image transverse de l'empilement Co / AIO / Si par TEM.

Il convient de préciser que les images HR-TEM sont à interpréter prudemment car elles donnent des informations très locales de l'échantillon.

De plus ces images correspondent à des projections en 2D de l'échantillon. Le calcul de la rugosité est donc à considérer avec réserve.

Nous avons montré ici que l'oxyde est amorphe, homogène en épaisseur avec une interface abrupte à l'échelle atomique. De plus, il est intéressant de remarquer que l'épaisseur de l'oxyde évaluée à partir de la figure 50 est proche de 2 nm, ce qui est en très bon accord avec l'épaisseur calculée à partir des atténuations Auger ( $3 \times 0.7 \text{ nm} = 2.1 \text{ nm}$ ).

### III. Propriétés électroniques

#### ETUDE PAR EELS/PES

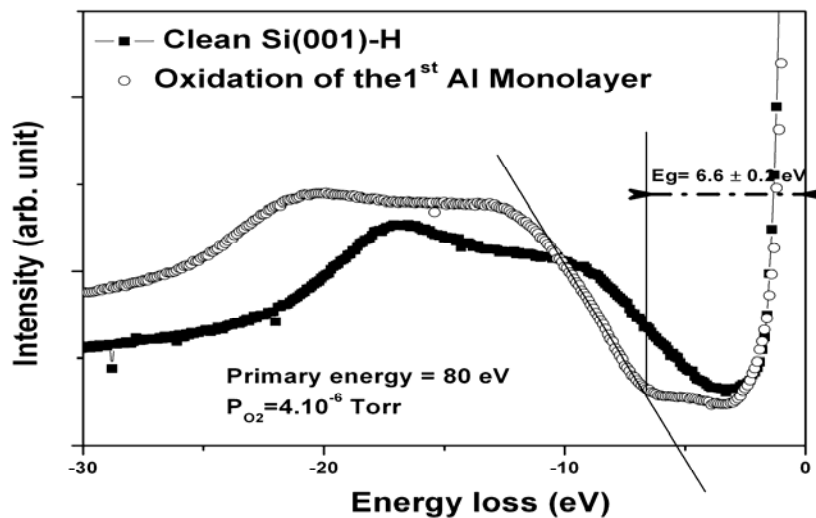
Nous avons utilisé la spectroscopie de pertes d'énergie (EELS) et la spectroscopie de photo émission (PES) en rayonnement synchrotron afin de mesurer la largeur de la bande interdite de l'oxyde.

#### III.1. Résultats EELS

Nous avons vu précédemment, que le gap électrique d'un oxyde réalisé en couches minces est bien plus faible que le gap estimé dans un volume d'oxyde. Ceci s'explique par la formation de défauts dans les couches minces d'oxyde qui induisent des niveaux dans le gap et en diminuent donc la valeur. Le gap de l'oxyde ALDO estimé sur le substrat de silicium est de 6,6 eV [18]. Cette valeur intermédiaire, est plus faible que dans l'oxyde volumique.

Nous avons tout d'abord, comme dans le chapitre précédent, effectué des mesures de pertes d'énergie EELS pour estimer la valeur du gap de l'oxyde réalisé sur le substrat de silicium et ainsi et comparer avec la valeur estimée sur le substrat d'argent 111.

La figure 51 présente ces mesures EELS enregistrées sur le substrat de silicium hydrogéné, puis après la formation d'une épaisseur d'oxyde par ALDO.



**Figure 51 :** Spectres de pertes d'énergie enregistrées sur le Si(001)-H et après croissance d'une épaisseur d'oxyde d'aluminium

Le gap de l'oxyde mesuré par la méthode décrite dans la référence [73] est proche de  $6.6 \pm 0.2$  eV. Cette valeur est identique à la valeur du gap estimé sur le substrat d'argent 111 (Chapitre II). On observe sur le spectre correspondant aux pertes EELS enregistrées sur le substrat, un petit gap proche de 1 eV qui correspond au gap du silicium [74]. On note qu'aucun pic dans le gap n'est observé.

La figure 52 présente les spectres EELS enregistrés pour différentes épaisseurs d'oxyde. L'épaisseur d'oxyde variant ici de 0,7 à 2,1 nm.

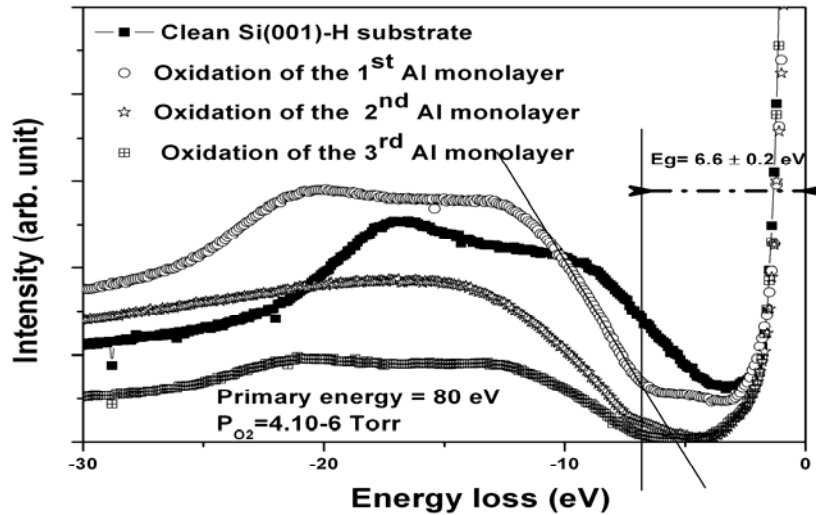


Figure 52 : Spectres EELS enregistrés pour différentes épaisseurs d'oxyde

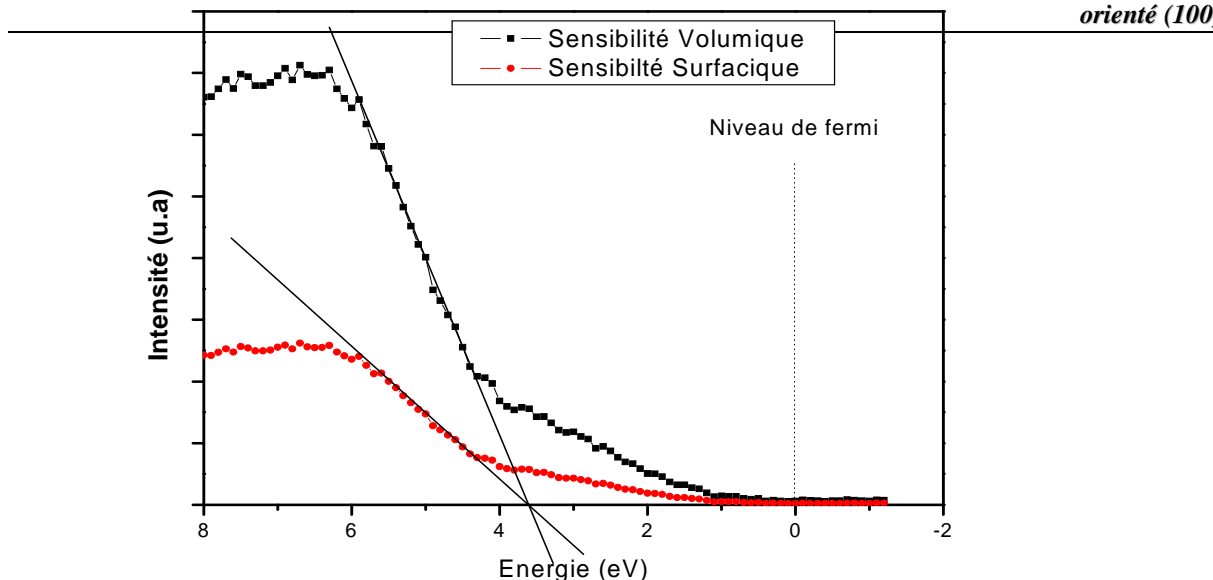
Le gap ne varie pas avec l'épaisseur de l'oxyde.  
Le gap mesuré ici est en parfait accord avec celui mesuré sur le substrat d'argent.

Il convient de confirmer cette valeur de gap avec une autre technique de spectroscopie, aussi nous avons utilisé la photoémission en rayonnement synchrotron.

### III.2. Résultats PES

La figure 53 présente les bandes de valence enregistrées par PES sur deux couches d'oxyde ALDO réalisé sur un substrat de Si (100)-H.

Le spectre noir a été enregistré dans des conditions de sensibilités volumiques, c'est à dire que le détecteur est placé perpendiculaire à l'échantillon. Le spectre rouge est enregistré dans une configuration où le détecteur présente un angle de  $75^\circ$  avec l'axe normale à l'échantillon, ce qui permet d'être plus sensible à la surface.



**Figure 53** : Bandes de valence enregistrées sur deux couches d'oxydes réalisés par ALDO sur Si(100)-H

Ces mesures réalisées à Trieste en Italie, sont effectuées pour une énergie de photons incidents égale à 134 eV.

Le niveau de fermi est mesuré sur un morceau de tantale fixé près de l'échantillon, ce qui nous permet de fixer ce niveau comme référence.

On peut noter sur ces deux spectres que le bord de la bande de valence est distant de 3,5 eV du niveau de fermi. On observe toutefois la présence de niveaux d'énergies entre 1 eV et 3,5 eV, mais ces niveaux sont certainement induits par les électrons provenant du silicium. En effet, on voit bien que cette contribution diminue lorsque l'on sonde d'avantage la surface.

En assumant le fait que le niveau de fermi se situe au milieu du gap, dans notre oxyde, le gap peut être évalué à  $3,5 \times 2$  soit 7 eV.

Bien que cette valeur soit en parfait accord avec les résultats EELS, il faut être vigilant, car on suppose ici que le niveau de Fermi est au milieu du gap.

Pour conclure, le gap de l'oxyde évalué par deux techniques différentes, semble être proche de 7 eV et ne varie pas avec l'épaisseur de l'oxyde. Ces résultats viennent confirmer les résultats (EELS et STS) obtenus sur le substrat d'Argent orienté (111).

Comme attendu, la valeur est plus faible que celle du gap d'alumine mesurée dans le volume. Cependant cette valeur est bien différente des valeurs mesurées dans des films d'oxyde d'aluminium ultraminces d'épaisseurs comparables mais réalisés par des oxydations en température.

## IV. Oxyde ALDO comme barrière de diffusion au Cobalt

### ETUDE PAR SNMS/TEM

La stabilité thermique et la diffusion du métal dans les jonctions tunnels magnétiques du type métal ferromagnétique/isolant/Semi-conducteur présente un fort intérêt [75, 76]. Il semble clair que la diffusion du métal ferromagnétique au travers de la couche isolante d'oxyde affecterait l'injection de spins polarisés et aurait pour conséquence une détérioration irréversible de la mémoire [77,78].

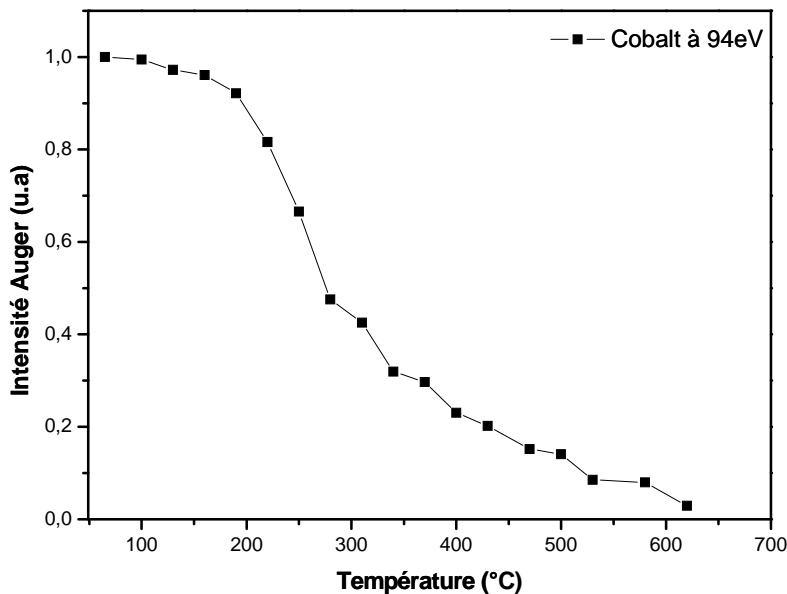
Dans cette partie nous allons étudier le comportement de l'oxyde réalisé par ALDO comme barrière de diffusion au Cobalt.

Pour réaliser cette étude nous avons confronté les résultats issus de trois analyses complémentaires, analyses AES (Auger Electron Spectroscopy), SNMS (Scanning Neutral Mass Spectroscopy) et TEM (Transmission Electronic Microscopy).

### IV.1. Résultats AES

Nous avons réalisé in-situ une épaisseur d'oxyde par ALDO, suivit par le dépôt d'une monocouche atomique de Cobalt.

Nous avons suivit par AES, l'évolution du signal de Cobalt à 94 eV pendant une montée en température depuis la température ambiante jusqu'à 650°C (figure 54). L'augmentation de la température est maintenue constante à 10°C/min.



**Figure 54** : Dissolution d'une monocouche atomique de Cobalt dans 0,8 nm d'oxyde ALDO suivie par AES

Conclusions :

La diffusion du Cobalt débute aux alentours de 200°C, ce qui est en très bon accord avec les températures de diffusion du cobalt dans des oxydes minces de type  $Al_2O_3$  [79]. On note qu'au-delà de 650° C, la présence de Cobalt n'est plus décelable en surface.

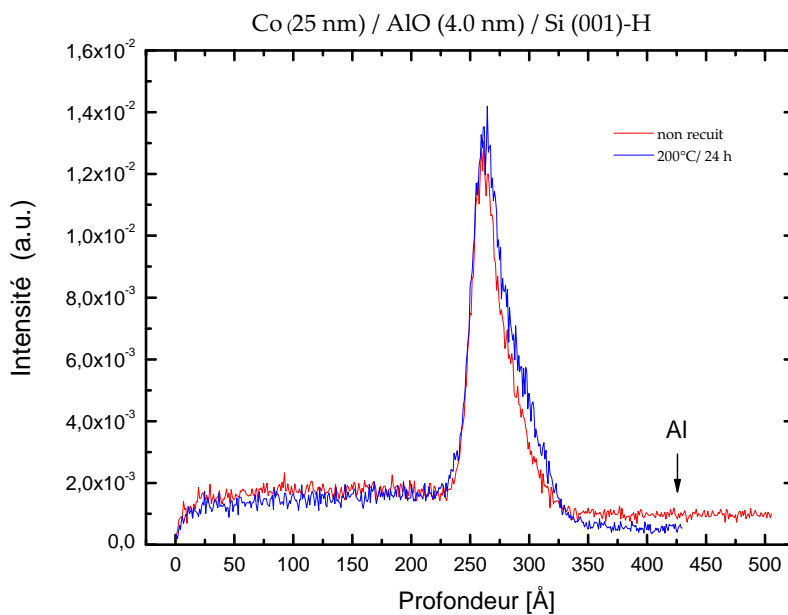
## IV.2. Résultats SNMS

Rappelons ici que cette technique consiste en une analyse chimique (grâce à un spectromètre de masse) des atomes arrachés à la surface par décapage. Contrairement à la technique SIMS très utilisée, le décapage n'est pas réalisé par un bombardement par faisceau d'ions, mais plutôt grâce à l'action d'un plasma d'argon. Le taux de décapage est de (0.9-1.4 Å/s). Il est donc possible de connaître la nature chimique des atomes en fonction de la profondeur de l'échantillon avec une bonne résolution.

Les échantillons analysés ci-après respectent un empilement Si(100)-H // AlO (5 cycles ALDO) // Co (25nm).

Ces échantillons sont recuits sous vide ( $10^{-6}$  Torr) pendant 24 heures à différentes températures dans un tube à quartz et sont ensuite analysés par SNMS.

La figure 55 présente l'évolution du signal d'aluminium en fonction de l'épaisseur pour deux échantillons, respectivement non recuit (rouge), et recuit à 200°C (bleu) pendant 24 heures.

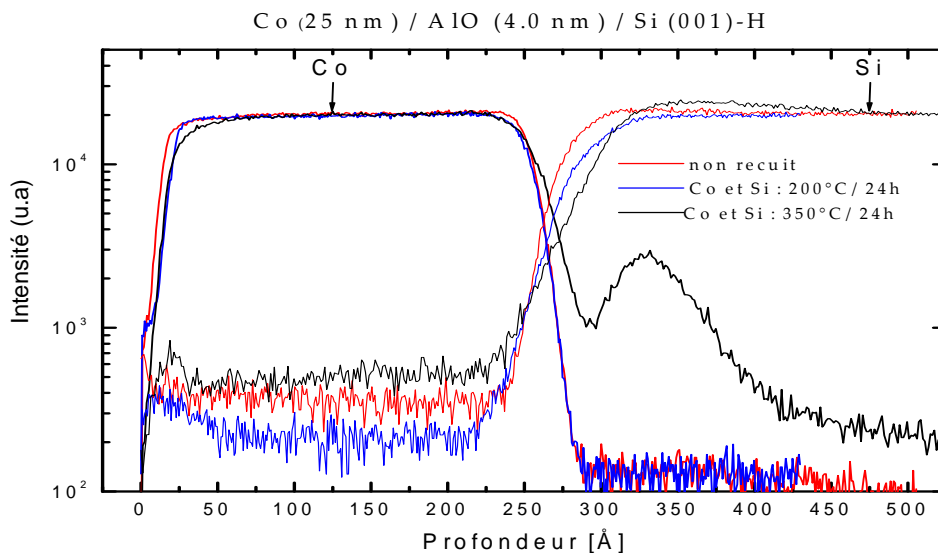


**Figure 55 :** Spectres SNMS qui présente l'évolution du signal d'aluminium en fonction de l'épaisseur pour deux échantillons, respectivement non recuit (rouge), et recuit à 200°C(bleu) pendant 24 heures.

Le spectre rouge (non recuit) nous permet de valider l'épaisseur de notre oxyde, car en effet la largeur à mi-hauteur du pic d'aluminium correspond à 3,7 nm, ce qui est en très bon accord avec l'épaisseur de la barrière d'oxyde attendue (5 cycles donc  $5 \times 0,7$  soit 3,5 nm). Ces résultats indiquent que la barrière d'oxyde n'est pas altérée pour des températures inférieures ou égales à 200 °C.

La figure 56 présente l'évolution des signaux de cobalt et de silicium en fonction de l'épaisseur. On distingue nettement les deux parties séparées par la couche d'oxyde (entre 250 et 300 angströms de profondeur), à droite le substrat de silicium, à gauche le dépôt de cobalt.

Pour l'échantillon n'ayant pas subi de recuit (en rouge), et pour l'échantillon recuit à 200°C (en bleu), aucune diffusion de cobalt ou de silicium au travers de la barrière d'oxyde n'est observée.



**Figure 56 :** Spectres SNMS du Cobalt et du Silicium pour des échantillons non recuit, recuits à 200°C et 350°C pendant 24h. L'empilement des échantillons est: Co (25 nm) / AlO (4.0 nm) / Si

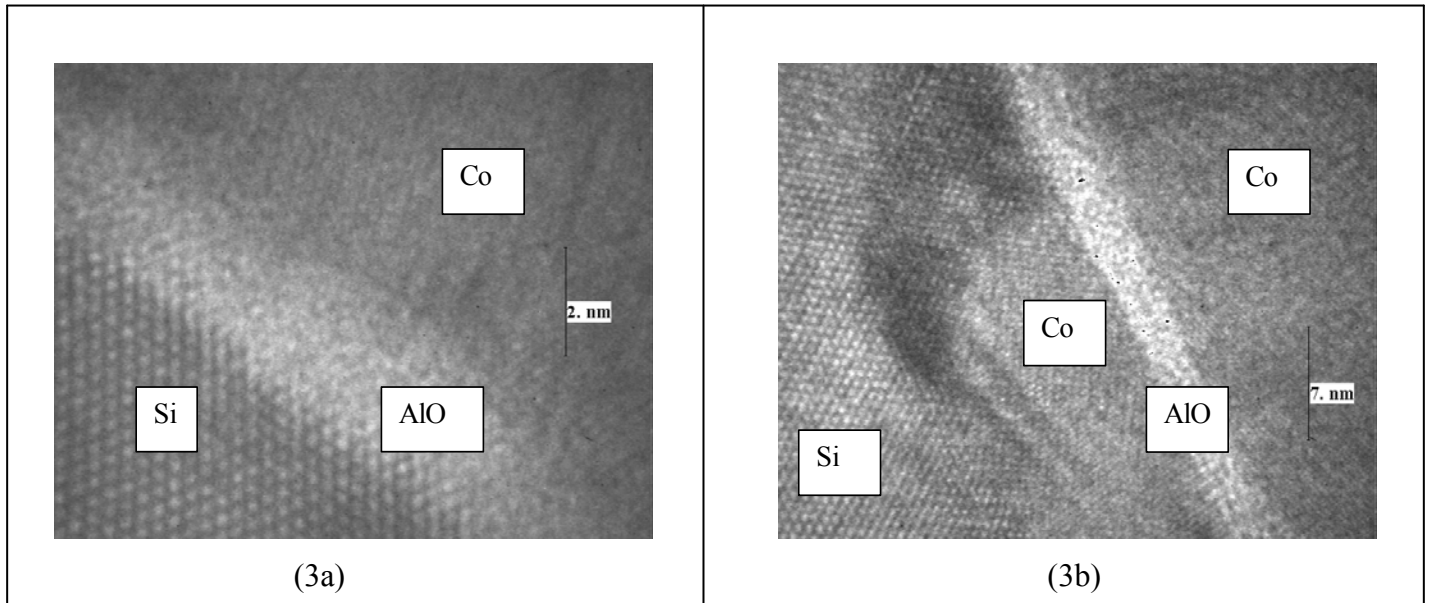
Pour des températures supérieures (350°C), la présence d'un pic de Cobalt dans le silicium, met clairement en évidence une diffusion du cobalt vers le substrat de silicium.

On peut conclure ici que pour des températures supérieures à 200°C, le cobalt diffuse au travers de l'oxyde, dans le substrat de silicium. Notons qu'aucune diffusion du silicium vers le cobalt n'est observée.



### IV.3. Résultats TEM

La figure 57 présente des résultats TEM obtenus pour des échantillon respectant l'empilement Si-H/AIO (4nm)/ Co (25nm). Les échantillons ont été recuits respectivement à 200 °C (3a) et à 340 °C (3b) durant 24 heures.



**Figure 57 :** Images TEM enregistrées en champ clair, pour des échantillons respectant l'empilement Si-H/AIO (4nm)/ Co respectivement recuits à 200°C (3a) et 350°C (3b) pendant 24h

On confirme sur ces images que l'interface AlO/ Si est abrupt avec une très faible rugosité.

Pour des températures de recuit inférieures ou égale à 200°C, aucune diffusion de cobalt n'est observé avec cette technique. Cependant pour une température de recuit proche de 350 °C, le Cobalt diffuse au travers de la barrière d'oxyde avec notamment la présence d'un domaine dans le silicium qui présente un paramètre de maille très proche du Cobalt.

Des résultats SNMS complémentaires, montrent qu'il y a diffusion d'aluminium vers le cobalt pour des températures proche de 400°C. Cette diffusion illustre une rupture de la barrière d'oxyde initiée donc vers 400°C.

### IV.4. Conclusion

Le processus de diffusion du Cobalt dans le silicium est activé pour des températures supérieures à 200°C. Cette diffusion est confirmée par les trois méthodes d'analyses utilisées. Il faut noter qu'aucune diffusion de silicium dans le Cobalt n'est observée.

On peut conclure en disant que la barrière d'oxyde tunnel (4 nm), formée par ALDO devient perméable au Cobalt et permet sa diffusion pour des températures supérieures à 200°C mais reste homogène jusqu'à au moins 350 °C.

---

## Conclusion Générale

L'objectif premier de ce travail a été de mettre au point une méthode de fabrication (alternative aux méthodes existantes) d'un oxyde en couches minces, de façon très contrôlée et reproductible dans le but d'obtenir un oxyde homogène en épaisseur, en composition chimique et en structure atomique.

Cette méthode de fabrication que nous avons baptisée ALDO (Atomic Layer Deposition and Oxidation), mise au point dans cette étude, consiste à réaliser l'oxyde couche par couche. De façon générale cette méthode consiste à déposer par MBE (Molecular Beam Epitaxy) une monocouche atomique de l'élément métallique dont on veut obtenir l'oxyde sur le substrat choisi et ensuite de réaliser une oxydation « douce » à température ambiante par un simple processus de chimie-sorption de l'oxygène sur la surface. La quantité d'atome d'oxygène étant fixée, l'échantillon est alors recuit dans des conditions de pression ultra-vide ( $10^{-10}$  T) à des températures intermédiaires. En répétant plusieurs fois ces étapes il est possible de faire croître différentes épaisseurs d'oxyde de façon très contrôlée.

Nous avons étudié la croissance de l'oxyde d'aluminium sur deux substrats différents, un substrat d'argent orienté (111) et un substrat de silicium hydrogéné orienté (100).

L'étude sur le substrat d'argent a permis la mise au point de la méthode ALDO sur un substrat modèle, que l'on savait peu réactif avec l'oxyde.

L'étude AES/LEED nous a permis, entre autre de calibrer et de contrôler la croissance de l'oxyde ALDO, notamment en fixant les températures de recuit, la pression et le temps d'exposition à l'oxygène.

La combinaison des techniques AES, LEED, EELS, STM, STS ont mis en évidence la nature particulière de cet oxyde ALDO qui présente une composition, un gap électrique et une morphologie spécifiques.

Les analyses AES ont montré que la signature spectroscopique et la composition de cet oxyde (proche de la composition AlO) sont différentes des couches minces d'alumine de composition  $Al_2O_3$  largement étudiées par ailleurs. Le gap mesuré est sur les deux substrats proche de 6,5 eV et ne varie pas (ou peu) avec les épaisseurs d'oxyde étudiées. Ce gap est en très bon accord avec les gaps mesurés dans des films minces d' $Al_2O_3$  de très bonne qualité réalisés sur  $Ni_3Al$  (111) [14]. L'étude STM nous a permis de vérifier l'homogénéité en épaisseur de cet oxyde avec en particulier la première monocouche d'oxyde qui mouille parfaitement le substrat d'argent. Le caractère très homogène de cet oxyde a été démontré à plusieurs reprises et notamment par l'investigation STM qui nous a permis d'obtenir des images du substrat au travers de l'oxyde et aussi de suivre en direct des processus de diffusion à l'interface de l'argent et de l'oxyde.

L'étude menée sur le substrat de silicium, répondant à un objectif plus appliqué a donné lieu à des résultats encourageants. On a vu que la méthode de réalisation de l'oxyde s'applique très bien pour des substrats de silicium hydrogéné. Le caractère homogène de l'oxyde a été mis en évidence par AFM ou TEM. En effet l'oxyde n'augmente que très peu la rugosité initiale mesurée sur le substrat de silicium et les images TEM présentent une interface silicium oxyde

de très grande qualité. On observe que le substrat de silicium, pourtant réactif à l'oxygène, n'est jamais oxydé lors de la croissance de l'oxyde par cette méthode.

Ces couches d'oxyde sont d'une grande stabilité thermique. L'étude menée par AES, SNMS et TEM a montré que les températures de diffusion de métaux ferromagnétiques comme le cobalt dans cet oxyde sont compatibles avec des applications industrielles. Nous avons montré notamment que la diffusion du cobalt à travers l'oxyde ne s'effectue que pour des températures supérieures à 200°C.

Dans un futur proche il faudra poursuivre et confirmer les résultats encourageants des mesures de caractérisation électrique I(V) et des mesures de TMR réalisées sur des jonctions tunnels magnétiques de type ALDO notamment lorsque l'oxyde d'aluminium doit être fabriqué au fond de "tranchées" plus ou moins profonde.

Enfin, en ce qui concerne le développement futur de cette méthode, à court terme on peut penser qu'il serait intéressant de tenter de l'appliquer à d'autres métaux. Un candidat intéressant serait le magnésium car l'oxyde de magnésium MgO est déjà employé dans les jonctions tunnel magnétique avec de bonnes caractéristiques [80] et il serait intéressant d'étudier les propriétés de cet oxyde lorsqu'il est fabriqué par la méthode ALDO.

A plus long terme et de façon plus exploratoire, on pourrait également envisager de réaliser des oxydes mixtes, formés couche par couche avec différents métaux, pour tenter d'obtenir des oxydes totalement artificiels présentant, on peut l'imaginer, des propriétés inédites....

## REFERENCES

- [1] J.M. Coey et al. , Nature Materials 2 (2005) 173
- [2] N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 153, 699 (1936)
- [3] Fert et al, PRL 21, 1190, 1968
- [4] Fert et al Phys. Rev. Lett. 61, 2472, 1988.
- [5] Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, Phys. Rev. B 39, 4828 (1989).
- [6] EuroPhys. Lett., 39, 545 [1997])
- [7] Etats-Unis Sciences Physiques, n°7, oct 2003
- [8] M. Bowen et al., Appl. Phys.Lett., 82, 233 [2003]
- [9] livre alumine « les alumines dans l'industrie » à vérifier
- [10] H. Oughaddou, S. Vizzini, B. Aufray et al, App. Surface Science 252, 4167-4170 (2006)
- [11] V Podgursky., I Costina.. R Franchy., App.Surf. Sci. 206 (2003) 29-36
- [12] V. Rose, V. Podgursky, I Costina, R. Franchy., Surf. Sci. 541 (2003) 128-136
- [13] V. Maurice\*, G. Despert, Sandrine Zanna, M-P. Bacos, P. Marcus, Nature Materials vol.3. (october 2004)
- [14] S. Andersson a, P.A. Bruhwiler a,\*, et al. Surface Science Letters 442 (1999) L964–970
- [15] A. Rosenhahn, J. Schneider, J. Kandler, C. Becker \*, K. Wandelt Surface Science 433–435 (1999) 705–710
- [16] Le vide, les couches minces 1993, vol. 49, n°267, pp. 199-210 (10 ref.)
- [17] H. Oughaddou \*, S. Vizzini, B. Aufray, B. Ealet, J.-M. Gay, J.-P. Bibérian, F.A. d'Avitaya App. Surf. Sci. 252, 4167–4170 (2006)
- [18] S. Vizzini \*, H. Oughaddou, C. Léandri, L. Lazarov, Nguyen K J. of Crys. Growth, v. 305, iss. 1, p. 26-29 (2007)
- [19] X-Rays in Theory and Experiment, Arthur Compton et Allison, 1954, chap. 1, p. 1
- [20] P. Auger, J. Phys. Radium 6 (1925) 183
- [21] P.W. Palmberg, Appl. Phys. Letters 13 (1968) et P.W. Palmberg Anal. Chemistry 45 (1973)
- [22] L.A. Harris, J. Appl. Phys. 39 (1968) 1419
- [23] Hand book of Auger Electron Spectroscopy
- [24] F.C. Frank, J.H. Van Der Merwe, Proc. Soc. London A, 198 (1949) 205
- [25] L. Gonzales, Phys. Rev. B 24 (1981) 3245 ou encore Au/Pt(001) [10] J.W.A. Sachtler, G.A. Somorjai, Surf. Sci. 110 (1981) 19.
- [26] I.N. Stanski, L. Krastanov, Akad. Wiss. Lit. Mainz Math.-Nat. Kl. Iib, 146, 797 (1939)
- [27] E. Lundgren, et al., Phys. Rev. B 59 (1999) 2431
- [28] J. Giergiel, J. Shen, J. Woltersdorf, A. Kirilyuk, J. Kirschner, Phys. Rev. B 52 (1995) 8528
- [29] M. Volmer, A. Weber, Z. Phys. Chem. 119 (1994) 277
- [30] M. M. R. Evans, J. C. Glueckstein, J. Nogami, Phys. Rev. B 53 (1996) 4000
- [31] V. Musolino, A. Dal Corso, A. Selloni, Phys. Rev. Lett. 83 (1999) 2761
- [32] W.K. Burton, N. Cabrera, F.C. Frank, Phil. Trans. Roy. Soc. London A 243 (1951) 99
- [33] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Phys. Rev. Lett. 49 (1982) 57
- [34][M.Lahmani,C.Claire, and P.Houdy. Les nanosciences, nanotechnologie et nanophysique. Belin, 2004. pp. 75, 94 et 120]
- [35] C.Cohen-Tannoudji,B. Dui, and F. Laloe. M\_écanique Quantique I. Hermann, 1973.] (pp. 39).
- [36] J.G. Simmons. Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film. J. Appl. Phys., 34, pp. 1793 {1803,1963.]

- [37] J. Tersoff and D.R. Hamann. Theory and application for the scanning tunnelling microscope. Phys. Rev. Lett., 50, pp. 1998{2001, 1983.]
- [38] A. Einstein, Ann. Physik 17 (1905) 132
- [39] J. Kirz and al, X-Ray Data Booklet, Edited by D. Vaughan, Berkley laboratory, (1986)
- [40] E. Wood, J. Appl. Phys. Vol. 23, 4 (1964) 1306
- [41] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, "Atomic force microscope", Phys. Rev. Lett., **56**, p. 930 (1986).
- [42] O. Züger and D. Rugar "First images from a magnetic resonance force microscope", Appl. Phys. Lett. **63**, p. 2496(1993).]
- [43] M. T. Cuberes, R. R. Schlittler, J. K. Gimzewski, "Manipulation of C60 molecules on Cu(111) surfaces using a scanning tunneling microscope", Appl. Phys. A: Mat. Sc. and Proc. **66**, p. 669 (1998).
- [44] H. Raether, Springer Tracts in Modern Physic, Vol. 38, Ed. G. Höler (Springer Berlin) (1965) 1984.
- [45] F. Bart, M. Gautier, F. Jollet et J.P. Duraud, Surf. Sci. 118 (1982) 32.
- [46] I.N. Stanski, L. Krastanov, Akad. Wiss. Lit. Mainz Math.-Nat. Kl. Iib, 146, 797 (1939)
- [47] A. Barbier, Surf. Sci. 406 (1998) 69.
- [48] M.P. Seah, J. Phys. F3(1973) 1538
- [49] C. Léandri, H. Saifi, O. Guillermet, B. Aufray, Appl. Surf. Sci. 177 (2001) 303.
- [50] G. Polanski and J.P. Toennies Surface Science 260 (1992) 250-256]
- [51] Wilhelmus J. Wytenburg <sup>1</sup>, R. Mark Ormerod <sup>2</sup> and Richard M. Lambert \* Surface Science 282 (1993) 205-215
- [52] U.O. Karlsson, G.V. Hansson and S.A. Flodstrom, Surf. Sci. 126 (1983) 58.
- [53] V. Maurice, G. Despert, S. Zanna P, Marcus nmat. 1203 (2004)
- [54] V. Rose, V. Podgursky, I Costina, R. Franchy., Surf. Sci. 541 (2003) 128-136
- [55] T.B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, 2<sup>nd</sup> ed., The Material Society, 1992.
- [56] Landolt, Börnstein, Tome 2, Diffusion in festen metallen und legierungen, 1990.
- [57] J. Dalmas, H. Oughaddou, C. Léandri, B. Aufray et al  
Phys. Rev B; volume 72; Issue 15; number 155424, 2005
- [58] V. Maurice, G. Despert, S. Zanna P, Marcus nmat. 1203 (2004)
- [59] Introduction to scanning tunnelling Microscopy by C. JULIAN CHEN (1993)
- [60] Randall Meyer, Qingfeng Ge, John Lockemeyer, Randy Yeates Surface Science 601 (2007) 134-145
- [61] S.R. Barman, C. Biswas, K.Horn, Surf. Sci. 566-568 (2004) 538-543
- [62] B. Ealet Thin Solid films 1994
- [63] M. Gautier Surf.Sci.250 (1991)71
- [64] FS Ohuchi, J. Vac. Sci. Technol. 1988
- [65] V. Rose, V. Podgursky, I Costina, R. Franchy., Surf. Sci. 541 (2003) 128-136
- [66] V Podgursky., I Costina.. R Franchy., App.Surf. Sci. 206 (2003) 29-36
- [67] I Costina, R Franchy, Appl. Phys. Lett. 78 (26) (2001) 4139
- [68] Database Palik
- [69] Thèse de Julie Dalmas soutenue en 2005 au CRMCN, encadrée par B. Aufray
- [70] Dalmas et al. J. of Physics and chemistry of solids, vol. 67, Iss.1-3, P. 601-604 (2006)
- [71] H. Oughaddou, S. Vizzini, B. Aufray et al, App. Surface Science 252, 4167-4170 (2006)
- [72] Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Second edition by Lawrence E. David et al. (published by Physical Electronics Industries, Inc).
- [73] J.S. Moodera, L.R. Kinder, J. Appl. Phys. 79 (1996) 4724.
- [74] Charles Kittel, *Physique de l'état solide*
- [75] Freund H. J., Umbach E., Adsorption on Ordered Surfaces of Ionic Solids and Thin Films, Springer Series in Surface Science, Heidelberg, 1993.

- [76] Moodera J. S., Kinder L. R., J. Appl. Phys. 79 (1996) 4724.
- [77] Lamperti A (Lamperti, A.), Pym ATG (Pym, A. T. G.), Eastwood DS (Eastwood, D. S.) PHYSICA STATUS SOLIDI A-APPLICATIONS AND MATERIALS SCIENCE 204 (8): 2778-2784 AUG 2007
- [78] Zhang ZZ, Zhao H, Cardoso S, Freitas PP Chinese Physics Letters 23 (4): 932-935 APR 2006
- [79] V. Podgursky , I. Costina, R. Franchy
- [80] X.-G Zhang and W. H. Butler, Physical Review B 70, 172407 (2004)

# Annexe 1: Diagrammes de phase

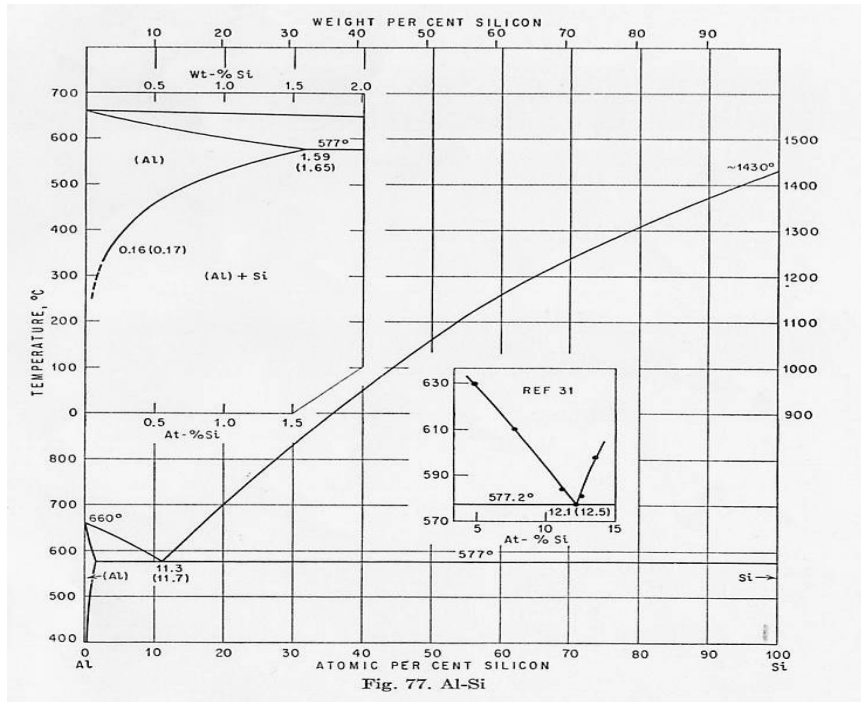


Figure 58 : aluminium-Silicium

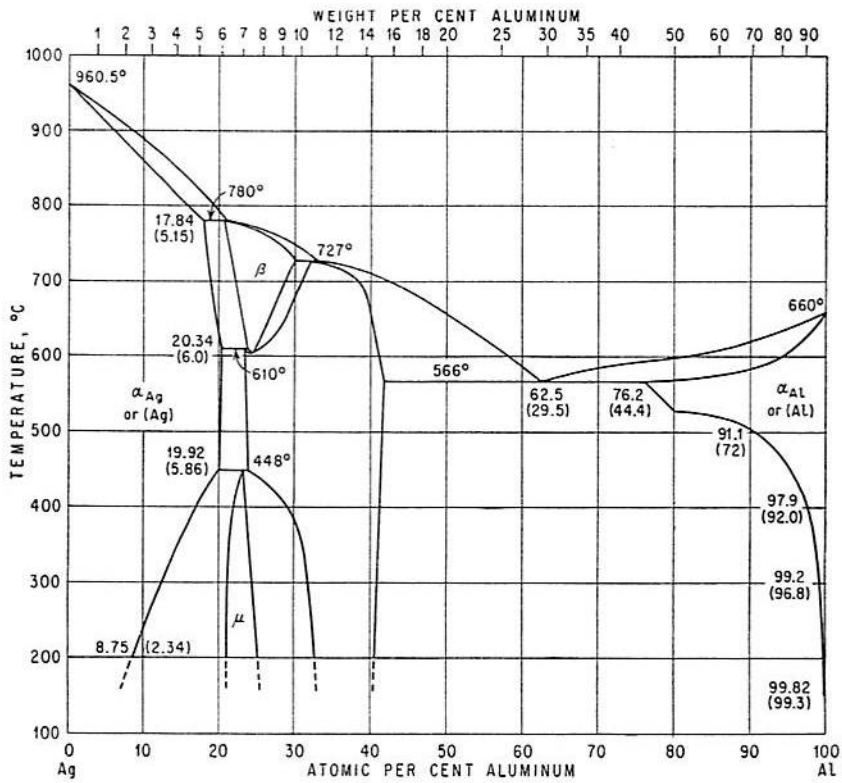


Figure 59 : aluminium-argent



---

## Annexe 2: Articles

# Growth of aluminum oxide thin films on Cobalt : an AES and AFM study

H. Oughaddou<sup>1,\*</sup>, S. Vizzini<sup>1</sup>, B. Aufray<sup>1</sup>, B. Ealet<sup>1</sup>, J.P. Bibérian<sup>1</sup>, L. Ravel<sup>1,2</sup>, J-M. Gay<sup>1</sup> and F. A. d'Avitaya<sup>1</sup>

<sup>1</sup>CRM-CNRS, Campus de Luminy, Case 913, 13288 Marseille Cedex 09, France

<sup>2</sup>Riber S.A, 133, Bd. National 92503 Reuil Malmaison Cedex France

**Abstract.** Auger Electron Spectroscopy (AES) and Atomic-Force-Microscopy (AFM) were used to study the formation and the surface roughness of a very thin aluminum oxide film deposited on Co substrate. The results show that the superficial oxide (AlO<sub>x</sub>) film on the surface of cobalt obtained after oxidation at room temperature (RT) of one aluminum monolayer (ML), is not stoichiometric alumina with an atomic structure similar to known phases. It shows a composition profile close to .../Co/Co/Al/O. This superficial oxide is very stable: there is no dissolution process of the film at least up to 500°C. The superficial oxide formation does not change the initial surface roughness of the cobalt.

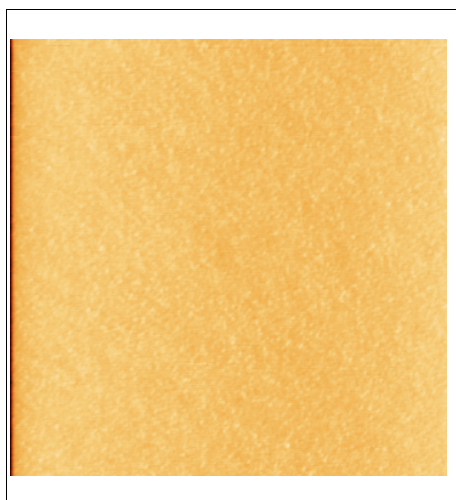
## 1. INTRODUCTION

Aluminum oxide has been extensively studied in recent years mainly for its technological applications in catalysis [1] and as an insulating barrier in magnetic tunnel junctions [2]. In all cases, and especially in the magnetic tunnel junctions, the control of the growth of ultrathin oxide films on metallic surfaces is of crucial importance. Many studies are done to find procedures and experimental conditions to grow well defined and homogeneous oxide layers [3-6].

In this paper, we report a preliminary study of the first steps of the formation of very thin film of aluminum oxide on a cobalt substrate. The choice of this system i.e. aluminum oxide on a ferromagnetic substrate like cobalt, has been motivated by the use of these materials in magnetic memories based on Magnetic Tunnel Junctions properties.

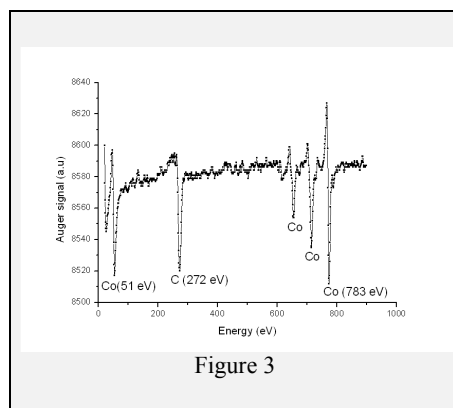
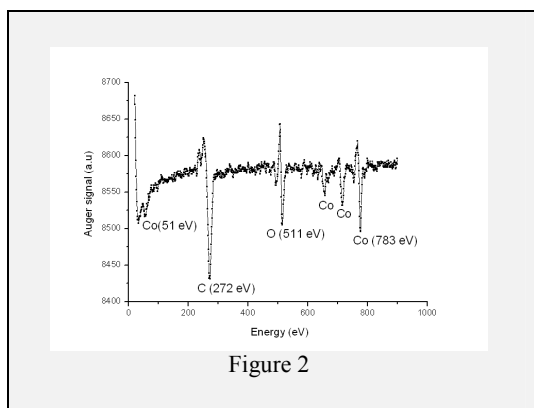
## 2. RESULTS

The cobalt substrate was prepared by ST-Microelectronics company (Rousset, France) using an industrial process : a 15 nm cobalt film is deposited on a P and B doped SiO<sub>2</sub> thin film by Physical Vapor Deposition (PVD) without any wafer cleaning. The SiO<sub>2</sub> oxide was grown on a Si wafer in Sub-Atmospherical Chemical Vapor Deposition (SA-CVD) at 550°C, then polished by Chemical-Mechanical-Polishing technique (CMP). Figure 1 shows an Atomic Force Microscopy image of the surface of the cobalt film recorded, ex-situ in contact mode, just after cobalt deposition. We observe that the surface roughness is relatively small (RMS=8.9 Å).



**Figure 1.** Initial AFM image ( $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ ) of cobalt surface recorded in contact mode (RMS=9.8 Å).

After this first characterization the sample is introduced in a UHV chamber equipped with an Auger Electron Spectrometer (AES) and an aluminum evaporation source. AES spectra are always recorded in a derivative mode. The Auger spectrum of Figure 2 corresponds to the sample surface just after introduction in the UHV chamber. As expected, this spectrum is characteristic of a Co surface contaminated with carbon and oxygen. After a few minutes of  $\text{Ar}^+$  sputtering at 600 eV the oxygen is removed from the surface but not the carbon (Figure 3) which is probably due to the preparation mode.



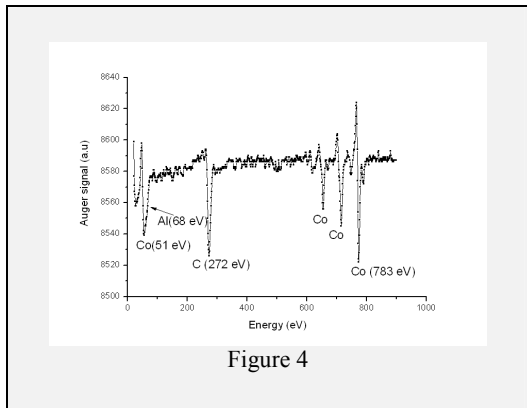
**Figure 2.** Initial AES spectrum showing the cobalt surface before ion sputtering.

**Figure 3.** AES spectrum showing the surface after ion sputtering.

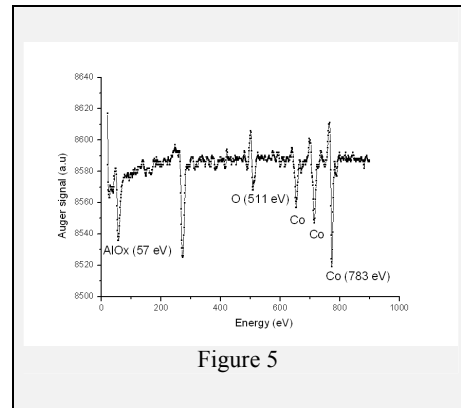
On this surface, one aluminum monolayer (ML) is then deposited (in the low  $10^{-10}$  Torr background pressure range) with an evaporation rate of about 0.25 ML/min (calibrated previously using a quartz balance and AES technique [7]). Figure 4 shows the AES spectrum of the cobalt substrate after aluminum deposition. In comparison with Figure 3, a weak shoulder close to the Co Auger peak at about 68 eV appears which corresponds to aluminum in a metallic state. This Al peak is not well resolved due to the close proximity of the Co Auger peak (Co-51 eV, Al-68 eV). However one observes that the intensities of the Co peaks are attenuated (Co-51 eV, as well as Co-783 eV) but, surprisingly, not the carbon one. This suggests that carbon segregates on the topmost surface layer during Al deposition.

The oxidation process was performed at RT in the same chamber. After insulation of the aluminum source, the chamber is filled with molecular oxygen at a pressure equal to  $2\times 10^{-6}$  Torr. Figure 5 shows

the AES spectrum recorded at the end of the oxidation process which is very rapid since this spectrum is recorded a few minutes after oxygen introduction and do not change with exposure time. In comparison with the previous spectrum one observes that (i) the carbon Auger peak is still the same while all Co Auger peaks are attenuated, (ii) the Al Auger peak is shifted to the lower energy (57 eV) (iii) the characteristic oxygen Auger peak appears due to the oxidation process.



**Figure 4.** AES spectrum recorded after the aluminum monolayer deposition on cobalt surface.



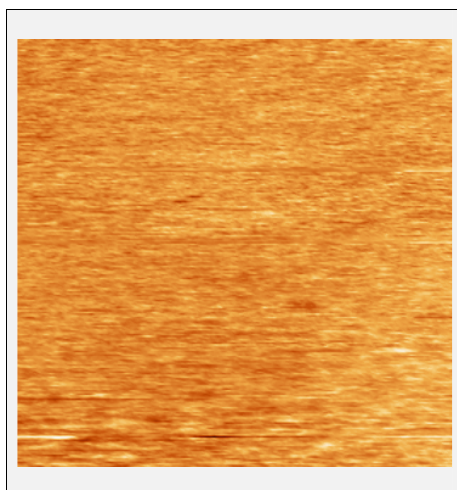
**Figure 5.** AES spectrum corresponding to the complete oxidation at RT of the aluminum monolayer.

As expected, the Al peak is shifted to a lower energy from 68 to about 57 eV. This value is quite far from that obtained on monocrystalline alumina  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (51 eV) [8] which means that the chemical nature of the aluminum oxide produced is probably not stoichiometric alumina and moreover non crystalline. Note also that aluminum has been totally oxidized since the Al peak at 68 eV has totally disappeared.

Co-51 eV Auger peak intensity decreases by 28% after the deposition of 1 Al ML then of 27% more after the oxidation process, we therefore propose that the composition profile close to the surface is .../Co/Co/Al after the deposition of aluminum and .../Co/Co/Al/O after the oxidation process. This conclusion is very close to the one proposed by Manabu Kiguchi et [9], concerning the growth of MgO on Ag(001) and to the one proposed concerning the growth of AlOx on Ag(111) using the same experimental procedure [6]. Finally the carbon seems not to affect the oxidation process since it stays on the topmost surface layer. This shows that carbon could act as surfactant for thicker deposition.

In order to check the stability of the superficial oxide (AlOx) elaborated at RT, we have annealed the sample up to 500°C under UHV conditions for a few minutes. This thermal treatment does not affect the superficial oxide since we do not observe any evolution/modification of the different Auger peaks in relative intensities as well as in energy position. This behavior clearly shows the surprising large thermal stability of this superficial oxide since there is no dissolution or evaporation of aluminum and/or oxygen atoms at elevated temperature. The oxidation process stabilizes aluminum atoms at the surface forming a stable AlOx compound. It should be now very interesting to modify the procedure order e.g. to start by an oxidation at elevated temperature of the Co surface before the deposition of aluminum and check the possible formation at the surface of the AlCoO spinell.

At the end and in order to measure the influence of the oxidation process on the surface roughness the sample was transferred out of the chamber for a new ex-situ AFM analysis. Figure 6 shows an AFM image in contact mode of the surface of the sample after the oxidation process and the annealing at 500°C. The surface roughness (RMS=10.2 Å) is very close to this of the initial the cobalt substrate (RMS=9.8 Å).



**Figure 6.** AFM image ( $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ ) recorded in contact mode of the oxide after the annealing at  $500^\circ\text{C}$  (RMS=10.2 Å).

### 3. CONCLUSION

These results show that the superficial oxide ( $\text{AlO}_x$ ) obtained after oxidation at RT of one aluminum ML deposited on a cobalt substrate, is not stoichiometric alumina. The superficial oxide formed this way presents a composition profile close to  $\dots/\text{Co}/\text{Co}/\text{Al}/\text{O}$ . It is stable with temperature up to  $500^\circ\text{C}$ . The superficial oxide formation does not affect the initial surface roughness.

### Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge D. Paillarey for his help in AFM measurements. Financial support from ST-Micoelectronics company is gratefully acknowledged. The CRMN is also associated with the Universities of Aix-Marseille II and III.

### References

\*Author to whom correspondence should be addressed, FAX: +33 4 91 82 92 04. Electronic address: [Hamid@crmcn.univ-mrs.fr](mailto:Hamid@crmcn.univ-mrs.fr)

- [1] Freund H. J., Umbach E., Adsorption of ordered surfaces of Ionic Solids and Thin films, Springer, Heidelberg, 1993
- [2] Moodera J. S, Kinder L. R., J. Appl. Phys. 79 (1996) 4724
- [3] Scott A. Chambers, Surf. Sci. Rep. 39, 105 (2000)
- [4] Franchy R., Surf. Sci.Rep. 38, 195 (2000)
- [5] Park J. H., Lee G. S., Yang J. Y., Yoon K. S., Kim C. O., Hong J. P. and, Kim H. J., Appl. Phys. Lett. 80, 21, 3982 (2002).
- [6] Rose V., Podgursky V., Costina I. and, Franchy R., Surf. Sci. 541, 128 (2003)
- [7] Oughaddou H., Vizzini S., Aufray B., Ealet B., Gay J-M., Bibérian J-P. and D'Avitaya F. A., Appl. Surf. Sci. (in press)
- [8] Handbook of Auger Spectroscopy, (Second Edition), Published by Physical Electronics Industries
- [9] Manabu Kiguchi, Shiro Entani, Koichiro Saiki, Takayuki Goto and Atsushi Koma, Phys. Rev. B 68, 115402 (2003)

# Controlled growth of aluminum oxide thin films on hydrogen terminated Si(001) surface

S. Vizzini<sup>a,\*</sup>, H. Oughaddou<sup>a</sup>, C. Léandri<sup>a</sup>, V.K. Lazarov<sup>b</sup>, A. Kohn<sup>b</sup>, K. Nguyen<sup>a</sup>,  
C. Coudreau<sup>a</sup>, J.-P. Bibérian<sup>a</sup>, B. Ealet<sup>a</sup>, J.-L. Lazzari<sup>a</sup>, F. Arnaud d'Avitaya<sup>a</sup>, B. Aufray<sup>a</sup>

<sup>a</sup>CRMN-UPR-CNRS 7251, Case 913, 13288 Marseille cedex 09, France

<sup>b</sup>Department of Materials, University of Oxford, Parks Road, Oxford OX1 3PH, UK

Received 26 January 2007; received in revised form 23 February 2007; accepted 12 March 2007

Communicated by H. Asahi

Available online 1 April 2007

## Abstract

Auger electron spectroscopy, energy electron loss spectroscopy, atomic force microscopy and transmission electron microscopy were used to characterize ultra-thin aluminum oxide films grown on hydrogen-terminated Si(001)–H substrates via a specific atomic layer deposition and oxidation technique. Oxide thin films grown in such a way are highly stable with temperature at least up to 700 °C. Band gap was estimated to be  $6.6 \pm 0.2$  eV, independent of thickness. Formation of the oxide layer slightly increases the initial roughness of silicon surface. Furthermore, no silicon oxide was found at the aluminum oxide–silicon interface.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 68.35.Ct; 68.37.Lp; 68.47.Fg; 68.65.Ac

Keywords: A1. AES; A1. AFM; A1. EELS; A1. HR-TEM; A1. Interfaces; A1. TEM; A2. Atomic layer deposition oxidation; A3. Molecular beam epitaxy; B1. Aluminum; B1. Oxides; B1. Silicon; B3. Heterojunctions semiconductor devices

## 1. Introduction

Aluminum oxide has been extensively studied in recent years mainly for its technological applications in catalysis [1] and as an insulating barrier in magnetic tunnel junctions [2]. In all cases, and especially for magnetic tunnel junctions, control growth of ultra-thin oxide films is of crucial importance. Many studies were performed to determine most accurate processes and best experimental conditions to grow well-defined and homogeneous oxide layers [3–6].

Previously, using a specific atomic layer deposition and oxidation (ALDO) procedure, we studied growth of ultra-thin aluminum oxide films on a metallic substrate: Ag(111) [7]. The ALDO procedure described in Ref. [7] is a repetition of the following steps: (i) evaporation at room temperature (RT) of one aluminum monolayer (1 Al ML),

(ii) oxidation at RT ( $\sim 10^{-6}$  Torr of molecular oxygen for 5 min) and (iii) annealing at intermediate temperatures (400 °C) under-ultra high vacuum (UHV) conditions. We showed by Auger electron spectroscopy (AES) that the oxidation process of the first deposited aluminum monolayer was fast, complete and self-limited to the topmost aluminum monolayer. Furthermore, these oxides are highly stable with temperature since there is no concentration and structure changes upon annealing at 500 °C under UHV conditions.

Using the same ALDO procedure, we report in this paper chemical composition, atomic structure, band gap, and roughness of aluminum oxide thin films grown on hydrogen-terminated Si(001) substrates (Si(001)–H). Due to the important technological applications of these thin oxide layers in magnetic tunnel junctions, we also report atomic structure and roughness of Co/AlO/Si(001) stacks.

Furthermore, we used Si(100) hydrogen terminated in order to avoid silicon oxide at the surface which could affect the spin–injection process into this substrate.

\*Corresponding author. Fax: +33 491 82 91 97.

E-mail address: [vizzini@crmcn.univ-mrs.fr](mailto:vizzini@crmcn.univ-mrs.fr) (S. Vizzini).

## 2. Results and discussion

The substrate preparation consist of a 50 s dip treatment of the Si(001) surface in 10% HF-deionized water-diluted solution followed by rinsing in water in order to get a Si(001) surface hydrogen terminated.

After the chemical treatment, the samples were immediately introduced in the UHV chamber and surface cleanliness were checked by AES. Aluminum was deposited in the UHV chamber in the low  $10^{-9}$  Torr background pressure range with a deposition rate of about 0.5 ML/min (calibration was performed previously using a quartz micro-balance and Auger spectroscopy [7]). The oxidation process is performed at RT in the same chamber after isolation of the aluminum source by an UHV lock-valve. Oxidation was performed under molecular oxygen pressure of  $2 \times 10^{-6}$  Torr for 5 min.

Fig. 1 shows the AES spectra corresponding to the clean Si(001)–H surface, then after deposition of 1 Al ML and finally after oxidation as described above.

As observed with the Ag(111) substrate [7], the 68 eV Auger peak characteristic of pure aluminum is shifted to 56 eV after the oxidation and an oxygen Auger peak (at 511 eV) appears. Furthermore, these Auger spectra do not change with oxygen exposure time which indicates that the oxidation process is also very rapid on this substrate. Using attenuations of the Si Auger intensity peak (52% after the deposition of 1 Al ML and of 32% more after the oxidation process), we calculated the thickness of the first oxide layer:  $0.7 \pm 0.2$  nm. This value is very close to the one determined on Ag(111) (0.8 nm) [7].

In order to check thermodynamic stability of this superficial oxide ( $\text{Al}_x\text{O}_y$ ) grown at RT, we annealed the sample up to 700 °C for 30 min under UHV conditions. This thermal treatment does not affect the superficial oxide since we do not observe any evolution or modification of the various Auger peaks in relative intensities as well as in

energy position. This absence of dissolution or evaporation of aluminum and/or oxygen atoms at elevated temperature clearly shows a large thermal stability of this superficial oxide. The oxidation process stabilizes the aluminum atoms at the surface forming a stable  $\text{Al}_x\text{O}_y$  artificial compound. As shown in Fig. 1, there is no shift of the silicon Auger peak, indicating that the oxidation process is limited to the aluminum layer even after annealing at high temperature.

After three cycles of deposition–oxidation of 1 Al ML, the Si Auger peak disappears, completely screened by the superficial oxide as shown on the spectrum of Fig. 2. Assuming that oxygen and aluminum atoms are randomly distributed in the oxide layer and that there is no composition variation in the topmost surface layer, we calculated the approximate composition of the oxide  $\text{Al}_x\text{O}_y$ , using elementary Auger sensitivity factors  $S_{\text{Al}} = 0.25$  and  $S_{\text{O}} = 0.5$  for aluminum and oxygen [8].

Atomic fractions  $X_i$  for each element are calculated applying the relation:

$$X_i = \frac{I_i}{S_i} \left( \sum_i \frac{I_i}{S_i} \right)^{-1},$$

where  $I_i$  is the peak-to-peak intensity Auger signal of element  $i$ . From the intensities measured on the spectrum of Fig. 2, we obtain chemical composition very close to  $\text{AlO}$ . This specific chemical composition is probably linked to the ALDO procedure used here. Indeed this method, which is based on a self-limitation of the oxidation process via a chemical-adsorption phenomenon, determines a chemical composition which can be different from the expected  $\text{Al}_2\text{O}_3$  composition. Furthermore, sample annealing being performed under UHV conditions, i.e. at very low partial pressure of oxygen, the chemical composition of the aluminum oxide cannot change during this process.

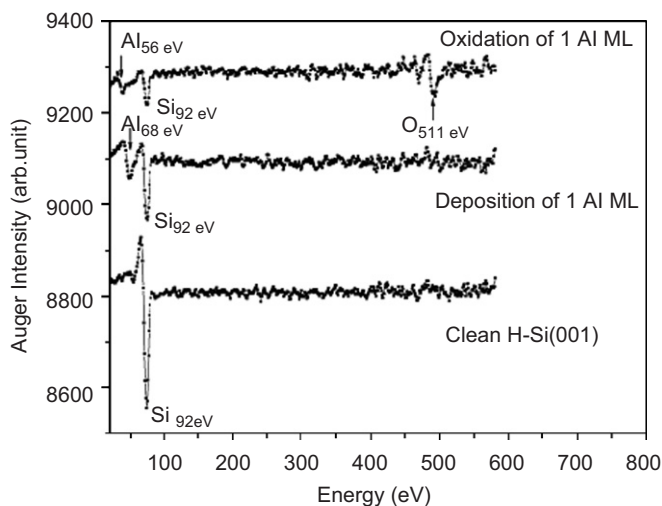


Fig. 1. AES spectra corresponding to the clean Si(001)–H surface, after deposition of 1 Al ML and after the oxidation process of this first Al ML.

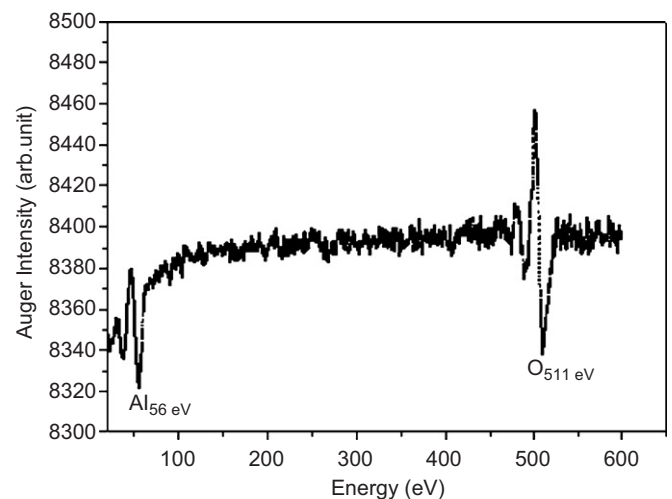


Fig. 2. AES spectrum recorded after three runs of deposition/oxidation of 1 Al ML.



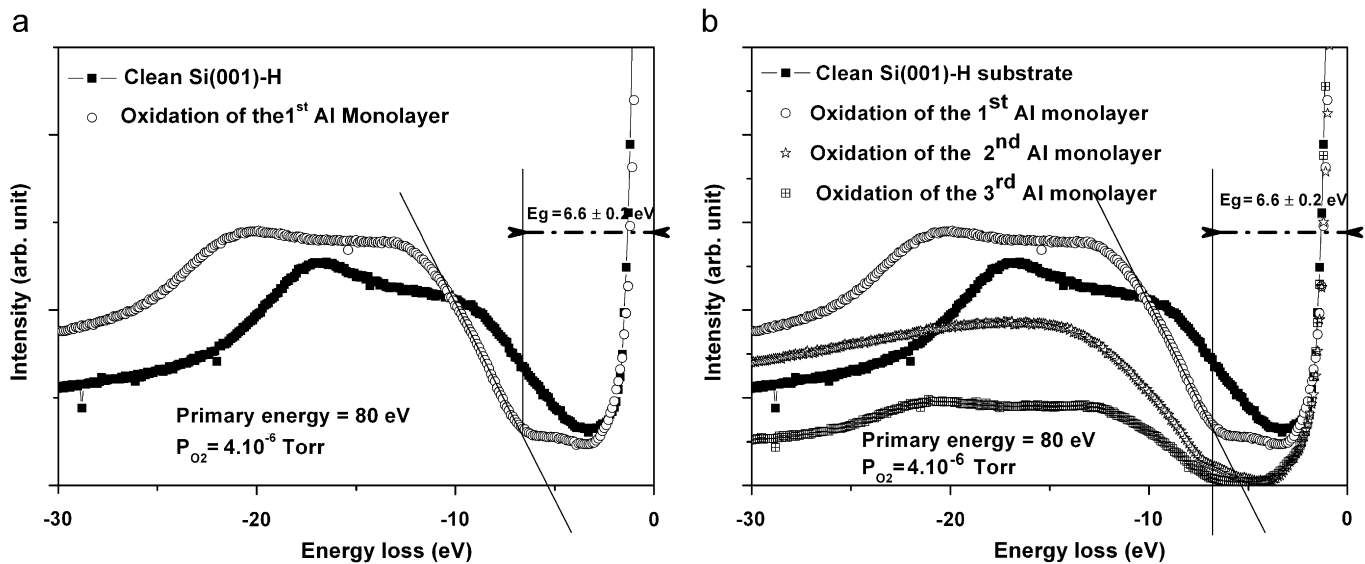


Fig. 3. EELS spectra (a) on Si(001)–H surface, then after the first oxidation process (b) same as (a), but with two and three oxide layers.

Band gap of the oxide layer is measured using energy electron loss spectroscopy (EELS). Fig. 3a shows EELS spectra recorded on clean Si(001)–H surface, then after the oxidation process of 1 Al ML. The band gap of the oxidized layer was estimated to  $6.6 \pm 0.2$  eV using a method described in Ref. [2].

Fig. 3b shows the evolution of the EELS spectra versus oxide thickness, i.e. from clean surface to three deposition–oxidation cycles. The band gap does not change with thickness within experimental errors.

On Si(001)–H substrate, we grew an oxide layer (AlO) corresponding to three ALDO cycles then on top of this oxide layer, we deposited in situ by molecular beam epitaxy (MBE) a 50-nm-thick cobalt layer. The choice of cobalt, which is a typical ferromagnetic material, is related to its large use in magnetic tunnel junctions. This device was characterized using high-resolution and analytical transmission electron microscopy (HR-TEM). Cross-sectional specimens were prepared by mechanical thinning and polishing. Then, the specimens were made electron transparent by low angle and low-energy ion milling.

Fig. 4 shows bright field (BF) images of a Co/AlO/Si cross-section sample, where the Si substrate is approximately oriented along the Si<011> zone axis. At this magnification, the polycrystalline cobalt film appears continuous and uniform in thickness with a surface roughness of about 4 nm. An HR-TEM image (Fig. 5) shows more precisely the atomic structure of the silicon substrate (atomic columns of silicon are visible). On this image, the oxide layer appears amorphous as confirmed by convergent beam electron diffractions. The oxide is continuous on the Si substrate, with no apparent pinholes. The thickness of this Al oxide is approximately 2.1 nm, which is in good agreement with the previous calculations based on the attenuation of the silicon Auger peak ( $3 \times 0.7$  nm = 2.1 nm). The interface between the silicon

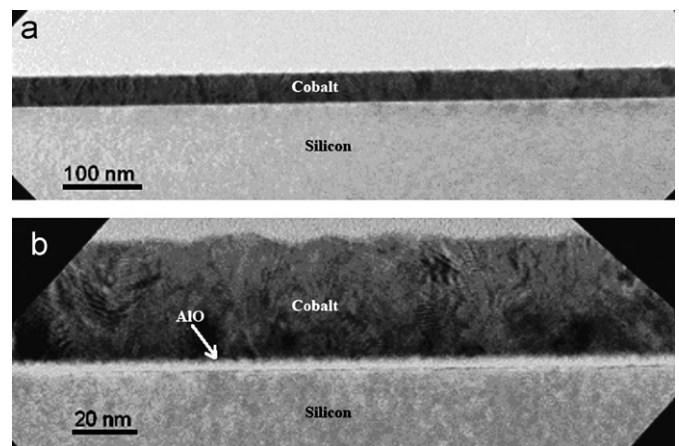


Fig. 4. BF-TEM images from a cross-section of Co/AlO/Si structures at different magnifications. The Si substrate has been oriented to the [1 1 0] zone axis.

substrate and the oxide layer is atomically sharp with a roughness of 0.4 nm.

We would like to stress that the transmission electron microscopy (TEM) does not give an accurate measurement of the roughness because we see a 2D projection of the sample. Consequently, we may underestimate this roughness parameter as compared with the atomic force microscopy (AFM) measurements.

In order to confirm this local roughness values measured by TEM at both interfaces AlO/Si and Co/AlO, a systematic study by ex situ AFM in non-contact mode is performed.

Fig. 6a shows a typical AFM image recorded after the oxidation of 1 Al ML deposited on a Si(001)–H surface. The surface roughness of the deposited oxide is small (RMS = 0.4), which suggests that aluminum wets perfectly the Si(001)–H surface without islands formation as locally observed by TEM.



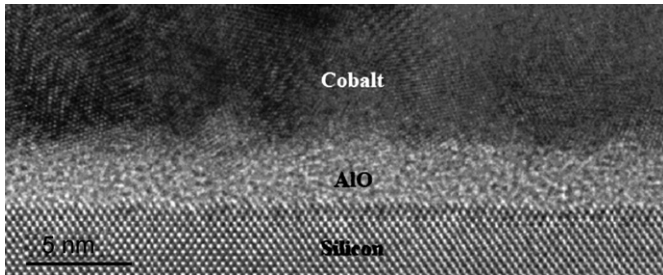


Fig. 5. HR-TEM images of a Co/AlO/Si stack. The Si substrate is oriented along the [1 1 0] zone axis.

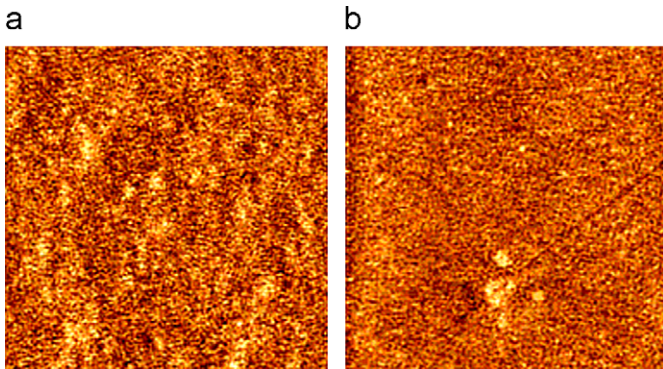


Fig. 6. AFM images recorded in non-contact mode ( $5\mu\text{m}^2$ ): (a) after growth of one AlO layer on Si(0 0 1)–H (RMS = 0.42 nm) and (b) after growth of three AlO layers (RMS = 0.61 nm).

Fig. 6b shows AFM image after three ALDO cycles. The surface roughness value (RMS = 0.6 nm) is close to the one measured after one run (RMS = 0.4 nm). Therefore, as seen locally by TEM, the aluminum oxide grown using this process does not add any excess of roughness which also means that the oxide grows indeed layer by layer. The surface of the oxide remained very smooth during the whole growth. The surface roughness does not exceed 0.7 nm after five ALDO cycles.

### 3. Conclusion

The specific atomic layer deposition and oxidation procedure, i.e. a repetition of the following steps: (i) 1 Al ML deposition, (ii) oxidation at RT and (iii) annealing in UHV conditions, allows very precise control of the growth of a superficial aluminum oxide on Si(0 0 1)–H. By AES, EELS, HR-TEM, and AFM, we demonstrated that this oxide is amorphous, homogeneous throughout the whole thickness of the oxide layer and with a chemical composition close to AlO. The oxide is stable up to 700 °C and exhibits a band gap of  $6.6 \pm 0.2$  eV. We also show that this process allows growth of metal insulator semiconductor (MIS) structures with abrupt interfaces at the atomic scale. These results are very promising for achieving MTJ structures directly on Si with excellent growth control.

### Acknowledgment

This work was supported by the European STREP-EMAC, contract number 017412.

### References

- [1] H.J. Freund, E. Umbach, Adsorption of Ordered Surfaces of Ionic Solids and Thin films, Springer, Heidelberg, 1993.
- [2] J.S. Moodera, L.R. Kinder, J. Appl. Phys. 79 (1996) 4724.
- [3] S.A. Chambers, Surf. Sci. Rep. 39 (2000) 105.
- [4] R. Franchy, Surf. Sci. Rep. 38 (2000) 195.
- [5] J.H. Park, G.S. Lee, J.Y. Yang, K.S. Yoon, C.O. Kim, J.P. Hong, H. Kim, J. Appl. Phys. Lett. 80 (21) (2002) 3982.
- [6] V. Rose, V. Podgursky, I. Costina, R. Franchy, Surf. Sci. 541 (2003) 128.
- [7] H. Oughaddou, S. Vizzini, B. Aufray, B. Ealet, J.-M. Gay, J.-P. Bibérian, F. Arnaud D'Avitaya, Appl. Surf. Sci. 252 (2006) 4167.
- [8] Lawrence E. David, et al, Handbook of Auger Electron Spectroscopy, second ed., Physical Electronics Industries, Inc.



## Growth and oxidation of aluminum thin films deposited on Ag(1 1 1)

H. Oughaddou\*, S. Vizzini, B. Aufray, B. Ealet, J.-M. Gay, J.-P. Bibérian, F.A. d'Avitaya

*CRMCN-CNRS, Campus de Luminy, Case 913, 13288 Marseille Cedex 09, France*

Received 18 January 2005; received in revised form 24 June 2005; accepted 27 June 2005  
Available online 2 August 2005

### Abstract

Auger electron spectroscopy (AES) and low energy electron diffraction (LEED) were used to study the first steps of growth and oxidation of aluminum on Ag(1 1 1) substrate. We find that the growth of aluminum at room temperature (RT) shows the formation of a complete monolayer (ML) in epitaxy with the substrate. After deposition at RT of one aluminum ML, the dissolution kinetics is recorded at 200 °C and the bulk diffusion coefficient is deduced. We also show that the oxidation at RT of one aluminum ML is very rapid, and that both aluminum and oxygen do not dissolve in silver up to 500 °C. From the AES intensities variations, we deduce the composition profile of the oxide layer which corresponds probably to the stacking . . ./Ag/Ag/Al/O.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Aluminum oxide have been extensively studied in the last years mainly for its technological applications in catalysis [1] and as an insulating barrier in magnetic tunnel junctions [2]. In both cases, the control of the growth of ultrathin oxide films on metallic surfaces is of crucial importance and many studies are done to find how to process well controlled homogenous oxide layers [3–6].

In this paper, we report on the study of the first steps of the formation of aluminum oxide on Ag(1 1 1) substrate. The choice of silver is motivated by future important technological applications. In fact, Ag has

the lowest resistivity (1.47  $\mu\Omega$  cm) [7] among all metals and it could be an alternative for future metallization schemes [8,9]. Aluminum oxides and oxynitrates were also used as a passivation layers for silver [10,11].

The Ag(1 1 1) substrate was cleaned by repeated  $\text{Ar}^+$  ions sputtering cycles ( $5 \times 10^{-5}$  Torr, 600 V) and subsequent annealing at elevated temperatures (400–500 °C) until a sharp  $p(1 \times 1)$  LEED pattern was obtained. Aluminum was deposited onto the substrate at RT from a calibrated effusion cell with a pyrolytic boron nitride crucible at a background pressure of  $2 \times 10^{-10}$  Torr. The sample is alternatively placed in front of the aluminum evaporation cell for a given time, then in front of a CMA Auger spectrometer to

\* Corresponding author. Fax: +33 4 91 82 91 97.  
E-mail address: [Hamid@crmcn.univ-mrs.fr](mailto:Hamid@crmcn.univ-mrs.fr) (H. Oughaddou).

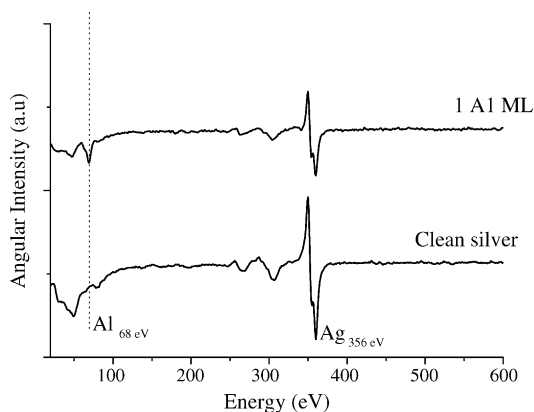


Fig. 1. AES spectra recorded before and after the deposition at RT of one aluminum monolayer.

monitor the surface concentration and then in front of a LEED optics to observe the surface structure. The deposition rate, calibrated from a quartz balance, was 0.25 ML/min (one theoretical dense aluminum ML is  $1.41 \times 10^{15}$  at  $\text{cm}^{-2}$ ). Oxidation process was performed at RT by exposing the sample to a constant pressure of molecular oxygen ( $4 \times 10^{-6}$  Torr) in the chamber.

Fig. 1 shows two AES spectra recorded before and after the deposition at RT of about one aluminum ML. One can observe on the first spectrum that the surface is perfectly clean after sample preparation. On the second spectrum, the aluminum Auger peak appears at 68 eV which corresponds to aluminum atoms in a metallic state without oxygen contamination. Note also, that the silver Auger peak (356 eV) is attenuated by about 40% after aluminum deposition. Using the following equation [12]:

$$I^{\text{Ag}} = I_0^{\text{Ag}} \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{(\text{Al})} \cos(\theta)}\right)$$

(where  $I_0^{\text{Ag}}$  and  $I^{\text{Ag}}$  are respectively the AES intensities of silver before and after the aluminum deposit,  $\lambda_{(\text{Al})}$  the inelastic mean free path of Ag Auger electrons through an aluminum film and  $\theta$  ( $42.3^\circ$ ) the entrance angle of the analyzer used) and assuming the thickness of one aluminum monolayer equal to its theoretical value (2.86 Å), we calculate  $\lambda_{(\text{Al})} = 7.5 \pm 0.2$  Å. This value is close to the one determined elsewhere (7 Å) [13].

Moreover, there is no evolution of the LEED pattern during the deposition process, i.e. the  $p(1 \times 1)$

structure is still present after the deposition of one aluminum ML with a weak background increase. These observations indicate the perfect epitaxy of the dense aluminum layer (coverage 1 ML) onto the Ag(1 1 1) surface. This is not unexpected considering that aluminum and silver have the same bulk structure (FCC) with a small mismatch ( $\sim 1\%$ ).

In order to study the role played by the oxidation process on the stability of this aluminum ML, we have followed by AES-LEED the dissolution kinetics of aluminum before and after an oxidation process.

The kinetics displayed on Fig. 2 a shows the time dependence of the peak-to-peak intensities of silver and aluminum Auger signals during the dissolution

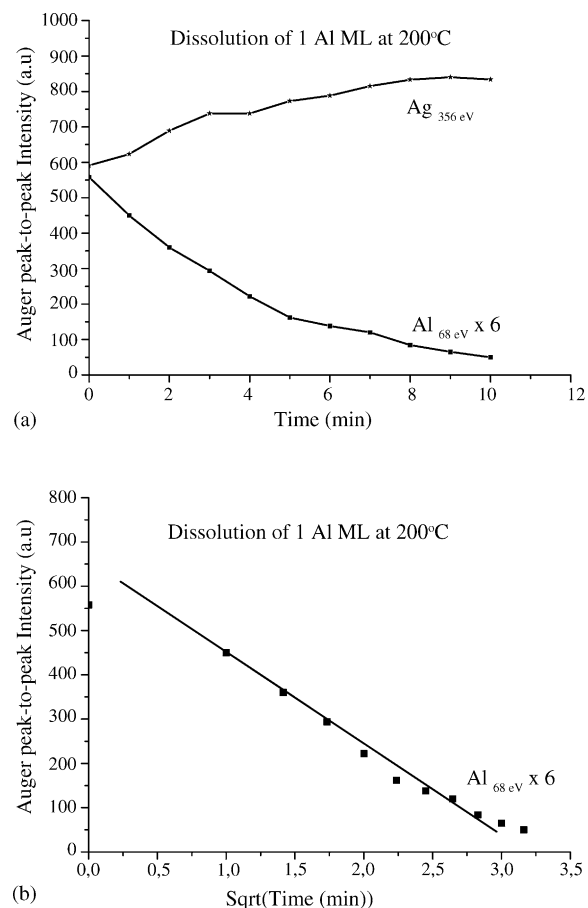


Fig. 2. Dissolution kinetics of one aluminum ML recorded at  $200^\circ\text{C}$ : (a) time dependence of the Auger peak-to-peak intensities of both silver and aluminum and (b) aluminum intensity vs. square root of time. The bulk diffusion coefficient is derived from the slope of the curve.

process at 200 °C of one aluminum ML previously deposited on the Ag(1 1 1) surface at RT. The aluminum Auger signal continuously decreases down to a value close to zero whereas the silver Auger signal increases up to a constant value.

During the first steps of the aluminum dissolution process there is a possible formation of a surface alloy in relation with the order tendency between Al and Ag (cf bulk phase diagram [14]). Nevertheless, because the aluminium diffusion in the bulk of silver is only driven by both bulk diffusion coefficient and the weak solubility of Al in Ag at 200 °C [14], the decrease of the amount of aluminum close to the surface  $C_s(t)$  must follow the classic rule in square root of time

$$C_s(t=0) - C_s(t) = 2C_v(x \simeq 0, t) \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (1)$$

where  $C_v(x \simeq 0, t)$  is the limit of solubility near the surface ( $x \simeq 0$ ) at time  $t$  (i.e. during the dissolution process) and  $D$  the bulk diffusion coefficient.

Taking into account the fact that the amount of aluminum deposited on the surface do not exceed 1 ML, the surface alloy which can be formed, is necessary limited to few atomic planes and the Auger signal intensity is approximatively proportional to the surface concentration  $C_s(t)$ . Fig. 2 b shows a linear decrease of the surface concentration as a function of the square root of time. Assuming that  $C_v(x \simeq 0, t)$  is equal to 8.75 at.% which is the limit of solubility of aluminum in silver at 200 °C [14], the bulk diffusion coefficient  $D$  can be evaluated from the slope of the experimental curve using relation (1). The diffusion coefficient is therefore equal to  $(1.3 \mp 0.2) \times 10^{-16}$  cm<sup>2</sup>/s. This value is 10 times smaller than the one extrapolated from high temperature measurements [15] ( $D = 1.3 \times 10^{-15}$  cm<sup>2</sup>/s). Let us recall that this later measurements have been obtained from X-ray diffraction analysis at high temperature which is not considered as an accurate technique for diffusion coefficients determination. Our technique can be considered more accurate.

The LEED observations carried out at RT at the end of the dissolution process exhibit a sharp  $p(1 \times 1)$  LEED pattern in agreement with the recovery of a clean silver surface.

After deposition of one aluminum ML, the sample is then exposed to O<sub>2</sub> at  $4.10^{-6}$  Torr for 13 min at RT.

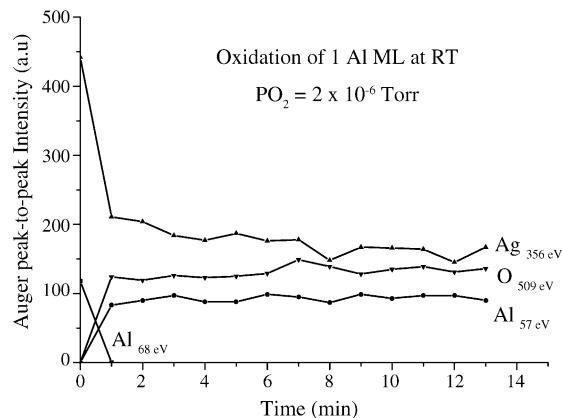


Fig. 3. Time dependence of the Auger peak-to-peak intensities during the oxidation process at RT.

The surface is controlled by AES during the oxidation process. The evolution of the surface composition during the sample exposition to the oxygen gas is shown on Fig. 3. Very rapidly, while an oxygen peak (509 eV) appears, a decrease of the silver peak (60%) is observed and, simultaneously, the aluminum peak is modified in intensity, shape and position. Fig. 4 shows more clearly the evolution of the aluminum peak due to the oxidation process.

As expected, the aluminum peak shifts to a lower energy from 68 to 57 eV. This value is quite far from that obtained for the surface of stoichiometric alumina (54 eV) which means that the oxide formed this way is not bulk alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Note also that all the

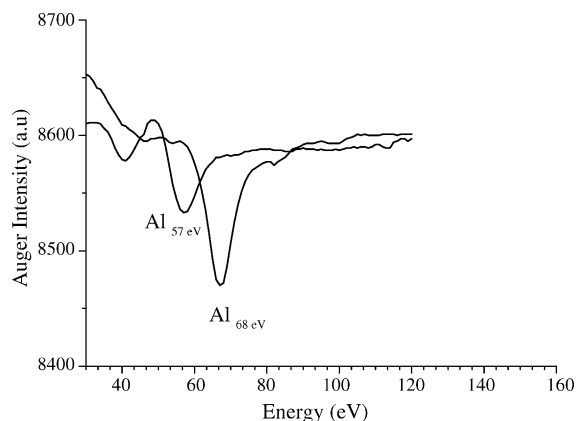


Fig. 4. The evolution of the Auger aluminum peak due to the oxidation process at RT.

aluminum has been oxidized since the aluminum peak at 68 eV has completely disappeared.

We also observe that the intensity of the aluminum peak drastically decreases (38%) as well as the silver peak. The fact that both Auger intensities of aluminum and silver decrease, suggest that the composition profile of the surface oxide layer corresponds to the sequence  $\dots/\text{Ag}/\text{Ag}/\text{Al}/\text{O}$  and not  $\dots/\text{Ag}/\text{Ag}/\text{O}/\text{Al}$  or  $\dots/\text{Ag}/\text{Ag}/(\text{Al}-\text{O})$ , i.e. a stack with an  $\text{AlO}_x$  bilayer made of one oxygen layer on top of the aluminum layer. The large attenuation of both aluminum and silver Auger signals, due to the oxidation process, suggests that  $x$  is probably close to one. This model is very close to the one proposed by Manabu Kiguchi et al. [16], concerning the growth of  $\text{MgO}$  on  $\text{Ag}(0\ 0\ 1)$  using the same procedure.

The strong silver attenuation could also suggest an oxidation at both sides of the Al layer. Nevertheless we think that an interface  $\text{Ag}-\text{O}$  is not possible, because silver does not oxidise at room temperature. We have checked that there is no oxidation of the pure silver surface at the oxygen pressure used here ( $2 \times 10^{-6}$  Torr) at RT. Only XPS measurements could settle this open question.

The thickness “ $d$ ” of this  $\text{AlO}_x$  compound can be estimated from the same equation previously used [12] using the same inelastic mean free path. The total Auger signal attenuation of silver (76%) gives an oxide thickness of about  $d = 7.9 \pm 0.2$  Å.

Furthermore it is important to notice that the oxidation process is very rapid since the evolution of the aluminum Auger peak (intensity and energy) is observed only 1 min after exposing the surface to the oxygen gas. After this first stage there is no more evolution of the Auger spectrum.

In order to check the stability of this superficial oxide we annealed the sample up to 500 °C in UHV conditions for 15 min and no major change in the Auger spectrum was observed. The only noticeable change was a shift of the aluminum peak from 57 to 56 eV. This behavior clearly shows the surprising thermal stability of this superficial oxide since there is no dissolution or evaporation of aluminum and/or oxygen atoms at elevated temperature. The oxidation process stabilizes the aluminum atoms at the surface forming a stable  $\text{AlO}_x$  compound. This  $\text{AlO}_x$  compound could form a diffusion barrier and probably a passivation layer for Ag. The shift observed after

annealing means that the annealing could slightly change the nature of the oxide.

These experimental results show that the superficial oxide ( $\text{AlO}_x$ ) which is obtained after oxidation at RT of one aluminum ML is not bulk alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). The near surface composition profile is probably  $\dots/\text{Ag}/\text{Ag}/\text{Al}/\text{O}$ . This superficial oxide is thermally stable: no dissolution process of both aluminum and oxygen atoms is observed at least up to 500 °C. This superficial oxide could be a diffusion barrier which could passivate the Ag substrate.

### Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge F.A. d’Avitaya, L. Ravel and J. Bernardini for fruitful discussions. Financial support from the ST-Microelectronics is gratefully acknowledged. The CRMN is also associated with the Universities of Aix-Marseille II and III.

### References

- [1] H.J. Freund, E. Umbach, Adsorption of Ordered Surfaces of Ionic Solids and Thin films, Springer, Heidelberg, 1993.
- [2] J.S. Moodera, L.R. Kinder, J. Appl. Phys. 79 (1996) 4724.
- [3] Scott A. Chambers, Surf. Sci. Rep. 39 (2000) 105.
- [4] R. Franchy, Surf. Sci. Rep. 38 (2000) 195.
- [5] J.H. Park, G.S. Lee, J.Y. Yang, K.S. Yoon, C.O. Kim, J.P. Hong, H.J. Kim, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 3982.
- [6] V. Rose, V. Podgursky, I. Costina, R. Franchy, Surf. Sci. 541 (2003) 128.
- [7] Klaus, Shröder (Eds.), CRC Handbook of Electrical Resistivities of Binary Metallic Alloys, Chemical Rubber, Boca Raton, FL, 1983, p. 44.
- [8] T.L. Alford, D. Adams, T. Laursen, B.M. Ullrich, Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 23.
- [9] W. Wang, W.I. Lanford, S.P. Murarka, Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 12.
- [10] Gerald F. Malgas, Daniel. Adams, Phucanh. Nguyen, Yu. Wang, T.L. Alford, J.W. Mayer, Appl. Phys. Lett. 90 (2001) 11.
- [11] Y. Wang, T.L. Alford, Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 1.
- [12] A. Barbier, Surf. Sci. 406 (1998) 69.
- [13] C. Léandri, H. Saifi, O. Guillermet, B. Aufray, Appl. Surf. Sci. 177 (2001) 303.
- [14] T.B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd ed., The Material Society, 1992.
- [15] Landolt, Börnstein, Tome 2, Diffusion in festen metallen und legierungen, 1990.
- [16] M. Kiguchi, S. Entani, K. Saiki, T. Goto, A. Koma, Phys. Rev. B 68 (2003) 115402.