



HAL
open science

Diffusion centrale des rayons X en incidence rasante appliquée à l'étude in situ de la croissance de nanostructures

Christine Revenant

► **To cite this version:**

Christine Revenant. Diffusion centrale des rayons X en incidence rasante appliquée à l'étude in situ de la croissance de nanostructures. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université de Grenoble, 2006. tel-00630160

HAL Id: tel-00630160

<https://theses.hal.science/tel-00630160>

Submitted on 7 Oct 2011

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

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

UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I
HABILITATION À DIRIGER DES RECHERCHES

Discipline : Physique

soutenue par

Christine REVENANT

le 6 janvier 2006

Diffusion centrale des rayons X
en incidence rasante appliquée à l'étude *in situ*
de la croissance de nanostructures

Composition du jury

Jean-Paul SIMON	Président
Yves GARREAU	Rapporteur
Alain GIBAUD	Rapporteur
Jean MIMAULT	Rapporteur
Hubert RENEVIER	
François RIEUTORD	

Laboratoire Nanostructures et Rayonnement Synchrotron
Service de Physique des Matériaux et des Microstructures
CEA – Grenoble

Remerciements

Ce mémoire d'Habilitation à Diriger des Recherches (HDR) décrit un thème d'étude récent, développé depuis 2001. Il se focalise sur la diffusion centrale des rayons X en incidence rasante, technique incontournable avec l'avènement des nanosciences. Ainsi ne parlerai-je pas de mes travaux de thèse effectués à Advanced Photon Source (États-Unis) sur le développement d'un détecteur CCD programmable pour l'imagerie, des études en temps réel et d'autres applications relatives au synchrotron. Je ne parlerai pas davantage de mes travaux de recherche effectués au début de ma carrière au CEA sur l'absorption et la diffusion centrale des rayons X appliquées à l'étude de couches minces.

Je remercie Jean-Paul Simon, Directeur de Recherches au Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie Métallurgiques (LTPCM), d'avoir accepté de faire partie du jury pour mon HDR.

Yves Garreau, Professeur à l'Université Paris VII, Alain Gibaud, Professeur à l'Université du Maine et Jean Mimault, Professeur à l'Université de Poitiers ont accepté d'être les rapporteurs de mon mémoire HDR. Je ne sous-estime ni le dévouement qu'implique ce travail, ni le temps passé. Je leur adresse à tous les trois mes plus sincères remerciements.

Je remercie également Hubert Renevier, Maître de Conférences à l'Université Joseph Fourier et chef du laboratoire « Nanostructures et Rayonnement Synchrotron » d'avoir accepté de faire partie du jury.

Je suis aussi très reconnaissante à François Rieutord, chercheur au CEA/Grenoble, d'avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier tout particulièrement Gilles Renaud de m'avoir proposé de travailler sur l'analyse quantitative de la diffusion centrale des rayons X en incidence rasante. Toute ma gratitude va à Rémi Lazzari qui a beaucoup contribué à l'avancement de ce travail, notamment lors de son post-doc au laboratoire. Je voudrais remercier également Jacques Jupille à l'Institut des NanoSciences de Paris pour des discussions très enrichissantes. J'adresse mes plus sincères remerciements à Frédéric Leroy pour nos travaux communs qui ont donné lieu à des publications.

Un grand merci à tous ceux que je côtoie au sein du laboratoire NRS et du service SP2M.

Dans le cadre de nos collaborations scientifiques, je tiens à remercier Julian Carrey à l'INSA de Toulouse pour son aide sur la simulation de la croissance d'îlots sur un substrat et le Professeur Ted Madey de State University of New Jersey (États-Unis) pour les échanges très intéressants sur le nanofacettage du tungstène.

Sur un plan plus personnel, je voudrais témoigner toute ma reconnaissance à mon mari Rémy pour son soutien et ses encouragements pour que je puisse concilier mon travail professionnel avec notre vie familiale particulièrement animée avec tous nos enfants.

Table des matières	1
Introduction	3
I. Théorie de la diffusion centrale des rayons X en incidence rasante	5
I. A. Introduction	5
I. B. Géométrie en incidence rasante	5
I. C. Intensité diffusée	6
I. C. 1. L'approximation de découplage	7
I. C. 2. L'approximation de monodispersité locale	7
I. D. Théorie DWBA	7
I. E. Facteur de forme	9
I. E. 1. Introduction	9
I. E. 2. Facteur de forme pour des cas géométriques simples	10
I. E. 3. Taille et forme des îlots à partir d'une analyse rapide	12
I. E. 3. a. Système faiblement polydisperse	12
I. E. 3. b. Système polydisperse	13
I. F. Fonction d'interférence	14
I. G. Conclusion	15
II. Etude <i>in situ</i> de la croissance métal/oxyde par diffusion centrale des rayons X en incidence rasante	16
II. A. Introduction	16
II. B. Expériences	16
II. C. Analyse	16
II. C. 1. MET	16
II. C. 1. a. Ag/MgO	17
II. C. 1. b. Pd/MgO	18
II. C. 1. c. Fonction d'interférence déduite du MET	19
II. C. 2. GISAXS	21
II. C. 2. a. Présentation des clichés GISAXS	21
II. C. 2. b. Analyse des données GISAXS	22
II. C. 2. c. Lois de croissance déduites du GISAXS	28
II. D. Discussion	30
II. D. 1. Comparaison entre les résultats MET et GISAXS	30
II. D. 2. Diffusion incohérente	30
II. D. 2. a. Mise en évidence de diffusion incohérente en GISAXS	31
II. D. 2. b. Corrélations entre îlots déduites de MET	31
II. D. 2. c. Estimation de la diffusion incohérente	33
II. D. 3. Morphologie des îlots	34
II. D. 3. a. Construction de Wulff	34
II. D. 3. b. Distribution de hauteur	34
II. D. 4. Nucléation, croissance et coalescence	35
II. E. Conclusion	36

III. Projets de recherche à court et moyen terme	38
III. A. Modélisation du GISAXS	38
III. A. 1. Cas d' une assemblée dense de gros îlots	38
III. A. 2. Effets des corrélations entre voisins sur la diffusion incohérente	39
III. A. 3. Etude des facettes et arêtes de nanocristaux	39
III. B. Etude de systèmes par GISAXS	41
III. B. 1. Nanostructuration de la surface Pt/W(111)	41
III. B. 2. Morphologie de nanoparticules semiconductrices	43
III. B. 3. Dépôt métal/oxyde	45
Annexe	47
Bibliographie	49

Introduction

Les matériaux de taille nanométrique présentent de nouvelles propriétés qui intéressent aussi bien la recherche fondamentale qu'appliquée. Ces propriétés sont intimement liées à leur structure interne et à leur morphologie. Dans ce contexte, plusieurs techniques ont été développées pour caractériser leur structure et leur morphologie. Les plus utilisées sont la Microscopie Electronique à Transmission (MET) [Henry, 1998] et les microscopies en champ proche (AFM, Atomic Force Microscope [Barth, 2003] ; STM, Scanning Tunneling Microscope). Si ces techniques fournissent en général l'information requise, il peut être avantageux, dans certains cas, de compléter ces techniques d'imagerie dans l'espace réel avec des mesures de rayons X. En effet, les rayons X présentent plusieurs avantages. Tout d'abord, ils permettent de caractériser l'échantillon sans le détruire. Par ailleurs, une statistique moyennée sur tout l'échantillon est réalisée, échantillonnant ainsi de la même façon que pour les propriétés macroscopiques. En plus, des expériences *in situ* et en temps réel peuvent être réalisées dans des environnements variés (de l'ultravide aux hautes pressions). Finalement, à cause de la profondeur sondée variable en fonction de l'angle d'incidence, les rayons X peuvent caractériser la morphologie de surface aussi bien que des interfaces enterrées. Ainsi, la technique de diffusion centrale aux petits angles a émergé ces dernières années comme un outil puissant pour analyser la morphologie et la distribution, soit d'îlots sur un substrat, soit de particules enterrées. Cette technique se nomme en anglais Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering (GISAXS). En 1989, les premières expériences de GISAXS furent réalisées avec une anode tournante par J. Levine pour étudier des dépôts d'or sur du verre [Levine, 1989, 1991]. Des expériences pionnières furent aussi réalisées par l'équipe de A. Naudon pour étudier principalement des inclusions métalliques enterrées sous la surface [Naudon, 1991, 1997, 2000 ; Thiaudière, 1996 ; Babonneau, 2000, 2001]. Les premières expériences *in situ* en 1995 ont porté sur la croissance d'agrégats métalliques de Fe/MgO(001) [Lairson, 1995]. Le GISAXS a permis également d'étudier la rugosité de surface [Holý, 1993, 1994], les corrélations latérales, tailles et formes de boîtes quantiques semiconductrices [Metzger, 1998, 1999 ; Stangl, 1999 ; Zhang, 2001], des îlots métalliques [Robach, 1999], des multicouches discontinues [Thiaudière, 2000], des boîtes quantiques auto-organisées [Stangl, 2000 ; Holý, Stangl, 2001] ou des fils [Holý, Roch, 2001]. Des développements récents ont été réalisés pour mesurer le GISAXS sous ultra-vide, *in situ*, lors d'épitaxie par jet moléculaire et sans élément de diffusion entre l'onduleur du synchrotron et le détecteur [Renaud, 2003]. Ainsi, ce type d'expérience fournit alors des données GISAXS s'étendant loin dans l'espace réciproque, avec une variation d'intensité de plusieurs ordres de grandeur et sans bruit de fond. Ainsi, ces données GISAXS de très grande qualité révèlent des caractéristiques qui ne pouvaient pas être observées précédemment. Pour cette raison, une méthodologie d'analyse quantitative précise a été développée, comme cela est montré dans ce mémoire. La technique GISAXS a été utilisée notamment pour caractériser *in situ* et sous ultra-vide la croissance d'interfaces métal/oxyde comme Ag ou Pd/MgO(001).

La première partie de ce mémoire traite des outils théoriques nécessaires à l'interprétation des données GISAXS. L'approximation de Born de l'onde distordue, en anglais Distorted Wave Born Approximation (DWBA) est introduite afin de traiter les effets dus à l'incidence rasante. Le formalisme de la diffusion de rayons X aux petits angles en incidence rasante est également présenté. Le but de cette partie est de montrer comment un cliché GISAXS à deux dimensions (2D) peut être précisément analysé pour déduire la distance inter-îlot, la forme de l'îlot, la taille et la distribution de taille. La deuxième partie expose l'étude par GISAXS et, en complément, par MET de la croissance d'îlots d'argent ou palladium sur MgO(001). La nouveauté est une analyse quantitative des clichés GISAXS permettant d'obtenir la morphologie des îlots, leur taille, la distribution de taille et les distances inter-îlot pour

différents montants déposés et à différentes températures. La troisième partie présente les projets de recherche à court et moyen terme. D'une part, la modélisation du GISAXS sera poursuivie en s'attachant au traitement du GISAXS pour une assemblée dense de gros îlots, à l'étude des corrélations entre îlots voisins et aussi à l'étude des facettes, voire des arêtes, des nanocristaux. D'autre part, les nanostructures étudiées par GISAXS seront principalement la nanostructuration de la surface W(111) et également des nanoparticules semiconductrices.

I. Théorie de la diffusion centrale des rayons X en incidence rasante

I. A. Introduction

La technique GISAXS mesure l'intensité diffusée hors spéculaire. Des informations sur les distances entre îlots, les formes, les tailles et les distributions de taille d'îlots peuvent être extraites. Pour interpréter les clichés obtenus par GISAXS, l'approximation de Born (c'est-à-dire de diffusion simple) n'est généralement pas valable. En effet, le principe même de la technique est de mettre à profit l'effet de réflexion totale externe, un phénomène dépendant de la diffusion multiple, pour sonder les îlots. Il est donc nécessaire de traiter la diffusion avec un formalisme approprié. La théorie dynamique des rayons X permet de dépasser cette difficulté, mais son utilisation est délicate et peu intuitive. Une approche plus simple est celle de l'approximation de Born de l'onde distordue ou DWBA. C'est une méthode de perturbation au premier ordre semblable à l'approximation de Born, mais avec un état de référence qui n'est pas l'onde incidente. En géométrie d'incidence rasante, les effets de réflexion et de réfraction doivent être pris en compte : l'état non perturbé (c'est-à-dire de référence) peut être calculé (dynamiquement) à partir des coefficients de Fresnel de réflexion et de réfraction. Deux formalismes ont été développés pour traiter la DWBA. Suite au travail pionnier de Croce, puis de Vineyard [Vineyard, 1982] qui utilisaient un formalisme fondé sur l'électromagnétisme, Sinha a proposé un formalisme quantique plus simple [Sinha, 1988]. La théorie des perturbations au premier ordre est généralement suffisante pour traiter les effets observés hors de la tige spéculaire. Néanmoins, un développement au deuxième ordre a été proposé pour traiter la réflectivité et la diffusion hors-spéculaire par une rugosité de surface [de Boer, 1994]. La théorie DWBA appliquée au cas d'îlots sur une surface a été développée par M. Rauscher [Rauscher, 1999]. Cette théorie conduit à une expression de l'intensité diffusée par les îlots.

La géométrie en incidence rasante est tout d'abord présentée, avant d'exposer successivement l'intensité diffusée en GISAXS, la théorie DWBA, le facteur de forme et finalement la fonction d'interférence.

I. B. Géométrie en incidence rasante

Le faisceau incident de rayons X est caractérisé par un vecteur d'onde $\mathbf{k}_i = (\mathbf{k}_{i//}, \mathbf{k}_{i\perp})$ défini par les angles θ_i et α_i respectivement dans et hors le plan de surface (cf figure 1). D'une façon similaire, le faisceau diffusé de vecteur d'onde \mathbf{k}_f est défini par les angles θ_f et α_f respectivement dans et hors le plan de surface. Le transfert de moment est défini par : $\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$. Il est de l'ordre de $0,01 \text{ nm}^{-1}$ à 1 nm^{-1} , ce qui permet de sonder des distances allant de quelques nanomètres à une centaine de nanomètres dans l'espace réel. Il peut être exprimé de la manière suivante :

$$\mathbf{q} = \frac{2\pi}{\lambda} \begin{pmatrix} \cos(\alpha_f)\cos(\theta_f) - \cos(\alpha_i)\cos(\theta_i) \\ \cos(\alpha_f)\sin(\theta_f) - \cos(\alpha_i)\sin(\theta_i) \\ \sin(\alpha_f) + \sin(\alpha_i) \end{pmatrix}, \quad (1)$$

où λ est la longueur d'onde.

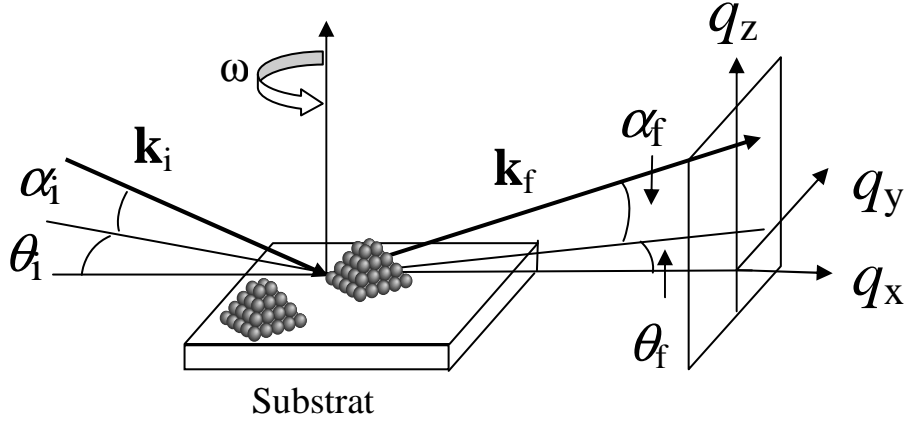


Figure 1 : Géométrie en incidence rasante. Le faisceau arrive sur la surface en incidence rasante avec un angle α_i par rapport à la surface et avec un angle θ_i par rapport à un axe choisi lié à l'échantillon et parallèle à la surface de l'échantillon. Les faisceaux transmis et réfléchi ne sont pas représentés ici. L'angle de rotation de l'échantillon autour de la normale à la surface est noté ω . L'intensité diffusée est enregistrée sur un plan en fonction des angles de diffusion θ_f et α_f respectivement dans et hors le plan de surface. Le transfert de moment est noté $\mathbf{q} = (q_x, q_y, q_z)$.

I. C. Intensité diffusée

Considérons une assemblée d'îlots dont les positions et les formes peuvent être définies statistiquement. L'intensité diffusée $I(\mathbf{q})$ est la somme de deux termes : l'un cohérent, l'autre incohérent [Guinier, 1955 ; Porod, 1982] :

$$I(\mathbf{q}) = S(\mathbf{q}_{\parallel}) \times |\langle F(\mathbf{q}) \rangle|^2 + \sum_m \Phi_m(\mathbf{q}) \times e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_m}, \quad (2)$$

où $S(\mathbf{q}_{\parallel})$ est la fonction d'interférence à 2D de l'assemblée des îlots et $F(\mathbf{q})$ est le facteur de forme d'un îlot. $F(\mathbf{q})$ est l'amplitude diffusée par un îlot de volume V et de densité électronique ρ irradié par le faisceau incident [Hosemann, 1962]. Dans l'approximation de Born, c'est la transformée de Fourier (TF) de la densité électronique de l'îlot :

$$F(\mathbf{q}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} dV. \quad (3)$$

Pour des formes simples, l'intégrale se résout analytiquement ou tout au moins se réduit à une intégrale à une dimension. Il a été montré que tout polyèdre facetté présentant des arêtes a une TF qui peut être résolue analytiquement quelque soit la complexité de sa forme [James, 1954]. Pour des formes plus complexes, un calcul numérique doit être fait. Le coefficient $\Phi_m(\mathbf{q})$ dans l'équation (2) décrit les corrélations entre les îlots et s'exprime par :

$$\Phi_m(\mathbf{q}) = \langle [F_n(\mathbf{q}) - \langle F(\mathbf{q}) \rangle] [F_{n+m}(\mathbf{q}) - \langle F(\mathbf{q}) \rangle]^* \rangle_n, \quad (4)$$

où $\langle \dots \rangle_n$ indique la moyenne sur tous les îlots n et $F_n(\mathbf{q})$ est le facteur de forme de l'îlot n . La fonction $\Phi_m(\mathbf{q})$ est une mesure de la corrélation entre l'amplitude diffusée par deux îlots séparés par un vecteur \mathbf{r}_m . La somme des $\Phi_m(\mathbf{q})$ dans l'équation (2) donne la diffusion incohérente provenant de telles corrélations [Guinier, 1963].

Le calcul de l'intensité diffusée est très difficile dans le cas général car les configurations doivent tenir compte des couplages entre la taille, la forme, l'orientation et la position des îlots voisins. Des simplifications doivent être faites pour calculer la diffusion.

I. C. 1. L'approximation de découplage

Cette approximation fait l'hypothèse que la distance entre les îlots est indépendante de leurs morphologies (forme, taille, orientation). Dans les systèmes dilués, cette approximation est correcte [Cabane, 1987]. Pour des systèmes peu dispersés, cette approximation est également adéquate [Guinier, 1955 ; Hosemann, 1962]. Dans cette approximation, $\Phi_m(\mathbf{q}) = 0$ pour $m \neq 0$. Seul le terme $\Phi_0(\mathbf{q})$ reste. Ainsi, l'intensité diffusée $I(\mathbf{q})$ devient :

$$I(\mathbf{q}) = S(\mathbf{q}_{//}) \times \left[\langle |F(\mathbf{q})| \rangle^2 + \langle |F(\mathbf{q})|^2 \rangle - \langle |F(\mathbf{q})| \rangle^2 \right] \quad (5)$$

Le premier terme de l'intensité est le terme dit « cohérent ». Il provient de l'interférence constructive entre les ondes diffusées par les îlots. Il se caractérise par des pics d'interférence révélant un ordre entre îlots voisins et par un minimum d'intensité pour $q \rightarrow 0$. Le second terme dit « incohérent » est une signature de fluctuations de formes, tailles et orientations d'îlots. Son maximum est localisé en $q_y = 0$.

I. C. 2. L'approximation de monodispersité locale

Pour des systèmes polydispersés, cette approximation est souvent utilisée. Les îlots voisins sont supposés avoir la même morphologie dans des zones spatiales au moins égales à la taille de cohérence du faisceau [Pedersen, 1994, 1997]. L'intensité diffusée $I(\mathbf{q})$ est alors la somme, pondérée par la distribution de tailles, des intensités diffusées par des domaines d'îlots ayant la même morphologie.

$$I(\mathbf{q}) = S(\mathbf{q}) \times \langle |F_i(\mathbf{q})|^2 \rangle \quad (6)$$

Cette hypothèse sur le système ne se justifie vraiment que dans des cas bien particuliers. Cependant, en pratique, cette expression est largement utilisée pour calculer l'intensité diffusée dans divers systèmes et permet en général d'obtenir de meilleurs ajustements qu'avec l'approximation de découplage.

I. D. Théorie DWBA

Comme nous l'avons vu dans l'introduction I.A., la théorie DWBA doit être utilisée pour étudier le GISAXS d'îlots en surface. Dans cette approximation, le facteur de forme $F(\mathbf{q})$ est remplacé par la somme cohérente de quatre termes représentant chacun un processus de diffusion avec ou sans réflexion de l'onde incidente ou émergente sur la surface du substrat. Chaque terme comprend le facteur de forme de l'îlot évalué à différentes valeurs $\pm q_z = \pm(k_z^f - k_z^i)$ et $\pm p_z = \pm(k_z^f + k_z^i)$, et pondéré par les coefficients de réflexion de Fresnel du substrat $R(\alpha_i)$ et $R(\alpha_f)$.

$$F(\mathbf{q}_{//}, k_i^z, k_f^z) = F(\mathbf{q}_{//}, q_z) + R(\alpha_f)F(\mathbf{q}_{//}, -p_z) + R(\alpha_i)F(\mathbf{q}_{//}, p_z) + R(\alpha_i)R(\alpha_f)F(\mathbf{q}_{//}, -q_z) \quad (7)$$

Le facteur de forme dans le cadre de l'approximation de Born est donné par cette relation avec $R(\alpha_i) = R(\alpha_f) = 0$. Ainsi, l'approximation de Born est valide seulement quand les coefficients de réflexion de Fresnel sont négligeables, ce qui est le cas quand α_i et α_f sont bien plus grands que α_c .

L'intensité diffusée en DWBA diffère notablement de celle obtenue dans le cadre de l'approximation de Born. Ceci est illustré dans le cas d'un îlot de forme cylindrique. Les intensités diffusées perpendiculairement à la surface sont comparées dans le cas de l'approximation de Born et celle DWBA sur la figure 2. L'intensité en DWBA présente un maximum marqué en $\alpha_f \approx \alpha_c$, appelé pic de Yoneda qui a pour origine des interférences

constructives entre les quatre processus de diffusion de la théorie DWBA. De plus, l'intensité dans l'approximation de Born présente des minima bien plus marqués qu'en DWBA. Ces minima sont également décalés angulairement. Ce décalage angulaire dépend fortement de la valeur de l'angle d'incidence α_i .

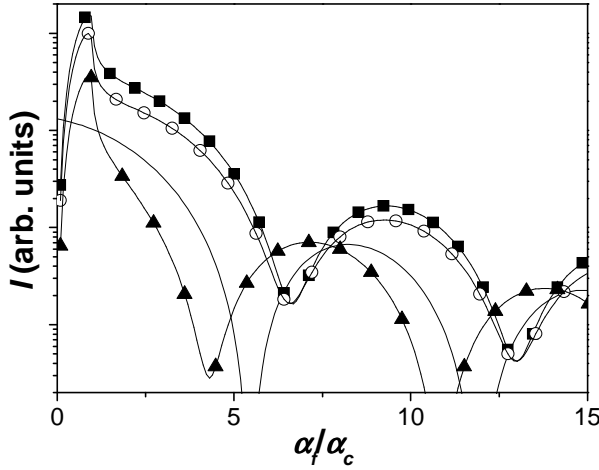


Figure 2 : Intensité GISAXS (échelle logarithmique) en fonction de α_f/α_c à $\theta_f = 0$ pour un cylindre de hauteur 5 nm ($\lambda = 0,1$ nm). (■), DWBA pour $\alpha_i = \alpha_c$; (▲), DWBA pour $\alpha_i = 2\alpha_c$; (○), DWBA pour $\alpha_i = \alpha_c/2$; (-), approximation de Born.

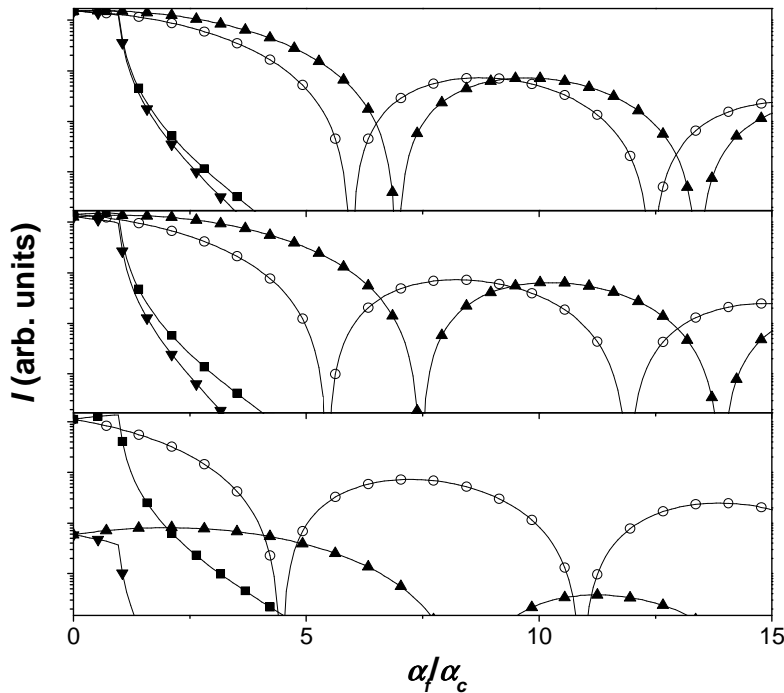


Figure 3 : Module au carré (échelle logarithmique) de chacun des 4 termes de diffusion en DWBA en fonction de α_f/α_c à $\theta_f = 0$ pour un cylindre de hauteur 5 nm ($\lambda = 0,1$ nm) à différents angles d'incidence (a) $\alpha_i = \alpha_c/2$, (b) $\alpha_i = \alpha_c$ et (c) $\alpha_i = 2\alpha_c$. (○) : $F(\mathbf{q}_{//}, q_z)$; (▲) : $R(\alpha_i)F(\mathbf{q}_{//}, p_z)$; (■) : $R(\alpha_f)F(\mathbf{q}_{//}, -p_z)$; (▼) : $R(\alpha_i)R(\alpha_f)F(\mathbf{q}_{//}, -q_z)$.

Sur la figure 3, le module au carré de chacun des termes de l'équation (7) est représenté en fonction de α_f/α_c pour $\alpha_i = \alpha_c$, $2\alpha_c$, et $\alpha_c/2$. Dans les cas $\alpha_i = \alpha_c$ et $\alpha_c/2$, le premier et le troisième terme de l'équation (7) ont des intensités voisines pour tous les angles d'émergence. L'addition de ce troisième terme atténue les minima et les décale. Les second et quatrième termes sont négligeables, sauf pour $\alpha_f \leq \alpha_c$. En résumé, par suite des effets complexes d'interférence entre les quatre termes de la DWBA, l'approximation de Born ne peut pas décrire correctement l'intensité si α_i ou α_f est proche de α_c . Au contraire, si $\alpha_i \gg \alpha_c$ et $\alpha_f \gg \alpha_c$, l'approximation de Born peut être utilisée. Dans des synchrotrons puissants, il peut être astucieux de réaliser le GISAXS à $\alpha_i \geq 2\alpha_c$, car une analyse rapide peut alors être réalisée dans l'approximation de Born. Cependant, dans ce cas, l'information pour de faibles valeurs de q_z est perdue [$q_z^{min} = (2\pi/\lambda) \times \sin(\alpha_i)$ à partir de l'équation (1)].

I. E. Facteur de forme

I. E. 1. Introduction

Dans de nombreux articles de GISAXS, la distance moyenne entre les îlots est calculée à partir de la position q_m du maximum d'intensité GISAXS par : $D = 2\pi/q_m$. Cependant, comme l'intensité diffusée est le produit du facteur de forme par une fonction d'interférence $S(q_y)$, la position du pic GISAXS q_m est décalée par rapport au pic de la fonction d'interférence, noté q_p en fonction de la pente du facteur de forme. Ce comportement est illustré sur la figure 4 par un exemple typique du système Pd/MgO(001) pour des îlots cylindriques de rayon moyen $\langle R \rangle = 7,5$ nm.

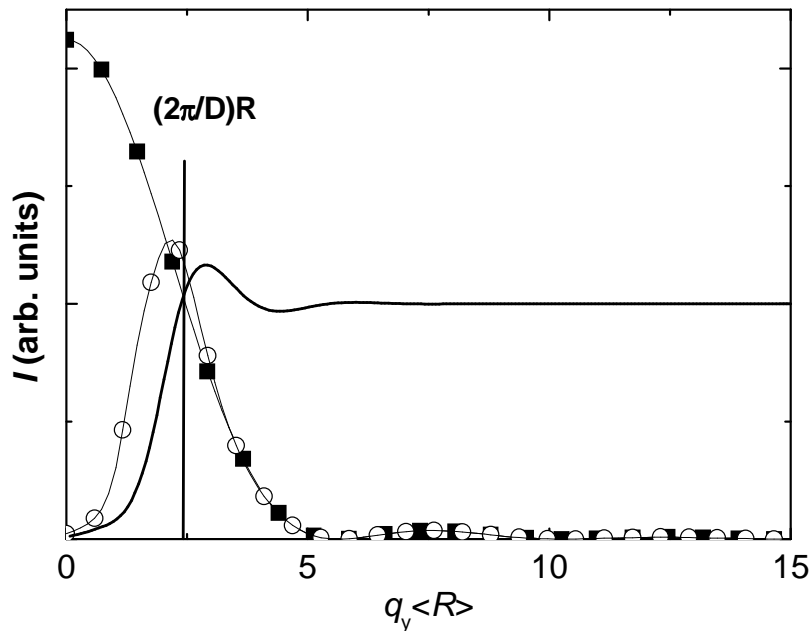


Figure 4 : Intensité GISAXS (○) calculée dans le cadre de l'approximation de Born en fonction du transfert de moment $q_y \langle R \rangle$ ($\alpha_f = 0$). (■), module au carré du facteur de forme des îlots avec une forme cylindrique. (-), fonction d'interférence des îlots avec une distance moyenne $D = 2,4 \times \langle R \rangle$.

La fonction d'interférence est obtenue par la FT de la fonction de corrélation de paire obtenue à partir de vues planes de microscopie électronique à transmission (*cf* II). Sur la figure 4, le maximum d'intensité GISAXS est tel que $q_m \langle R \rangle = 2,20$ correspondant à une distance de $2\pi/q_m = 21,5$ nm, alors que le maximum de la fonction d'interférence est tel que $q_p \langle R \rangle = 2,92$ correspondant à une distance de $2\pi/q_p = 16,2$ nm. Il y a une grande différence entre ces 2 valeurs de la distance. Cependant, la détermination de la distance à partir de la fonction d'interférence par $2\pi/q_p$ n'est pas exacte non plus, car la distance exacte obtenue par l'analyse TEM est $D = 18,0$ nm. Dans le cas d'une moyenne sur l'azimut de domaine paracristallin, la distance exacte moyenne entre les îlots se situe entre les deux distances estimées grossièrement. En conséquence, pour déterminer avec précision cette distance, il est très important d'ajuster l'intensité diffusée expérimentale avec un modèle adéquat.

La spécificité la plus intéressante du GISAXS est de sonder la morphologie d'îlots qui peut être obtenue en principe à partir du facteur de forme. Dans le cas de systèmes concentrés, la fonction d'interférence et le facteur de forme sont fortement corrélés pour les faibles valeurs de q_y . Néanmoins, dans des systèmes désordonnés, la fonction d'interférence tend vers 1 quand le transfert de moment augmente si bien que l'intensité du GISAXS est alors entièrement déterminée par le facteur de forme. Ainsi, pour connaître avec précision la morphologie des îlots, l'intensité doit être mesurée loin dans l'espace réciproque et sur plusieurs ordres de grandeur. Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour déterminer la forme simple d'îlots. Premièrement, la symétrie du cliché de diffusion en fonction de l'orientation ω de l'échantillon révèle les propriétés de symétrie de la forme des îlots. Deuxièmement, l'existence de tiges de diffusion indique la présence de facettes sur les îlots. Troisièmement, si le système est très polydisperse, la forme de l'îlot peut être déduite de l'analyse asymptotique de l'intensité. Dans le cas monodisperse, les minima d'intensité s'ils existent donnent des informations précises sur la taille des îlots.

I. E .2. Facteur de forme pour des cas géométriques simples

L'expression analytique de facteurs de forme pour des cas géométriques simples est donnée dans un article [Lazzari, 2002]. Pour des îlots anisotropes, le facteur de forme dépend de l'orientation de l'îlot par rapport au faisceau de rayons X. Quand le repère lié à l'îlot n'est pas aligné avec l'axe du faisceau incident, l'expression analytique du facteur de forme peut être appliquée après rotation du transfert de moment suivant :

$$\begin{pmatrix} \cos(\zeta) & -\sin(\zeta) & 0 \\ \sin(\zeta) & \cos(\zeta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_x \\ q_y \\ q_z \end{pmatrix}, \quad (8)$$

où ζ est l'angle entre le faisceau direct et le bord de l'îlot.

La figure 5 montre des clichés de facteur de forme dans le plan (q_y, q_z) calculé dans le cadre de l'approximation DWBA pour plusieurs formes d'îlots et d'orientations à $\theta_i = 0$ et $\alpha_i = \alpha_c$. Sur ces cinq clichés, l'intensité présente un maximum localisé à l'angle d'émergence $\alpha_f = \alpha_c$ correspondant au pic de Yoneda. Pour un cylindre, le cliché est composé de lobes bien séparés le long des directions parallèle et perpendiculaire à la surface (figure 5a). Pour une sphère complète, l'intensité diffusée forme des arcs avec des rebonds moins prononcés que pour un cylindre (figure 5b). Les clichés obtenus pour une pyramide complète sont caractérisés par un lobe principal allongé le long de la direction perpendiculaire avec une diminution monotone de l'intensité. Prenons le cas d'une pyramide exposant des facettes (111). Pour $\zeta = 0^\circ$, on observe des tiges de diffusion à $54,7^\circ$ par rapport à la normale à la surface (*cf* figure 5c). Cet angle correspond à l'angle des facettes avec la normale à la surface. Quand l'angle ζ augmente de 0 à 45° , ces tiges deviennent moins intenses (*cf* figures 5 d et e).

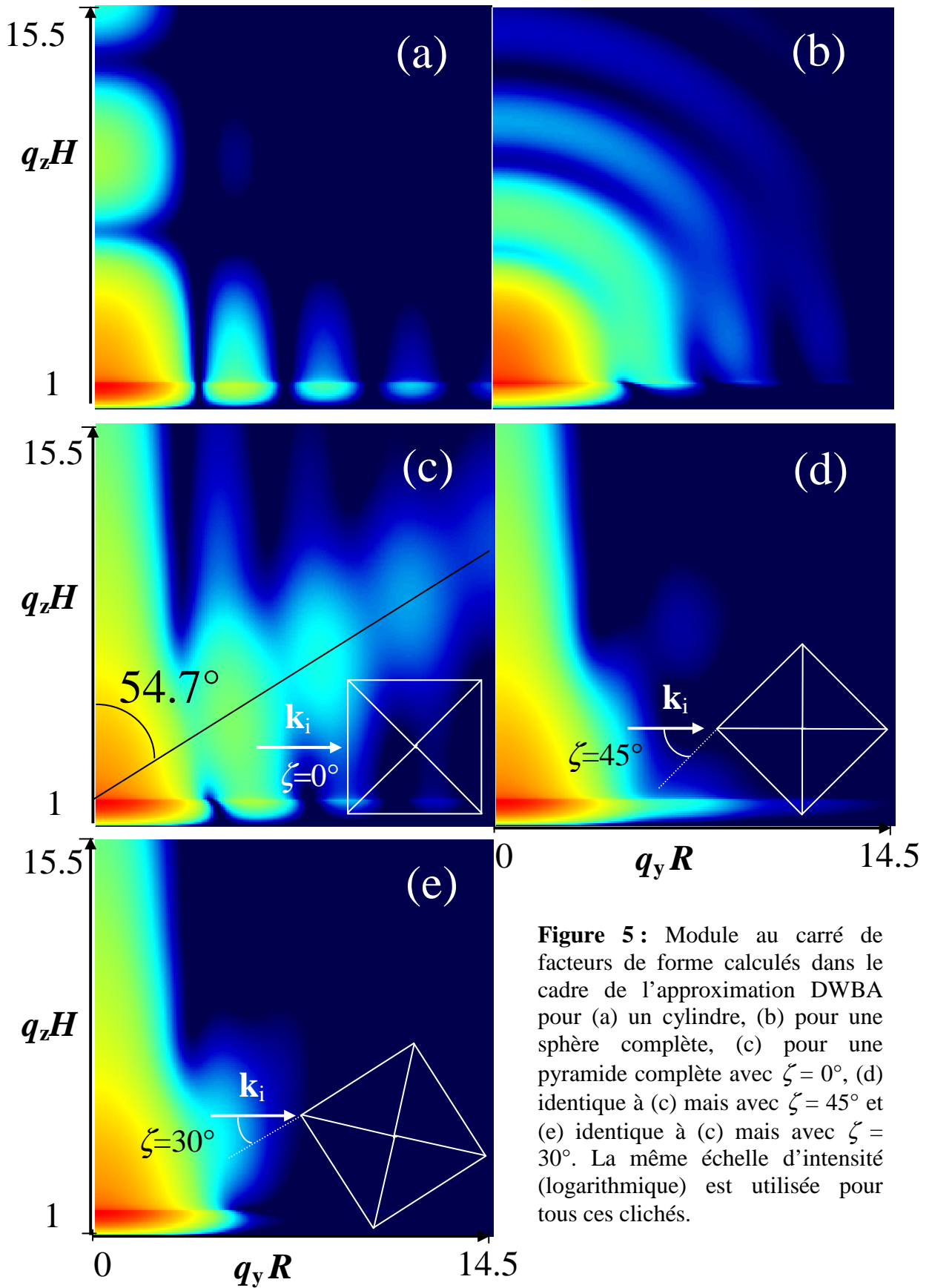


Figure 5: Module au carré de facteurs de forme calculés dans le cadre de l'approximation DWBA pour (a) un cylindre, (b) pour une sphère complète, (c) pour une pyramide complète avec $\zeta = 0^\circ$, (d) identique à (c) mais avec $\zeta = 45^\circ$ et (e) identique à (c) mais avec $\zeta = 30^\circ$. La même échelle d'intensité (logarithmique) est utilisée pour tous ces clichés.

Ainsi, une simple inspection qualitative d'un cliché GISAXS peut donner des indications sur la forme moyenne de l'îlot, notamment sur la symétrie et la présence de facettes. Cependant, une analyse détaillée de l'évolution de l'intensité en fonction de q_y et q_z peut être nécessaire pour obtenir des informations supplémentaires sur la forme de l'îlot.

I. E. 3. Taille et forme des îlots à partir d'une analyse rapide

Pour des raisons de simplicité, la discussion suivante considère le facteur de forme dans le cadre de l'approximation de Born, tant que l'intensité diffusée parallèlement à la surface est concernée.

I. E. 3. a. Système faiblement polydisperse

Pour des systèmes faiblement polydisperses, c'est-à-dire des îlots proches en forme et en taille, les positions des zéros du facteur de forme dépendent de la forme et de la taille des îlots (*cf* figure 6).

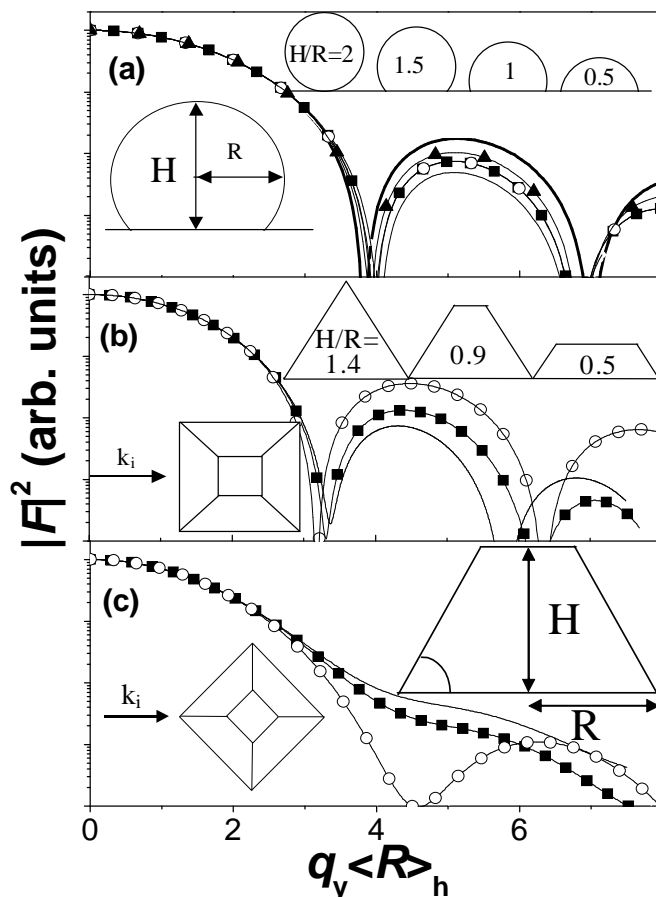


Figure 6 : Module au carré du facteur de forme calculé dans le cadre de l'approximation de Born en fonction de $q_y \langle R \rangle_h$ à $q_x = q_z = 0$. L'expression $\langle R \rangle_h$ décrit la moyenne du rayon R sur la hauteur h de l'îlot. (a) Îlots isotropes. Trait épais, cylindre ; (\blacktriangle), sphère avec $H/R = 1,5$; (\circ), $H/R = 2$; (\blacksquare), $H/R = 1$; ligne, $H/R = 0,5$. (b) Pyramide avec $\zeta = 0^\circ$. (-), $H/R = 1,4$; (\blacksquare), $H/R = 0,9$; (\circ), $H/R = 0,5$. (c) identique à (b) mais avec $\zeta = 45^\circ$.

Pour des formes isotropes telles qu'un cylindre ou une sphère, le facteur de forme s'exprime à l'aide de fonctions de Bessel dans le plan parallèle à la surface. Le premier zéro est localisé en $q_y \langle R \rangle_h \approx 3,9$ où $\langle R \rangle_h$ est la moyenne du rayon R sur la hauteur h de l'îlot (cf figure 6a). Pour des formes pyramidales ou parallélépipédiques avec $\zeta = 0^\circ$, le facteur de forme s'exprime avec la fonction sinus cardinal et donc le premier zéro est localisé en $q_y \langle R \rangle_h \approx 3,3$ (cf figure 6b). La position de ces minima étant bien définie, elle peut être utilisée pour évaluer la taille des agrégats. Pour des formes pyramidales avec $\zeta = 45^\circ$, le premier minimum est localisé en $q_y \langle R \rangle_h \approx 4,5$ pour une pyramide fortement tronquée, typiquement $H/R = 0,5$ (cf figure 6c). Cette valeur correspond à celle obtenue pour $\zeta = 0^\circ$ multipliée par $\sqrt{2}$. En fait, la distance mesurée en GISAXS est celle perpendiculaire à \mathbf{k}_i . Au contraire, le facteur de forme décroît de façon monotone en fonction de $q_y \langle R \rangle_h$ pour une pyramide complète ($H/R = 1,4$) ou légèrement tronquée (typiquement, $H/R \approx 0,9$).

I. E. 3. b. Système polydisperse.

La distribution de taille des îlots est toutefois grande dans les systèmes métal/oxyde décrits dans ce manuscrit. La forme de l'îlot et la distribution de taille sont une conséquence du processus de croissance-coalescence. La distribution de hauteur et la corrélation entre les distributions de diamètre et de hauteur sont relativement peu connues. D'un point de vue pratique, les distributions de diamètre et de hauteur peuvent être ajustées de façon indépendante. Pour décrire la distribution de taille, la loi de probabilité log-normale a été choisie :

$$p_{LN}(x) = \frac{1}{x\sqrt{2\pi} \log(\sigma/X)} \exp\left\{-\frac{1}{2} \left[\frac{\log(x/X)}{\log(\sigma/X)} \right]^2\right\}, \quad (9)$$

où X est la valeur centrale et σ est lié à la largeur à mi-hauteur.

L'effet de cette distribution sur les clichés de GISAXS est un lissage de l'intensité (cf figure 7). Les minima d'intensité ne sont plus visibles dès que la distribution s'élargit sensiblement (à partir de $\sigma = 1,3$).

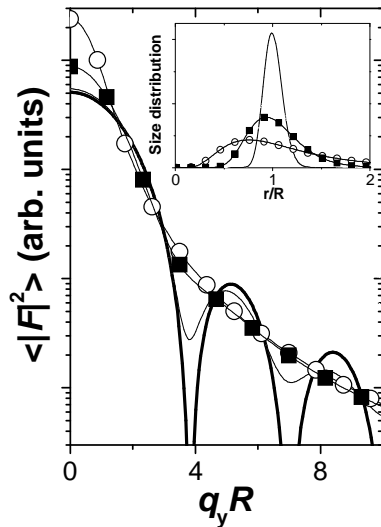


Figure 7 : Fonction $\langle |F(q_y R)|^2 \rangle$ (échelle logarithmique) calculée dans le cadre de l'approximation de Born pour un cylindre à $q_x = q_z = 0$. (—), sans distribution de taille ; (-), avec une distribution log-normale de largeur $\sigma = 1.1$; (■), $\sigma = 1.3$; (○), $\sigma = 1.7$. L'encart représente la distribution de rayons correspondante.

Dans le cas de systèmes polydispersés, il peut être pertinent d'étudier le comportement asymptotique de l'intensité. En diffusion centrale à 3 dimensions (3D), c'est la limite de Porod [Porod, 1982]. Quelque soit l'approximation (approximation de Born, DWBA, approximation de découplage ou monodispersité locale), l'intensité pour des grandes valeurs du transfert de moment est proportionnelle à la moyenne du module au carré du facteur de forme $\langle |F|^2 \rangle$. Pour un échantillon avec une distribution de taille suffisamment importante, le comportement asymptotique de l'intensité est en q^{-n} , où n dépend de la forme des îlots. Pour des formes d'îlots simples, un calcul analytique permet d'obtenir la valeur de n (cf. tableau 1). Dans le cas d'une face plane, l'intensité est maximale pour \mathbf{q} perpendiculaire à cette face et l'intensité varie en q^{-2} [James, 1954].

	Direction parallèle à la surface	Direction perpendiculaire à la surface
Face plane	-	$n = 2$
Cylindre	$n = 3$	$n = 2$
Sphère	$n = 4$	$n = 4$
Hémisphère	$n = 4$	$n = 2$ si ρ différent entre îlot et substrat $n = 4$ si même ρ dans l' îlot et le substrat

Tableau 1 : Valeur de n qui intervient dans le comportement asymptotique de l'intensité en q^{-n} . Le paramètre ρ désigne la densité électronique.

Ainsi, à condition que les mesures soient réalisées suffisamment loin dans l'espace réciproque avec une grande dynamique, les formes d'îlots simples considérés peuvent être caractérisées par les pentes dans les deux directions parallèles et perpendiculaires à la surface.

Cependant, si ces analyses simples permettent de tirer des informations pertinentes sur les îlots, certaines caractéristiques telles que la distribution de taille ne peuvent être obtenues que grâce à une analyse quantitative plus approfondie. Une telle analyse a donc été développée dans le but d'ajuster les paramètres morphologiques du dépôt à partir de coupes de clichés GISAXS.

I. F. Fonction d'interférence

L'évaluation de la fonction d'interférence s'appuie sur une modélisation de l'arrangement des particules. Trois cas peuvent être distingués [Lazzari, 2002] :

- Premièrement, si l'ordre est à longue portée, la description de l'arrangement des îlots peut se faire au moyen d'un réseau régulier.

- Deuxièmement, si l'ordre est à courte portée, l'arrangement des îlots est décrit par une fonction de corrélation de paire entre îlots.

Les processus de nucléation/croissance aléatoires inhérents à la croissance d'îlots par épitaxie par jet moléculaire se traduisent par un ordre à courte portée entre îlots. La fonction d'interférence $S(q_{//})$ est la transformée de Fourier (TF) à 2D de la fonction d'autocorrélation $g(r_{//})$:

$$S(q_{//}) = \rho_s \delta(q_{//}) + 1 + 2\pi\rho_s \int_0^{\infty} [g(r_{//}) - 1] J_0(r_{//} q_{//}) r_{//} dr_{//} , \quad (10)$$

où ρ_s est la densité moyenne d'îlots.

Le premier terme correspond à la réflectivité spéculaire. Il est généralement difficile de la mesurer en même temps que la diffusion à cause de la différence des intensités. Pour prendre

en compte la taille de la surface irradiée de façon cohérente, une convolution doit être effectuée entre la partie droite de l'équation (10) et la TF de la fonction d'autocorrélation de cette surface. Par ailleurs, notons que si le premier terme de l'équation (10) n'est pas considéré, $S(q_{//} = 0)$ n'est pas zéro, mais est égal à la fluctuation relative du nombre d'îlots sur la surface irradiée [Guinier, 1963 ; Hosemann, 1962].

- Troisièmement, si l'ordre est à moyenne portée, l'arrangement des îlots est décrit par un modèle de désordre cumulatif : le paracristal. La théorie du paracristal a été développée par Hosemann [Hosemann, 1962]. Dans ce modèle, le désordre se propage de proche en proche. Ce modèle permet de faire le lien entre un réseau régulier et une structure désordonnée à partir de considérations statistiques.

I. G. Conclusion

Le GISAXS est sensible aux hétérogénéités de densité électronique à l'échelle nanométrique. L'utilisation de la géométrie en incidence rasante permet d'étudier notamment la morphologie d'îlots sur un substrat. L'intensité diffusée en GISAXS est généralement traitée soit avec l'approximation de découplage, soit avec l'approximation de monodispersité locale. Nous avons montré que le formalisme DWBA est indispensable pour analyser correctement le GISAXS provenant d'îlots déposés sur un substrat. De plus, dans le cadre de systèmes désordonnés, la fonction d'interférence tend vers 1 quand le transfert de moment augmente, si bien que l'intensité GISAXS est entièrement déterminée par le facteur de forme, qui a donc été largement étudié dans ce chapitre.

II. Etude *in situ* de la croissance métal/oxyde par diffusion centrale des rayons X en incidence rasante

II. A. Introduction

Les interfaces métal/oxyde interviennent dans de nombreuses applications : les films minces, les matériaux composites, la microélectronique, la catalyse, la protection contre la corrosion, ou encore l'industrie du verre. En général, le métal ne mouille pas l'oxyde car l'énergie d'interface est supérieure aux énergies des surfaces libres [Henrich, 1994]. De ce fait, il est difficile de déposer une couche de métal continue à la surface d'un oxyde, car le métal a tendance à former des îlots. La croissance d'Ag et Pd/MgO(001) a été très étudiée dans le passé car ces systèmes sont des catalyseurs modèles des îlots métalliques sur des oxydes [Renaud, 1999]. La morphologie du dépôt dépend beaucoup des conditions de préparation et en particulier de la température. Pour appréhender le rôle de ces paramètres, la croissance *in situ* d'Ag et Pd/MgO(001) a été étudiée à différentes températures, notamment par GISAXS.

II. B. Expériences

La petite quantité de matière sondée conjuguée à la faible section efficace de diffusion des rayons X explique la nécessité d'utiliser le rayonnement synchrotron. Les expériences de croissances présentées dans ce manuscrit ont été réalisées à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) sur la ligne de lumière ID32 [ESRF]. Un montage expérimental dédié a été développé pour réaliser simultanément des mesures GISAXS et celles optique en réflectivité différentielle (SDRS pour l'acronyme anglais : Surface Differential Reflectivity Spectroscopy) sous ultra vide, *in situ*, lors de la croissance d'îlots sur un substrat des tout premiers stades de la croissance jusqu'à la coalescence. Le montage expérimental pour les deux techniques est décrit dans la référence [Renaud, 2004]. Comme la tige spéculaire est beaucoup plus intense que la diffusion hors spéculaire, un puits en forme de T inversé est utilisé pour masquer les faisceaux réfléchis et réfractés par la surface avant qu'ils n'arrivent sur le détecteur bidimensionnel. C'est une caméra CCD (Charge Couple Device) développée par Princeton Instruments, de 1242×1152 pixels codé sur 16 bits et d'acceptance 65×65 mm².

Un point important lors des expériences est la préparation préalable des substrats MgO(001) suivant une méthode développée au laboratoire [Robach, 1998]. Elle permet d'obtenir une surface de MgO(001) stoechiométrique avec de grandes terrasses et une très bonne qualité cristalline. Ces surfaces sont protégées par un film d'Ag d'approximativement 100 nm avant d'être transférées dans la chambre ultravide. Le film est ensuite désorbé dans la chambre ultravide grâce à un recuit d'approximativement 1000 K. Le dépôt de métal (Ag ou Pd) est effectué à une vitesse typiquement de 1 Å/mn calibrée *in situ* grâce à une micro-balance à quartz.

En complément des expériences GISAXS, des dépôts métal/MgO élaborés à différentes températures et à différentes épaisseurs de métal ont été visualisés par MET en vue plane grâce à la méthode par réplique au carbone par C.R. Henry du CRMCN à Marseille [Henry, 1998].

II. C. Analyse

II. C. 1. MET

Les clichés MET permettent de visualiser les dépôts Ag et Pd/MgO dans l'espace réel et d'obtenir une fonction d'interférence pouvant être utilisée de façon satisfaisante en GISAXS.

II. C. 1. a. Dépôt Ag/MgO

Deux dépôts d'Ag ont été analysés : 10 nm à 300 K (dépôt final lors d'une expérience GISAXS) et 2 nm à 540 K (cf figure 8).

Pour le dépôt à 300 K, l'étude de diffraction indique que les îlots adoptent une relation d'épitaxie cube/cube [Ag(001)||MgO(001)] avec une très bonne orientation azimutale. Quelques îlots ont une relation d'épitaxie [Ag(111)||MgO(001)] avec des désorientations azimutales. La densité d'îlots est approximativement $(1,42 \pm 0,1) \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Les îlots ont une forme proche d'une sphère avec des facettes (111) et (100), un diamètre moyen de 15 nm et un rapport hauteur/diamètre d'approximativement 0,9.

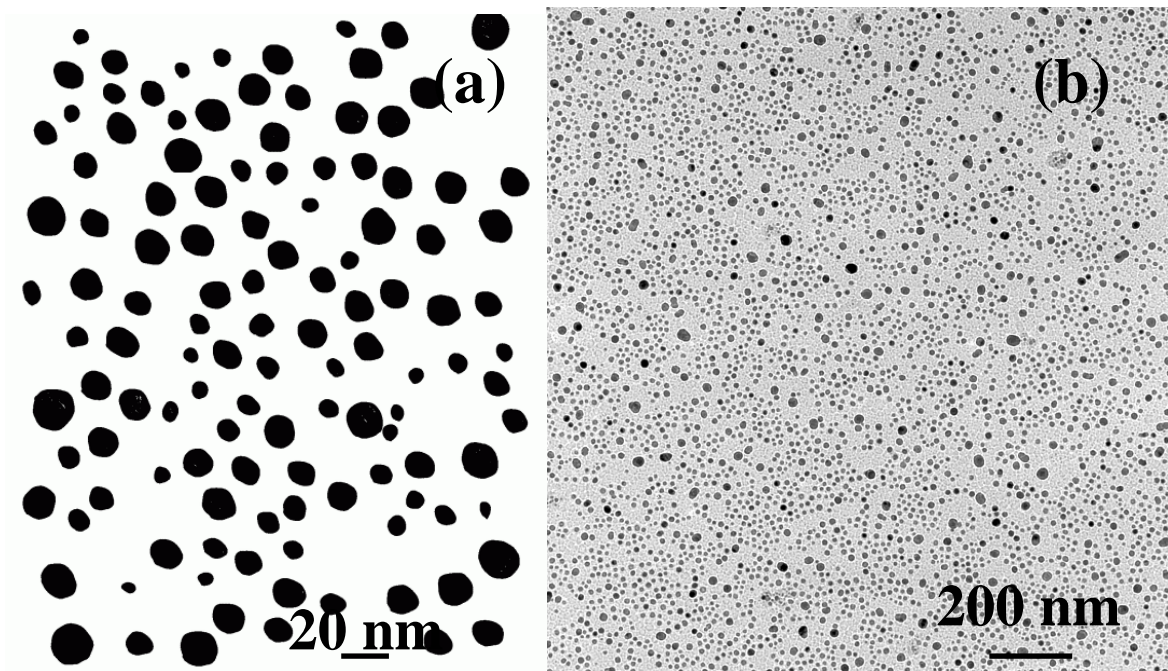


Figure 8 : Vues planes MET obtenues par réplique au carbone d'échantillons de Ag/MgO(001). (a) Epaisseur déposée de 10 nm de Ag à 300 K et (b) épaisseur déposée de 2 nm de Ag à 540 K.

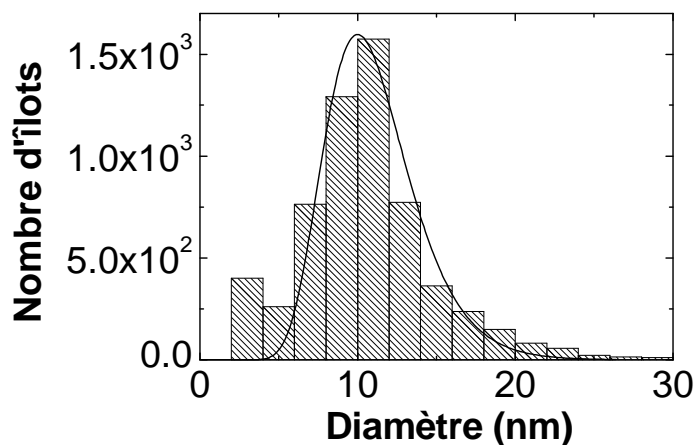


Figure 9 : Histogramme du diamètre des îlots déduit de la vue plane MET du dépôt de 2 nm d'Ag à 540 K montrée sur la figure 8 (b).

Pour le dépôt à 540 K, le diamètre moyen obtenu par MET est de 10,5 nm et la dispersion de la distribution log-normale est $\sigma = 1,3$ (cf figure 9).

II. C. 1. b. Dépôt Pd/MgO

Trois échantillons d'épaisseurs différentes ont été préparés à différentes températures : 0,9 nm à 550 K, 1 nm à 650 K et 3,0 nm à 740 K. De manière générale, quelle que soit la température de dépôt, les îlots de Pd adoptent une relation d'épitaxie cube/cube Pd(001)||MgO(001).

Pour le dépôt à 550 K [cf figure 10 (a)], quelques îlots ont une relation d'épitaxie Pd(111)||MgO(001). La plupart d'entre eux n'ont pas de forme bien définie. Très peu d'îlots ont un contour carré. Le diamètre moyen est 3 nm pour les îlots n'ayant pas coalescé et 5 nm pour les quelques îlots ayant déjà coalescé. La densité d'îlots est de $1,6 \pm 0,1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

Pour le dépôt de 3 nm à 650 K [cf figure 10 (b)], les îlots ont des formes bien définies : pyramides tronquées pour les plus petits, octaèdres pour les plus grands et tétraèdres en épitaxie (111).

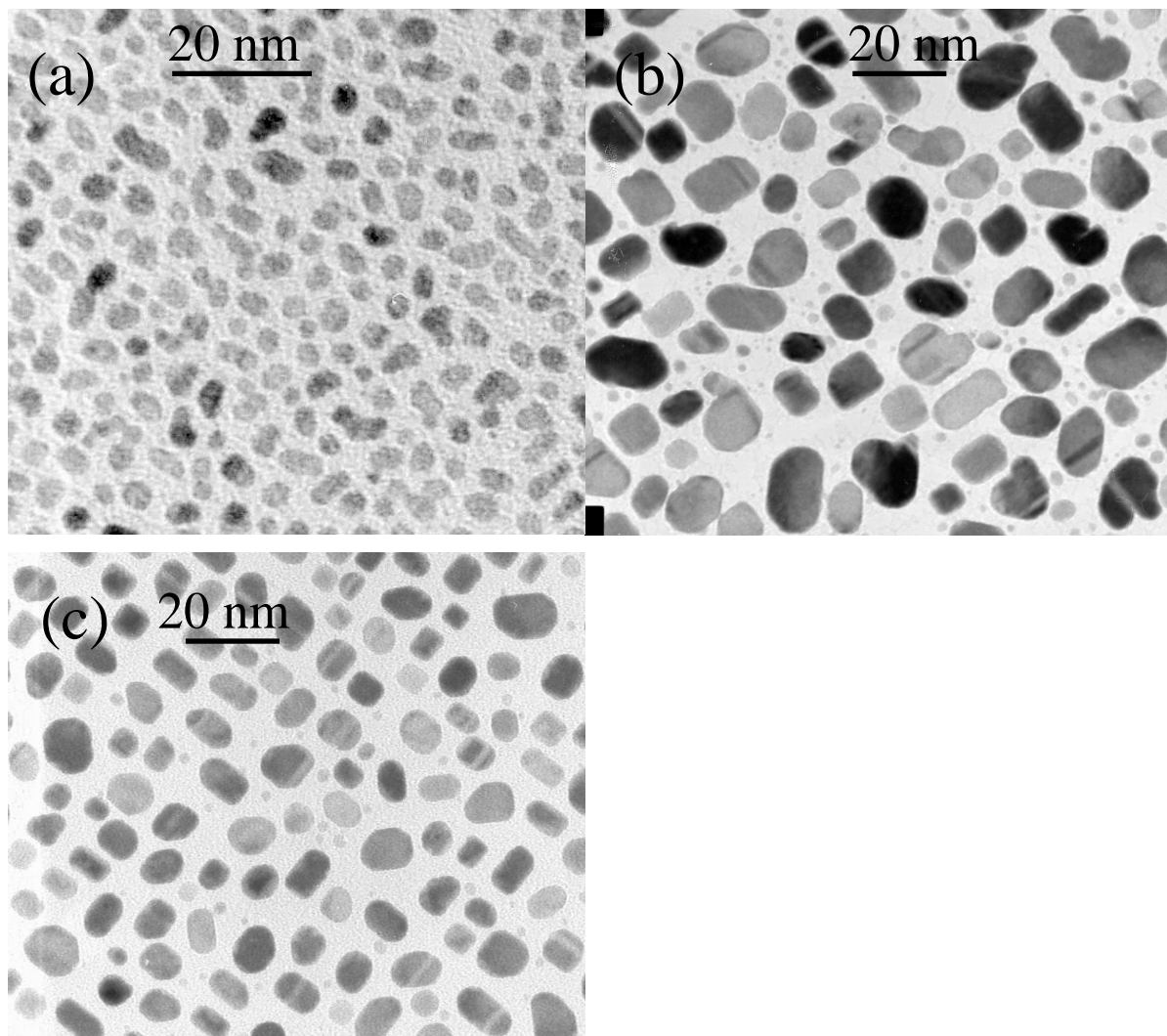


Figure 10 : Vues planes MET obtenues par réplique au carbone d'échantillons de Pd/MgO(001). (a) Epaisseur déposée de 0,9 nm de Pd à 550 K, (b) épaisseur déposée de 3,0 nm de Pd à 650 K et (c) épaisseur déposée de 3,0 nm de Pd à 740 K.

Pour le dépôt de 3 nm à 740 K [cf figure 10 (c)], les îlots présentent des facettes (111), (001) et (110). Le diamètre moyen des îlots est 9 nm. Le rapport hauteur/diamètre est 0,27 pour les îlots avec un contour carré et varie entre 0,4 et 0,5 pour les autres îlots avec des contours rectangulaires, octaédriques et triangulaires. La densité des îlots est inhomogène et vaut approximativement $3 \pm 1,2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$.

II. C. 1. c. Fonction d'interférence déduite du MET

La simulation des données de GISAXS nécessite de connaître la fonction d'interférence avec le plus de précision possible. Les données GISAXS ont tout d'abord été ajustées à l'aide de différents modèles de fonctions de corrélation de paire : sphère dure avec ou sans loi de décroissance, gaussien, créneau, paracristal, Lennard-Jones, Zhu, Venables [Lazzari, 2002]. Les différents modèles de fonction d'interférence trouvés dans la littérature n'ont pas reproduit de façon satisfaisante l'intensité GISAXS près de l'origine du réseau réciproque. Nous avons donc utilisé de façon originale les clichés de MET digitalisés contenant plusieurs milliers d'îlots pour obtenir une fonction d'interférence satisfaisante pouvant être utilisée en GISAXS. Le programme calculant la fonction de corrélation de paire des îlots $g(r)$ et la fonction d'interférence $S(q_y)$ a été réalisé avec le logiciel Mathematica 4.0, Wolfram Research Inc. (cf. annexe). La fonction de corrélation de paire des îlots $g(r)$ est déterminée par le nombre de centres de masse des îlots par unité de surface situés entre r et $r+dr$ de l'îlot d'origine. Les effets de bords d'image ont été soigneusement évités en excluant les îlots en bord d'image. La fonction de corrélation de paire des îlots $g(r)$ est échantillonnée avec un pas suffisamment petit pour satisfaire le théorème de Nyquist-Shannon. Ce théorème énonce que la fréquence d'échantillonnage d'un signal doit être supérieure ou égale à deux fois la fréquence maximale contenue dans le signal. La fonction d'interférence $S(q_y)$ est déduite de $g(r)$ par TF (cf figure 11).

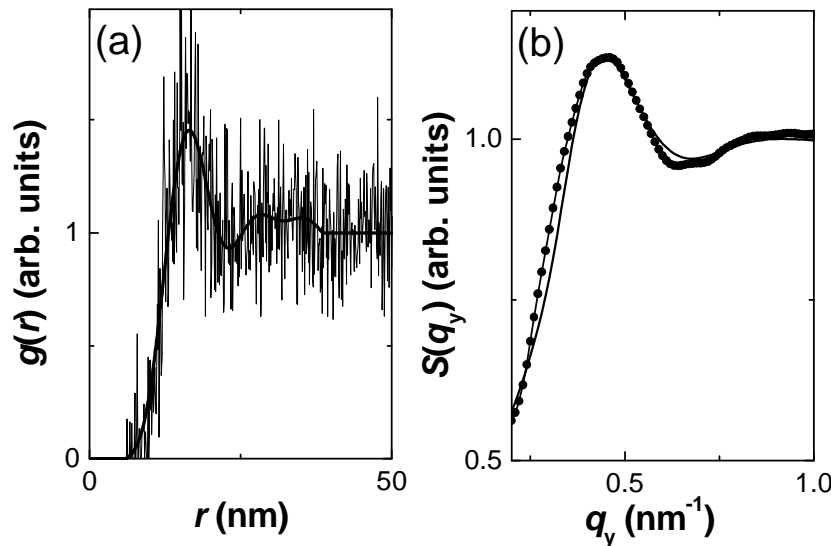


Figure 11 : (a) Fonction de corrélation de paires $g(r)$. (—), fonction $g(r)$ expérimentale déduite de la vue plane de MET pour Ag/MgO(001) à 540 K. (—), fonction $g(r)$ expérimentale lissée avec un filtre passe-bas jusqu'à approximativement 40 nm, et au-dessus, $g(r) = 1$. (b) Fonction d'interférence $S(q_y)$ (●), fonction $S(q_y)$ obtenue par TF de la fonction expérimentale $g(r)$. (—) $S(q_y)$ ajustée avec une fonction analytique à 2 paramètres D et ω (ici, $D = 15,7$ nm et $\omega = 7,5$). Le maximum est à $0,45 \text{ nm}^{-1}$.

Cette fonction $S(q_y)$ a été ajustée avec une fonction analytique à 2 paramètres D et ω . Le paramètre D est la distance entre îlots et ω est un paramètre de désordre lié à la largeur du pic de la fonction d'interférence. La fonction $S(q_y)$ est définie comme la somme de deux termes $S_1(q_y)$ et $S_2(q_y)$ [Revenant, 2004] :

$$S(q_y) = S_1(q_y) + S_2(q_y) \quad (11)$$

avec

$$S_1(q_y) = 1 - \frac{1}{1 + e^{A_5 D \left(q_y - \frac{A_6 \pi}{D} \right)}}$$

et

$$S_2(q_y) = \omega \times e^{\frac{-A_1 q_y D}{\pi}} \times \cos(A_2 \times D \times q_y) \times \left(1 - \frac{1}{1 + e^{A_3 D \left(q_y - \frac{A_4 \pi}{D} \right)}} \right).$$

Lors de l'ajustement, les valeurs numériques suivantes ont été obtenues : $A_1=1,43$, $A_2=0,84$, $A_3=1,33$, $A_4=1,5$, $A_5=1,7$ et $A_6=1,13$.

Le comportement des deux termes $S_1(q_y)$ et $S_2(q_y)$ ainsi que celui de leur somme c'est-à-dire la fonction $S(q_y)$ est illustré sur la figure 12. La fonction $S_1(q_y)$ croît rapidement en intensité de 0 à 1 et la fonction $S_2(q_y)$ a un comportement oscillatoire.

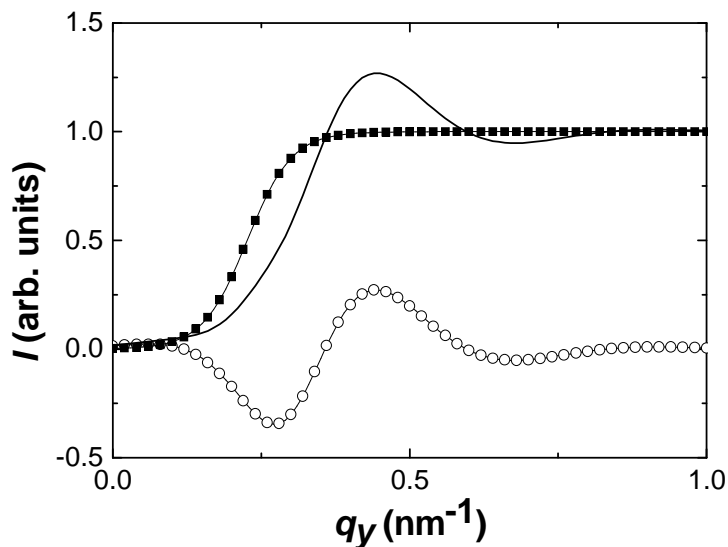


Figure 12 : Fonction d'interférence analytique $S(q_y)$ (-) avec $D = 15,7$ nm et $\omega = 7,5$. (■), fonction $S_1(q_y)$. (○), fonction $S_2(q_y)$.

Ainsi, l'analyse des clichés MET a permis de mieux caractériser les dépôts métal/oxyde et de calculer la fonction d'interférence pour l'étude GISAXS.

II. C. 2. GISAXS

II. C. 2. a. Présentation des clichés GISAXS

Quelques observations générales peuvent être faites sur les clichés GISAXS des dépôts Ag et Pd sur MgO(001). Qualitativement, les clichés GISAXS expérimentaux présentent deux maxima d'intensité dans la direction parallèle à la surface, séparés par la tige spéculaire partiellement arrêtée par le puits. Ces deux pics proviennent d'une interférence constructive entre les ondes diffusées par les îlots et révèlent une distance moyenne préférentielle entre les îlots. Au début du dépôt, l'intensité diffusée est étendue signifiant que les îlots sont de petite taille. Au cours du dépôt, l'intensité se concentre progressivement vers l'origine du réseau réciproque révélant un accroissement des dimensions (taille et distance inter-îlots) lié aux mécanismes de croissance et de coalescence des îlots. De plus, les oscillations d'intensité perpendiculaires à la surface ont pour origine un effet d'interférence entre la base et le sommet des îlots perpendiculairement à la surface. Elles indiquent que les îlots ont une hauteur bien définie.

En exemple, une série de clichés GISAXS est présentée pour Ag/MgO(001) à 540 K de 0,1 à 7 nm d'Ag déposé (*cf* figure 13).

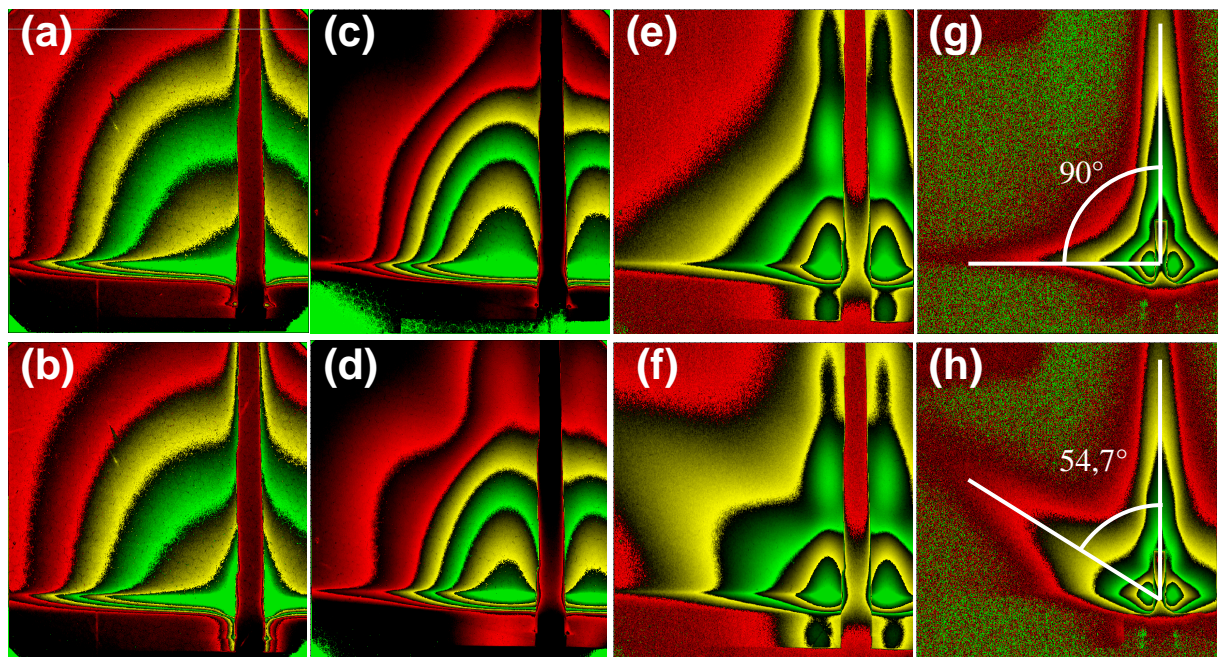


Figure 13 : Evolution des clichés GISAXS pendant la croissance *in situ* de Ag sur une surface MgO(001) à 540 K avec le faisceau parallèle à la direction MgO[100] pour (a), (c), (e), (g) et avec le faisceau parallèle à la direction MgO[110] pour (b), (d), (f), (h). La longueur d'onde est 0,121 nm et l'extension est 3 nm^{-1} dans les deux directions parallèle et perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Plusieurs épaisseurs déposées sont présentées : (a) et (b) 0,1 nm, (c) et (d) 0,3 nm, (e) et (f) 2 nm, (g) et (h) 7 nm. L'intensité est représentée en échelle logarithmique. Chaque contour noir entre deux couleurs correspond à un changement d'un ordre de grandeur en intensité.

D'autres séries de clichés sont présentés dans [Renaud, 2004] pour Ag/MgO(001) à 300 K de 0,1 à 10 nm d'Ag déposé et dans [Renaud, 2003] pour Pd/MgO(001) à 650 K de 0,1 à 2,8 nm de Pd déposé. Sur des clichés GISAXS du dépôt Ag/MgO(001) à 540 K, une tige de diffusion

apparaît à $54,7^\circ$ par rapport à la normale à la surface lorsque le faisceau est parallèle à la direction MgO[110]. Cette tige de diffusion n'existe pas lorsque le faisceau est parallèle à la direction MgO[100]. Un épaulement est visible à partir d'un dépôt de 0,3 nm d'Ag et devient plus intense quand le dépôt d'Ag augmente. Ceci indique que l'argent forme des îlots facettés orientés avec des facettes {111} sur la surface MgO(001). En effet, l'angle entre les facettes {111} et le plan (001) est $54,7^\circ$. De plus, dans le cas d'îlots facettés, l'existence d'un deuxième voire troisième ordre du pic GISAXS perpendiculairement à la surface révèle la présence de facettes (001) et une étroite distribution de hauteurs. Notons également une tige de diffusion parallèle à q_y et à $q_z = 0$ visible sur la figure 13 (g) mais pas sur la figure 13 (h). Cette tige provient de facettes {110}. L'angle entre les facettes {110} et le plan (001) est bien 90° . Toutes ces observations ainsi que celles de MET indiquent une forme moyenne de cubooctaèdre tronqué.

II. C. 2. b. Analyse des données GISAXS

• Analyse rapide des données

Le but d'une telle analyse GISAXS est de déterminer facilement et rapidement les paramètres morphologiques des îlots : la distance inter-îlot D , le rayon R et la hauteur H . Dans la direction parallèle, l'intensité GISAXS expérimentale est ajustée avec la fonction suivante y_{par} :

$$y_{par} = \left\{ A_{par} \times \left[F_{sph}^2(q_y) \times e^{-\frac{|q_y - q_{y0}|}{D}} \times \cos((q_y - q_{y0}) \times D) \times E(q_y) + E(q_y) \right] \right\}$$

$$F_{sph}(q_y) = 3 \times \frac{\sin((q_y - q_{y0}) \times R) - (q_y - q_{y0}) \times R \times \cos((q_y - q_{y0}) \times R)}{((q_y - q_{y0}) \times R)^3} \quad (12)$$

$$E(q_y) = 1 - \frac{1}{1 + e^{\frac{D}{2} \times \left(|q_y - q_{y0}| - 2 \times \frac{\pi}{D/2} \right)}}$$

où A_{par} est un facteur d'amplitude, $F_{sph}(q_y)$ est le facteur de forme d'une sphère ou d'une hémisphère [Guinier, 1963] et q_{y0} est la coordonnée q_y de l'intensité maximale.

Dans la direction perpendiculaire, l'intensité est ajustée avec la fonction suivante y_{per} calculée pour un substrat d'indice de réfraction complexe $n = 1 - \delta + i\beta$:

$$y_{per} = A_{per} \times \left\{ \left[\frac{\sin((q_z - q_{z0}) \times H)}{(q_z - q_{z0}) \times H} \right]^2 \times \frac{4 \times \lambda^2 \times (q_z - q_{z0})^2}{(\lambda \times (q_z - q_{z0}) + a)^2 + b^2} \right\}$$

$$a = 0.5 \times \sqrt{\sqrt{(\lambda^2 \times (q_z - q_{z0})^2 - 2 \times \delta)^2 + 4 \times \beta^2} + \lambda^2 \times (q_z - q_{z0})^2 - 2 \times \delta} \quad (13)$$

$$b = 0.5 \times \sqrt{\sqrt{(\lambda^2 \times (q_z - q_{z0})^2 - 2 \times \delta)^2 + 4 \times \beta^2} - \lambda^2 \times (q_z - q_{z0})^2 + 2 \times \delta}$$

où A_{per} est un facteur d'amplitude, q_{z0} est la coordonnée du maximum d'intensité, les paramètres a et b interviennent dans le rapport de l'intensité du faisceau réfléchi sur l'intensité du faisceau incident [Thiaudière, 1996]. Le facteur de forme utilisé dans la direction perpendiculaire est celui d'un parallélépipède ou d'un cylindre [Lazzari, 2002].

A titre d'exemple, la figure 14 montre les coupes parallèle et perpendiculaire ajustées à l'aide de ce modèle. La position du maximum d'intensité pour les 2 coupes est bien reproduite par

ce modèle. Par contre, les courbes théoriques présentent des maxima secondaires qui n'existent pas ou qui sont atténués sur les courbes expérimentales. C'est pourquoi un modèle plus sophistiqué doit être utilisé pour étudier la forme de l'îlot et la distribution de taille.

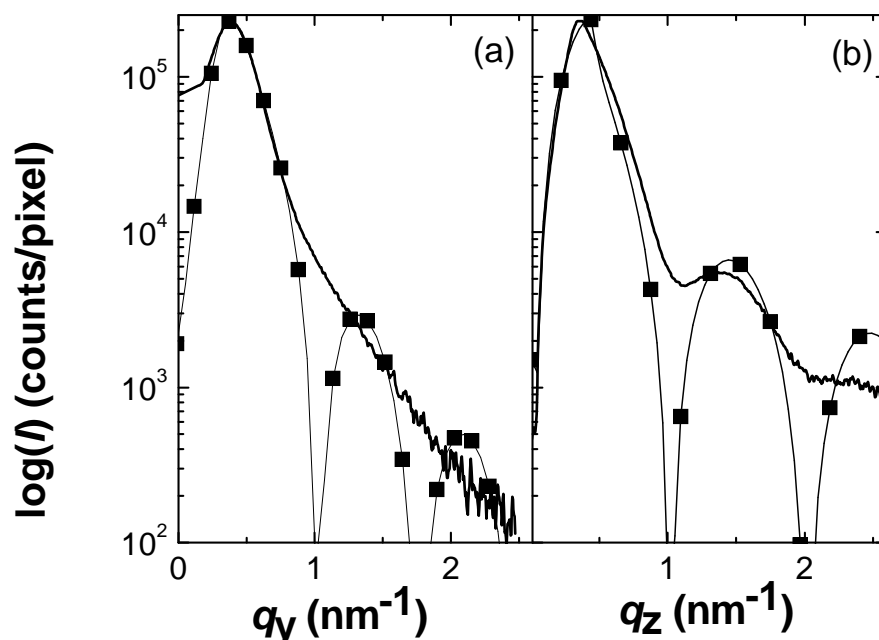


Figure 14 : Coupes GISAXS (a) parallèle à la surface et (b) perpendiculaire à la surface pour le dépôt de 3,7 nm d'Ag à 300 K avec le faisceau incident parallèle à la direction MgO[110]. (-), coupe du cliché GISAXS expérimental ; (■), meilleur ajustement de la coupe expérimentale avec l'analyse rapide des données. Les résultats du meilleur ajustement sont : $D = 13,10$ nm, $R = 4,37$ nm et $H = 6,30$ nm. L'intensité est représentée sur une échelle logarithmique.

- Analyse quantitative des données

Le formalisme GISAXS décrit précédemment a été utilisé pour analyser les données expérimentales dans le cadre de la DWBA et de la LMA, sauf mention contraire. La simulation GISAXS n'est pas affectée par la faible rugosité du substrat MgO(001) même à grand transfert de moment. Ainsi, la rugosité du substrat est négligée dans la réflectivité de Fresnel pour le calcul GISAXS. L'analyse des données de GISAXS se fait en deux étapes. Les paramètres morphologiques du dépôt (distance inter-îlot, tailles, distributions) sont ajustés simultanément sur deux coupes expérimentales. L'une est effectuée selon la direction parallèle à la surface au maximum d'intensité en q_z (à l'angle d'émergence critique) et l'autre est effectuée perpendiculairement à la surface au maximum d'intensité en q_y . Ensuite une image GISAXS est simulée avec les paramètres ajustés.

A titre d'exemple, l'analyse quantitative pour Pd/MgO(001) est présentée par la suite. Les paramètres obtenus par l'analyse quantitative du GISAXS sont rassemblés dans le tableau 2 avec ceux déduits du MET. Dans tous les cas considérés, la distance inter-îlot D obtenue à partir de l'ajustement est légèrement plus petite que celle obtenus par l'estimation grossière $D = 2\pi/q_m$ illustrant le point discuté en I.

T (K)	ε (nm)	$2\pi/q_m$ (nm)	D (nm)	D_{MET} (nm)	$\langle R \rangle$ (nm)	R_{MET} (nm)	σ_R	$\sigma_{R_{MET}}$	$\langle H \rangle$ (nm)	σ_H
550	0,9	6,4	6,17±0,06	7,9±1	1,66±0,05	2,0±0,4	1,3±0,05	1,3±0,1	2,06±0,03	1,05±0,05
650	0,1	17,1	16,22±0,2	-	1,43±0,05	-	1,15±0,05	-	1,78±0,02	1,1±0,05
650	1,0	19,0	16,02±0,2	-	7,3±0,2	-	1,24±0,05	-	5,71±0,1	sans distr.
740	3,0	21,5	18,0±0,2	18,0±3	7,5±0,2	7,5±1	1,25±0,05	1,3±0,1	6,41±0,1	1,1±0,05

Tableau 2 : Résultats de l'analyse GISAXS et MET pour différentes températures T et plusieurs épaisseurs déposées ε de Pd. Le paramètre q_m est la valeur de q au pic d'interférence. Les paramètres D et D_{MET} sont les distances inter-îlot obtenues respectivement par GISAXS et MET. Le paramètre R obtenu par GISAXS est le rayon pour un îlot ayant une forme sphérique et la demi-largeur latérale maximale pour un octaèdre à base carrée. La notation $\langle \dots \rangle$ représente la valeur moyenne sur la distribution. Le rayon R_{MET} déduit de l'analyse MET est celui d'un disque de surface équivalente. Une distribution log-normale est utilisée avec un paramètre σ caractérisant la largeur de la distribution (σ_R pour la distribution sur R et σ_H pour la distribution sur H).

L'analyse quantitative du GISAXS est à présent illustrée pour les dépôts Pd/MgO à 550 et 650 K (0,1 et 1 nm d'épaisseur déposée). L'analyse détaillée du dépôt Pd/MgO à 740 K peut être, quant à elle, trouvée dans [Revenant, 2004].

Pour le dépôt de 0,9 nm de Pd sur MgO(001) à 550 K, les images de GISAXS expérimentale et simulée montrent un bon accord (*cf* figure 15). Les observations faites en MET indiquent que les îlots sont de forme sphérique.

Comme aucune image MET n'a été réalisée pour le dépôt de 0,1 nm de Pd à 650 K, un travail de MET réalisé dans des conditions de température et de taille d'îlots similaires proposant une forme pyramidale à base carrée a été utilisé [Henry, 1991]. Un très bon accord est obtenu entre l'expérience et la simulation (*cf* figure 16). Le pic d'interférence est peu marqué : les îlots croissent initialement à des distances quasiment indépendantes les uns des autres. Par ailleurs, les distributions de taille sont très étroites (*cf*. Tableau 2).

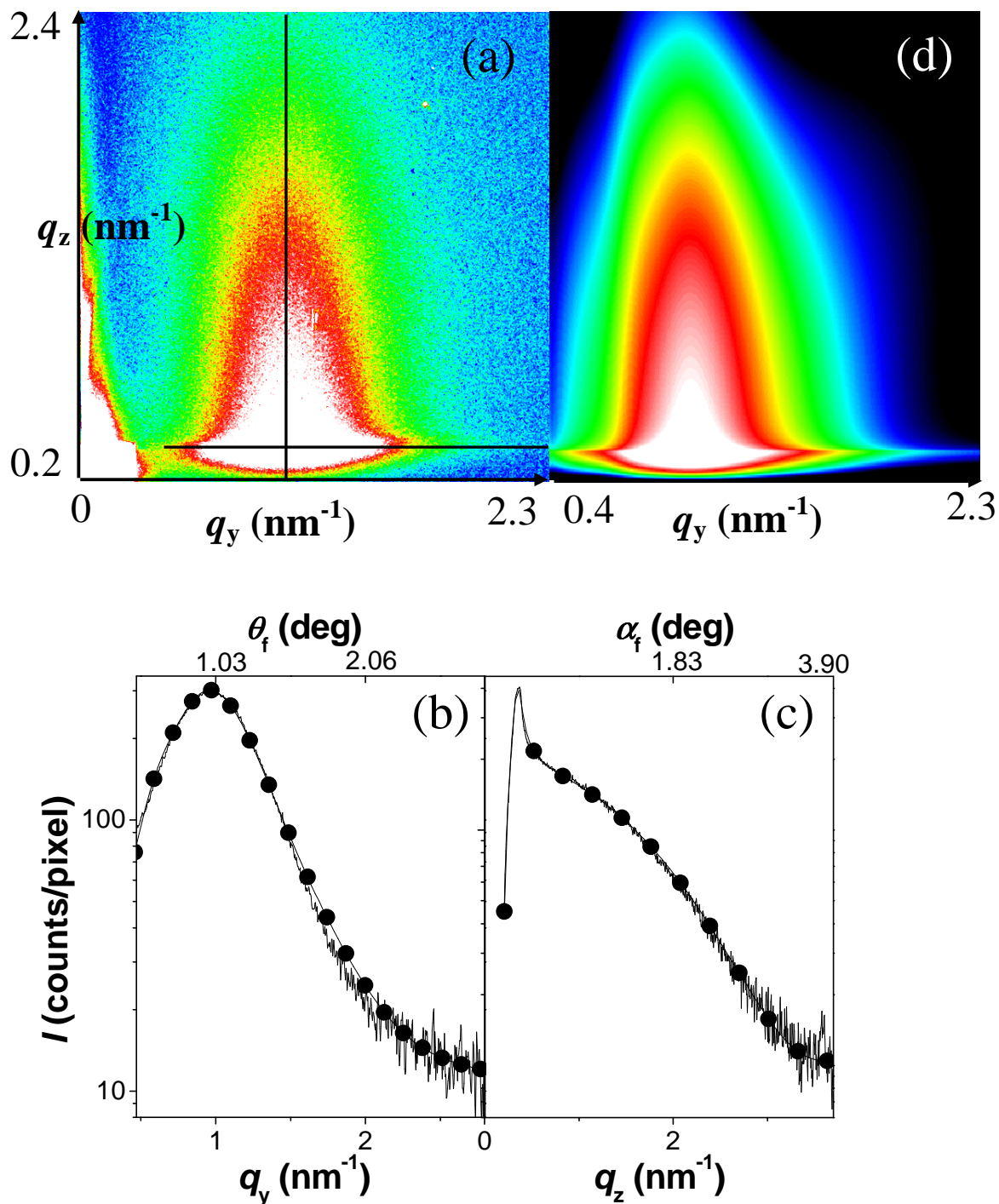


Figure 15 : Clichés GISAXS obtenus pour un dépôt de 0,9 nm de Pd à 550 K. (a) Cliché expérimental. (b) (-), coupe expérimentale effectuée parallèlement à la surface et correspondant à la ligne horizontale en (a); (•), meilleur ajustement de la coupe expérimentale. (c) Similaire à (b) mais coupe perpendiculaire à la surface correspondant à la ligne verticale en (a). (d) Cliché GISAXS simulé à partir des paramètres obtenus des ajustements des coupes parallèle et perpendiculaire. L'intensité est représentée en échelle logarithmique. La même échelle est utilisée pour le cliché expérimental et le cliché simulé.

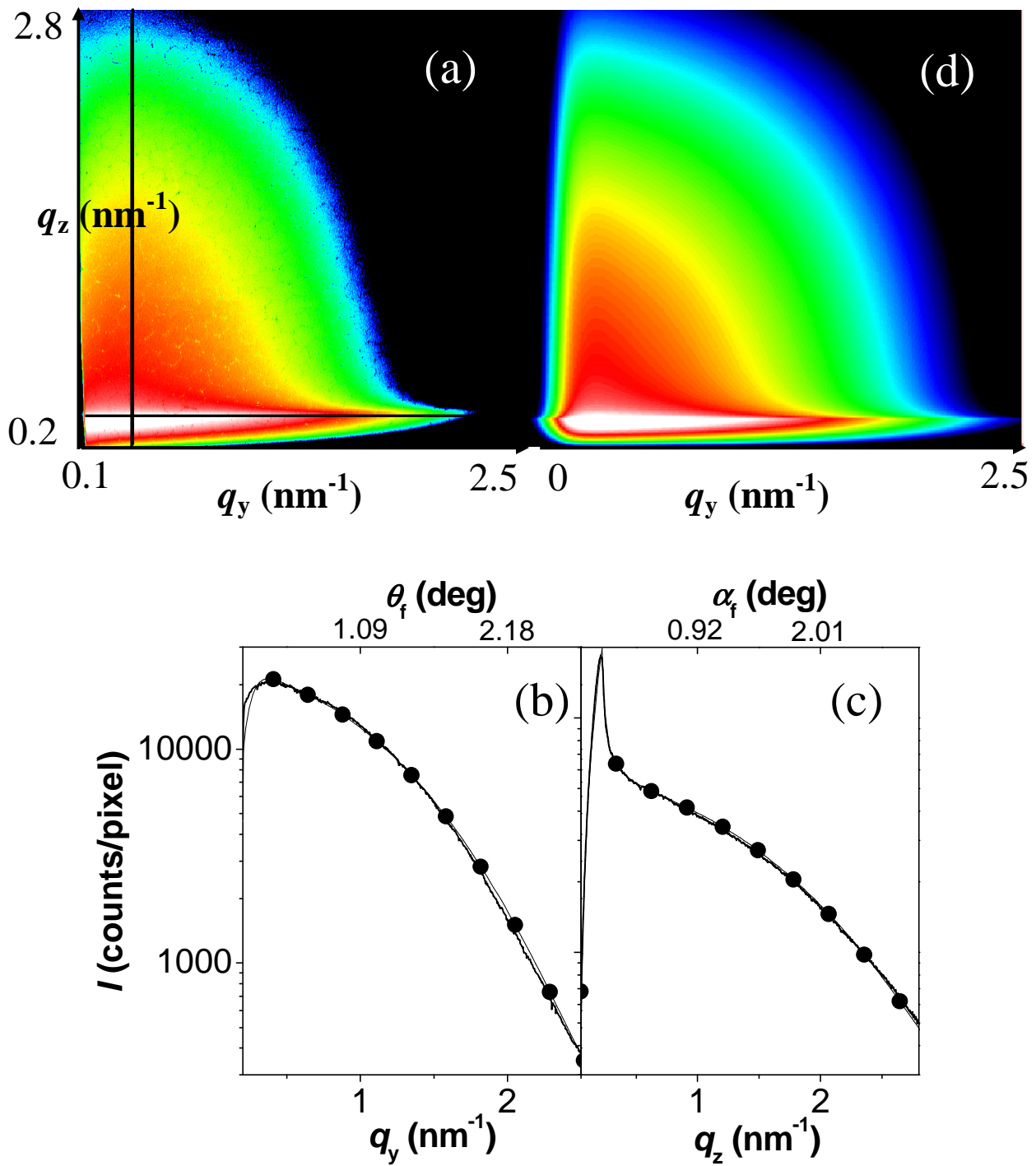


Figure 16 : Cliché GISAXS obtenu pour un dépôt de 0,1 nm de Pd à 650 K. Même légende que pour le dépôt de 0,9 nm de Pd à 550 K.

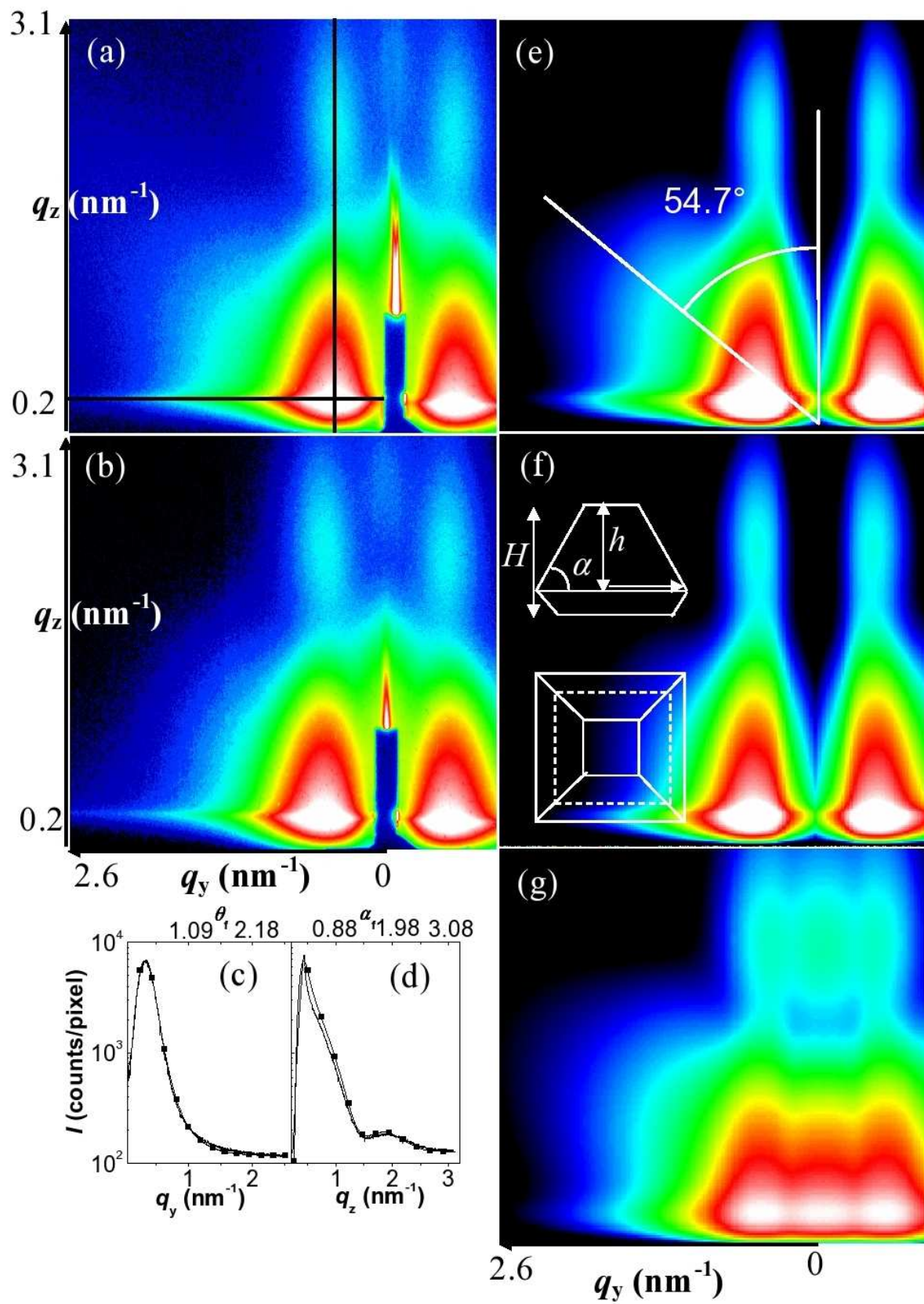


Figure 17 : Clichés GISAXS obtenus pour un dépôt de 1 nm de Pd à 650 K. (a) Cliché expérimental avec le faisceau incident aligné selon la direction MgO[110]. Les lignes indiquent les coupes utilisées pour ajuster les paramètres, parallèlement et perpendiculairement à la surface. (b) Cliché identique à (a) mais avec le faisceau incident aligné selon la direction MgO[100]. (c) et (d) Coupes respectivement parallèle et perpendiculaire à la surface. (-), coupe expérimentale ; (■), meilleur ajustement de la coupe expérimentale obtenu avec des octaèdres tronqués dans l'approximation LMA. (e) et (f) Images GISAXS simulées de (a) et (b) respectivement. (g) image identique à (e) mais dans l'approximation DA. La tige spéculaire visible en (a) et (b) n'a pas été simulée en (e), (f) et (g). L'intensité est représentée en échelle logarithmique. La même échelle est utilisée pour les clichés expérimentaux, simulés et les coupes.

Pour le dépôt de 1 nm de Pd à 650 K, la figure 17 montre les clichés expérimentaux et simulés avec le faisceau incident parallèle aux directions [110] et [100] du MgO(001). L'analyse qualitative faite préalablement suggère une forme d'octaèdre tronquée. Le cubooctaèdre tronqué qui lui est très proche est la forme déduite des études de MET [Henry, 1998]. Les images GISAXS simulées reproduisent bien les caractéristiques générales des clichés GISAXS expérimentaux. Cependant, des défauts persistent aux très petits angles (à proximité de la tige spéculaire). En effet, l'approximation LMA sous-estime le signal diffusé tandis que l'approximation DA le surestime. Pour traiter quantitativement l'intensité diffusée dans cette partie de l'espace réciproque, il est nécessaire de prendre en compte le couplage entre la taille des îlots et la distance qui les sépare. Un modèle 1D de corrélations taille-distance entre îlots a été proposé [Leroy, 2004].

II. C. 2. c. Lois de croissance déduites du GISAXS

L'étude *in situ* de la croissance Ag et Pd/MgO(001) par GISAXS permet de déduire les lois de croissance de ces systèmes. Les figures 18, 19 et 20 donnent en exemple les lois de croissance pour Ag/MgO à 300, 540 et 640 K. Les grandeurs D , d et H augmentent avec l'épaisseur déposée quelque soit la température de 300 à 640 K. Il y a donc bien une croissance continue des îlots, comme c'est le cas pour un processus de nucléation, croissance et finalement coalescence des îlots. Notons qu'il y a bon accord pour les valeurs de la distance inter-îlot obtenues par les deux méthodes d'analyse. Les deux résultats diffèrent au maximum de 7 %. La différence provient de l'utilisation de deux fonctions d'interférence différentes. Il y a également très bon accord pour les valeurs de tailles d'îlots obtenues par les deux méthodes pour les petits îlots (typiquement jusqu'à 2 nm d'épaisseur déposée). Par contre, pour les gros îlots, les tailles d'îlots obtenus par l'analyse rapide sont plus grandes que celles obtenues par l'analyse quantitative. Cet effet augmente avec la taille des îlots. En effet, l'intensité GISAXS est proportionnelle au carré du volume des îlots. Ainsi, le signal provenant des gros îlots est prépondérant dans le signal GISAXS. Or, l'analyse rapide permet d'ajuster les coupes GISAXS à l'aide de paramètres de diamètre et de hauteur sans distribution de taille. C'est pourquoi les paramètres d et H donnés par l'analyse rapide sont plus grands que ceux obtenus par l'analyse quantitative.

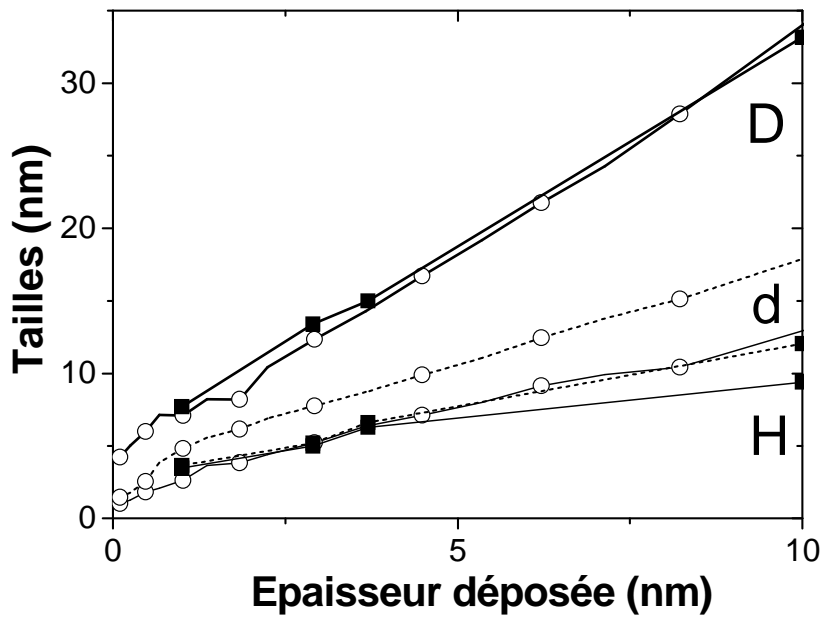


Figure 18 : Evolution des paramètres morphologiques d'Ag/MgO à 300 K. (—), *D* ; (...), *d* ; (-), *H*. (○), analyse rapide des données ; (■), analyse quantitative des données.

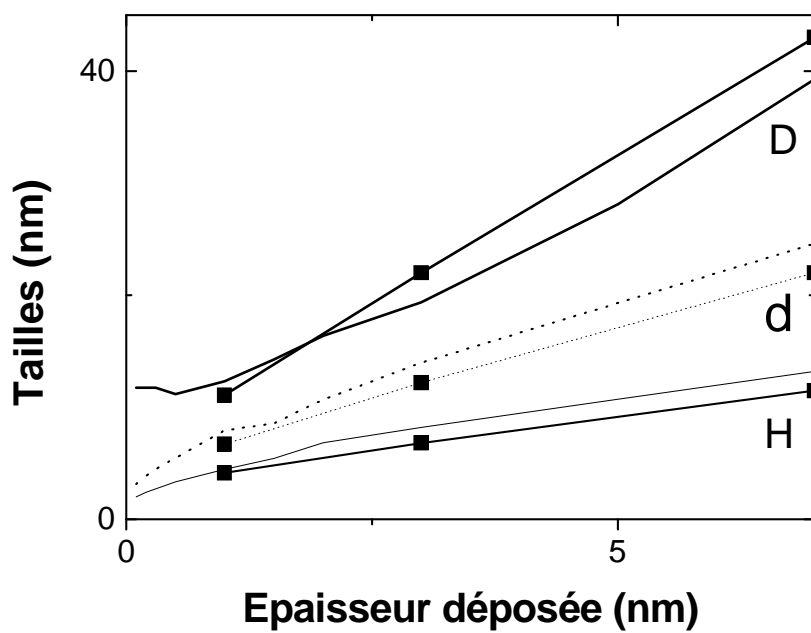


Figure 19 : Evolution des paramètres morphologiques d'Ag/MgO à 540 K. (—), *D* ; (...), *d* ; (-), *H*. Sans symbole, analyse rapide des données ; (■), analyse quantitative des données .

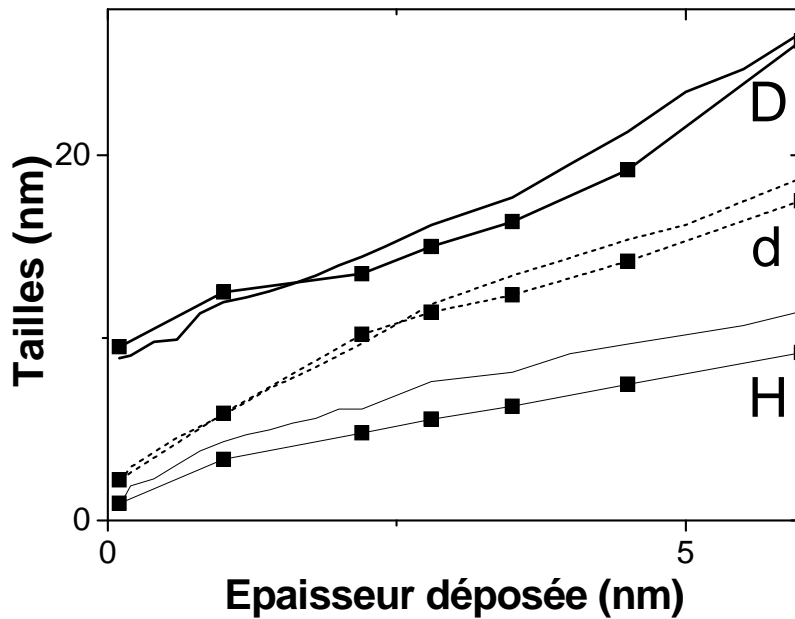


Figure 20 : Evolution des paramètres morphologiques d'Ag/MgO à 640 K. (—), D ; (⋯), d ; (-), H . Sans symbole, analyse rapide des données ; (■), analyse quantitative des données.

Ainsi, les lois de croissance peuvent être obtenues simplement par une analyse rapide des clichés GISAXS pour de faibles épaisseurs déposées (typiquement jusqu'à 2 nm). Par contre, pour des épaisseurs déposées plus importantes, l'analyse quantitative est indispensable pour obtenir avec précision les paramètres morphologiques.

II. D. Discussion

II. D. 1. Comparaison entre les résultats MET et GISAXS

Comparons les paramètres déduits du MET et du GISAXS pour les dépôts de Pd de 0,9 nm à 550 K et de 3 nm à 740 K, ainsi que celui d'Ag de 2 nm à 540 K. Pour les deux derniers cas, l'accord est excellent pour tous les paramètres, validant par la même occasion les mesures expérimentales et l'analyse GISAXS. Pour le dépôt de Pd à 550 K, l'accord est bon pour la largeur σ_R de la distribution des rayons des îlots. Par contre, la distance inter-îlot et le rayon déduits du GISAXS sont approximativement 20 % plus petits que ceux déduits du MET. En fait, le MET sonde une infime partie de la surface contrairement au GISAXS. Ainsi, les différences observées peuvent provenir d'inhomogénéités spatiales. De plus, la forme des îlots a été modélisée par une sphère tronquée en GISAXS, alors que les images MET révèlent que la forme n'est pas bien définie, parfois allongée. En conséquence, l'approximation effectuée en GISAXS est sans doute trop grossière.

II. D. 2. Diffusion incohérente

La diffusion incohérente a été exprimée dans l'équation (2) et est liée aux corrélations entre îlots (cf équation 4).

II. D. 2. a. Mise en évidence de diffusion incohérente en GISAXS

Comparons les résultats obtenus dans le cadre de l'approximation DA et LMA (cf figure 21).

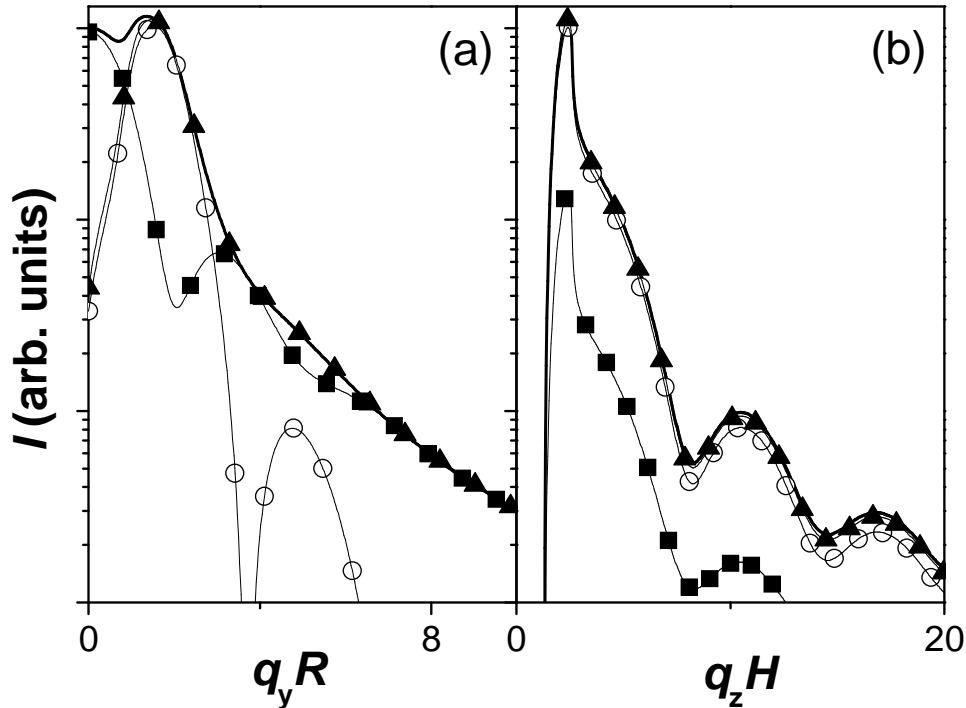


Figure 21 : (a) Intensité en fonction de $q_y R$ pour un îlot cylindrique dans le cadre de l'approximation DWBA. (\circ), $I_1 = S(q_y R) \times \langle |F(q_y R)| \rangle^2$, diffusion cohérente ; (\blacksquare), $I_2 = \langle |F(q_y R)|^2 \rangle - \langle |F(q_y R)| \rangle^2$, diffusion incohérente ; (---), $I_1 + I_2$, c'est-à-dire l'intensité GISAXS dans le cadre de l'approximation DA. (\blacktriangle), intensité GISAXS dans le cadre de l'approximation LMA. (b) Identique à (a) mais en fonction de $q_z H$. Les valeurs numériques utilisées sont celles de l'ajustement pour le dépôt de 0,9 nm de Pd/MgO(001) à 550 K.

Dans le cadre de l'approximation DA, la diffusion incohérente domine l'intensité diffusée pour les petits et les grands transferts de moment ($q_y R < 1$ et $q_y R > 3$ respectivement). Près du pic d'interférence, la situation est renversée au profit du terme cohérent. Dans le cadre de l'approximation LMA, l'intensité diffusée est proche de celle calculée avec l'approximation DA, sauf aux très petits angles où elle est beaucoup moins intense. Expérimentalement, les mesures présentent une intensité assez faible près du faisceau réfléchi qui est mieux simulée par l'approximation LMA que par l'approximation DA. Néanmoins, l'approximation LMA est incorrecte au vue des images MET où il n'apparaît pas de zone homogène contenant des îlots de taille identique. L'approximation LMA est généralement utilisée dans la littérature même si elle n'est pas justifiée.

II. D. 2. b. Corrélations entre îlots déduites de MET

Afin d'étudier d'éventuelles corrélations entre îlots, une analyse plus précise des vues planes de MET a été réalisée. Le diamètre du plus proche voisin d_v et la distance inter-îlot D sont

étudiés en fonction du diamètre de l'îlot central d_c pour Ag et Pd/MgO(001) (cf figure 22 et tableau 3).

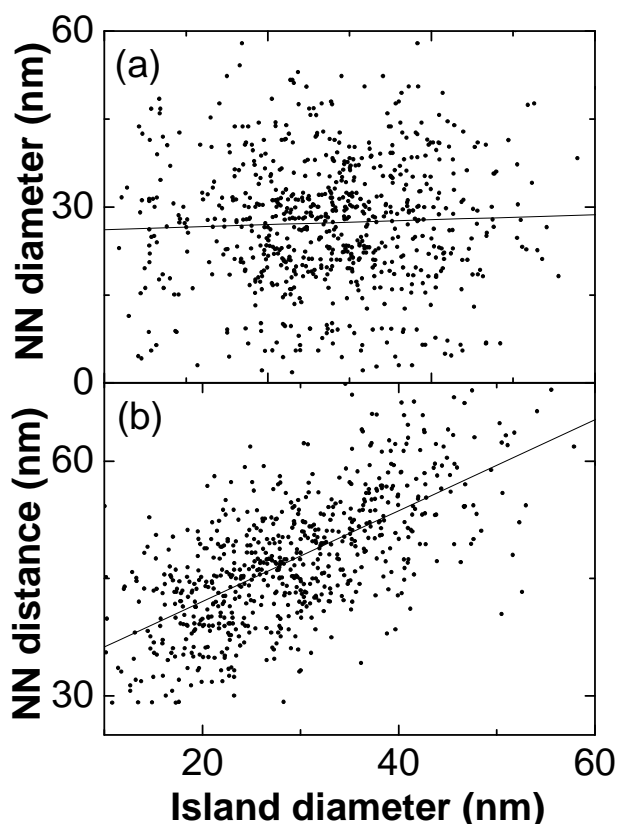


Figure 22 : (a) Corrélation entre le diamètre d'un îlot central et le diamètre de son plus proche voisin pour le dépôt de Pd/MgO(001) à 650 K. (b) Corrélation entre le diamètre d'un îlot central et la distance à son plus proche voisin (NN) pour le dépôt de Pd/MgO(001) à 650 K

Pente de la régression linéaire	Ag à 540 K	10 nm Ag à 300 K	Pd à 650 K	Pd à 550 K	Pd à 740 K
$d_v = f(d_c)$	-0,02	0	0,04	-0,01	0,03
$D = f(d_c)$	0,28	0,15	0,58	0,41	0,35

Tableau 3 : Pente de la régression linéaire entre le diamètre d'un îlot central d_c et le diamètre de son plus proche voisin d_v et également entre le diamètre d'un îlot central d_c et la distance à son plus proche voisin D pour plusieurs dépôts Ag ou Pd/MgO(001).

Il apparaît que la taille d'un îlot est essentiellement indépendante de celle de ses voisins. Par contre, il existe une corrélation entre la distance séparant deux îlots et leur taille respective : deux gros îlots sont plus éloignés l'un de l'autre que deux petits îlots. Ceci peut être lié à la zone de déplétion des îlots. Dans le régime de croissance, les îlots grossissent par diffusion des atomes dans la zone de déplétion. L'aire de déplétion semble être proportionnelle au périmètre de l'îlot. En effet, pour des dépôts inférieurs à la monocouche, des simulations numériques de Monte-Carlo cinétique suggèrent que la variation du taux de capture en fonction de la taille de l'îlot diffère des prédictions de champ moyen, où l'environnement de

chaque îlot est supposé indépendant de la taille et de la forme de l'îlot [Amar, 2001 ; Bartelt, 1996 ; 1998 ; 1999 ; Bardotti, 1998]. Des calculs fondés sur une modélisation du taux de croissance des agrégats indiquent que l'aire de la zone de déplétion est proportionnelle à la taille des îlots [Gibou, 1999]. Des résultats similaires ont été obtenus durant le régime de coalescence pour la croissance de gouttelettes et observées expérimentalement [Brinkmann, 2000].

II. D. 2. c. Estimation de la diffusion incohérente

La diffusion incohérente provenant des corrélations entre îlots peut être calculée en utilisant les positions et les tailles des îlots déterminées en MET. En assimilant chaque îlot à un disque de surface équivalente, il est possible d'évaluer la somme $I_d(\mathbf{q})$ jusqu'à une distance de coupure fixée. L'intensité diffusée $I_{d0}(\mathbf{q})$ correspond à $\Phi_0(\mathbf{q})$, $I_{d1}(\mathbf{q})$ est l'intensité obtenue en considérant la couronne des premiers voisins autour de chaque îlot et $I_{d2}(\mathbf{q})$ est l'intensité obtenue jusqu'à la couronne des deuxièmes voisins. Pour des distances de coupure plus grandes, les courbes obtenues sont bruitées à cause d'une mauvaise statistique. A titre d'exemple, les résultats sont indiqués pour Pd/MgO. A 550 K, l'intensité diffusée incohérente est pratiquement indépendante de la taille de la couronne de voisins (*cf* figure 23).

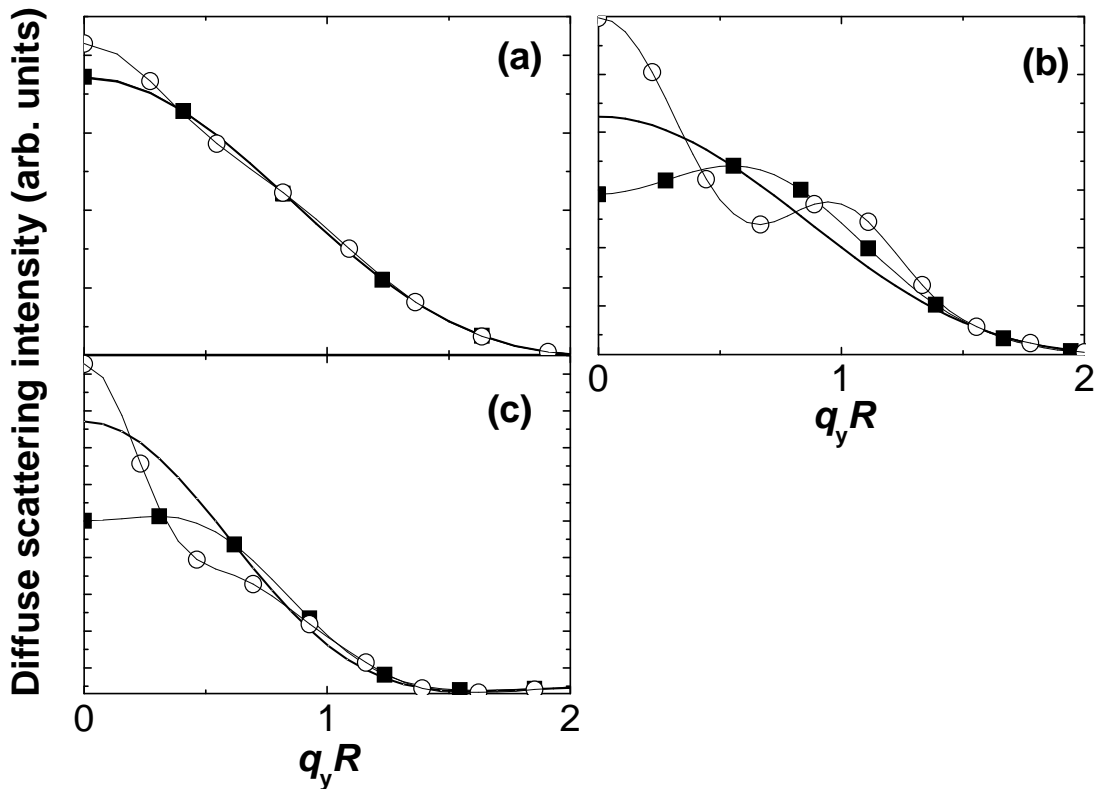


Figure 23 : Intensité de la diffusion incohérente calculée avec une forme cylindrique en fonction de $q_y R$ pour Pd à (a) 550 K (0,9 nm de Pd), (b) 650 K (3 nm de Pd) et (c) 740 K (3 nm de Pd). (-) : I_{d0} ; (■) : I_{d1} ; (○) : I_{d2} .

Au contraire, à 650 et 740 K, le pic de $I_{d3}(q_y)$ est plus intense et plus fin que celui de $I_{d0}(q_y)$ aux faibles valeurs de $q_y R$. Ceci montre que des corrélations entre îlots peuvent influencer

fortement la diffusion incohérente particulièrement proche de l'origine de l'espace réciproque dans la direction parallèle à la surface et notamment réduire cette diffusion. En résumé, la meilleure approximation pour analyser ces données est l'approximation de monodispersité locale même si les corrélations entre îlots sont surestimées dans le cadre de ce modèle.

En résumé, la diffusion incohérente a été mise en évidence en GISAXS. Cette diffusion a pour origine des corrélations entre les îlots. L'étude MET de ces corrélations montre qu'il s'agit principalement de corrélations entre la distance entre les îlots et leur taille respective.

II. D. 3. Morphologie des îlots

II. D. 3. a. Construction de Wulff

A haute température, la mobilité de l'atome métallique (Ag ou Pd) sur le MgO(001) est très grande, si bien que les îlots atteignent leur forme d'équilibre sur une échelle de temps inférieure à la seconde. L'état d'équilibre est ainsi atteint avant d'enregistrer une image GISAXS. L'octaèdre tronqué à base carrée est une très bonne approximation du cubooctaèdre tronqué qui est la forme d'équilibre attendue à partir de la construction de Wulff-Kaisheff [Wulff, 1901]. Le degré de troncature du cubooctaèdre est fonction de l'énergie d'interface β entre le métal et MgO(001). L'énergie interfaciale peut être évaluée à partir du rapport des hauteurs du cubooctaèdre r_H :

$$\beta = \sigma_{001} \left(1 - \frac{1}{r_H} \right) \quad (14)$$

où σ_{001} est l'énergie spécifique des facettes (001).

Au cours de la phase de croissance, l'analyse indique que les îlots sont des cubooctaèdres tronqués à base carrée et que leur rapport d'aspect reste constant pour une épaisseur d'Ag ou de Pd comprise approximativement entre 0,3 et 1,5 nm pour des températures de dépôt élevées (typiquement 640 - 650 K). Ces observations montrent que les îlots atteignent leur forme d'équilibre lors de la croissance à haute température. Ceci n'est plus le cas dans le régime de coalescence où la forme de l'îlot n'est plus celle d'équilibre. Différentes formes d'îlot sont alors observées comme des carrés, rectangles et des formes plus complexes comme le montre par exemple la vue plane MET du dépôt de 3 nm de Pd à 650 K.

Pour le Pd/MgO à 650 K, le rapport r_H est égal à 3. L'énergie spécifique des facettes (001) est égale à 1,64 J/m² pour Pd [Liu, 1991]. On déduit de cette relation $\beta \approx 1,1$ J/m² qui est proche de la valeur 0,95 J/m² déduite des mesures d'angle de contact d'une goutte de Pd déposée sur MgO(001) et de récentes données expérimentales obtenues par MET donnant 0,91 J/m² [Moodie, 1977 ; Graoui, 1998].

Pour l'Ag/MgO à 640 K, le rapport r_H est égal à 3. L'énergie spécifique des facettes (001) pour l'Ag déterminée par la théorie de la fonctionnelle de la densité est égale à 1,20 J.m⁻². [Vitos, 1998]. On obtient $\beta \approx 0,80$ J.m⁻². Cette valeur est en très bon accord avec celle de 0,83 J.m⁻² obtenue pour 3 couches d'Ag sur MgO(001) par des calculs Hartree-Fock [Zhukovskii, 1998].

Ainsi, une analyse quantitative précise des clichés GISAXS permet d'accéder à l'énergie interfaciale métal/substrat d'une façon non destructive.

II. D. 3. b. Distribution de hauteur

Dans le régime de nucléation, les distributions de hauteur et de largeur sont semblables et étroites. Ensuite, au cours de la croissance du métal et quel que soit la température de dépôt, la distribution de hauteur est plus étroite que celle de largeur, comme le montre le tableau 2

pour les îlots de Pd. Le même phénomène est observé pour les îlots d'Ag [Revenant, 2005]. Divers mécanismes de croissance permettent d'expliquer ce résultat. Tout d'abord, la croissance des facettes latérales (111) a pour origine la diffusion des atomes sur la surface et le dépôt direct de la phase gazeuse. Par contre, les facettes (001) au sommet sont isolées à cause de la barrière énergétique à franchir pour parvenir par diffusion sur la terrasse (001) depuis la facette (111) [Schwoebel, 1966 ; Ehrlich, 1966]. Le plan supérieur croît donc essentiellement par dépôt direct. De plus, la coalescence d'îlots affecte considérablement plus la distribution de largeur que celle de hauteur.

II. D. 4. Nucléation, croissance et coalescence

L'utilisation du GISAXS *in situ* permet d'étudier les différentes étapes lors du dépôt métal/MgO(001) : nucléation, croissance et coalescence. La nucléation peut être sur défauts (hétérogène) ou non (homogène). A chaque température de dépôt, la distance inter-îlot déterminée permet de calculer la densité d'îlots notamment dans les tout premiers stades du dépôt. Le logarithme de la densité d'îlots en fonction de l'inverse de la température est tracé sur la figure 24. Ce graphe d'Arrhénius présente un plateau indiquant la présence de sites de défauts dans le processus de nucléation. Si la nucléation sur défauts est complète et s'il n'y a pas de mobilité d'îlots, la densité d'îlots obtenue correspond à la densité de défauts sur le substrat. Pour cette expérience, la densité de défauts peut être estimée à un plateau de 5×10^{12} défauts/cm². Dans le régime linéaire à plus haute température, les atomes arrivant sur la surface avec une énergie thermique suffisamment élevée peuvent s'échapper des défauts.

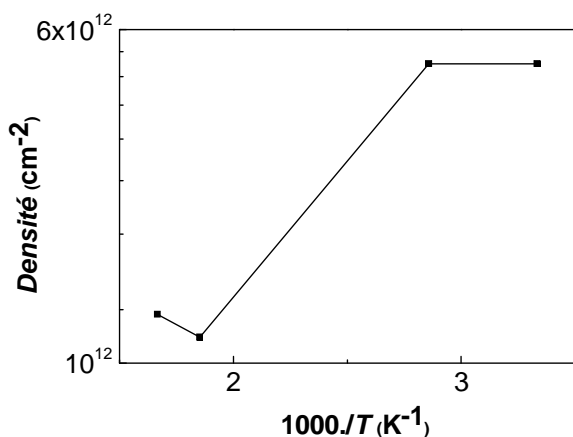


Figure 24 : Représentation d'Arrhénius de la densité expérimentale hexagonale d'îlots à une couverture de 0,1 monocouche d' Ag.

Une simulation de Monte Carlo cinétique est utilisée pour étudier la croissance de film métal/oxyde de la nucléation jusqu'à la coalescence [Carrey, 2001].

Les hypothèses de la simulation sont les suivantes :

- (1) Les atomes de métal arrivent de façon aléatoire sur la surface MgO avec un taux de dépôt constant F .
- (2) Les atomes de métal peuvent diffuser sur la surface MgO suivant une loi classique d'Arrhénius $\tau = \nu_0^{-1} \exp(E_d/kT)$, où τ est le temps moyen entre deux sauts, ν_0 est la fréquence de vibration atomique, E_d est l'énergie de diffusion, k est la constante de Boltzmann et T est la température.
- (3) Pour une nucléation sur défauts, les défauts sont placés aléatoirement sur la surface MgO et sont des pièges parfaits pour les atomes.

- (4) Les îlots ont la forme d'une sphère tronquée avec un rapport H/d déduit du GISAXS.
 (5) Quand deux îlots se rencontrent, ils coalescent instantanément.
 Deux résultats sont présentés pour un dépôt de 1 nm d'Ag à 300 et 640 K sur la figure 25.

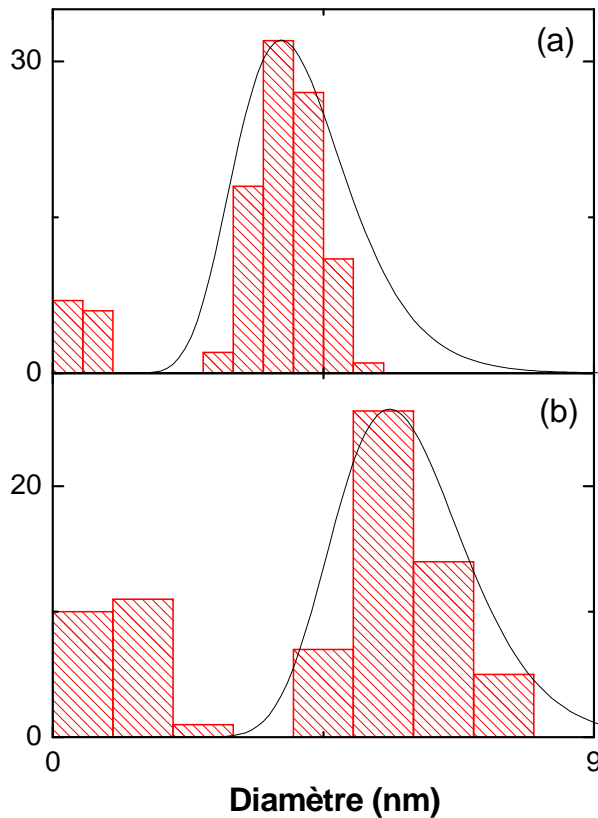


Figure 25 : Distribution de diamètre des îlots pour le dépôt de 1 nm d'Ag à (a) 300 K et (b) 640 K. Histogramme : résultat de la simulation de Monte Carlo cinétique ; (-) : résultat GISAXS

Un très bon accord est obtenu pour les diamètres obtenus par les deux méthodes avec une énergie de diffusion E_d de 0,05 eV. Ce résultat est en bon accord avec la valeur $E_d \cong 0,05$ eV obtenue par une méthode *ab initio* à une couverture de 1 : 4 pour la diffusion de l'Ag d'une position au-dessus d'un atome O au prochain atome O [Fuks, 2000]. Pour un chemin de diffusion entre les atomes les plus proches O et Mg, la barrière de diffusion est pratiquement trois fois plus élevée. Ainsi, les atomes d'Ag en surface sont très mobiles sur MgO(001).

II.E. Conclusion

Dans ces systèmes concentrés, aux petits angles, les données de GISAXS dépendent à la fois du facteur de forme et de la fonction d'interférence. Comme aucune fonction d'interférence trouvée dans la littérature n' a permis de simuler correctement les données métal/MgO, une fonction d'interférence a été calculée à partir des vues planes de MET.

Par ailleurs, dans la majorité des études précédentes, l'approximation LMA supposant des tailles identiques pour les îlots voisins a été implicitement utilisée. Dans cette approximation, la distribution de taille des îlots n'entraîne pas de diffusion incohérente. La simulation des données GISAXS pour les dépôts Ag ou Pd/MgO avec l'approximation LMA montre l'existence de diffusion incohérente à faible q_y parallèlement à q_z . Par contre, l'autre

approximation extrême DA supposant l'absence totale de corrélations entre la distance et la morphologie des îlots entraîne une intensité incohérente trop importante. Ceci indique une certaine corrélation entre les îlots. Une analyse détaillée de vues planes de MET de certains dépôts a montré en tout cas une forte corrélation taille-distance pour les îlots. La mise en évidence de l'inexactitude des approximations LMA et DA a été possible grâce à un bruit de fond négligeable et une grande dynamique en intensité. Afin de mieux modéliser les dépôts métal/MgO, il faudrait calculer les fonctions de corrélation de paire partielles, c'est-à-dire les fonctions de corrélation de paire dépendant de la taille des îlots. Cependant, les approximations LMA et DA convergent aux grandes valeurs de q_y , où la diffusion incohérente devient négligeable. Ces approximations ont permis de déduire la morphologie des îlots en très bon accord avec celle obtenue en MET.

La technique GISAXS est extrêmement intéressante pour déterminer des paramètres thermodynamiques et cinétiques. Ainsi, l'analyse de la forme d'équilibre de l'îlot permet de déterminer l'énergie d'interface entre le métal et le substrat intervenant dans la relation de Wulff-Kaisew. De plus, l'énergie de diffusion du métal sur le substrat a pu être déterminée en simulant les tailles d'îlots obtenues par GISAXS à l'aide d'un processus de nucléation, puis de croissance.

III. Projets de recherche à court et moyen terme

Il est tout d'abord essentiel de continuer à améliorer la modélisation du GISAXS afin de simuler au mieux les images expérimentales GISAXS et d'obtenir ainsi les paramètres morphologiques des îlots étudiés le plus précisément possible. Il sera pertinent de modéliser le GISAXS pour une assemblée dense de gros îlots où la théorie DWBA (au premier ordre) n'est plus satisfaisante. Il serait également souhaitable de poursuivre l'étude originale des effets des corrélations entre la taille et la distance entre îlots voisins sur la diffusion incohérente. Par ailleurs, une nouvelle voie est l'étude plus approfondie des facettes de nanocristaux. A court puis moyen terme, le GISAXS sera utilisé pour l'étude de la nanostructuration de la surface Pt/W(111), puis de nanoparticules semiconductrices.

III.A. Modélisation du GISAXS

III.A.1 Cas d' une assemblée dense de gros îlots

Le GISAXS est modélisé par l'approximation DWBA qui est un calcul de perturbation au premier ordre. Pour des épaisseurs déposées élevées, cette approximation n'est plus valable. Cette limite de validité de la DWBA peut être illustrée par exemple en suivant l'évolution de l'intensité GISAXS au niveau du pic de Yoneda en fonction de q_z pour plusieurs épaisseurs d'Ag déposé (cf figure 26).

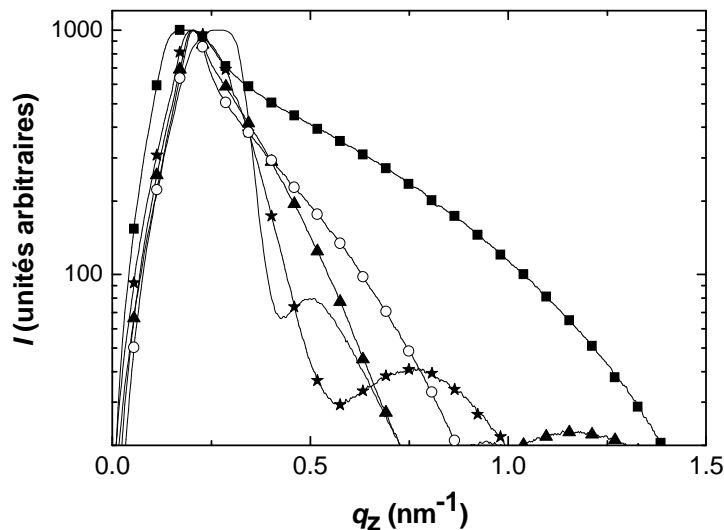


Figure 26 : Intensité GISAXS en fonction de q_z pour Ag/MgO(001) à 300 K. (■), 1 nm d'Ag, (○), 2 nm d'Ag, (▲), 3 nm d'Ag, (◻), 5 nm d'Ag, (◻), 10 nm d'Ag.

Le profil du pic de Yoneda selon q_z évolue en fonction de l'épaisseur d'Ag. Jusqu'à 3 nm d'Ag déposé, le pic de Yoneda présente un point d'inflexion approximativement à $q_z \approx 0,3 \text{ nm}^{-1}$ sur la fig. 26. A partir de 5 nm d'Ag déposé, ce point d'inflexion n'est plus présent. A 10 nm d'Ag, le pic de Yoneda est modifié : il est décalé vers les grands transferts de moment et la forme du pic est très différente. Pour ces épaisseurs déposées importantes (5-10 nm), les courbes simulées à partir du modèle développé jusqu'à présent ne reproduisent pas la forme du pic de Yoneda. Ainsi, les paramètres morphologiques perpendiculaires à la surface sont difficiles à déterminer. Le formalisme utilisé n'est plus correct car l'état de référence utilisé

dans l'approximation DWBA s'éloigne de plus en plus de celui du système réel. Le modèle doit être modifié afin de pouvoir ajuster les coupes GISAXS pour des taux de couverture importants. Il faudrait alors modéliser le GISAXS soit par une méthode de perturbation au 2^o ordre, soit en utilisant un substrat effectif équivalent à l'ensemble substrat réel + îlots. Un développement au deuxième ordre a été proposé pour traiter la réflectivité et la diffusion hors spéculaire par une rugosité de surface [de Boer, 1994].

III. A. 2 Effets des corrélations entre voisins sur la diffusion incohérente

L'intensité diffusée en GISAXS dépend aussi de l'environnement local des nanostructures. Cependant, il n'existe pas de formulation générale dans la théorie de la diffusion qui permette de décrire correctement l'intensité diffusée par une assemblée dense d'objets polydisperses. L'influence des corrélations entre premiers voisins sur l'intensité diffusée a été modélisée à une dimension [Leroy, 2004]. Dans cet article, le modèle du paracristal 1D est généralisé en introduisant sur les nœuds du paracristal des objets corrélés en taille et en distance. En introduisant un couplage entre premiers voisins et en décrivant l'ordre de façon statistique, l'intensité de diffusion incohérente peut être calculée par une expression analytique. Pour des corrélations de taille entre premiers voisins, une transition continue depuis l'approximation de découplage à celle de monodispersité locale est trouvée. Il est montré que la limite de l'intensité quand q tend vers 0 augmente linéairement avec la taille des domaines de taille homogène. Par ailleurs, une valeur spécifique du coefficient de corrélation de taille entre premiers voisins conduit à une réduction de l'intensité diffusée quand q tend vers 0. Ce minimum d'intensité a déjà été observé expérimentalement plusieurs fois par diffusion centrale des rayons X sur des systèmes polydisperses et denses [Kaler, 1993]. Il est généralement analysé dans le cadre de l'approximation de monodispersité locale. Ce modèle de corrélations entre la taille et la distance entre objets voisins permet de mieux interpréter la diffusion incohérente à l'origine du réseau réciproque.

Une perspective importante dans la poursuite de ce travail serait de trouver une formulation bidimensionnelle de la diffusion par les îlots. La construction d'un modèle bidimensionnel est envisageable en découplant les deux directions de l'espace x-y. Les îlots seraient alors décrits par des rectangles dans le plan de la surface. Pour des systèmes isotropes, la moyenne azimutale pourrait être effectuée.

Par ailleurs, le modèle unidimensionnel montre que dans les systèmes présentés dans ce mémoire, la distance entre premiers voisins est directement proportionnelle à la somme des rayons des îlots considérés. La diffusion à 2D pourrait ainsi être calculée de façon originale sur la base de cette hypothèse sans utiliser la fonction de corrélation de paires. La diffusion à 2D serait exprimée en fonction de la probabilité de taille des îlots et du paramètre de proportionnalité entre la distance et les rayons considérés.

III. A. 3. Etude des facettes et arêtes de nanocristaux

L'étude des facettes de nanocristaux présente un grand intérêt aussi bien théorique qu'appliqué. En catalyse, par exemple, la détermination de la nature et de l'étendue des différentes facettes est très importante pour comprendre la réactivité des îlots [Henry, 1998]. La diffusion par des facettes et arêtes a été étudiée théoriquement [James, 1954]. Les caractéristiques des facettes peuvent être obtenues en principe à partir de leur facteur de forme. Comme nous l'avons vu précédemment, pour des îlots désordonnés, la fonction d'interférence tend vers 1 quand le transfert de moment augmente si bien que l'intensité du GISAXS est alors entièrement déterminée par le facteur de forme. Ainsi, pour caractériser avec précision les facettes des îlots, l'intensité doit être mesurée loin dans l'espace réciproque

et sur plusieurs ordres de grandeur. Pour une valeur donnée de transfert de moment $|\mathbf{q}|$, le facteur de forme d'une facette $F_F(\mathbf{q})$ est maximum pour \mathbf{q} perpendiculaire à la facette. Ce facteur de forme peut être exprimé de la façon suivante :

$$|F_F(\mathbf{q})| = \frac{S}{2\pi V|\mathbf{q}|} \quad (15)$$

où S est la surface de la facette.

Cette relation peut aussi être exprimée de la façon suivante :

$$\text{Log}(|F_F(\mathbf{q})|) = \text{Log}\left(\frac{S}{2\pi V}\right) - \text{Log}(|\mathbf{q}|). \quad (16)$$

Ainsi, la courbe $\text{Log}(|F(\mathbf{q})|)$ en fonction de $\text{Log}(|\mathbf{q}|)$ a pour ordonnée à l'origine $\text{Log}(S/(2\pi V))$ (cf figure 27). Par ailleurs, le volume V peut être obtenu en analysant de façon quantitative un cliché GISAXS. En conclusion, l'aire des facettes pourrait être déterminée par GISAXS.

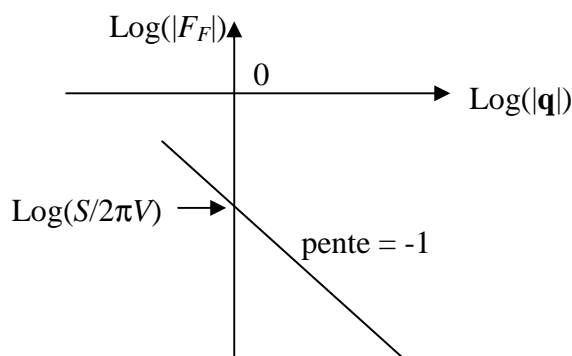


Figure 27 : Graphe $\text{Log}(|F_F|)$ en fonction de $\text{Log}(|\mathbf{q}|)$.

Des tiges de diffusion subsidiaire existent aussi dans les directions perpendiculaires aux arêtes bien prononcées. Pour un transfert de moment \mathbf{q} perpendiculaire à l'arête, le facteur de forme de l'arête est inversement proportionnel à $|\mathbf{q}|^2$.

Pour illustrer de telles diffusions, considérons un cristal modèle ayant la forme d'un octaèdre régulier [James, 1954]. Rappelons qu'en pratique, des îlots en forme d'octaèdres tronqués ont été étudiés par GISAXS pour les dépôts Ag et Pd sur MgO(001). Il est commode de considérer l'octaèdre comme inscrit dans un cube (cf figure 28).

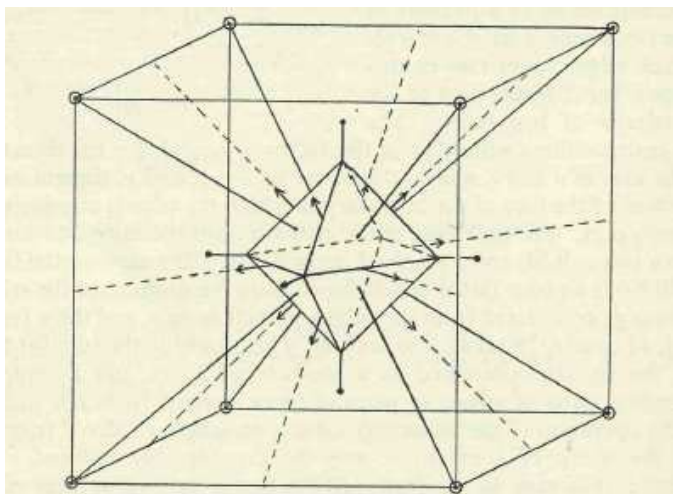


Figure 28 : Représentation schématique de la diffusion par les facettes, arêtes et sommets pour un octaèdre [James, 1954].

Les tiges principales sont perpendiculaires aux faces de l'octaèdre et ainsi le long des diagonales du cube. Des tiges subsidiaires se trouvent d'une part le long des axes de symétrie 4 perpendiculaires aux faces du cube, puisque chacune de ces directions est perpendiculaire aux quatre arêtes de l'octaèdre et d'autre part le long des axes de symétrie 2 à travers le centre du cube et perpendiculaire aux deux arêtes de l'octaèdre.

Ainsi, la technique GISAXS s'avère être une technique non destructive extrêmement intéressante pour l'étude des facettes, voire des arêtes, de nanocristaux.

III. B. Etude de systèmes par GISAXS

III. B. 1. Nanostructuration de surface : Pt/W(111)

La réalisation d'objets nanométriques sur une surface offre des perspectives nouvelles tant en physique fondamentale que pour des applications potentielles. A cette échelle, les propriétés physiques de la matière peuvent différer notablement de celles du matériau massif. Les propriétés physiques de ces nano-objets dépendent de leur structure cristallographique, forme, taille ainsi que de leur arrangement spatial. Il peut donc être nécessaire de réaliser des nano-objets identiques. Toutefois, la fabrication contrôlée de nano-structures reste un défi. Depuis le début des années 1990, une voie prometteuse a émergé. L'étude des surfaces à l'échelle nanométrique a révélé, dans certains cas, l'existence d'une structuration spontanée et ordonnée de la surface avec des périodes de 1 à 100 nm. Ce phénomène d'auto-organisation des surfaces peut servir de gabarit pour la croissance ordonnée de nanostructures en répliquant le motif de la surface. Cette méthode a déjà été appliquée sur différents types de nanostructuration de surface comme des reconstructions de surface [Fruchart, 1999], des marches [Mo, 1994], des dislocations de surface [Brune, 1998], des relaxations de contrainte [Tersoff, 1993] et des facettes [Teichert, 1999].

Les facettes de plus basse énergie sont développées à cause de l'anisotropie de l'énergie de surface. Pour un cristal cubique centré comme le tungstène, la surface (111) a une énergie élevée. Recouverte d'une monocouche d'un autre élément tel que le platine, le palladium, l'or ..., cette surface devient thermodynamiquement instable vis-à-vis du facetage suivant les faces {211} recouvertes d'adsorbats [Madey, 1999]. Ce phénomène, dû à une anisotropie de l'énergie de surface, est limité par la cinétique de diffusion des atomes qui régit la croissance des facettes. Ainsi, le platine déposé sur une surface de W(111) à température ambiante est pseudomorphe, c'est-à-dire qu'il adopte parfaitement la structure cristallographique du substrat. Par contre, en chauffant à une température supérieure à 800 K, la mobilité des atomes est suffisante pour tendre vers l'équilibre thermodynamique. La surface se nanostructure alors sous forme d'îlots tétraédriques de tungstène recouvert de platine (*cf* figure 29). La morphologie de ces îlots en fonction de la température de recuit est étudiée en GISAXS (*cf* figure 30 pour des îlots de grande taille). L'ajustement préliminaire de ces données conduit à une taille d'arêtes de 120 nm avec une distribution de 30 %. Une nette différence apparaît en fonction de l'azimut de l'échantillon. Une tige de diffusion par les facettes apparaît dans les directions parallèles aux arêtes des îlots. Sa largeur est inversement proportionnelle à l'extension des facettes et l'angle de $19,5^\circ$ par rapport à la normale correspond exactement à l'angle entre les faces (111) et (211). Cette tige est dédoublée à cause du processus de réflexion multiple du faisceau de rayons X sur la surface du substrat. Deux sur les quatre chemins décrits en DWBA ont des valeurs significatives. Un autre point intéressant à noter est l'absence de centro-symétrie en $q_{//}$ due à un effet combiné de la symétrie 3 du système et de la géométrie en incidence rasante. Ces clichés GISAXS pourront être analysés à l'aide d'un modèle îlots + trous correspondants. En effet, il n'y a pas d'apport de matière, mais transport de matière. Ainsi, l'évolution morphologique des tétraèdres en

fonction du recuit thermique pourra être étudiée. Par ailleurs, l'intensité GISAXS provenant de grands tétraèdres pourra être étudiée en fonction de l'angle incidence α_i . Pour des angles d'incidence proches de l'angle critique α_c , la figure 30 montre deux contributions de la DWBA. Par contre, pour des angles d'incidence bien supérieurs à α_c (typiquement $\alpha_i \geq 2\alpha_c$), une seule contribution de la DWBA intervient, celle de l'approximation de Born. Il peut être également intéressant d'étudier l'intensité GISAXS de grands tétraèdres en fonction de l'angle azimutal pour étudier l'apparition puis la disparition des tiges de diffusion par les facettes et éventuellement par les arêtes.

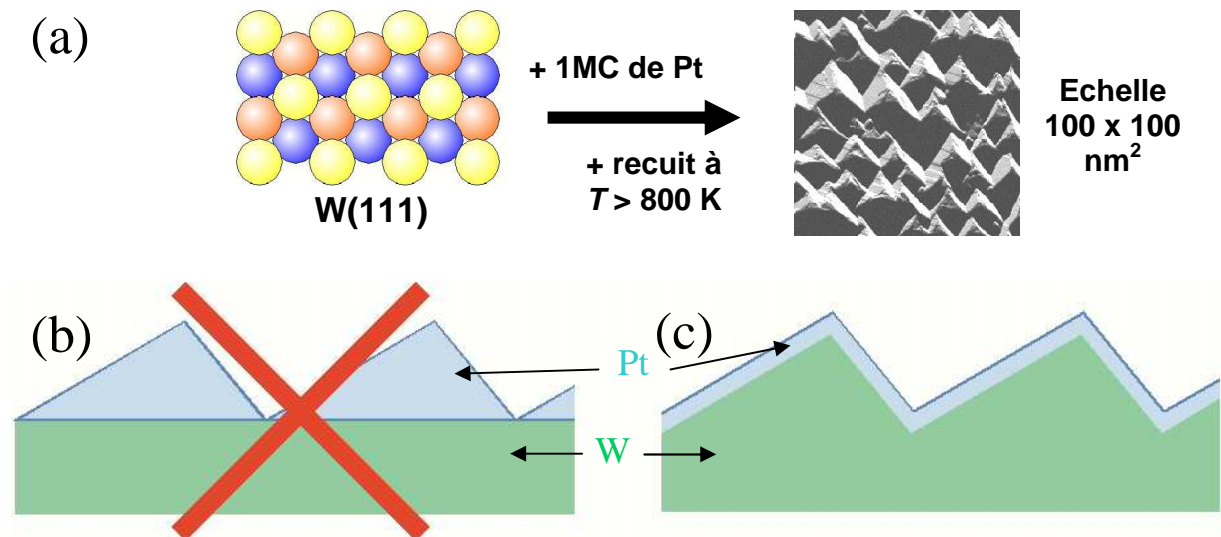


Figure 29 : (a) Structure atomique des trois derniers plans de la surface W(111) et image STM de la surface nanostructurée en tétraèdres après dépôt de 1 monocouche (MC) de Pt et recuit à une température supérieure à 800 K. (b) Type de facettage attendu de la surface Pt/W(111). (c) Type de facettage observé de la surface Pt/W(111).

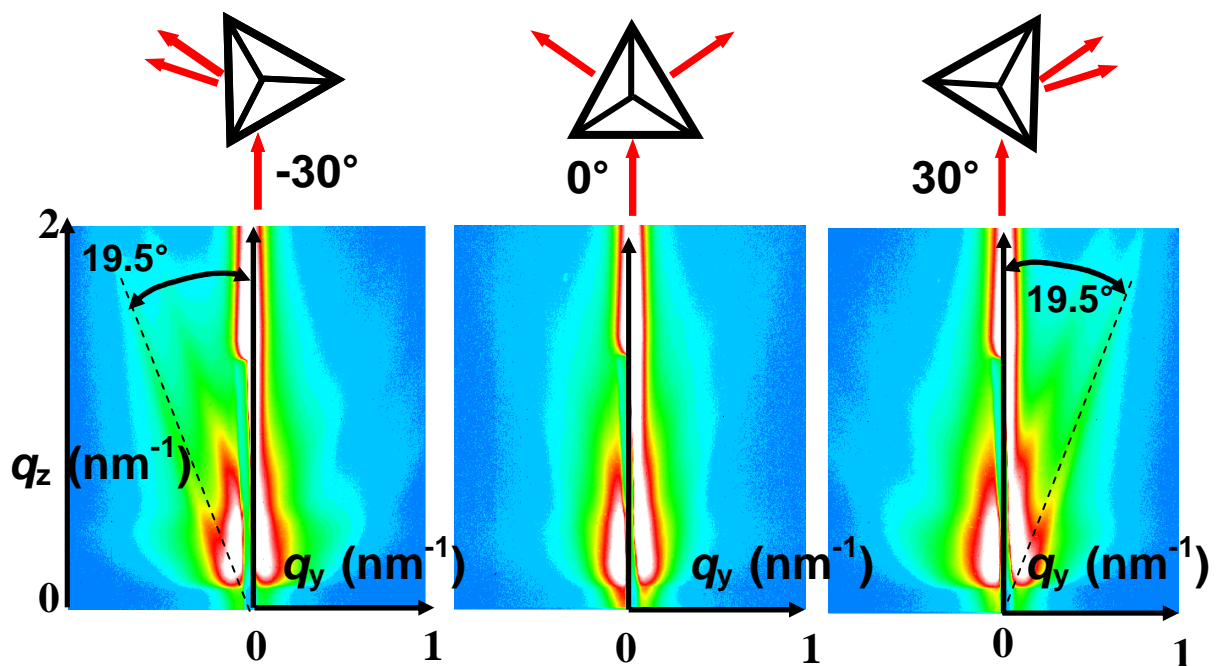


Figure 30 : Images GISAXS acquises sur Pt/W(111) suivant différents azimuts cristallologiques du substrat. La longueur d'onde est 0,124 nm.

Il serait aussi intéressant d'approfondir les conditions thermodynamiques du facettage. Le facettage de (111) à (211) est favorable thermodynamiquement quand :

$$\gamma_{211}/\cos(\theta) - \gamma_{111} < 0, \quad (17)$$

où $\theta = 19,47^\circ$ est l'angle entre les deux orientations et γ est l'énergie de formation de surface par unité de surface [Herring, 1951]. L'anisotropie d'énergie de surface est une condition nécessaire mais pas suffisante pour le facettage et d'autres facteurs sont également importants [Che, 1997]. Il faut souligner que certains systèmes comme, par exemple, Ag/Mo(111) satisfont la condition de facettage (cf équation 17), mais sont stables. La condition thermodynamique de facettage (cf équation 17) suppose de grandes facettes si bien que les effets aux limites peuvent être ignorés. Quand les facettes sont petites, le facettage produit un changement d'énergie :

$$\Delta E = a(\Delta\gamma)l^2 + b\eta l + C, \quad (18)$$

où $\Delta\gamma = \gamma_{211}/\cos(\theta) - \gamma_{111}$ est l'anisotropie d'énergie de surface (par unité de surface), η et C sont, respectivement, l'énergie des arêtes (par unité de longueur) et des sommets, l est la longueur de la base des tétraèdres, et a , b sont des constantes géométriques sans dimension. L'énergie d'arête et de sommet peut être considérée comme une énergie supplémentaire nécessaire pour que les facettes {211} forment un tétraèdre et a une valeur positive. Si $\Delta\gamma < 0$, ΔE est nécessairement négatif pour des valeurs de l suffisamment grandes, mais il existe une taille critique de la pyramide l_c définie de la façon suivante :

$$l_c = \frac{-b\eta}{2a(\Delta\gamma)} \quad (19)$$

en dessous de laquelle le changement d'énergie est positif (défavorable) avec une barrière énergétique B telle que :

$$B = \frac{b^2}{4a} \frac{\eta^2}{(-\Delta\gamma)} + C. \quad (20)$$

Pour surmonter la barrière de formation à une température raisonnable, B doit être petit, ce qui signifie que (i) $\Delta\gamma$ doit être grand (et négatif) et (ii) η et C doivent être petits. Che *et al.* s'attendent à ce qu'une énergie de formation de surface plus faible entraîne une énergie d'arête et de sommet plus faible [Che, 1997]. En effet, les énergies de formation de surface ainsi que les énergies d'arête et de sommet peuvent être considérées comme des énergies de formation de défauts dues à la troncature du massif de différentes manières. Il serait intéressant d'estimer expérimentalement l'énergie d'arête et de sommet afin de vérifier ces assertions. A partir des expériences GISAXS *in situ* de facettage apparaissant en fonction de la température, les paramètres l_c et B peuvent être déterminés. Par ailleurs, $\Delta\gamma$ est connu. Par exemple, pour le tungstène, l'énergie de surface du W(111) est : $3,510 \text{ J/m}^2$, celle du W(112) est : $3,224 \text{ J/m}^2$ [Chen, 1992]. Ainsi, les équations (19) et (20) peuvent permettre de déterminer η et C l'énergie d'arête et de sommet.

L'objectif général pour ce type de système est de choisir judicieusement les conditions de recuit afin de structurer de façon régulière la surface, puis de faire croître des nano-objets magnétiques par exemple comme le Co.

III. B. 2. Morphologie de nanoparticules semiconductrices

La recherche tant fondamentale qu'appliquée sur les nanoparticules semiconductrices déposées sur une surface est en pleine expansion, du fait par exemple de nouvelles propriétés de photoluminescence induites par leur petite taille. Les propriétés de ces assemblées de nanoparticules sont étroitement liées à leur forme, leur taille, leur organisation, elles-mêmes déterminées par les conditions de croissance (préparation du substrat, flux et température). Les objectifs sont de comprendre les phénomènes fondamentaux régissant les transitions

d'une forme de boîte à l'autre, l'organisation des boîtes ou encore l'interdiffusion dans les boîtes.

Dans un premier temps, on s'intéressera au système semiconducteur le plus simple et le plus étudié : la croissance de Ge sur Si(001). La différence de paramètre de maille entre le Ge et le Si de 4,2 % conduit à une instabilité de croissance 2D à 3D, dite de Stranski-Krastanow, à l'origine de la croissance d'îlots tridimensionnels. Le but de l'étude est de déterminer la forme, la taille et l'organisation des îlots de Ge. Les quatre premières monocouches de Ge déposées croissent sous la forme d'une couche bidimensionnelle contrainte (pseudomorphe). Durant les premiers stades de la croissance de Ge sur Si, des pré-pyramides sont créées par une ondulation de la surface de la couche de mouillage [Vailionis, 2000 ; Ross, 1999]. Lorsque le dépôt de Ge augmente, se forment des îlots avec une morphologie soit de huttes extrêmement plates, soit de pyramides à base carrée avec des facettes {105}, soit de dômes facettés dans le cas de gros îlots (*cf* figure 31) [Rastelli, 2002]. Les îlots en forme de dôme sont métastables et peuvent être transformés en pyramides par un recuit après la croissance [Rastelli, 2001]. De façon plus générale, des transitions entre les différents types d'îlots sont observées soit durant la croissance, soit durant leur recouvrement par du silicium, soit durant des recuits postérieurs à la croissance [Medeiros-Ribeiro, 1998 ; Kamins, 1998 ; Henstrom, 2000]. Les forces d'entraînement de ces comportements complexes sont la diminution de l'énergie élastique stockée dans les îlots par relaxation élastique, l'influence du stress de surface sur la mobilité des ad-atomes et l'interdiffusion Si-Ge induite par les contraintes. Jusqu'à présent, ces phénomènes ont été étudiés soit *ex situ* par TEM et STM, soit par STM sous ultra vide, mais après la croissance et à température ambiante, soit *in situ* par LEEM (Low Energy Electron Microscopy) fournissant des images 2D de ces îlots. Le GISAXS permettra d'étudier *in situ*, en temps réel, les transitions pyramides-dômes. Le GISAXS a été utilisé récemment *ex situ* pour déterminer les formes d'îlots dans ce système [Stangl, 2000].

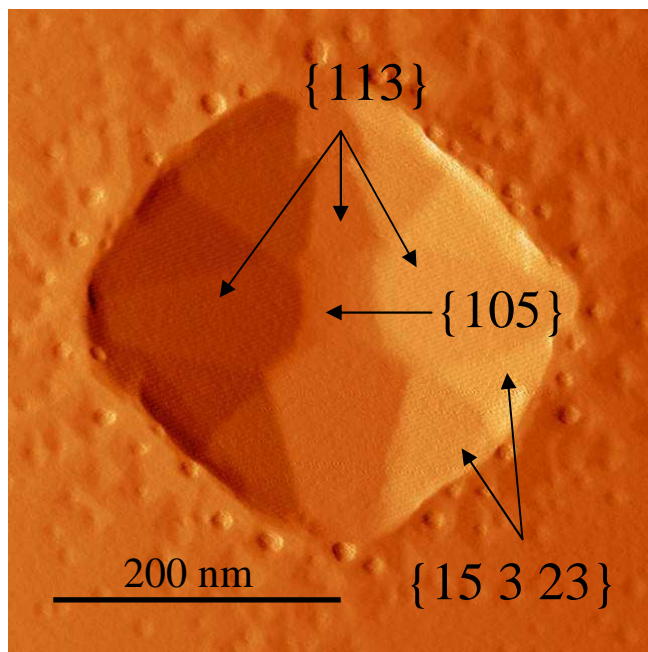


Figure 31 : Image AFM d'un dôme de Ge après un dépôt de 12 MC de Ge sur Si(001) à 550°C (thèse de M.-I. Richard en cours)

Dans un deuxième temps, des études similaires seront effectuées non plus sur des substrats standards, mais sur des substrats nanostructurés induisant une croissance organisée de plots de germanium. En effet, en vue d'éventuelles applications, il est important de savoir préparer des

assemblées de boîtes quantiques les plus homogènes possible en termes de forme des plots et de leur répartition sur le substrat. Une voie très prometteuse, alternative à la microélectronique conventionnelle, consiste en la croissance auto-organisée d'îlots monodisperses sur des substrats nanostructurés. Différents types de substrats devraient être comparés :

- des substrats de Si(001) nanostructurés obtenus par collage moléculaire de substrats tournés [Fournel, 2002], suivi d'une révélation du réseau de dislocations périodiques par une attaque chimique sensible à la contrainte [Leroy, 2003]. Ces substrats élaborés au CEA-LETI peuvent présenter une gravure ordonnée de période allant de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nm. La croissance auto-organisée sur ces substrats a été démontrée récemment.
- des substrats élaborés au CEA-LETI par lithographie aux électrons ou par nano-implantation.

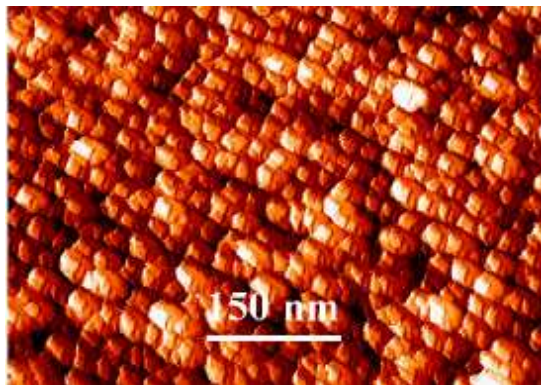


Figure 32 : Dépôt de 0,9 nm de Ge à 450°C sur un substrat obtenu par attaque chimique d'un réseau de dislocations enterrées (cf. mémoire d'habilitation de J. Eymery)

La figure 32 montre une localisation de la matière au sommet d'îlots gravés de Si pour un dépôt de 0,9 nm de Ge à 450°C. Cette épaisseur correspond à environ 6,4 MC, au-dessus de l'épaisseur critique de la transition 2D-3D.

Les études GISAXS couplées à des mesures STM au laboratoire permettront une caractérisation détaillée *in situ* du processus de nucléation-croissance des îlots de germanium sur ces substrats.

Dans un troisième temps, d'autres systèmes pourraient être abordés en particulier la croissance de germanium sur des surfaces de 3C-SiC(001). En effet, le carbure de silicium est, après le diamant, le semi-conducteur ayant les meilleurs critères de qualité, loin avant le silicium. Il n'est pas utilisé massivement en microélectronique à cause de l'impossibilité actuelle de préparer des substrats de SiC de bonne qualité monocristalline. Du fait d'un désaccord de maille très important (20 %), la croissance de Ge sur SiC est de type Volmer-Weber (tridimensionnelle). L'étude GISAXS devrait permettre de préciser les relations entre la morphologie des boîtes quantiques de Ge et les conditions de leur obtention.

III. B. 3. Dépôt métal/oxyde

Une des recherches futures offertes par le GISAXS pour les interfaces métal/oxyde est l'étude des modifications de morphologie (extension des facettes, densité d'îlots, tailles ...) ou des cinétiques de croissance lors du passage de l'ultra vide à une atmosphère gazeuse ou par l'utilisation d'un élément dit « surfactant ». En particulier, un aspect novateur consiste à étudier l'évolution morphologique de particules métalliques sur support oxyde en cours de réactions catalytiques.

Annexe

Détermination de la fonction d'interférence à partir d'un cliché MET

Le programme calculant la fonction de corrélation de paire des îlots $g(r)$ et la fonction d'interférence $S(q_y)$ a été réalisé avec le logiciel Mathematica 4.0, Wolfram Research Inc. L'exemple donné dans cette annexe correspond au cliché MET de 0,9 nm Pd/MgO à 550 K [cf. Figure 10 (a)].

Fonctions à valider avant les calculs

```
<<Statistics`DataManipulation`;<<Graphics`MultipleListPlot`;  
correlcarre[vec_, cadr_] :=  
  (1 - Abs[vec[[1]]] / cadr[[1]]) * (1 - Abs[vec[[2]]] / cadr[[2]]);  
correlrond[d_, rond_] = Re[(2 * teta - Sin[2 * teta] / . teta -> ArcCos[d / 2 / rond]) / Pi];
```

Lecture du fichier de coordonnées des îlots

```
lis0 = Import["D:\Fichiers txt pour mathematica\PdMgO500K-9A\centroid.txt",  
  "Table"];  
ori = {159, 236}; ray = 131;  
lis = Select[lis0, ((# - ori) . (# - ori) < ray^2) &];  
lisinter = Select[lis0, ((# - ori) . (# - ori) < 15129) &];  
ListPlot[lis, PlotStyle -> {PointSize[.001], RGBColor[1, 0, 0], RGBColor[0, 0, 1]},  
  AspectRatio -> 1, Frame -> True, FrameLabel -> {"x nm", "y nm"},  
  Epilog -> Circle[ori, ray]]  
Length[lis]  
densité = N[Length[lis] / (Pi * ray * ray)]  
rhopair = .5 * Length[lis] * (Length[lis] - 1) / (Pi * ray^2) // N
```

Calcul de distances

```
matdistance = Table[0, {i, 1, Length[lis]}, {j, 1, Length[lis]}];  
tdist = Flatten[Table[vec = lis[[i]] - lis[[j]]; matdistance[[i, j]] = N[Sqrt[vec.vec]],  
  {i, Length[lis]}, {j, 1, i - 1}];  
lignedistance = Flatten[matdistance];  
pas = 0.1;  
comptage = BinCounts[lignedistance, {0, 2 * ray - 240, pas}];  
histo =  
  Table[  
    {pas * i, N[1 / rhopair * comptage[[i]] / ((Pi) * ((i * pas)^2 - ((i - 1) * pas)^2)]},  
    {i, 1, 2 * ray / pas}];  
ListPlot[histo, PlotStyle -> {PointSize[.006]}, PlotRange -> {{0, 250}, {0, 1.5}}]
```

Calcul de la fonction de corrélation de paire

```
Autocorrel[R_, u_] := Re[4 * Integrate[Sqrt[R^2 - z^2], {z, u/2, R}] / (Pi * R * R)]
histonorm =
  Table[{pas * i, N[1 / rhopair * comptage[[i]] / ((Pi) * ((i * pas) ^2 - ((i - 1) * pas) ^2))] /
    N[Autocorrel[ray, pas * i]]], {i, 1, 2 * ray / pas - 240 / pas}};
ListPlot[histonorm, PlotStyle -> {PointSize[.006]}, PlotRange -> {{0, 20}, {-0.2, 2.1}},
  PlotJoined -> True]
```

Calcul de la fonction d'interférence

```
interference =
  Table[
    {Q,
      1 + densité * Sum[pas * histonorm[[i, 1]] * (histonorm[[i, 2]] - 1) * 2 * Pi *
        N[BesselJ[0, Q * histonorm[[i, 1]]]], {i, 1, 2 * ray / pas - 240}},
    {Q, 0, 3, 0.01}];
ListPlot[interference, PlotStyle -> {PointSize[1]}, PlotRange -> {{0, 5}, {-1, 2}},
  PlotJoined -> True]
```

Bibliographie

- [Amar, 2001] J.G. Amar, M.N. Popescu, and F. Family, Phys. Rev. Lett. **86**, 3092 (2001).
- [Babonneau, 2000] D. Babonneau, F. Petroff, J.-L. Maurice, F. Fettar, A. Vaurès, A. Naudon, Appl. Phys. Lett. **76**, 2892 (2000).
- [Babonneau, 2001] D. Babonneau, I.R. Videnović, M.G. Garnier, and P. Oelhafen, Phys. Rev. B **83**, 195401 (2001).
- [Bardotti, 1998] L. Bardotti *et al.*, Phys. Rev. B **57**, 12 544 (1998).
- [Bartelt, 1996] M.C. Bartelt and J.W. Evans, Phys. Rev. B **54**, R17 359 (1996).
- [Bartelt, 1998] M.C. Bartelt, A.K. Schmid, J.W. Evans, and R.Q. Hwang, Phys. Rev. Lett. **81**, 1901 (1998).
- [Bartelt, 1999] M.C. Bartelt *et al.*, Phys. Rev. B **59**, 3125 (1999).
- [Barth, 2003] C. Barth and C.R. Henry, Phys. Rev. Lett. **91**, 196102 (2003).
- [de Boer, 1994] D.K.G. de Boer, Phys. Rev. B **49**, 5817 (1994).
- [Brinkmann, 2000] M. Brinkmann, F. Biscarini, C. Taliani, I. Aiello, M. Ghedini, Phys. Rev. B **61**, R16339 (2000).
- [Brune, 1998] H. Brune, M. Giovannini, K. Bromann, and K. Kern, Nature **394**, 451 (1998).
- [Cabane, 1987] B. Cabane, *Small-Angle Scattering methods in Surfactant Solutions : New methods and investigations*, ed. R. Zana, Marcel Dekker, New York (1987).
- [Che, 1997] J.G. Che, C.T. Chan, C.H. Kuo, and T.C. Leung, Phys. Rev. Lett. **79**, 4230 (1997).
- [Chen, 1992] S.P. Chen, Surf. Sci. Lett. **274**, L619 (1992).
- [Ehrlich, 1966] G. Ehrlich and F.G. Hudda, J. Chem. Phys. **44**, 1030 (1966).
- [ESRF] site web : <http://www.esrf.fr>
- [Fournel, 2002] F. Fournel, H. Moriceau, N. Magnéa, J. Eymery, J.L. Rouvière, K. Rousseau, Appl. Phys. Lett. **80**, 793 (2002).
- [Fruchart, 1999] O. Fruchart, M. Klaua, J. Barthel and J. Kirschner, Phys. Rev. Lett. **83**, 2769 (1999).
- [Fuks, 2000] D. Fuks *et al.*, Phys. Rev. Lett. **85** (20) 4333 (2000).
- [Gibou, 1999] F. Gibou, C. Ratsch, R. Caflish, Phys. Rev. B **67**, 155403 (2003).
- [Graoui, 1998] H. Graoui, S. Giorgio, and C.R. Henry, Surf. Sci. **417**, 350 (1998).
- [Guinier, 1955] A. Guinier and G. Fournet, *Small Angle Scattering of X-rays* (John Wiley, New York, 1955).

- [Guinier, 1963] A. Guinier, *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*, (Dover, New York, 1963).
- [Henrich, 1994] V.E. Henrich and P.A. Cox, *The surface science of metal oxides*, (Cambridge university press, 1994).
- [Henry, 1991] C.R. Henry, C. Chapon, C. Duriez, and S. Giorgio, *Surf. Sci.* **253**, 177 (1991).
- [Henry, 1998] C.R. Henry, Surface studies of supported model catalysts, *Surf. Sci. Rep.* **31**, 235 (1998).
- [Henstrom, 2000] W.L. Henstrom, Chuan-Pu Liu, J. Murray Gibson, T.I. Kamins, and R. Stanley Williams, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1623 (2000).
- [Herring, 1951] C. Herring, *Phys. Rev.* **82**, 87 (1951).
- [Holý, 1993] V. Holý, J. Kuběna, I. Ohlídal, K. Lischka, W. Plotz, *Phys. Rev. B* **47**, 15896 (1993).
- [Holý, 1994] V. Holý, T. Baumbach, *Phys. Rev. B* **49**, 10668 (1994).
- [Holý, Roch, 2001] V. Holý, T. Roch, J. Stangl, A. Daniel, G. Bauer, T.H. Metzger, Y.H. Zhu, K. Brunner and G. Abstreiter, *Phys. Rev. B* **63**, 205318 (2001).
- [Holý, Stangl, 2001] V. Holý, J. Stangl, G. Springholz, M. Pinczolics, and G. Bauer, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**, A1 (2001).
- [Hoseman, 1962] R. Hosemann and S.N. Bagchi, *Direct Analysis of Diffraction by Matter* (North-Holland, Amsterdam, 1962).
- [James, 1954], R.W. James, *The Crystalline State – vol. II, The Optical Principles of the Diffraction of X-rays*, University Press, Glasgow (1954).
- [Kaler, 1993] E.W. Kaler, *Small angle scattering from complex fluids* dans *Modern aspects of small angle scattering*, edited by H. Brumberger, Kluwer Academic Publisher, p. 329-353 (1993).
- [Kamins, 1998] T.I. Kamins, G. Medeiros-Ribeiro, D.A.A. Ohlberg, and R. Stanley Williams, *Appl. Phys. A* **67**, 727 (1998).
- [Lairson, 1995] B. Lairson, A. Payne, S. Brennan, N. Rensing, B. Daniels, and B. Clemens, *J. Appl. Phys.* **78**(7), 4449 (1995).
- [Lazzari, 2002] R. Lazzari, *J. Appl. Cryst.* **35**, 406 (2002).
- [Leroy, 2003] F. Leroy, J. Eymery, P. Gentile, F. Fournel, *Surf. Sci.* **545**, 211 (2003).
- [Leroy, 2004] F. Leroy, R. Lazzari, G. Renaud, *Acta Cryst. A* **60**, 565 (2004).
- [Levine, 1989] J.R. Levine, J.B. Cohen, Y.W. Chung, and P. Georgopoulos, *J. Appl. Crystallogr.* **22**, 528 (1989).
- [Levine, 1991] J.R. Levine, J.B. Cohen, and Y.W. Chung, *Surf. Sci.* **248**, 215 (1991).

- [Liu, 1991] C.L. Liu, J.M. Cohen, J.B. Adams, and A.F. Voter, *Surf. Sci.* **253**, 334 (1991).
- [Madey, 1999] T.E. Madey *et al.*, *Surf. Sci.* **438**, 191 (1999).
- [Medeiros-Ribeiro, 1998] G. Medeiros-Ribeiro, A.M. Brastkowski, T.I. Kamin, D.A.A. Ohlberg, and R. Stanley Williams, *Science* **279**, 353 (1998).
- [Metzger, 1998] T.H. Metzger, I. Kegel, R. Paniago, A. Lorke, J. Peisl, J. Schulze, I. Eisele, P. Schittenhelm, G. Abstreiter, *Thin Solid Films* **336**, 1 (1998).
- [Metzger, 1999] T.H. Metzger, I. Kegel, R. Paniago, and J. Peisl, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **32** A202 (1999).
- [Mo, 1994] Y.W. Mo and F.J. Himpsel, *Phys. Rev. B* **50**, 7868 (1994).
- [Moodie, 1977] A.F. Moodie and C.E. Marble, *Philos. Mag.* **35**, 201 (1977).
- [Naudon, 1991] A. Naudon, T. Slimani, and P. Goudeau, *J. Appl. Cryst.* **24**, 501 (1991).
- [Naudon, 1997] A. Naudon and D. Thiaudière, *J. Appl. Crystallogr.* **30**, 822 (1997).
- [Naudon, 2000] A. Naudon, D. Babonneau, D. Thiaudière, and S. Lequien, *Physica B* **283**, 69 (2000).
- [Pedersen, 1994] J.S. Pedersen, *J. Appl. Crystallogr.* **27**, 595 (1994).
- [Pedersen, 1997] J.S. Pedersen, P. Vysckocil, B. Schönfeld, and G. Kostorz, *J. Appl. Crystallogr.* **30**, 975 (1997).
- [Porod, 1982] G. Porod, in *Small Angle X-ray Scattering*, edited by O. Glatter and O. Kratky (Academic, New York, 1982).
- [Rastelli, 2001] A. Rastelli, M. Kummer, and H. von Kaenel, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 256101 (2001).
- [Rastelli, 2002] A. Rastelli, M. Kummer, and H. von Kaenel, *Physica* **E13**, 1008 (2002).
- [Rauscher, 1999] M. Rauscher, R. Paniago, H. Metzger, Z. Kovats, J. Domke, J. Peisl, H.-D. Pfannes, J. Schulze, and I. Eisele, *J. Appl. Phys.* **86**, 6763 (1999).
- [Renaud, 1999] G. Renaud, A. Barbier, and O. Robach, *Phys. Rev. B* **60**, 5872 (1999).
- [Renaud, 2003] G. Renaud, R. Lazzari, C. Revenant, A. Barbier, M. Noblet, O. Ulrich, F. Leroy, J. Jupille, Y. Borensztein, C.R. Henry, J.P. Deville, F. Scheurer, J. Mane-Mane, O. Fruchart, *Science* **300**, 1416 (2003).
- [Renaud, 2004] G. Renaud, M. Ducruet, O. Ulrich, R. Lazzari, *Nucl. Instr. Meth. B* **222**, 667 (2004).
- [Revenant, 2004] C. Revenant, F. Leroy, R. Lazzari, G. Renaud and C. R. Henry, *Phys. Rev. B* **69**, 035411 (2004).

- [Revenant, 2005] C. Revenant, G. Renaud, R. Lazzari, *Growth of Ag on MgO(001) studied in situ by grazing incidence small angle X-ray scattering and surface differential reflectance spectroscopy*, à soumettre.
- [Robach, 1998] O. Robach, G. Renaud, and A. Barbier, Surf. Sci. **401**, 227 (1998).
- [Robach, 1999] O. Robach, G. Renaud, and A. Barbier, Phys. Rev. B **60**, 5858 (1999).
- [Ross, 1999] F.M. Ross, R.M. Tromp, and M.C. Reuter, Science **286**, 531 (1999).
- [Schwoebel, 1966] R.L. Schwoebel, and E.J. Shipsey, J. Appl. Phys. **37**, 3682 (1966).
- [Sinha, 1988] S.K. Sinha, E.B. Sirota, S. Garoff, H.B. Stanley, Phys. Rev. B **38**, 2297 (1988).
- [Stangl, 1999] J. Stangl, V. Holý, P. Mikulik, G. Bauer, I. Kegel, T.H. Metzger, O.G. Schmidt, C. Lange, and K. Eberl, Appl. Phys. Lett. **74**, 3785 (1999).
- [Stangl, 2000] J. Stangl, V. Holý, T. Roch, A. Daniel, G. Bauer, J. Zhu, K. Brunner, and G. Abstreiter, Phys. Rev. B **62**, 7229 (2000).
- [Teichert, 1999] C. Teichert, J. Barthel, H.P. Oepen, J. Kirschner, Appl. Phys. Lett. **74**, 588 (1999).
- [Tersoff, 1993] J. Tersoff and R. M. Tromp, Phys. Rev. Lett. **70**, 2782 (1993).
- [Thiaudière, 1996] Thèse : *Diffusion centrale des rayons X en incidence rasante. Faisabilité et application à l'étude morphologique de couches d'or assitées par implantation ionique*. Université de Poitiers (1996).
- [Thiaudière, 2000] D. Thiaudière, O. Proux, J.-S. Micha, C. Revenant, J.-R. Regnard, and S. Lequien, Physica B **283**, 114 (2000).
- [Vailionis, 2000] A. Vailionis, B. Cho, G. Glass, P. Desjardins, D.G. Cahill, and J.E. Greene, Phys. Rev. Lett. **85**, 3672 (2000).
- [Vineyard, 1982] G. Vineyard, Phys. Rev. B **26**, 4146 (1982).
- [Vitos, 1998] L. Vitos, A.V. Ruban, H.L. Skriver, J. Kollar, Surface Science **411**, 186 (1998).
- [Wulff, 1901] G. Wulff, Z. Kristallogr. **34**, **449** (1901).
- [Zhang, 2001] K. Zhang, C. Heyn, W. Hansen, T. Schmidt, and J. Falta, Appl. Surf. Sc. **175-176**, 606 (2001).
- [Zhukovskii, 1998] Y.F. Zhukovskii *et al.*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **141**, 73 (1998).